

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBENTLER İLE
NİKEL İYONU GİDERİMİ

Subitay ŞENCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE

2001

Subi Tay SENCAN 'ın tez çalışması, G.Y. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.09.2001 tarih ve 2001.125 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Ç.Ü. R. Müh. Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBAY *Mehmet Kobay*

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU *Bayramoglu*

ÜYE

: Doç. Dr. Cumali KINACI *Cumali Kinaci*

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27.12.2001 tarih ve 2001.138 sayılı kararı.



ÖZET

Bu çalışma; ülkemizin önemli tarım ürünleri olan ve oluşturdıkları yan ürünleri verimli bir şekilde değerlendirilemeyen kayısı çekirdeği ve fındık kabuklarından dehidrasyon-karbonizasyon yöntemiyle üretilmiş olan granül aktif karbonlar (KGAC, FGAC) ve aktif karbon (TGAC) kullanılarak sulu çözeltilerden nikel iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

KGAC, FGAC ve TGAC için adsorpsiyon temas süresi arttıkça adsorplanan nikel miktarının arttığı görülmüştür. FGAC, KGAC ve TGAC' nin adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla; 3.872 mgNi⁺²/g, 4.485 mgNi⁺²/g ve 1.72 mgNi⁺²/g olarak tesbit edilmiştir. Üretilmiş olan KGAC' nin HKÇ' den yaklaşık 3,5 kat , FGAC' nin HFK' dan 1.60 kat kullanılan TGAC' nin ise yaklaşık ham adsorbentler kadar nikel adsorpladığı; FGAC' nin TGAC' den yaklaşık 1.50 kat, KGAC' nin TGAC' den yaklaşık 2.60 kat daha fazla nikel adsorladığı bulunmuştur

Nikel adsorpsiyonunda kullanılan tüm adsorbentler için; zamana bağlı olarak adsorplanan nikel miktarının arttığı; FGAC ve TGAC' nin Lagergren ($r^2>0.95$), KGAC'nin ise yalancı-ikinci mertebeden kinetik modele($r^2>0.98$) uyduğu belirlenmiştir. Her bir aktif karbonun; başlangıç nikel konsantrasyonu arttıkça adsorplanan nikel miktarının arttığı buna karşın giderme veriminin azaldığı; FGAC ve KGAC'nin yalancı-ikinci mertebeden ($r^2>0.99$), TGAC'nin ise Lagergren kinetik modele ($r^2>0.96$) uyduğu tespit edilmiştir. Nikel adsorpsiyon adsorbent boyutunun artması ile azalmakta; FGAC ve KGAC'nin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu görülmüştür ($r^2>0.99$).

20-50°C sıcaklık aralığında, sıcaklık artışına bağlı olarak nikel adsorpsiyonunun arttığı; FGAC ve KGAC'nin Langmuir, TGAC için ise Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. FGAC, KGAC ve TGAC için ΔH^0 değerleri sırasıyla 16.70, 13.750 ve 42.08 J/mol, ΔS^0 değerleri ise sırasıyla 37.82, 31,042 ve 118,9531 J/K.mol olduğu bulunmuştur. Bu termodinamik verilerden FGAC; KGAC ve TGAC üzerine nikel adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu belirlenmiştir.

Nikel iyonu adsorpsiyonunun 50-200 rpm çalkalama hızı aralığında, çalkalama hızının artışına bağlı olarak arttığı; denge deney sonuçlarının FGAC için Langmuir, KGAC ve TGAC için Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Hesaplanan izoterm sabitleri ile çalkalama hızı arasındaki ilişkiler,

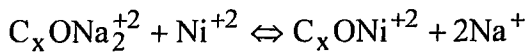
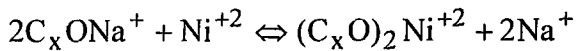
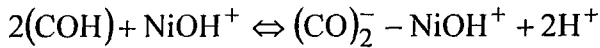
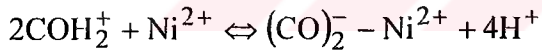
$$K_{L,FGAC} = 10747.77 \exp(-\omega/12.493) \quad (r^2 = 0.996)$$

$$K_{F,KGAC} = -0.6533 + 0.01686 (\omega) \quad (r^2 = 0.970)$$

$$K_{F,TGAC} = -0.2285 + 0.0038 (\omega) \quad (r^2 = 0.926)$$

şeklinde tanımlanmıştır.

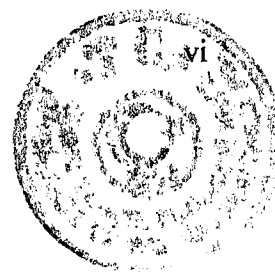
Adsorpsiyonda kullanılan tüm aktif karbonların pH:3-8 aralığında, pH artışına bağlı olarak adsorpladığı nikel miktarının arttığı görülmüştür. Aktif karbon üretimi sonucu karbon yüzeylerinde; COH, CO⁻, C_xONa⁺, C_xONa²⁺ ve C_xSO₃Na gibi fonksiyonel grupların oluşumu, sulu çözeltide pH: 3-8 arasında bulunan nikel türleri (Ni²⁺ ve Ni(OH)⁺) ve kinetik modellere uygunluğu gözönüne alınarak adsorpsiyon mekanizmasının aşağıdaki şekilde olabileceği ifade edilmiştir:



Denge deney verilerine göre; FGAC ve KGAC 'nin Langmuir; TGAC 'nin ise Temkin izotermine uyduğu görülmüştür. Oldukça yüksek $r^2 > 0.94$ değerleri elde edilmiştir

0.9-1.8 mm partikül boyutu aralığında nikel adsorpsiyonu incelendiğinde partikül boyutu arttıkça adsorplama kapasitesi azalmaktadır. Denge deney sonuçlarının FGAC ve KGAC için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

SUMMARY



In this study; using granül activated carbons (KGAC and FGAC) be producing by dehydration and carbonization from being important of agricultural waste in our country and forming by product isn't utilized apricot stone and hazelnut shell and commercial activated carbon (TGAC) is examined nickel adsorption from aqueous solution.

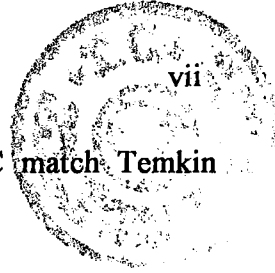
While adsorption reaction time increase, adsorbed nickel quantities increase for KGAC, FGAC and TGAC. Adsorption capacity of FGAC, KGAC and TGAC are $3.872 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$, $4.485 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$ and $1.72 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$ respectively. Producing KGAC adsorbed nickel per 3.5 more than HKÇ, FGAC adsorbed nickel per 1.6 more than HFK, using TGAC adsorbed as much as raw adsorbents, FGAC adsorbed nickel ion per 1.5 than TGAC and KGAC adsorbed nickel ion per 2.6 more than TGAC .

With reaction time increase, adsorbed nickel quantities increase for all adsorbent. FGAC and TGAC match Lagergren ($r^2 > 0.98$), KGAC adapt 2nd kinetich model ($r^2 > 0.98$). While nickel ion consantration at the first increase, adsorbed nickel ion quantities increase but, removal decrease for all adsorbents. FGAC and KGAC match 2nd kinetich model ($r^2 > 0.99$), TGAC adapt Lagergren kinetich model ($r^2 > 0.96$). When adsorbent size increase, adsorbed nickel ion decrease.

Temperature between 20-50°C, so long as temperature increase, nickel adsorption increase; FGAC and KGAC adapt Langmuir, TGAC match Freundlich adsorption isotherm. For FGAC, KGAC and TGAC, $\Delta H^\circ = 12.70, 8.8634, 38.9836 \text{ J/mol}$ respectively. $\Delta S^\circ = 40.82, 32.142, 118.9531$ respectively. Adsorption reaction is endothermic for FGAC, KGAC and TGAC.

Nickel adsorption increase with increasing shake speed between 50-200 rpm. FGAC adapt Langmuir, KGAC and TGAC match Freundlich isotherm.

For all using activated carbons, nickel adsorption increase with increasing pH between 3-8 . There are function groups such as COH, CO⁻, C_xONa⁺, and C_xSO₃Na on



adsorbents surface. FGAC and KGAC adapt Langmuir, TGAC match Temkin isotherm.

For FGAC and KGAC, adsorbent size between 0.9-1.8 mm. increase but, adsorbed nickel quantities decrease. FGAC and KGAC match Langmuir isotherm



TEŞEKKÜR



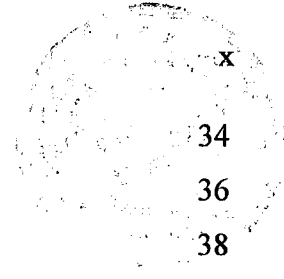
Konusunda dünya literatürüne girebilecek bu tezin hazırlanmasında büyük özveri ve bilgilerinden yararlandığım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya, deneysel sonuçların analizinde yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL'e, değerli bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na, laboratuvar çalışmalarında bölüm imkanlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği bölüm başkanı Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU'ya, Enstrümental analiz laboratuvarında yaptığımız analizlerde büyük yardımını gördüğüm araştırma görevlisi Mahir İNCE'ye ve çalışmakta olduğum İSKİ Pendik Şube Müdürlüğü personeli nezdinde Şube Müdürü Sn. Rasim ŞENGÜL'e, Öğrenim süresince sevgi ve imkanlarını esirgemeyen çok değerli aileme ve eşim Funda ŞENCAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ



Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Endüstriyel Kirleticiler	2
1.1.1. Organik Kirleticiler	6
1.1.2. İnorganik Kirleticiler	8
1.2. Kirletici Deşarj Standartları	9
1.3. Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri	9
1.4. Metal Kaplama Proses Atıksuları	13
1.5. Nikel Deşarj Standartları	15
1.6. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	17
2. ATIKSULARDAKİ NİKEL KONSANTRASYONLARI VE ARITIMI	18
2.1. Nikel Arıtım Teknolojileri	20
2.1.1. Kimyasal Çöktürme ile Nikel Giderme	21
2.1.2. İyon Değişirme ile Nikel Giderme	28
2.1.3. Buharlaştırma ile Nikel Geri Kazanımı	29
2.1.4. Ters Osmoz ile Nikel Giderme	30
2.1.5. Adsorpsiyon ile Nikel Giderme	31
2.1.6. Diğer Nikel Arıtım Prosesleri	31
3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI	33



3.1. Adsorpsiyonun Teorisi	34
3.2. Adsorpsiyon Mekanizması Konusundaki Modeller	36
3.3. Adsorpsiyon Tipleri	38
3.3.1. Değişim Adsorpsiyonu	39
3.3.2. Fiziksel Adsorpsiyon	39
3.3.3. Kimyasal Adsorpsiyon	40
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	40
3.4.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	40
3.4.2. Adsorbentin Partikül Boyutu	41
3.4.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekül Büyüklüğü	41
3.4.4. Adsorbatın Çözünürlüğü	42
3.4.5. Adsorpsiyon Ortamının pH değeri	42
3.4.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	43
3.4.7. Karıştırma Hızı	44
3.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	45
3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	46
3.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	48
3.5.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi	49
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği	50
3.7. Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler	52
3.7.1. Adsorbent Olarak Kullanılan Endüstriyel Kaynaklı Proses Atıkları	53
3.7.2. Adsorbent Olarak Kullanılan Tarımsal Atıklar	55
3.7.3. Adsorbent Olarak Kullanılan Diğer Atıklar	58
3.8. Granül Aktif Karbonların Özellikleri ve Üretimi	66
3.8.1. Aktif Karbonun Özellikleri	67
3.8.2. Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi	68
3.9. Tarımsal Atıklardan Üretilen Karbonlu Adsorbentler	125
4. MATERYAL VE METOD	78
4.1. Materyal	78
4.1.1. Kullanılan Ticari Granül Aktif Karbon (TGAC)'un Özellikleri	78

4.1.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Fındık Kabukları ve Kayısı Çekirdeklerinin Özellikleri	79
4.1.3. Adsorpsiyonda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	81
4.1.3.1. Granül Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Çözeltiler	81
4.1.3.2. Diğer İşlemlerde Kullanılan Çözeltiler	82
4.2. Metod	82
4.2.1. Granül Aktif Karbon Üretim Metodları	82
4.2.2. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	83
4.2.3. Çözeltilerde Nikel Analizi	84
4.2.4. Deneysel Sonuçları Analizi	84
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	86
5.1. Nikel iyonunun Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Nikel Konsantrasyonunun Etkisi	86
5.2. Kullanılan Adsorbentlerin Maksimum Nikel İyonu Adsorpsiyon Kapasitesi ve Karşılaştırılması	90
5.3. Nikel İyonu Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi	92
5.4. Nikel Adsorpsiyon Kinetikleri	94
5.4.1. Nikel Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi	94
5.4.2. Nikel Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Nikel Konsantrasyonu Etkisi	100
5.4.3. Nikel Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Adsorbent Boyutunun Etkisi	107
5.5. Nikel Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	114
5.5.1. Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	115
5.5.2. Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi	125
5.5.3. Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH' nın Etkisi	134
5.5.4. Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Partikül Boyut Etkisi	148
6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	154
KAYNAKLAR	158
ÖZGEÇMİŞ	176

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

		Birim
a_F	Freundlich izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
a_L	Langmuir izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
a_T	Temkin izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
C_e	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu	$[mg/l]$
C_o	Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu	$[mg/l]$
d	Aktif karbon partikül boyutu	$[mm]$
DİE	Devlet İstatistik Enstitüsü	$[-]$
EPA	Çevre Koruma Teşkilatı	$[-]$
EU	EU içme suyu standartları	$[-]$
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi	$[-]$
GAC	Granül aktif karbon	$[-]$
k	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti	$[g.mg.dak^{-1}]$
K_{ad}	Lagergren hız sabiti	$[l.dak^{-1}]$
k_a	Adsorpsiyon orantı sabiti	$[dak^{-1}]$
$k_{a,y}$	Yüzey komplekslerin denge sabiti	$[-]$
$k_{b,y}$	Yüzey komplekslerin denge sabiti	$[-]$
k_d	Desorpsiyon orantı sabiti	$[dak^{-1}]$
K_F	Freundlich izoterm sabiti	$[dm^3/g]$
K_a	Adsorpsiyon prosesinde gözlenen denge sabiti	$[dm^3/g]$
K_L	Langmuir izoterm sabiti	$[dm^3/g]$
K_T	Temkin izoterm sabiti	$[dm^3/g]$
pH	Çözeltideki Hidrojen iyonu konsantrasyonu	$[-]$
q_e	Birim adsorbent başına adsorplanan nikel miktarı	$[mg/g]$
q_t	t anında adsorbent tarafından adsorplanan nikel miktarı	$[mg/g]$
q_{max}	Adsorplanan maksimum nikel konsantrasyonu	$[mg/g]$
R	Gaz sabiti	$[J/mol^{\circ}K]$
S	Adsorbentin toplam yüzey alanı	$[m^2]$
SKKY	Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği	$[-]$
T	Sıcaklık	$[^{\circ}C, ^{\circ}K]$
X_o	Katı fazdaki denge konsantrasyonu	$[mg/l]$

V	Çözelti hacmi
w _d	Aktif karbon miktarı

[ml]

[g]

Greek Harfleri

ω	Çalkalama hızı
Θ	Adsorbentin yüzey kesri
ΔH°	Adsorpsiyonun entalpi değişimi
ΔS°	Adsorpsiyonun entropi değişimi
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi
α	Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti
β	Desorpsiyon sabiti

Birim

[rpm]

[mg/10³ l]

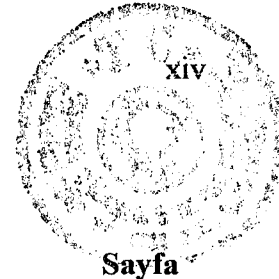
[J/mol]

[J/^oK mol]

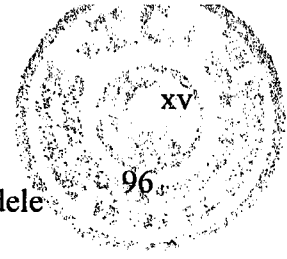
[J/mol]

[mg. g⁻¹.dak⁻¹][mg. g⁻¹]

ŞEKİLLER DİZİNİ

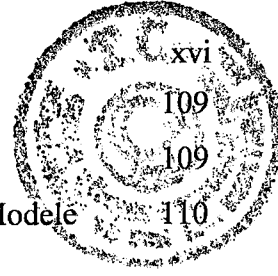


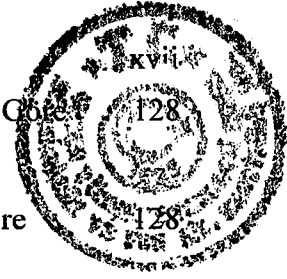
Şekil No	Sayfa
2.1 Nikel Giderimi Üzerine Kireç Dozajının Etkisi	23
2.2 Granül Ortamda Filtrasyonun Sermaye Maliyeti	25
2.3 Granül Filtrasyon Ortamda İşletme ve Bakım Maliyeti	26
2.4 Basit Kapalı Devre Buharlaştırarak Geri Kazanma Sistemi	29
3.1 Üçüncül Arıtım İşlemenin Akım Şeması	33
3.2 Fiziko Kimyasal Arıtma İşlemi Akım Şeması	34
3.3 Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu	35
4.1 Nikel Konsantrasyonu İle Absorbans İlişkisine Göre Standart Doğru	84
5.1 FGAC İle Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi İle Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	87
5.2 FGAC İle Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi İle Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi (%)	88
5.3 KGAC İle Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi İle Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	88
5.4 KGAC İle Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi İle Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi (%)	89
5.5 TGAC İle Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi İle Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	89
5.6 TGAC İle Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi İle Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi (%)	90
5.7 HFK, HKÇ, FGAC, KGAC ve TGAC İle Nikel İyonunun Giderimi Üzerine Temas Süresi Etkisi	91
5.8 HFK, HKÇ, FGAC, KGAC ve TGAC İle Nikel İyonunun Giderimi Üzerine Temas Süresi Etkisi (%)	91
5.9 HFK, HKÇ, FGAC, KGAC ve TGAC İle Nikel İyonunun Giderimi Üzerine Temas Süresi Etkisi	92
5.10 Nikel İyonunun Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi	93
5.11a FGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	95
5.11b KGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	95



5.11c	TGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	96
5.12a	FGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	96
5.12b	KGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	97
5.13a	FGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	97
5.13b	KGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	98
5.13c	TGAC' nin Farklı Çalkalama Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	98
5.14a	FGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	101
5.14b	KGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	101
5.14c	TGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	102
5.15a	FGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	102
5.15b	KGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	103
5.15c	TGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	103
5.16a	FGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	104
5.16b	FGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	104
5.16c	FGAC' nin Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	105
5.17a	FGAC İçin Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti İle C_0 Arasındaki İlişki	106
5.17b	KGAC İçin Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti İle C_0 Arasındaki İlişki	107
5.17c	TGAC İçin Lagergren Hız Sabiti İle C_0 Arasındaki İlişki	107

5.18	FGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Nikel Adsorpsiyonu	109
5.19	KGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Nikel Adsorpsiyonu	109
5.20a	FGAC' nin Farklı Partikül Boyutlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	110
5.20b	KGAC' nin Farklı Partikül Boyutlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	110
5.21a	FGAC' nin Farklı Partikül Boyutlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	111
5.21b	KGAC' nin Farklı Partikül Boyutlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	111
5.22a	FGAC' nin Farklı Partikül Boyutlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	112
5.22b	KGAC' nin Farklı Partikül Boyutlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	112
5.23	FGAC İçin Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	115
5.24	KGAC İçin Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	116
5.25	TGAC İçin Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	116
5.26a	FGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analiz	117
5.26b	FGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analiz	117
5.26c	FGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analiz	118
5.27a	KGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analiz	118
5.27b	KGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analiz	119
5.27c	KGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analiz	119
5.28a	TGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analiz	120
5.28b	TGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analiz	120
5.28c	TGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analiz	121
5.29a	FGAC İçin $K_{aFGAC} - (1/T)$ Arasındaki İlişki	123
5.29b	KGAC İçin $K_{aKGAC} - (1/T)$ Arasındaki İlişki	124
5.29c	TGAC İçin $K_{aTGAC} - (1/T)$ Arasındaki İlişki	124
5.30	FGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi	125
5.31	KGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi	126
5.32	TGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi	126
5.33a	FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz	127

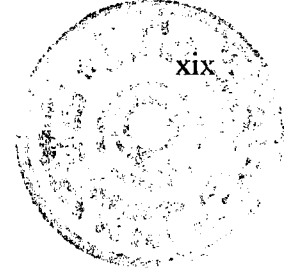




5.33b	FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz	128
5.33c	FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analiz	128
5.34a	KGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz	129
5.34b	KGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz	129
5.34c	KGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analiz	130
5.35a	TGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz	130
5.35b	TGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz	131
5.35c	TGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analiz	131
5.36a	FGAC İçin $K_L - \omega$ Arasındaki İlişki	133
5.36b	KGAC İçin $K_F - \omega$ Arasındaki İlişki	133
5.36c	TGAC İçin $K_F - \omega$ Arasındaki İlişki	134
5.37	FGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine pH' nın Etkisi	135
5.38	KGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine pH' nın Etkisi	135
5.39	TGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine pH' nın Etkisi	136
5.40a	FGAC İçin Farklı pH' larda Langmuir İzotermine Göre Analiz	136
5.40b	FGAC İçin Farklı pH' larda Freundlich İzotermine Göre Analiz	137
5.40c	FGAC İçin Farklı pH' larda Temkin İzotermine Göre Analiz	137
5.41a	KGAC İçin Farklı pH' larda Langmuir İzotermine Göre Analiz	138
5.41b	KGAC İçin Farklı pH' larda Freundlich İzotermine Göre Analiz	138
5.41c	KGAC İçin Farklı pH' larda Temkin İzotermine Göre Analiz	139
5.42a	TGAC İçin Farklı pH' larda Langmuir İzotermine Göre Analiz	130
5.42b	TGAC İçin Farklı pH' larda Freundlich İzotermine Göre Analiz	140
5.42c	TGAC İçin Farklı pH' larda Temkin İzotermine Göre Analiz	140
5.43a	FGAC İçin $K_L - pH$ Arasındaki İlişki	142
5.43b	KGAC İçin $K_L - pH$ Arasındaki İlişki	142
5.43c	TGAC İçin $K_T - pH$ Arasındaki İlişki	143

5.44	FGAC, KGAC ve TGAC İçin Başlangıç pH Göre Adsorplanan Ni(II) Miktarı	144
5.45	Sulu zeltideki Nikel Türleri ile pH arasındaki İlişki	145
5.46	Karbon Yüzeyindeki Fonksiyonel Gruplar ile Metal İyonu(M^{2+}) Bağlanma Mekanizması	146
5.47a	FGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu zerine Partikül Boyutunun Etkisi	149
5.47b	KGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu zerine Partikül Boyutunun Etkisi	149
5.48a	FGAC İçin Farklı pH' larda Langmuir İzotermine Göre Analiz	150
5.48b	FGAC İçin Farklı pH' larda Freundlich İzotermine Göre Analiz	150
5.48c	FGAC İçin Farklı pH' larda Temkin İzotermine Göre Analiz	151
5.49a	KGAC İçin Farklı pH' larda Langmuir İzotermine Göre Analiz	151
5.49b	KGAC İçin Farklı pH' larda Freundlich İzotermine Göre Analiz	152
5.49c	KGAC İçin Farklı pH' larda Temkin İzotermine Göre Analiz	152

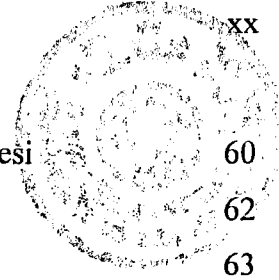
ÇİZELGELER DİZİNİ



Tablo No:

Sayfa

1.1. Kıtaiçi Su Kaynaklarının Sınıflara Göre Kriterleri	3
1.2. Endüstriyel Kirleticilerin Özellikleri	4
1.3. Endüstriyel Atıkların Tipik Özellikleri	6
1.4. Gıda Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler	7
1.5. Kimya Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler	7
1.6. Malzeme Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler	7
1.7. Farklı Endüstrilerden Kaynaklanan Atıksuların Alıcı Ortama Deşarj Standartları	10
1.8. Atıksuların Atıksu Alt Yapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları	12
1.9. SKKY ve Çeşitli Kuruluş ve Ülkeler Tarafından Kullanılan Su Kalite Standartları	14
1.10. Endüstriyelerden Kaynaklanan Atıksuların Alıcı Ortama Deşarj Standartları	16
2.1. Atık Sulardaki Nikel Konsantrasyonları	19
2.2. Nikelin Çözünürlüğü Üzerine pH'nın Etkisi	21
2.3. Nikel İçeren Atıksuların Kimyasal Çözünme Sonuçları	22
2.4. Nikel ve Bakır Sülfat Üretimi Atıksularının Arıtılabilirlik Sonuçları	24
2.5. Çözülme İle Arıtılmış Kaplama Atıksularındaki Çıkış Nikel Dağılımı	25
2.6. Alternatif Katı Giderme Proseslerindeki Ortalama Nikel Konsantrasyonları	25
2.7. Elektrolit Kaplama Endüstrisindeki Çöktürme İşleminin Maliyeti	25
2.8. Diatomlu veya Silisli Toprak Filtrasyonunun Arıtım İşlemi Maliyeti	25
2.9. Farklı Kaplama Tesisi Atıksularının Kireç ve Kireç+Sülfat İle Gideriminin Kimyasal Maliyeti	27
2.10. Nikel'in; Nikel-Karbonat veya Sülfat Şeklinde Çöktürülerek Gideriminin Kimyasal Maliyeti	27
2.11. Nikel İçeren Atıksuların Ters Osmoz İle Arıtım Uygulamaları	30
3.1. Lignin ve Tannin İçeren Materyaller İcin Adsorpsiyon Kapasitesi	57
3.2. Chitosan İcin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasitesi	59



3.3. Ölmüş Biyo Kütleler İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasitesi	60
3.4. Ksantik Asit İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasitesi	62
3.5. Çeşitli Kömürler İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasitesi	63
3.6. Turba Yosunu İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasitesi	64
3.7. Aktif Karbon Üretimi İçin Öngörülen Düşük Maliyetli Hammaddeler	69
3.8. Literatürde Belirlenen Düşük Maliyetli Hammaddelerin Karbonlaştırılma Şartları	71
4.1. Kullanılan Ticari Aktif Karbon (TGAC)'nin Tipik Özellikler	79
4.2. Türkiyede Üretilen Fındığın Yıllara Göre Dağılımı	79
4.3. Kullanılan Ham Fındık Kabuğunun Özellikleri	80
4.4. Malatya İline Ait Kayısı Üretim Değerleri	81
4.5. Deneysel Verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	85
5.1. FGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	99
5.2. KGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	99
5.3. TGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	99
5.4. FGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	105
5.5. KGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	105
5.6. TGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	105
5.7. FGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	113
5.8. KGAC İçin Kinetik Model Analiz Sonuçları	113
5.9. FGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	121
5.10. KGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	121
5.11. TGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	121
5.12. FGAC, KGAC ve TGAC İçin Gözlenen Denge Sabiti Değerleri	123
5.13. FGAC, KGAC ve TGAC İçin Hesaplanan Termodinamik İfade Değerleri	125
5.14. FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	132
5.15. KGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	132
5.16. TGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	132
5.17. FGAC İçin Farklı pH'larda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	141
5.18. KGAC İçin Farklı pH'larda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	141
5.19. TGAC İçin Farklı pH'larda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	141
5.20. FGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	153
5.21. KGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	153



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) mantıki 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 sularda bulunabildiği ölçüde potansiyel bir su kalite parametresidir. Ancak sık ve yaygın olarak kullanılan parametreler elbette daha sınırlı sayıdadır. Bu parametreler genel olarak:

Fiziksel parametreler: renk, bulanıklık, 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 ışımlar, radyoaktif elementler, vd.



Mikrobiyolojik parametreler: mantarlar, bakteriler, algler, sulara 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 Kıtaıçi Yüzeysel Suların Sınıflandırılması ilkeleri çerçevesinde yapılmaktadır. Buna göre, kıtaıçi 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 kıtaıçi 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 ve 1.3 '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 sergileyecektir.

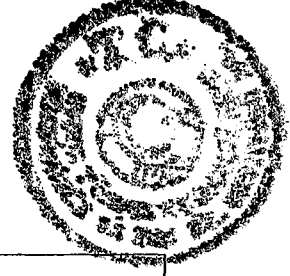
Tablo 1.1 Kıtaçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri(SKKY, 1988).

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite Sınıfları			
	I	II	III	IV
<i>Fiziksel ve İnorganik Kimyasal parametreler</i>				
• 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
• Renk	5	50	300	>300
• Sodyum	125	125	250	
<i>Organik Parametreler</i>				
• 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
• Emülsüye 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
• Mineral maddeler ve türevleri	0.02	0.1	0.5	>0.5
• Toplam pestisit	0.001	0.01	0.1	>0.1
<i>İnorganik Kirlenme Parametreleri(d)</i>				
• 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

- (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.

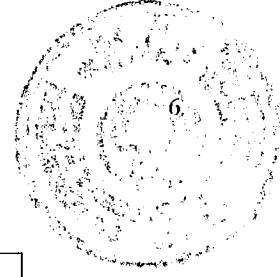
Tablo 1.2. Endüstriyel Kirleticilerin Özellikleri

Parametre	Otomobil	Meşrubat	Konserve	Gübre	İnorganik kimyasallar	Organik kimyasallar	Mezbahane atıksuları	Metal atıksı	Plastik	Kağıt	Petrol rafinerileri	Çelik üretimi	Tekstil üretimi	Süt Üretimi
BOİ ₅	X	X	X		X	X	X		X	X	X		X	X
KOI	X		X	X	X	X		X	X	X	X		X	X
TOC			X			X				X	X			X
pH		X	X	X	X	X			X	X	X			X
TK	X				X									
AKM	X	X	X	X	X	X	X						X	X
TSK		X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	
TÇK		X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	
UAKM														
Yağ-Gres	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ağır metaller														
Cr	X			X	X	X		X	X		X	X	X	
Cu				X	X			X			X	X		
Ni	X			X										
Fe	X			X	X				X					
Zn	X			X										
As														
Hg				X										
Pb	X													
Sn	X													
Cd	X													
Ca				X										
Florür				X	X									



Tablo 1.2. Endüstriyel Kirleticilerin Özellikleri(Devamı)

Parametre	Otomobil	Meşrubat	Konserve	Gübre	İnorganik kimyasallar	Organik kimyasallar	Mezbahane atıkları	Metal atıksu	Plastik	Kağıt	Petrol rafinerileri	Çelik üretimi	Tekstil üretimi	Süt Üretimi
Klorür	X	X	X	X	X	X					X	X		X
Sülfat	X			X					X		X	X		
Amonyum	X			X		X	X		X		X	X		
Sodyum				X					X					
Silikatlar				X	X									
Sülfid														
Nitratlar	X			X		X			X	X	X			X
Fosfor			X	X	X	X			X				X	
organik azot				X										
Renk		X	X				X	X						X
Toplam coliform		X							X					
Fecal coliform		X												
Toksik maddeler		X					X		X				X	X
Sıcaklık		X	X		X					X	X	X	X	X
Bulanıklık		X		X			X			X	X			
Köpük		X												
Fenoller	X				X	X					X	X	X	



Tablo 1.3 Endüstriyel Atıkların Tipik Özellikleri

Kaynak	BOI	KOI
Viskoz prosesler	-	3,500
Süt işleme prosesleri	800	1,400
Meyve Suyu üretimi	540	-
Kimyasal madde üretim	15,000	8.000
Kok üretimi	-	2,700

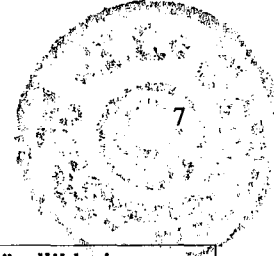
1.1.1. Organik Kirleticiler

Biyolojik parçalanabilirlik ve toksidite atık suların biyolojik arıtımı ve doğal çevredeki organik maddelerin davranışını belirlemede kullanılan, dikkate alınması gereken iki önemli kriterdir. Bu kirleticiler biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI ve BOI₅), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve toplam organik karbon (TOK) olarak analiz edilen önemli parametrelerdir.

Renkli organik maddeler atıksulardaki toplam organik yüklerin yalnız küçük bir kısmını oluşturur. Bu yüzden, onların yüksek renk derecesi kolaylıkla belirlenebilir. Ancak suların estetikliğini ve ışığın geçebilirliğini olumsuz olarak etkilerler kabul edilen sular ile ırmakların sentetik değerini azaltır.

İlaç üretim proseslerinde üretim işlemlerinden kaynaklanan atıksularda bir çok antibiyotik veya aktif madde bulunabilmektedir. Bu maddelerin düşük konsantrasyonlarda bulunması önemli etkilere sebep olacaktır. Büyük miktarda atıksu giyim, tekstil, deri ve kuru temizleme sektöründen deşarj edilmektedir.

Bu atıksularda boyalar çözünmüş ve süspanse katılar sülfid, krom, bulanıklık alkalinite ve organik katılar bulunmaktadır. Tablo 1.4, 1.5, 1.6 'de sırasıyla gıda, kimyasal ve malzeme endüstrilerinde kirleticilerin kaynağı, kirleticilerin özellikleri ve bileşimleri verilmiştir (McKay, 1995).



Tablo 1.4. Gıda Endüstrisinden kaynaklanan Başlıca Kirleticiler

Gıda Endüstrisi	Kirleticilerin kaynağı	Bileşim ve özellikleri
- Konserve - Süt endüstrisi - Et ve tavuk - Şeker - Maya - Turşu - Kahve - Balık - Pirinç - Alkolsüz içkiler	- Meyve ve sebzelerin hazırlanması - Süt sulandırma, tereyağı ve ayran hazırlama - Kesme, parçalama ve tüy yolma işlemleri - Meyvelerin işlenmesi ve konsantre işlemleri - Maya filtrasyonu - Kireçli su, tohumlar, turşu suları - Öğütme ve çekirdeklerin fermantasyonu - İşleme ve yıkama suları - Islatma, pişirme ve külleme - Temizleme, yıkama, fiçilama	- Kollaidal çözülmüş organik maddeler ve süspanse katılar - Çözülmüş organik maddeler (protein, yağ, laktoz, v.d.) - Çözülmüş organikler, kan, proteinler, yağlar, tüyler, v.d. - Çözülmüş protein ve şekerler - Katı organikler - Süspanse katılar, çözülmüş organikler, değişken pH - Süspanse katılar - Organik katılar, renk - Süspanse ve çözülmüş karbon hidratlar - Süspanse ve çözülmüş karbon hidratlar

Tablo 1.5. Kimya Endüstrisinden kaynaklanan Başlıca Kirleticiler

Endüstriyel Kimyasallar	Kirleticilerin kaynağı	Bileşim ve özellikleri
- Asidler - Deterjanlar - Nişasta - Patlayıcılar - İnsektisitler - Fosfat	- Yıkama suları, asid atıkları - Temizlikte kullanılan yüzey aktif maddeler - Evaporasyon ve yıkama - TNT* ve fişek yıkama ve temizleme işlemleri - Yıkama ve temizleme - Yıkama ve kondansör atıkları	- Düşük pH - Yüzey aktif maddeler - Nişasta - TNT, organik asidler, alkol, asid, yağ ve sabunlar - Organikler, benzen ve çok zehirli asidler - Süspanse katılar, fosfatlar, silika, florür, killer, yağlar ve düşük pH

Tablo 1.6. Malzeme Endüstrisinden Kaynaklanan Başlıca Kirleticiler

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

1.1.2. 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 girişimi ekolojik döngüyü sekteye uğratmaktadır Sonuç olarak sudaki yaşam değışikliğın derecesine bağılı olarak bir değışim gösterecek veya yok olacaktır.

Güç santralleri deşarj edildikleri ortamda termal su kirliliğı olarak adlandırılan bir probleme yol açarlar. Bundan dolayı, soğuk sularda sıcak sulardan daha fazla çözünmüş oksijen olduğundan, balıklar nehirlerin derinliklerine veya termal kirliliğın etkilemediğı bölgelere doğru göç edeceklerdir. Hidroeletirik 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 değışiklik yapmaksızın su ortamına direkt olarak etki edecektir. Balıklar radyoaktif izotopları bünyelerinde biriktirirler. Bünyelerinde radyoaktif kirleticiler birikmiş olan balıklar insanlar tarafından tüketilmektedir. Farklı anyonik ve katyonik bileşenlerin bulunduğu endüstriyel atıklarda ki inorganik kirleticiler için bir çok örnek Tablo 1.2. de gösterilmiştir.

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. Kirletici Deşarj Standartları

Endüstriyel atıksuların atıksu altyapı sistemlerine verilebilmesi için uygulanması gereken temel ilkeler “*Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*” nin 25. Maddesinde yer almaktadır. Bu hüküm uyarınca, kanalizasyona verilebilecek maddelere kısıtlamalar getirilmiştir. Bu kısıtlamalar “*Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*” nin 46. maddesinde verilmiştir.

• Bu madde uyarınca sınırlandırılma getirilen parametreler şunlardır; pH, sıcaklık, SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , S^{-2} , H_2S , yağ ve gres, ağır metaller (Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg ve Pb), siyanür ve askıdaki katı maddeler. Ön arıtma tesisleri ise, “*Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*”nin 2. maddesinde tanımlanmıştır. . “*Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*”nde farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksuların alıcı ortama deşarj standartları konusundaki limit değerler verilmiştir (Tablo 1.7). Aynı yönetmelikte kanalizasyon sistemlerine ve derin deniz deşarjı için standart limitleri Tablo 1.8 ‘de verilmiştir (SKKY, 1988).

Farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksuların içerdiği ağır metallerin alıcı ortam deşarj standartları Tablo 1.7 ‘de özetlenmiştir (SKKY, 1988). Bu tablodaki değerler SKKY ‘de ifade edilmiş olup; metal, cam, tekstil, kimya, petrol, taşıt üretimi, deri sanayilerinin yanısıra, organize sanayi bölgelerinden kaynaklanan atıksulara ağır metaller konusunda sınırlandırma getirilmiştir.

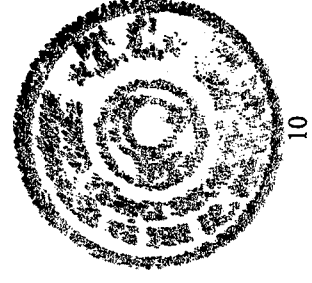
1.3. Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri

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.

Tablo 1.7. Farklı Endüstrilerden Kaynaklanan Atıksuların Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Endüstri	Ağır Metal Konsantrasyonu (mg/l)									
	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Maden Sanayii (Tablo 7.1)	-	2, (1*)	3	-	5	3	-	0.1	0.05*	0.5
Maden Sanayii (Tablo 7.4)	-	-	--	-	-	-	-	0.1	-	1
Maden Sanayii (Tablo 7.5)	-	0.3 ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-
Cam Sanayii (Tablo 8)	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretim Tesisleri (Tablo 9.7)	-	-	-	-	-	4	-	-	-	1
Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretim Tesisleri (Tablo 9.8)	-	-	7*	-	-	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.1)	-	2, (1*)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.2)	-	2, (1*)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.3)	-	2, (1*)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.4)	-	2, (1*)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.5)	-	2, (1*)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.6)	-	2, (1*)	-	-	-	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.7)	-	-	-	-	-	12, (10*)	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Tablo 10.8)	-	-	-	-	-	12, (10*)	-	-	-	-
Petrol Sanayii (Tablo 11.1)	-	0.2, (0.1*) ⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
Deri Sanayii (Tablo 12)	-	3, (2*)	-	-	-	-	-	-	-	-
Kimya Sanayii (Tablo 14.1)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05*	-
Kimya Sanayii (Tablo 14.5)	-	2, (1*)	30	-	-	4, (3*)	-	0.15, (0.1*)	-	1*
Kimya Sanayii (Tablo 14.12)	-	0.5, (0.2*) ⁺	-	-	1, (0.5*)	1, (0.5*)	-	0.15, (0.1*)	0.05*	1, (0.5*)
Metal Sanayii (Tablo 15.1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metal Sanayii (Tablo 15.1.b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
Metal Sanayii (Tablo 15.2)	3, (2*)	2, (1*)	3	3, (2*)	3, (1*)	5, (3*)	-	0.5, (2*)	0.05, (0.01*)	2, (1*)
Metal Sanayii (Tablo 15.3)	0.5	2	3	2	2	3	-	0.2	-	0.5
Metal Sanayii (Tablo 15.4)	3	2	3	2	2	5	-	-	-	-
Metal Sanayii (Tablo 15.5)	3	1	-	-	-	3	-	-	-	-

• 24 saatlik kompozit numune, + Cr(VI)



Tablo 1.7 Farklı Endüstrilerden Kaynaklanan Atıksuların Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Endüstri	Ağır Metal Konsantrasyonu (mg/l)									
	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Metal Sanayii (Tablo 15.6)	-	1	3	2	-	-	-	-	-	-
Metal Sanayii (Tablo 15.7)	-	-	3	-	-	5	-	0.1	-	-
Metal Sanayii (Tablo 15.9)	-	1	3	3	2	-	-	-	-	1
Metal Sanayii (Tablo 15.10)	-	-	3	3	-	5	-	0.5	0.05	2
Metal Sanayii (Tablo 15.11)	2	2	3	2	2	2	-	0.2	-	1
Metal Sanayii (Tablo 15.12)	3	1	3	1	1	3	-	0.1	-	-
Metal Sanayii (Tablo 15.13)	3	-	3	-	2	3	-	-	-	-
Metal Sanayii (Tablo 15.14)	3	1	3	1	2	3	-	0.5	-	1
Metal Sanayii (Tablo 15.15)	-	2	10	3	2	5	0.1	-	0.05*	2
Metal Sanayii (Tablo 15.16)	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metal Sanayii (Tablo 15.17)	3	2	10	3	2	5	0.1	1	0.05*	2
Seri Makine imalatı (Tablo 17)	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	2
Taşıt Fabrikaları ve Tamirh. (Tablo 18.1)	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Taşıt Üretimi (Tablo 18.2)	3	0.5	3	1	0.3	2	-	0.05	0.005	0.3
Tersaneler ve Gemi Söküm Tesisleri (Tablo 18.3)	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlesi Yapılamayan Sanayiler (Tablo 19)	-	2	10	-	3	5	-	0.1	0.05*	2
Katı Atık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri (Tablo 20.6)	-	2	10	-	3	5	-	0.1	-	2

• 24 saatlik kompozit numune, + Cr(VI)

Tablo 1.8 Atıksuların Atıksu altyapı Tesislerine Deşarjında öngörülen Atıksu Standartları

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
• pH	6.5-10	6.0-10.0
• Askıdaki katı madde, mg/l	500	350
• Yağ ve gres, mg/l	250	50
• KOl, mg/l	4000	600
• Sülfat, mg/l	1000	1000
• Toplam sülfür, mg/l	2	2
• Fenol, mg/l	20	10
• Serbest klor, mg/l	5	5
• Toplam azot, mg/l	-(a)	40
• Toplam fosfat, mg/l	-(a)	10
• Toplam siyanür, mg/l	3	10
• Arsenik, mg/l	10	10
• Toplam kurşun, mg/l	3	3
• Toplam kadmiyum, mg/l	2	2
• Toplam krom, mg/l	5	5
• Toplam civa, mg/l	0.2	0.2
• Toplam bakır, mg/l	2	2
• Toplam nikel, mg/l	5	5
• Toplam çinko, mg/l	10	10
• Toplam kalay, mg/l	5	5

(a) Bu parametrelere atıksu değerlendirmesinde bakılmayacaktır.

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

Pekçok endüstri atıksuları deşarj edildikleri ortamda yaşayan ve suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan alüminyum(Al), krom(Cr), demir(Fe), bakır(Cu), çinko(Zn), arsenik(As), kadmiyum(Cd), civa(Hg), kurşun(Pb) ve nikel(Ni) ağır metallerini içerebilmektedir. Bu ağır metallerin etkilerini sırasıyla her bir ağır metal için kısaca aşağıdaki şekilde açıklanabilir: . Ağır metallerle ilgili SKKY ve çeşitli Kuruluş ve ülkeler tarafından Kullanılan Su Kalite Standartları Tablo 1.10 'da verilmiştir.

Nikel; **cam sanayii, metal sanayii**(genelde metal hazırlama ve işleme, galvanizleme, dağlama işlemi, metal renklendirme, iletken plaka imalatı, akü imalatı, surlama, emayeleme, minileme tesisleri, metal taşlama ve zımparalama tesisleri, laklama-boyama, alüminyum hariç olmak üzere demir dışı metal üretimi, demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme), motorlu ve motorsuz taşıt üretim ve tamir işlemlerinden kaynaklanmaktadır. SKKY 'ne göre müsaade edilen nikel konsantrasyonu 1-3 mg/l arasındadır.

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 1.10 'da verilmiştir. Bu tablodanda görülebileceği gibi akut ve kronik toksisitesi günümüzde tespit edilen ağır metallerin ancak çok düşük konsantrasyon değerlerine müsaade edilebildiği görülmektedir.

1.4. 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.

Tablo 1.9 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 haeuslichem Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage. ATV, 1994.

. Bu proseslerin başlıca ünitelerini ise metal yüzeyini temizleme banyoları, metal kaplama banyoları ile hemen her işlemden 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 çözeltisinin de beraberinde sürükler ki buna *sürüklenme kaybı* denilmektedir.

Metal yüzeyini işleme endüstrileri atıksularındaki kirlletici 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 kirleticilerin için ayrı ayrı arıtma yöntemleri kullanılmaktadır.

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

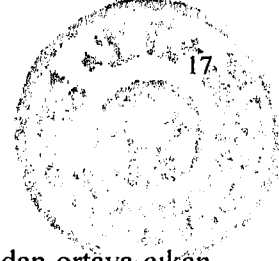
1.5. Nikel Deşarj Standartları

Birçok endüstriyel atıksuyun deşarjında *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği* 'de belirtilen sanayi atıksularının deşarjında öngörülen konsantrasyon değerleri Tablo 1.11 'de verilmiştir. Bu tablodan cam sanayi, üretimi ve işleme yapan çeşitli metal sanayileri, çeşitli motorlu taşıt üretim ve tamir işlemlerini kapsayan sanayilere deşarj ettikleri atıksularda en fazla 1-3 mg/l nikel olmasına müsaade edilmekte olduğu görülmektedir. Yine aynı yönetmeliğin kıta içi su kaynaklarının kalitesine göre (I, II, III ve IV su kalite sınıfları için sırasıyla 20, 50, 200 ve >200 µg/l sınıflandırılmıştır (Tablo 1. 1).

Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjlarında öngörülen atıksu standartlarında; kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde 5 mg/l toplam nikel ve kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde ise 10 mg/l toplam nikel konsantrasyonlarına izin verilmektedir (SKKY, Tablo 25). Tablo 1.10 'de verilen SKKY ve çeşitli kuruluş ve ülkeler tarafından kullanılan su kalite standartları incelediğimizde müsaade edilebilen maksimum nikel konsantrasyonları 5-0.005 mg/l arasında değişmektedir.

Tablo 1.10 Endüstrilerden Kaynaklanan Atıksuların Alıcı Ortama Deşarj Standartları
(SKKY, 1988)

Endüstri	Nikel Konsantrasyonu (mg/l)	
	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Cam Sanayii (Tablo 8)	-	3
Metal Sanayi (Tablo 15)		
Metal Hazırlama ve işleme (Tablo 15.2)	3	2
Galvanizleme (Tablo 15.3)	3	-
Dağlama işlemi (Tablo 15.4)	2	-
Metal renklendirme (Tablo 15.6)	2	-
İletken plaka imalatı (Tablo 15.9)	3	-
Akü imalatı (Tablo 15.10)	3	-
Sırlama-emayeleme ve mineleme tesisleri (Tablo 15.11)	2	-
Metal taşlama ve zımparalama tesisleri (Tablo 15.12)	1	-
Laklama/Boyama (Tablo 15.14)	1	-
Alüminyum hariç demir dışı metal üretimi (Tablo 15.15)	3	-
Demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme (Tablo 15.17)	3	-
Taşıt Fabrikaları ve Tamirhaneleri (Tablo 18)		
Her türlü motorlu taşıt üreten fabrikalar (Tablo 18.2)	1	-



1.6. Çalışmanın Amacı 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 nikelin giderimidir.

Düşük maliyetli adsorbentlerin öneminin ön plana çıktığı günümüzde, tarımsal atıklarımızdan fındık kabukları ve kayısı çekirdeklerinden üretilen granül aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden nikelin adsorpsiyonu incelenmiştir. Nikel adsorpsiyonu üzerine; başlangıç nikel konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı, sıcaklık, adsorbent miktarının etkileri belirlenerek, adsorpsiyon izotermi ve kinetiklerine uygunluğu ortaya konulmuştur.

2. ATIKSULARDAKİ NİKEL KONSANTRASYONU VE ARITIMI

Nikel içeren atıksular genellikle metal kaplama ve işleme endüstrisi faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Metal kaplama işlemleri atıksularında yüksek konsantrasyonlarda nikel bulunmaktadır. Gümüş işleme ve saflaştırmadan ortaya çıkan atıksularda ve atık çözeltilerde yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş nikel rastlanmaktadır (Banerjee *et al.*, 1952). Ayrıca çelik üretimi ve işlenmesi, otomobil üretimi, uçak ve matbaa endüstrileri nikelin en çok kullanıldığı sanayiler olup, bu sanayi atıksularında da yüksek konsantrasyonlarında nikel gözlenmektedir (Dean *et al.*, 1972). Farklı endüstriyel kaynaklardan ortaya çıkan atıksulardaki nikel konsantrasyonları Tablo 2.1 'de verilmiştir.

Nikel alaşım, kaplama ve asitle yıkama işlemlerinden kaynaklanan atıksular büyük problemler yaratmaktadır. Ançak nikel dışındaki metal kaplama ve alaşım işlemlerinden kaynaklanan atıksular, nikel kaplama işlemlerinde ki kadar problem oluşturmamaktadır. Asitle yıkama işlemlerinde H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ve HF gibi asitler kullanılmaktadır (Jackson, 1972). Bunların yanı sıra, bazı nikel alaşımlarının yüzey hazırlamasında alkali sıvılar da kullanılmaktadır. Elektrolitik olmayan kaplama işlemi kaplama banyosu atıksuları 7,500 mg/kg gibi düşük nikel konsantrasyonlarına sahip iken, asid ve sulfamid asit tuzu içeren nikel kaplama banyoları ise genellikle 40,000-90,000 mg/kg gibi yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş nikel ihtiva etmektedirler (Lowe, 1970).

Elektrolitik olmayan kaplama banyolarında kullanılan nikel; alkali temizleme işlemi ve aside batırılma işleminden sonra kobalt ve demir gibi metallerin üzerine katalizör vasıtasıyla kendiliğinden çöker. Bakır ve gümüş üzerine katalizörün çökmesine, seyreltik palladyum klorid banyosundaki ilk kaplama uygulaması neden olabilir. İki tip nikel kaplama banyosu mevcuttur:

Asit banyoları: pH değeri 7 olan ve çok yaygın olarak kullanılan bu banyolar; bir organik kompleks olan sodyum hipofosfit, nikel sülfat veya klorürden oluşmaktadır.

Tablo 2.1. Atıksulardaki Nikel Konsantrasyonları (Patterson, 1985; Lowe, 1970; Anderson and Iobst, 1968).



Kaynak	Nikel Konsantrasyonu (mg/l)	
	Aralığı	Ortalama
<u>Kaplama işlemleri</u>		
• Kaplama banyosu atıksuları	2-205	24
• Durulama banyosu atıksuları	2-900	-
• Ayrık akışlı büyük kaplama işlemleri atıksuları	-	88
• Birleşik akışlı büyük kaplama işlemleri atıksuları	-	46
• Nikel plaka levha kaplama atıksuları	-	99-134
• Nikel kaplama ve anodik durulama atıksuları	-	3.2
• Karışık kaplama ve durulama atıksuları	-	0-35
• Bakır kaplama işlemi atıksuları	0.93-3.2	-
<u>Sofra takımı kaplama işlemleri</u>	0-150	-
• Gümüş kaplama atıksuları	0-30	5
• Asitik kaplama işlemi atıksuları	10-130	33
• Alkali kaplama işlemi atıksuları	0.4-3.2	1.9
<u>Metal Kaplama işlemleri</u>		
• Kaplama işlemi karışık atıksuları	17-51	-
• Kaplama işlemi asitik atıksuları	12-48	-
• Kaplama işlemi alkali atıksuları	2-21	-
• Küçük ölçekte üretim atıksuları	179-184	181
• Paslanmaz çelik kaplama atıksuları	0.2-400	-
• Çelik kaplama işlemi atıksuları	5-10	-
• Pirinç kaplama işlemi atıksuları	-	3
<u>İş makineleri üretimi</u>		
• Kaplama atıksuları	5-35	11
• Asitle temizleme atıksuları	6-32	17
<u>Diğerleri</u>		
• Maden drenaj suları	0.19-0.51	-
• Asidik maden drenaj suları	0.01-5.60	-
• Alkali maden drenaj suları	0.01-0.18	0.72
• Kömür depolama sahası yıkama suları	1-10	0.02
• Uçucu kül depolama havuzu suları	0.06-0.15	-
• Asidik kömür temizleme atıksuları	-	-
• Altın madeni ekstraksiyon işlemi atıksuları	-	7.50
• Kaynatma tüpü temizleme işlemi atıksuları	-	1.40
• Kaynatarak temizleme işlemi asidik atıksuları	0.5-15.8	-
• Kaynatarak temizleme işlemi bazik atıksuları	80-400	-
• Boyama işlemleri çıkış atıksuları	1-10	-
• Boya ve mürekkep üretimi atıksuları	67.50	-
• Porselen emayeleme işlemi atıksuları	0-40	0.50
• Nikel sülfat üretimi atıksuları	0.25-67	14
• Bakır sülfat üretimi atıksuları	470-890	-
• Titanyum dioksit üretimi atıksuları	-	22
• Sodyum dikromat üretimi atıksuları	-	1.3
	0.6-7.8	-



Alkali amonyumlu banyolar: Amonyum hidrooksit ve klorür, sodyum sülfat, sodyum hipofosfit ve nikel klorür içeren alkali amonyumlu nikel kaplama banyolarıdır (USEPA, 1975).

Atıksu durulama işleminden ortaya çıkan atıksular, banyoda gerçekleştirilen kaplamanın özelliğini yansıtmaktadır. Genellikle kaplama işleminde ortaya çıkan durulama banyosu atıksuları kaplama banyosundaki konsantrasyonunun yaklaşık %1'ini ihtiva eder (Patterson, 1985).

Bakır ve pirinç kaplama veya işlemeyle ilgili endüstrilerde nikel içeren atıksular meydana getirirler. Fakat genelde bu atıksularda mg/l seviyesinde nikel konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Bunun dışındaki nikel içeren atıksu kaynakları; nikel üretiminde kullanılan nikel kaplama banyosu çözeltileri ve saf olmayan bakırdan, bakır sülfat üretiminde ortaya çıkan atıksulardır (Patterson, 1985). Basit bir uygulamanın birbirini takip eden işlemlerden önceki adımdan kaynaklanan bir atıksuyun nikel konsantrasyonu 12.20 mg/l olarak belirlenmiştir. Daha sonraki işlem adımından kaynaklanan atıksudaki nikel konsantrasyonu 159 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Amonyum-EDTA ve siyanür-EDTA gibi kompleksler varlığında nikel, çözeltilerde çözünür kararlı kompleksler şeklinde bulunacaktır. Bu durumda; siyanür ve nikelin oluşturduğu kompleks etkileşimlerinin dikkate alınması gerekir. Bu durum dikkate alınmadığında arıtım çıkışlarında yüksek seviyelerde siyanür ve nikel rastlanacaktır.

2.1. Nikel Arıtım Teknolojileri

Atıksulardan nikelin arıtımı için uygulanan arıtımın şekli ne olursa olsun, dikkate alınması gereken nokta; atıksu deşarjındaki sınırlayıcı nikel konsantrasyonlarını sağlayan arıtım verimi ve arıtım maliyetidir. Nikel kaplama ve durulama işlemlerinde kullanılan çözeltilerin dökülmesi ve sızıntı ile kullanılmaz hale gelmesine yol açacak kazalardan ortaya çıkacak zararların azaltılması ekonomik açıdan düşünülmesi gereken bir diğer önemli konudur.



Genellikle, toplam akımın azaltılması ile üretim maliyetinin düşürülmesi için kazanım sistemleri için dikkate alınması gereken bir işlemdir. Nikel kaplama banyosuna daldırılan metal kaplandıktan sonra, ters akışlı birden çok durulama tankında durulandıktan sonra çıkarılır. Bu durulama tanklarından ilki kaplama banyosundaki ısınma sonucu buharlaşarak azalan çözeltiyi dengelemek için kaplama banyosuna eklenecek şekilde geriye döndürülecek şekilde devamlı çalıştırılır. Bir çalışmada seri bağlı 4 adet durulama tankı kullanılmış ve son durulama tankı çıkışında 0.9 mg/l nikel konsantrasyonuna rastlanmıştır (Patterson, 1985).

2.1.1 Kimyasal Çöktürme ile Nikel Giderimi

Nikel içeren atıksuların arıtımında en çok kullanılan metod; nikelin, nikel hidroksit şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Nikelin hidroksid şeklinde çöktürülmesi işleminde sistemin iyileştirmesi için karbonat kullanılmaktadır. Beş farklı atıksuyun arıtımı üzerine pH 'nın etkisine ait sonuçlar Tablo 2.2 'de verilmiştir (Patterson, 1985; USEPA, 1980).

Tablo 2.2. Nikelin Çözünürlüğü Üzerine pH 'nın Etkisi

Arıtım pH 'sı	Nikel Konsantrasyonu, mg/l					
	I	II	III	IV	V	VI
6.0	-	93	-	-	-	-
7.0	-	77	7.4	16.20	-	0.85
7.30-7.50	83	-	-	-	-	0.65
8.0	-	47.70	6.7	10	4.13	0.47
8.40-8.50	75	-	-	-	3.74	0.25
9.0	69	-	-	-	2.48	0.13
10.0	-	0.20	1.60	0.70	2.58	0.12
11.0	0.40	0.12	-	-	4.13	0.12
11.6-12	<0.10	-	-	-	-	0.10

I. Sentetik atıksu ve başlangıç konsantrasyonu = 96 mg/l

II. Kaplama banyosu durulama atıksuları ve başlangıç konsantrasyonu = 110 mg/l

III. CuSO₄ üretim atıksuları, Kostik ile arıtılmış ve başlangıç konsantrasyonu = 22 mg/l

IV. CuSO₄ üretim atıksuları, Kireç ile arıtılmış ve başlangıç konsantrasyonu = 22 mg/l

V. Klor alkali atıksuları

VI. TiO₂ üretim atıksuları ve başlangıç konsantrasyonu = 1.3 mg/l

Tablo 2.2'den de görülebileceği gibi I, II, IV 'de belirtilen atıksuların pH = 11 ve üzerindeki değerlerde etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer pH 'larda nikel konsantrasyonu 1 mg/l 'nin üzerinde olup bu durum çözünabilir nikel

konsantrasyonunu engellemektedir. NiSO_4 üreten bir tesisin atıksularının arıtımında bu etkileri görmek mümkündür. Bu atıksuların arıtılmasında söz konusu etkilere dikkat edilmelidir (USEPA, 1980).

Atıksulardan çöktürülerek nikelin giderilmesinde kireç kullanılmaktadır. Farklı atıksulardaki nikelin kireç kullanılarak çöktürülmesine ait sonuçları Tablo 2.3 'de özetlenmiştir.

Tablo 2.3. Nikel içeren Atıksuların Kimyasal Çöktürme Sonuçları

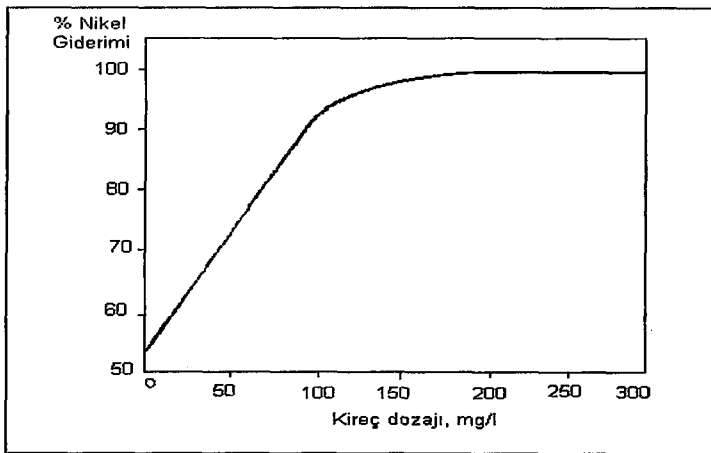
Kaynak	Arıtım pH	Nikel konsantrasyonu, mg/l		Açıklama
		Başlangıç	Sonuç	
Kaplama	-	46	0.8	
	8.8	5.6	0.6	
	-	7.7	2.5	
Karışık kaplama	5.5-10.1	16.3	1.0	
	9.4-10.2	5.7	2.5	
	8.5	35	1.00	Düşük katı giderim
	-	-	0.75	Durultma
	10.0	35	0.04	Filtrasyon
	-	-	0.02	Durultma
Sofra takımı kaplama	-	21	0.09-1.9	Filtrasyon
Elektrolit olmaya kaplama	12-12.5	85-140	<0.5	FeCl_3 + Kum filtrasyonu
	11.6-12	51.9	0.1	Yüksek pH, kireç, polimer
Çelik temizleme işlemi	-	5-10	2	
Paslanmaz çelik durulama suları	8.5-9.2	9.5	<0.1	
Demir dışı metal çalışmaları	8.5-9.0	-	0.05-0.13	
	8.1	-	15	
Araç- gereç üretimi	-	35	0.4	
Büro-makine üretimi	-	39	0.17	
Plak değiştirici üretimi	-	-	0.1-0.2	Polimer
Karışık kazan atıkları	8.2-8.6	15-30	<0.1	
	11.6-	15-30	<0.1	
	11.8			
Bakır sülfat üretimi	-	159	<0.5	Kum filtrasyonu
Nikel sülfat üretimi	10.2	12.2	3.0	Kum filtrasyonu

Bu Tablodan da görüleceği gibi çöktürme şeklindeki arıtımın çıkış nikel konsantrasyonu değerleri düşük çözünme ve pH kontrolünden oluşan problemler nedeniyle 1 mg/l 'nın altına düşürülmesinin zor olduğu belirtilmiştir (Hansen and Zabban, 1959; Nemerow, 1963). Başlangıç nikel konsantrasyonu 100 mg/l olan bir atıksuya 250 mg/l kireç ilave edilerek pH = 9.9 'da nikelin, nikel hidroksit şeklinde

çöktürülmesiyle çıkış nikel konsantrasyonu 1.5 mg/l 'ye düşürülmüştür (Kantawala and Tomlinson, 1964).

Yapılan laboratuvar çalışmalarında gerekli kireç dozu ve nikel giderim arasında ki ilişki Şekil 2.1 'deki gibi tespit etmişlerdir. Bir pilot tesis çalışmasında belediye atıksularına 5 mg/l konsantrasyonda ağır metal ilave edilerek; 260 mg/l (pH =10). Kireç ve 20 mg/l demir sülfat eklenerek çöktürmeyi takiben karışık ortam filtrasyonundan sonra çıkış nikel konsantrasyonu 0.35 mg/l olduğu tesbit edilmiştir. Kireç konsantrasyonu 600 mg/l olduğunda, çöktürme ve filtrasyondan sonra 0.15 mg/l nikel konsantrasyonuna rastlanmıştır (Maruyama *et al.*, 1975).

Çöktürme işlemi için pH kontrolü normal olarak sodyum hidroksit ve kireç ilavesiyle yapılmıştır. Daha düşük boyutlardaki düzeneklerde sıvı sodyum hidroksid beslenmesi ve saklama kolaylığının bir sonucu olarak yüksek kimyasal maliyetine rağmen çoğunlukla tercih edilir. Bununla beraber yakından izlenen nikel arıtımı için sodyum hidroksit kullanan onsekiz adet tesis ve kireç kullanan yedi adet kaplama tesisindeki çalışmalar NaOH ile arıtılmış atıksulardaki çıkış nikel konsantrasyonunun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile arıtılmış atıksulardaki çıkış nikel konsantrasyonunun iki katı kadar nikel ihtiva ettiğini göstermiştir (USEPA, 1979).



Şekil 2.1. Nikel Giderimi Üzerine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Dozajının Etkisi

İki nikel sülfat ve bir bakır sülfat üretim tesisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında benzer sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlar Tablo 2.4 'de gösterilmiştir (USEPA, 1980). Arıtımda NaOH kullanıldığında çıkış suyu ve filtre atığında nikel

konsantrasyonu kireç kullanımına göre daha yüksek olmaktadır. Bu durum, nikelin kalsiyum karbonatın birlikte çökmesi ve çökeltim işlemini üzerine kalsiyumun etkisinden kaynaklanmaktadır. Aynı konsantrasyonda nikel içeren atıksular atmosfer yardımıyla biraz alkali yapılırsa, veya diğer bir ifade ile havanın CO_2 'i atıksuda çözünürse atıksuyun pH 'sı karbonattan dolayı 3-4 aralığına inmektedir. Bu durum, CuSO_4 ve NiSO_4 üretim işlemleri atıksularının durumu Tablo 2.4 gösterilmiştir.

Arıtım verimi, büyük ölçüde çökelen katılar ile ilgili sınırlandırmalara bağlıdır. Nikel hidroksidin hızlı bir şekilde kesikli çöktürülmesinin ve filtre edilmesinin çok güç olduğu belirlenmiştir (Patel and Pearson, 1977). Sürekli akışlı sistemlerde katıların çöktürülerek uzaklaştırılmasının yüksek oranlarda olduğu görülmüştür. Geri devir çamuru nikel çöktürme reaktöründe çamurun susuzlaştırma özelliklerinin ve çökebilirliğinde iyileşmeye veya verimin yükselmesine neden olmaktadır (Patel and Pearson, 1977). NaOH çöktürme arıtımı uygulanan bir kaplama tesisi atıksuları çıkışında askıdaki ve çözünür halde nikel konsantrasyonları arasındaki dağılım Tablo 2.5 'de gösterilmektedir (Yost and Masarik, 1977).

Tablo 2.4. Nikel ve Bakır Sülfat Üretimi Atıksularının Arıtılabilirlik Sonuçları

Parametre	CuSO ₄ üretimi		NiSO ₄ üretimi		NiSO ₄ üretimi	
	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂	NaOH
Arıtma pH	9.70-10.4	9.6-10.5	10	10	10-10.5	10.5-10.7
Giriş nikel konsantrasyonu, mg/l	34.5	35.3	1676	1860	15	14
Çöktürme tankı çıkış konsantrasyonu, mg/l	0.17	0.25	2.11	2.92	1.6	2.27
Filtre çıkışı, mg/l	<0.11	<0.14	1.84	2.79	<0.05	0.13

Bu bilgilerden katıların ayrılmasının önemli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Sürekli arıtmada polimer ilavesiyle kendiliğinden çökeltme işleminde, nikel konsantrasyonunu 2 mg/l veya daha düşük seviyeler altına düşüğü tespit edilmiştir (Lancy *et al.*, 1972). Ön arıtma yapmaksızın doğrudan filtrasyon ve çöktürme işlemlerinin çıkışındaki atıksuda bulunan nikel konsantrasyonları Tablo 2.6 'da karşılaştırmıştır. Genel çöktürme işlemi maliyeti verileri Tablo 2.7 'de ve filtrasyon maliyet sonuçları ise Tablo 2.8 , ve ayrıca maliyetler ile ilgili grafikler Şekil 2.2 ve Şekil 2.3 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Çöktürme ile Arıtılmış Kaplama Atıksularındaki Çıkış Nikelin Dağılımı

Arıtım pH'sı	Nikel Konsantrasyonu (mg/l)		
	Çözünür	Partikül	Toplam
8.8	0.08	0.17	0.25
9.1	0.16	0.27	0.43
9.6	0.13	1.10	1.23
10.10	0.06	3.40	3.45

Tablo 2.6. Alternatif Katı Giderme Proseslerinde Ortalama Nikel Konsantrasyonları

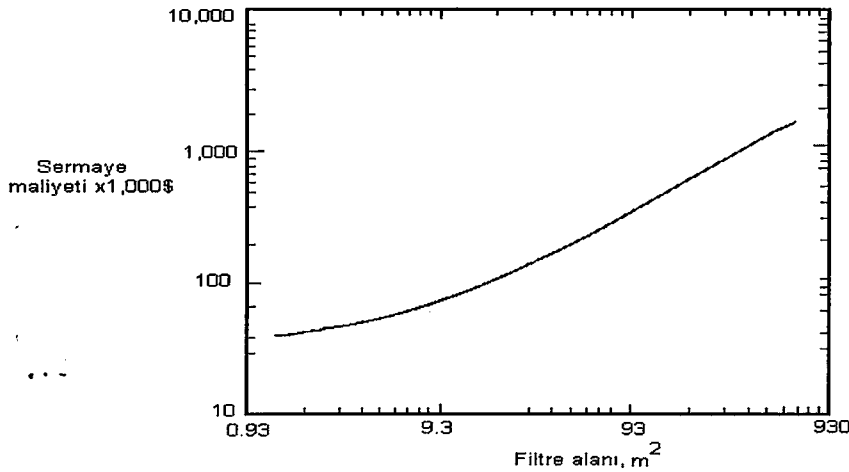
Proses	Tesis sayısı	Nikel Konsantrasyonu (mg/l)	
		Ortalama	Aralığı
Kendiliğinden çöktürme	21	1.4	0.1-12.5
Doğrudan Filtrasyon	4	0.75	0.3-1.3
Çöktürme + Filtrasyon	4	0.63	0.1-1.1

Tablo 2.7. Elektrolitik Kaplama Endüstrisinde Çöktürme İşleminin Maliyeti

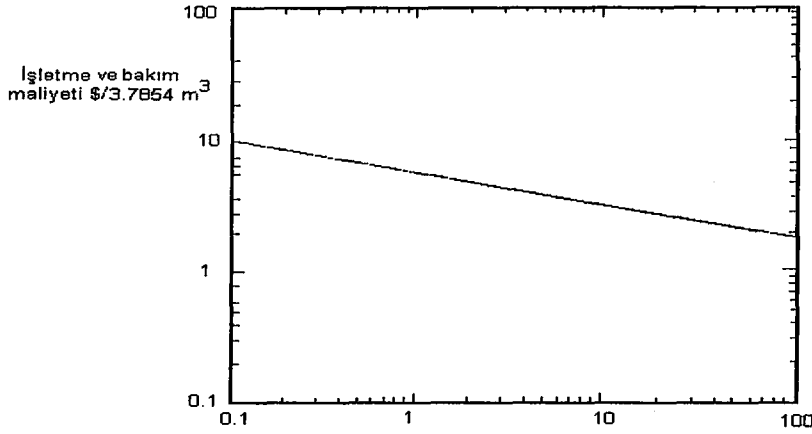
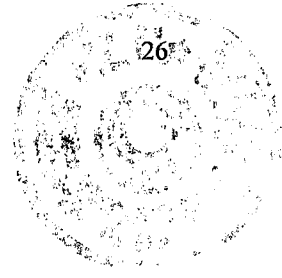
Atıksu Hacmi (m ³ /gün)	Sermaye Maliyeti (\$/m ³ /g)	İşletme Maliyeti (\$/m ³)
141.73	19.7152	0.2827
327	12.8652	0.2431
556	9.9831	0.2298

Tablo 2.8. Diatomlu veya Silisli Toprak Filtrasyonu Arıtım İşleminin Maliyeti

Atıksu Hacmi (m ³ /g)	Sermaye Maliyeti (\$/m ³ /g)	İşletme Maliyeti (\$/m ³)
$7.302 \cdot 10^{-10}$	1954.88	2.6523
$1.4604 \cdot 10^{-8}$	264.172	0.185
$1.4604 \cdot 10^{-7}$	60.759	0.0924



Şekil 2.2. Granül Ortamda Filtrasyonun Sermaye Maliyeti



Şekil 2.3. Granül Filtrasyon Ortamında İşletme ve Bakım Maliyeti

Sülfid şeklinde çöktürerek arıtma işlemi , nikel çöktürme işlemi için ihtiyaç duyulandan daha fazla nötre yakın pH değerinde aktif arıtımın bir belirtisi olan nikel giderimi için uygun bulunmuştur. Başlangıçta 6.50 mg/l nikel konsantrasyonuna sahip bir altın madeni atıksuyu pH = 7 'de sodyum sülfidli arıtmadan sonra nikel konsantrasyonu 2.10 mg/l 'ye düşürülmüştür(Rosehart and Lee, 1972).

Aynı atığın arıtımında pH = 7-8 'de alüminyum kullanımı nikeli 0.50 mg/l 'ye düşürür. Buna rağmen kireç ve sodyum hidroksidin kullanımı pH = 10 ve yukarı değerlerinde nikel konsantrasyonunu belirlenebilir sınırların altına düşürmüştür. Sülfid çöktürmesinin ikinci bir uygulamasında (asid ilavesinde) pH = 5.5-6.5 iken nikel dozajı 0.19-0.51 mg/l, 0.13-0.29 mg/l 'ye düşürülmüştür. En iyi arıtım yüksek pH 'da meydana gelir (Larsen, *et al.*, 1973).

Bir çalışmada üç ayrı elektro kaplama atıksuları hidroksit çöktürme için optimum pH olan değer altındaki pH 'da kireç, ayrıyeten kireçle beraber sülfid uygulanması yoluyla tasfiye edildi. Sonuçlar Tablo 2.9' da verilmiştir.

Tablo 2.9. Farklı Kaplama Tesisi Atıksularının Kireç ve Kireç + Sülfid ile Çökeltmesi

Parametre	Atıksu		
	A	B	C
Aritım pH	8.5	8.75	9
Giriş Nikel, mg/l	119	99	3.2
Kireçle arıtma			
• Durultucu çıkışı	12	16	0.47
• Filtre çıkışı	9.4	12	0.07
Kireç + Sülfid			
• Durultucu çıkışı	11	7	0.35
• Filtre çıkışı	3.5	4.2	0.20

Çıkış değerleri 9 ve üzerindeki pH 'da yalnızca hidrooksit çöktürme ile erişilebilen değerlerden çok daha yüksek olmasına rağmen 9 ve altındaki pH 'da sülfid ilavesi arıtımı istenilen seviyelere düşürülmüştür. Bu sonuçlar nötr pH 'da sülfid ilavesinin arıtım verimliliğine önemli bir etki kapasitesine sahip olmadığını göstermiştir. pH = 0.5 ve üzerinde nikel sülfid çökeltmesine karşı nikel karbonatın ekonomikliliğini ve etkilerini karşılaştırdılar. Bu pH derecesinin altında her iki proseste başlangıçta 110 mg/l nikel konsantrasyonu içeren nikel kaplama atıksuyunun nikel konsantrasyonu 0.50 mg/l 'nin altına düşürememiştir. Karbonat çökeltmesinin pahalı olmasına rağmen, karbonat ve sülfid çökeltmesinin etkili olduğunu belirtmişlerdir (Tablo 2.10). pH = 10 ve üzerindeki sülfid dozajının (S:Ni = 2 mg/mg) 3mg/l ve üzerinde artık çözülebilir nikel değeri gözlenmiştir (McAnally *et al.*, 1984).

Tablo 2.10. Nikelin(0.5 mg/l 'nin altına); Nikel-Karbonat veya Sülfid şeklinde Çökeltilerek Gideriminin Kimyasal Maliyeti

Kimyasal maliyeti (\$/m ³)	Karbonat mg/l CaCO ₃)	Sülfid (mg/l)	Aritım pH	Çıkış Nikel Konsantrasyonu (mg/l)
0.0873	22	0	10	0.47
0.1243	110	0	10	0.34
0.1309	100	0	11	0.20
0.766	0	77	10	0.20
0.9625	0	99	10	0.09
1.1563	0	121	9.5	0.48

2.1.2. İyon Değişirme ile Nikel Giderimi

Nikelin geri kazanımı iyon değişirme metodu ile gerçekleştirilebilmiştir. Proses atığındaki nikelin geri kazanılması diğer metallere oranla daha ilgi çekmektedir. Bunun sebebi nikelin değerli bir metal olmasından kaynaklanmaktadır. Durulama sularından nikelin geri kazanılmasının nikelin 150-900 mg/l seviyelerindeki konsantrasyonları için yaklaşık 211,34-1849,2 \$/m³ civarındadır (Patterson, 1985). İyon değişirme işlemi ile atıksulardan nikelin arıtımında geri kazanımın yanı sıra siyanürün ayırımına ihtiyaç göstermektedir. Nikel-siyanür kompleksi iyon değiştiricilerinin kirlenmesine yol açarak geri kazanım verimini düşürmektedir (Silman, 1971).

Kasyon anyon değişimi, 870 mg/l nikel konsantrasyonu içeren NiSO₄, kaplama banyosu durulama suyunu arıtmak için kullanılmaktadır (Patterson, 1985). Toplam nikel gideriminde arıtılan suyun geri devri yapılarak tasfiye tankının yeniden kullanımı için öngörülmüştür. Birimde 1.38798.10⁻³ m³/gün debi uygulanmıştır. İkinci bir tesiste zayıf baz-anyon değişikliğiyle devam etmiş olan nikel giderimi için kation değişiminin bir uygulaması çalıştırılmıştır (Heidorn and Keller, 1958). 60,000 mg/l nikeli geri kazanmak için iyon değiştirici reçinelerin 24,000 mg/l H₂SO₄ ile rejenerasyonu gerekmektedir. Kullanılan kimyasal maliyetleri, geri kazanılan nikel için yaklaşık olarak 1.146 \$/kg 'dır (Heidorn and Keller, 1958). Bir üç kademeli iyon değişirme sistemi kurularak arıtım gerçekleştirilmiştir. Bu sistem süspanse katıları tutmak için aktif karbon kolonu, organikleri gidermek için anyon değiştirici kolonu ve bir de kation değişme kolonunda oluşmaktadır. Sistemde 463.33 m³/gün 'lük ters akış uygulanmıştır.

Metal atık karışımlarından nikelin geri kazanımı pratikte ekonomik değildir. Bu durum 1,362,744 m³/gün 'lük bir akışın mevcut olduğu bir iyon değişirme sisteminde toplam maliyet kimyasal çöktürmeye göre iki kattır. İyon değişirme sisteminin rejenerasyonu sonucu seyreltik asit çözeltileri ortaya çıkmakta olup bu çözeltilerin arıtımı veya geri kazanılması zor olmaktadır. 7-12 mgNi²⁺/l ve 2-6 mgZn²⁺/l içeren seyreltik atıksuların arıtımında iyon değişirme sistemi kullanılmış

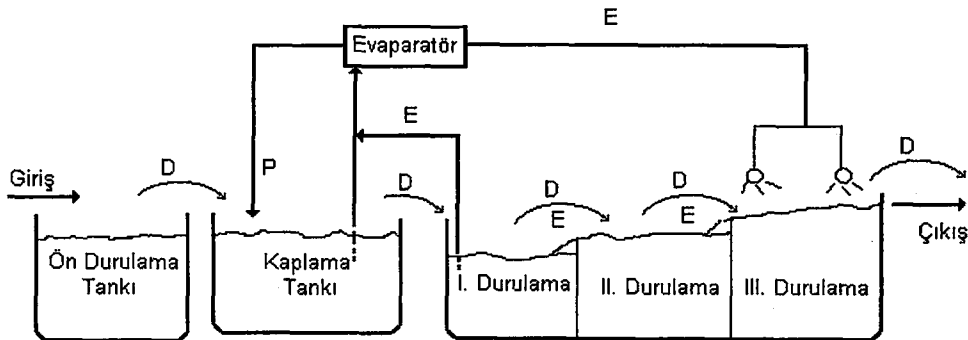


...
ve rejenerasyon çıkış çözelti pH= 1.5-2 arasında olmaktadır ve bu sistem ile 180-250 mg/l nikel geri kazanılmaktadır.

2.1.3 Buharlaştırma ile Nikel Geri Kazanımı

Durulama atıksularının hacmini azaltmak için buharlaştırarak geri kazanıma ihtiyaç vardır. Bundan dolayı, geri kazanma sistemi ile işlemde geçen durulama sularındaki nikel konsantrasyonu artmaktadır. Ters akışlı durulama işlemine ihtiyaç vardır. Tipik bir buharlaştırma sistemi Şekil 2.4 'de gösterilen; ters akışlı durulama, ayrıca nikel ve saf su çevrimi bulunmaktadır.

Nikel kaplama atıklarının buharlaştırarak geri kazanımı ile kullanımı ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu, sermaye maliyetinin 2,885 \$/m³ gün ve işletme-bakım maliyetinin ise 4.46 \$/m³ ifade edilmiştir (Hesler, 1955). Bundan dolayı, geri kazanılan nikelin ekonomik değerinin 44.39 \$/m³ olduğu bulunmuştur. Nikel kaplama çözeltilerinin maliyetinin 1038 \$/m³ olduğu belirtilmiştir. Yaygın olarak kullanılan buharlaştırma gideri 45,000 \$ ve yılda geri kazanım geliri ise 100,000 \$ olmaktadır. Sonuç olarak yaklaşık 55,000 \$ 'lık bir girdi sağlamaktadır (Besselièvre, 1969).



Şekil 2.4. Basit Kapalı Devre Buharlaştırarak Geri Kazanma Sistemi(Bitişik Zıt Akışlı Durulama); D: Bir tanktan diğerine sıvının geçmesi, P: geri devrettirilen kaplama çözeltisi, E: durulama veya distilatif akış.



2.1.4 Ters Osmoz ile Nikel Giderimi

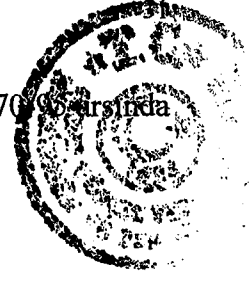
Kaplama banyolarında kullanılan kimyasalların geri kazanılması ve atıksulardan ayrılması ters osmoz ile mümkündür. Ters osmoz ile bu atıksulardan değerli elementlerin geri kazanılmasına olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle pH = 7 'ye yakın nikel çözeltilerinden nikelin giderimi için bu proses sıkça kullanılmaktadır. Pahalı nikel kimyasallarının bu yolla geri kazanılması ekonomik olmaktadır. Genellikle ters osmoz ile arıtılan su, durulama banyolarına geri döndürülmekte olup, kaplama banyosundaki kaplama işleminde kullanılan tuzlar konsantre hale gelmektedir. Tablo 2.11 'de nikel içeren atıksuların değişik ters osmoz sistemleri ile arıtımı gösterilmiştir. Bu sistemlerde borik asit kullanılan membrandan geçmektedir (Crampton and Wiltmon, 1982).

Bir pilot tesis çalışmasında ters osmoz ile kaplama banyosu durulama sularından nikel iyonlarının %99.6 oranında giderildiği belirlenmiştir (Golomb, 1972; 1973). Bu sistemde 3 tane kare şeklinde yıkama tankı mevcuttur. Yeteri kadar geri döngü suyu verilerek buharlaşmadan kaynaklanan kaybı ayarlamak için en son durulama tankına eklenmektedir.

Tablo 2.11 Nikel İçeren Atıksuların Ters Osmoz ile Arıtım Uygulamaları

Membran tipi	Banyo tipi	Toplam performans	Düşünceler
• <i>Polyamid</i>	Nikel sülfamat	İyi	pH>2.5 olmalı
	Nikel floraborat	Orta	pH>2.5 olmalı
	Elektrolitik nikel	İyi	-
• <i>Selüloz asetat</i>	Nikel sülfamat	İyi	-
	Nikel floraborat	İyi	-

Ters osmoz ile arıtılmış olan konsantre durumdaki ilk durulama tankı atıksuyunda 12,000 mg/l nikel bulunmaktadır. Bu atıksular kaplama tankına geri döndürülmektedir. Durulama tankı nikel konsantrasyonları birinci tankta 1700 mg/l, ikinci tankta 50 mg/l ve üçüncü tankta 12 mg/l 'dir (Golomb, 1973). Nikel içeren atıksuların ters osmoz sistemleriyle arıtımının nikel geri kazanımı ve arıtımında kullanılan membran tipi ve modülüne bağlı olduğu görülmüştür (Besselievre, 1969 ; Donnelly, 1974). Nikel sülfamat banyosu durulama sularında %84-98 arasında nikel



arıtım verimi mevcut iken; nikel floroborat durulama banyosunda ise %70 oranında bir verim elde edilmiştir (Tablo 2.11).

2.1.5 Adsorpsiyon ile Nikel Giderimi

Atıksulardan nikelin giderilmesinde kullanılan metodlardan bir diğeri de adsorpsiyondur. Atıksulardan nikelin giderilmesinde kimyasal çöktürme işlemi daha yaygın bir kullanıma sahip olmasına rağmen özellikle düşük konsantrasyonda nikelin gideriminde fazla etkili olamamaktadır. Maliyeti yüksek olmasına rağmen atıksulardan ağır ve değerli metallerin geri kazanımı veya arıtımında aktif karbon adsorpsiyonu tercih edilmektedir (Bhattacharyya and Cheng, 1987). Ancak adsorpsiyonda son yıllarda düşük maliyetli, doğal maddelerin ve endüstriyel atıkların kullanımı düşüncesi yaygınlaşmaktadır. Nikelin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yanı sıra; kil mineralleri (Sharma *et al.*, 1990), oksit adsorbentler (Fuerstenau and Osseo-Asare, 1987), MnO_2 (Laitinen and Zhou, 1988), kırmızı çamur (Zouboulis and Kydros, 1993) ve uçucu kül (Vishwakarma *et al.*, 1989; Zouboulis and Mavros, 1992) gibi doğal ve endüstriyel atıklar ile adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

2.1.6. Diğer Nikel Arıtım Prosesleri

Bir nikel kaplama tesisi atıksuları bir elektrodializ sistemi ile arıtılmıştır. Elektrodializ sisteminde arıtılan süzüntü suyu durulama banyosuna geri döndürülmüştür. Kaplama banyosunda zamanla buharlaşmadan dolayı sıvı hacminde azalma sonucu nikel çözeltisi konsantrasyonunda artmaktadır. Elektrodializ sistemindeki süzüntü suyunun geridevri ile kaplama banyosundaki sıvı çözelti dengesi sağlanmaktadır. Siyanürün elektrolitik parçalanması ile nikelin geri kazanılmasının mümkün olduğu, siyanür banyosu atıksularındaki 459 mg/l nikel konsantrasyonunun 50-80 mg/l 'ye kadar indirgenebildiği tespit edilmiştir (Hillis, 1975).

Sonuç olarak; nikel içeren atıksuların biricil kaynağı kaplama ve metal işleme veya işlemleridir. Atıksulardan nikel gideriminde daha çok nikelin dışında atıksularda bulunan diğer kirleticiler ile birlikte bir arıtım düşünülmelidir. Arıtımda,

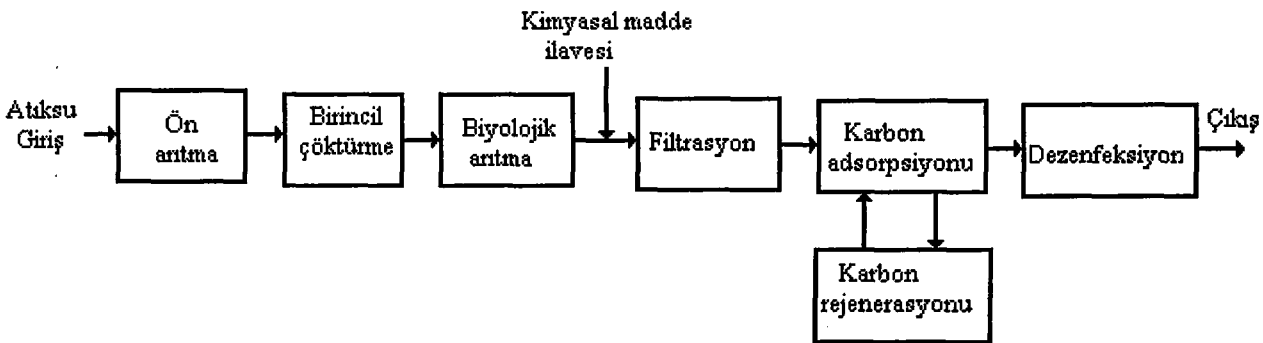
sadece nikel giderim maliyetini ayrı olarak değerlendirmek çok zordur. Yüksek pH 'larda kireçle çöktürülerek ve bunu takip eden çöktürme işlemi ile nikel konsantrasyonu 1 mg/l 'nin altına düşürülebilmektedir. Arıtım verimi ve maliyeti, proses kontrol ve değişikliği ile azaltılabilir. Çökelen partiküllerin kontrolü ile filtrasyon işlemiyle arıtımında 0.5 mg/l 'nin altında çıkış nikel konsantrasyonu elde edilebilmektedir. Yüksek pH 'larda karbonat veya sülfat şeklinde çöktürme işlemiyle çok düşük çıkış nikel konsantrasyonları sağlanmaktadır. Proses değişiklikleri ile özellikle nikel gibi değerli bir metalin atıksulardan arıtılarak geri kazanılması çok önemlidir. Bazı geri kazanma sistemlerinde çöktürme ile doğrudan veya iyon değiştirme, ters osmoz ve buharlaştırma ile geri kazanma işlemlerini kapsayan proseslerin ekonomik açıdan uygulanabilir olduğunu belirtilmektedir. Sıcak nikel kaplama banyolarında proses değişiklikleri ile nikel geri kazanımını doğrudan etkileyecek düşük bir buharlaştırma işlemi yapmak suretiyle kaplama banyosu durulama sularının geri döndürmesiyle ekonomik açıdan büyük yarar sağlayacaktır.

3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYONUN MEKANİZMASI

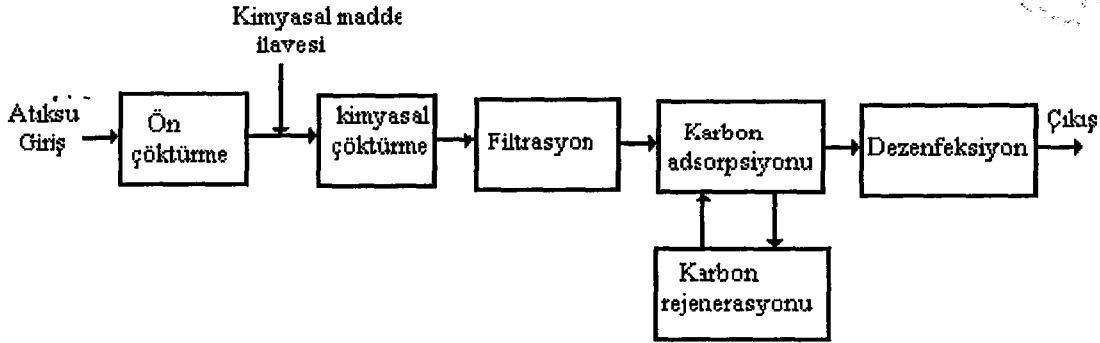
Adsorpsiyon prosesleri Çevre Mühendisliğinde kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbon çok yaygın kullanılan adsorbenttir. Genellikle organik maddeleri adsorplama kapasitesi oldukça fazladır.

Kentsel atıksuların arıtımında adsorpsiyon uygulamaları; üçüncül arıtma ve fizikokimyasal arıtım şeklinde iki kategoride 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 arıtmayla arıtılmaktadır. Tek başına adsorpsiyon biyolojik arıtmadan ziyade, çözünmüş organik kirleticilerin gideriminden sorumludur. Üçüncül ve fiziko-kimyasal arıtım sistemlerinde adsorpsiyonun uygulanımına ait akış diyagramı Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.

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



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



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

3.1. Adsorpsiyonun Teorisi

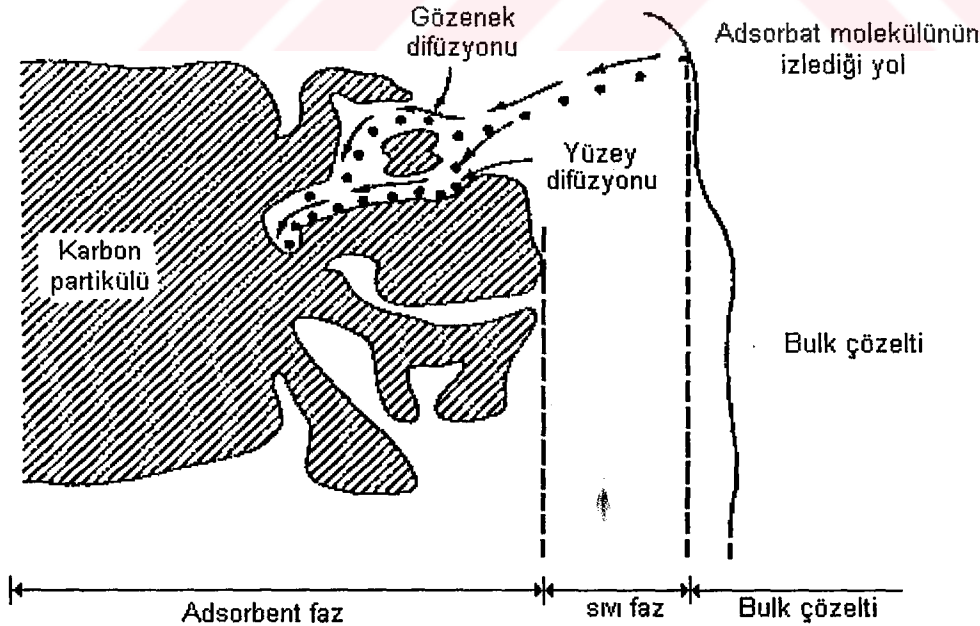
..Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket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

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

hızlandırılmış olur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

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

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



Şekil 3.3. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu

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

Kirletici moleküllerin adsorbent gözenegine geçişi ise; 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.

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

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

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 yapılmıştır.

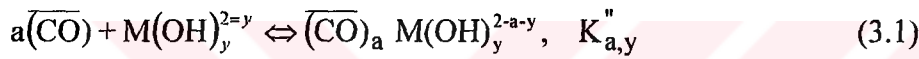
İnorganik türlerin adsorpsiyon yoğunluğu genellikle pH ile değişmektedir. Katyonik metal iyonları için adsorpsiyonun büyüklüğü belli bir pH değerinde, pH_{ads} birden bire veya aniden artmaktadır. Anyonik türlerin adsorpsiyonu sözkonusu olduğunda ise, adsorpsiyon derecesi düşük pH değerlerinde yaklaşık %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 önemli olmaktadır. Birçok adsorpsiyon modeli adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanmasına göre geliştirilmiş ve bazı sistemlerde adsorpsiyonun miktarı ortaya konulmuştur. Literatürde adsorpsiyonun mekanizmasını ortaya koyan modeller; *iyon değişim modeli*, *Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeli*, *iyon-çözücü etkileşim modeli* ve *yüzey kompleks oluşum modeli* 'dir.

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

Yüzey kompleks oluşum modeline, üzerinde en çok durulan ve en geçerli olan bu modele göre; belirli bir kimyasal reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonda elektrostatik enerjiden daha fazla önemli bir rol oynamaktadır. Solvatasyon enerjisi, bir miktar negatif bir katkıta bulunduğundan 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 (hidroz) katı arasındaki adsorpsiyon mekanizması aşağıdaki genel eşitliklerle ifade edilebilir:



Bu eşitliklerde $K_{a,y}$ ve $K_{b,y}$ sırasıyla yüzey komplekslerinin makroskopik denge sabitleridir. Burada, yüzeydeki (CO) ve (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 metal (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 Leckie, 1978).

3.3. Adsorpsiyonun Tipleri

Çözülmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı 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 walls çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

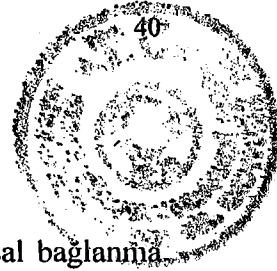
3.3.1. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; adsorpsiyonun birinci tipi iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant 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 walls 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 adsorpsiyondakinden daha güçlü 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, adsorbentın yapısı ve parçaçık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

3.4.1 Adsorbentın Yüzey Alanı

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

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



3.4.2 Adsorbentin Partikül Boyutu

Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbantın 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 m² 'den 1500 m²/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. Adsorbantta 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- çözeltili arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözeltili 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 belirlenmesi için genel bir 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 çözeltili 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 bileşiklerde bazen 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 hızı üzerine 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°), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon *endotermiktir*. ΔH° negatif ise reaksiyon *ekzotermiktir*. Prosesin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki 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.

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

(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)

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

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

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3.6)$$

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.

3.4.7. Karıştırma Hızı

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

3.5 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbant 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 ortaya konulmuştur.

Adsorpsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksularda kirleticilerin için adsorpsiyon davranışının tanımlamakda kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbent verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbent adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbent 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. Adsorblayıcının en önemli özelliklerinden birisi 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 adsorbantın birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Çevre mühendisliğinde farklı tipde izoterm

mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla kullanılan izotermier aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- Temkin izotermi

3.5.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve řu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şekilde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediğı doygun 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 orantı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

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

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

••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.

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

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, a_L ve K_L bulunur.

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

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

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{w_d} \quad (3.11)$$

C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, mg; w_d : Çözeltideki adsorbentin miktarı, g, C_e : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen (mg/l), V : kullanılan çözelti miktarı ve K_L : adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit veya (l/mg) değeridir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminde 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. Lagmuir adsorpsiyon eşitliğinde C_e 'nin çok büyük olması halinde ($K_L C_e \gg 1$) ise, $q_e = a_L$ olacaktır.

3.5.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999):

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

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

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

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

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

K_F sabiti adsorbantın 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 eğim de adsorpsiyonun şiddetini gösterir. Orta konsantrasyonlardaki deney verileri ile Langmuir ve Freundlich denklemleri uyumludur. 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 izotermine daha uygun sonuçlar verir. İzotermilere 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 (Temkin and Pyzhev, 1940; Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999). Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

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

(3.15) eşitliği lineerleştirilir ve bu eşitlikte $(R T)/b = B$ şeklinde tanımlanırsa (3.16) eşitliği elde edilir.

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

Bu eşitlikte R: gaz sabiti(J/mol K), T: sıcaklık (K) ve a_T : Toth sabiti (dm^3/g) 'dir. Deneysel adsorpsiyon verileri (3.16) 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

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

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad} (q_e - q_t) \quad (3.17)$$

Bu eşitlikte, K_{ad} , birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir (1 dak^{-1}), q_e : dengede adsorplanan nikel miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir(mg g^{-1}), q_t : ise t anında adsorplanan nikel konsantrasyonudur(mg g^{-1}). (3.17) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse (3.18) eşitliği elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_{ad}}{2.303} t \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte $\log(q_e - q_t)$ -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.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3.19)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k t \quad (3.20)$$

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

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

Bu eşitlikte; k yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir ($g \text{ mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$). q_e : dengede adsorplanan nikel miktarı ($mg \text{ g}^{-1}$), q_t : ise t anında adsorplanan nikel konsantrasyonudur ($mg \text{ g}^{-1}$). Bu eşitliğe göre (t/q_t) -t grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

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

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.22)$$

Bu eşitlikte; α ve β Elovich model kinetik sabitleridir. Diğer bir ifadeyle; α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti ($mg \text{ g}^{-1} \text{ dak}^{-1}$), β ise: desorpsiyon sabitidir ($g \text{ mg}^{-1}$). q_t : ise t anında adsorplanan nikel konsantrasyonudur ($mg \text{ g}^{-1}$).



Elovich eşitliği ($\alpha\beta t \gg t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş (Chien and Clayton, 1980) ve sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye değişim) integre edilerek düzenlenmiştir (Sparks, 1986):

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

(3.23) eşitliğinde (q_t)- $\ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denklemden Elovich sabitleri α ve β hesaplanır.

3.7 Ağır Metal 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 toksisite 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. Bunların 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 işlemlerden 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; Johs *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 ülkenin kendi atığını adsorbent olarak kullanımı üzerine yapılmış çalışmalardır. Bundan dolayı ağır metal gideriminde kullanılan adsorbentleri; endüstriyel kaynaklı, tarım kaynaklı ve mineral kökenli düşük maliyetli adsorbentler olarak ele alabiliriz.

3.7.1 Adsorbent Olarak Kullanılan Endüstriyel Kaynaklı

Proses Atıkları

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 (Ferraiolo *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 'lik bir kısmını karbon ve diğer inorganik mineraller içermektedir (Ferraiolo *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^{6+} 'yı adsorplama saptanmıştır (Grover and Narayanaswamy, 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^{2+} '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- CO_2 ile aktifleştirilmişlerdir. Benzer bir çalışmada, ham Irak petrolü yan ürünü kullanıldı (Alive-Saleem , 1988). Atık önce 100 °C sıcaklıkta H_2SO_4 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^{2+} gideriminde, maksimum verimin pH = 5.5-6 arasında 4 mg Hg^{2+} /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 193

m^2/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 $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki hava işleme tabi tutularak $630\text{ m}^2/\text{g}$ 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^{2+} , Pb^{2+} ve Cr^{3+} 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 tane muhtevasının yüksek olmasından dolayı etkilidir. Taninin yapısında poli hidroksi fenol 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 tannin 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, maddeler su içinde stabildi ve bu maddeler kadmiyum, bakır, cıva ve gümüş

bağlamada etkiliydiler. Belirlenmiş olan ağaç kabuğu ile yukarıda verilen diğer sorbent maddelerin kapasiteleri Tablo 3.1’de açıklanmıştır. Kereste endüstrisinden ortaya çıkan diğer üretim atığı testere tozudur. Bryant ve arkadaşları(1992) kırmızı köknar tozu ile 6 değerlikli krom ve bakır adsorbe etmişlerdir. Bu araştırmalar ve testere tozu üzerine yapılan diğer testler için belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo1’de gösterilmiştir. Sabadell ve Krack (1975) yaptıkları çalışmalarda; nikel, kurşun, kadmiyum ve bakır adsorpsiyonu için bir kaç ağaç kabuğu tipini araştırmışlardır. 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, tannin içeren düşük maliyetli diğer yan ürünlerde ekonomik yönden iyi metal sorbentler olarak ilerisi için ümit vermektedir.

Lignin: Srivasta ve arkadaşları(1974) Kurşun ve çinko’nin lignin(selüloz) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Lignin (selüloz), kağıt sanayinin bir üretim atığı olan siyah sıvı’dan elde edilmiştir. 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 görülmüştür. Selülozun yüksek adsorplama kapasitelerinin bir sebebi de yüzeyde bulunan polihidrik fenol ve diğer fonksiyonel gruplardır. İyon değiştirmede, selülozla birlikte metal adsorpsiyonu prosesinde rol oynamış olabilir. Bir başka deneyde cıva değerinin 150 mg/g olduğunu bulunmuştur (Masri *et al.*, 1974). Selülozun adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 3.1’de açıklanmıştır.

Pirinç kabuğu atıkları: Roy ve arkadaşları (1993) pirinç kabuğu, *Chlorella minutissima* ve yeşil alg biyo kütleleri vasıtasıyla ağır metal giderimini araştırmışlardır. Yaygın pirinç toplama işleminden kaynaklanan bir yan ürün olan pirinç kabuğu yeşil alglerin sahip olduğu maddelerle benzerlik gösteren maddelere sahip olduğu ifade edilmiştir. Tablo 3.1 ‘de görüleceği gibi pirinç kabuğu Cr(VI) ve kurşun için sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesi alg ile yakın değerlere sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak bu durum kadmiyum adsorpsiyonu için pirinç kabuğu kapasitesinin alg kapasitesinden yaklaşık iki kat fazla olduğu görülmüştür.

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	0.0043	-	-	-	0.0123	0.00202	0.00528	0.048	Mitchell. <i>et al.</i> , 1997
• Fındık kabuğu	8	-	-	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
• Ceviz kabuğu	1.3	-	1.47	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
• Pirinç kabuğu	1.5	-	1.33	-	-	-	-	-	Roy <i>et al.</i> , 1993, Omar B. S. <i>et al.</i> , 1993
• Hindistan cevizi kabuğu	21.36	-	164.31	-	13.6	-	13.6	11.40	Low <i>et al.</i> , 1993
• Soya fasulyesi kabuğu	0.0040	-	-	-	0.488	-	0.057	-	Mitchell. M. Johns <i>et al.</i> , 1997
• Kahve atığı	5	-	-	-	0.0081	0.00189	0.0082	0.039	Orhan and Büyükgüngör, 1993
• Atık çay	1.48	-	1.42	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
• Türk kahvesi atığı	1.63	-	1.55	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
• Portakal iç kabuğu atıkları	1.17	-	1.63	-	-	-	-	-	Orhan and Büyükgüngör, 1993
• Portakal dış kabuğu atıkları	-	125	-	-	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
• Su ile yıkanmış muz kabuğu atıkları	-	275	-	-	0.408	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
• Alkali uygulanmış muz kabuğu atıkları	-	-	-	-	0.461	-	0.0886	-	Low <i>et al.</i> , 1993
• Asit uygulanmış muz kabuğu atıkları	-	-	-	-	-	-	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	-	-	-	100	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
• İşlenmemiş sylvestris çamı kabuğu	-	9.77	-	-	-	-	-	-	Alves <i>et al.</i> , 1993
• Kurutulmuş atık çam yaprakları	-	8.69	-	-	-	-	-	-	Alves <i>et al.</i> , 1993
• Kurutulmuş kızılğaç yaprakları	-	-	-	175	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
• Çam ağacı kabuğu	8.00	19.4	-	175	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
• Kızıl ağaç kabukları	27-32	5	-	250	-	-	-	3.33-1.59	Teles de Vasconcelos, <i>et al.</i> , 1993, 1994; Vazquez <i>et al.</i> , 1994
• Yağ hurması lifleri	-	-	-	-	0.0964	-	-	6.8-182	Masri <i>et al.</i> , 1974; Randal <i>et al.</i> , 1974a,b
• Testere tozu	-	-	16-4.44	-	-	-	0.0125	-	Low <i>et al.</i> , 1993
• Lignin	-	-	-	-	-	-	-	-	Bryant <i>et al.</i> , 1992; Dikshit, 1989; Zarra, 1995
• Sulfirik asidli Lignin	-	-	-	-	-	-	-	1865	Srivastava <i>et al.</i> , 1994
	-	-	-	150	-	-	-	-	Masri <i>et al.</i> , 1974

* Formaldehit ile polimerleştirilmiş

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 ligno selülozdan meydana gelen mikro porozite üzerine piroliz etkisi değerlendirilmiştir (McKay and Roberts, 1982a,b,c). Gazete kağıdı, ceviz kabuğu, bilgisayar kağıdı gibi farklı atıkları içeren bu çalışmada selüloz ve ligno selüloz oranı açıklanmıştır (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 belirtmişlerdir. Chitosan chitinden kimyasal olarak üretilir. Bunun yanı sıra bazı mantar 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 chitinindeki serbest amino grupları nedeniyle metal adsorpsiyonunda 5-6 kat daha etkili olduğunu gösterdiler. Tablo3.2 '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 karşılaştırılmıştır (Masri *et al.*, 1974). Sonuçlar chitosanın sahip olduğu bağlama kapasitesinin krom haricindeki bir çok metal için 1 mmöl 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 3.2 'de de açıkça görülmektedir. Karita ve arkadaşları(1986) glutaraldehitli polimerleri gevşek bir biçimde birbirleriyle birleştirmeyi önerdiler. Bu birleştirme chitosanın adsorplama kapasitesini düşürmüştür, fakat kapasitedeki bu düşüş polimerlerin stabilitesini sağlamak için gerekli olabilir.

Tablo 3.2 Chitosan İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasiteleri

Materyal	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Kaynak
Chitin	-	-	-	100	-	Masri <i>et al.</i> , 1974
Chitosan	6.4-558	92	27.3	1123	796	Jha <i>et al.</i> , 1988; Masri <i>et al.</i> , 1974; McKay <i>et al.</i> , 1989; Udaybhaskar <i>et al.</i> , 1990
İstakoz kabuğundan üretilmiş chitosan	-	-	-	430	-	Peniche-Covas <i>et al.</i> , 1992
Toz çliifosan	420	-	-	-	-	Rorrer <i>et al.</i> , 1993
Boncuk chitosan	518	-	-	-	-	Rorrer <i>et al.</i> , 1993
N-alcineytlı chitosan boncukları	216	-	-	-	-	Hsien and Rorrer, 1995
N-alcineytlı karşılıklı bağlanmış chitosan boncukları	136	-	-	-	-	Hsien and Rorrer, 1995

Karşılıklı birleştirilmiş olan chitosan boncuklarının kullanışlılığı fark edilmiştir (Rorrer *et al.*, 1993). Manyetikliğe sahip ve glutaraldehitte birleştirilmiş olan chitosan boncukları, temizleme işlemi için kullanışlı sayılan manyetik bir elementle birleştirmişlerdir 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 kolaylığıdır.

Ayrıca asidik çözeltilerde çözülebilir olmasının yanında chitosanın diğer sınırlandırıcısı onun porsuz olmasıdır. Hsien ve Rorrer (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 çözünürlüğü karşı karşıya birleştirilmemiş toz veya boncuk halindeki chitosanın çözünürlüğünden daha düşük olduğu belirlendi. N-acylate

uygulaması, N-acylate uygulanmamış boncuklarının üzerine Cd^{2+} adsorpsiyon kapasitesini 169 mg/g 'dan 216 mg/g 'a yükseltmiştir. Bununla beraber; karşı karşıya birleştirilmiş ve N-acylate uygulanmış boncuklar ağırlıklarının %0.75 'i glutaraldehit şartında adsorpsiyon kapasitesini 136 mg Cd^{2+} /(g boncuk)'a indirmiştir.

Chitosan doğal halinde yüksek bir sorpsyon kabiliyetine sahip olmasına rağmen bu adsorpsiyon kapasitesi chitosan da bulunan organik asitler gibi farklı fonksiyonel grupları kullanmakla artırılabilir. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için chitosana aşılınmış 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 hücelere eşit ve büyük ölçüde biriktirirler. Bakterial hücre yüzeyleri hücrenin metal katyonlarına ilgisiz artıran hücre duvarı polimerlerindeki iyonize olmuş grupların varlığından dolayı anyoniktir. Büyük miktarlardaki atık mikrobial biyokütle sitrikasit bio sentezi ve penesilin 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. Litaratürdeki bazı bazı adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 3.3 'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Ölmüş Biyoküteller İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasiteleri

Materyal	Cd^{2+}	Cr^{6+}	Pb^{2+}	Kaynaklar
<i>Chlorella minutissima</i>	11.4	162.23	9.74	Roy <i>et al.</i> , 1993
<i>Penicillium chrysogenum</i>	-	-	116	Niu <i>et al.</i> ,1993
<i>Streptomyces griseus</i>	28	-	-	Matis and Zouboulis, 1994

Niu ve arkadaşları(1993) ölmüş *penicillium chrysogenum* biyo kütesini kullanarak 116 mg Pb^{2+} /g adsorplandığını ispatlamışlardır. *S. longwoodensis*, *Penisillium sp.*, *Bacillus mycoide* gibi diğer özel biyo kütlelerde çalışmalarda



kullanılmışlardır, bu *Penicillium* biyokütlesi kadar etkili değildir. Ray ve arkadaşları(1993), *Chlorella minutissima* ve yeşil alg biyo kütleleri vasıtasıyla ağır metal giderimini araştırmışlardır.

Deniz yosunu ve alginat: 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 kullanmışlardır. Yosun için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık olarak $67\text{mgCd}^{2+}/\text{g}$ yosun olduğunu görmüşlerdir. 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. Karşılıklı birleştirme gibi değişiklikler alglerin mekaniksel özelliklerini ve stabilitesini sağlamaktadır. Çeşitli tipte değişimlere uğratılmış *A. nodosum* türleri kadmiyum adsorpsiyonu için kullanılmıştır. 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 $215\text{mgCd}^{2+}/\text{g}$ yosun ve formaldehitte birleştirilmiş yosunda $149\text{mgCd}^{2+}/\text{g}$ yosun olarak bulundu. *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 algindir. Polysaklaridli bir biyo sorbent olan alginat alginlerden meydana gelir.

Ksantik asit: Sülfür taşıyan gruplar içeren adsorbentlerdendir. Ağır metallere büyük bir ilgi duyar ancak, daha hafif metallere daha az ilgi duymaktadır. Bazı sülfür taşıyan bileşikler sülfid, thiols, dithikarbamat, dithifosfat ve xanhate içerirler.

Ksantik asit'lerin hazırlanmaları kolay olduğu için bunlar çok önemlidir. Xanthate'lerin belirlenmiş adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 3.4 'de verilmiştir. Ksantik asit hidroksil içeren bir substrat ile karbon disüfide 'in reaksiyonundan oluşmaktadır. Ksantik asit ile ağır metal giderimi hidroksit çökmesine çok benzeyen bir iyon değiştirme reaksiyonu meydana gelmektedir. Bricka ve Hill sundukları bir raporda nişasta ve selüloz ksantik asit çamurlarının katılaşmasını açıklamışlardır. Xanthate çamurlarının üzerindeki metal yükleri Tablo 3.4 'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Ksantik Asit İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasiteleri

Materyal	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Kaynak
Selüloz ksantik asit	19.88	19.67	0.6367	-	Bricka and Hill, 1989
ISX	33.27	17.57	1.1487	-	Bricka and Hill, 1989
Ksantik asit uygulanmış testere tozu	21.4	-	30.1-40.1	31.1-41.1	Flynn <i>et al.</i> , 1980

Bir araştırmada Xanthate (ksantik asit)'li talaş tozlarının sorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır (Flynn *et al.*, 1980). Adsorpsiyon kapasiteleri partikel poroziteler ve partikel boyutlarından dolayı farklılıklar göstermiştir. Xanthate 'in kapasitesi, ayrışma ve sülfür içeren türlerin hava oksidasyonu sonucu 47 günlük bir zamanda %18 'e düşürmüştür. Xanthate ağır metaller için tamamen seçici olmasına rağmen, hafif metallerin yüksek konsantrasyonları ağır metal kapasitesini önemli ölçüde düşürmüştür. Test fırınındaki Cd için adsorpsiyon kapasitesi 15.7 mgCd/g arasında değişmiştir. Mn⁺², Co⁺², Ni⁺², Ag⁺², Zn⁺², Hg⁺² ve Pb⁺² için adsorpsiyon kapasiteleri 17-22.7 mg/l arasında değişmiştir.

Diğer bir literatürlerde özellikle nişasta ksantik asidini incelemişlerdir. Tare ile arkadaşları(1992) ve Jawed ile Tare(1991) çözünmüş(ssx) ve çözünmemiş(ısx) nişasta ksantik asitlerini karşılaştırdılar. Bu iki form mısır nişastasından üretilmesine rağmen, ekstra birleştirme adımı çözünmez olan ksantik asidi elde etmek için işleme sokulmuştur. Araştırmalar çözünmez ksantik asitin metal giderimi kapasitesi, operasyondaki kolaylık ve güvenilirlik gibi konularda çözünmüş ksantik asite oranla daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmiştir. Bununla beraber çözünmüş ksantik asit ekonomik açıdan daha ucuzdur. Otoriteler çökeltme için 90-110 saatlik bir zamana ihtiyaç duyulurken çözünmez ksantik asitin 7.61 \$/100gram gibi bir maliyetinin

olduğunu buna karşılık çözülebilen ksantik asitin 3-4 saatlik bir çökelme uygulaması ile maliyetinin 0.1 dolar/100 gram olduğunu saptadılar.

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 olmaktadır. Killerin $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaşan geniş yüzey alanıda 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 kation 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 kullanılmıştır (Viraraghavan and Kapoor, 1994). Bentonit fazla miktarda Montmorillonite içermesine karşın bileşimi farklılık göstermektedir. Kil için belirlenmiş kapasite örnekleri Tablo 3.5 'de verilmiştir. Sharma ve arkadaşları(1990) fırın deneylerinde diğer bir kil tipi olan kireçtaşı kullanmışlardır. Bu kil bir Langmuir adsorpsiyonu maksimum kapasitesini sergilenmiştir. Yapılan bir araştırmada, kireçtaşı ile uçucu kül 'ün eşit oranlardaki karışımında Cr(VI)'nın adsorpsiyonu araştırıldı (Panday *et al.*, 1984). Karışımın adsorpsiyon kapasitesini kireçtaşı ve uçucu küldeki oksitler belirlemişlerdir. Cr(VI), HCrO_4^- şekline adsorplendiği için, pozitif yüklerde metal iyonlarına ihtiyaç duyarlar. Adsorpsiyonun çoğu aleminyum oksit ve CaO 'ya adfedilir. Çünkü $\text{pH} > 2.5$, SiO_2 negatif yüke sahiptir. Anyonların giderimi düşük pH 'larda daha etkilidir.

Tablo 3.5. Çeşitli kömürler için belirlenmiş adsorpsiyon kapasiteleri

Materyal	Kaynak	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Pb^{2+}
Bentonite	Khan <i>et al.</i> ,1995; Cadena <i>et al.</i> , 1990	-	0.512-55	6
Ticari bentonit	Cadena <i>et al.</i> , 1990	-	-	58
Asit uygulanmış bentonit	Pradas <i>et al.</i> , 1994	4.11	-	-
Isı uygulanmış bentonit	Pradas <i>et al.</i> , 1994	16.50	-	-
Çin kömürü	Yadava <i>et al.</i> , 1991	-	-	0.289
Kireçtaşı	Yadava <i>et al.</i> , 1991	-	-	0.217
Kireçtaşı-uçucu kül karışımı	Panday <i>et al.</i> , 1984	-	0.271	-

Kilin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için kil değiştirilebilir. Bununla ilgili bir araştırmada, krom ve kurşun iyonunu adsorplamak için tetrametil amonyum (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 $55\text{mgCr}^{+6}/\text{g}$ adsorpsiyon kapasitesi sergiledi. Bentonit ise $58\text{mgPb}^{+2}/\text{g}$ ve $57\text{mgCr}^{+6}/\text{g}$ adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Daha az kompleks arıtım işlemleri sıcak ve asidik arıtmaları içerir. Bir çalışmada Bentonit uygulanan iki değişik arıtımı incelenmiştir (Paradas *et al.*, 1994). Sonuçlar sıcak işlemin Zn ve Cd için kapasiteyi artırdığını gösterirken asidik arıtımın kapasiteyi düşürdüğü görülmüştür.

Turba: Turba, farklı metaller için adsorplama kapasitesine sahip bolca bulunan ve ucuz olan bir maddedir. Turbanın belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 3.6 'da 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 katyon 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 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 'dan daha geniş bir yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe(%95) sahiptir (McLelland and Rock, 1988).

Tablo 3.6. Turba Yosunu İçin Belirlenmiş Adsorpsiyon Kapasiteleri

Material	Kaynak	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
İrlanda yosun turbası	Sharma and Foster, 1993,1995	-	-	119- 43.9	-	-
Değiştirilmiş turba	Kertman et al., 1993	-	76	-	-	230
Rantusuo turba	Tummavuori and Aho, 1980a,b	5.058	4.63	-	16.2	20.04
Yosun turbası	McLelland and Rock, 1988	5.8	29	-	-	40

Turbanın metal adsorpsiyonunu belirlemek için araştırmalar yapılmıştır. Bunlardan birinde oligotrofik ve ötrofik turba üzerine Cu'nun adsorpsiyonunun iyon değiştirme ve complexation olduğu gözlenmiştir (Chen *et al.*, 1990). İyon değiştirme ve kompleksleşme sorpsiyon yoğunluğu diğer şartlar kadar turbanın tipinede

bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda kompleks iyon değişiminden 10 kat daha verimlidir (Chen *et al.*, 1990). Kompleksleşme 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 araştırılmıştır (Kertman *et al.*, 1993). Yapısı değiştirilmiş turba 90-230 mg Pb²⁺/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 Zn²⁺/g, 114 mgCu²⁺/g, 76 mgCr⁶⁺/g, ve 132 mgNi²⁺/g gibi değişik kapasiteler sergilenmiştir. Diğer bir araştırmada asit uygulanmış turbanın Cd ve Cr için ham bahçe turbasından daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Viraraghavan and Rao, 1993). Turba'yı ağır metaller için ümit 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) . polietilen amin(PEI) 'li yün 330.97 mg Hg²⁺/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. Karşılıklı birleştirilmiş polyethylenimine (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 şeklinde üretilir. 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($r = 1000 \text{ nm}$), geniş porlar($r = 100 \text{ nm}$) 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 artırılabilir. Yüzey alanı artırılan 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 düşük maliyetli atık maddeler 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 kataliz veya CO_2 gibi bir oksidleyici ile yüksek sıcaklıkta oksijensiz ortamda aktivasyonla üretilmektedir. 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 $400\text{-}1600 \text{ m}^2/\text{g}$ oranında tipik bir yüzey alanına sahiptirler. Ticari karbonların başlıca üretim hammaddesi çam ağacı kabuğu ve maden kömürü olduğu halde; alternatif olarak son zamanlarda düşük maliyetli hammaddelerin alternatif olarak kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir. Literatürde yer alan bazı düşük maliyetli hammaddeler Tablo 3.7 'de verilmiştir. Aktif karbon temininin güç olduğu az gelişmiş ülkelerde su ve atık su arıtımında düşük maliyetli hammaddelerin kolay temini, kendi kaynaklarında ve bu maddelerin

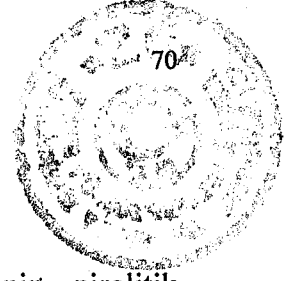
karbonlaştırılarak ülke ekonomilerine katkıta bulunmaları gerçektende büyük önem arz etmektedir (Khare *et al.*, 1988).

Tablo 3.7. Aktif Karbon Üretimi için Önerilen Düşük Maliyetli Hammaddeler (Pollards *et al.*, 1992)

• Pancar posası	• Deniz alg ve yosunları	• Şeker pancarı çamurları
• Kandil isi	• Kan	• Deri atıkları
• Çeşitli kemikler	• Lignin	• Fulleren toprağı
• Linyitler	• Tahıllar ve tahıl atıkları	• Melas
• Maden kömürleri	• Fındık ve ceviz vs. kabukları	• Petrol atıkları
• Kahve tohumları	• Pamuk tohum atıkları	• Mısır kocanları ve atıkları
• Petrol asid çamuru	• Turba	• Petro kok atıkları
• Distilasyon atıkları	• Potasyum ferrosiyamid atığı	• Balık kemikleri ve atıkları
• Kağıt üretim atıkları	• Pirinç kabukları	• Meyve kabukları ve çekirdekleri
• Kauçuk atıkları	• Kentsel atıklar	• Atık kağıtlar
• Hurma kocaı	• Hint keneviri atıkları	• Buğday samanı
• Hindistan cevizi lifleri	• Aycieğı tohumu atıkları	• Şeker ve gübre üretim atıkları

Böyle adsorbentler önemli ekonomik avantaja sahip ticari maddelerin yerine kullanılabilirler. Yapılan bir araştırmada aktif karbon için potansiyel düşük maliyetli atıklardan üretilen karbonlu maddenin seçimi sırasında aşağıdaki kriterlerin göz önünde bulundurulması gerektiğı belirtilmiştir (Pollard, 1990a; Bansal *et al.*, 1988).

- Hammaddenin depolanma ömrü,
- Hammaddenin kapladığı alan ve maliyeti,
- Hammaddenin pratik olarak kullanılabilirliği ve verimi,
- Hammaddenin minimum inorganik içeriğı
- Hammaddenin miktarı
- Hammaddenin karbon içeriğı
- Hammaddenin üretilen karbonun porozitesi ve yüzey alanı



3.8.3. Karbonizasyon ve aktivasyon

Karbonizasyon prosesi sırasında karbon içeren hammaddenin pirolitik ayrışmasıyla H, N, O ve S gibi karbon kabul etmeyen elementlerin bir çoğunda ayrılması birlikte olur. Düşük molaküler 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 (Smisek 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 doygunluk 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). Literatürde düşük maliyetli hammaddelerden veya atıkların karbonlaştırılma şartları Tablo 3.8 'de verilmiştir.

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 amorfların çıkarılmasıdır. Porozite, düzensiz haldeki karbonun ısı uygulanarak pişirilmesiyle artar (Rodriguez- Reinose ,1986).

Buhar, CO₂ 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).

Tablo 3.8. Literatürde Belirtilen Düşük Maliyetli Hammaddelerin Karbonlaştırma Şartları

Hammadde	Aktifleştirici	Aktifleştirme Şartları	Kaynak
Çam yaprakları	Fe(NO ₃) ₃ /CO ₂	850 °C, 1 saat- 825 °C, 1 saat	Alvim Ferraz, 1988
Çam yaprakları	P ₂ O ₅	350-500 °C	Bansal <i>et al.</i> , 1988
Çam yaprakları	KSCN	%35 v/v, 800 °C	Hassler, 1967
Hindistan cevizi kabukları	H ₃ PO ₄	450 °C	Laine <i>et al.</i> , 1989
Hindistan cevizi kabukları	ZnCl ₂ /N ₂ /CO ₂	800 °C	Hitchcock <i>et al.</i> , 1983
Hurma ağacı kabukları	H ₃ PO ₄ /H ₂ SO ₄	730 °C, 6 saat	Renourez and Avom. 1988
Cezayir kömürü	KOH/NaOH	930 °C	Ehrburger, 1986
Gübre çamuru	H ₂ O ₂ /H ₂ O(g), N ₂	H ₂ SO ₄	Srivastava <i>et al.</i> , 1987
Rafinasyon toprağı	H ₂ SO ₄	%10 (v/v), 350 oC	Korczak <i>et al.</i> , 1989
Odun ve Kömür	CaCl ₂ /MgCl ₂	400-600 °C	Hassler, 1967
Zeytin çekirdeğı	ZnCl ₂ /CO ₂	600 °C, 2-16 saat	Lopez-Gonzalez, 1980
Petrokok	KOH/H ₂ O	700-850 °C, 4 saat	Bansal <i>et al.</i> , 1988

Granüler 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. Aktivasyon prosesi iki ayrı safhadan ibarettir. İlk safha (karbonizasyon aşaması) 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.

Ucuz, etkili ve bolca bulunabilen maddeler, çözüldüden 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. Belirlenmiş en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 3.1'de verilmiştir. 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 Atıklardan Üretilen 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 koçanı, 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 edilmiştir (Rodriguez-Reinoso *et al.*, 1982; Rodriguez-Reinoso, 1986). Tipik bir üretim prosedüründe, zeytin çekirdeğine hacimce %10 'luk H_2SO_4 uygulanmıştır, 1 mm 'lik eleklerle elenmiş ve 1 saat süreyle N_2 ile karbonize edilmiştir. CO_2 gazifikasyonu $850\text{ }^{\circ}C$ 'de artan zaman aralıklarıyla karbonize işlemini takip etmiştir. Langmuir eşitliğinin uygulanması $90-1550\text{ m}^2/g$ gibi bir yüzey alanı sağlanmıştır.



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

Endüstriyel atıksulardan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} '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 koymuştur. Otoriteler bu adsorbentleri metal içeren atıksuların 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 uygulanmıştır (Linares- Solano *et al.*, 1984). Zeytin çekirdeği ve badem kabuğu 1123 °K 'de N_2 ile karbonize edildiler ve 1073 °K 'de CO_2 ile aktive edilmişlerdir. CO_2 aktivasyonundan önce 573 °K 'de hava uygulanan ve direk olarak CO_2 ile aktifleştirilen benzer maddelerle de karşılaştırıldılar.

Böylece bu iki maddeden 0.3-0.8 m^3/g hacimli ve 80-1300 m^2/g yüzey alanına sahip son derece iyi aktif karbon elde edildi. 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 edilmektedir (Bansal *et al.*, 1988). Hindistan cevizinin ticari kullanımının yanı sıra, gelişmiş ülkelerin bir çoğunda ucuz maliyetli hammadde olarak da işlenmektedir. Bir çalışmada, kırılmış olan hindistan cevizine 700 °C sıcaklıkta ZnCl_2 ilavesi sonucu oluşan kömüre 900 °C sıcaklıkta hava veya buhar ile aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Proses sonucu oluşan kömürün 800 m^2/g



yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir (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 fiziko kimyasal 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 bulunmuştur. Genel olarak metal içeren elektro kaplama v.b gibi tesislerden gelen bir çok endüstriyel atıksuda 6 değerlikli kroma, 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 verim sergilemiştir.

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

Bir başka çalışmada, kimyasal olarak aktifleştirilmiş olan hindistan cevizi karbonları, H_3PO_4 ilavesini takiben $450^\circ C$ 'de karbonizasyonu ve aktivasyonu tek adımda gerçekleştiren bir işlem ile üretilmiştir (Laine *et al.*, 1989). Bu karbonların BET izotermi kullanılarak $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip oldukları belirlenmiştir. Başka bir araştırmada, $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş olan hindistan cevizi lifinin çözelti fazı adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir (Hitchcock *et al.*, 1983). Bu aktif karbon lifleri üzerine yapılan başka bir uygulamada, lifli adsorbent türünün $800^\circ C$ 'de N_2 ile karbonizasyonunu takip eden CO_2 aktivasyonu ile üretildiler ve üretilmiş aktif karbonlar Langmuir davranışı sergilemişlerdir. Ayrıca giderilmesi istenen maddelerden çoğu için ve 4-nitrofenol için etkili bir adsorpsiyon gerçekleştirmiştir (Hitchcock *et al.*, 1983).



Pirinç Kabuğu atıkları: Pirinç kabuğu gelişmekte olan ülkelerin birçoğunda bir tarımsal yan üründür. Bu yüzden, pirinç kabuğu karbonu(PHC) üretimi 1940'ların beri araştırılmaktadır (Tanin and Gürgey, 1987). Günümüzde en çok ilgi çeken nokta düşük maliyetli adsorbentlerin su arıtım özelliklerinin yanı sıra onların tekrar kullanılabilirliğidir (Tanin and Gürgey, 1987; Srinivasan, Balasubramanian and Ramakrishna, 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 uygulanmıştır (Tanin and Gürgey, 1987). Karbonun, nitrojen BET analizleri sonucu $482-788m^2/g$ yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich modeline uyarlanmıştır.

Pirinç kabuğu karbon adsorpsiyonu üzerine yapılan bir çalışmada endüstriyel atıksulardan Cr(VI) 'nın giderimi için üretilmiş karbonlar kullanılmıştır (Srinivasan, Balasubramanian and Ramakrishna, 1988). Sülfirik asitle yıkanmış pirinç kabukları $800-850\text{ }^{\circ}C$ 'de 30 dakikalık bir uygulama ile aktifleştirildi ve adsorpsiyon çalışmalarından önce 20-50(ASTM) boyutlarına elenmiştir. Denge deneyi sonuçları ticari aktif karbonla karşılaştırılmıştır. Toplam giderim için %88 ve Cr(VI) giderimi için %99 verim sergileyen pirinç kabuğu karbonu ticari karbona göre daha etkili olduğu gözlenmiş ve araştırmacılar tarafında pirinç kabuğu karbonu önerilmiştir. Kolon çalışmaları sırasıyla pirinç kabuğu karbonu için 8.90 mg/g ve ticari karbon için 6.30 mg/g 'lık Cr(VI) adsorplama kapasitesi sergilemiştir. Hindistan cevizi kabuğuna karbonuna gelince, adsorpsiyon mekanizmasının fiziko kimyasal bir birleşim ve karbon yüzeyinde Cr^{6+} 'yı Cr^{3+} 'e indirgeyen bir indirgenme prosesi olduğuna inanılmıştır. Bir araştırmada $ZnCl_2$ ve ve buharla aktif pirinç kabuğu karbonu hazırlandı(Youseff *et al.*, 1990). Kimyasal olarak aktifleştirilmiş maddeler girişte $ZnCl_2$ ilavesine bağlı olarak 0.24-0.72 mmol/g metilen mavi adsorpsiyon kapasitesi sergilediler. Buna ek olarak $900\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta ve % 12-43 'ünün buharla yakılmasıyla üretilen aktif karbonlar istenmeyen boyalarda 0.05-0.28 mmol/g kapasite gösterdiler.

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^{2+} kapasiteleri açıklanmıştır

(Bhattacharya and Venkobachar, 1984). Pirinç kabuğu karbonu 550 °C'de karbonizasyon ve bu işlemi takiben 700 °C'de 100 dakikalık bir uygulama ile buhar aktivasyonu ile üretilmiştir. Aktif pirinç kabuğu karbonu, bir ticari su arıtım karbonu olan Filtrasorb-400 'ün %25.40 'lık 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 yüksektir. Ham adsorbentlerle ilgili bir başka çalışmada, uygulama sırasında Cd^{2+} 'nin %62 'sini gideren işlenmemiş pirinç kabuğu çalışma konusudur (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 boyutuydu. Turba yosunu 2 saatlik bir uygulamadan sonra 50ppm konsantrasyonundaki çözeltinin %95'ini gidererek çok iyi bir adsorpsiyon kapasitesi sergiledi. Bunu %90 ile pirinç kabuğu karbonu ve %87 giderme oranı ile ticari aktif karbon izlenmiştir.

Çeşitli odun türlerinden elde edilen aktif karbonlar: Çeşitli odun selülozu atıklarıyla meyve çekirdeklerinin birlikte kullanımında su arıtımı için yapılan çalışmaların konusudur. Yapılan bir çalışmada, Kamerun'daki bir hurma yağı endüstrisi yan ürünü olan hurma ağacı koçanından aktif karbon üretildi (Renouprez and Avom, 1988). Proses, 1200 °C 'de hava, aynı sıcaklıkta vakum ve yine aynı sıcaklıkta H_3PO_4 veya H_2SO_4 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 kullanıldı (Likewise- Chughtai *et al.*, 1987). Sonraki adımda H_2SO_4 ilave edilmiş ve oluşan madde havasız bir ortamda 400-750 °C'de proliz edilmiştir. 5 N $ZnCl_2$ 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 periyodları ve 1043 °K' de uygulanan CO_2 gazifikasyon işlemi, meso ve makroporlu ürünleri sağlayan başlangıçtaki kömürde, mikroporlar açarak iyi bir verim sağlamıştır. Bu ürün sulu

fazdan 4-nitrofenolün büyük bir kısmını adsorpladı ve yüzey alanında 469-854 m²/g 'dı (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).

Bir başka çalışmada, belli bir oranda demirhindi kuruyemiş karbonları kimyasal olarak hazırlandı ve onların fenol adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir (Srivasan *et al.*, 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 edilmiştir. 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 sahiptir.

Karışık odun-reçine adsorbentler: Karbonlu atıklar ve polimer reçine kombinasyonu aktivasyon işlemi için karbonize edilmiş belirli karbon kömürlerine ve kabul edilen hammaddelere göre daha avantajlıdır. Son yapılan çalışmalarda pamuk tohumu ve zeytin çekirdeği ¼ oranında karıştırılmış formaldehit reçine aktivasyonu ile üretilmiş karbonlar kontrol edilmiştir (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 nitro fenol 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 bulunurlar. Ayrıca farklı şekillerde elde edilmesi mümkün olan granül malzemenin formasyonunu belirlerler. Granül aktif karbon, kolay elde edilebilirliği ve sürtünmeyle meydana gelen aşınmayakarşı gösterdiği direnç nedeniyle bir çok atıksu arıtım uygulamalarında tercih edilir.

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Materyal

Nikel iyonu içeren çözeltilerden nikelin adsorpsiyonunda Ticari granül aktif karbonun (TGAC) yanı sıra; Ülkemizde üretilen önemli ihracat ürünlerimizden olan fındık kabuklarından (FGAC) ve kayısı çekirdeklerinden (KGAC) dehidrasyon-karbonizasyon yöntemiyle üretilen granül aktif karbonlar kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbentlerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Kullanılan Ticari Granül Aktif Karbonun (TGAC)

Özellikleri

Çalışmalarda kullanılan ticari granül aktif karbon TOPAZ DIŞ TİCARET A.Ş. 'den temin edilmiştir. Bu karbonlar; Srilanka-Nattandiya'da bulunan tesislerde hindistan cevizi kabuklarından PRİME CARBONS LANKA(PVT) LİMİTED tarafından üretilmektedir. Bu ticari aktif karbonların üretimi, buhar aktifleştirme yöntemi ile yapılmaktadır. Üretimde kullanılan hindistan cevizi kabukları, meyvaların etli ve lifli kısımlarından mekanik olarak ayrılmaktadır. Son derecede sert olan bu kabuklar pit denilen üstü açık kuyularda yanıcı bir madde ile doldurulup 500-600 °C sıcaklıklar arasında 24 saat boyunca yakılma işlemine tabi tutularak, karbonlaşma sonunda ağırlıklarından %60-75 kaybedmektedirler. Aktif karbonların üretildiği fırınlara bir uçtan hammadde girişi ve diğer taraftan ise 800-1100 °C arasında sıcak buhar girişi söz konusu olup, belli bir sürede aktifleştirme işlemiyle aktif karbon üretilmektedir. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar özel bir yürüyen merdiven vasıtasıyla bir kuleye çıkarılarak bir elek üzerine dökülmektedir. Bu elek devamlı ileri geri hareket ederek, iyi yanmamış kabukları ve kumları iki yana dökülmektedir. Daha sonra, ikinci bir elek üzerine gelen karbonlaşan hammadde boyutlarına ayrılarak ambalajlanmaktadır. Granül hindistan cevizinin aktive edilmeden önce yüzey alanı $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ iken, aktive edildikten sonra ise yüzey alanı $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Hindistan cevizinin diğer kömürleştirilen maddelerden farkı daha büyük gözenek genişliğine sahip olmasıdır. Karbonlaştırılmış hindistancevizi kabuğu

%70-75 sabit karbon içermektedir. Kullanılan Ticari Karbonun özellikleri Tablo 4.1 'de verilmiştir(Topaz Dış Ticaret A.Ş.,).

Tablo 4.1 Kullanılan Ticari Aktif Karbon(TGAC) 'nın Tipik Özellikleri

Parametreler	Birim	Değeri	Metod
Sertlik	%	99	ASTM D 3802
Yoğunluk	g cm ⁻³	0.50	ASTM D 2854
pH sıvı özü	-	9-10	ASTM D 3838
Yanma derecesi	Kalori	350	ASTM D 3466
Kül	%	% 2 maximum	ASTM D 2866
İodin değeri	mg g ⁻¹	900 minimum	AWWA B 604
İç yüzey	m ² g ⁻¹	900-1050	BET N ₂
Gözenek hacmi	cm ³ g ⁻¹	0.90	-
Yarı klor arıtma değeri	cm ³	6.50	-
Gözenek büyüklüğü	cm ²	-	-
Hacim yoğunluğu	g cm ⁻³	0.54-0.57	-

4.1.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Fındık

Kabukları ve Kayısı Çekirdeklerinin Özellikleri

Ülkemiz dünya fındık ihtiyacının% 70 'ini karşılamaktadır. Türkiye'de fındık en çok 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 kabukdan oluşmaktadır.

Tablo 4.2. 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 ($C_5H_4O_2$) 'dir. Ayrıca yapı malzemesi olarak da kullanılabilir. Ancak ülkemizde miktar olarak çok fazla bulunmasına ve ekonomik açıdan değerlendirilmesi için en uygun yol aktif karbon üretilmesi olmalıdır. Endüstriyel değerde olan fındık kabuklarının ısınma amacıyla yakılması yerine, aktif karbon üretimi için optimum üretim koşulları araştırılmalıdır. Aktif karbonu kullandıkta 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 4.3 'de verilmiştir (Aşık vd., 1977):

Tablo 4.3 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

Ülkemiz dünya kayısı ihtiyacının belirli bir kısmını karşılamaktadır. Türkiye'de kayısı en çok Doğu Anadolu Bölgesi 'nin güney-batısında üretilmektedir. Bundan başka, diğer bazı yörelerde değişik cins ve miktarlarda olmak üzere kayısı yetiştirilmektedir. Kayısının *Hacıhaliloğlu, Hasan Bey, Kaba Aşı* diye adlandırılan cinsleri değerlidir. Türkiye'nin tarım ve özellikle dış ticaretinde önemli bir yeri olan kayısı ürününün çekirdeğinin içinde bulunan ve bir çerez ürünü olarak kullanılan etli kısmının yanı sıra çekirdek kabuklarının üretildiği bölgede yakılarak veya azda olsa

mobilya işlemlerinde tüketilmektedir. 20.708 ton yıl⁻¹ 'lık bir potansiyeli olan kayısı çekirdek kabuklarının yakılması, ekonomik açıdan büyük bir kayıptır. Kayısı çekirdeği 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 kayısı çekirdeği kabuklarının ısınma amacıyla yakılması yerine, aktif karbon üretimi için optimum üretim koşulları araştırılmalıdır. Aktif karbonu kullandıkta sonra rejenere edilebilmesi atıksuların arıtılması işlemlerinde ekonomik açıdan çok önemlidir. Bu çalışmada; Malatya İli Doğanşehir İlçesinden temin edilen kayısı çekirdeği kabuklarından aktif karbon üretilmiştir. Kayısı üretimini yıllara göre dağılımı Tablo 4.4 'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Malatya İline Ait Kayısı Üretim Değerleri

Yıllar	Yaş üretim(ton)	Kuru üretim(ton)	İhraç edilen miktar(kg)	İhraçatın getirisi(\$)
1995	132 201	30 652	52 778 831	100 074 244
1996	83 847	18 343	43 370 000	106 784 816
1997	144 297	34 599	45 544 838	122 235 690
1998	296 989	73 510	50 655 724	119 821 425
1999	165 664	39 879	57 039 784	128 423 842

4.1.3. Adsorpsiyonda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

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

4.1.3.1. Granül Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Çözeltiler

Sodyum karbonat çözeltisi: Fındık kabukları ve kayısı çekirdeklerinden dehidrasyon karbonizasyon işlemleri sonucu üretilen aktif karbonun nötralizasyonunda % 1 'lik NaCO₃ (Carlo Erba, Pure) çözeltisi kullanılmıştır.

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



4.1.3.2. Diğer İşlemlerde Kullanılan Çözeltiler

Stok nikel çözeltisi: Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan nikel çözeltileri $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Merck) tuzundan hazırlanmıştır.

Standart Nikel Çözeltisi: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) nikel analizinde sertifikalı 1000 mg Ni^{2+}/l çözeltisi kullanıldı (J.T. Baker, %99.999; Lot-number: IE-0182A; Ürün: 6936; %2 HNO_3 + $Ni(NO_3)_2$ çözeltisinden oluşmaktadır).

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 $K_2Cr_2O_7$ (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 kabukları ve kayısı çekirdeklerinden

dehidrasyon-karbonizasyon metodu kullanılarak granül aktif karbon üretilmiş olup, üretimde aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- Fındık kabukları ve kayısı çekirdekleri iyice kırıldı ve 0.80-1.80 mm (ASTM) arasında farklı tane boyutlarına göre ayrıldı.
- Tane boylarına ayrılan kabuk ve çekirdekler 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 işleminden sonra saf su ile bir iki kez yıkanarak, petri kutularına alındı 24 saat süre ile 105 °C sıcaklıkta kurutuldu.
- Kurutulan aktif karbonlar 0.80-1.0 mm, 1.0-1.20 mm, 1.20-1.40 mm ve 1.40-1.60 mm tane boyutlarında fraksiyonlara ayrılarak nikel adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

4.2.2. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

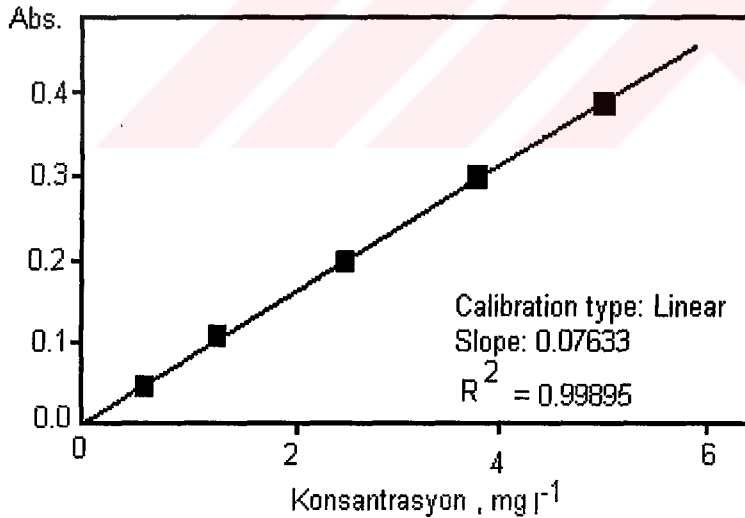
Adsorpsiyon deneyleri 250 ml 'lik cam erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Nikel içeren çözeltilerden 100 ml alınarak farklı deneysel şartlarda adsorpsiyon üzerine etki eden parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık ve çalkalama hız kontrollü GFL 1086 tipi çalkalayıcı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra filtre kağıtından süzülen veya dekande edilen numuneler Grafit Fırın

Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS 6000 model, Perkin Elmer) 'sı yardımıyla analiz edilmiştir.



4.2.3. Çözeltilerde Nikel Analizi

Adsorpsiyon deneylerinde yapılan her deney için alınan numunelerde nikel konsantrasyonu, Grafit Fırın (THGA: Graphite Furnace Transverse Heated Graphite Atomizer) Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) kullanılarak yapılmıştır. Sertifikalı 1000 mg Ni^{2+}/l çözeltisinden 5 mg Ni^{2+}/l 'lik çözelti hazırlanmış olup, bu çözelti kullanılarak cihaz tarafından standart nikel çözeltileri hazırlanmış ve absorbans değerleri okunmuştur. Dalga Boyu(λ) = 294.4 nm 'de Hollow Katod Nikel Lambası ile 0.5, 1.25, 3.75 ve 5 mg Ni^{2+}/l 'lik standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri okunarak çizilen lineer doğru kullanılarak bilinmeyen numunelerdeki nikel konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bu standart doğru Şekil 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Nikel Konsantrasyonu-Absorbans İlişkisini Gösteren Standart Doğru

4.2.4. Deneysel Sonuçların Analizi

Elde edilen deneysel verilerin analizinde Origin (Version 6.0) ve İstatistica (Version 6) bilgisayar programları kullanılmıştır. Bu programlar ile izoterm

verilerinin lineer regreasyonları yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin lineer analizde kullanılan genel ve düzenlenmiş izoterm eşitlikleri Tablo 4.5'de özet halinde verilmiştir.



Tablo 4.5. 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



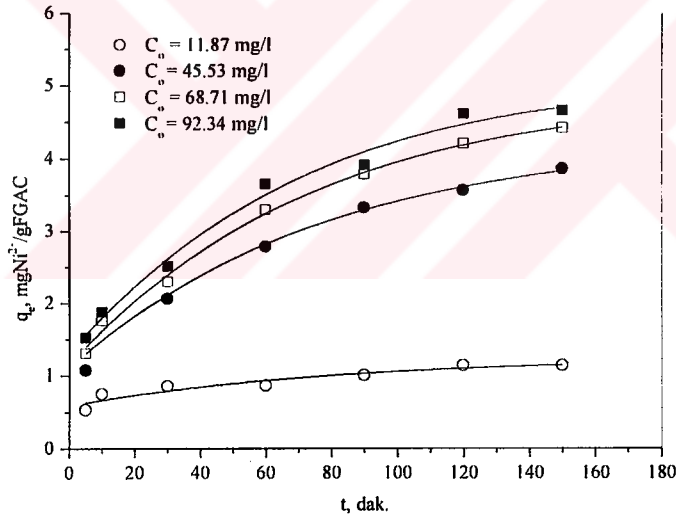
5.1. Nikel İyonun Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

Düşük maliyetli tarımsal atıklar olan fındık kabukları ve kayısı çeirdeklerinden üretilen aktif karbon ve ticari aktif karbon(TGAC) üzerine sulu çözeltilerden başlangıç nikel konsantrasyonu(C_0) bağlı olarak nikel iyonu giderimi üzerine temas süresinin etkisi incelenmiştir. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu 11.87, 45.53, 68.71 ve 92.335 $\text{mgNi}^{+2}/\text{l}$ olarak seçilmiştir. Herbir başlangıç nikel iyonu konsantrasyonunda temas süresine bağlı olarak adsorplanan q_e ($\text{mgNi}^{2+}/\text{g}$ karbon) değerleri ve yüzde giderim verimleri hesaplanmıştır.

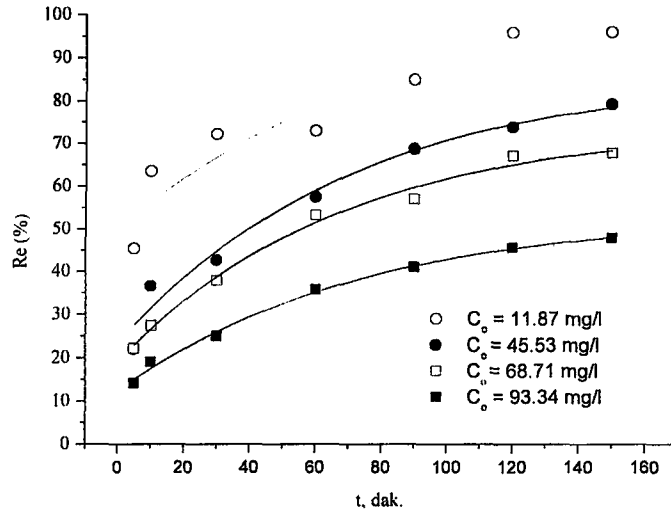
Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 'de FGAC için nikel iyonu adsorpsiyonu ve %Re görülmektedir. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak birim adsorbent başına adsorplanan nikel iyonu artmakta olup; $C_0 = 11.87, 45.53, 68.71$ ve $92.335 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$ konsantrasyonları için 150 dakikalık temas süresinde q_e değerleri sırasıyla; 1.139, 3,865, 4,417, 4.62 mg/gFGAC görülmüştür. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak ise yüzde giderilen veya adsorplanan yüzde nikel iyonunun(Re) arttığı; $C_0 = 11.87, 45.53, 68.71$ ve $92.335 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$ konsantrasyonları için 150 dakikalık temas süresinde sonunda sırasıyla; 95.99, 79.16, 67.67, 47.83 gerçekleşmiştir.

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4 'de KGAC için nikel iyonu adsorpsiyonu ve %Re görülmektedir. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak birim adsorbent başına adsorplanan nikel iyonu artmakta olup; $C_0 = 11.87, 45.53, 68.71$ ve $92.335 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$ konsantrasyonları için 150 dakikalık temas süresinde q_e değerleri sırasıyla; 1.136, 4.47, 4.59, 5.28 mg/gKGAC görülmüştür. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak ise yüzde giderilen veya adsorplanan yüzde nikel iyonunun(Re) arttığı; $C_0 = 11.87, 45.53, 68.71$ ve $92.335 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$ konsantrasyonları için 150 dakikalık temas süresinde sonunda sırasıyla; 95.77, 92.31, 71.39, 57.28 gerçekleşmiştir.

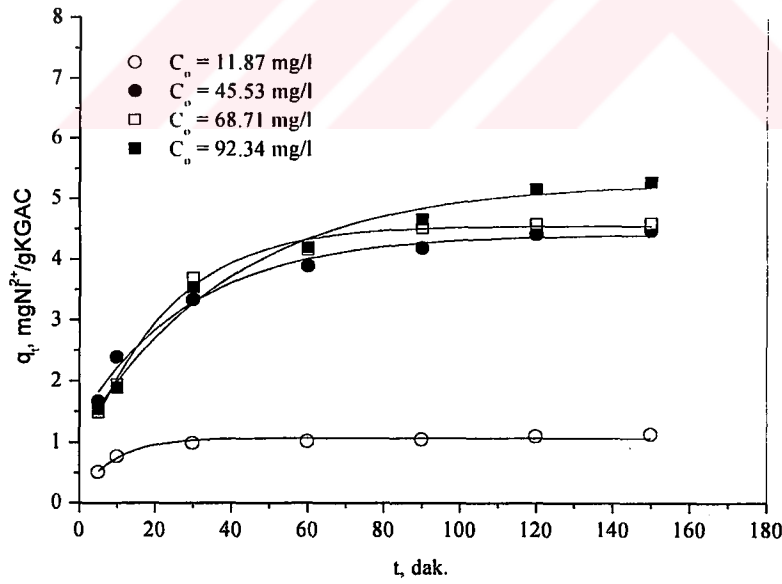
Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 'de TGAC için nikel iyonu adsorpsiyonu ve %Re görülmektedir. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak birim adsorbent başına adsorplanan nikel iyonu artmakta olup; $C_0 = 11.87, 45.53, 68.71$ ve $92.335 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$ konsantrasyonları için 150 dakikalık temas süresinde q_e değerleri sırasıyla; 0.7, 2.4, 2.59, 2.62 mg/gKGAC görülmüştür. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu arttıkça temas süresi artışına bağlı olarak ise yüzde giderilen veya adsorplanan yüzde nikel iyonunun(Re) arttığı; $C_0 = 11.87, 45.53, 68.71$ ve $92.335 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$ konsantrasyonları için 150 dakikalık temas süresinde sonunda sırasıyla; 97.77, 80.83, 51.37, 38.71 gerçekleşmiştir.



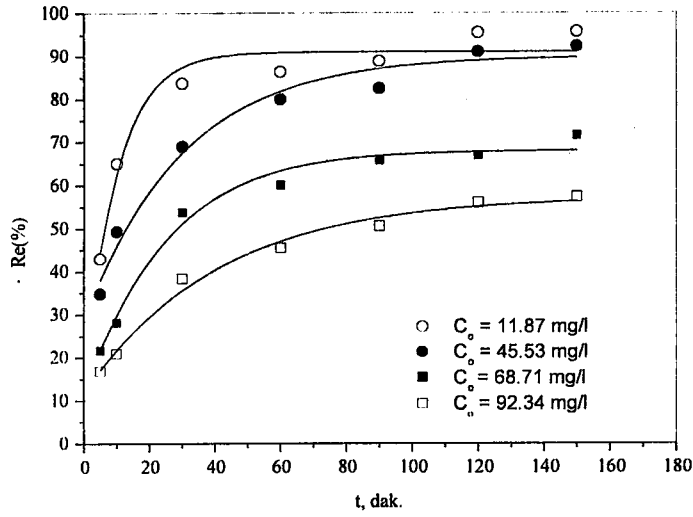
Şekil 5.1. Fındık Granül Aktif Karbon ile Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi (25 °C, pH= 6.20 ve $\omega = 150 \text{ rpm}$ $d_{FGAC}=1.2-1.4\text{mm}$)



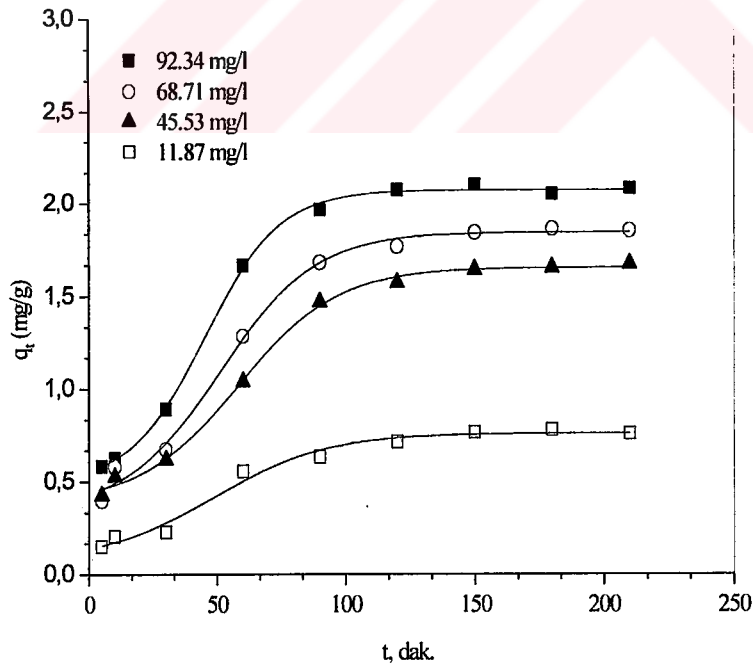
Şekil 5.2. FGAC ile Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi (%) (25 °C, pH= 6.20 ve $\omega = 150$ rpm $d_{FGAC}=1.2-1.4$ mm).



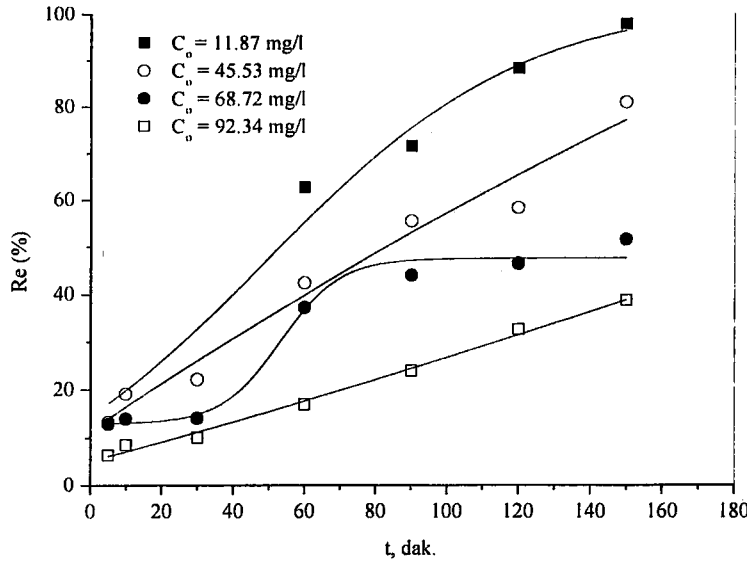
Şekil 5.3. KGAC ile Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi (25 °C, pH= 6.20 ve $\omega = 150$ rpm $d_{KGAC}=1.2-1.4$ mm)



Şekil 5.4. KGAC ile Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi.(%) (25 °C, pH= 6.20 ve $\omega = 150$ rpm $d_{KGAC}=1.2-1.4$ mm)



Şekil 5.5. Ticari Granül Aktif Karbon ile Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisi. (25 °C, pH= 6.20 ve $\omega = 150$ rpm $d_{TGAC}=0.8-1.6$ mm)



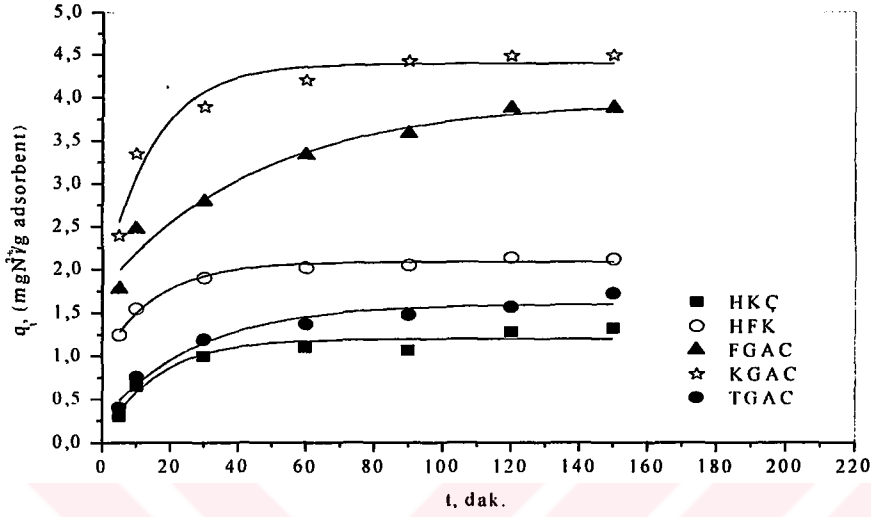
Şekil 5.6. Ticari Granül Aktif Karbon ile Nikel İyonlarının Giderimi Üzerine Başlangıç Nikel İyonu Konsantrasyonunun Etkisinin yüzde gösterimi(%).(25 °C, pH= 6.20 ve $\omega = 150$ rpm $d_{TGAC}=0.8-1.6$ mm)

Bu şekillerden de görüldüğü gibi her bir başlangıç nikel konsantrasyonunda çözeltideki nikel iyonları ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon çok hızlı olduğu ve sistemin yaklaşık 120 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Deneyin başlangıcından itibaren 120 dakikanın sonuna kadar denge konsantrasyon değerinin değişmeden aynı noktada kaldığı görülmüştür. Başlangıç nikel konsantrasyonu arttıkça; FGAC, KGAC ve TGAC için temas süresi artışına bağlı olarak giderilen yüzde nikel miktarı azalmakta, diğer bir ifade ile q_t artmaktadır. Bu verilerden Kayısı, Fındık ve Ticari granül aktif karbon ile nikel iyonları arasındaki adsorpsiyonun deneylerde kullanılan zaman aralığında geri dönüşümsüz olduğu ifade edilebilir.

5.2. Kullanılan Adsorbentlerin Maksimum Nikel İyonu Adsorpsiyon Kapasitesi ve Karşılaştırılması

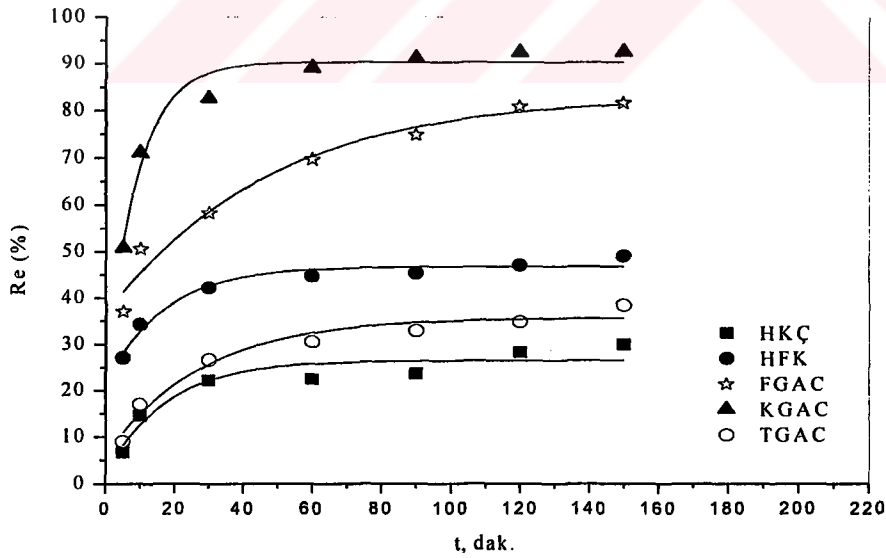
Başlangıç nikel konsantrasyonu(C_0) 44.71 mg.l⁻¹'de; HKÇ, HFK ve üretilmiş olan FGAC, KGAC ile TGAC 'nın temas süresine göre adsorplanan nikel

konsantrasyonu 180 dakikalık temas süresi sonunda adsorplanan maksimum nikel konsantrasyonunda kullanılan adsorbentlerin karşılaştırılması ise Şekil 5.8 ve 5.9 'da verilmiştir.

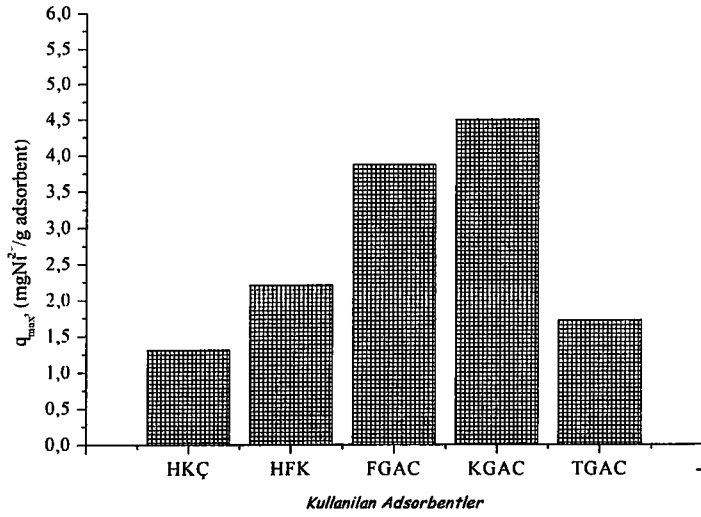


Şekil 5.7. HFK, HKÇ, FGAC, KGAC ve TGAC ile Nikel İyonlarının Giderimi

Üzerine Temas Süresinin Etkisi ($C_0 = 48.525 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$, $d_{\text{TGAC}} = 0.80\text{-}1.60 \text{ mm}$, $d = 1.20\text{-}1.40 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\omega = 150\text{rpm}$)



Şekil 5.8. Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Temas Süresinin Etkisi ($C_0 = 48.525 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$, $d_{\text{TGAC}} = 0.80\text{-}1.60 \text{ mm}$, $d = 1.20\text{-}1.40 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\omega = 150\text{rpm}$)



Şekil 5.9. HFK, HKÇ, FGAC, KGAC ve TGAC ile Nikel İyonlarının Giderimi

Üzerine Temas Süresi Etkisi ($C_0 = 48.525 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$, $d_{\text{TGAC}} = 0.80\text{-}1.60 \text{ mm}$, $d = 1.20\text{-}1.40 \text{ mm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 150\text{rpm}$, $t = 180 \text{ dak.}$)

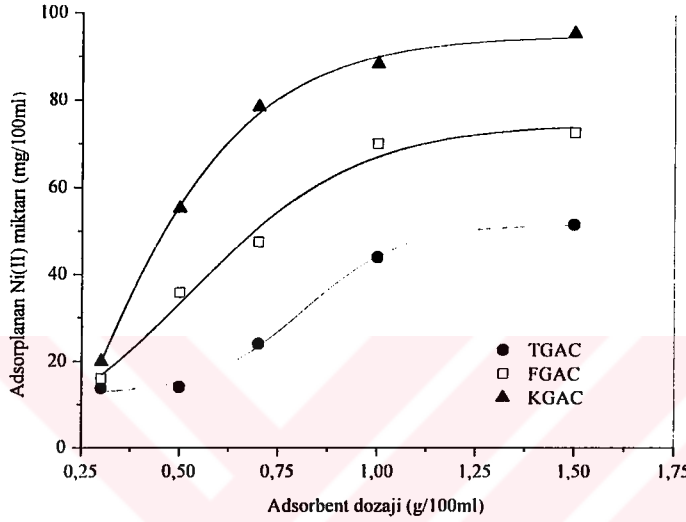
Nikel adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9 'da verilmiştir. Kullanılan ham adsorbenler ve üretilen aktif karbonlar ile ticari aktif karbonun zaman ilerledikçe adsorplanan nikel miktarının veya yüzdesinin arttığı görülmüştür. Ham adsorbentlerin 180 dakikalık zaman sonunda; $1.315 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$ HKÇ(% 29.2), $2.2115 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$ HFK(% 49.117) olduğu belirlenmiş olup, diğer taraftan $1.72 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$ TGAC(% 38.47), $3.872 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$ FGAC(% 79.5) ve $4.485 \text{ mgNi}^{2+}/\text{g}$ KGAC(% 92.44) olduğu saptanmıştır. Üretilmiş olan KGAC 'nın HKÇ 'den yaklaşık 3.5 kat, FGAC 'nın HFK 'den 1.60 kat kullanılan TGAC 'nin ise yaklaşık ham adsorbentler kadar nikel adsorpladığı ifade edilebilir. FGAC ve KGAC 'nin ise TGAC ile karşılaştırılmasından; FGAC 'nin TGAC 'den yaklaşık 1.50 kat, KGAC 'nın ise TGAC 'den yaklaşık 2.60 kat daha fazla nikel adsorpladığı sonucuna varılmıştır.

5.3' Nikel İyonu Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının

Etkisi

Kesikli olarak yürütülen deneylerde 100 ml ' lik nikel çözeltisi 250 ml 'lik 8 adet şilifli erlenlere alınarak, her bir erlene ayrı ayrı $0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5$ 'er gram TGAC, FGAC ve KGAC ilave edilmiştir. Sıcaklık $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.20$ ve $\omega = 150 \text{ rpm}$

olarak alınmıştır. Deneyler $44.71 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$ ' lik başlangıç nikel konsantrasyonunda yürütülmüştür. 120 dakikalık deney süresi sonunda alınan erlenlerdeki numunelerde Bölüm 4 'de açıklanan metoda göre nikel analizi yapılmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle birim aktif karbon ağırlığı başına giderim yüzdeleri(%) Şekil 5.10 'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Nikel Adsorpsiyonu Giderimi Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi ($C_0 = 44.71 \text{ mgNi}^{+2}/\text{l}$, $\text{pH} = 6.20$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\omega = 150 \text{ rpm}$, $t = 120 \text{ dak}$, $d = 1.20-1.40 \text{ mm}$ (FGAC ve KGAC), $d = 0.80-1.60 \text{ mm}$ TGAC)

Aktif karbon veya adsorbent miktarının artması ile nikel giderim miktarı ve verim yüzdesinin arttığı görülmüştür. Kullanılan adsorbentlerin türüne göre en iyi nikel giderim miktarı veya verimi sırasıyla KGAC, FGAC ve TGAC olduğu şekillerden görülmektedir. Nikel giderimi; $19.64 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$ TGAC (% 43.93), $33.51 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$ FGAC(%70) ve $42.185 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$ KGAC(% 88.21) olarak gerçekleşmiştir. Nikeli en iyi adsorplayan aktif karbon üretmiş olduğumuz KGAC olmuştur.

5.4. Nikel Adsorpsiyon Kinetikleri

Nikel adsorpsiyon kinetikleri üretilen her bir aktif karbon ve ticari aktif karbon için incelenmiştir. Bu çalışmalarımızda yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden Lagergren amprik kinetik model, Elovich kinetik model ve yalancı ikinci mertebe kinetik model eşitliklerine göre analiz edilmiştir (Bölüm 3).

Nikel adsorpsiyon kinetiği üzerine;, karıştırma hızı(ω), başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu(C_0) ve aktif karbon partikül boyutunun(d) etkisi incelenmiş olup, yukarıda açıklanan her bir kinetik modele göre analiz edilmiştir.

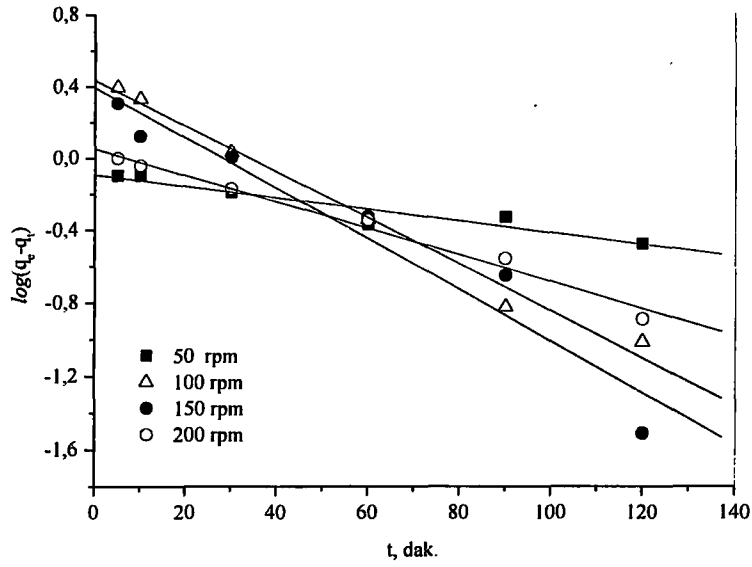
5.4.1. Nikel Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Çalkalama

Hızının Etkisi

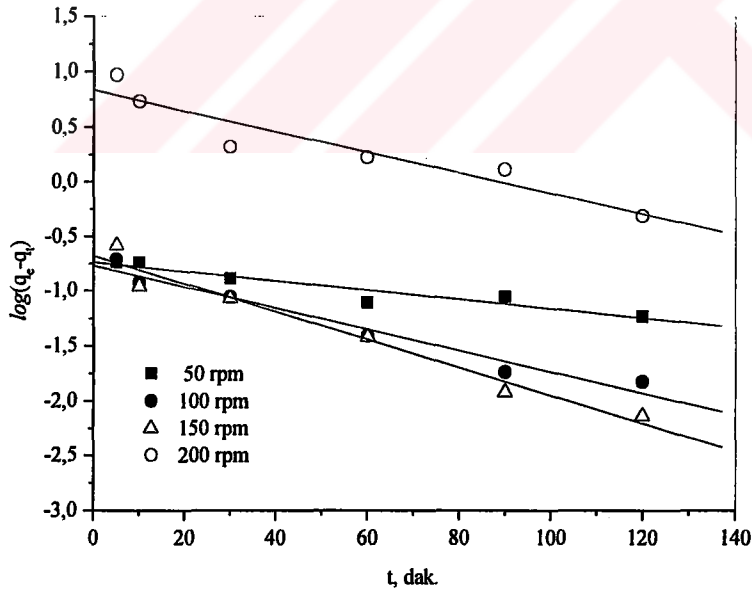
Çalkalama hızının nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi deneyleri; $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.20$, $C_0 = 45.54 \text{ mgNi}^{2+}/\text{l}$, karbon partikül boyutu(FGAC ve KGAC için: 1.20-1.40; TGAC için ise 0.80-1.60 mm) 'da gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bu kinetik veriler Bölüm3 'de ifade edilen kinetik modellere göre analiz edilmiştir. FGAC ve KGAC ve TGAC için Lagergren kinetik modeline analizi sırasıyla Şekil 5.11a, 5.11b ve 5.11c 'de verilmiştir. Yalancı ikinci mertebeden kinetik modele göre FGAC ve KGAC analizi ise Şekil 5.12a ve 5.12b 'de gösterilmiştir. Elovich kinetik model için Şekil 5.13a, 5.13b ve 5.13c 'de verilmiştir. Kinetik model sonuçları ise sırasıyla Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3 de verilmiştir.

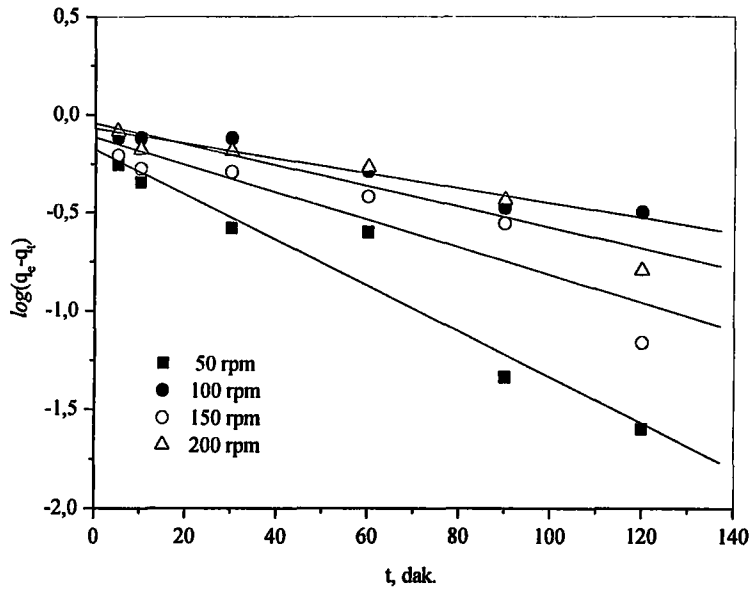
FGAC için farklı çalkalama hızlarında yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin modele uygunluğu Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliklerine göre değerlendirildiğinde; her bir kinetik model için oldukça yüksek regrasyon katsayıları(r^2) elde edilmiştir. r^2 'ler değerlendirildiğinde deneysel verilerin en iyi Lagergren kinetik modeline uyduğunu söylenebilir. Ayrıca karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon hız sabiti K_{ad} 'nin 'de arttığı görülmüştür.



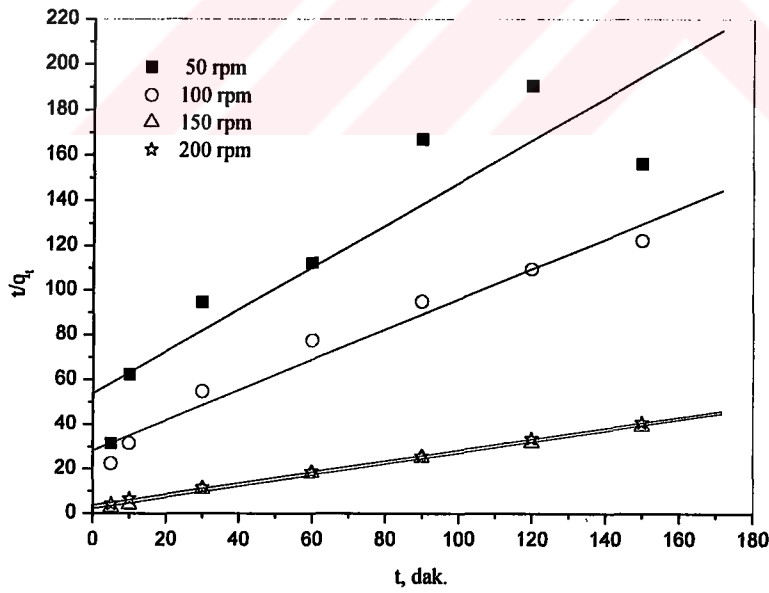
Şekil 5.11a. FGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



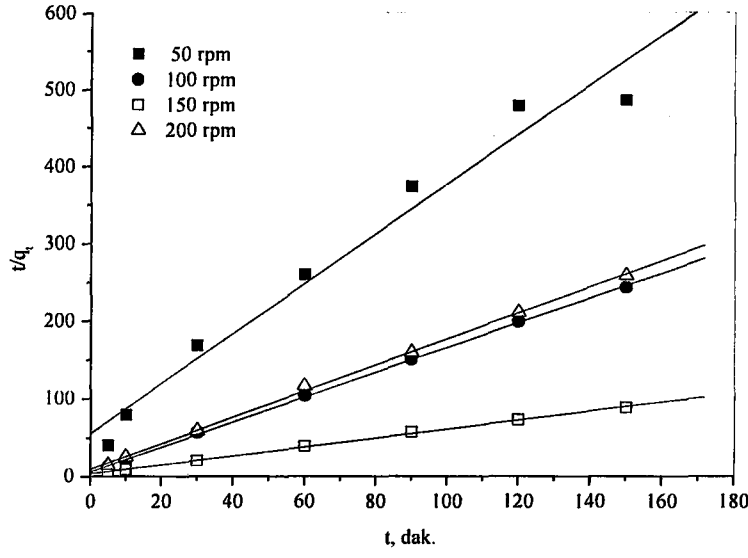
Şekil 5.11b. KGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



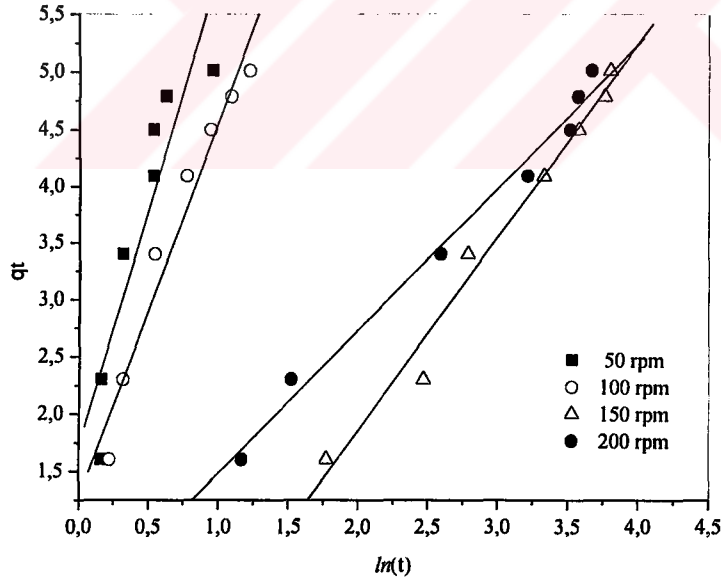
Şekil 5.11c. TGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



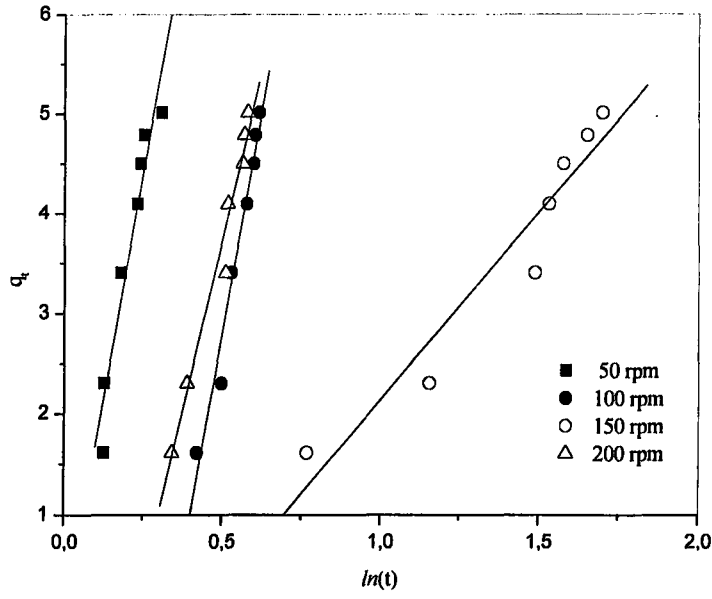
Şekil 5.12a. FGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz



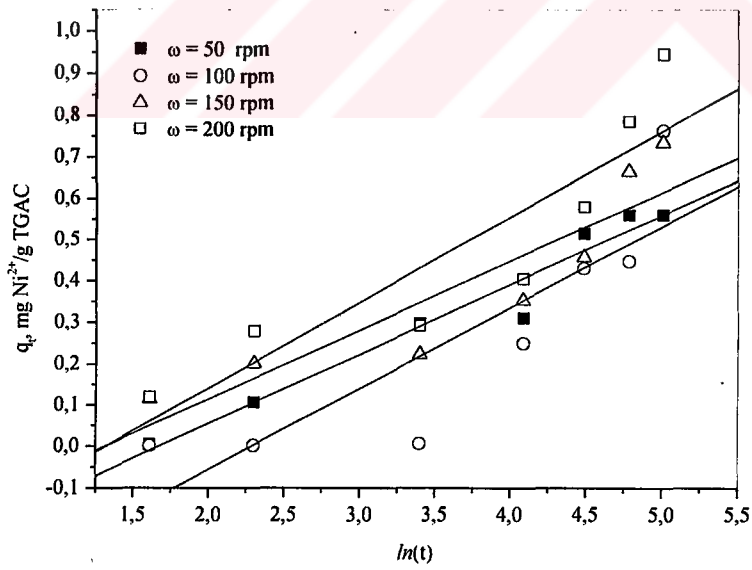
Şekil 5.12b. KGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 5.13a FGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 5.13b. KGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 5.13c. TGAC için Farklı Çalkalama Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz

Tablo 5.1. FGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

ωrpm	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K _{ad}	r ²	α	β	r ²	k	r ²
50	0.0075	0.9545	6.27093	0.24209	0.9098	0.01635	0.902
100	0.0169	0.9927	4.827	0.30321	0.9778	0.01619	0.983
150	0.0295	0.994	0.68654	0.59135	0.9902	0.02788	0.999
200	0.0334	0.971	1.5005	0.79869	0.99366	0.01661	0.999

Tablo 5.2. KGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

ωrpm	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K _{ad}	r ²	α	β	r ²	k	r ²
50	0.0098	0.951	17.149	0.05786	0.95848	0.18730	0.984
100	0.0223	0.98109	12.8037	0.0553	0.98483	0.42230	0.999
150	0.0292	0.9818	2.4376	0.2674	0.96195	0.08836	0.999
200	0.216	0.9408	10.903	0.0731	0.9852	0.30754	0.999

Tablo 5.3. TGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

ωrpm	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K _{ad}	r ²	α	β	r ²	k	r ²
50	0.037	0.9687	0.0316	5.9541	0.97877	2.615	0.35548
100	0.0088	0.969	0.0199	5.10939	0.8664	41.5336	0.8593
150	0.016	0.9134	0.0449	6.0074	0.9074	1.06283	0.87891
200	0.0122	0.945	0.0554	4.841	0.90066	0.8444	0.86601

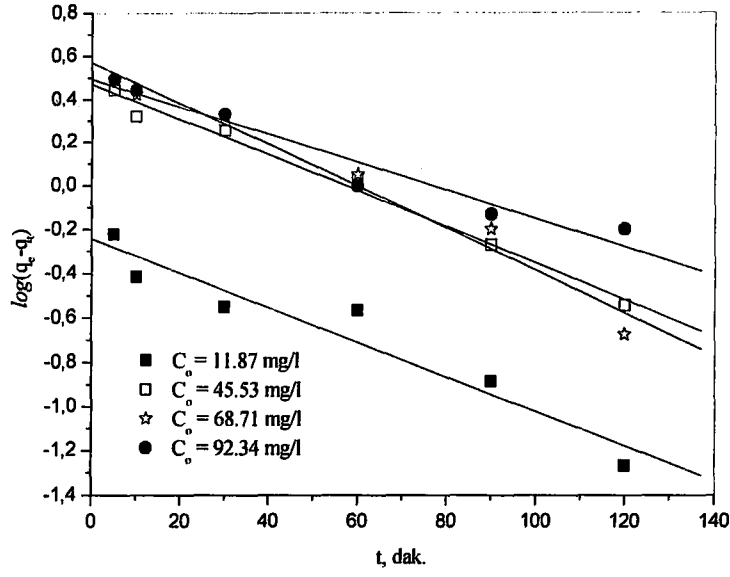
KGAC için farklı çalkalama hızlarında yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin adsorpsiyon kinetik model eşitliklerine göre değerlendirilmesinde; sonuçların en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygunluk gösterdiği görülmüştür. Elde edilen r² değerlerinin diğer model eşitliklerinden elde edilen r² değerlerine göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (r² > 0.984). Doğru eğimlerinden hesaplanan model sabiti k 'nın çalkalama 50-100 rpm arasında arttığı; 150 rpm 'de düştüğü ve 200 rpm 'de ise tekrar arttığı görülmüştür. Genel olarak değerlendirecek olursak çalkalama hızı arttıkça k artmaktadır.

TGAC için farklı çalkalama hızlarında yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin FGAC ve KGAC 'ye göre kinetik model eşitliklerine uygunluğu daha düşük olup; en iyi Lagergren kinetik modeline uyduğu söylenebilir. Hesaplanan K_{ad} sabiti ile çalkalama hızı arasında mantıklı bir ilişkinin olduğu ifade edilememiştir.

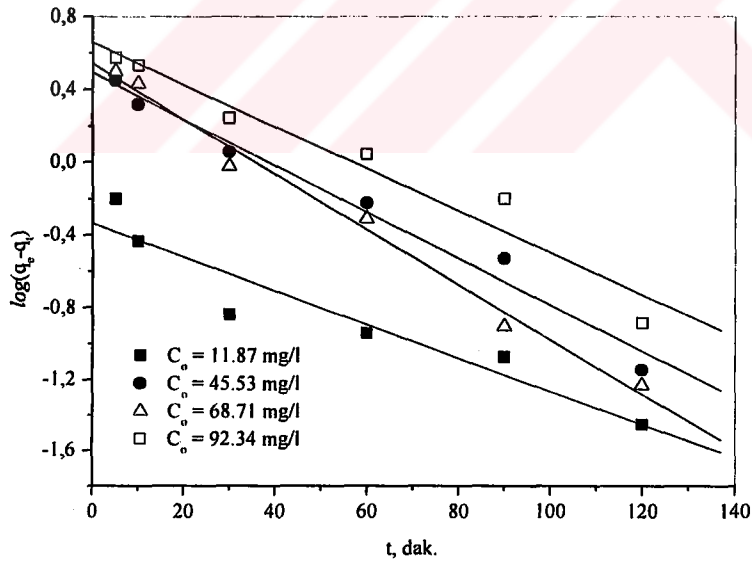
Sonuç olarak karıştırma hızının nikel adsorpsiyon kinetiği üzerinde etkili bir parametre olduğu görülmüştür. En düşük çalkalama hızında ($\omega = 50$ rpm) adsorplanan nikel iyonunun zamana bağlı olarak diğer çalkalama hızlarına göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. 100-200 rpm çalkalama hız aralığında çalkalama hızı arttıkça adsorplanan nikel iyonunun arttığı, ancak çok büyük bir farkın olmadığı tespit edilmiştir. Çalkalama hızı arttıkça adsorplanan nikel iyonunun artmasının; düşük karıştırma hızlarında karbon partikülü(adsorbent) ile sıvı çözelti yani çözeltideki nikel iyonları arasındaki difüzyon film tabaka kalınlığının yüksek çalkalama hızlarına göre oldukça büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorbent ile sıvı arasındaki film kalınlığı ne kadar küçük olursa adsorpsiyonda o denli hızlı olacaktır. Film tabakanın ortadan kalkması durumunda (çok büyük karıştırma hızlarında) ise adsorpsiyon gerçekleşmeyecektir. Kinetik model eşitliklerine göre değerlendirecek olursak FGAC ve TGAC 'nin en iyi Lagergren kinetik modeline, KGAC 'nin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model eşitliğine uyduğu sonucuna varılmıştır.

5.4.2. Nikel Adsorpsiyonu Kinetiği Üzerine Başlangıç Nikel Konsantrasyonu Etkisi

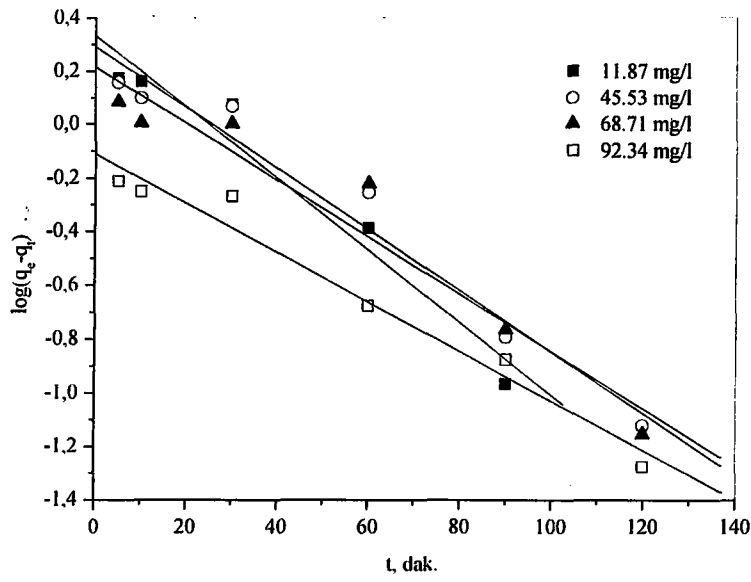
Farklı başlangıç nikel iyonu konsantrasyonlarında ($C_0 = 11.87, 45.53, 68.71$ ve 92.34 mg/l) zamana(t) bağlı olarak gram adsorbent başına adsorplanan nikel miktarı(q_t) incelenmiştir. FGAC, KGAC ve TAC 'nin zamana göre adsorpsiyonu daha önce Şekil 5.1, 5.3 ve 5.5 'de gösterilmiştir. Elde edilen bu kinetik veriler yukarıda ifade edilen kinetik modellere göre analiz edilmiştir. FGAC, KGAC ve TGAC için Lagergren kinetik modeline analizi sırasıyla Şekil 5.14a, 5.14b ve 5.14c 'de; yalancı ikinci mertebeden kinetik model için ise Şekil 5.15a, 5.15b ve 5.15c 'de, Elovich kinetik model için Şekil 5.16a, 5.16b ve 5.16c 'de gösterilmiştir. Kinetik model sonuçları ise sırasıyla Tablo 5.4, 5.5 ve 5.6 de verilmiştir.



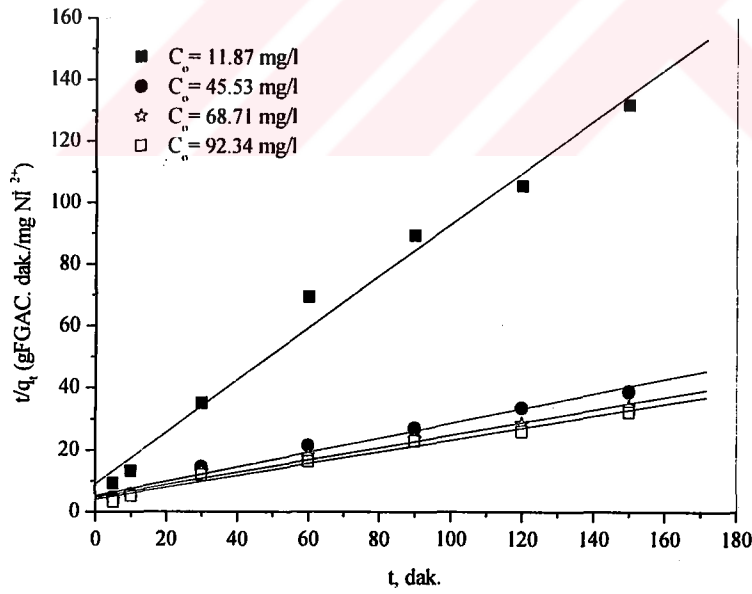
Şekil 5.14a. FGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



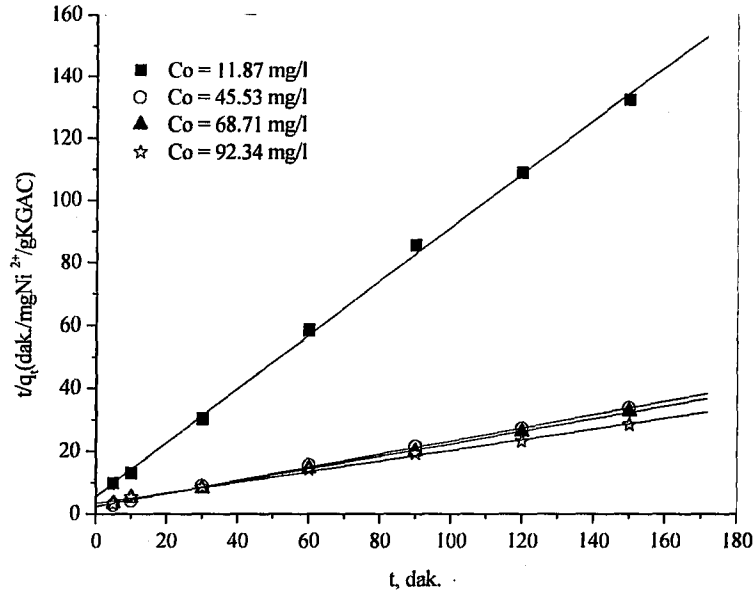
Şekil 5.14b. KGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



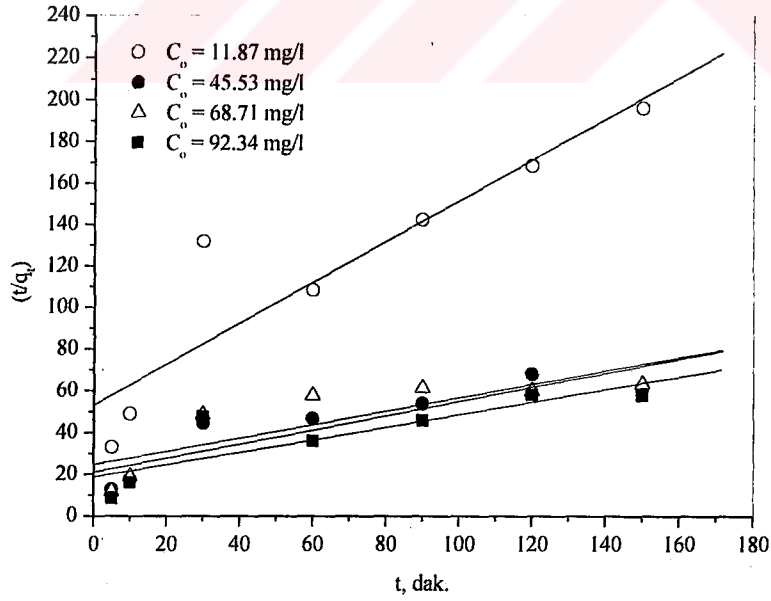
Şekil 5.14c. TGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



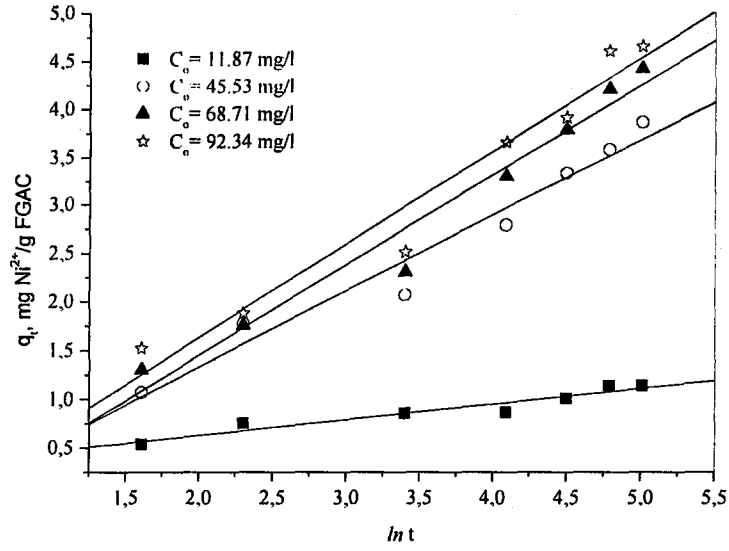
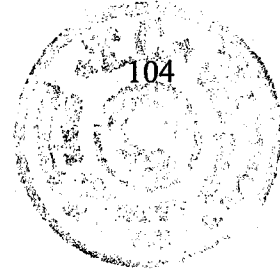
Şekil 5.15a. FGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz



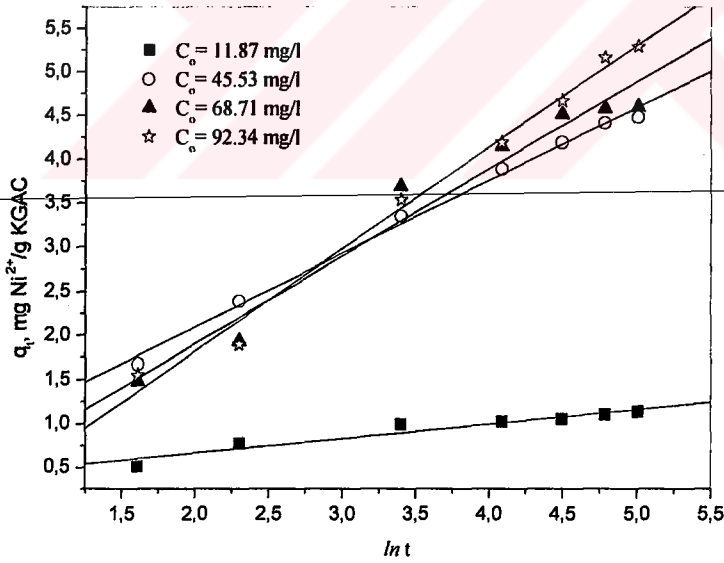
Şekil 5.15b. KGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci
Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz



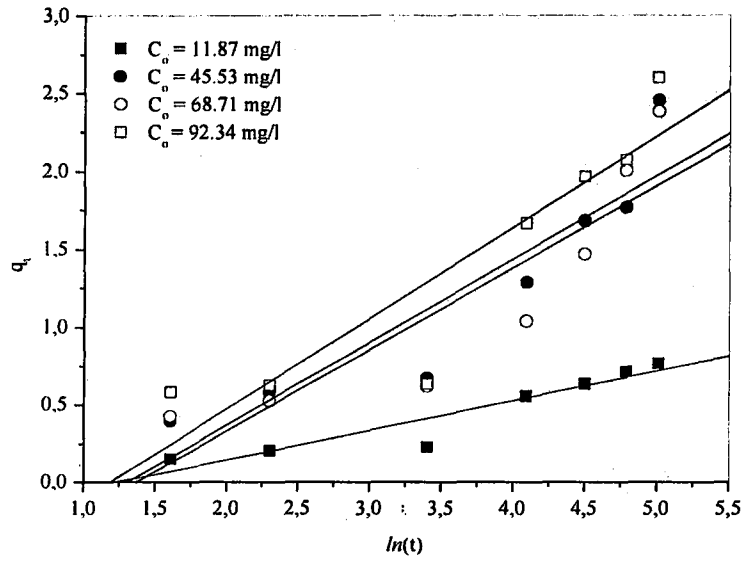
Şekil 5.15c. TGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci
Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 5.16a. FGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 5.16b. KGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 5.16c. TGAC için Farklı Başlangıç Nikel Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz

Tablo 5.4. FGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

C_0 , mg/l	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K_{ad}	r^2	α	β	r^2	k	r^2
11.87	0.0179	0.963	0.1682	6.2516	0.9615	0.8395	0.9932
45.53	0.0189	0.993	0.6538	1.2798	0.9808	0.2352	0.9906
68.71	0.0220	0.987	0.6360	1.0740	0.9825	0.2018	0.9917
92.34	0.0315	0.975	0.7263	1.0360	0.9790	0.1917	0.9908

Tablo 5.2. KGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

C_0 , mg/l	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K_{ad}	r^2	α	β	r^2	k	r^2
11.87	0.0214	0.952	0.1755	6.0219	0.9614	0.8569	0.9994
45.53	0.0294	0.990	1.1923	1.2025	0.9974	0.2090	0.9995
68.71	0.0349	0.994	0.9148	1.0060	0.9817	0.1983	0.9994
92.34	0.0266	0.977	0.6475	0.8618	0.9950	0.1694	0.9977

Tablo 5.3. TGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

C_0 , mg/l	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K_{ad}	r^2	α	β	r^2	k	r^2
11.87	0.0261	0.976	0.055	5.2507	0.9440	0.9853	0.920
45.53	0.0262	0.982	0.3678	1.8758	0.9186	0.3379	0.897
68.71	0.0245	0.969	0.3599	1.9043	0.8895	0.3199	0.833
92.34	0.0212	0.985	0.3893	1.7148	0.9129	0.2996	0.557

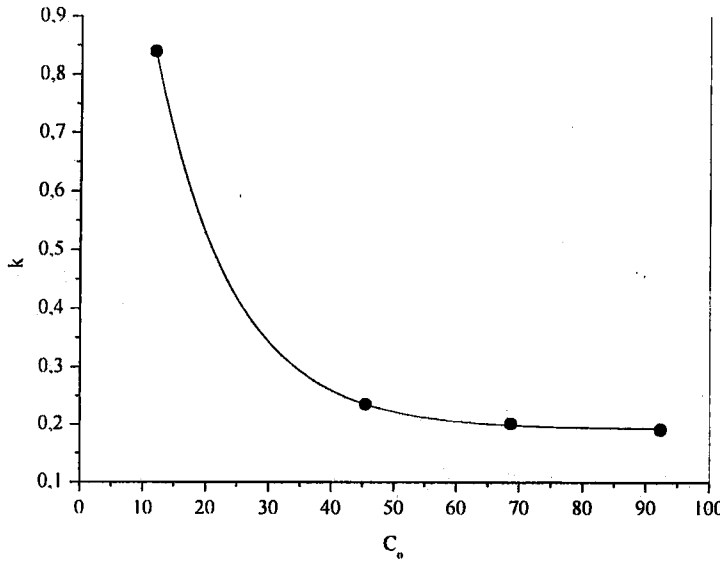
FGAC, KGAC ve TGAC için her üç kinetik modele göre deneysel sonuçlar analiz edilmiştir. FGAC ve KGAC için deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu ($r^2 > 0.990$) tespit edilmiştir. Başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu arttıkça yalancı ikinci mertebeden hız sabitinin, k , azaldığı görülmüştür. Deneysel verilerin TGAC için ise en iyi Lagergren kinetik modeline uygunluk gösterdiği ($r^2 > 0.970$) tespit edilmiştir. Lagergren kinetik hız sabiti, K_{ad} 'nin azaldığı görülmüştür. Hız sabitleri ile C_0 arasındaki ilişkiler Şekil 5.17a, 5.17b ve 5.17c 'de verilmiştir.

Bu Şekillerden elde edilen eşitlikler FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla 5.1-5.3 'da ifade edilmiştir.

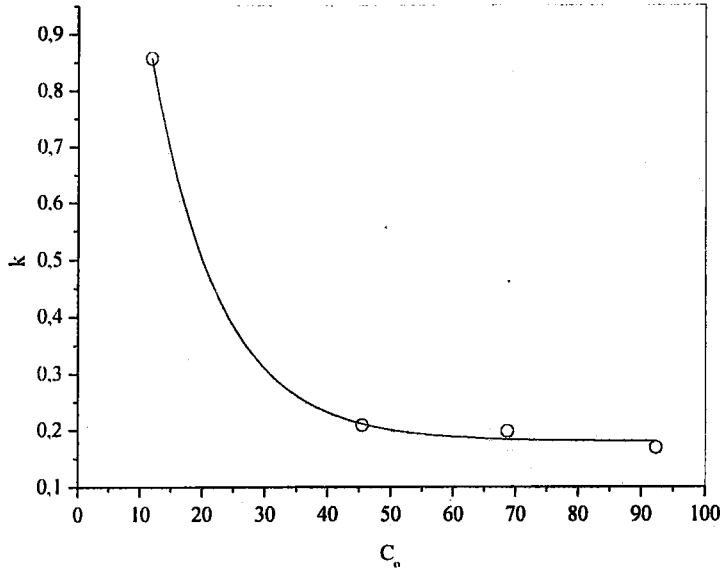
$$k = 0.193 + 1.081 \exp(-C_0/12.426) \quad (r^2 = 0.999) \quad (5.1)$$

$$k = 0.180 + 2.008 \exp(-C_0/10.902) \quad (r^2 = 0.989) \quad (5.2)$$

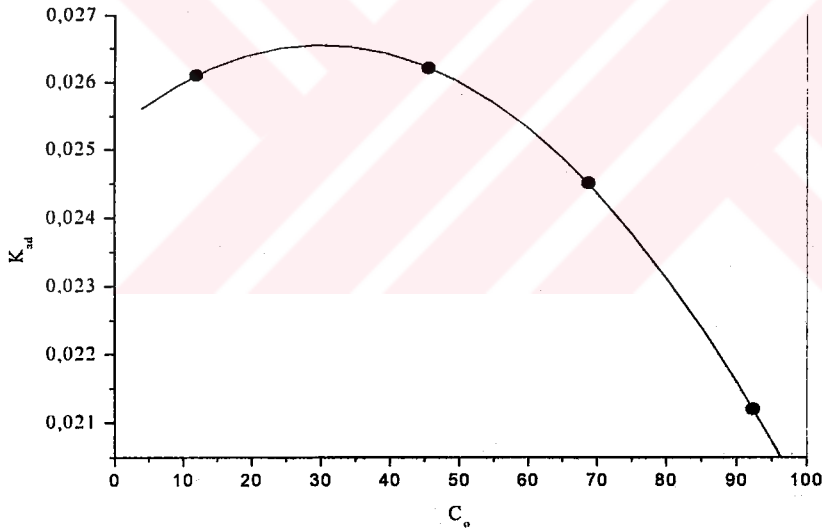
$$K_{ad} = 0.025 + (8.221 \cdot 10^{-5} * C_0) - (1.37 \cdot 10^{-6} * C_0^2) \quad (r^2 = 0.997) \quad (5.3)$$



Şekil 5.17a. FGAC için Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti, k , ile C_0 arasındaki ilişki



Şekil 5.17b. KGAC için Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti, k , ile C_0 arasındaki İlişki



Şekil 5.17c. TGAC için Lagergren Hız Sabiti K_{ad} , ile C_0 arasındaki İlişki

5.4.3. Nikel Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Adsorbent

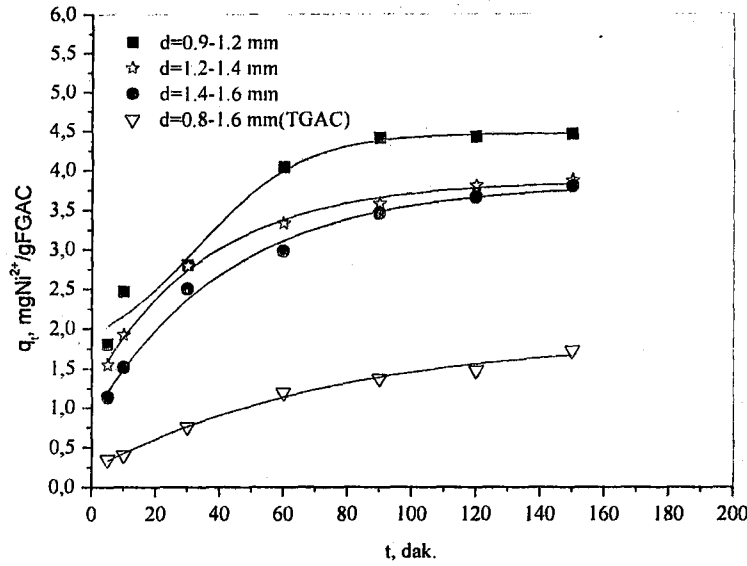
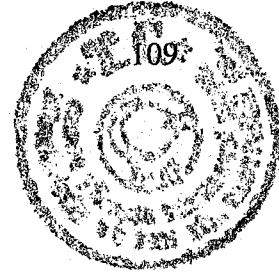
Boyutunun Etkisi

Nikel adsorpsiyon kinetiği üzerine adsorbent boyutunun etkisi üretilmiş olan karbonların üç değişik boyutu (0.90-1.20 mm ve 1.20-1.40 mm ve 1.40-1.60 mm) ve tek ticari aktif karbon boyutunda (0.80-1.60 mm) incelenmiştir. Tek bir TGAC ve

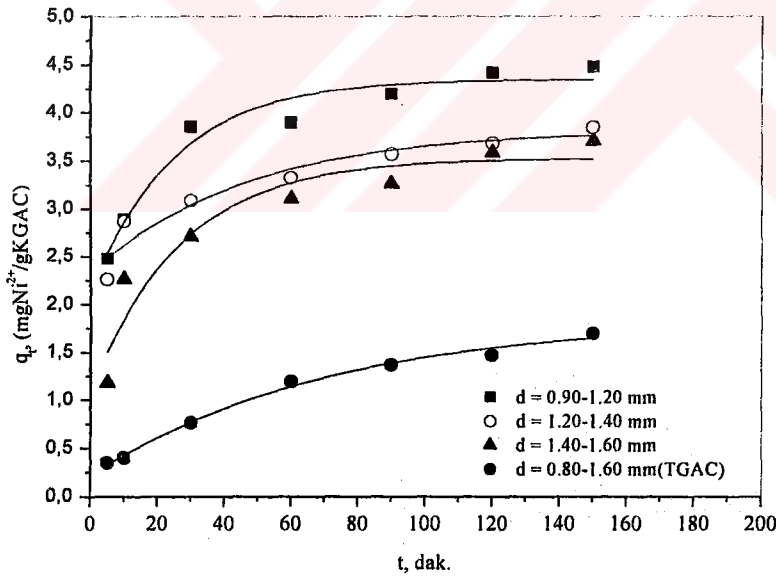
üretileen karbonların nikel iyonu adsorplama kapasitesi(q_t , mgNi²⁺/g) üzerine partikül boyutu etkisinin karşılaştırılması için ele alınmıştır. FGAC ve KGAC için farklı karbon partikül boyutunda nikel adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Şekil 5.18 ve 5.19 'da gösterilmiştir. Bu şekillerden de görülebileceği gibi KGAC ve FGAC 'nin herikisninde; 0.8-1.60 mm TGAC boyutundaki aktif karbondan çok daha fazla nikel iyonu adsorpslama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

...-150 dakikalık temas süresi gözönüne alındığında; FGAC için 0.90-1.20 mm boyutunda $q_t = 4.4535$ mgNi²⁺/l iken 1.40-1.60 mm için ise 3.796 mgNi²⁺/g olmaktadır. Aynı temas süresinde KGAC için ise; 0.90-1.20 mm boyutunda $q_t = 4.4797$ mgNi²⁺/l iken 1.40-1.60 mm için ise 3.7035 mgNi²⁺/g olarak bulunmuştur. FGAC ve KGAC için 0.90-1.60 mm partikül boyut aralığı dikkate alındığında adsorpsiyon kapasitesinin $q_t = 3.70-4.40$ mgNi²⁺/g arasında değişir iken; TGAC için ise 0.80-1.60 mm partikül boyutunda ise $q_t = 1.72$ mgNi²⁺/l olduğu görülmüştür. Bu partikül boyutu aralığında KGAC 'nın TGAC 'ye göre; 2.15-2.60 kat; FGAC 'nın TGAC 'ye göre ise; 2.20-2.60 kat daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Üretilmiş olan karbonların geniş bir boyut aralığındaki durumu ile TGAC 'nin boyutunun hemen hemen birbirine çok yakın olması gözönüne alındığında; üretilmiş karbonların etkili bir nikel adsorplama kapasitesine sahip olduğu ifade edilebilir.

Şekil 5.18 ve 5. 19 'dan karbon partikül boyutu küçüldükçe nikel iyonu adsorplama kapasitesinin arttığı görülmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından daha fazla nikel iyonu adsorplanacaktır. Veya bunun tersi sözkonusudur. Sonuç olarak partikül boyutunun nikel iyonu adsorpsiyon kinetiği üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

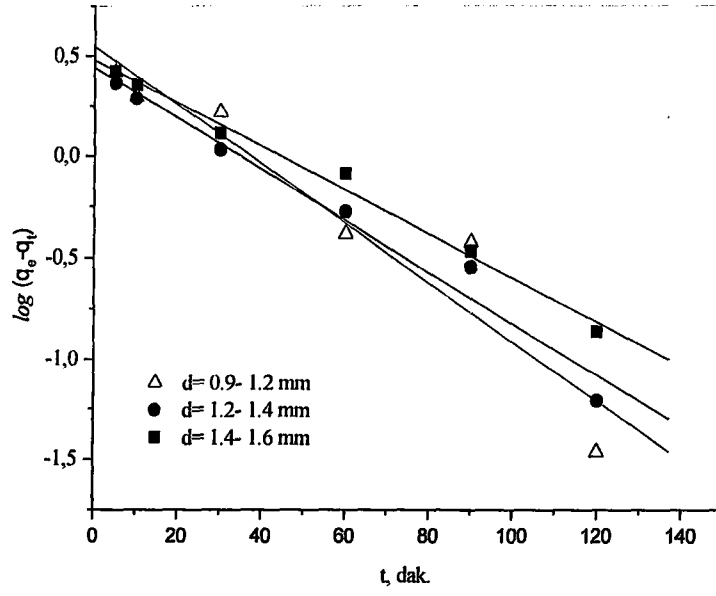
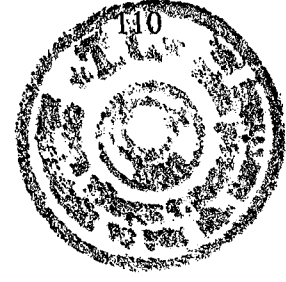


Şekil 5.18. FGAC için; Farklı Karbon Partikül Boyutunda Nikel Adsorpsiyonu
(pH = 6.20, T= 25 °C, ω = 150 rpm, w_s = 1g. , d = 1.2-1.4 mm)

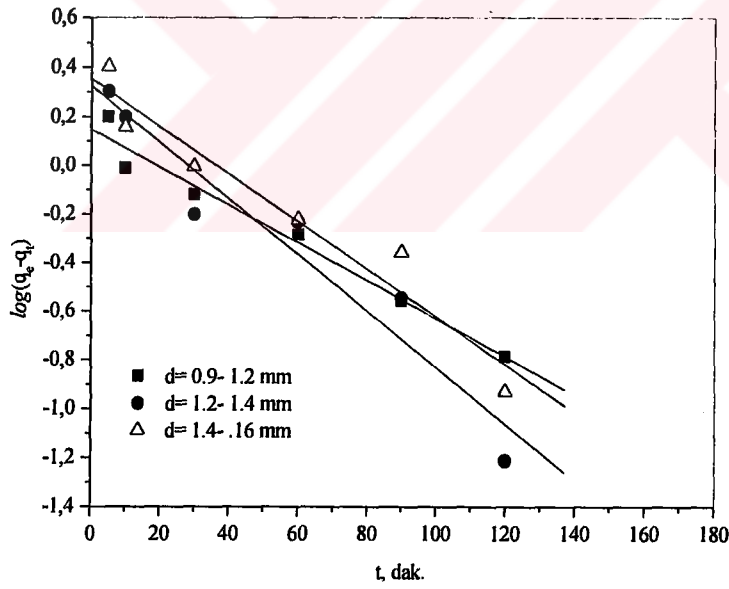


Şekil 5.19. KGAC için; Farklı Karbon Partikül Boyutunda Nikel Adsorpsiyonu (pH = 6.20, T= 25°C, ω = 150 rpm, w_s = 1g).

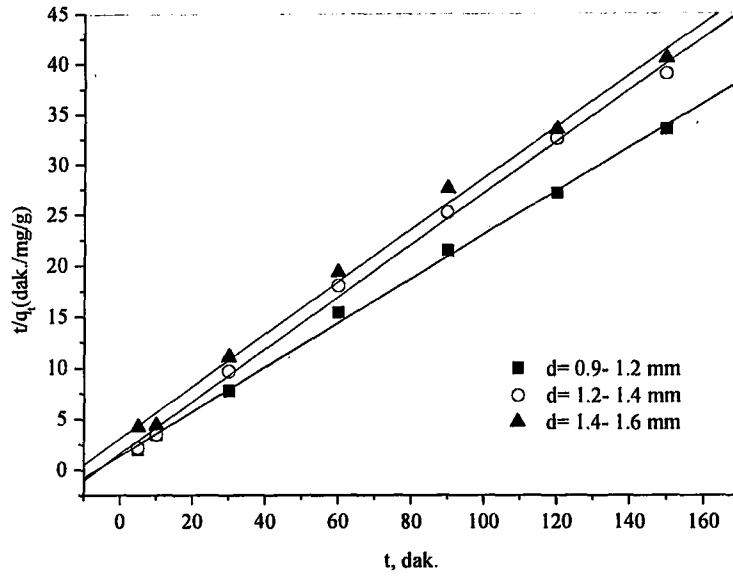
Elde edilen kinetik veriler kinetik modellere göre analiz edilmiştir. FGAC ve KGAC için Lagergren kinetik modeline göre analizi sırasıyla Şekil 5.20a, 5.20b 'de; yalancı ikinci mertebeden kinetik model için ise Şekil 5.21a ve 5.21b 'de, Elovich kinetik model için Şekil 5.22a ve 5.22b 'de gösterilmiştir. Kinetik model sonuçları ise sırasıyla Tablo 5.7, ve 5.8 de verilmiştir.



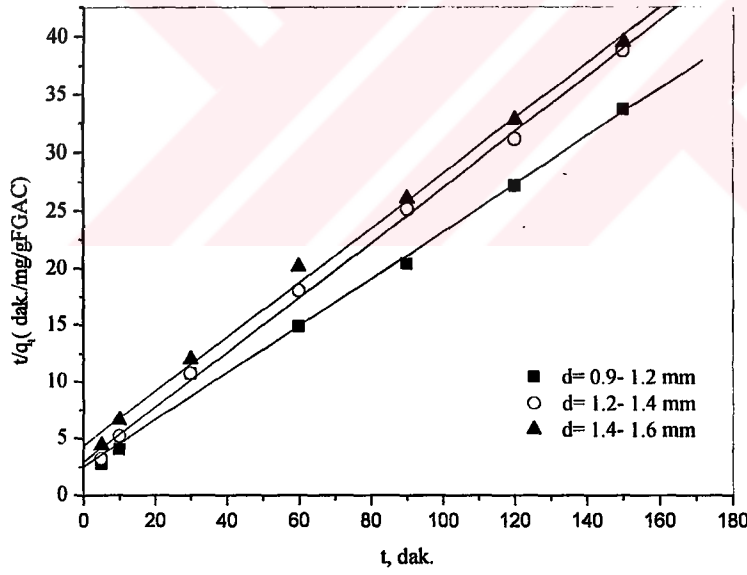
Şekil 5.20a. FGAC için Farklı Partikül Boyutlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



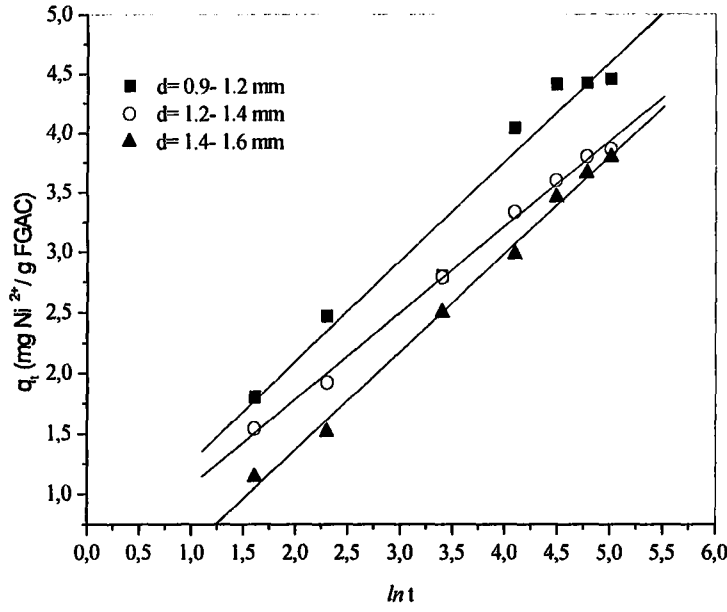
Şekil 5.20b. KGAC için Farklı Partikül Boyutlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



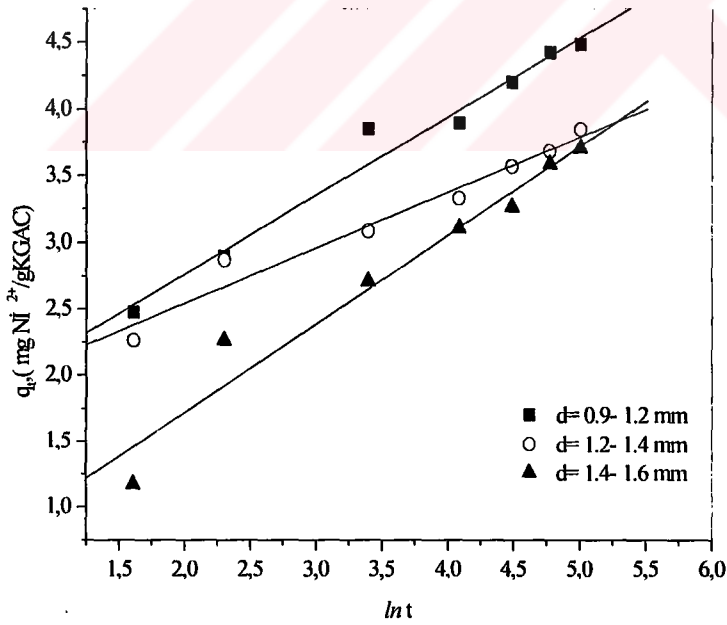
Şekil 5.21a. KGAC için Farklı Partikül Boyutlarında Yalancı 2nd. Mertebe Kinetik Modele Göre Analizi



Şekil 5.21b. KGAC için Farklı Partikül Boyutlarında Yalancı 2nd. Mertebe Kinetik Modele Göre Analizi



Şekil 5.22a. FGAC için Farklı Partikül Boyutlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analizi



Şekil 5.22b. KGAC için Farklı Partikül Boyutlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz

Tablo 5.7. FGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

d, mm	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K _{ad}	r ²	α	β	r ²	k	r ²
0.90-1.20	0.03370	0.957	1.401	1.210	0.975	0.207	0.996
1.20-1.40	0.02922	0.987	1.172	1.390	0.998	0.240	0.998
1.40-1.60	0.02480	0.995	1.108	1.233	0.997	0.238	0.997

Tablo 5.8. KGAC için Kinetik Model Analiz Sonuçları

d, mm	Lagregren modeli		Elovich modeli			Yalancı 2 nd model	
	K _{ad}	r ²	α	β	r ²	k	r ²
0.90-1.20	0.0179	0.987	8.728	1.700	0.987	0.216	0.999
1.20-1.40	0.0266	0.965	2.588	2.410	0.981	0.256	0.998
1.40-1.60	0.2250	0.969	1.187	1.501	0.976	0.255	0.997

FGAC için farklı partikül boyutlarında yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin modele uygunluğu Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliklerine göre değerlendirildiğinde; her bir kinetik model için oldukça yüksek regresyon katsayıları(r²) elde edilmiştir. r² 'ler değerlendirildiğinde deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğunu söylenebilir. Ayrıca partikül boyutu arttıkça yalancı ikinci mertebe kinetik model katsayısının(k) nisbeten arttığı görülmüştür.

KGAC için farklı partikül boyutlarında yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin adsorpsiyon kinetik model eşitliklerine göre değerlendirilmesinde; sonuçların en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygunluk gösterdiği görülmüştür. Elde edilen r² değerlerinin diğer model eşitliklerinden elde edilen r² değerlerine göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir(r²>0.997). Doğru eğimlerinden hesaplanan model sabiti k'nın partikül boyutları 0.9-1.4 mm arasında arttığı; 1.4-1.6 mm 'de düştüğü görülmüştür. Genel olarak değerlendirecek olursak çalkalama hızı arttıkça k artmaktadır

5.5. Nikel İyonu Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonu olduğuna göre, farklı konsantrasyonlarda nikel çözeltilerine belirli miktarda aktif karbon ilave edildiğinde, çözeltideki nikel konsantrasyonu ile aktif karbon yüzeyine adsorplanan nikel konsantrasyonu dengeye gelene kadar bir azalma olacaktır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, çözelti fazındaki nikel konsantrasyonu sabit kalacaktır. Bu durumda; birim aktif karbon ağırlığı başına adsorplanan nikel iyonu konsantrasyonu (q_e) grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen sonuç fraksiyonu elde edilecektir.

Nikel iyonlarının aktif karbonla giderim denge deneyleri kesikli sistem kullanılarak yapılmıştır. Kesikli sistemde başlangıç 15–200 mg Ni^{+2}/l nikel konsantrasyonları arasındaki çözeltiler kullanılarak, birim aktif karbon ağırlığı başına adsorplanan mg nikel konsantrasyonu (q_e) ve denge nikel konsantrasyonu (C_e) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon ağırlığında sırasıyla; başlangıç nikel iyonu konsantrasyonu, aktif karbon miktarı (w_d), sıcaklık (T), karıştırma hızı (ω), pH ve partikül boyutu (d) etkileri incelenmiştir. Bir parametrenin nikel iyonlarının giderimi üzerine etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sonuç olarak her bir parametre için (q_e) ve (C_e) değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen (q_e) ve (C_e) değerlerinin Bölüm 3' de teorileri verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu ortaya konulmuştur. Elde edilen C_e ve q_e değerleri, aşağıda sırasıyla verilen, Langmuir, Freundlich ve Temkin lineer izoterm eşitliklerine göre analiz edilmiştir

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

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

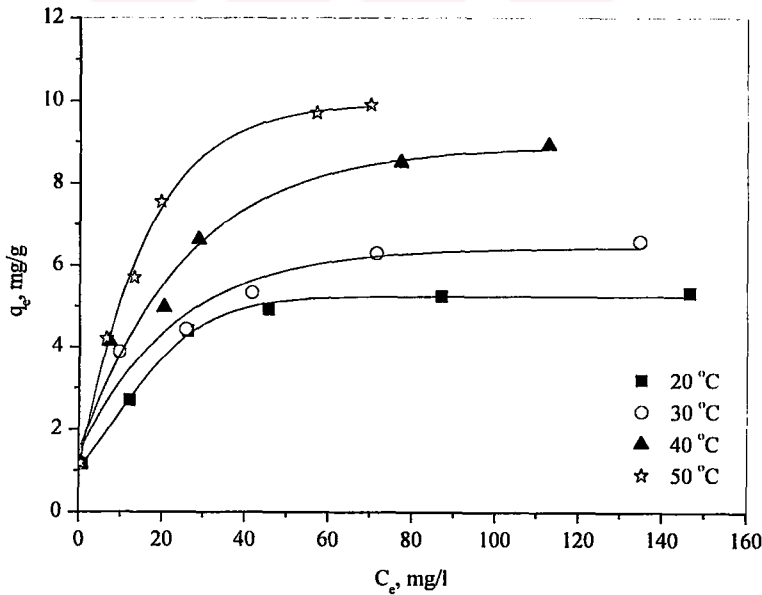
$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (3.16)$$

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

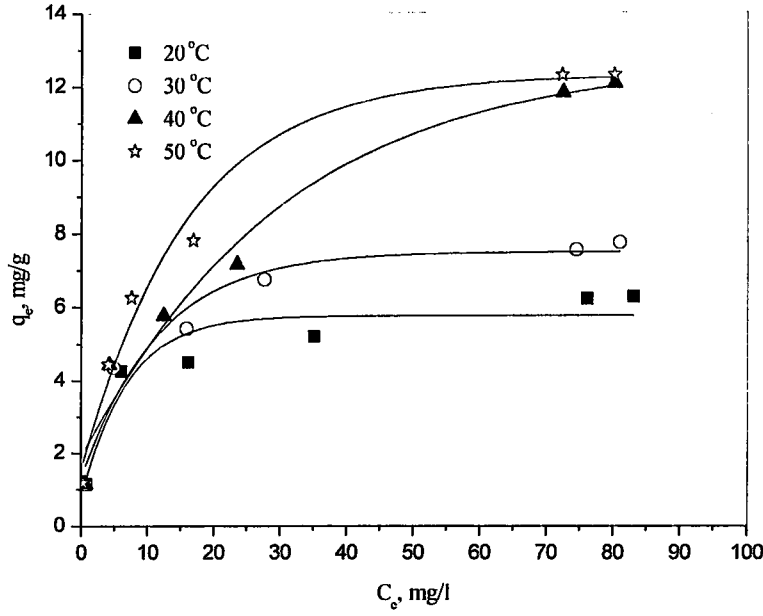
Nikel iyonu giderimi üzerine; sırasıyla sıcaklığın, çalkalama hızının, pH ve partikül boyutu etkileri ve adsorpsiyon denge izotermelerine uygunluğu analiz edilmiştir.

5.5.1. Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

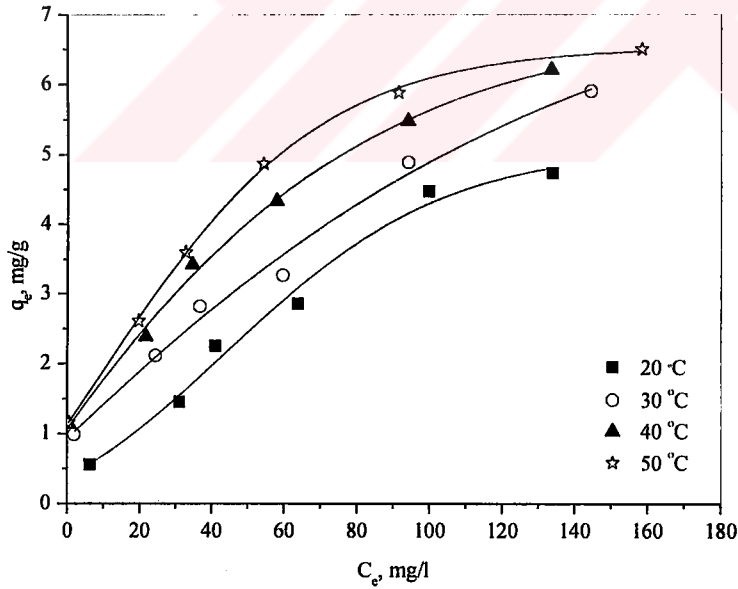
Nikel iyonunun aktif karbon ile giderimi $12.27-200 \text{ Ni}^{+2} \text{ mg/l}$ başlangıç nikel konsantrasyon aralığında $20, 30, 40$ ve 50°C sıcaklıklarda ayrı ayrı yürütülmüştür. Sıcaklıkla ilgili yapılan çalışmada; ω : 150 rpm , çözeltinin pH: 6.20 , w_d : (1 g aktif karbon/ 100 ml) ve d : $1.20-1.40 \text{ mm}$ (FGAC ve KGAC için), d_{TGAC} : $0.80-1.60 \text{ mm}$ aralığında, temas süresi 150 dakika alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde nikel iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi tespit edilmiştir. Her bir aktif karbon için farklı sıcaklıklarda elde edilen q_e ve C_e değerleri ilgili durum FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla Şekil.5.23, 5.24 ve 5.25 'de verilmiştir.



Şekil 5.23. FGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi



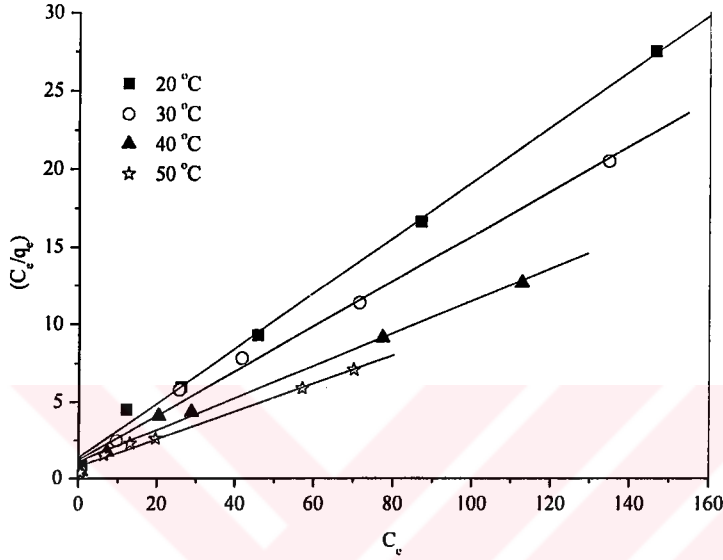
Şekil 5.24. KGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi



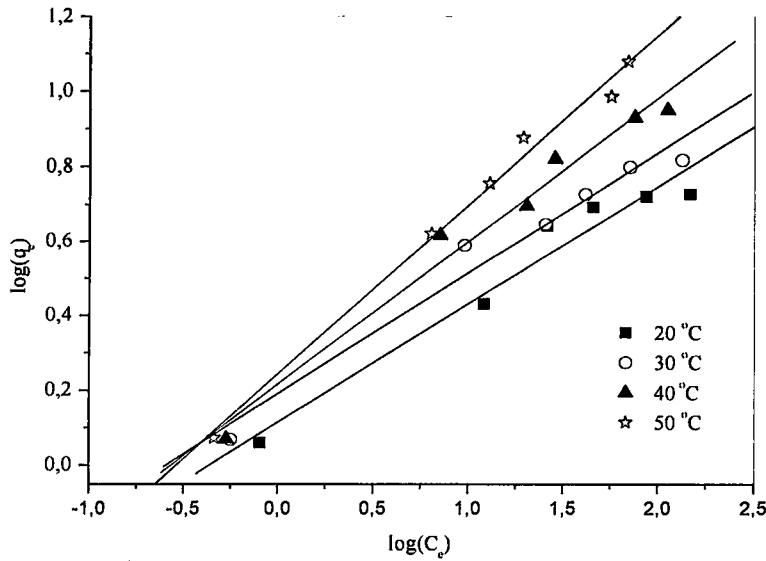
Şekil 5.25. TGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Bu şekiller incelendiğinde tüm sıcaklıklarda, dengedeki C_e değeri arttıkça FGAC, KGAC, TGAC 'nın birim ağırlığı başına adsorplanan nikel iyonu konsantrasyonun da (q_e) arttığı görülmektedir. 20-50 °C sıcaklık aralığında

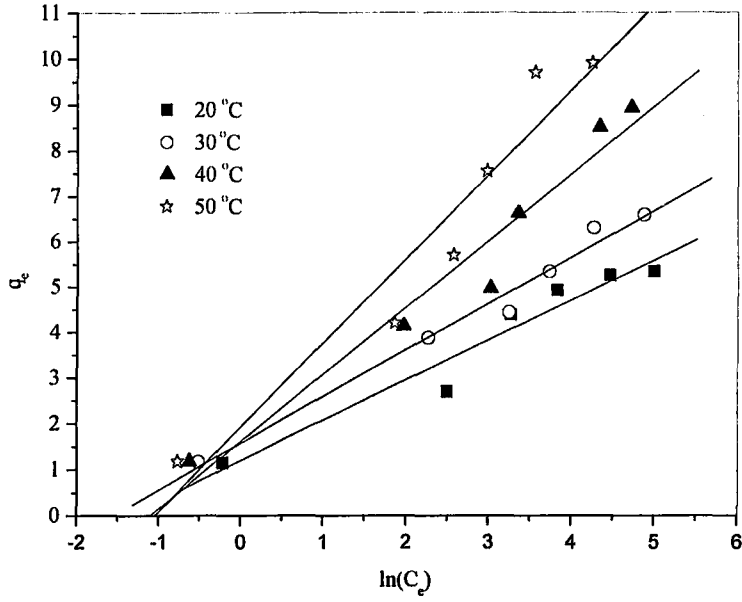
Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla Şekil 5.26(a-c), Şekil 5.27(a-c) ve Şekil 5.28(a-c) 'de gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ise sırasıyla Tablo 5.9 , Tablo 5.10 ve Tablo 5.11 'de verilmiştir.



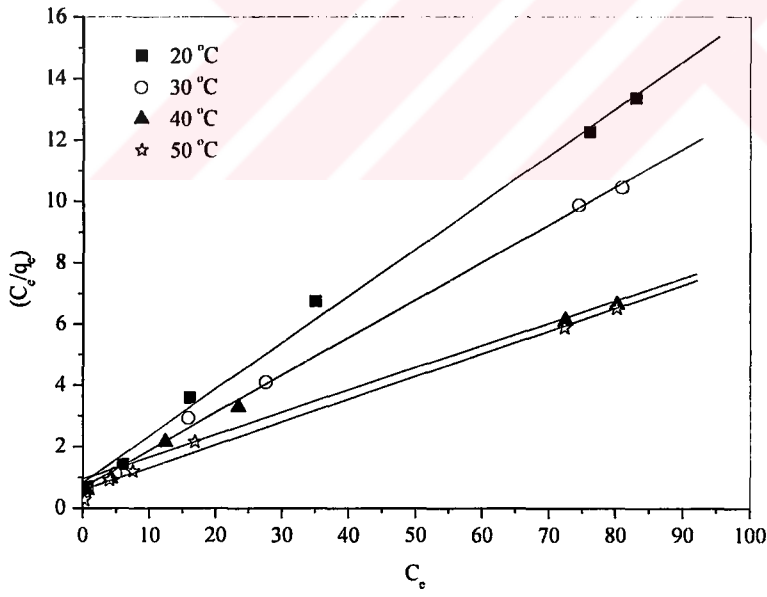
Şekil 5.26a.FGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analizi



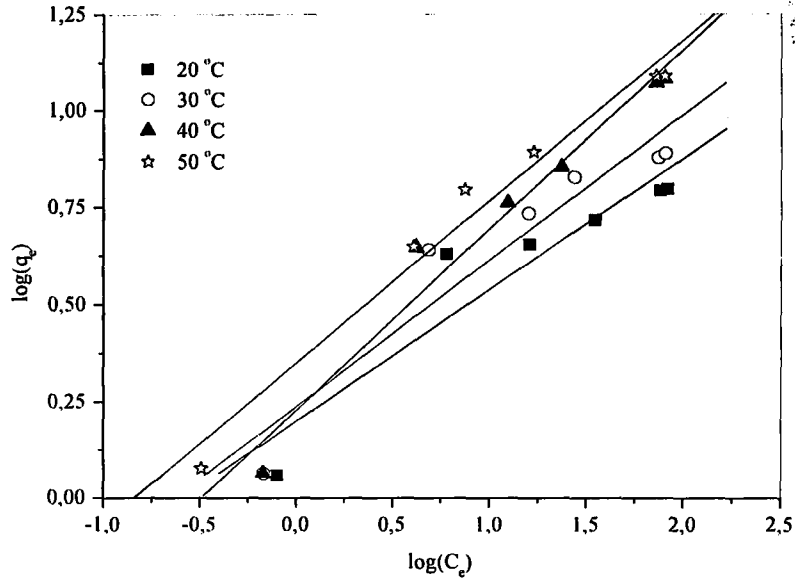
Şekil 5.26b FGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analizi



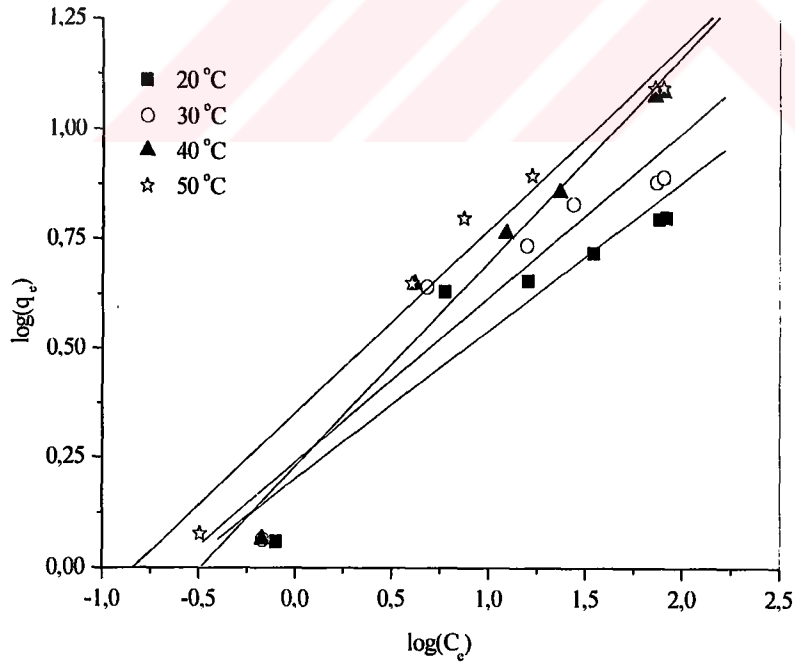
Şekil 5.26c FGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analizi



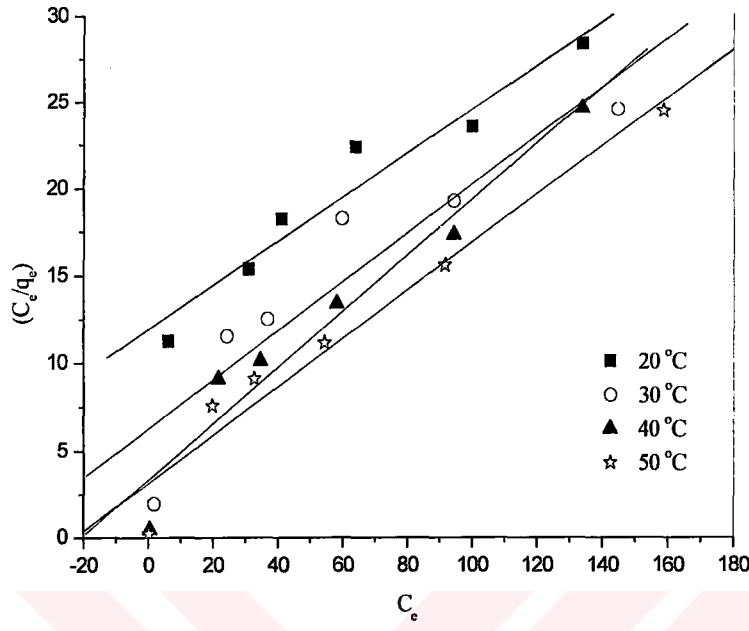
Şekil 5.27a. KGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analizi



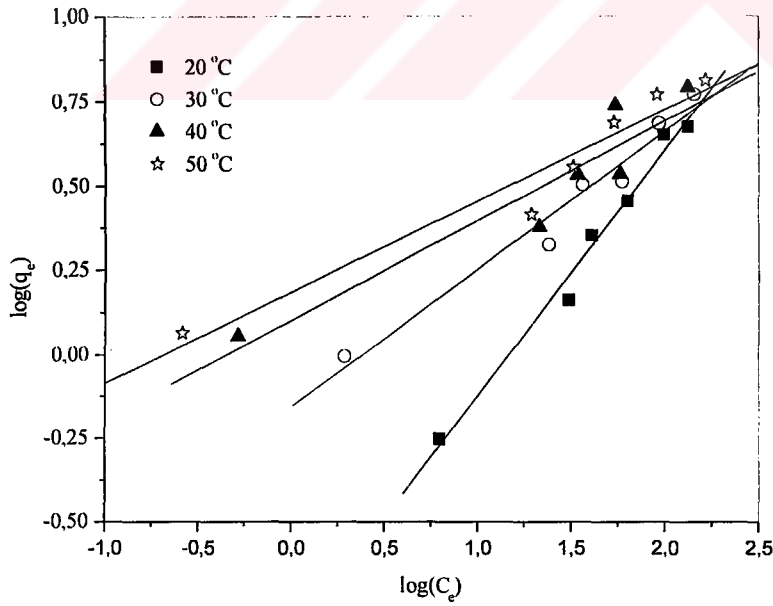
Şekil 5.27b KGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analizi



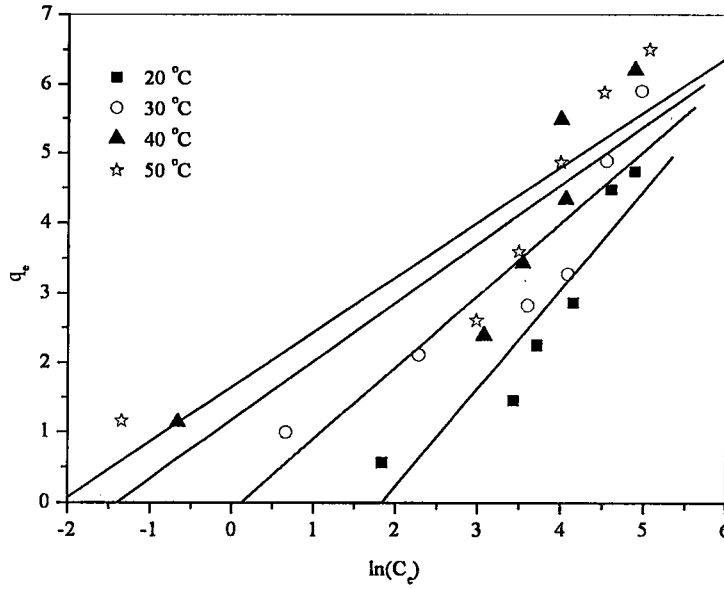
Şekil 5.27c. KGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.28a. TGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.28b. TGAC İçin Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.28c. TGAC için Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analizi

Tablo 5.9 FGAC için Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

T(°K)	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
20	5.575	0.1011	0.9980	0.3165	1.301	0.977	3.957	0.8773	0.971
30	7.1810	0.0825	0.9965	0.3229	1.553	0.984	4.725	1.0193	0.991
40	10.1071	0.0656	0.9935	0.3825	1.644	0.988	3.007	1.4673	0.977
50	11.64	0.0842	0.9952	0.4523	1.751	0.996	2.859	1.8406	0.962

Tablo 5.10. KGAC için Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

T(°K)	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
20	0.1835	6.5730	0.9978	1.585	0.3383	0.9394	5.078	1.0450	0.983
30	0.1850	8.1599	0.9991	1.729	0.3755	0.9523	4.028	1.3554	0.994
40	0.1700	13.745	0.9884	1.694	0.4650	0.9816	1.731	2.2724	0.972
50	0.1280	13.472	0.9969	2.238	0.4169	0.9872	3.428	2.0938	0.981

Tablo 5.11. TGAC için Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

T(°K)	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
20	94.049	7.887	0.971	0.140	0.728	0.993	0.1578	1.412	0.932
30	44.803	7.158	0.927	0.697	0.408	0.980	0.8750	1.032	0.924
40	20.625	6.231	0.974	1.264	0.294	0.940	4.0223	0.842	0.868
50	22.707	7.257	0.978	1.7532	0.283	0.972	8.0580	0.788	0.895

Bu sıcaklık aralığında FGAC ve KAC için nikel iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi..Langmuir adsorpsiyon izotermine ($r^2>0.990$); TGAC için en iyi Freundlich adsorpsiyon izotermine ($r^2>0.940$) uyduğu görülmüştür.

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize etmektedir. 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 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 istemli yani kendiliğinden gerçekleşmektedir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatifse reaksiyon kendiliğinden oluşmamaktadır(Stumm and Morgan, 1996). Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi denge izoterm sabitlerini etkilemektedir. Langmuir izotermine adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabitler, adsorpsiyon olayı üzerine etkinin olup olmadığını göstermektedirler. Bir adsorpsiyon prosesinin gözlenen denge sabiti(K_a), Langmuir denge izoterm sabitlerinin çarpımıdır.

$$K_a = K_L \cdot a_L \quad (5.4)$$

FGAC ve KGAC 'nin nikel iyonlarının adsorpsiyonu 20-50 °C sıcaklık aralığında en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüş olup; buna göre elde edilen Langmuir izoterm sabitleri çarpımından hesaplanan K_a (5.4 eşitliği) değerleri Tablo 5.12 'de verilmiştir. TGAC verilerinin en iyi Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüş olup, bu verilerden hesaplanan izoterm sabitleri çarpımından K_a değerleri bulunmuştur (Tablo 5.12).

$$K_{a,TGAC} = K_F a_F \quad (5.5)$$

Tablo 5.12. FGAC , KGAC ve TGAC için Gözlenen Denge Sabiti Değerleri

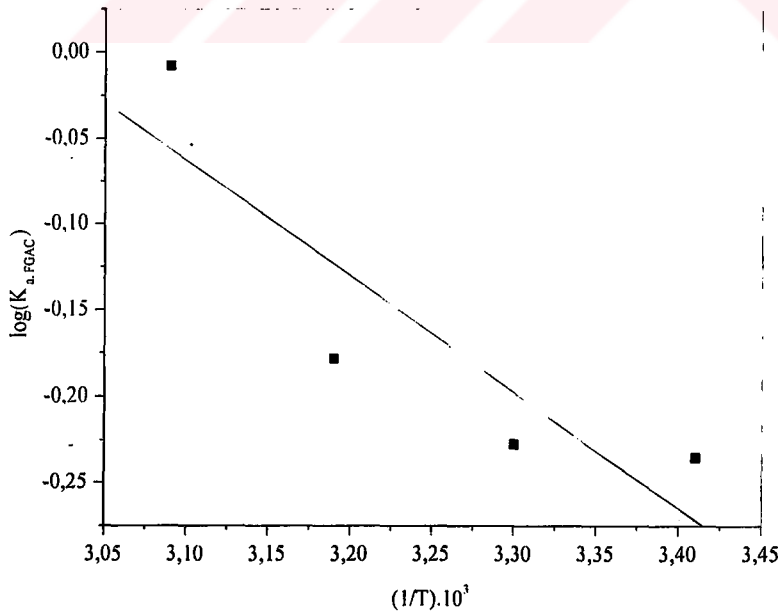
T (°C)	$K_{a,FGAC}(dm^3/g)$	$K_{a,KGAC}(dm^3/g)$	$K_{a,TGAC}(dm^3/g)$
20	0.582	1.206	0.1020
30	0.592	1.5098	0.2843
40	0.663	1.059	0.3716
50	0.980	1.724	0.4960

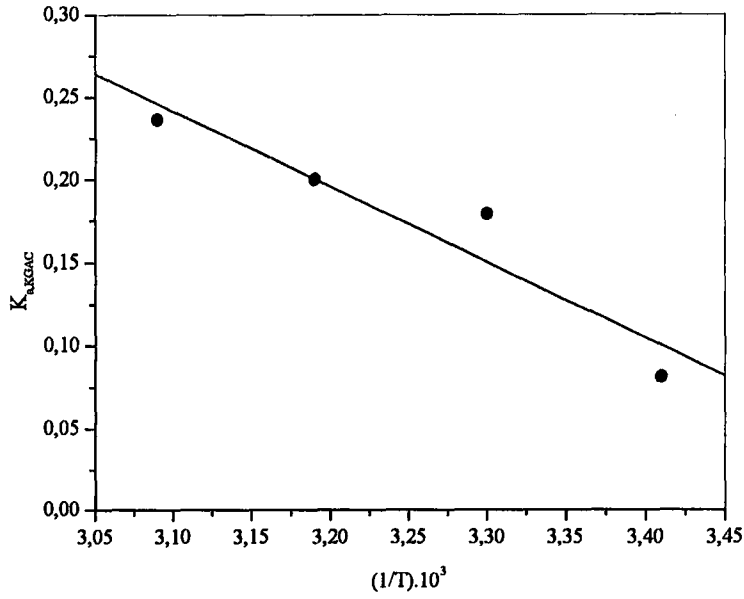
Bir reaksiyonun adsorpsiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) arasındaki ilişkiler ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\log(K_a) = (\Delta S^0/R) - [(\Delta H^0/R) (1/T)] \quad (5.6)$$

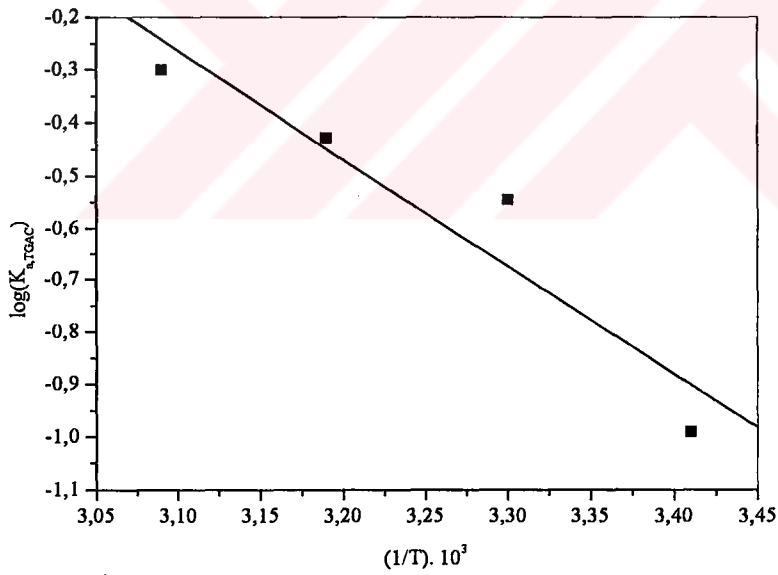
$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_a) \quad (5.7)$$

FGAC, KGAC ve TGAC için $\log(K_a)$, $(1/T)$ 'ye karşı grafiğe geçilmiş olup (eşitlik 5.6), sırasıyla Şekil 5.29(a-c) 'de gösterilmiştir.

Şekil 5.29a. FGAC İçin $K_{a,FGAC}-(1/T)$ Arasındaki İlişki ($r^2 = 0.889$)



Şekil 5.29b. KGAC İçin $K_{a,KGAC}-(1/T)$ Arasındaki İlişki ($r^2 = 0.950$)



Şekil 5.29c. TGAC İçin $K_{a,KGAC}-(1/T)$ Arasındaki İlişki ($r^2 = 0.946$)

Şekil 5.29(a-c) 'den hesaplanan termodinamik ifade değerleri Tablo 5.13 'de verilmiştir. Bu veriler ışığında; FGAC, KGAC ve TGAC üzerine nikel adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü; negatif ΔG°

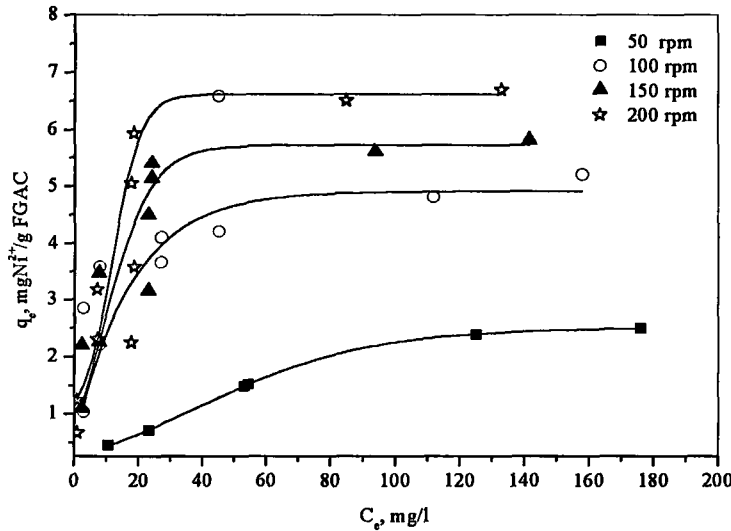
ve ΔH değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir.

Tablo 5.13. FGAC, KGAC ve TGAC İçin Hesaplanan Termodinamik İfade Değerleri

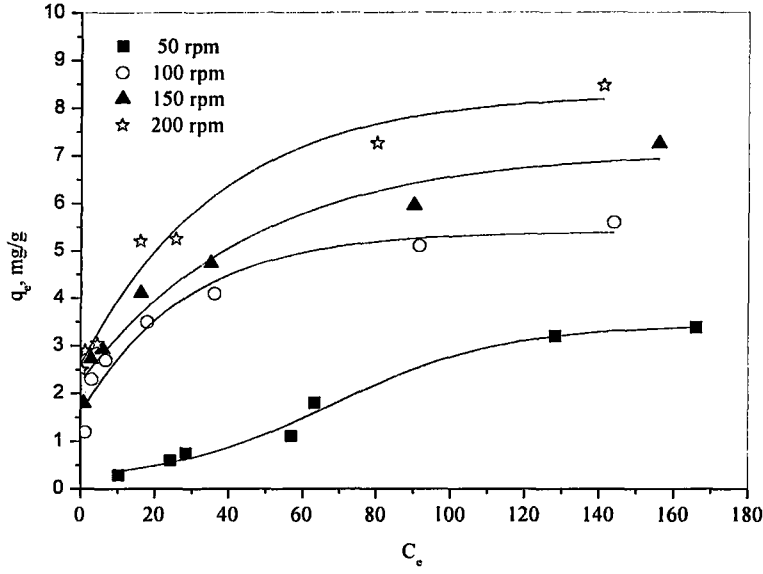
Adsorbent	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol K	ΔG° , kJ/mol(293 K)	ΔG° , kJ/mol 323K)
FGAC	-16.710	40.82	-5.582	-27.150
KGAC	-13.750	32.142	-9.108	-10.373
TGAC	-42.984	118.9531	-33.935	-37.4138

5.5.2. Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi

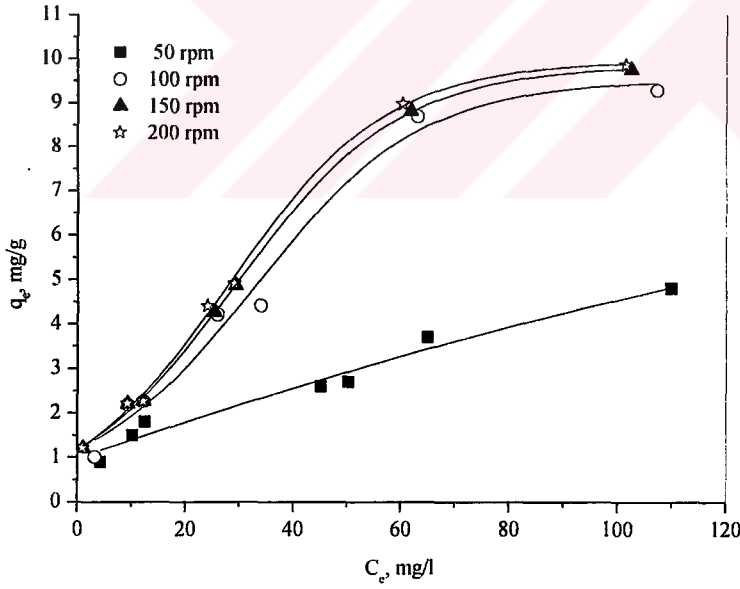
Nikel adsorpsiyonu üzerine çalkalama hızının etkisi; 50, 100, 150, 200 rpm olmak üzere 4 ayrı çalkalama hızı üzerine araştırmalar yapılmıştır. Çalkalama hızı ile ilgili yapılan çalışmalarda; çözeltinin pH: 6.20, $T = 25^\circ\text{C}$, w_d : (1g aktif karbon/100 ml) ve $d_{\text{FGAC, KGAC}}$: 1.20-1.40 mm, d_{TGAC} : 0.80-1.60 mm aralığında, temas süresi 150 dakika alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde nikel iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine çalkalama hızının etkisi tespit edilmiştir. Her bir aktif karbon için farklı çalkalama hızlarında elde edilen q_e ve C_e değerleri ilgili durum FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla Şekil.5.30, 5.31 ve 5.32 'de verilmiştir.



Şekil 5.30. FGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi



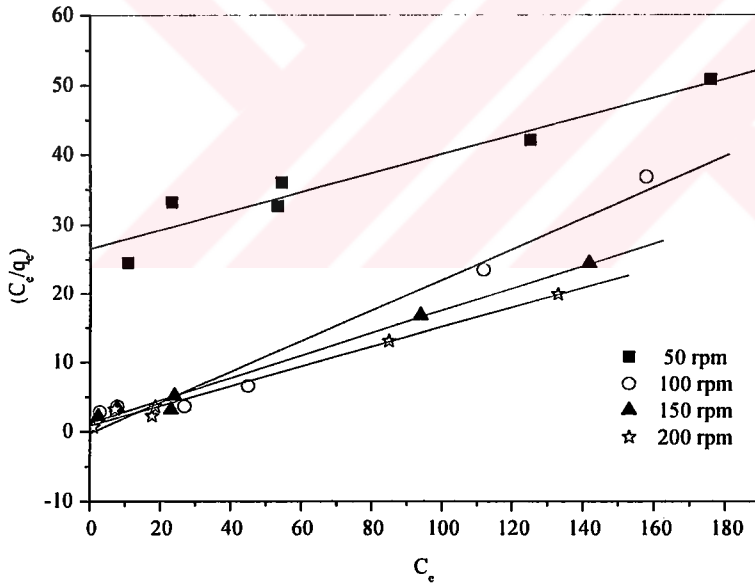
Şekil 5.31. KGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi



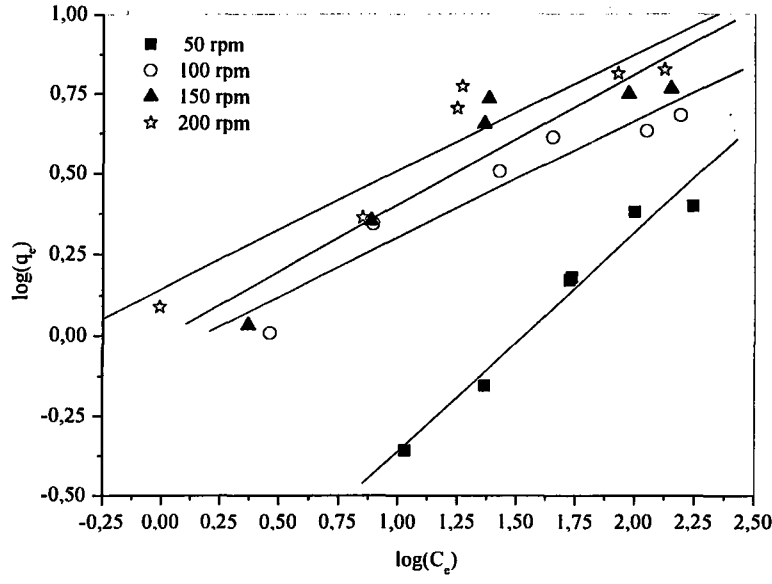
Şekil 5.32. TGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi

Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde nikel iyonun adsorpsiyon dengesi üzerine çalkalama hızının etkisinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde karıştırma hızı arttıkça; FGAC, KGAC, TGAC 'nın birim ağırlığı

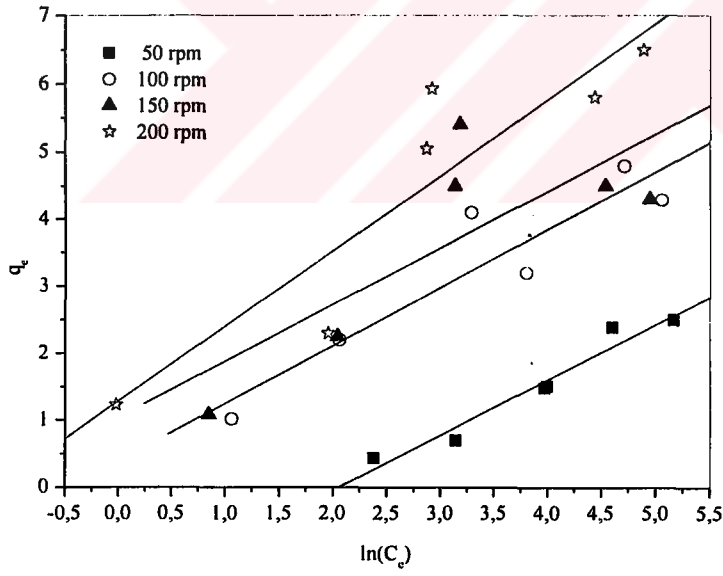
başına adsorplanan nikel iyonu konsantrasyonunun da (q_e) arttığı görülmektedir. 50 rpm dışındaki çalkalama hızlarında daha yüksek nikel adsorpsiyonu gözlenmesinin muhtemel sebebi aktif karbon partikül-çözelti arayüzeyindeki difüzyon film kalınlığının daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu film tabaka kalınlığı ne kadar küçük olursa nikel iyonlarının çözeltiden aktif karbon yüzeyine oradanda aktif karbon mikro ve makro porlarına difüzyonu o denli hızlı ve etkili olacaktır. Ancak bu film tabaka kalınlığının ortadan kalkması durumunda ise difüzyon gerçekleşmeyecektir (çok yüksek karıştırma hızlarında). Bu çalışmada çok yüksek karıştırma hızlarının etkisi incelenmemiştir. 50- 200 rpm çalkalama hızları arasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri; FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla Şekil 5.33(a-c), Şekil 5.34(a-c) ve Şekil 5.35(a-c) 'de gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ise sırasıyla Tablo 5.14 , Tablo 5.15 ve Tablo 5.16 'da verilmiştir.



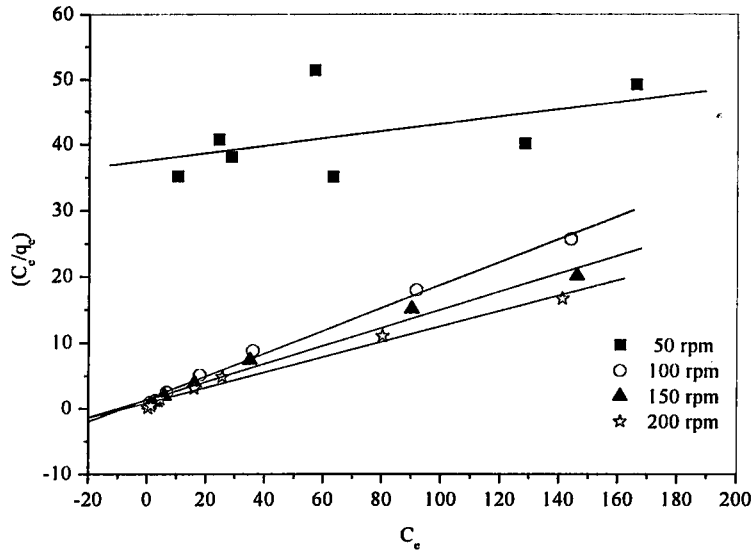
Şekil 5.33a. FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analizi



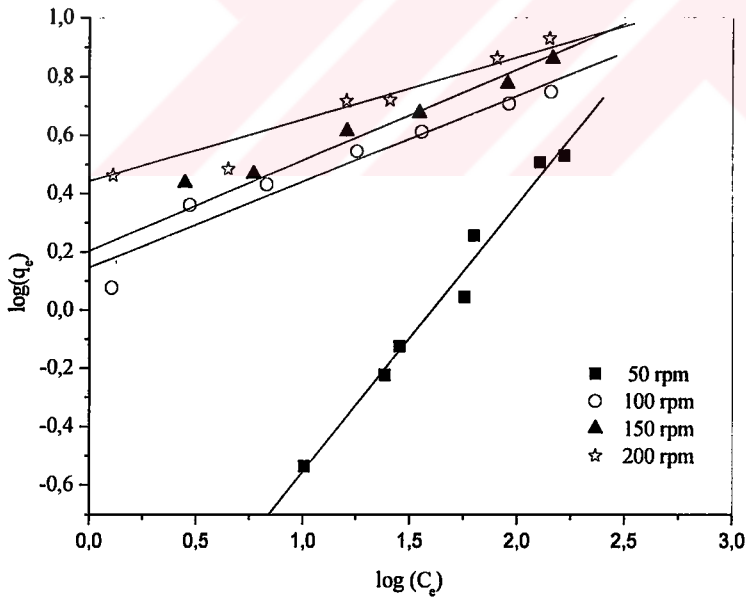
Şekil 5.33b. FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analizi



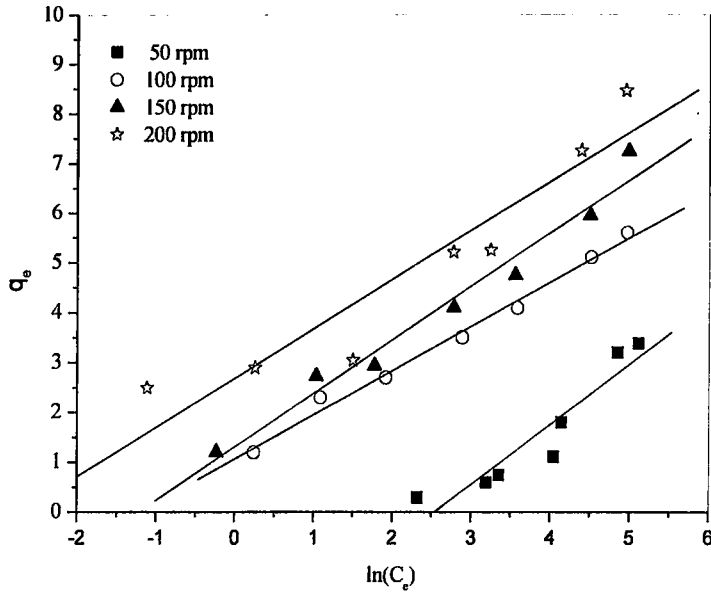
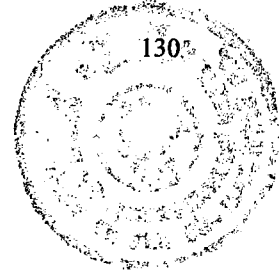
Şekil 5.33c. FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analizi



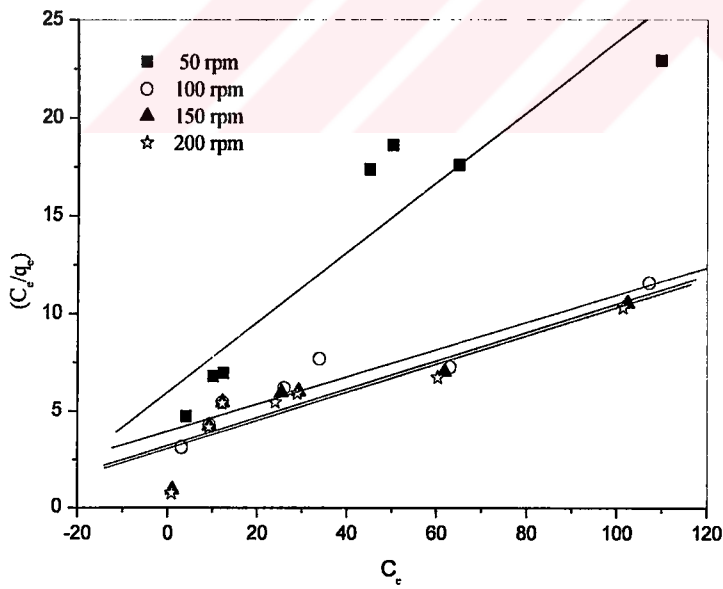
Şekil 5.34a. KGAC İçin farklı çalkalama hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analizi



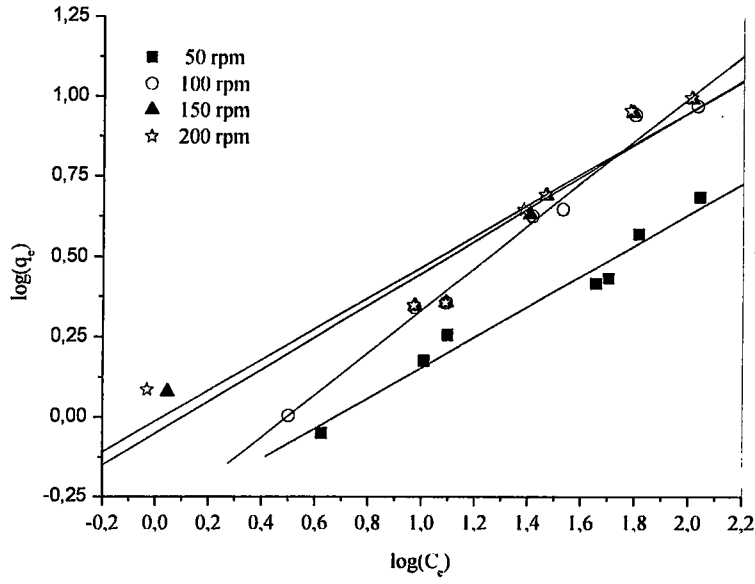
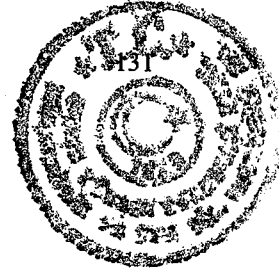
Şekil 5.34b. KGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analizi



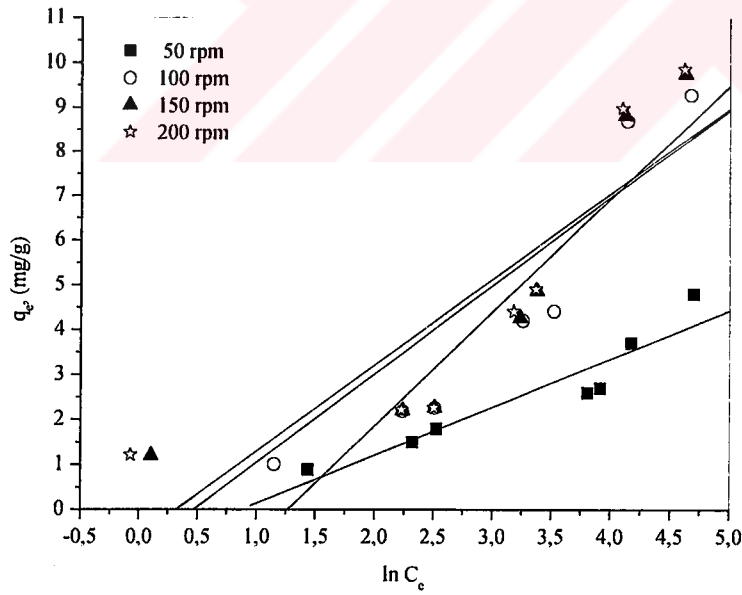
Şekil 5.34c. KGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.35a. TGAC İçin farklı Çalkalama Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.35b. TGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analizi



Şekil 5.35c. TGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analizi



Tablo 5.14. FGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

ω , rpm	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
50	7.398	0.00508	0.960	0.0912	0.6783	0.982	0.128	0.823	0.975
100	4.4986	0.9277	0.985	0.8622	0.3789	0.954	1.564	0.8643	0.930
150	6.1428	0.1321	0.995	0.987	0.4080	0.919	3.428	0.8440	0.780
200	7.001	0.1676	0.995	1.3605	0.8227	0.952	3.1533	1.1192	0.914

Tablo 5.15 KGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

ω , rpm	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
50	18.05	0.00147	0.800	0.0337	0.9163	0.990	0.0789	1.2044	0.937
100	5.779	0.11588	0.997	1.403	0.2939	0.970	3.334	0.8863	0.995
150	7.326	0.0976	0.990	1.602	0.3096	0.974	3.396	1.0726	0.985
200	8.6036	0.12646	0.993	2.777	0.2109	0.972	15.174	0.9888	0.945

Tablo 5.16. TGAC İçin Farklı Çalkalama Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

ω , rpm	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
50	5.595	0.0299	0.936	0.479	0.4744	0.984	0.421	1.0768	0.943
100	14.326	0.01758	0.945	0.472	0.6589	0.992	0.281	2.5340	0.940
150	13.745	0.02258	0.903	0.891	0.4990	0.961	0.625	1.9700	0.876
200	13.810	0.02348	0.899	0.973	0.4797	0.953	0.725	1.9140	0.866

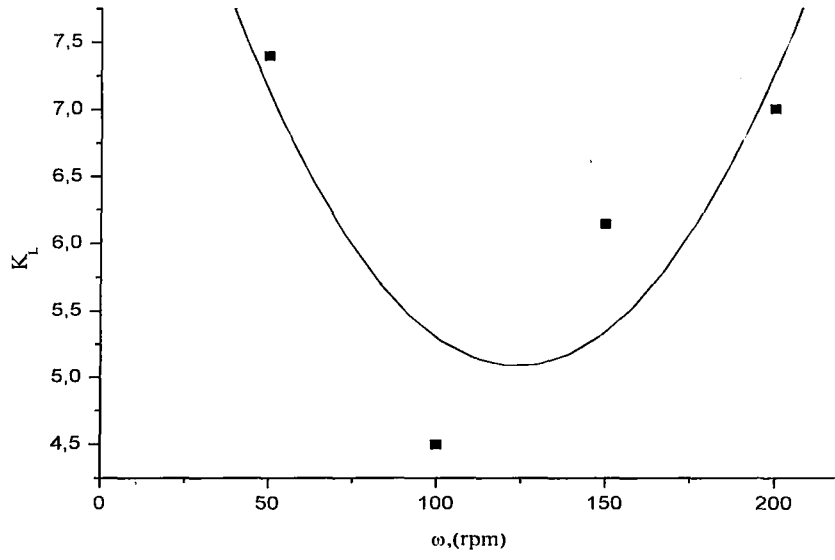
Bu çalkalama hız aralığında FGAC için nikel iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir adsorpsiyon izotermine ($r^2 > 0.96$); KGAC ve TGAC için ise en iyi Freundlich adsorpsiyon izotermine ($r^2 > 0.95$) uyduğu görülmüştür.

FGAC, KGAC ve TGAC için çalkalama hızı K_L ve K_F ilişkileri sırasıyla Şekil 5.36(a-c) verilmiştir. ω - K_L veya K_F arasındaki matematiksel ifadeler ise aşağıda tanımlanmıştır.

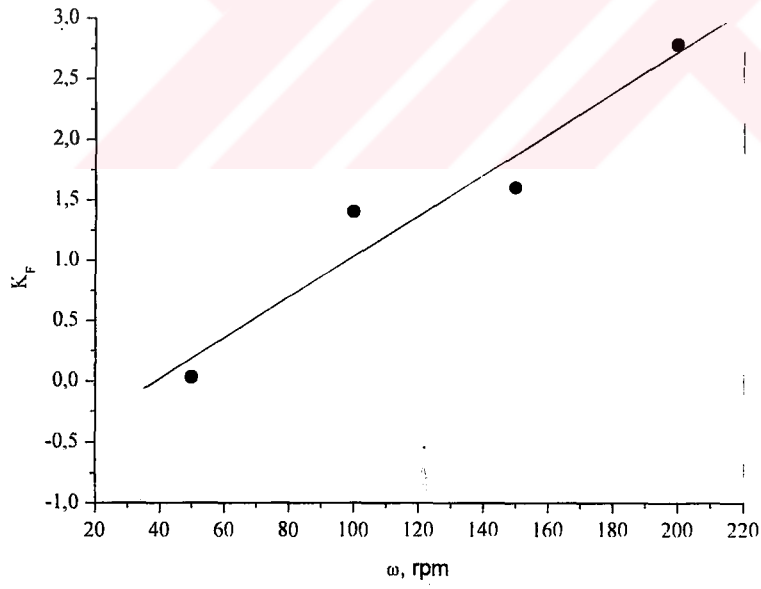
$$\text{FGAC için } K_L = 10.8438 - 0.09303 \cdot \omega + 3.757 \cdot 10^{-3} \quad (r^2 = 0.717) \quad (5.8)$$

$$\text{KGAC için } K_F = -0.6533 + 0.01686 (\omega) \quad (r^2 = 0.970) \quad (5.9)$$

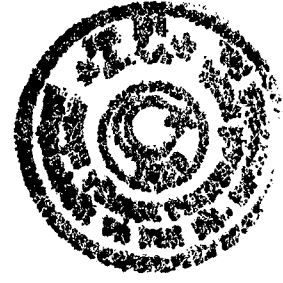
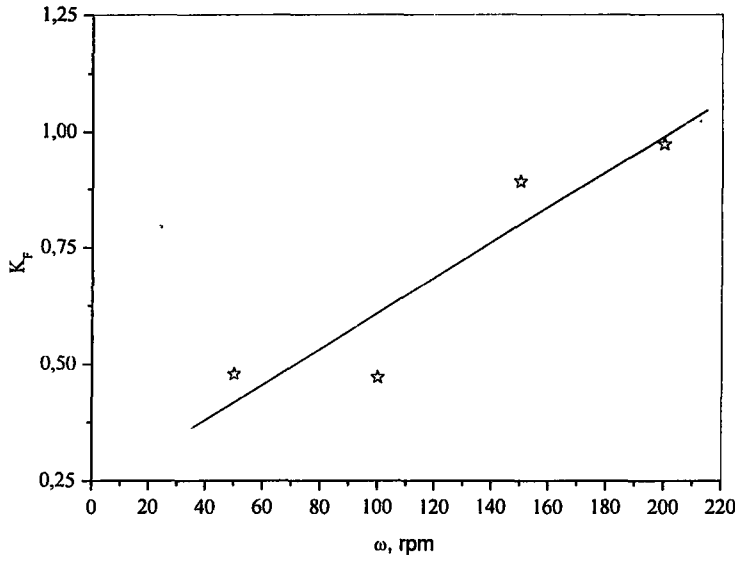
$$\text{TGAC için } K_F = -0.2285 + 0.0038 (\omega) \quad (r^2 = 0.926) \quad (5.10)$$



Şekil 5.36a. FGAC için K_L - ω Arasındaki İlişki



Şekil 5.36b. KGAC için K_F - ω Arasındaki İlişki

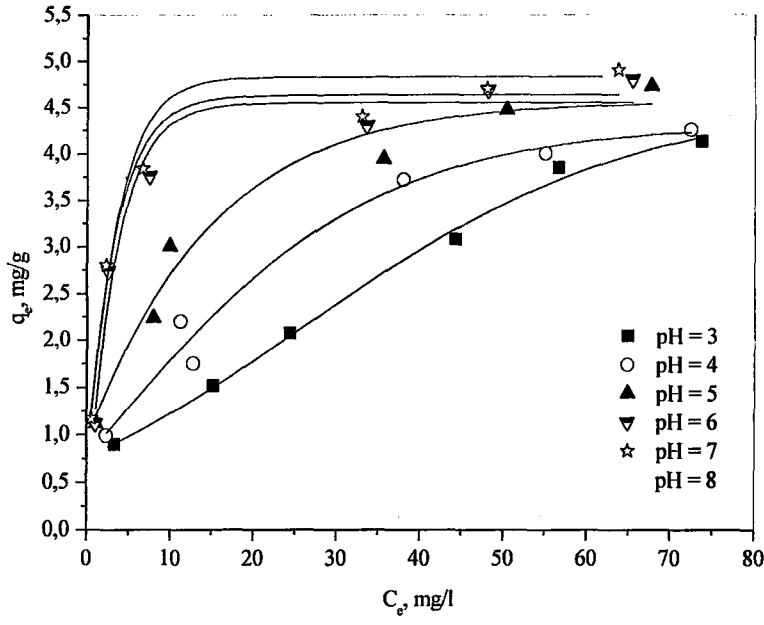


Şekil 5.36c. TGAC için K_F - ω Arasındaki İlişki

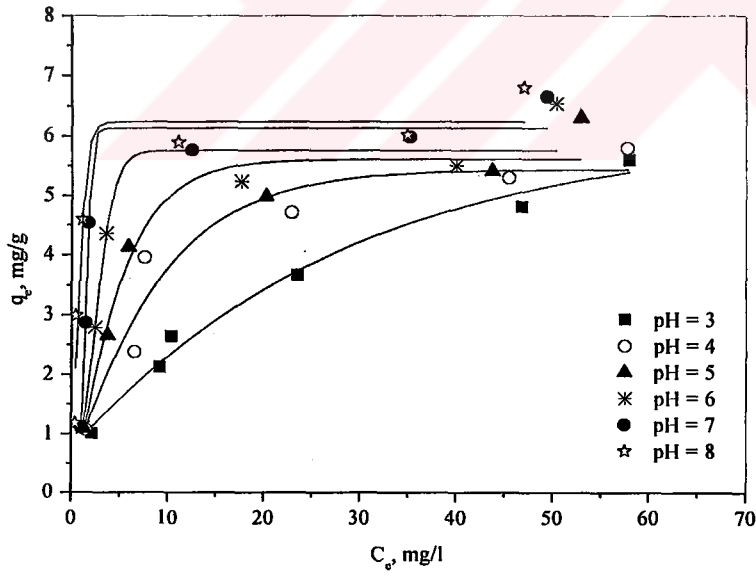
5.5.3. Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine pH Etkisi

Nikel adsorpsiyonu üzerine pH 'nın etkisi pH = 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 'de incelenmiştir. pH ile ilgili yapılan çalışmada; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ω : 150 rpm, çözeltinin w_d : (1g aktif karbon/100 ml) ve d : 1.20-1.40 mm(FGAC ve KGAC için), d_{TGAC} : 0.80-1.60 mm aralığında, temas süresi 150 dakika alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde nikel iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine pH 'nın etkisi tespit edilmiştir. Her bir aktif karbon için farklı pH 'larda elde edilen q_e ve C_e değerleri ilgili durum FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla Şekil.5.37 , 5.38 ve 5.39 'da verilmiştir.

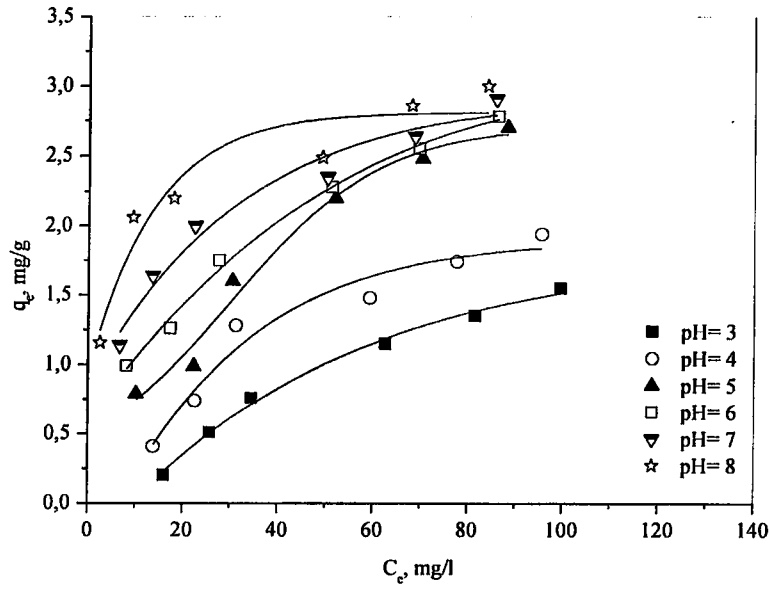
Bu şekiller incelendiğinde tüm pH 'larda, dengedeki C_e değeri arttıkça FGAC, KGAC, TGAC 'nın birim ağırlığı başına adsorplanan nikel iyonu konsantrasyonu (q_e) 'nin arttığı görülmektedir. pH = 3-8 aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerini gösteren ilişkiler FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla Şekil 5.40(a-c), Şekil 5.41(a-c) ve Şekil 5.42(a-c) 'de gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ise sırasıyla Tablo 5.16 , Tablo 5.17 ve Tablo 5. 18 'de verilmiştir.



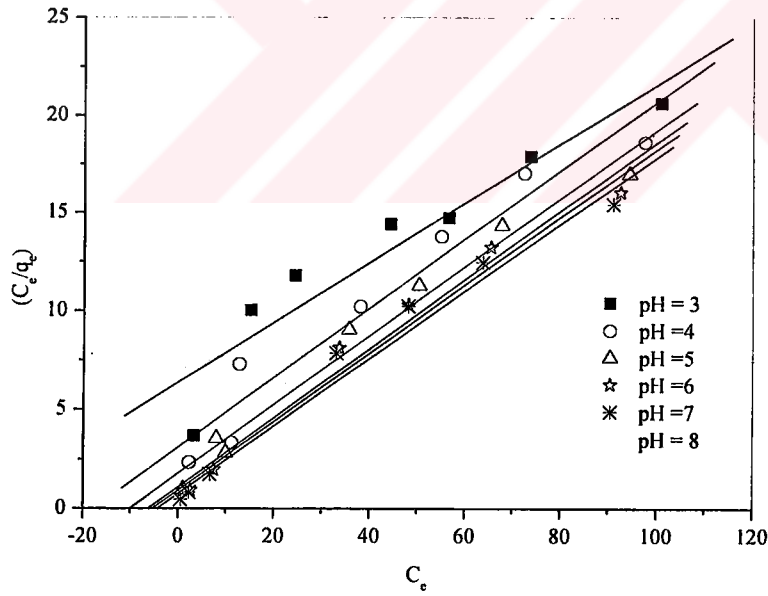
Şekil 5.37. FGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine pH 'nın Etkisi



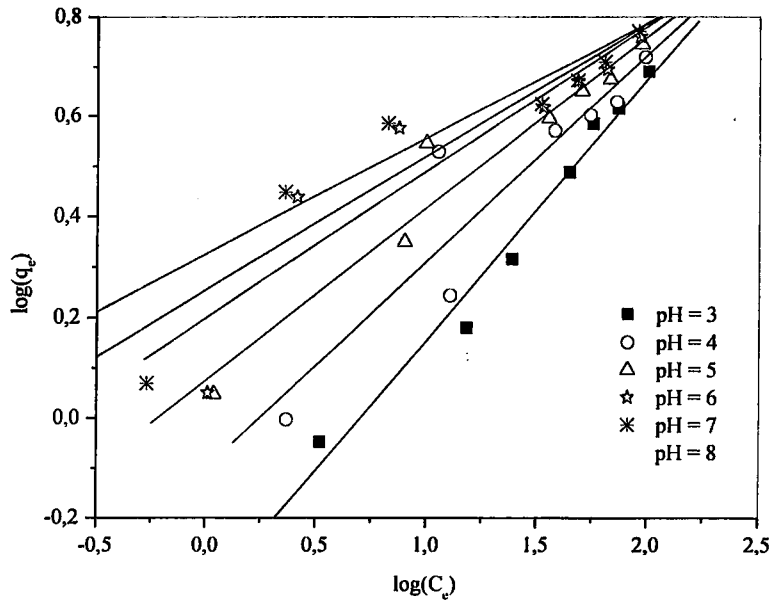
Şekil 5.38. KGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine pH 'nın Etkisi



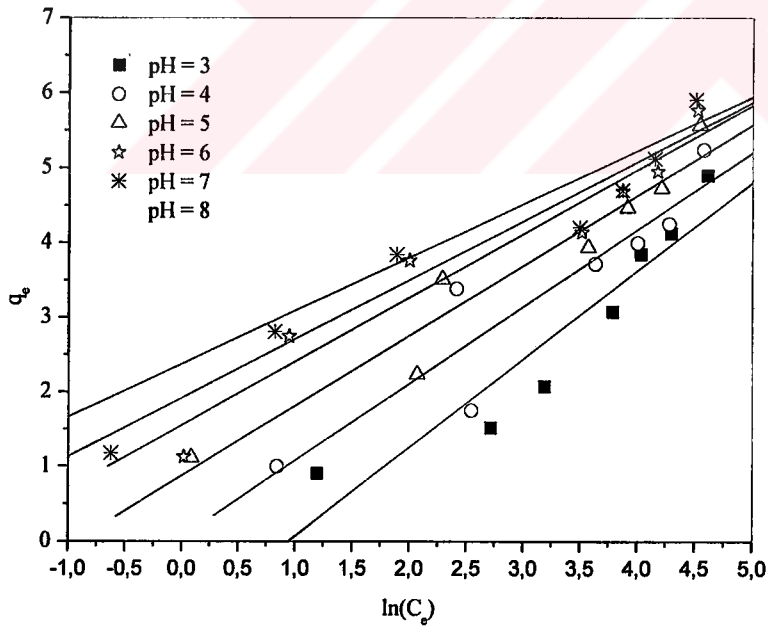
Şekil 5.39. TGAC İçin Nikel Adsorpsiyonu Üzerine pH 'nın Etkisi



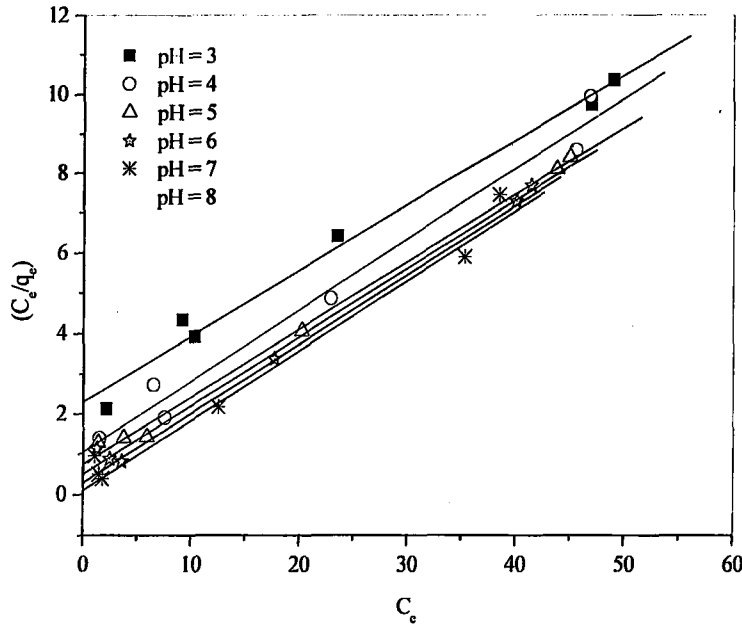
Şekil 5.40a.. FGAC İçin Farklı pH 'larda Langmuir İzotermine Göre Analiz



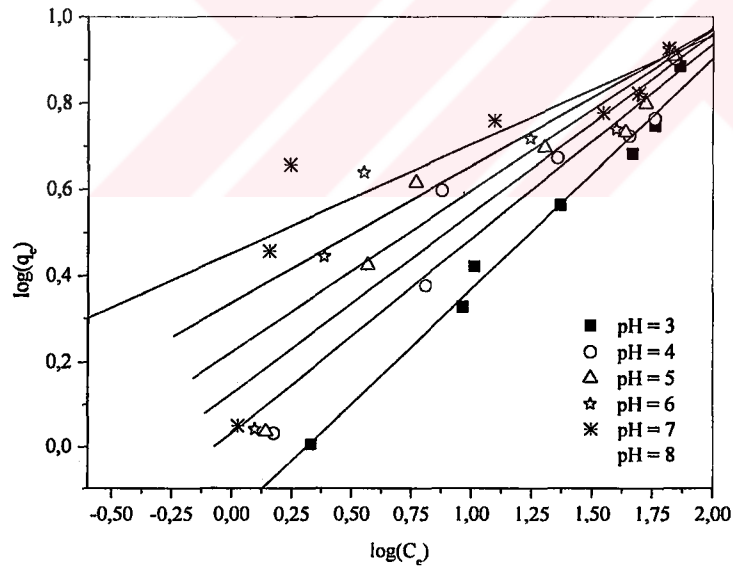
Şekil 5.40b. FGAC İçin Farklı pH 'larda Freundlich İzotermine Göre Analiz



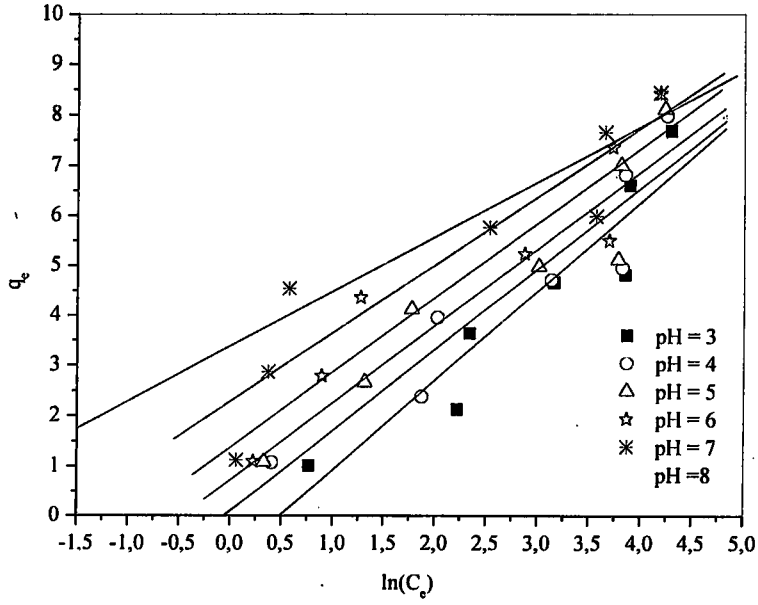
Şekil 5.40c. FGAC İçin Farklı pH 'larda Temkin İzotermine Göre Analiz



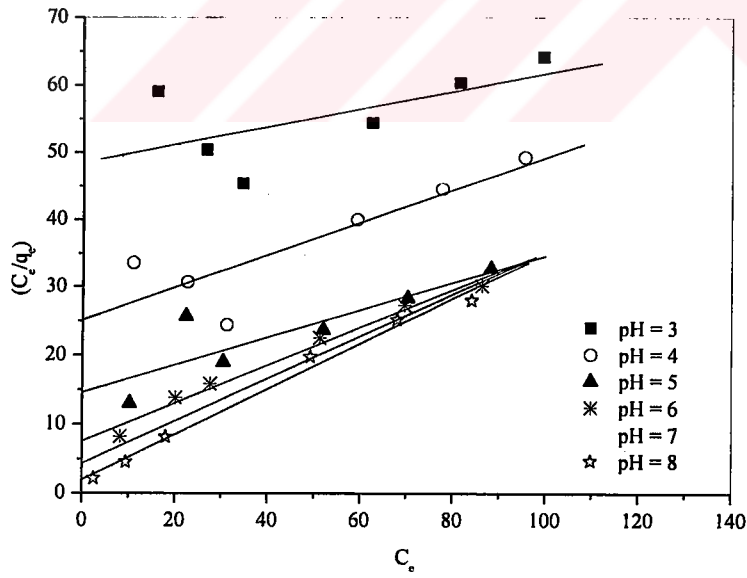
Şekil 5.41a. KGAC İçin farklı pH 'larda Langmuir İzotermine Göre Analiz



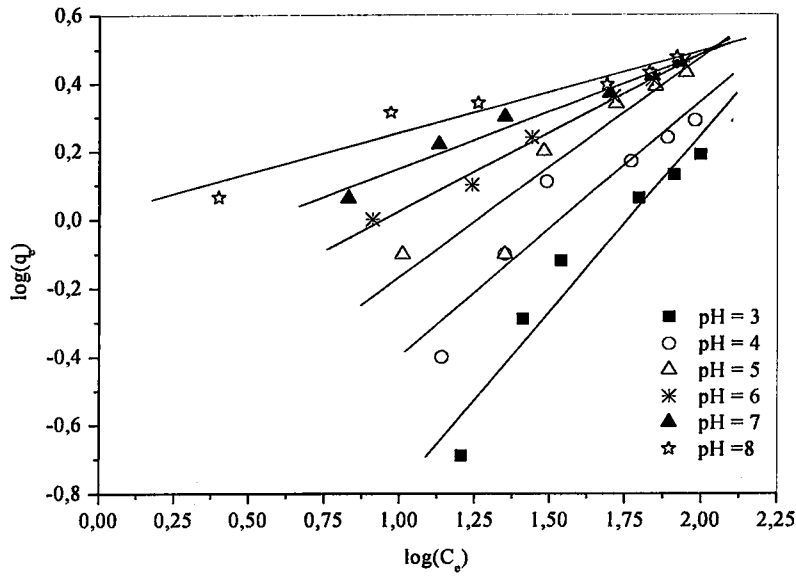
Şekil 5.41b. KGAC İçin farklı pH 'larda Freundlich İzotermine Göre Analiz



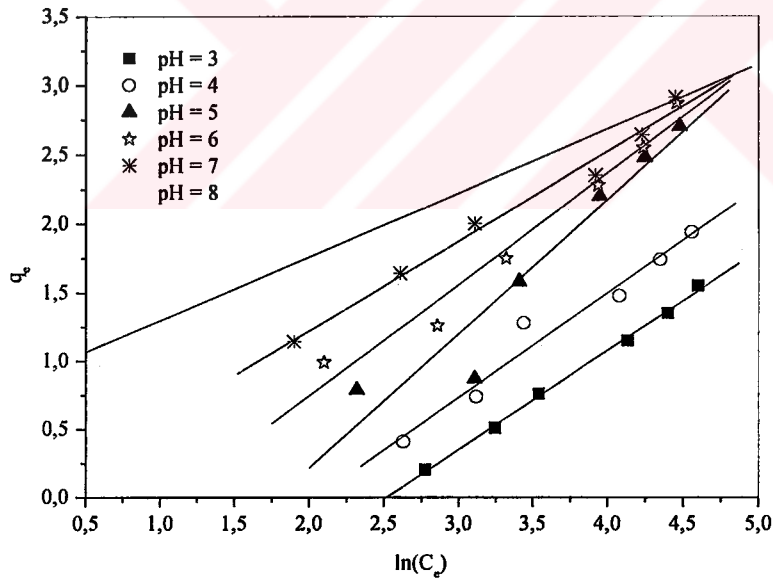
Şekil 5.41c. KGAC İçin farklı pH 'larda Temkin İzotermine Göre Analiz



Şekil 5.42a. TGAC İçin farklı pH 'larda Langmuir İzotermine Göre Analiz

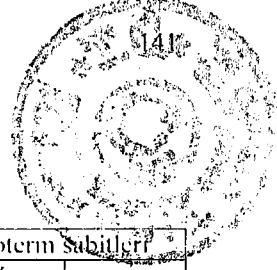


Şekil 5.42b. TGAC İçin farklı pH 'larda Freundlich İzotermine Göre Analiz



Şekil 5.42c. TGAC İçin farklı pH 'larda Temkin İzotermine Göre Analiz

Tablo 5.17. FGAC İçin Farklı pH 'da Elde Edilen İzoterm Sabitleri



pH	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
3	8.2530	0.01418	0.993	0.432	0.518	0.988	0.389	1.184	0.940
4	5.9984	0.04466	0.966	0.794	0.412	0.926	1.045	1.031	0.926
5	5.9830	0.0740	0.988	1.190	0.642	0.97	2.542	0.938	0.968
6	5.7873	0.1398	0.988	1.580	0.290	0.919	6.150	0.855	0.967
7	5.9105	0.14342	0.987	1.798	0.265	0.943	11.380	0.789	0.973
8	5.9587	0.1786	0.988	2.118	0.230	0.897	28.010	0.713	0.951

Tablo 5.18. KGAC İçin Farklı pH 'da Elde Edilen İzoterm Sabitleri

pH	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
3	0.968	0.5685	0.9763	0.678	0.5356	0.992	0.616	1.7824	0.941
4	1.343	0.65189	0.964	1.076	0.4526	0.956	1.06	1.614	0.936
5	1.555	0.79428	0.939	1.334	0.4178	0.936	1.59	1.5375	0.947
6	2.166	1.05708	0.995	1.667	0.3745	0.892	2.51	1.491	0.9395
7	2.985	1.8115	0.985	2.167	0.3175	0.834	5.365	1.362	0.90
8	4.177	15.384	0.961	2.834	0.2522	0.849	22.423	1.095	0.934

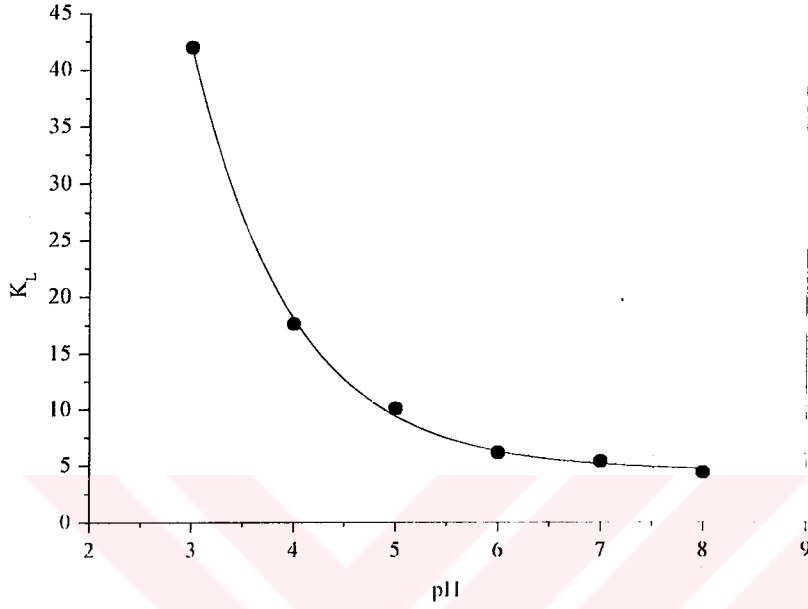
Tablo 5.19 TGAC İçin Farklı pH 'da Elde Edilen İzoterm Sabitleri

pH	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
3	7.575	0.0027	0.63	0.0152	1.0326	0.967	0.0807	0.726	0.998
4	4.146	0.00958	0.87	0.0721	0.744	0.946	0.1293	0.765	0.983
5	5.00	0.01369	0.863	0.155	0.643	0.94	0.1691	0.9780	0.959
6	3.636	0.0363	0.991	0.365	0.462	0.995	0.339	0.8105	0.984
7	3.26	0.07003	0.995	0.652	0.335	0.985	0.885	0.6508	0.993
8	3.04	0.16686	0.994	1.036	0.239	0.961	6.134	0.461	0.978

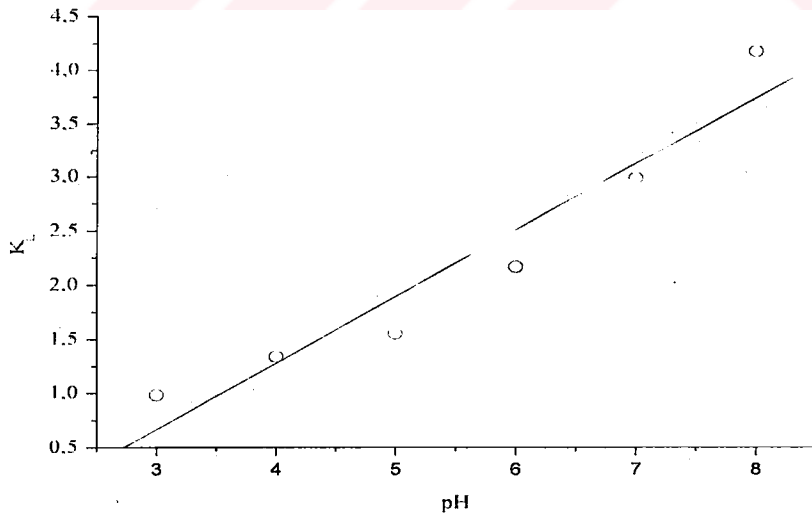
pH:3-8 aralığında FGAC ve KGAC için nikel iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir adsorpsiyon izotermine ve TGAC için ise en iyi Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

Çözeltinin başlangıç pH değeri arttıkça FGAC ve KGAC için Langmuir sabiti değerleri (K_L) azalmakta; TGAC için ise Temkin sabiti (K_T) önce pH = 5 'e kadar

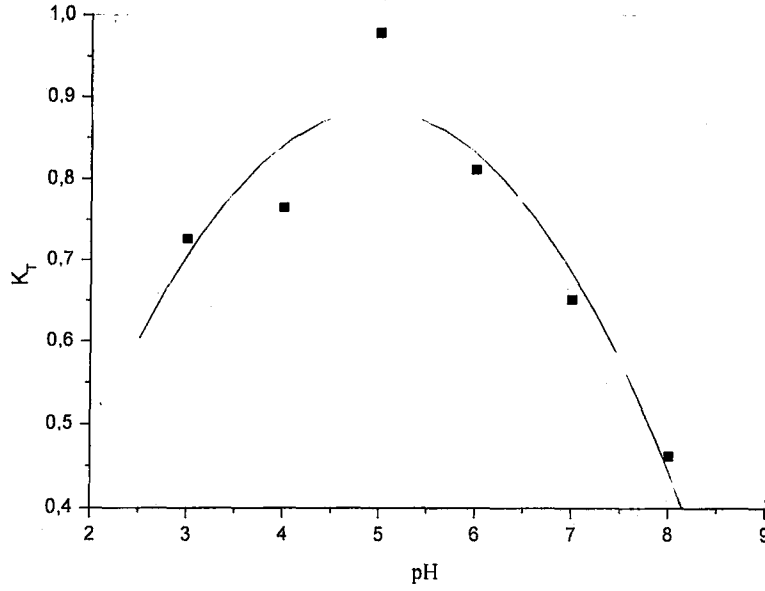
artmakta daha sonra ise düşmektedir. pH ile izoterm sabitleri arasındaki ilişkiler FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla Şekil 5.43(a-c) 'de verilmiştir.



Şekil 5.43a FGAC için K_L -pH Arasındaki İlişki



Şekil 5.43b. KGAC için K_L -pH Arasındaki İlişki



Şekil 5.43c. TGAC için K_T -pH Arasındaki İlişki

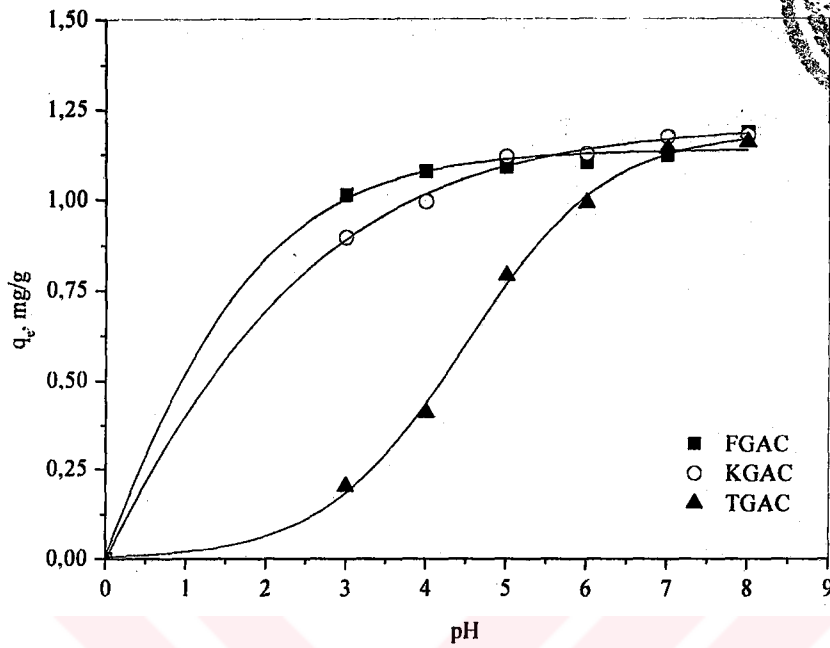
Elde edilen matematiksel ifadeler ise aşağıda verilmiştir:

$$\text{FGAC için; } K_L = 5.8804 + 2778.2 \exp(-\text{pH}/0.42) \quad (r^2 = 0.993) \quad (5.11)$$

$$\text{KGAC için; } K_L = -1.17 + 0.614(\text{pH}) \quad (r^2 = 0.9690) \quad (5.12)$$

$$\text{TGAC için; } K_T = -0.266 + 0.465 (\text{pH}) - 0.0471 (\text{pH})^2 \quad (r^2 = 0.884) \quad (5.13)$$

Birim adsorbent başına adsorplanan nikel miktarı başlangıç pH değerinin değişimine bağlı olarak değişmektedir. FGAC, KGAC ve TGAC için q_e -pH arasındaki ilişki Şekil 44 'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi; FGAC ve KGAC 'de pH = 3-5 arasında q_e artmakta; pH>5 'den sonra ise q_e değeri fazla değişmemektedir. TGAC 'de ise pH = 3-7 arasında ani olarak q_e artmakta olup, pH = 7 'den sonra fazla değişmemektedir. Nikel iyonu adsorpsiyonunun pH 'ya bağlı olduğu görülmektedir. Muhtemelen kullanılan her bir karbonun içerdiği yüzey yüklerden dolayı q_e değişmektedir.

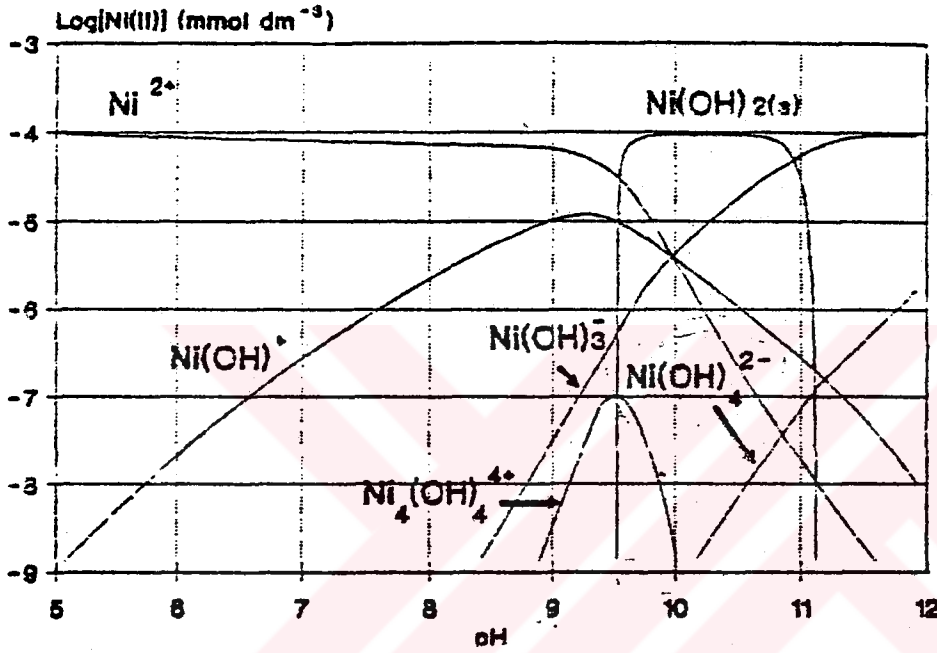
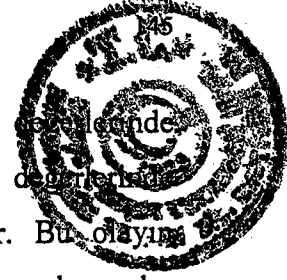


Şekil 5.44 FGAC, KGAC ve TGAC İçin Başlangıç pH Göre Adsorplanan Ni(II) Miktarı ($C_0 = 12.27 \text{ mg Ni}^{2+}/\text{l}$)

Sulu ortamda bulunan nikel iyonları o sıvının pH değerine göre değişmekte olup; 50 mg/dm^3 'lük bir nikel çözeltisinde bulunan nikel türleri ve pH arasındaki ilişki Şekil 5.45.' den görülmektedir. Bu şekilden de görülebileceği gibi; $\text{pH} < 5$ 'in altında sulu ortamdaki baskın nikel türü Ni^{2+} şeklinde iken, $\text{pH} = 5$ 'den itibaren ortamdaki $\text{Ni}(\text{OH})^+$ iyonu konsantrasyonunda artmaktadır. $\text{pH} = 9$ 'da Ni^{2+} ve $\text{Ni}(\text{OH})^+$ türlerinin konsantrasyonu maksimum değere ulaşırken; ortamda $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ve $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ gibi diğer nikel türleri ortaya çıkmaktadır. $\text{pH} = 9.50-11.20$ aralığında ise nikel $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ şeklinde çökelmektedir. Sonuç olarak $\text{pH} = 0-9$ aralığında sulu ortamdaki Ni^{2+} ve $\text{Ni}(\text{OH})^+$ türleri gözlenecektir.

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 katyonik türlerin

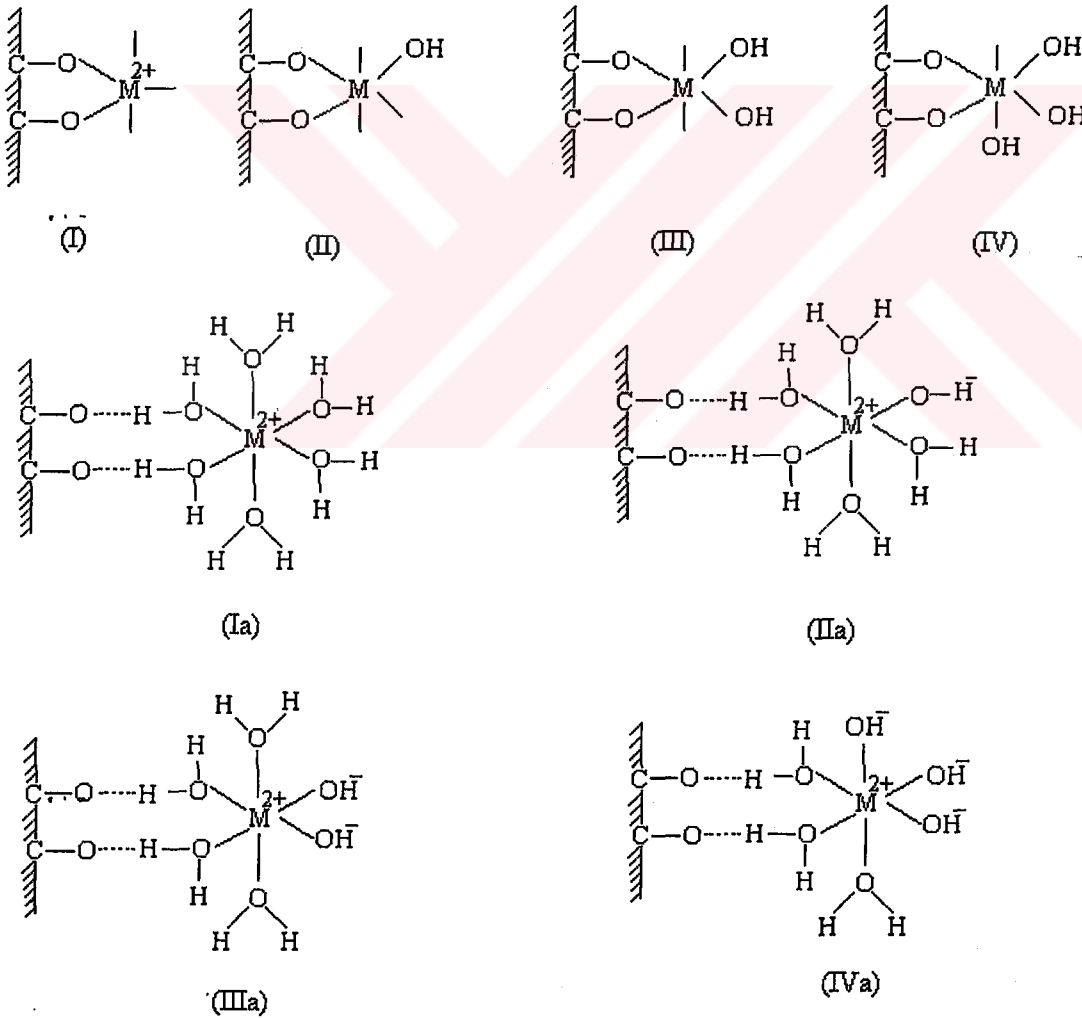
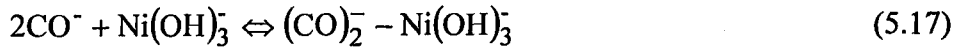
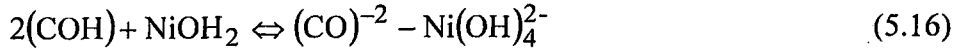
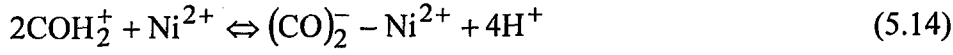
farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak belirli pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Anyonik türlerin adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 giderme verimi göstermektedir. Bu olayın muhtemel nedeni çözeltideki iyonlar ile karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimdir.



Şekil 5.45 Sulu Çözeltideki Nikel Türleri pH Arasındaki İlişki

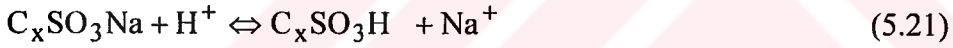
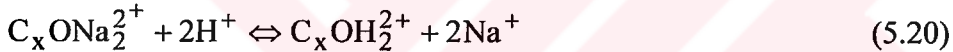
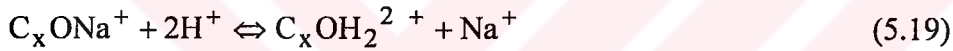
Aktif karbonlar yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar ve yapı itibariyle L ve H tipi olarak ele alınmaktadır (Huang and Corapcıoğlu, 1984). L tipi aktif karbon yüzeylerinde COH ve CO⁻ gibi yüzey hidroksi grupları içermektedir. Karbon yüzeylerinde bulunan; karbona bağlı hidrojen iyonları (H⁺), karboksilik (COOH) ve fosfonilik asit ve karbona bağlı H⁺ gibi gruplardır. Bu yüzden yüksek konsantrasyonlardaki H⁺ iyonu varlığında H⁺ iyonu Ni²⁺ iyonu ile karbon yüzeyine adsorbe olabilmek için sürekli mücadele içindedir. Ancak pH değeri yükseldikçe (OH⁻ iyonu arttıkça) çözeltideki H⁺ iyonu konsantrasyonu azalacağından adsorpsiyon mekanizması Ni²⁺ iyonunu tercih edecektir. Ayrıca pH arttıkça Ni(OH)⁺ artmaktadır. Bu durumdaki karbonun yüzeyindeki metal iyonu bağlanma şekilleri Şekil 5.46 'da gösterilmiştir. Bu durumda sulu çözelti bulur an nikel iyonları ile karbon arasında

oluşan muhtemel bağlanma mekanizmaları ise aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Corapcıoğlu and Huang, 1987):

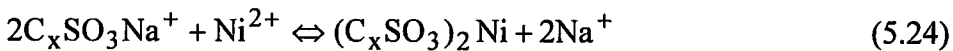
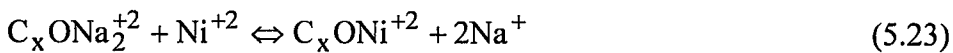
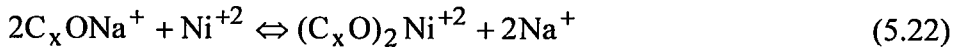


Şekil 5.46. Karbon Yüzeyindeki Fonksiyonel Gruplar ile Metal iyonu (M^{2+})
Bağlanma Mekanizması

Sert kabuklu tarımsal atıkların anorganik asitler ile karbonlaştırılması ve daha sonra karbon yüzeylerindeki fazla asitin giderilmesi için NaHCO_3 çözeltisi ile yıkanarak nötürleştirilmesi sonucu aktif karbon üretilmektedir (Periasaym and Namasıvayam, 1995). Bu çalışmada üretmiş olduğumuz aktif karbonlar da yukarıda belirtilen şekilde aktifleştirildiği için aktif karbon yüzeyinde C_xONa^+ , $\text{C}_x\text{ONa}^{2+}$, $\text{C}_x\text{SO}_3\text{H}$ ve $\text{C}_x\text{SO}_3\text{Na}$ gibi fonksiyonel gruplar bulunabilir. Nötralize edilen aktif karbon yüzeylerinde Na^+ içeren fonksiyonel gruplar olabilir. Bu fonksiyonel grupların yapısında bulunan Na^+ iyonu sulu çözeltideki katyonik türler ile yerdeğiştirme reaksiyonu gösterecektir. Bu durumda çözeltide; belirli bir pH değerinin altında ortamda H^+ iyonlarının konsantrasyonu fazla olacağına gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar 5.18-5.21 eşitliklerindeki gibi olacaktır:



Ancak bu pH değerinin üzerine çıktıkça sulu ortamda OH^- iyon fazlalığı H^+ iyonlarını etkileyecek ve Ni^{2+} iyonları ortamda daha baskın olacaktır. Bu durumda ise oluşması muhtemel reaksiyonlar ise 5.22-5.24 'deki şekilde gerçekleşecektir.



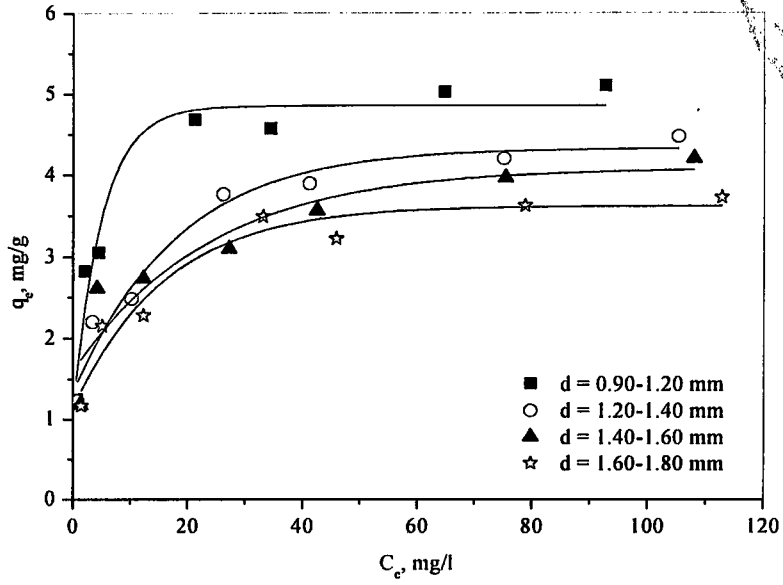
Sonuç olarak nikel çözeltisinin başlangıç pH değerinin değişmesi nikel adsorpsiyonunu etkilemektedir. Elektron spin rezonans (ESR), elektron mikroskopik, raman spektroskopik analizleri gibi analizler ile karbon yüzeyleri ve yüzeylerdeki fonksiyonel grupların ortaya konulması gerekir. Nikel adsorpsiyonunda bu detaylı karbon yüzey kimyası ve yapısıyla ilgili çalışmalar yapılmamıştır. Ancak pH = 3-8 arasında Şekil 5.45 'den de görülebileceği gibi sulu çözeltide Ni^{2+} ve $\text{Ni}(\text{OH})^+$ nikel

türleri bulunmaktadır. Bu durumda (5-14)-(5-15) ve (5-22)-(5-23) reaksiyonları ile çözeltideki nikel iyonları adsorbe ediliyor olabilir. Üretilen karbonların NaHCO_3 ile nötrale edilmesi sonucu karbon yüzeylerine bağlanan Na^+ iyonları çözeltideki Ni^{2+} iyonlarının yerdeğiştirerek bağlanma mekanizması daha ağır basmaktadır. Ayrıca Nikel adsorpsiyon kinetiklerinin irdelenmesi kısmında adsorpsiyonun yalancı-ikinci mertebeden kinetiklere daha fazla uyum göstermesi bu durumu teyit etmektedir. Özellikle (5-15) ve (5-22) mekanizmaları daha ön plana çıkmaktadır.

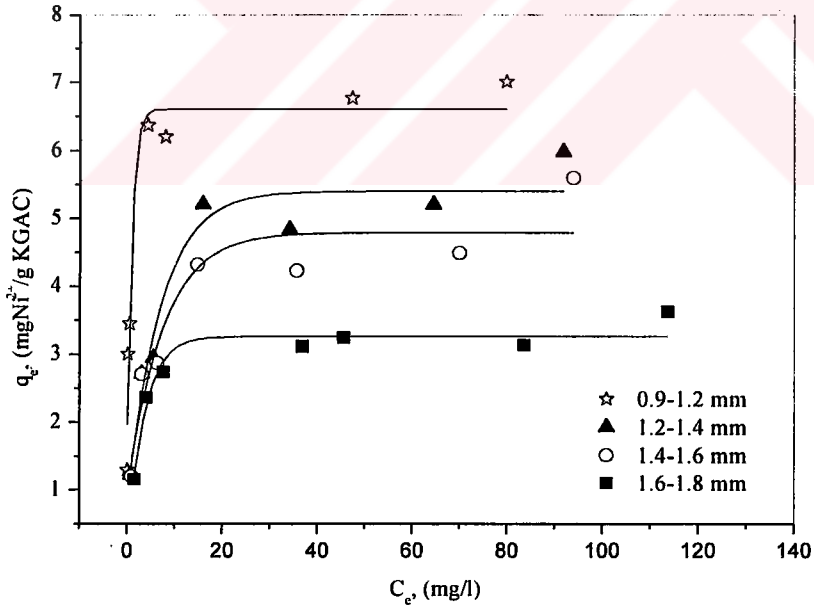
5.5.4 Nikel Adsorpsiyon Dengesi Üzerine Partikül Boyutu Etkisi

Nikel adsorpsiyon dengesi üzerine aktif karbon partikül boyutunun etkisi; FGAC ve KGAC adsorbentleri için 0.90-1.8 mm partikül boyut aralığında incelenmiştir. Deneyler; sıcaklık 25°C , temas süresi 150 dakika, $w = 1$ gram, $\text{pH} = 6.25$ ve çalkalama hızı 150 rpm 'de gerçekleştirilmiştir.

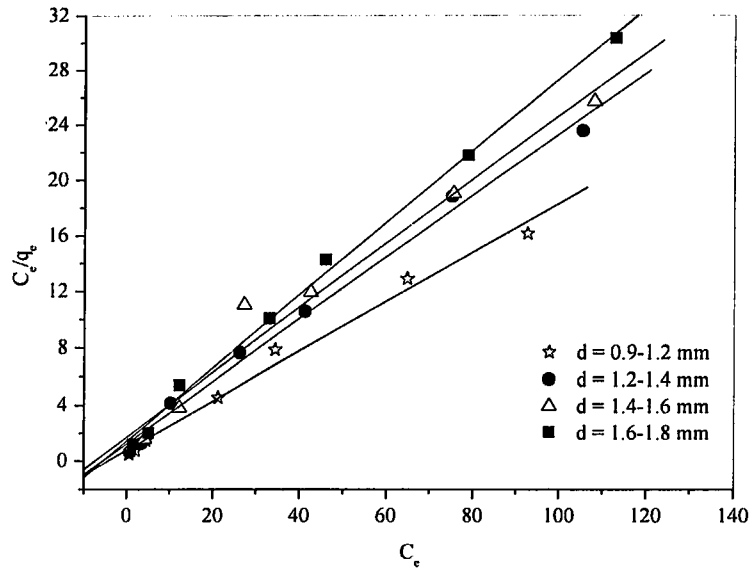
Her bir aktif karbon için farklı aktif karbon partikül boyutunda elde edilen q_e ve C_e değerleri ilgili sonuçlar FGAC ve KGAC için sırasıyla Şekil.5.47(a-b) 'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde FGAC ve KGAC için partikül boyutu büyütükçe dengedeki C_e değeri artışına bağlı olarak birim ağırlığı başına adsorplanan nikel iyonu konsantrasyonu (q_e) 'nin azaldığı görülmektedir. FGAC ve KGAC için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerini gösteren ilişkiler sırasıyla Şekil 5.48(a-c) ve Şekil 5.49(a-c) 'de verilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ise sırasıyla Tablo 5.19 ve Tablo 5.20 'de ifade edilmiştir.



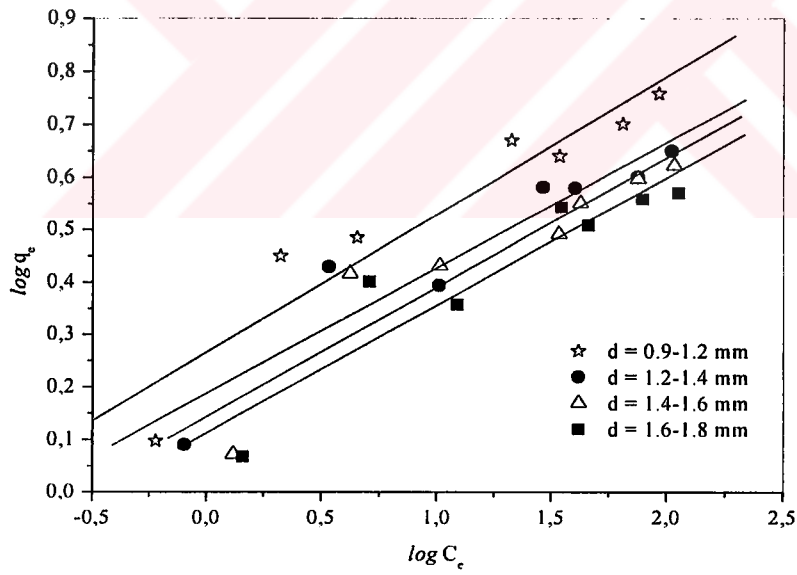
Şekil 5.47a. FGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Adsorplanan Nikel Miktarı(q_e)



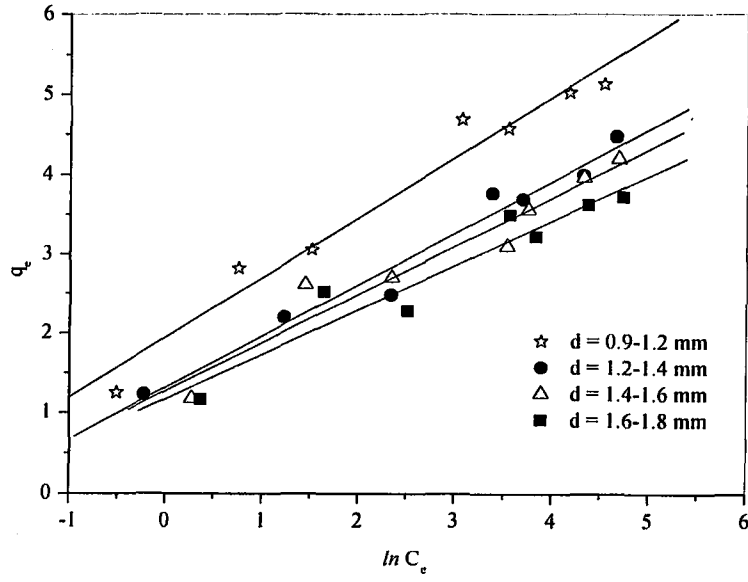
Şekil 5.47b. KGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Adsorplanan Nikel Miktarı(q_e)



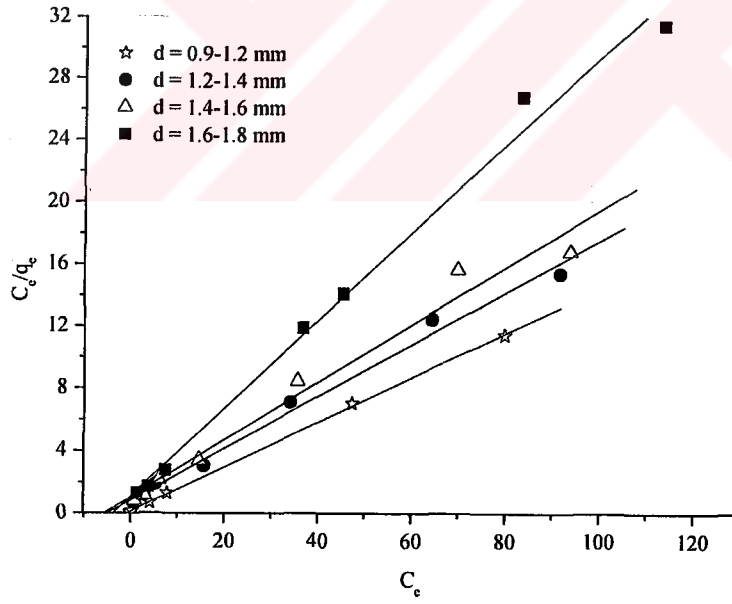
Şekil 5.48a. FGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz



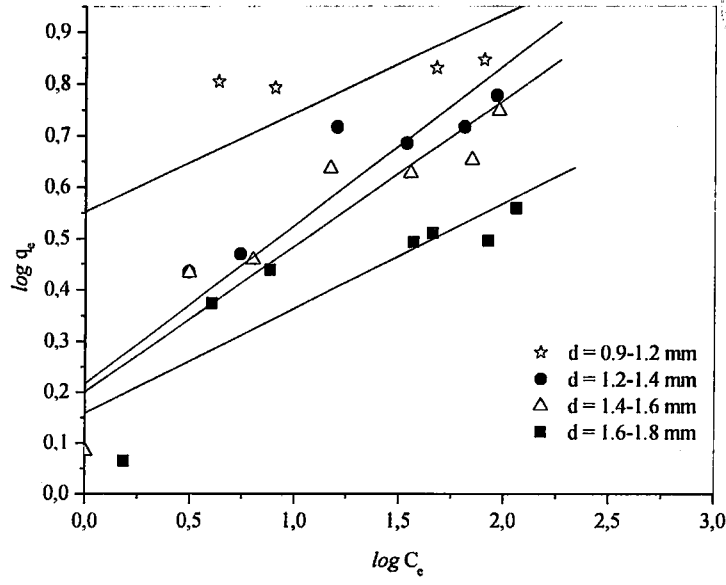
Şekil 5.48.b. FGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz



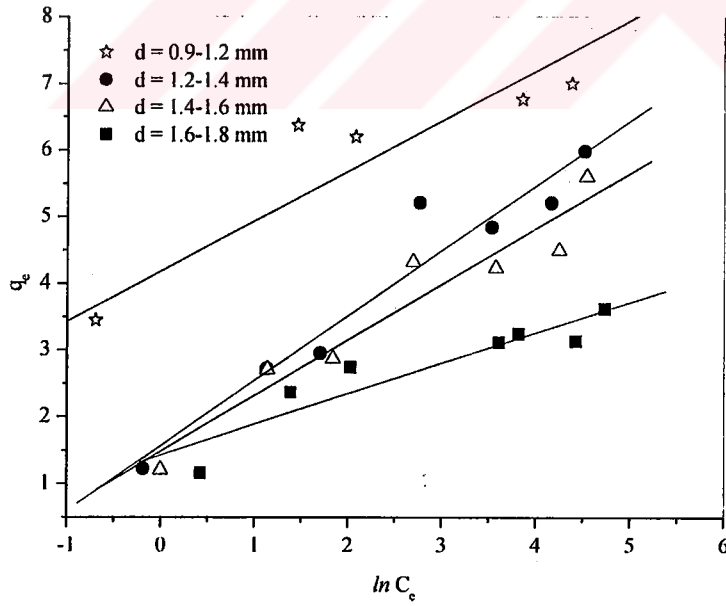
Şekil 5.48c. FGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Temkin İzotermine Göre Analiz



Şekil 5.49a. KGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz



Şekil 5.49b. KGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz



Şekil 5.49c. KGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Temkin İzotermine Göre Analizi

Tablo 5.20. FGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

d, mm	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
0.90-1.20	5.692	0.2245	0.994	1.847	0.262	0.949	13.286	0.750	0.982
1.20-1.40	4.520	0.1794	0.996	1.543	0.239	0.946	7.641	0.649	0.985
1.40-1.60	4.353	0.1334	0.987	1.392	0.246	0.933	8.124	0.609	0.968
1.60-1.80	3.854	0.1823	0.998	1.296	0.243	0.930	8.076	0.562	0.956

Tablo 5.21. KGAC İçin Farklı Partikül Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

d, mm	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	a_T	K_T	r^2
0.90-1.20	6.997	1.6476	0.999	3.57	0.190	0.8470	262.47	0.457	0.927
1.20-1.40	6.002	0.2085	0.996	1.648	0.308	0.9450	5.016	0.834	0.967
1.40-1.60	5.425	0.1825	0.988	1.592	0.283	0.9316	5.930	0.972	0.962
1.60-1.80	3.543	0.2754	0.995	1.445	0.204	0.8740	22.98	0.751	0.926

0.90-1.8 mm partikül boyut aralığında FGAC ve KGAC için nikel iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Partikül boyutu arttıkça adsorplanan nikel miktarı azalmaktadır (Şekil 47a-b). FGAC ve KGAC için; elde edilen Langmuir sabiti K_L 0.90-1.60 mm karbon partikül boyut aralığında artmakta ve daha sonra ise azalmaktadır ($d = 1.60-1.80$ mm). Diğer taraftan ise a_L değeri 0.90-1.80 mm aralığında sürekli azalmaktadır. 1.60-1.80 mm partikül aralığında adsorplanan nikel miktarı diğer partikül aralıklarına göre oldukça azdır. Bu açık fark ilgili şekillerden de görülmektedir.

Nikel adsorpsiyonu üzerine partikül boyutunun etki etmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon yüzey alanının büyümesi, adsorpsiyon prosesinde etkili olan por yüzey alanının toplam adsorbent yüzey alanına oranı daha yüksek olacaktır. Bu durumda çözeltideki nikel iyonları ile karbon partikül yüzeylerindeki fonksiyonel grupların daha fazla teması sağlanacaktır. Diğer taraftan partikül boyutu küçük olan karbonlarda makro ve mikro porlara nikel iyonlarının girmesi de daha kolay olacaktır. Ayrıca çözeltiden adsorbe edilen iyonların atom yarıçapı ve molekül büyüklükleride bu olayda önemli bir rol oynamaktadır. Adsorplanan moleküllerin boyutu ve iyon formları ne kadar küçük olursa mikro porlara girmeleri o denli kolay olacaktır.

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Kayısı ve fındık ülkemizin önemli ve oluşturdıkları atıkları verimli bir şekilde değerlendirilemeyen tarım ürünlerindendir. Bu çalışmada, fındık kabuk ve kayısı çekirdeklerden üretilmiş olan granül aktif karbonlar (FGAC ve KGAC) kullanılarak sulu çözeltilerden nikel iyonları giderilmiştir. Piyasadan temin edilen bir ticari aktif karbon (TGAC) ile üretilmiş olan karbonların adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

Sulu çözeltideki nikel iyonlarının giderimi üzerine; başlangıç nikel konsantrasyonu (C_0), sıcaklık (T), çalkalama hızı (ω), başlangıç çözelti pH değeri, aktif karbon partikül boyutu (d) gibi etkenler incelenerek; adsorpsiyon kinetik modelleri ve adsorpsiyon denge izotermine göre analizi yapılmıştır.

FGAC, KGAC ve TGAC tarafından; temas süresi arttıkça adsorplanan nikel miktarının arttığı adsorpsiyonunun yaklaşık 120 dakikada dengeye geldiği görülmüştür. Ham kayısı çekirdekleri (HKÇ) ve fındık kabuklarının (HFK) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla; $1.315 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$ ve $2.2115 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$ iken; FGAC, KGAC ve TGAC 'nin adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla; $3.872 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$, $4.485 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$ ve $1.72 \text{ mgNi}^{+2}/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Üretilmiş olan KGAC 'nın HKÇ 'den yaklaşık 3.5 kat, FGAC 'nın HFK 'den 1.60 kat kullanılan TGAC 'nin ise yaklaşık ham adsorbentler kadar nikel adsorpladığı ifade edilebilir. FGAC ve KGAC 'nin ise TGAC ile karşılaştırılmasından; FGAC 'nin TGAC 'den yaklaşık 1.50 kat, KGAC 'nın ise TGAC 'den yaklaşık 2.60 kat daha fazla nikel adsorpladığı sonucuna varılmıştır.

Nikel adsorpsiyonunda kullanılan her bir karbon için; adsorbent miktarının artması ile nikel giderim veriminin arttığı; kullanılacak optimum adsorbent miktarının 0.75-1.50 gram arasında olduğu ve 0.75 gram' ın altındaki adsorbent miktarında nikel giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir.

Nikel adsorpsiyonunda kullanılan tüm adsorbentler için; zamana bağlı olarak çalkalama hızı arttıkça adsorplanan nikel miktarının yani adsorpsiyon hızının arttığı

gözlenmiştir. FGAC ve TGAC' nin Lagergren ($r^2 > 0.95$); KGAC ' nin ise yalancı-ikinci merteye kinetik modele ($r^2 > 0.98$) uygunluk gösterdiği görülmüştür. Herbir aktif karbonun ; başlangıç nikel konsantrasyonu artıkça ($C_0 = 11.87-92.34$ mg/l) adsorplanan nikel konsantrasyonunun arttığı ve adsorpsiyon veriminin azaldığı, elde edilen verilerin FGAC ve KGAC 'nin yalancı-ikinci ($r^2 > 0.99$), TGAC 'nin ise Lagergren kinetik modeline ($r^2 > 0.96$) uyduğu belirlenmiştir. Hesaplanan kinetik hız sabitleri ile C_0 arasında aşağıdaki ilişkiler elde edilmiştir:

$$k_{FGAC} = 0.193 + 1.081 \exp(-C_0/12.426) \quad (r^2 = 0.999)$$

$$k_{KGAC} = 0.180 + 2.008 \exp(-C_0/10.902) \quad (r^2 = 0.989)$$

$$K_{ad,TGAC} = 0.025 + (8.221 \cdot 10^{-5} * C_0) - (1.37 \cdot 10^{-6} * C_0^2) \quad (r^2 = 0.997)$$

Nikel giderimi, adsorbent boyutunun artması ile azalmaktadır. Yapılan deneyler kinetik modellere göre analiz edildiğinde FGAC ve KGAC ' nin yalancı-ikinci. merteye kinetik modele uyduğu görülmüştür ($r^2 > 0.99$). Karbon partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon yüzey alanının büyümesi, adsorpsiyon prosesinde etkili olan por yüzey alanının artması sonucu çözeltideki nikel iyonları ile karbon partikül yüzeylerindeki fonksiyonel grupların daha fazla teması sağlanacaktır. Diğer taraftan partikül boyutu küçük olan karbonlarda makro ve mikro porlara nikel iyonlarının girmesi de daha kolay olacağı sonucuna varılmıştır.

Nikel iyonu adsorpsiyonunun 20-50 °C sıcaklık aralığında, sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı, deneysel verilerin FGAC ve KGAC için en iyi Langmuir, TGAC için ise Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında ΔH° değerleri FGAC, KGAC ve TGAC için sırasıyla 16.70, 13.750 ve 42.0836 kJ/mol , ΔS° değerleri sırasıyla 37.82, 31.042 ve 118.9531 J/K.mol olduğu bulunmuştur. Bu termodinamik verilerden FGAC, KGAC ve TGAC üzerine nikel adsorpsiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olduğu belirlenmiştir.

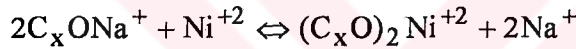
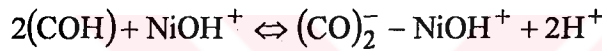
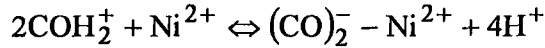
Nikel iyonu adsorpsiyonunun 50-200 rpm çalkalama hızı aralığında, çalkalama hızının artışına bağlı olarak arttığı, deneysel sonuçların FGAC için en iyi Langmuir, KGAC ve TGAC için ise Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan izoterm sabitleri ile çalkalama hızı arasında aşağıdaki ilişkilerde edilmiştir:

$$K_{L,FGAC} = 10.838 - 0.09303 \cdot \omega + 3.757 \cdot 10^{-3} \quad (r^2 = 0.717)$$

$$K_{F,KGAC} = -0.6533 + 0.01686 (\omega) \quad (r^2 = 0.970)$$

$$K_{F,TGAC} = -0.2285 + 0.0038 (\omega) \quad (r^2 = 0.926)$$

pH: 3-8 aralığında, pH artışına bağlı olarak adsorplanan nikel miktarının arttığı tespit edilmiştir. Aktif karbon üretimi sonucu karbon yüzeylerinde; COH, CO⁻, C_xONa⁺, C_xONa²⁺₂ ve C_xSO₃Na gibi fonksiyonel grupların oluşumu, sulu çözeltide pH: 3-8 arasında bulunan nikel türleri (Ni²⁺ ve Ni(OH)⁺) ve kinetik modellere uygunluğu gözönüne alınarak adsorpsiyon mekanizmasının aşağıdaki şekilde olabileceği ifade edilmiştir:



Denge deney verilerine göre; FGAC ve KGAC 'nin Langmuir; TGAC 'nin ise Temkin izotermine uyduğu görülmüştür. Oldukça yüksek $r^2 > 0.94$ değerleri elde edilmiştir

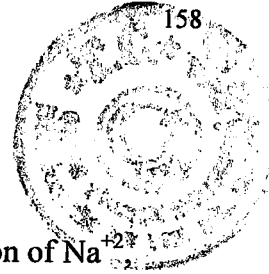
0.90-1.8 mm partikül boyut aralığında FGAC ve KGAC için nikel iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Langmuir sabiti K_L 0.90-1.60 mm karbon partikül boyut aralığında artmakta ve daha sonra ise azalmaktadır. Diğer taraftan ise a_L değeri 0.90-1.80 mm aralığında sürekli azalmaktadır. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon yüzey alanının büyümesi, adsorpsiyon prosesinde etkili olan por yüzey alanının toplam adsorbent yüzey alanına oranı daha yüksek olacağından, çözeltideki nikel iyonları ile karbon partikül yüzeylerindeki fonksiyonel grupların daha fazla teması sağlanmaktadır. Partikül boyutu küçük olan karbonlarda makro ve mikro porlara nikel iyonlarının girmesi de daha kolay olmaktadır.

Öneriler:

Yapılan deneysel çalışmalarda, daha çok ülkemizin özellikle Karadeniz bölgesinde yetiştirilen fındık kabukları ve Doğu Anadolu bölgesinde yetiştirilen kayısı çekirdeği bir tarımsal atık olarak düşünüldüğünde, bu atıkların değerlendirilmesi gereği ortaya çıkmaktadır. Atıksularda bulunan önemli bir kirletici olan nikel iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli adsorbentlerin kullanılması önemlidir. Yukarıda bahsedilen tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların piyasada kullanılan ticari karbonlara göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

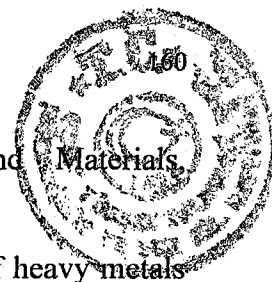
- Kullanılan adsorbentlerin nikel adsorpsiyonu üzerine incelenen parametre etkileri dışındaki diğer parametrelerin etkileri daha geniş bir ölçekte analiz edilmelidir.
- Adsorpsiyon mekanizması ve dengesi daha detaylı bir şekilde ortaya konulmalıdır. Ayrıca diğer birçok düşük maliyetli adsorbentler ile mukayese edilmelidir. Kullanılan adsorbentlerin fiziksel ve kimyasal analizleri tanımlanmalıdır.
- Gerçek atıksulardan nikel ve diğer iyonların adsorpsiyon kolon davranışları izlenerek, kolon tasarımları yapılmalıdır.

KAYNAKLAR



- Ahrland, S.L. *et al.*, Ion exchange properties of silica gel in the sorption of Na^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Vo^{+2} , Cr^{+3} , Zr(IV)^{+} , Nb, U(IV), *Acta Chem. Scan.*, **14**, p:1053-1057, 1960.
- Alaerts, G.J., Jitaturunt, V. and Keldermen, P., Use of coconut shell-based activated carbon for chromium (VI) removal, *Water Sci. Technol.*, **21**; p:1701-1704, 1989.
- Ali, L.H. and Saleem, F., Conversion of heavy crude oil vacuum bottoms to activated carbon, *J. Petrol. Res.*, **7**, p: 49-62, 1988.
- Alves, M.M., Gonzalez, B.C.G., Guedes de, C.R., Castanheira, J.M.C. and Vasconcelos, L.A.T., Chromium removal in tannery wastewater "polishing" by *Pinus sylverstris* bark, *Water Res.*, **27**, p:1333-1338, 1993.
- Anderson, J.S. and Iobst, E.H.Jr., Case history of wastewater treatment in a general electric appliance plant, *J. Water Pollution Control Fed.*, **40**, p:1786-1795, 1968.
- Aşık, M., Deymer, J. and Gülensoy, H., Fındık kabuklarının değerlendirilmesi, *Türk Kimya Dergisi*, İstanbul, **5**, p:27-42, 1977.
- Baba, Y. and Hirakawa, H., Selective adsorption of palladium (II), platinum (IV), and mercury (II) on a new chitosan derivative possessing pyridyl group, *Chem. Lett.*, **10**, p:1905-1908, 1992.
- Baes, C.F. and Masmer, R.E., *The hydrolysis of cations*, John Wiley, New York, pp: 241-247, 1976.
- Bailey, R. P., Bennett, T. and Benjamin, M.M., Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-oxide coated sand, *Water Sci. Technol.*, **26**, p:1239-1244, 1992.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, **33**, p:2469-2479; 1999.
- Banerjee, K., Cheromisinoff, P.N. and Cheng, S.L., Adsorption kinetics of *o*-xylene by fly ash, *Water Res.*, **31**, p:249- 261, 1997.
- Banerjee, S.K and Mathew, M.D., Carbonisation of jute stick an agricultural waste, *Agric. Wastes*, **15**: p:225-229, 1985.

- Banerjee, N.G. and Banerjee, T., Recovery of nickel and zinc from refinery waste liquors: Part 1-recovery of nickel by electrodeposition, *J. Sci. Ind. Res.*, **11B**, p:77-78, 1952.
- Banerjee, S.K., Majumdar, S., Dutta, A.C., Roy, A.K., Banerjee, S.C. and Banerjee, D.K. active carbon from coconut shell, *J. Ind. Technol.*, **14**, p:45- 49, 1976.
- Bansal, R. P., Donnet J.P. and Stoeckli, F., *Active carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- Barton, S.S., The adsorption of methylen blue by active carbon, *Carbon*, **25**, p:343-350, 1987.
- Baykut, F., Aydın, A. ve Baykut, S., *Çevre Sorunları ve Korunma*, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yayın No: 73, pp:119-168, 1987.
- Berkeley, R.C.W., *Chitin, chitosan and their degradative enzymes: in microbial polysaccharides*, eds. Berkeley, R. C.W., et al., Academic Press, New York, pp: 205-236, 1979.
- Besselièvre, E.B., *The treatment of industrial wastes*, McGraw-Hill Inc., New York, 1969.
- Bhattacharya, D. and Cheng, C.Y.R., Activated carbon adsorption of heavy metal chelates from single and multi component systems, *Environ. Progress*, **6**, p:110-118, 1987.
- Bhattacharya, A.K. and Venkobachar, C., Removal of cadmium(II) by low-cost adsorbents. *Environ. Eng.*, **110**, p:110-122, 1984.
- Bowers, A.R., and Huang, C.P., Adsorption characteristics of metal-EDTA complexes on to hydrous oxides, *J. Coll. Interf. Sci.*, **110**, p:575-590, 1986.
- Boyd, S. A., Adsorption of substituted phenols by soil, *Soil Sci.*, **134**, p:337-343, 1982.
- Bréeuwsma, 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**, p:437-444, 1973.
- Bricka, R.M. and Hill, D.O., Metal immobilization by solidification of hydroxide and xanthate sludges, *In Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*, eds., Cote, P.L., and



- Gilliman, T.M., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p: 257-272, 1989.
- Bryant, P.S., Petersen, J.N., Lee, J. M. and Brouns, T.M., Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **34-35**, p:777-788, 1992
- Cadena, F., Rizvi, R. and Peters, R. W., Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite, *In Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, Drexel University, p:77-94, 1990.
- Caturla, F., J. M. Martin- Martinez, M. Moline- Sabio, F. Rodriguez- Reinoso and R. Torregrosa, 1988. Adsorpsiyon of substituted phenols on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, 124(2): 528-534.
- Chapman, P.M., Romberg, G.P and Vigers, G.A., *J. Water Pollut. Control Fed.*, **53** p:292-303, 1982.
- Chen, X.H., Gosset, T. and Thevenot, D.R., Batch copper ion binding and exchange properties of peat, *Water Res.*, **24**, p:1463-1471, 1990.
- Clark R. M. and Lykins, Jr. B. W., *Granul Active Carbon Desing Operation and Cost* , Lewi Publication, Second Printing, Michagan, 1989.
- Clark, R.M. and Lykins, Jr.B.W., *Granul activated carbon design operation and cost*, second edition, Lewis Publ., Michigan, pp.31-256, 1989.
- Corapcıoğlu, O.M. and Huang, C.P., The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Res.*, **21**, p:1031-1044, 1987.
- Crampton, D. and Wilmoth, P., Reverse Osmosis in the Metal Finishing Industry, *Metal Fin.*, p: 20-25, 1982.
- Davis, J.A., James, R.O. and Leckie, J.O, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, p:480-487,1978.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, p:90-96,1978.
- Davis, J.A.and Leckie, J.O., Surface ionization and complexation at the oxide/ water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, p:32-39, 1980.
- Dean, J.G., Bosqui, F.L. and Lanouette, K.H. Removing heavy metals from wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **6**, p:518-522, 1972.
- Desborough, G.A., *Acedic acid leachability of lead from clinoptilolite-rich rocks that extracted heavy metals from polluted drainage water in Colorado*,

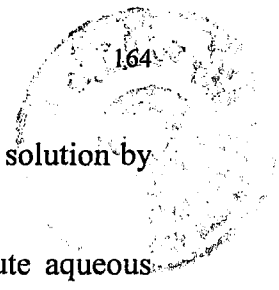


- U.S.Geological Survey , preliminary report, open-file report, p:95-49, 1995.
- Deshkar, A.M., Bokade, S.S. and Dara, S.S., Modified Hardwickia Binata bark for adsorption of mercury(II) from water, *Water Res.*, **24**, p:1011-1016, 1990.
- Dhir, R. K., *Pulverised fuel ash in: cement replacement materials, concrete, technology and desing*, Vol. 3. ed., Swamy, R.N., Surrey Universty Press, pp:198, 1986.
- DİE, *Türkiye istatistik yillığı*, T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enst., yayın no:2110, p:307, 1997.
- Donnelly, R.G., Goldsmith, R.L., McNulty, K.J and Tan, M., Reverse osmosis treatment of electroplating wastes, *Plating*, **61**, p:432-442, 1974.
- Dugger, D.L. *et al.*, The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel, *J. Phys. Chem.*, **68**, p:757-765, 1964.
- Eilbeck, W.J. and Mattock, G., *Chemical processes in wastewater treatment*, John Wiley & Sons, New York, p:39-91, 1987.
- Ekinci, Z., Kobya, M., Kurtbaş, A., Demircioğlu, N. ve Bayramoğlu, M., Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonun üretim optimizasyonu, *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II*, TÜBİTAK-Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, p:289-297, 1997.
- ENDS, *Government gets conflicting advice on options to reduce waste tyre mountains*, ENDS report :186 p: 9-10, 1990.
- Eromosele, I.C., Eromosele, C.O., Orisakiya, J.O. and Okufi, S., Binding of chromium and copper ions from aqueous solution by shea butter(*Butyrospermum parkii*) seed husks, *Bioresources Technol.*, **58**, p:25-29, 1996.
- Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J. and Bağutista-Toledo, I., Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Carbon*, **26**, p:363-373, 1988.
- Ferroilo, G., Zilli, M.and Converti, A., Fly ash and utilization, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **47**, p:281-305, 1990.
- Flynn, C.M.Jr., Carnahan, T.G. and Lindstrom, R.E., *Adsorption of heavy metal ions by xanthated sawdust*, Report of Investigations # 8427, United States Bureau of Mines, 1980.



- Freeland, G.N., Hoskinson, R.M. and Myfield, R.J., Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by polyethylenimine-modified wool fibres, *Sci. Technol*, **8**, p:943-944, 1974.
- Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, **57**, p:385-470, 1906.
- Frusawa, T. and Smith, J.M., Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries, *Indian Eng. Chem. Fundam.*, **12**, p:197-203, 1973.
- Fuerstenau, D.W. and Osseo-Asare, K, Adsorption of copper, nickel and cobalt by oxide adsorbents from aqueous ammonium solutions, *J. Coll and Interf. Sci.*, **118**, p:524-542, 1987.
- Golomb, A., Application of reverse osmosis to electroplating wastewater treatment:Part II. the potential of reverse osmosis in the treatment of some plating wastes, *Plating*, **59**, p: 316-319, 1972.
- Golomb, A., Application of reverse osmosis to electroplating wastewater treatment:Part III. pilot plant study and economic evaluation of nickel recovery, *Plating*, **60**, p:482-486, 1973.
- Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A. and Valenzuela-Calahorra, C., Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon, *Water Res*, **32**, p: 1-4, 1998.
- Graham D. C., *J. Chem. Phys.*, **23**, p:1166-1175, 1955.
- Griffin, R.A., Frost, R.R., Au, A.K., Robinson, G.D. and Shrimp, N.F., Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy metal adsorption, *Environ. Geol. Notes*, **79**, p:1-47, 1977.
- Grover, M. and Narayanasway, M.S.,Removel of hexavalent chromium by adsorption on flyash. *J. Inst. Eng*, **63**, 36-139, 1982.
- Guedes de Carvalho, R.A., Gonzalez-Beca, C.G., Sampaio, M.N., Neves, O., Sol Pereira, M.C. and Macedo, A., Use of pine bark for preparation of activated carbon and as a soil conditioner, *Agric. Wastes*, **9** p: 231-238, 1984.
- Guibal, E., Saucedo, I., Jansson-Charrier, M., Delanghe, B., and Le Cloirec, P., Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives, *Water Sci. Technol.*, **30**, p:183-190, 1994.

- Gupta, G. S., G. Prasad and V. N. Singh, 1990. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Res.*, 24(1): 45-50.
- 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.
- Hansen, N. H. And W. Zabban " Desing Operation Problems of a Continuous Automatic Plating Waste Treatment Plant at Data Processing Division, IBM. MN." Proceeding of the 14th Indusrial Waste Conference, Purdue University(1959), pp 227-249.
- Hassler, J.W., *Activated Carbon*. Leonard Hill, London, 1967.
- Heidorn, R.F. and Keller, H.W., Methods for disposal and treatment of plating room solution, *Proceeding of the 13th Indusrial Waste Conference*, Purdue University, p:418-426, 1958.
- Heisen, T.Y. and Rorrer, G.L., Effect of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads, *Seper. Sci. Technol.*, 30, p:2455-2475, 1995.
- Hesler, J.C., Practical methods for treatment of metal finishing wastes, *Plating*, 42, p:1019-1029, 1955.
- Hillis, M., Treatment of cyanide wastes by electrolysis, *Trans. Inst. on Metal Fin.*, 53, p: 65-73, 1975.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J. and Foster, C.F., The adsorption of divalent copper ions from aqueous sollution by spyhagnum moss peat, *Trans. IChemE*, 72B(3), p:185- 194, 1994.
- Hohl, H. and Stumn, W., Interaction of Pb^{+2} with hydrous- Al_2O_3 , *J. Colloid Interface Sci.*, 55, p:281-289, 1976.
- Holan, Z.R., Volesky, B. and Prasetyo, I., Biosorption of cadmiyum by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng*, 41, p:819-825, 1993.
- Huang, C.P. and Fu, P., Treatment of As(V)-containing water by activated carbon, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 56, p:232-238, 1984.
- Huang, C.P. and Ostrovic F., The removal of Cd(II) from aqueous solution, *J. Envir. Enegn Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 104, p:863-872, 1978.
- Huang, C.P. and Wirth, P.K., Activated carbon for the treatment of Cd(II) wastewater, *J. Envir. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 108, p:1280-1289, 1982.



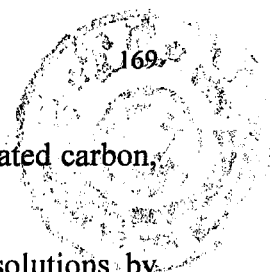
- Huang, C. P. and Wu, M.H., The removal of Cr(II) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Res.*, **11**, p:673-679, 1977.
- Huang, C.P. and Blankenship, D.W., The removal of Hg(II) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Res.*, **18**, p:37-45, 1984.
- Huang, C.P. and Bowers, A.R., Activated carbon processes for the treatment of wastewaters containing hexavalent chromium, EPA-600/2-79-130, 1979.
- Huang, C.P. and Lin, Y.T., *Specific adsorption of Co(II) and (Co(III)EDTA) complexes on hydrous oxide surfaces. In Adsorption from Aqueous Solutions*, ed., Tewari, P. H., Plenum Press, New York, 1981.
- Huang, C.P., Tsang, M.W. and Hsieh, Y.S., *The removal of cobalt(II) from water by activated carbon: in heavy metal separation process*, ed., Bhattacharya, D., AICh. Symposium Series, 1985.
- Ishii, H., Minegishi, M., Lavitpichayawong, B. and Mitani, T., Synthesis of chitosan-amino acid conjugates and their use in heavy metal uptake, *Int. J. Biol. Macromol.*, **17**, p:21-23, 1995.
- Jackson, D. V. Metal recovery from effluents and sludges, *Metal Fin. J.*, **18**, p:235-242, 1972.
- James, R.O. and Healy, T.W., The adsorption of hydrolyzable metals at oxide solution interface, *J. Sci.*, **40**, p: 42-65, 1972.
- Jha, I.N., Iyengar, L. and Prabhakara Rao, A.V.S., Removal of cadmium using chitosan, *J. Environ. Eng. ASCE*, **114**, p:962-974, 1988.
- Johns, M.M., Marshall, W.E and Toles, C.A., Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **71**, p:131-140, 1998.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation, *J. Environ. Eng.*, ASCE, **122**, p:243-249, 1996.
- Kapteijn, F. and Moulijn, J. A. *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, p: 291-360, 1986.
- Kawamura, Y., Mitsunashi, M., Tanibe, H. and Yoshida, H., Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 386-391, 1993.

- Kertman, S.V., Kertman, G. M. and Chibrikova, Z. S., Peat as a heavy-metal sorbent, *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, **66**, p: 465-466, 1993.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., *Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları*, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sayı No: 35, Erzurum, pp:148-175, 1994.
- Khan, S.A., Riaz-ur-Rehman, A. and Khan, M.A., Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite, *Waste Management*, **15**, p:271-282, 1995.
- Khare, S.K., Srivastava, R.M., Panday, K.K and Singh, V., Removal of basic dye (crystal violet) from water using wollastonite as adsorbents, *Environ. Technol. Letts.*, **9**, p:1163-1172, 1988.
- Khare, S. K., Singh, V. and. Srivastava, R.M., Mixed adsorbents for colour removal from aqueous solutions, *Pertenika*, **10**, p:341-347, 1987.
- Kiely, G., *Environmental Engineering*, McGraw Hill, New York, pp:437-445, 1998.
- Koby, M., Öncel, S., Demircioğlu, N. ve Karagözoğlu, B., Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Zn(II) Adsorpsiyonu, *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, TÜBİTAK-Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, p:416-421, 1999.
- Korczak, M. and Kubriel, J., A new adsorbent for wastewater treatment. In: L. Pawlowski, E. Mentasti and W. lacy, *Chemistry for the protection of the Environment, Proceedings 6th Conference 15-18th, Sept, Torino, Italy*, Elsevier Science Publishers, Netherlands, 1987.
- Korčák, M. and Kubriel, J., New mineral-carbon sorbent: mechanism and effectiveness of sorption, *Water Res.*, **23**, p:937-946, 1989.
- Koyga, K.K. and. Kaisha, K., *Method and apparatus for activating infusibilized pitch beads*, European Patent 317 217, 1988.
- Knocke, W.R. and Hemphill, L.H., Mercury(II) sorption by waste rubber, *Water Res.*, **15**, , p:275-282, 1981.
- Kumar, S., Upadhyay, S.N. and Upadhya, Y.D., Removal of phenols by adsorption on fly ash, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **37**, p:281-290, 1987.
- Kurita, K., Koyama, Y. and Taniguchi, A., Studies on chitin crosslinking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion, *J. Appl. Polymer Sci.*, **31**, p:1169-1176, 1986.

- Lainen, J., A. Calafat and M. Labady, 1989. Preparation and characterisation of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. *Carbon*, 27(2): 191- 195.
- Laitinen, H.A. and Zhou, H., Characteristic adsorption of Ni(II) on MnO₂, *J. Coll. Interf. Sci.*, 125, p:45-50, 1988.
- Lancy, L.E., Noshe, W. and Wystrach, D., Practical and economic comparison of the most common metal finishing waste treatment system, *Plating*, 59, p:126-130, 1972.
- Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. American Chem. Soc.*, 38, p:2221-2232, 1916.
- Larsen, H.P., Shou, J.K.P. and Ross, L.W., Chemical treatment of metal-bearing mine drainage, *J. Water Pollution Control. Fed.*, 45, p:1682-1695, 1973.
- Leppert, D., Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water, *Mining Eng.*, 42, p:604-608, 1990.
- Leusch, A., Holan, Z. R. and Volesky, B., Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, p:279-288, 1995.
- Levine, S. and Smith, A.L., Theory of differential capacity of the oxide aqueous electrolyte interface, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, p:290-297, 1971.
- Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M. and Mendoza-Barron, J., Adsorption of trivalent chromium from aqueous solution onto activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 62, p:64-67, 1995.
- Linares-Solano, A., Lopez-Gonzalez, J.deD., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F., Active carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases, *J. Chem Technol. Biotechnol.*, 30 p:65-72, 1980.
- Liu, D.H.F., Liptak, B.G. and Bouis, P.A., *Environmental Engineer's Handbook*, second edition, Lewis Publ., New York, , pp:205-223, 1997.
- Lizzio, A.A., Jiang, H. and Radovic, L. R.. On the kinetics of carbon (char) gasification: reconciling models with experiments, *Carbon*, 28, p:97-101, 1990.
- Lopez-Garzon, F.J., Moreno-Castilla, C., Guerrero-Ruiz, A., Rodriguez-Reinoso, F. and Lopez-Gonzalez, J. de D., High temperature adsorption of hydrocarbons of active carbons prepared from olive stones, *Adv. Sci. Technol.*, 1 p:103- 109, 1984.

- Lopez- Gonzalez, J. de D., C. Valenzuela-Calahorro, Nawarette-Guijosa, A. and Gomez-Serrano, V., Preparation and Characterisation of active carbons from olive stones, *Carbon*, **18** p: 413-418, 1980.
- Lopez-Gonzalez, J. de D., Valenzuela-Calahorro C., Nawarette-Guijosa A. and Gomez-Serrano, V., Preparation of active carbons from olive wood, *Adv. Sci. Technol.*, **2** p:263-269, 1985.
- Lopez-Gonzalez, J. de D., Valenzuela-Calahorro, C., Nawarette-Guijosa, A. and Gomez-Serrano, V. Adsorption of p-nitrofenol by active carbons prepared from olive wood, *Ann. Quim., Ser. B.*, **84**, p:47-51, 1988.
- Lopez, F.A., Perez, C., Sainz, E. and Alonso, M., Adsorption of Pb(II) on blast furnace sludge, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **62**, p:200-206, 1995.
- Low, K.S., Lee, C.K., Cheong, F.Y. and Lim, G.S., Enhancement effect of dye-coating on sorption of copper by moss, *J. Environ. Sci. Health*, **A28**, p:1689-1704, 1993.
- Low, K.S. and Lee, C.K., Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delessertii*, *Bioresource Technol.*, **38**, p:1-6, 1991.
- Lowe, W., The origin and characteristics of toxic wastes with particular reference to the metals Industries, *Water Poll. Control*, p:270-280, 1970.
- Lucchesi, A. and Mashio, G., Semi- active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres, *Conserv. Recyc.*, **6**, p: 85-90, 1983.
- Marsh, H. and Rand, B., The process of activated carbons by gasification with CO₂ gasification of pure polyfurfuryl alcohol carbon, *Carbon*, **9**, p: 47-61, 1971.
- Maruyama, T., Hannah, S.A and Cohen, J.M., Removal of heavy metals by physical and chemical treatment processes, *J. Water Pollution Control. Fed.*, **47** p:962-975, 1975.
- Marzal, P, Seco, A. and Gabaldon, C., A cadmium and zinc adsorption onto activated carbon: influence of temperature, pH and metal/carbon ratio, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **66**, p:279-285, 1996.
- Masri, M.S., Reuter, F.W. and Friedman, M., Binding of metal cations by natural substances, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, p:675-681, 1974.
- Masri, M.S. and Friedman, M., Effect of chemical modification of wool on metal ion binding, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, p:2367-2377, 1974.

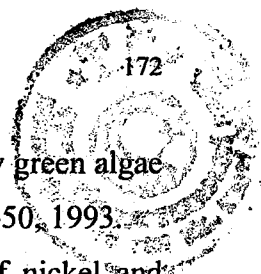
- Matis, K.A. and Zouboulis, A. I., Flotation of cadmium-loaded biomass *Biotechnol. Bioeng.* **44**, p:354-360, 1994.
- Mattson, J.S. and Mark, H.B., *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*, Marcel Dekker, New York, 1971.
- McAnally, S., Benefield, L. and Reed, R., Nickel removal from a syntetic and actual nickel plating wastewater using sulfide and carbonate for precipitation," paper presented at the 39th *Annual Purdue Industrial Waste Conference*, West La fayette, 1984.
- McKay, D.M. and Roberts, P.V., The dependence of char and carbon yield on lignocellulosesic precursor composition, *Carbon*, **20**, p:87-94, 1982a.
- McKay, D.M. and Roberts, P.V., The influnce of pyrolysis conditions on the subsequent gasification of lignocellulosesic chars, *Carbon*, **20**, p:105-111, 1982b.
- McKay, D.M. and Roberts, P.V., The influnce of pyrolysis conditions on yield and microporosityof lignocellulosesic chars, *Carbon*, **20**, p:95-104, 1982c.
- McKay, G., *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, CRC Press, Boca Raton, pp.35-37, 1995.
- McLelland, J.K. and Rock, C.A., Pretreating land fill leachate with peat to remove metals, *Water Air Soil Pollution*, **37**, p:203- 215, 1988.
- Mortley, Q., Melloves, W.A and Thomas, S., Activated carbons from materials of varying morphological structure, *Thermochim. Acta*, **129**, p:173-186, 1988.
- Namasivayam, C. and Ranganathan, K., Removal of Lead(II) adsorption onto waste iron(III)/chromium(III) hydroxide from aqueous solution and radiator manufacturing industry wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p:869-873, 1995.
- Namasivayam, C. and Ranganathan, K., Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater, *Environmental Pollution*, **82**, p:255-261, 1993.
- Nawar, S.S. and Doma, H.S., Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-product, *Sci. Total Environ.*, **79** p:271-279, 1989.
- Nemerow, N. L., *Theories of the 32nd Industial waste Conference*, Purdue University, p:838-85, 1977..



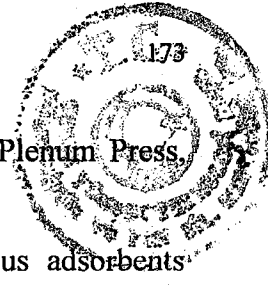
- Netzer, A., Hughes D.E., Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon, *Water Res.*, **18**, , p: 927-933, 1984.
- Niu, H., Xu, X.S. and Wang, J.H., Removal of lead from aqueous solutions by *penicillium* biomass, *Biotechnol. Bioeng.*, **42**, p:785-787, 1993.
- Okieimen, F.E., Ogbeifun, D.E., Nwala, G.N. and Kumsah, C.A., Binding of cadmium, copper and lead ions by modified cellulosic materials, *Bull. Environ. Toxicol.*, **34**, p:866-870, 1985.
- Orhan, Y. and Büyükgüngör, H., The removal of heavy metals by using agricultural wastes, *Water Sci. Technol.*, **28**, p:247-255, 1993.
- Orhon, D., Sözen, S. ve Görgün, E., Atıksu Yönetiminde Kalite Ölçütleri, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, **6**, p:3-16, 1996.
- Panday, K.K., Prasad, G. and Singh, V.N., Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **A34**, p:367-374, 1984.
- Panday, K.K., Prasad, G. and Singh, V.N., Mixed adsorbents for Cu(II) removal from aqueous solutions, *Environ. Technol. Letts.*, **7**, p:547-554, 1986.
- Paprowicz, J.T., Activated carbons for phenols removal from wastewaters, *Environ. Technol.*, **11** p:71-82, 1990.
- Patel, C. and Pearson, D., Precipitate Densification by Recirculation., *Institues Chemical Engineers (Br.) Symposium Series*, p:52-65, 1977.
- Paterson, J.W., *State of the Art : Review on Product Recovery*, Water Pollution Control Research Services 17-7 ODJW 11/69(Washington, D. C. : USDI, 1969/1985).
- Paterson, J.W., Development Document for Interim Final Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Significant Inorganic Products Segment of the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category," USEPA(1975), 1985.
- Patterson, J. W., *Infustrial wastewater treatment technology*, Butterworth, Boston, USA, , p:217-231, 1985.
- Paajanen, A., Lehto, J., Santapakka T. and Morneau, J.P., Sorption of Cobalt on Activated Carbons from Aqueous Solutions, *Separation Sci and Technol.*, **32**, p: 813-826, 1997.
- Peniche-Covas, C., Alvarez, L.W. and Argüelles-Monal, W., The adsorption of mercuric ions by chitosan, *J. Appl. Polymer Sci.*, **46**, p:1147-1150, 1992.

- Periasamy, K. and Namasivayam, C., Adsorption of Pb(II) by peanut hull carbon from aqueous solution, *Separation Sci. And Technol.*, **30**, p:2223-2237, 1995.
- Petersen, J.N., Davison, B.H., Scott, C.D. and Blankinship, S.L., Size changes associated with metals adsorption on to modified bone gelatin beads, *Biotechnol. Bioeng.*, **38**, p:923-928, 1991.
- Pollard, S.J.T., *Low-cost adsorbents from industrial wastes*, Ph.D. Thesis, Imperial College, University of London, 1990.
- Pollard, S.J.T., Sollars, C.J. and Perry, R., The reuse of spent bleaching earth for the stabilisation/ solidification of mixed waste streams, *Environ. Technol.*, **11**, p:104-112, 1990b.
- Pollard, S.J.T., Sollars, C.J. and Perry, R., A low-cost adsorbents from spent bleaching earth. I. The selection of an activation procedure, *J. Chem. Biotechnol.*, **50**, p:265-276, 1991a.
- Pollard, S.J.T., Sollars, C.J. and Perry, R., A low-cost adsorbents from spent bleaching earth. II. Optimisation of zinc chloride activation procedure. *J. Chem. Biotechnol.*, **50**, p:277-292, 1991b.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J. and Perry, R., Low-Cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: A Review, *The Science of the Environment*, **116**, , p:31-52, 1992.
- Pradas, E.G., Sanchez, M.V., Cruz, F.C., Viciano, M.S. and Perez, M.F., Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **59**, p:289-295, 1994.
- Periasamy, K. and Namasivayam, C., Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, p:317-320, 1994.
- Randall, J.M., Hautala, E. and Waiss, A. C. Jr., 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, pp. 329-334, 1994b.
- Randall, J.M., Hautala, E. and McDonald, G., Binding of heavy metal ions by formaldehyde- polymerized peanut skins, *J. Appl. Polymer Sci.*, **22**, p:379-387, 1978.

- Randall, J.M., Bermann, R.L., Garrett, V. and Waiss, A.C. Jr., Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, *Forest Prod. J.*, **24** p:80-84, 1974a.
- Reed, B.E. and Matsumoto, M.R., Modeling Cd(II) adsorption single and binary adsorbent (PAC) systems, *J. Environmental Engineering*, **119**, p:332-348, 1993.
- Reents, A.C. and Stromquist, D.M., Recovery of chromate and nickel ions from rinse waters by ion exchange, *Proceedings of the 7th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p:462-473, 1952.
- Renouprez, A. and Avom, J., *Characterisation of active carbon from palm tree fibres using nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering*. In: Unger, K.K., Rouquerol, J. and Sing, K.S.W (Eds.), *Characterisation of porous solids*, Elsevier Science Publishers, Netherlands, p: 49-54, 1988.
- Roberts, E.J. and Rowland, S.P., Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen- containing chemically modified cotton, *Envir. Sci. Technol.*, **7**, p:552-555, 1973.
- Rodriguez- Reinoso, F., Preparation and characterisation of activated carbon. In: *Proceeding of The NATO Advanced Study Institue on carbon and coal gasification*, NATO ASI series E vol. 105, Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands, p:603-643, 1986.
- Rodriguez-Reinoso, F., *Procees for the preparation of activated carbon*, European Patent 329 251, 1989.
- Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A. Molina-Sabio, M. and Lopez- Gonzalez, J. de D., The two stage air-CO₂ activation in the preparation of activated carbons. I. characteristion by gas adsorption, *Adv. Sci. Technol.*, **1** p:211-222, 1984.
- Rodriguez-Reinoso, F., Lopez-Gonzalez, J.de D.and Berenguer, C., Activated carbons from almond shells I-preparation and characterisation by nitrogen adsorption, *Carbon* **20**, p:513-518, 1982.
- Rorrer, G.L., Hsien, T.Y. and Way, J.D., Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water, *Ind. Eng. Chem. Res. Desig.*, **32**, p:2170-2178, 1993.
- Rosehart, R. and Lee, J., Effective methods of arsenic removal from gold mine wastages, *Can. Min. J.* p:53-57, 1972.



- Roy, D., Greenlaw, P.N. and Shane, B.S., Adsorption of heavy metals by green algae and ground rice hulls, *J. Environ. Sci. Health.*, **A28**(1), p:37-50, 1993.
- Said, O.B., Shalмор, M.B. and Egila, J.N., A note on the binding of nickel and copper ions by cellulosic materials, *Bioresource Technol.*, **43**, p:63-65, 1992.
- Salim, R., Removal of nickel(II) from waste using decaying leaves-effects of pH and type of leaves, *J. Environ. Sci. Health*, **A23**, p:183-197, 1988.
- Santiago, I., Worland, V.P., Cazares-Rivera, E. and Cadena, F., Adsorption of hexavalent chromium onto tailored zeolites, *47th Purdue Industrial Waste Conference Proceeding*, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI., p: 669-710, 1992.
- Sawyer, C.N. and McCarty, P.L., *Chemistry for Environmental Engineering*, third edition, McGraw Hill, Singapore, p:514-519, 1978.
- 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.*, **68**, p:23-30, 1997.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F., Continuous adsorption and desorption of chromium ions by sphagnum moss peat, *Process Biochem.*, **30**, p:293-298, 1994.
- Sharma, Y.C., Gupta, G.S., Prasad, G. and Rupainwar, D.C., Use of wollastonite in the removal of Ni(II) From aqueous solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, **49**, , p:69-79, 1990.
- Sharma D.C. and Forster C.F., A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents, *Bioresources Technol.*, **47**, p:257-264, 1994.
- Shukla, S.R. and Sakhardande, V.D., Column studies on metal ion removal by dyed cellulosic materials, *J. Appl. Polymer Sci.*, **44**, p:903-910, 1992.
- Silman, H., Treatment of rinse water from electrochemical processes, *Metal Fin.*, **69**, p:62-66, 1971.
- Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C. and Singh, V.N., As(III) removal from aqueous solution by adsorption, *Water, Air Soil Pollution*, **42**, p:373-386, 1989.
- Sitting, M.(ed.), *Environmental Sources and emissions Handbook*, Noyes Data Corp., New Jersey, USA, pp. 97-104, 1975.



- Smith R. M. and Martell A. E. (1976) Critical Stability Constants. Plenum Press. New York.
- Smitsiz, J. and J. Syfrakis, 1988a. Adsorption of phenol on carbonaceous adsorbents produced from phenol-formaldehyde resin mixed olive stones. *Angew. Makromol. Chem.*, 163: 47-61.
- Smitsiz, J. and Syfrakis, J., Production of carbonaceous adsorbents by using novolac-resin and cottonseed, *J. Appl. Polymer Sci.*, 36, p:1769-1779, 1988b.
- Srivasan, K., Balasubramanian, N. and Ramakrishna, T.V., Studies on chromium removal by rice husk carbon, *Indian J. Environ. Health*, 30, p:376-387, 1988.
- Srivasan, K., Rao, P.B.S and Ramadevi, A., Studies characteristics of carbon obtained from tamarind nuts, *Indian. J. Environ. Health*, 30, p:303-305, 1988.
- Srivastava, S.K., Singh, A.K. and Sharma, A., Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor- a paper industry waste material, *Environ. Technol.*, 15, p:353-361, 1994.
- Srivastava, S.K., Pant, N. and Pal, N., Studies on the efficiency of a local fertilizer waste as a low cost adsorbent, *Water Res.*, 21, p:1389-1394, 1987.
- Srivasta, S.K., Gupta, V.K. and Mohan, D., Removal of lead and chromium by activated slag a blast furnace waste, *J. Environmental Eng.*, 123, p: 461-468, 1997.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., *Çevre Kimyası*, D.E.Ü. Mühendislik Fak., İzmir, pp:188-191, 1995.
- Tanin, S. and I. Gürgey, 1988. Bleaching of cottonseed and sunflower oil by active carbons from rice hulls. *Chim. Acta Turica*, 16: 209-219.
- Tare, V., Chaudhari, S. and Jawed, M., Comparative evaluation of soluble and insoluble xanthate process for heavy metal removal from wastewaters, *Water Sci. Technol.* 26, p:237-246, 1992.
- TÇV, *Türk Çevre Mevzuatı*, Türkiye Çevre Vakfı, Cilt I-II, Yayın No: 134, 1999.
- Teles de Vaconceles L.A. and Gonzelez Beca, C.G., Adsorption equilibria between pine bark and several ions aqueous solution, Cd(II), Cr(III) and H^+ , *Eur. Water Pollution Control*, 3, p:29-39, 1993.



- Teles de Vaconceles L.A. and Gonzelez Beça C. G. (1994). Adsorption equilibria between pine bark and several ions aqueous solution, 1. Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *Water Poll. Control* 3(6), 29-39.
- Tong P., Baba Y., and Kawazu K. (1991) Adsorption of metal ions on a new chelating ion-exchange resin chemically derived from chitosan. *Chem. Lett.* 9, 1529-1532.
- Topaz Dış Ticaret A.Ş., Activated Carbons(Prime Carbons Lanka(PVT) Limited, Srilanka), pp:27
- Toröz, I., Meriç, S., Talınlı, İ., ve Sarıkaya H.Z., Bursa Organize Sanayi Bölgesinde Kirlenme Profili, İTÜ 4. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 26-28 Eylül 1994, İstanbul, p: 29-41.
- Tummavuori, J. and Aho, M., On the ion-exchange properties of peat:Part I: on the adsorption of some divalent metal ions (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺) on the peat, *Suo*, 31, p:79-83, 1980a.
- Tummavuori, J. and Aho, M., On the ion- exchange properties of peat Part II: On the adsorption of alkali,earth alkali, aluminium(III), chromium(III), iron(III), silver, mercury(II) and amonium ions to the peat, *Suo*, 31, p:45-51, 1980a.
- USEPA, *Development Document For Existing Sources Pretreatment Standards for the Electroplating Point Source Category*, USEPA 440/1-79/003,Agust, 1979.
- USEPA; *Treability Studies for the Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category*, USEPA 440 /1-80/103, July, 1980.
- Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzales, J. and Doval, M.D., Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinu pinaster* bark, *Bioresource Technol.*, 48, p:251-255, 1994.
- Viraraghavan, T. and Kapoor, A., Adsorption of mercury from wastewater by bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 9, p:1-49, 1994.
- Vishwakarma, P.P., Yadava, K.P. and Sigh, V.N., Nickel(II) removal from aqueous solutions by adsorption on fly ash, *Pertanika*, 12, p:347-366,1989.
- Volesky, B. and Prasetyo, I., Cadmium removal in a biosorption column, *Biotechnol. Bioeng*, 43, p:1010-1015, 1994.
- Walker, P. L.,*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, p:3-23, 1986

Weber, W.J., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley
Inc., New York, 1972.

Xie, J.Z., Chang, H-L. and Kilbane, J.J., Removal and recovery of metal ions from
wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents,
Bioresource Technol., **57**, p:127-136, 1996.

Yadava, K.P., Tyagi, B.S. and Singh, V.N., Effect of temperature on the removal of
lead(II) by adsorption on china clay and wollastonite, *J. Chem. Tech.
Biotechnol.*, **51**, p:47-60, 1991.

Yang, T.C. and Zall, R.R., Adsorption of metals by natural polymers generated from
seafood processing wastes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.*, **23**, p:168-172,
1984.

Yost, K.J. and Masarik, D.R., A study of chemical destruction waste treatment
systems in the electroplating Industry, *Plating Surface Fin.*, p:35-40,
1977.

Youssef, A.M., Mostafa, M.R. and Dorgaham, E.M., Surface properties and
decolourizing power of carbons from rice husks. *Afinidad*. XLVII,
425(1-2) p:41-44, 1990.???

Zogorski, J. S., Faust, S. D. and Haas, J. H., The kinetics of adsorption of phenols by
granular activated carbon, *J. Collid Interface Sci*, **55**, 2, p:329-341, 1976.

Zoubolis, A.I. and Mavros, P., Use of fly ash for the removal of nickel ions from
wastewaters, *Fresenius Environ. Bull.*, **1**, p:457-462, 1992.

Zouboulis A.I. and Kydros K.A., Use of red mud for toxic metals removal: the case
of nickel, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **58**, p:95-101, 1993

Zouboulis, A.I. and Matis, K.A., The Biosorption Process: an innovation in
reclamation of toxic metals, *Mineral Processing and the Environment*,
NATO ASI Series 2: Environment, , Vol:43, Kluwer Academic Publ.,
Dordrecht, Ed., Galios, G.P. and Matis, K.A., Varna-Bulgaria, 1996.

ÖZGEÇMİŞ



Malatya' nın Doğanşehir ilçesinde doğan Subitay ŞENCAN, ilk okul, orta okul ve lise öğrenimini Doğanşehir' de tamamladı. 1993 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdı. 1997 yılı Haziran ayında lisansını tamamladıktan sonra aynı yılın Ekim ayında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir.

