Şeker Fabrikası Filtre Atığı Kullanılarak, Adsorpsiyonla Sulu Çözeltilerden Cr(VI) ve Remazol Black B'nin Giderimi

Selim Sezgin

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2014

Cr(VI) and Remazol Black B Removal From Aqueous Solutions by Adsorption Using Sugar Mill Filter Waste

Selim Sezgin

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

August 2014

Şeker Fabrikası Filtre Atığı Kullanılarak, Adsorpsiyonla Sulu Çözeltilerden Cr(VI) ve Remazol Black B'nin Giderimi

Selim Sezgin

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Neşe Öztürk

Ağustos 2014

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Selim Sezgin'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Şeker Fabrikası Filtre Atığı Kullanılarak, Adsorpsiyonla Sulu Çözeltilerden Cr(VI) ve Remazol Black B'nin Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. Cansu Filik İŞÇEN

Üye : Doç. Dr. Yeliz AŞÇI

Üye : Doç. Dr. Duygu KAVAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada şeker fabrikası filtre atığı üzerine sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) ve Remazol Black B boyarmaddesi giderimi araştırılmıştır. Cr(VI) ve boyarmadde giderimi üzerine adsorban miktarı, çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç derişimi ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi Cr(VI) için pH 2'de boyarmadde için ise pH 10'da elde edilmiştir. Adsorban miktarı ve sıcaklık arttıkça giderim verimi artmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri denenmiştir. İzoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyon verilerinin Cr(VI) için Langmuir izotermine (R^2=0,999), boyarmadde için ise Temkin izotermine (R^2=0,991) uyduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon işlergesinin sözde ikinci mertebe kinetik modele uyduğu gözlenmiştir. Termodinamik veriler incelendiğinde adsorpsiyonun ΔG° değerlerinin negatif, ΔH°'ın pozitif ve ΔS° değerinin de pozitif olduğu belirlenmiştir. Bu termodinamik sonuçlar adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini, endotermik (ısı alan) olduğunu ve adsorpsiyon sürecinde düzensizliğin arttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Remazol Black B, Cr(VI), Şeker fabrikası filtre atığı

SUMMARY

In this study; removal of Cr(VI) and dyestuff Remazol Black B from aqueous solution by adsorption onto sugar mill filter waste was investigated. Effect of adsorbent dose, initial solution pH, temperature, initial concentration and contact time on the adsorption of Cr(VI) and dyestuff (Remazol Black B) was examined. The maximum adsorption yield was obtained at the intial pH of 2 for Cr(VI) and pH of 10 for dyestuff. Adsorption yield was increased with the increasing adsorbent amount and temperature. In the isotherm studies, Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were applied. As a result of isotherm studies it was determined that experimental data confirmed to Langmuir isotherm model (R^2=0,999) for Cr(VI) and Temkin isotherm model (R^2=0,991) for dyestuff Remazol Black B. In the kinetic studies it was observed that adsorption mechanism conform to pseudo second order kinetic model. When analyzed the thermodynamical data it was indicated that adsorption have negative values of $\Delta G°$, positive values of $\Delta H°$ and $\Delta S°$. These thermodynamical results show that adsorption process is spontaneous, endothermic and in the adsorption process irregularity is rising.

Keywords : Adsorption, Remazol Black B, Cr(VI), Sugar mill filter waste

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan değerli danışmanım Prof. Dr. Neşe Öztürk'e;

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını ve ilgilerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına,

Ayrıca hayatımın her döneminde olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve desteklerine ömrüm boyunca ihtiyaç duyacağım başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
SUMMARY vi
TEŞEKKÜR vii
İÇİNDEKİLER viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvi

1.GİRİŞ 1

2.AĞIR METALLER 5
2.1.Krom ve Özellikleri 6
2.2.Ağır Metal Kirliliği Oluşumu 7
2.3.Ağır Metal Giderim Yöntemleri 9
2.4.Krom Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar 10

3.BOYAR MADDELER 14
3.1.Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler 15
3.1.1.Direkt boyarmaddeler 15
3.1.2.Bazik boyarmaddeler 16
3.1.3.Asit boyarmaddeler 16
3.1.4.Sülfür boyarmaddeler 16
3.1.5.Reaktif boyarmaddeler 16
3.1.6.Mordan boyarmaddeler 17
3.1.7.Küp boyarmaddeler 17
3.1.8.Metal kompleks boyarmaddeler 17
3.1.9.Dispers boyarmaddeler 17

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1.10.Pigment boyarmaddeler 18
3.2.Boyarmadde İçeren Atıksuların Çevre Üzerine Etkisi 18
3.3.Atıksulardan Boyarmadde Giderim Yöntemleri 19
3.3.1.Fizikokimyasal metotlar 19
3.3.1.1.Membran filtrasyonu 19
3.3.1.2.Adsorpsiyon 19
3.3.2.Kimyasal metotlar 20
3.3.2.1.Kimyasal yükseltgenme 20
3.3.2.2.Koagülasyon ve flokülasyon 21
3.3.3.Biyolojik metotlar 21
3.3.3.1.Aerobik yöntem 21
3.3.3.2.Anaerobik yöntem 22
3.4.Boyarmadde Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar 22

4.ADSORPSİYON 24
4.1.Adsorpsiyon Teorisi 25
4.2.Adsorpsiyon Türleri 26
4.2.1.Değişim adsorpsiyonu 26
4.2.2.Fiziksel adsorpsiyon 27
4.2.3.Kimyasal adsorpsiyon 27
4.3.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 28
4.3.1.Adsorbanın yüzey alanı 28
4.3.2.Adsorbanın gözenek yapısı 28
4.3.3.Adsorplananın çözünürlüğü 29
4.3.4.Adsorbanın tanecik boyutu 29
4.3.5.Temas süresi 30
4.3.6.pH değeri 30

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.3.7.Sıcaklık 30
4.3.8.Karıştırma hızı 31
4.4.Adsorpsiyon İzotermleri 31
4.4.1.Langmuir izotermi 32
4.4.2.Freundlich izotermi 33
4.4.3.BET (Brunauer-Emmett-Teller) izotermi 34
4.4.4.Temkin izotermi 35
4.4.5.Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi 36
4.4.6.Redlich-Peterson izotermi 37
4.5.Adsorpsiyon Kinetiği 37
4.5.1.Sözde birinci dereceden kinetik model 38
4.5.2.Sözde ikinci dereceden kinetik model 38
4.5.3.Partikül içi difüzyon modeli 39
4.6.Adsorpsiyon Termodinamiği 39

5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR 41
5.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler 41
5.1.1.Şeker fabrikası filtre atığı 41
5.1.2.Remazol Black B boyarmaddesi 42
5.2.Adsorpsiyon Çalışmaları 43
5.3.Çalışma Doğrularının Hazırlanması 44
5.4.Uygun Adsorbanın Belirlenmesi 45
5.5.Adsorban Miktarının Etkisinin Belirlenmesi 45
5.6.Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi 46
5.7.pH'ın Etkisinin Belirlenmesi 46
5.8.Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi 47
5.9.Kinetik Çalışmalar 47

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 48
6.1.Çalışma Doğrularının Hazırlanması ile İlgili Bulgular 48
6.2.Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular 50
6.3.Adsorban Miktarının Etkisi ile İlgili Bulgular 53
6.4.pH'ın Etkisi ile İlgili Bulgular 57
6.5.Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Bulgular 62
6.6.Adsorpsiyon İzotermleri ile İlgili Bulgular 68
6.7.Kinetik Çalışmalar ile İlgili Bulgular 73

7.SONUÇ VE ÖNERİLER 85

KAYNAKLAR DİZİNİ 88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

4.1 Adsorpsiyon sürecinin adımları……..……26
5.1 Remazol Black B boyarmaddesinin kimyasal yapısı ...…….…….42
6.1 Cr(VI) giderimi için çalışma doğrusu 49
6.2 Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu 49
6.3 Başlangıç derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi 50
6.4 Başlangıç derişiminin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi 51
6.5 Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimine etkisi 52
6.6 Başlangıç derişiminin boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi 52
6.7 Adsorban miktarının Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisi (T = 25°C) 54
6.8 Adsorban miktarının Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisi (T = 45°C) 55
6.9 Adsorban miktarının Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisi (T = 25°C) 56
6.10 Adsorban miktarının Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisi (T = 45°C) 56
6.11 pH'ın Cr(VI) giderimine etkisi 58
6.12 pH'ın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi 59
6.13 pH'ın boyarmadde giderimine etkisi 60
6.14 pH'ın boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi 60
6.15 Sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi 63
6.16 Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi 63
6.17 Krom için 1/T'ye karşı lnKc grafiği 64
6.18 Sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisi 65
6.19 Sıcaklığın boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi 65
6.20 Boyarmadde için 1/T'ye karşı lnKc grafiği 66
6.21 Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi 69
6.22 Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi 69
6.23 Cr(VI) adsorpsiyonu için Temkin izotermi 70
6.24 Boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izotermi 71
6.25 Boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izotermi 71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.26 Boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izotermi 72
6.27 Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi 74
6.28 Gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının zamanla değişimi 75
6.29 Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi 76
6.30 Gram adsorban başına tutulan boyarmadde miktarının zamanla değişimi 76
6.31 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe kinetik modelin uygulanması 79
6.32 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modelin uygulanması 79
6.33 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik modelinin uygulanması 80
6.34 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulanması 81
6.35 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulanması 81
6.36 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik modelinin uygulanması 82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
2.1	Kromun fiziksel özellikleri……..	6
3.1	Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar……...	15
4. 1	R_L sabiti değerleri ve adsorpsiyon tipi (Babu and Gupta, 2008)……...	33
5. 1	Remazol Black B boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri…….....	42
5. 2	Farklı asitlerle ve su ile muamele edilmiş adsorbanlarla yapılan deneyler sonucu elde edilen adsorbans ve giderimler…….	45
6. 1	Cr(VI) ve boyarmadde için derişim ve absorbans verileri.....	48
6. 2	Başlangıç Cr(VI) derişiminin adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular (Adsorban miktarı :0,5 g/25 mL, T:45 °C).....	50
6. 3	Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular (Adsorban Miktarı: 0,5 g /25 mL, T:45 °C)	51
6. 4	Adsorban miktarının Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL, T:25°C)	54
6. 5	Adsorban miktarının Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisi (C_0: 25 mg/L, V: 25 mL, T:45°C).....	55
6. 6	pH'ın Cr(VI) giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL, T:45°C)	58
6. 7	pH'ın boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL, T:45°C, Adsorban Miktarı: 0,5 g)	59
6. 8	Sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL,Adsorban Miktarı : 0,5 g).....	62
6. 9	Sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL, Adsorban Miktarı : 0,5 g).....	64
6.10	Cr(VI) ve boyarmadde giderimi için farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler	66
6. 11	Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri.	70
6. 12	Boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri	72

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6. 13 Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, T:45°C, karıştırma hızı: 700 rpm, Doz : 5 g/250 mL)..... 74

6. 14 Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, T:45°C, karıştırma hızı: 700 rpm, Doz : 5 g/250 mL)..... 75

6. 16 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için kinetik model verileri..... 80

6. 17 Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) ve boyarmadde adsorpsiyonu için kinetik katsayılar..... 82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
a_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti
a_t	Temkin izoterm sabiti
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
C	Partikül içi difüzyon hız sabiti
C_0	Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
C_{ads}	Denge anında adsorplanan madde derişimi (mg/L)
C_e	Çözünenin denge derişimi (mg/L)
ε	Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
g	Redlich-Peterson izoterm üssü
ΔG°	Standart Gibbs Serbest Enerji değişimi (kj/mol)
h	Başlangıç adsorpsiyon hızı
ΔH°	Standart Entalpi değişimi (kj/mol)
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti ($g/mg.dk^2$)
k_1	Sözde birinci mertebeden kinetik model hız sabiti (1/dk)
k_2	Sözde ikinci mertebeden kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)
K_{ad}	Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
K_B	BET izoterm sabiti
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti
K_T	Temkin izoterm sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
q_e	Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
q_t	Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q_0	Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi
R	İdeal gaz sabiti (J/mol K)
R^2	Regresyon katsayısı
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
$\Delta S°$	Serbest Entropi değişimi (kJ/mol K)
t	zaman (dk)
T	Mutlak sıcaklık (K)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
AKM	Askıda katı madde
BET	Brunauer-Emmett-Teller
dk	Dakika
g	Gram
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	Litre
Ln	Doğal logaritma
Log	Logaritma
M	Molar
mg	Miligram
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
TOK	Toplam organik karbon
UV	Morötesi (Ultraviyole)
vd.	Ve diğerleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Endüstriyel kirlenme çağımızın en önemli sorunlarından biridir. Makineleşmenin artması ve üretim faaliyetlerinin hız kazanması sonucu kirlilik de önemli derecede artmıştır. Kirliliğin artması canlı yaşamını olumsuz etkilemiş ve bu etkileri en aza indirmek için çeşitli çalışmalar yapılmış, yöntemler geliştirilmiş ve günümüzde de araştırmalar devam etmektedir.

Hızlı sanayileşme sonucu kontrolsüz olarak akarsulara ve denizlere dökülen ağır metal kirliliği içeren atıksular, suda yaşayan ya da bu suyu kullanan canlılar için oldukça toksik, genellikle asidik karakterli sulardır (Dönmez ve Aksu, 2001).

Sularda sık rastlanan ağır metallerden biri olan krom, metal kaplama, metal kesme, deri tabaklama, boya ve pigment üretimi, madencilik ve cevher işleme faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır (Kalıpcı vd., 2013). Krom farklı yükseltgenme basamaklarında (Cr(0)–Cr(VI)) bulunabilen bir kirleticidir (Franco et al., 2009). Sulu sistemlerde krom genellikle üç değerlikli ve altı değerlikli olmak üzere iki farklı yükseltgenme hallerinde bulunur. Cr(VI) oldukça yüksek toksisitesi nedeniyle önem arz eder (Miretzky and Cirelli, 2010). Toksik Cr(VI) ile yeraltı ve yüzey su kaynaklarının kirliliği, su kalitesindeki bozulma için önemli nedenlerden biri olmuştur. Cr(VI)'nın yüksek toksisitesi ve kanserojenliğinden dolayı su kaynaklarının kromdan korunması sağlıklı yaşam için önemli bir görevdir (Shen et al., 2010). Endüstriyel atıksularda Cr(VI) konsantrasyonu 0,5 mg/L ile 270000 mg/L aralığındadır. Yüzey sularına deşarj için Cr(VI) derişimi sınır değeri 0,1 mg/L ve içme suları için ise 0,05 mg/L'dir (Demiral et al., 2008).

Literatüre göre Cr(III) içeren pek çok bileşik, su içerisinde çok düşük bir çözünürlüğe sahiptir ve bundan dolayı Cr(VI) ile karşılaştırıldığında toprak ve yeraltı

sularına taşınımı sınırlıdır. Bunun yanı sıra Cr(III) içeren bileşiklerin toksisitesi, Cr(VI) içeren bileşiklere göre önemli ölçüde düşüktür (Franco et al., 2009).

Su ve atıksulardan Cr(VI) giderimi için, elektrokimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, elektrokimyasal indirgeme, ters osmoz, elektrodiyaliz, çözücü ekstraksiyonu ve buharlaştırma gibi birçok fiziksel ve kimyasal süreç uygundur (Chand et al., 2009; Anandkumar and Mandal, 2009). Bunların arasında adsorpsiyon en gelecek vaad eden yöntemdir (Babu and Gupta, 2008).

Sularda bulunan ağır metal kirliliğinin yanında boyarmadde kirliliği de önem arz etmektedir. Boyarmaddeler tekstil, deri, kağıt, gıda teknolojisi gibi birçok endüstri alanlarında kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin genellikle sentetik yapılı olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel gruplar içermesi boyarmaddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve doğada biyolojik olarak bozunabilirliğini daha da zorlaştırmaktadır. Günümüzde yaklaşık 10000 farklı ticari boyarmadde ve pigment bulunmakla birlikte dünya çapında yaklaşık yılda 700000 tonun üzerinde bir üretim yapılmaktadır (Selen ve Özer, 2012).

Tekstil sektöründe çok çeşitli boyarmadde kullanılmakta olup, asidik boya, bazik boya, reaktif boya ve dispers boya bunlardan bazılarıdır. Dünya genelinde ise bunların içerisinde en çok kullanılanı reaktif boyarmaddelerdir (Erkurt, 2006).

Dünyada endüstriyel gelişmeye bağlı olarak kullanım alanları her geçen gün artan reaktif tekstil boyarmaddeleri alıcı sulara verildiklerinde, öncelikle gözle görülebilen kirlilik yaratmaktadır. Ayrıca reaktif tekstil boyarmaddeleri insan sağlığına kanserojen etkilerde bulunmakta, sulardaki estetik görünümü bozmakta, suların ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Renk konsantrasyonunun artması çözünmüş oksijen miktarının düşmesine ve canlıların yok olmasına neden olmaktadır (Arslan vd., 2012; Demirbaş vd., 2012).

Pek çok fiziksel ve kimyasal süreç (koagülasyon, flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz), biyolojik arıtım süreçleri ve ileri yükseltgenme-biyolojik

arıtım kombinasyonu reaktif boyar madde içeren atıksudan renk giderimi için uygulanmıştır. Uygulanan bu yöntemlerin boyarmadde moleküllerindeki organik maddeler ve boyar maddenin kararlılığı nedeniyle bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Dokuzoğlu vd., 2008; Eren ve Acar, 2004). Bu yöntemlerin içerisinde aktif karbon adsorpsiyonu organik ve inorganik boyarmaddelerin giderilmesinde oldukça etkilidir (Kertmen, 2006).

Adsorpsiyon bir sıvı fazdaki belirli bileşenlerin bir katı faz üzerine transfer edildiği bir ayırma işlemidir (Öztürk and Kavak, 2004). Uygun adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin endüstriyel atıksulardan gideriminde kullanılan önemli bir uygulamadır. Yaygın olarak kullanılan aktif karbonların maliyetinin yüksek olması nedeniyle son zamanlarda ilgi öncelikle tarımsal atıklardan ve yan ürünlerden elde edilen düşük maliyetli sorbentlere yönelmiştir (Babu and Gupta, 2008; Altundogan et al., 2007). Bu sorbentlere örnek olarak fındık kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, kırmızı çamur, badem kabuğu, çay posası, şeker endüstrisi atıkları, uçucu kül, kil, odun tozu, mayalar, algler, bazı bakteriler ve zeytin küspesi verilebilir (Reddad et al., 2008; Anandkumar and Mandal, 2009; Kertmen, 2006).

Çeşitli araştırmacılar tarafından zeytin küspesi (Demiral et al., 2008), lignoselülozik maddeler (Miretzky and Cirelli, 2010), hindistancevizi lifi (Shen et al., 2010), altın elma kabuğu (Anandkumar and Mandal, 2009), buğday sapı ve arpa sapı (Chand et al., 2009), şeker pancarı küspesi (Altundogan et al., 2007; Reddad et al., 2008), yalancı tesbih ağacı yaprağı (Babu and Gupta, 2008), üzerlik bitkisi (Khosravi et al., 2013), *Bacillus subtilis* bakterisi (Kıvanç et al., 1996), palamut meşesi atığı (Malkoç ve Nuhoğlu, 2006), ceviz ağacı talaşı (Çakır vd., 2013), klinoptilolit (Toprak ve Girgin, 1999), uçucu kül (Süner vd., 2006), kum (Khaodhiar et al., 1999), amberlit (Syed et al., 2009), siyah çay yaprağı (Hossain et al., 2005), lignin (Brdar et al., 2012) ve ananas yaprağı (Ponou et al., 2011) Cr(III) ve Cr(VI) giderimi için kullanılmıştır. Bunun yanında *Aspergillus flavus* (küf) (Kertmen, 2006), uçucu kül (Eren ve Acar, 2012), aktif karbon (Erkut, 2008), yumurta kabuğu (Okur, 2013), ağaç kabuğu (Balcı, 2007), soya küspesi (Selen ve Özer, 2012), yer fıstığı kabuğu (Bilir, 2009) gibi adsorbanlar da boyar madde giderimi için kullanılmıştır.

Bu çalışmada şeker fabrikası filtre atığı kullanılarak kesikli adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) giderimi ve Remazol Black B boyar maddesi giderimi araştırılmıştır. Yapılan deneylerde sıcaklık, başlangıç derişimi, pH, adsorban miktarı parametreleri çalışılmış ve adsorpsiyonun kinetik mekanizması incelenmiştir. Elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanmış, kinetik veriler ise sözde birinci mertebe kinetik model, sözde ikinci mertebe kinetik model ve partikül içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Bölüm 2'de ağır metaller, Bölüm 3'te boyarmaddeler ve Bölüm 4'te adsorpsiyon hakkında bilgiler verilmiştir. Deneysel çalışmalar Bölüm 5'te belirtilmiş, deneysel bulgular ve tartışmalara ise Bölüm 6'da değinilmiştir. Tezin 7. bölümünde sonuçlar ve tartışma kısmı verilerek tamamlanmıştır.

BÖLÜM 2

AĞIR METALLER

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir (Yaşar, 2009).

Metaller canlıların yaşam süresince önemli roller üstlenirler. İnsanlar için ağır metaller küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava ile girerler. Eser miktardaki bazı metaller (sodyum, potasyum, kalsiyum, bakır, demir, selenyum ve çinko) insanın metabolizma faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gereklidirler. Bunlar indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde kullanılırlar, enzimlerin yapısal bileşenleri olarak görev alırlar ve osmotik basıncın düzenlenmesinde etkilidirler. Düşük derişimlerde yaşamsal faaliyetler için gerekli olmalarına rağmen, yüksek derişimlerde tamamı toksik etki göstermektedir (San, 2007; Holloway, 1995: Demiral'dan 2012).

Suda kolayca çözünebilen ağır metaller suda yüksek miktarlarda bulunduğunda çok önemli çevre kirliliğine neden olurlar. Atıksuda bulunan ağır metaller, özellikle kirletilmiş suların sulamada kullanımı veya deşarjı ile besin zincirine girerler. Atıksuda bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozunarak zararsız hale getirilmesi mümkün iken, ağır metallerin bu yolla zararsız bileşimlere dönüştürülmesi mümkün değildir. Bu özelliğinin de etkisiyle ağır metal kirliliği içeren atıksular insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikelidir (Şener, 2002; Küçükgülmez, 2005).

Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan ağır metaller dolaylı veya direkt olarak suda ve çevrede yaşayan tüm canlı organizmalara geçerek zamanla önemli ölçüde birikim yapmakta ve zehir etkisi göstermektedirler. İnsanların bu tür ortamlarda yetişen su ürünleri ile beslenmeleri, vücuda alınan ağır metalin cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Şener, 2002).

2.1.Krom ve Özellikleri

Kromu 1797'de Fransız kimyacı Louis Nicolas Vauquelin Sibirya'da bulunan bir cevher örneğinde bulmuştur. Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 g/mol olan bir elementtir. Gümüş gibi parlak, mavimsi beyaz, kolay kırılan bir maden olan krom havaya karşı çok dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı, paslanma olasılığı yüksek olan madenlerin çoğu ince bir krom tabakası ile kaplanır.

Krom, Yunan dilinde renk anlamına gelen Chrome'dan alınmış olup sert bir metaldir. Yerkabuğunda en yaygın çıkan elementler arasında 21. sıraya sahip olan ve yerkabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom metalürji, kimya ve refrakter sanayiinin temel elementlerinden biridir. Ülkemizde Elazığ, Muğla, Bursa, Eskişehir, Erzurum, Erzincan ve Antakya'da zengin krom yatakları bulunmaktadır.

Krom mineralinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri cevherin sanayideki kullanım alanını belirlemektedir. Kimyasal analizlerde SiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3 yüzdeleri ve Cr/Fe oranı belirleyici olmaktadır. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek Cr_2O_3 içeriği %68'dir. Kromun fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Kıdıman, 2009; Kabaş, 2007; Yaşar, 2009).

Çizelge 2. 1: Kromun fiziksel özellikleri

Özelliği	Cr	$CrCl_3$	K_2CrO_4	Cr_2O_3	CrO_3
Erime noktası (°C)	1857	1152	968,3	2266	196
Kaynama noktası (°C)	2672	-	-	4000	-
Çözünürlük (g/L)	Çözünmez	Az çözünür	790	Çözünmez	624
Yoğunluk (g/cm^3)	7,14	2,76	2,73	5,21	2,7

Vücutta insülin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada > 0,1 μg/m^3 ve kirlenmemiş suda ortalama 1 μg/L bulunur (Doğru, 2010).

Krom genellikle doğada (+3) ve (+6) değerlikte bulunur. Altı değerlikli krom iyonu yüksek toksik özelliğinden dolayı oldukça zararlıdır. Üç değerlikli krom iyonu ise altı değerlikli krom iyonundan yaklaşık 1000 kat daha az toksiktir. Krom doğal kaynaklara elektro kaplama, deri işleme, çimento, çelik, krom kaplama ve plastik endüstrilerinden kaynaklanan atıklarla geçebilmektedir (Reddad et al., 2008; Babu and Gupta, 2008; Chand et al., 2009).

Sulu çözeltilerde Cr(VI), kromik asit ($H_2Cr_2O_7$) ve onun tuzları ($Cr_2O_7^{-2}$) şeklinde bulunur. Nötral çözeltilerde düşük derişimlerde ise $HCrO^{4-}$ ve CrO_4^{2-} formunda yer almaktadır. Sularda Cr(VI) pH 1-6 değerleri arasındaysa (asidik şartlarda) $Cr_2O_7^{2-}$ şeklinde bulunurken pH 6'ya yaklaştıkça $HCrO_4^-$ iyonu daha baskın hale gelmektedir. pH'nın 6'dan büyük olduğu ortamlarda ise Cr(VI) tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır (Kabaş, 2007).

Endüstriyel atıksularda Cr(VI) konsantrasyonu 0,5 mg/L ile 270000 mg/L arasında değişmektedir (Demiral et al., 2008). Toplam krom için limit değer içme sularında 0,05 mg/L, tekstil atıksularında ise 2 mg/L'dir (SKKY, 2004).

2.2.Ağır Metal Kirliliği Oluşumu

Ağır metaller ve tuzları çevresel kirleticilerin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar. Toplum yapısı değişip endüstrileşme süreci geliştikçe su kullanımı artmakta ve pek çok metal kirleticiler de sulara karışıp su kirliliği yaratarak su kaynaklarının sulama, su ürünleri vb., amaçlar için kullanılabilirliğini azaltmaktadır (Artan, 2007).

Ağır metallerin dört temel kaynağı bulunmaktadır. Bunlar,

- Toprak ana materyali
- Tarımsal aktiviteler
- Fosil yakıt kullanımı
- Endüstriyel aktivitelerdir.

Tarımda kullanılan kimyasal gübreler içeriğinde cıva, kurşun ve diğer ağır metalleri bulundurmaktadır. Bu kimyasallar yağmur suları ile toprağın alt katmanlarına geçerek yer altı sularını kirletmektedir (Özcan, 2010). Bunun yanında tarım arazilerinde uygulanan pestisit ve herbisitler de ağır metal içerdikleri için kirliliğe neden olmaktadır (Güzel, 2006).

Ağır metallerin doğaya yayılımında en önemli etken endüstri kuruluşlarıdır. Endüstriyel atıkların deşarjından dolayı zehirli ağır metaller tarafından oluşturulan su kirliliği dünya genelinde bir sorundur. Endüstriyel kullanımın artmasıyla metaller ve ağır metaller öncelikle meslek hastalıkları sorunları olarak gözlemlenmiştir. Daha sonra toprak, su kaynaklarının kirliliğinin artmasıyla çevresel salgınlar olarak gündemimize girmeye başlamışlardır. Endüstriyel ağır metal kaynakları arasında çimento, demir-çelik, termik santraller, cam, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gibi alanlar önde gelmektedir (Topal vd., 2011; Bakar ve Baba, 2009).

Fosil yakıtlar özellikle kurşun, kadmiyum, krom, çinko, bakır ve mangan gibi ağır metalleri içermektedirler. Dolayısıyla bu yakıtların kullanımı ile yapılarındaki ağır metallerin atmosfere ve su ortamlarına ulaşması mümkün olmaktadır. Ayrıca yakma sonucu geriye kalan atığın içerdiği ağır metaller de çeşitli yollarla alıcı su ortamlarına ulaşabilmektedir (Demiral, 2012).

Toprak ana materyali ağır metallerin en temel doğal kaynağını oluşturmaktadırlar. Kayaçlar ve toprak özellikle demir, nikel, krom, mangan ve çinko gibi ağır metalleri yapısında bulunduran minerallerden oluşmaktadır. Bu ağır metaller çeşitli meteorolojik

faktörlerin de etkisiyle alıcı su ortamlarına ulaşabilmektedirler (Alloway, 1995; Demiral, 2012'den).

2.3.Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak halk sağlığını koruma açısından ve ekolojik açıdan oldukça önemlidir. Atıksudan ağır metal gideriminde kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal çöktürme, adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyonu, membran ayırma, buharlaştırma, ve biyosorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Miretzky and Cirelli, 2010; Khosravi et al., 2013) .

Kimyasal çöktürme ağır metallerin zor çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan ağır metal içeren atıksulara bu iyonlar ilave edilerek çökeltme gerçekleştirilir. Çok basit bir yöntem olmasına rağmen çökeleğin çözünürlüğü ve oluşan çökelek miktarının çok fazla olması bu sistemin önemli bir dezavantajıdır (Şener, 2002).

Ağır metal gideriminde adsorpsiyon metodu giderim etkinkinliği ve kolay uygulanabilirliği açısından en avantajlı metottur. Aktif karbon geniş yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek derecedeki yüzey aktifliği nedeniyle yaygın bir kullanıma sahiptir (Shen et al., 2010; Chand et al., 2009).

Membranları basınç altında çalışan bir çeşit filtre olarak düşünmek mümkündür. Membran teknolojisi ile kirletici maddelerin giderim verimi %99 seviyelerine ulaşabilmektedir. Bununla birlikte standartların zamanla daha sınırlayıcı bir hal alması, filtrasyon sonucu oluşan katı kalıntıların bertaraf sorunu, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması daha farklı alternatif teknolojiler aranmasına neden olmaktadır (Demiral, 2012; Şener, 2002).

Biyosorpsiyon biyolojik materyalin atık maddeleri hücre içine veya yüzeyine biriktirmesidir. Bu biyolojik materyaller bakteriler, algler, mantarlar ve küfler gibi canlılardır. Bunun yanında son 20 yılda birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyokütleler arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyokütleler, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları gibi maddeler yer almaktadır.

2.4.Krom Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kıvanç ve ark. (1996), atıksulardaki Cr(VI) iyonlarının giderilmesinde *Bacillus subtilis* mikroorganizmasını kullanmışlar, pH ve farklı başlangıç derişimlerinin etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak düşük pH'da adsorpsiyonun daha iyi gerçekleştiğini, en iyi giderimin pH 1'de olduğunu, ortamdaki başlangıç krom iyonu derişimi arttıkça metal adsorpsiyon hızının da arttığını gözlemlemişlerdir.

Hossain ve ark. (2005), siyah çay yaprakları üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun dinamik karakteristiklerini inceledikleri araştırmada adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebe kinetik modelle tanımlandığını ve hız sabitinin başlangıç Cr(VI) derişiminin artmasıyla azaldığını, deneysel ve hesaplanmış denge verilerinin Langmuir izotermi ile ifade edildiğini, pH'ın adsorpsiyon hızı üzerinde etkili olduğunu, sıcaklığın artmasıyla hız sabitinin lineer olarak arttığını adsorpsiyon aktivasyon enerjisinin düşük değerini 16,3 kJ/mol olduğunu bulmuşlardır.

Malkoç ve Nuhoğlu (2006), palamut meşesi atığı ile sabit yataklı kolonda yaptıkları Cr(VI) giderimi çalışmasında adsorpsiyona kolon yüksekliği ve Cr^{+6} derişiminin etkisini incelemişlerdir. Besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artmasıyla yatak kapasitesinin arttığını, kolon yüksekliğinin artmasıyla da salıverme zamanı, kullanılan yatak hacmi sayısı, ve yatak kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Nakiboğlu ve Sevindir (2006), deri endüstri atıklarından kromun çeşitli alglerle biyosorpsiyonu adlı çalışmalarında optimum reaksiyon süresinin ve optimum karıştırma

hızının belirlenmesi amacıyla kinetik testler yapmışlardır. Orijinal ve sentetik atıksuda yapılan çalışmalar sonucunda optimum karıştırma sürelerini sırasıyla 24 saat ve 6 saat olarak, optimum karıştırma hızlarını da her iki atıksu için 150 devir/dakika olarak belirlemişlerdir. Ayrıca orijinal ve sentetik atıksuda optimum biyosorpsiyon sıcaklığını da 25 °C olarak bulmuşlardır.

Babu and Gupta (2008), aktifleştirilmiş yalancı tesbih ağacı yaprağı kullanarak Cr(VI) giderimi ile ilgili çalışmalarında pH, başlangıç derişimi, temas süresi ve adsorban miktarı parametrelerini incelemişlerdir. Düşük pH değerlerinde giderimin %99 olduğunu, düşük miktardaki yalancı tesbih ağacı yaprağının yüksek giderim yaptığını, Langmuir izotermi verilerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 62,97 mg/g olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu bulmuşlardır.

Debora ve ark. (2008), toprak ve yeraltı sularında bulunan Cr(VI)'yı farklı demir türleri ile kesikli ve yarı kesikli şartlarda indirgeyerek ıslah etmeye çalışmışlar ve bu yöntemin gelecek vaat eden bir yöntem olduğunu görmüşlerdir.

Demiral ve ark. (2008), zeytin küspesinden fiziksel buhar aktivasyonu ile hazırladıkları aktif karbonla Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemişler ve farklı adsorpsiyon modellerinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Hazırladıkları adsorbanın gözenek özelliklerini BET metodu ile tayin etmişler ve yüzey alanını 718 m^2/g olarak hesaplamışlardır. pH, sıcaklık ve temas süresi parametrelerini incelemişler ve maksimum adsorpsiyonun pH 2'de gerçekleştiğini, denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik verilerin ise sözde ikinci mertebe hız ifadesi ile uyumlu olduğunu bildirmişlerdir.

Chand ve ark. (2009), buğday samanı ve arpa samanını farklı sıcaklıklarda karbonize etmişler ve Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Tarım atıklarından elde edilen karbonize materyallerin krom gideriminde oldukça etkili olduğunu, 1 saatte sistemin dengeye geldiğini görmüşlerdir.

Anandkumar ve Mandal (2009), sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için Bael meyvesi kabuğundan hazırladıkları aktif karbonu kullanmışlardır. Kesikli adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uygunluk göstermiş, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini 17,27 mg/g olarak bulmuşlar ve yüzey yapısındaki değişiklikleri de elektron mikroskopu ile gözlemişlerdir.

Ponou ve ark. (2011), karbonize edilmiş ve kurutulmuş ananas yapraklarıyla Cr(VI) anyonları adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Giderim hızını %90,1 ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 18,77 mg/g olarak bulmuşlardır. Hesaplanan Gibbs serbest enerjisi değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen tüm sonuçlara göre kullanılan maddelerin Cr(VI) giderimi için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Brdar ve ark. (2012), kraft lignin üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu yaptıkları çalışmada iki ve üç parametreli adsorpsiyon izotermlerini karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri verileri Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Sips ve Toth izotermlerine uygulamışlar ve en uygun iki parametreli izotermi Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermleri olarak, en uygun üç parametreli izotermi ise Redlich-Peterson izotermi olarak bulmuşlardır. Genel olarak Redlich-Peterson izoterminin Kraft lignin ile Cr(VI) giderimi için en uygun izoterm olduğunu belirtmişlerdir.

Khosravi ve ark. (2013), sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın üzerlik bitkisinin toz ve granül halleri üzerine adsorpsiyonunu incelemişler ve maksimum giderimin pH 1,5'da gerçekleştiğini, adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyduğunu ve toz halindeki adsorbanın granül halindeki adsorbandan daha etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Çakır ve ark. (2013), ceviz ağacı talaşından elde ettikleri düşük maliyetli adsorbanın Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine etkilerini inceledikleri araştırmalarında sistemin dengeye 120 dakikada ulaştığını, denge süresince en iyi giderimin pH 2'de, 10

g/L adsorban konsantrasyonunda ve 40°C'de gerçekleştiğini elde etmişlerdir. Langmuir izoterminde R^2 değerinin 1'e yakın olduğunu, 40 °C'de tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin 7,46 mg/g olduğunu ve ceviz ağacı talaşından elde dedilen adsorbanın aktif karbona bir alternatif olabileceğini söylemişlerdir.

Kalıpcı ve ark. (2013), sulu çözeltilerden ham ve ultrasonik aktifleştirilmiş aktif karbon ile Cr(VI) adsorpsiyonu yaptıkları çalışmalarında temas süresinin ve çözelti pH'ının etkinliğini incelemişlerdir. Elde ettikleri deneysel sonuçlara göre 120 dakikalık temas süresinin giderim için yeterli olduğunu belirtmişler, en yüksek giderim veriminin pH 2'de olduğunu ve pH'ın artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığını bulmuşlardır.

BÖLÜM 3

BOYAR MADDELER

Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapılı organik bileşiklere denir. Boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar (Karaoğlu, 2007).

Boyar madde iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. İlki renk veren kromofor grupları ve ikincisi ise boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel gruptur. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerinde adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay birçok türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Boyalar genel anlamda reaktif, asidik, azo boyalar, antrokinon temelli boyalar, dispers boyalar ve metal kompleks boyalar olarak gruplandırılmıştır (Karaoğlu, 2007; San, 2007). Boyar maddeler içerdikleri kromofor (renk verici) grubu ve kimyasal bağlar göz önüne alınarak da sınıflandırılmaktadır. Çizelge 3.1'de bu yapı grupları ve içerdikleri bağlar belirtilmiştir.

Çizelge 3.1: Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar (Erkurt, 2006).

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO2 (veya =NO·OH)
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karbonil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve –CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-C≡

Boyarmaddeler içerdikleri karmaşık kimyasal yapı nedeniyle biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır ve uzun yıllar bozunmadan kalırlar. Doğal bir su ortamına karışmaları halinde ışığın geçişini engelledikleri için ortamdaki canlı hayatını olumsuz etkileyerek ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar.

3.1.Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler boya yapılarına bağlanan fonksiyonel gruplara göre birbirinden ayrılırlar.

3.1.1.Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler anyonik boyarmaddeler olup çözücü grup olarak $–SO_3Na$ grubu içermektedirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyarmaddeler grubuna girer. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilirler (Erkurt, 2006).

3.1.2.Bazik boyarmaddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyondur, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir.

3.1.3.Asit boyarmaddeler

Asidik ortamda boyama yapan moleküllerdir. Moleküllerinde sülfonil ($-SO_4H$) veya karbonik asit (-COOH) grubu içerirler. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılırlar (Koca, 2005; Şeker, 2007).

3.1.4.Sülfür boyarmaddeler

Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfür ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu elde edilirler. Sülfür boyaları suda çözünmezler.

3.1.5.Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluştururlar. Kimyasal bağ oluşumu söz konusu olduğu için elde edilen boyanın yıkanmaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Çoğu durumda soğuk çözeltide bile boyama yapabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlarlar. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır (Karaoğlu, 2007; Nas, 2006).

3.1.6.Mordan boyarmaddeler

Bu grup asidik veya bazik birçok fonksiyonel grup içerir, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturur. Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleşir. Daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Mordan olarak genellikle Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır (Nas, 2006).

3.1.7.Küp boyarmaddeler

Küp boyarmaddeleri suda çözünmeyen pigmentlerdir. Ancak sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfit gibi kuvvetli bir indirgen madde kullanılarak suda çözünür hale getirilir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır (Karaoğlu, 2007; Koca,2005).

3.1.8.Metal kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturulan boyarmaddelerdir. En fazla yün, ipek ve poliamid boyanmasında kullanılırlar. Poliüretan için de uygundur ve doğrudan boyamaya imkan sağlarlar.

3.1.9.Dispers boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grubu içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir (Şeker, 2007).

3.1.10.Pigment boyarmaddeler

Boyarmaddelerin özel bir grubu olan pigment boyarmaddelerin tekstil elyafına karşı ilgisi yoktur. Bu nedenle reçine gibi bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa uygulanabilirler. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve histolojik yapısına bakılmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir (Karaoğlu, 2007).

3.2.Boyarmadde İçeren Atıksuların Çevre Üzerine Etkisi

Su, tekstil fabrikalarında boyamadan baskıya birçok alanda kullanılan hammaddelerden biridir. Çok iyi bir çözücü olması nedeniyle tekstil terbiyesinde boyarmaddenin ve tekstil yardımcı maddelerinin çözülmesinde kullanılır. 1 kg pamuklu kumaş için terbiye dairelerinde tüketilen su miktarının 200-250 litre olduğu göz önüne alındığında suyun tekstil işletmelerindeki önemi görülmektedir (Koca,2005). Su kullanımının bu kadar fazla olduğu bir yerde açığa çıkan atıksu miktarı da oldukça fazladır.

Boyarmadde içeren atıksuların doğrudan alıcı ortama verilmesi ortamdaki canlılar için tehlike yaratmaktadır. Boyaların pek çoğu su canlıları üzerinde özellikle balıklar için öldürücü etkiye sahip değildir. Bununla birlikte alıcı ortamın yeterince yüksek seyrelme faktörüne sahip olmaması nedeniyle gerek güneş ışınlarını adsorplamasına gerekse fotosentezin yavaşlamasına bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarını azaltarak ekolojik dengeyi bozmaktadır. Ayrıca boyarmaddeler estetik açıdan da çevre kirliliğine neden olurlar.

Tekstil atıksularının bileşimi uygulanan işlemlere ve kullanılan boyarmadde çeşidine göre farklılık gösterir. Tekstil endüstrisi atıksularının en önemli kirlilik parametreleri; KOİ, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ-gres, sülfürler, AKM ve alkaliliktir.

3.3.Atıksulardan Boyarmadde Giderim Yöntemleri

Boyarmadde içeren atıksuların arıtımı için kesin bir yöntem yoktur. Arıtım için kullanılan metotlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların çeşitli kombinasyonlarından ibarettir.

3.3.1.Fizikokimyasal metotlar

Fiziksel arıtım metotları arasında membran filtrasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri sayılabilir. Bu yöntemler atıksu arıtımında kolayca uygulanabilmektedir.

3.3.1.1.Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu ile atıksulardan boyarmadde gidermek uygun bir yöntemdir. Bu yöntem sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı direnç gösterir. Bu durum bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ters osmoz membranları %90'ın üzerinde verim sağlarlar. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

Membran filtrasyonu ile arıtım yapılırken aynı zamanda kullanılan tekstil kimyasallarının geri kazanımı da gerçekleşmektedir.

3.3.1.2.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon metodu tekstil atıklarının arıtılması ve renk uzaklaştırılması amacıyla kullanılan en etkili fiziksel işlemdir. Adsorpsiyon ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 4'te verilmiştir.

3.3.2.Kimyasal metotlar

Tekstil atıksularının kimyasal metotlarla arıtılması uzun yıllardan beri en çok tercih gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atıskularının arıtımında en çok kullanılan kimyasal yöntemler yükseltgeme, koagülasyon ve flokülasyondur (Balcı, 2007).

3.3.2.1.Kimyasal yükseltgeme

Yükseltgeme uygulanması en kolay işlem olduğundan dolayı en yaygın olarak kullanılan kimyasal renk giderim sürecidir. Pek çok durumda hidrojen peroksit saf halindeki kararlılığından dolayı yükseltgen reaktif olarak kullanılmakta ve renk giderim metotları hidrojen peroksidin aktifleştirilmesine göre değişmektedir.

Hidrojen peroksit kuvvetli bir yükseltgen olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Hidroksil radikalleri organik maddeyi yükseltgeyerek oldukça reaktif ve yükseltgenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır.

Ozonla yükseltgeme klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında oldukça etkilidir. Ozonun yükseltgeme gücü çoğu element ve bileşiği (gerekli koşullar sağlandığında) en yüksek yükseltgenme kademesine çıkartmaya yeterlidir. Ozonun sulardaki yükseltgeme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Organik maddelerde karbon bağlarını kolayca parçalar ve aromatik halkayı kırar (Eren, 2002).

Renkli atıksuların kimyasal oksidayonunda kullanılan bir diğer oksitleyici madde asit ve direkt boyaların renklerinin gideriminde kullanılan klorlu bileşiklerdir. Bu yöntemde Cl^+ boya molekülünün amino grubuna etki etmesi sonucunda azo bağının kırılmasını sağlar (Bilir, 2009; Balcı, 2007).

3.3.2.2.Koagülasyon ve flokülasyon

Koagülayon ve flokülasyon suya kimyasal madde (koagülant) ilavesi ile suda bulunan askıda katı ve çözünmüş maddelerin oluşturduğu fiziksel etkenlerle sudan uzaklaştırılmasını amaçlar. Kullanılan koagülantlar nedeniyle arıtım sonucunda fazla miktarda çamur oluşumu gibi bir dezavantajı vardır.

Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı çok az veya hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökelme verimini çok artırmamaktadır. Dispers boyalarda ise koagülasyon ve flokülasyon ile tam bir renk giderimi sağlanmaktadır (Dağdelen, 2012).

3.3.3.Biyolojik metotlar

Biyolojik yöntemler tekstil endüstrisinde fiziksel ve kimyasal yöntemlere karşın daha az çamur üretmesi, maliyetinin düşük olması veya alıcı ortamlar için daha az zararlı yan ürün oluşturması gibi özelliklerinden dolayı atıksu arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir. Biyolojik yöntemler aerobik ve anaerobik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılabilir.

3.3.3.1.Aerobik yöntem

Boyarmadde içeren atıksuların arıtılmasında kullanılan aerobik yöntemlerin başında aktif çamur sistemleri gelmektedir. Boyarmaddeler biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençli oldukları için mikroorganizmalar tarafından bu sistemlerde indirgenememektedir. Ancak bir kısmı bakteri üzerine adsorplandığı için giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur. Azo boyarmaddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmalarının nedeni renklerinin solmayacak şekilde üretilmeleridir (Dağdelen, 2012).

3.3.3.2.Anaerobik yöntem

Aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyarmaddeler anaerobik ortamlarda parçalanabilmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksite dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşememektedir. Bu nedenle aerobik prosesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Balcı, 2007).

3.4.Boyarmadde Giderimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ho and Mckay (1998), Basic Blue 69 ve Acid Blue 25 boyarmaddelerinin odun üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlar ve sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon modellerine uygunluğunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebeye uyduğunu belirlemiş ve sözde ikinci mertebe hız sabitinden aktivasyon enerjisini hesaplamışlardır.

Magdy and Daifullah (1998), Basic Red 22 boyarmaddesinin şeker fabrikası filtre çamuru ile kesikli ve sürekli akış sistemini kullanarak giderimini araştırmışlardır. Langmuir ve Freundlich sabitlerini hesaplanmışlardır. Sürekli akışlı sistemde yatak derinliği ve çözelti akış hızı parametrelerini incelemişlerdir. Şeker fabrikası filtre çamurunun boya adsorplama kapasitesini gram adsorban başına 519 mg olarak bulmuşlardır.

Khan and Kumar (2004), Akash Kinari kömürü üzerine üç farklı boyarmaddenin adsorpsiyonu için çalışmalar yapmışlar ve elde ettikleri veriler sonucunda kömürün boyarmadde giderimi için iyi bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir.

Balcı (2007), Basic Blue 41 (BB41) ve Reactive Black 5 (RB5) sentetik tekstil boyarmaddelerinin kesikli ve sürekli sabit yataklı sistemlerde Eucalyptus camaldulensis

kabuğu üzerine adorpsiyonunu incelemiştir. Kesikli deneylerde başlangıç konsantrasyonu, adsorban tane boyutu ve pH etkisini araştırmıştır. Yaptığı çalışmada okaliptüs kabuğunun BB41 boyarmaddesini adsorplama yeteneğinin, RB5 boyarmaddesini adsorplama yeteneğine göre daha iyi olduğunu bulmuştur.

Karaoğlu (2007), sulu çözeltilerden bazı katyonik (maxilon yellow 4GL ve maxilon blue GRL) ve anyonik (reactive blue 221) boyarmaddelerinin fizikokimyasal yöntemlerle giderimini incelemiş, fizikokimyasal yöntemler olarak adsorpsiyon, ileri yükseltgeme, elektrooksidasyon yöntemlerini kullanmıştır. Adsorpsiyon hızının her üç boyarmadde için artan başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH, iyonik şiddet ve sıcaklıkla artarken, karıştırma hızı ile değişmediğini, oksidasyon yönteminde her üç boyar maddenin de renk gideriminin artan H_2O_2 konsantrasyonu ve katalizör miktarı ile arttığını, elektrooksidasyonda ise tüm boyarmaddelerin renk gideriminin artan voltaj, akım şiddeti ve tuz etkisi ile arttığını gözlemlemiştir.

Nopkhuntod vd. (2011), şist kullanarak farklı reaktif boyarmadddelerin atıksulardan giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde zaman, pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu etkisini incelemişlerdir. Denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 2'de olduğunu belirlemişlerdir.

Mane and Bhusari (2012), yaptıkları çalışmada portakal ve muz kabuğuyla tekstil atıksularından boyarmadde giderimini araştırmışlardır. Normal şartlar altında muz kabuğu ve portakal kabuğu için boyarmadde giderimini sırasıyla %87 ve %68 bulmuşlardır. Dengeye gelme süresini de portakal kabuğu ve muz kabuğu için sırasıyla 55 dakika ve 45 dakika olarak gözlemlemişlerdir.

Okur (2013), yumurta kabukları ile yaptığı çalışmada tekstil atıksularındaki metal kompleks boyarmaddelerinin adsorpsiyonunu incelemiştir. pH, adsorban miktarı, partikül boyutu, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişimi parametrelerini incelemiş ve en yüksek giderimin pH 2'de ve 20 °C'de gerçekleştiğini gözlemlemiştir. Adsorpsiyon kinetiği bulguları ise en iyi sözde ikinci mertebe kinetik model ile tanımlanmıştır.

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, katı bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi ile gerçekleşen ayırma prosesi olarak tanımlanmaktadır. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denilmektedir. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorban, yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorplanan denir. İki fazı ayıran yüzeyler "ara yüzey" olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon süreci bir yüzey olayı olmasından dolayı adsorplama işlemini yapan maddenin yüzey özellikleri oldukça önemlidir. Genelde yüzey alanı ne kadar genişse adsorban o kadar iyi bir adsorplama özelliğine sahiptir (Balcı, 2007; Erkurt, 2006).

Atık suların arıtılmasında adsorpsiyon metodu hem ucuz hem de etkili bir metot olarak göze çarpmakta ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, adsorpsiyon sürecinde kullanılacak olan adsorban maddenin etkili ve ucuz olması arzu edilmektedir (Dağdelen, 2012). Adsorpsiyon sürecinde kullanılan ve adsorplama kapasitesi yüksek olan bazı maddeler; killer, zeolitler, kömürler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, uçucu küller, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralanabilir (Karaoğlu, 2007).

Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtımla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- TOK ve KOİ'nin azaltılmasında,

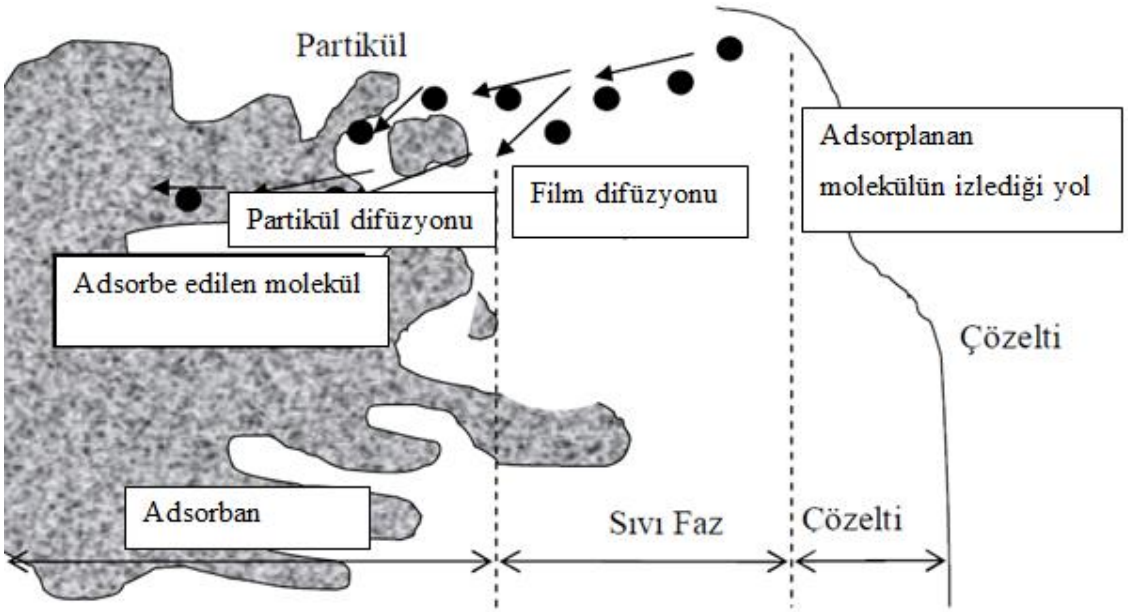
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

4.1.Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon bir fazdaki bir maddeyi diğerinin yüzeyinde yoğunlaştırmak için kullanılan temel işlemdir. Yüzeyde etkin olan yüzey enerjilerinden etkilenir ve onları etkiler. Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorplanan ve çözücü arasındaki göreli çekim kuvvetine bağlıdır. Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller, adsorpsiyon süreci esnasında adsorban tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Sıvı içerisindeki büyük moleküller adsorbanın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutunurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorban madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve sistemin kapasitesinin belirlenmesinde de önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon sürecinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç durumun oluşması gerekmektedir:

- Adsorban maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorban maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.
- Adsorban maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına doğru ilerlemesi yani partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorban madde üzerinde tutunması ile adsorpsiyon süreci tamamlanır.

Anlatılan adsorpsiyon sürecinin oluşumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1: Adsorpsiyon sürecinin adımları (Şeker,2007).

4.2.Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde etkili olan faktörler; elektriksel çekim kuvveti, Van der Waals kuvvetleri ve kimyasal bağlardır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonunu, fiziksel adsorpsiyonu ve kimyasal adsorpsiyonu meydana getirir.

4.2.1.Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur ve bir maddenin iyonlarının elektrostatik çekim kuvvetleri sonucu bir yüzeydeki yüklü alanlara doğru çekilmesi ve o yüzeyde birikmesidir. Değişim adsorpsiyonu adsorban ile yüzey arasındaki elektriksel çekim kuvvetleri ile gerçekleştiğinden burada zıt yüke sahip adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik adsorplanan için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici

faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli çekilecektir (Nas, 2006).

4.2.2.Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Adsorbe olan molekül yüzeyde belirli bir yere bağlanamamıştır, yüzey üzerinde hareket halindedir. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan molekülün adsorban üzerinden desorpsiyonu yani ayrılması söz konusudur. Açığa çıkan adsorpsiyon ısısı oldukça düşüktür, artan sıcaklık ile adsorpsiyon hızı düşer. Fiziksel adsorpsiyon oluşumunda herhangi bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyonda denge çok çabuk kurulur ve adsorpsiyon çok tabakalı olabilir (Beyhan, 2003; Baran, 2012).

4.2.3.Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon adsorban ile adsorplanan arasında oluşan kimyasal bağa dayalı olarak gerçekleşir. Adsorpslanan ile adsorban arasındaki bağ karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı ile oluştuğundan oldukça kuvvetlidir. Adsorpsiyon sırasındaki aktivasyon enerjisi büyüktür bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Adsorplanan moleküller yüzey üzerinde reaksiyona girdikleri aktif merkezlerde sabit kalırlar. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir, adsorban üzerindeki aktif merkezler dolunca adsorpsiyon işlemi sona erer. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir (Erkurt, 2006; Nas, 2006).

4.3.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; adsorbanın yüzey alanı, yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorplananın çözünürlüğü, temas süresi, pH değeri ve sıcaklıktır.

4.3.1.Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğu için maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbanların kullanımı adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılı olarak değişmekte fakat çok gözenekli yapıda olan bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız olarak değişmektedir. Dolayısı ile adsorplanan miktar, katı adsorbanın yüzey alanı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı belirlenir.

4.3.2.Adsorbanın gözenek yapısı

Çözelti içerisindeki adsorplanan moleküller için, adsorban yüzeyindeki gözeneklerin yüzey alanının büyüklüğü, maksimum adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılıdır. Granüler aktif karbon oldukça yüksek hacimde mikro gözeneklere sahip olup (gözenek çapı < 2 nm) küçük moleküller için oldukça geniş bir yüzey alanı ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi oluştururken, yüksek hacimde mezo boyutta (2 < gözenek çapı < 50 nm) ve makro boyutta (gözenek çapı > 50 nm) sahip olması da büyük moleküller için gerekli yüzey alanını oluşturmaktadır (Baran, 2012).

4.3.3.Adsorplananın çözünürlüğü

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplananın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorplanan-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu ortamda iyonik türde bulunmaktadır veya bulunma potansiyeline sahiptir. iyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum değere ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorban polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir maddenin daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar olan bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinden daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşikler de bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Demiral, 2012).

4.3.4.Adsorbanın tanecik boyutu

Adsorpsiyon olayında, adsorbanın tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilediği için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Çünkü daha küçük taneciklerin yüzey alanı daha büyüktür. Yüzey alanı daha büyük olan maddelerin adsorplanacak madde ile teması daha fazla olacağı için böyle yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşir (Koçer, 2013).

4.3.5.Temas süresi

Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında adsorban ile çözeltinin ilk teması sırasında adsorpsiyon hızının yüksek olduğu görülür. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızı azalır. Bunun nedeni ise başlangıçta boş olan adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin zamanla dolmasıdır. Aktif merkezler tamamen dolduğunda denge noktasına ulaşılır ve adsorpsiyon dengesi kurulmuş olur.

4.3.6.pH değeri

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması hidrojen ve hidroksil iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeyde tutunmalarından dolayı diğer iyonların adsorplanmasını etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun nedeni adsorban yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesidir. Genel olarak organik kirleticilerin sudan adsorplanması, azalan pH değeri ile artmaktadır. pH parametresinin etkisi adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir.

4.3.7.Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyon süreci sıcaklığa bağlı olarak ekzotermik veya endotermik olabilir. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorplanan moleküllerin adsorban partikülünün gözeneklerine ve sınır tabakasına difüzyonu artar. Sıcaklık değişimi adsorpsiyon işleminin denge kapasitesini de değiştirir (Baran, 2012).

4.3.8.Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da partikül difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı daha fazla olacağından film difüzyonu hız sınırlayıcı etkendir. Yeterli karıştırma sağlandığında, film difüzyon hızı, hızı sınırlayıcı etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. Genelde partikül difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (Şeker, 2007).

4.4.Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon süreci bir denge olayıdır. Adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olunca denge kurulmuş olur. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi sabit kalır.

Sabit bir sıcaklıkta adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermleri genellikle; adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

Adsorpsiyon izotermleri yaygın olarak su ve atıksularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışlarını tanımlamada kullanılır. Bir adsorpsiyon izotermi; adsorplayıcının verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorplayıcının adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını tahmin etmede kullanılır.

Adsorpsiyon izotermlerini matematiksel olarak ifade eden birçok model bulunmaktadır. Bu modellerden en çok kullanılanları; Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer-Emmett-Teller), Temkin, Dubinin-Radushkevich izotermleridir.

4.4.1.Langmuir izotermi

1915 yılında Irving Langmuir tarafından verilen, kuramsal bir bağıntı olan ve kimyasal adsorpsiyon için türetilen Langmuir izotermi, yüzey bilimi ve katalizi hakkındaki en eski kavramlardan biridir. Bundan sonra türetilen eşitliklerin çoğu Langmuir kavramı kullanılarak geliştirilmiştir. Langmuir izoterm modeli bazı temel varsayımlara dayanmaktadır. Bunlar şöyledir;

- Adsorplayıcının yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından etkinliği aynıdır,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur,
- Adsorpsiyon yereldir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmez.

Langmuir izotermini ifade eden denklem;

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1+bC_e} \tag{4.1}$$

Burada; C_e denge anında çözeltide kalan madde derişimi (mg/L), q_e denge anında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Q_0 adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0} * b \tag{4.2}$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/Q_0$'ın değerini verirken kesim noktası da $1/bQ_0$ değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz ayırma sabitinin hesaplanması gereklidir.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4.3)$$

Burada; R_L boyutsuz ayırma faktörü, b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), C_0 ise başlangıç derişimi (mg/L)'dir (Anandkumar and Mandal, 2009).

R_L boyutsuz ayırma faktörünün değerleri için adsorpsiyon tipleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1: R_L sabiti değerleri ve adsorpsiyon tipi (Babu and Gupta, 2008).

R_L değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

4.4.2.Freundlich izotermi

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H. Freundlich 1907'de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon merkezleri heterojendir yani yüzey farklı etkinliğe sahip noktalardan oluşur. (Şeker, 2007; Beyhan, 2003). Çözeltiden adsorpsiyon için Freundlich eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

Burada; K_f deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, n adsorpsiyon şiddetidir. n değerinin 1-10 arasında olması genellikle iyi bir adsorpsiyon olduğunun göstergesidir. 1/n değeri heterojenite faktörüdür ve 0-1 arasında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Lineerleştirilmiş Freundlich eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$lnq_e = lnK_f + \frac{1}{n} lnC_e \tag{4.5}$$

Bu denklemde lnq_e'ye karşı çizilen lnC_e grafiğinin eğiminden n değeri ve kesim noktasında da K_f değeri hesaplanır (Khosravi et al., 2013).

4.4.3.BET (Brunauer-Emmett-Teller) izotermi

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olurlar. BET izotermi Langmuir izoterminde olduğu gibi adsorban yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanması için geliştirilmiş halidir. BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$q_d = \frac{K_B C_d q_{max}}{(C_{Bs} - C_d)\left[1 + (K_B - 1)\left(\frac{C_d}{C_{Bs}}\right)\right]} \tag{4.6}$$

Bu eşitlik doğrusal olarak ifade edildiğinde;

$$\frac{C_d}{(C_{Bs} - C_d)q} = \frac{1}{K_B q_{max}} + \left(\frac{K_B - 1}{K_B q_{max}}\right).\left(\frac{C_d}{C_{Bs}}\right) \tag{4.7}$$

şekline dönüşmektedir. Burada K_B BET izoterm sabitini, C_{Bs} bütün tabakalar doyduğunda çözeltide kalan maddenin derişimini (mg/L) göstermektedir (Kayacan, 2007; Demiral, 2012).

4.4.4.Temkin izotermi

Temkin ve Pyzhev (1940) adsorbe olan bazı maddeler arasındaki etkileşimleri ve adsorpsiyon izotermleri üzerine olan etkilerini göz önünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin etkileşim ısısının yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{RT}{b} ln(a_T . C_e) \tag{4.8}$$

eşitlik lineerleştirilirse;

$$q_e = \frac{RT}{b} a_T + \frac{RT}{b} C_e \tag{4.9}$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte $RT/b=K_T$ şeklinde tanımlanır ve eşitlik (4.10) elde edilir.

$$q_e = K_T ln a_T + K_T ln C_e \tag{4.10}$$

Burada R ideal gaz sabiti (j/mol K), T sıcaklık (K), a_T Toth sabiti (L/g)'dir.

q_e değerleri lnC_e'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden K_T ve kesmesinden de a_T elde edilir (Nas, 2006).

4.4.5.Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle adsorpsiyon mekanizmasını Gauss enerji dağılımı ile ifade etmek için heterojen yüzeylere uygulanır. Model yüksek çözünürlük faaliyetlerinde ve orta konsantrasyon verileri aralıklarında sıklıkla uygundur. İzoterm denklemi aşağıdaki gibidir.

$$q_e = (q_s)exp(-K_{ad}\varepsilon^2) \quad (4.11)$$

$$lnq_e = \ln(q_s) - (K_{ad}\varepsilon^2) \quad (4.12)$$

Burada; q_s teorik izoterm doygunluk kapasitesi (mg/g), K_{ad} ve ε dubinin-radushkevich izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)'dir. Bu yaklaşım genellikle metal iyonlarının adsorban molekülü başına serbest enerjisi (E) ile fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayrımı için kullanılır.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}}\right] \quad (4.13)$$

Burada B_{DR} izoterm sabiti olarak ifade edilir. ε parametresi aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RTln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right] \quad (4.14)$$

Burada; R 8,314 J/mol K olup, lnqe'ye karşılık çizilen ε^2 grafiğinin eğiminden K_{ad}, kesme noktasından da q_s değerleri hesaplanabilir (Dada et al., 2012).

4.4.6.Redlich-Peterson izotermi

Redlich-Peterson izotermi, ampirik formülünde üç parametre içeren, hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerinin özelliklerini taşıyan hibrid bir izotermdir. İzotermin çok yönlü olmasından dolayı hem heterojen sistemler hem de homojen sistemler için kullanılmaktadır. Eşitlik aşağıdaki gibi gösterilir.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1+a_R C_e^g} \tag{4.15}$$

İzoterm eğrisinde sürekli bir artıştan sonra adsorpsiyonun meydana geldiği çeşitli tabakalar oluşarak izoterm eğrisi bir plato değerine ulaşır. Bu izoterm heterojen yüzeyler için denge halini ifade eder ve heterojenlik sabiti g değeri ile belirtilir. Üç izoterm sabitinin belirlenmesi zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermleri gibi kullanılamamaktadır. Burada g değeri 0 ile 1 arasında bir değer alır. g değeri 0'a yaklaştığında yüksek derişimlerde izoterm Freundlich modeline uyum sağlarken, g değeri 1'e yaklaştığında ise düşük derişimlerde izoterm Langmuir modeline uyum gösterir.

$$ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g ln(C_e) + ln(a_R) \tag{4.16}$$

Burada; K_R Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g), a_R Redlich-Peterson izoterm sabiti (1/mg), g Redlich-Peterson izoterm üssüdür (Baran, 2012).

4.5.Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile adsorplayan-adsorplanan arasındaki temas süresi yani alıkonma süresi bulunmuş olur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının belirlenmesi için önemli bir bulgudur. Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde yaygın olarak kullanılan kinetik modeller sözde birinci

dereceden kinetik model, sözde ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç sınıfta incelenebilir (Nas, 2006; Bilir, 2009).

4.5.1.Sözde birinci dereceden kinetik model

Yaygın olarak kullanılan kinetik modellerden biri olan sözde birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\log(q_e - q_t) = log(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303} t \qquad (4.17)$$

Burada; q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresidir.

Hız sabiti k_1, $\log(q_e\text{-}q_t)$'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

Bu model pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir (Lagergren, 1998; Şeker'den, 2007).

4.5.2.Sözde ikinci dereceden kinetik model

Sözde ikinci dereceden kinetik model Yuh-Shan Ho tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. Bu model hızın adsorplanan konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (4.18)$$

Burada; k_2 hız sabiti (g/mg.dak)'dır. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h=k_2q_e^2$'dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesim ve eğiminden hesaplanır.

4.5.3.Partikül içi difüzyon modeli

Kinetik verilerin analizinde kullanılan bir diğer model olan partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafında geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \tag{4.19}$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak^2), C adsorban ile adsorplanan arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i, q_t'nin $t^{1/2}$'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktası değerine eşittir (Dağdelen, 2012).

4.6.Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon esnasında oluşan entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Dengeyi incelemek için termodinamik yaklaşım yapmak genel bir davranıştır ve diğer herhangi bir faz dengesine uygulandığı gibi adsorpsiyona da uygulanabilir. Buradaki genel yaklaşım, adsorplanmış tabakanın termodinamik açıdan ayırt edilebilir bir faz olarak incelenebilir olmasıdır. Faz sınırlarının tam yerleşimi belirsiz olsa bile, bu durum genelde doğrudur. Klasik adsorpsiyon termodinamiğinin anlaşılması büyük oranda Hill ve Everett'in çalışmaları sonucunda olmuştur. Daha sonra Young ve Crowell tarafından iyice açıklanmıştır (Bilir, 2009).

Entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerle gösterilmiştir.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad (4.20)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RTlnK_c \quad (4.21)$$

$$lnK_c = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (4.22)$$

Burada, ΔG° standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH° standart entalpi ve ΔS° standart entropi, T mutlak sıcaklık (K)'tır. ΔH° ve ΔS° sırasıyla, lnK_c'ye karşı 1/T'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (4.23)$$

şeklinde ifade edilir. Burada C_{ads} (mg/L) denge anında adsorplanan madde derişimidir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Şeker fabrikası filtre atığının değerlendirilmesi ile ilgili yapılan deneylerde kullanılan malzemeler ve yöntemler izleyen alt bölümlerde verilmiştir.

5.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

5.1.1.Şeker fabrikası filtre atığı

Şeker endüstrisinde şeker pancarı fabrikaya ulaşıncaya kadar birçok yıkama işleminden geçer ve taşınması da su ile yapılır. Pancar kıyılır, haşlanır, difüzyonla şekeri alınır, buharlaştırma kazanlarında yoğunlaştırılır, elde edilen koyu şerbet kireçleme, karbonatlama ve filtrasyonla rafine edilir. Süzme işlemleriyle şerbetten ayrılan kireçleme çamuru genellikle pancar ağırlığının %7-9'u oranında meydana gelir ve yaklaşık %1-3 kadar şeker içerir. Bu çamurun kuru madde itibariyle yaklaşık bileşimi şöyledir: %63-67 $CaCO_3$, %30-32 diğer Ca tuzları, %1-2 fosfatlar, %1-3 şeker, %0,2-0,5 azot ve az miktarda potasyum. Eskişehir Kazım Taşkent Şeker Fabrikası'nda şerbetin iki kez karbonatlanması sonucunda yaklaşık 400 ton/gün filtre atığı ortaya çıkmaktadır. Genellikle bu filtre atığı açık alanlara boşaltılmaktadır (Altan, 2005; Gupta et al., 2011).

Deneysel çalışmalarda kullanılan şeker fabrikası filtre atığı Eskişehir Kazım Taşkent Şeker Fabrikası'ndan alınmıştır. Atık etüvde 105 °C'de 3 saat kurutularak nemi giderilmiş ve kuru filtre atığından 10'ar gram alınarak üzerlerine 200'er ml 0,5 M HCl, 2 M HCl, 0,5 M H_2SO_4, 2 M H_2SO_4 ve saf su ilave edilerek 700 rpm'de 4 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra filtre kağıdından süzülerek 60 °C'de bir

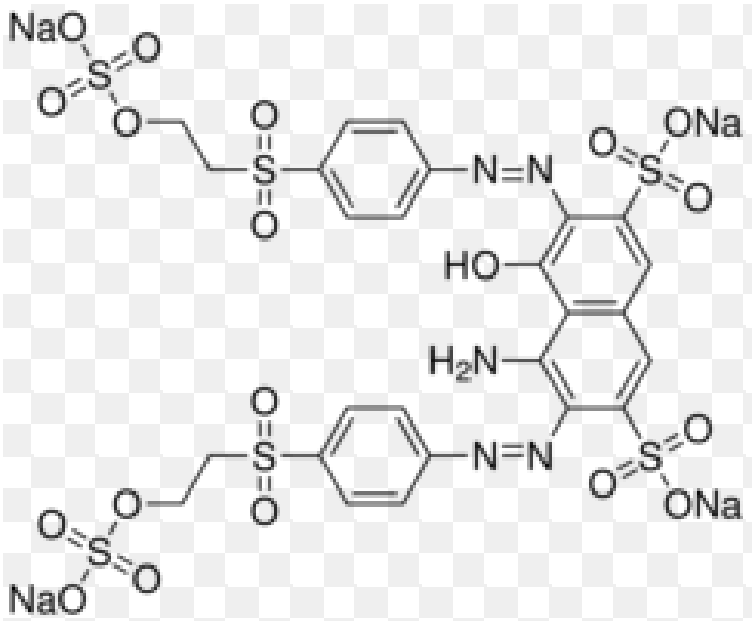
gün boyunca etüvde kurutulmuş ve adsorpsiyon için hazır hale getirilmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda en iyi giderim yapan adsorban deneylerde kullanılmıştır.

5.1.2.Remazol Black B boyarmaddesi

Deneylerde kullanılan Remazol Black B boyarmaddesi azo reaktif boyarmadde sınıfına ait, selülozik elyafın renklendirilmesinde yoğun olarak kullanılan bir boyarmaddedir. Boyarmaddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 5.1'de kimyasal yapısı ise Şekil 5.1'de gösterilmiştir (Koca, 2005).

Çizelge 5. 1: Remazol Black B boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yapı	Tanecikli
Renk	Siyah
Koku	Kokusuz
Suda çözünürlüğü	25 °C'de > 100 g/L
pH	10 g/L suda yaklaşık 4,5
Tutuşma sıcaklığı	240 °C'nin üzerinde
Parti yoğunluğu	Yaklaşık 600 kg/m^3
Molekül ağırlığı	991,82 g/mol
Molekül formülü	$C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6Na_4$
Colour index no	20505



Şekil 5. 1: Remazol Black B boyarmaddesinin kimyasal yapısı

5.2.Adsorpsiyon Çalışmaları

Şeker fabrikası filtre atığının adsorban olarak kullanıldığı bu çalışmada sulu çözeltiden Remazol Black B boyarmaddesi ve Cr(VI) giderimi araştırılmış ve adsorban miktarı, başlangıç derişimi, pH, sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Bunların yanında izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları da yapılmıştır.

Deneylerin tamamı kesikli olarak yürütülmüştür. Deneylerde kullanılmak üzere krom stok çözeltisi 1,414 g $K_2Cr_2O_7$ tuzunun 1 litre saf suda çözünmesiyle 0,5 g/L Cr(VI) derişiminde ve boyarmadde stok çözeltisi de 0,5 g Remazol Black B boyar maddesinin 1 litre saf suda çözünmesiyle 0,5 g/L derişiminde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden seyreltilerek deneylerde kullanılmak üzere farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışmaların tamamı ağzı kapalı tüplerde ve sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Sıcaklığı sabit tutmak amacıyla çalkalayıcılı su banyosu (Memmert), kinetik çalışmalarda karıştırma için manyetik karıştırıcı (Heildolph MR 3001 K) kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen örneklerin Cr(VI) ve boyarmadde tayini de Shimadzu

UV-120-01 Spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Giderilen Cr(VI) ve boyarmadde %'leri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0}.100 \quad (5.1)$$

5.3.Çalışma Doğrularının Hazırlanması

Çalışma doğrularının hazırlanması için 0,5 g/L'lik stok boya ve krom çözeltilerinden belirli miktarda alınarak saf suyla seyreltilmiş ve 1 mg/L, 5mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L ve 25 mg/L'lik standart çözeltiler elde edilmiştir.

Krom giderimi çalışma doğrusu için hazırlanan standart çözeltiler difenil karbazit çözeltisi ile renklendirilerek 540 nm dalga boyunda absorbans okumaları yapılmıştır. Difenil karbazit çözeltisi, 250 mg 1,5-difenil karbazitin 50 mL saf asetonda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin pH'ını 1±0,3'e ayarlamak için 0,2 N H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan standart çözeltilerden belirli bir miktarda alınarak pH değeri 1±0,3'e ayarlanmış ve 100 mL'lik balon jojelere aktarılmış, saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Üzerlerine 2 mL difenil karbazit çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve kırmızımsı-mor renkli bir kompleks oluşması içi yaklaşık 10 dakika beklenmiştir. Renk oluşumu tamamlanınca standartların 540 nm'de saf suya karşı absorbans değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca standartlardan alınan miktar kadar bir saf suya yukarıdaki işlemler uygulanmış ve absorbans değeri okunmuştur. Saf suya karşı okunan standartların absorbans değerinden aynı işlemlerin uygulandığı saf suyun absorbansı çıkarılarak düzeltilmiş absorbans değeri elde edilmiş ve derişime karşı grafiği çizilmiştir (Standart Methods, 1985).

Boyarmadde giderimi çalışma doğrusu için hazırlanan standart çözeltilerin absorbans değeri UV Spektrofotometresinde 601 nm dalga boyunda okunmuş ve derişime karşı absorbans grafiği çizilmiştir.

5.4.Uygun Adsorbanın Belirlenmesi

Farklı asitlerle ve su ile muamele edilmiş şeker fabrikası filtre atıklarından en iyi giderim sağlayan adsorbanın belirlenmesi için adsorbanlardan 0,5'er gr alınarak 25 mg/L derişimindeki 25'er mL boya ve krom çözeltileri içine konulmuştur. Oda sıcaklığında çalkalayıcılı su banyosunda 24 saat bekletilen örnekler bu süre sonunda filtre kağıdından süzülerek UV spektrofotometresinde absorbans okuması yapılmıştır. Elde edilen adsorbans ve giderim değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2: Farklı asitlerle ve su ile muamele edilmiş adsorbanlarla yapılan deneyler sonucu elde edilen absorbans ve giderim değerleri (0,5 g adsorban/25 mL çözelti, C_0 = 25 mg/L, T = 25 °C)

Adsorbanın muamele edildiği madde	**Krom**		**Boyarmadde**	
	Absorbans	% Giderim	Absorbans	% Giderim
Saf su	1,103	2,16	0,279	67,04
0,5 M HCl	1,087	3,56	0,711	17,39
2 M HCl	0,837	25,39	0,522	39,11
0,5 M H_2SO_4	0,864	23,03	0,425	50,26
2 M H_2SO_4	0,519	53,17	0,324	61,87

En iyi giderim Cr(VI) için 2 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş filtre atığıyla sağlanırken, boyarmadde için ise saf su ile yıkanmış filtre atığıyla elde edilmiştir. Cr(VI) ve boyarmadde giderimi için yapılan bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde bu adsorbanlar kullanılmıştır.

5.5.Adsorban Miktarının Etkisinin Belirlenmesi

Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek için 0,25 g; 0,50 g; 0,75 g; 1,0 g adsorban tartılarak 25'er mL 25 mg/L derişimindeki boya ve Cr(VI)

çözeltileri içine konulmuş ve çalkalayıcılı su banyosunda 24 saat süreyle kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorban miktarının etkisini belirlemek için 25 °C ve 45 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık değerinde çalışılmıştır. 24 saat sonunda örnekler süzgeç kağıdı ile süzülerek spektrofotometrede absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen verilerden yararlanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri çizilmiştir.

5.6.Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi

Başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için hazırlanmış olan 0,5 g/L'lik stok boya ve krom çözeltilerinden 10 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 35 mg/L ve 50 mg/L derişimlerinde çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerden 25'er mL alınarak üzerlerine 0,5 g adsorban ilave edildi ve 45 °C'deki su banyosunda 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda örnekler süzgeç kağıdı ile süzülerek absorbans ölçümleri yapılmıştır.

5.7.pH'ın Etkisinin Belirlenmesi

pH'ın krom ve boyarmadde giderimi üzerine etkilerini araştırmak için stok çözeltiler 25 mg/L derişimine seyreltilmiş ve bu çözeltilerden 25'er mL alınarak pH'ları 2; 3,5; 6; 8,5; 10 değerlerine ayarlanmıştır. pH'ları ayarlanan çözeltilerin üzerine 0,5'er gram adsorban tartılarak ilave edilmiş ve 24 saat boyunca sıcaklığı 45 °C'ye ayarlanmış çalkalayıcılı su banyosunda bekletilmiştir. 24 saat sonunda örnekler süzgeç kağıdından süzülerek boyarmadde için 601 nm krom için ise 540 nm dalga boyunda saf suya karşı adsorbans ölçümleri yapılmıştır.

5.8.Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

Sıcaklığın krom ve boyarmadde giderimine etkisine incelemek için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'de denemeler yapılmıştır. Denemelerde Cr(VI) ve boyarmadde için hazırlanmış stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilen 25 mg/L derişimindeki çözeltiler kullanılmıştır. 25 mg/L derişimindeki çözeltilerden alınan 25 mL'lik örneklere 0,5'er gr adsorban ilave edilmiş ve çalkalayıcıda 140 rpm'de 24 saat beklenmiştir. 24 saat sonunda örnekler süzgeç kağıdından süzülerek süzüntüdeki boyarmadde ve Cr(VI) derişimleri spektrofotometrede saf suya karşı absorbans değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Elde edilen bu verilerden yararlanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

5.9.Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar stok çözeltilerin seyreltilmesiyle hazırlanan 25 mg/L'lik krom ve boya çözeltileriyle yapılmıştır. 400 mL'lik beherler içerisine 5'er gram adsorban tartılarak konulmuş ve üzerlerine 25 mg/L derişiminde 250'şer mL Cr(VI) içeren çözelti ve boya çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra sıcaklık 45 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'ye ayarlanmış manyetik karıştırıcı üzerine konulmuştur. Başlangıçta 10 dakikada bir numuneler alınmış, bir saat sonra saat başı numune alınarak spektrofotometrede saf suya karşı absorbansları okunmuştur. Daha sonra çözeltide kalan Cr(VI) ve boya derişimleri ve adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir. Bu derişim değerlerinin belirli bir süre sonunda sabitlendiği gözlenmiştir. Bu süre kullanılan adsorban için denge süresi olarak belirlenmiştir. Elde edilen kinetik çalışma verileri adsorpsiyon işlergesinin belirlenmesi için sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe kinetik modeller ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygulanmıştır.

BÖLÜM 6

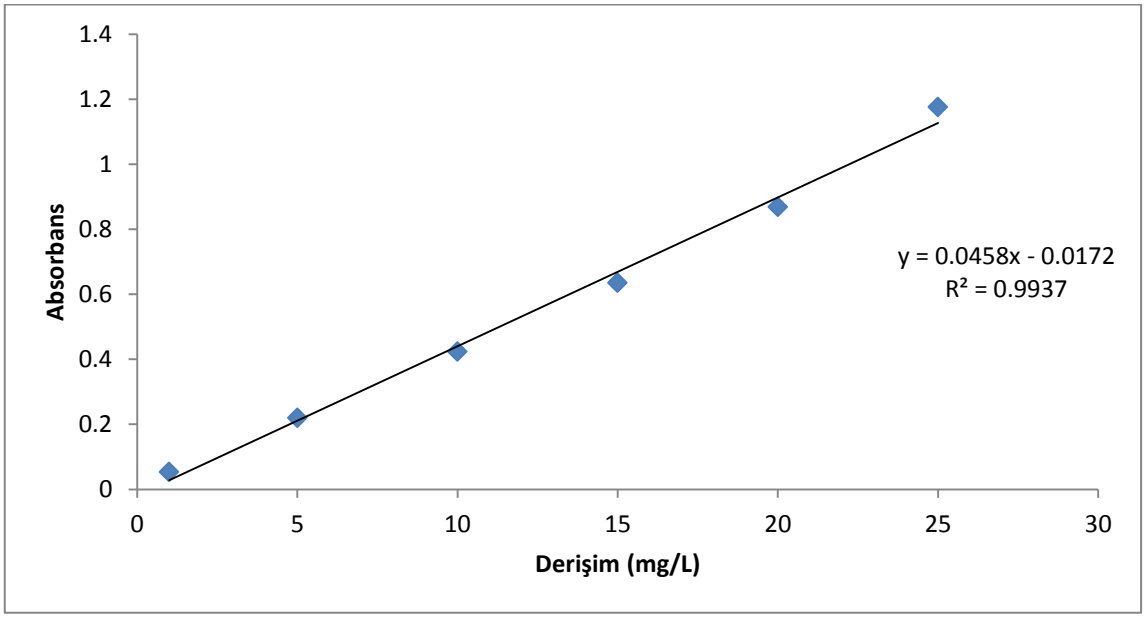
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1.Çalışma Doğrularının Hazırlanması ile İlgili Bulgular

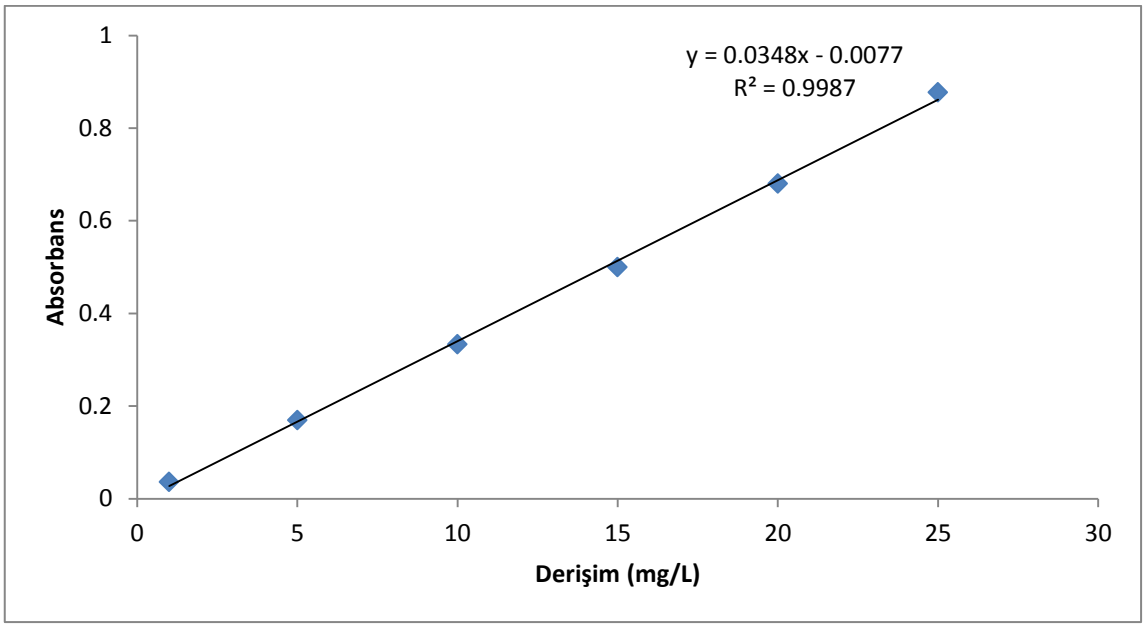
Stok çözeltiden seyreltme yapılarak hazırlanan 1 mg/L, 5mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L ve 25 mg/L derişimlerindeki Cr(VI) ve boyarmadde çözeltilerinin spektrofotometrede okunan absorbans değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir. Derişime karşı çizilen absorbans Cr(VI) ve boyarmadde çözeltileri için sırasıyla Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 6. 1: Cr(VI) ve boyarmadde için derişim ve absorbans verileri

Derişim (mg/L)	1	5	10	15	20	25
Cr(VI) absorbansı	0,053	0,22	0,423	0,635	0,868	1,176
Boyarmadde absorbansı	0,036	0,169	0,333	0,5	0,68	0,877



Şekil 6. 1: Cr(VI) giderimi için çalışma doğrusu



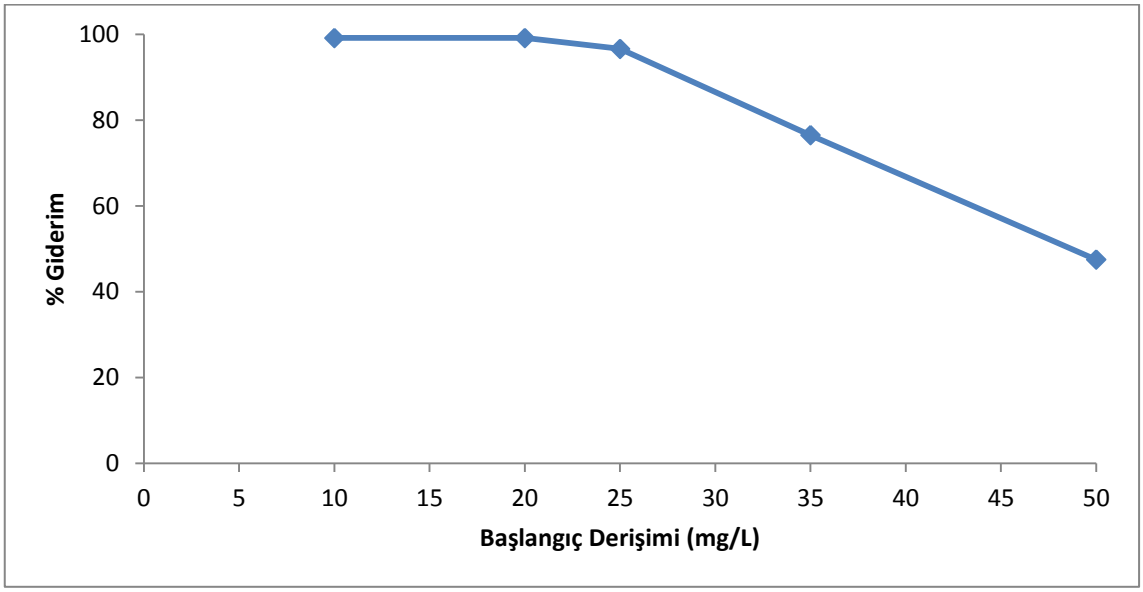
Şekil 6. 2 : Remazol Black B boyarmaddesi için çalışma doğrusu

6.2.Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular

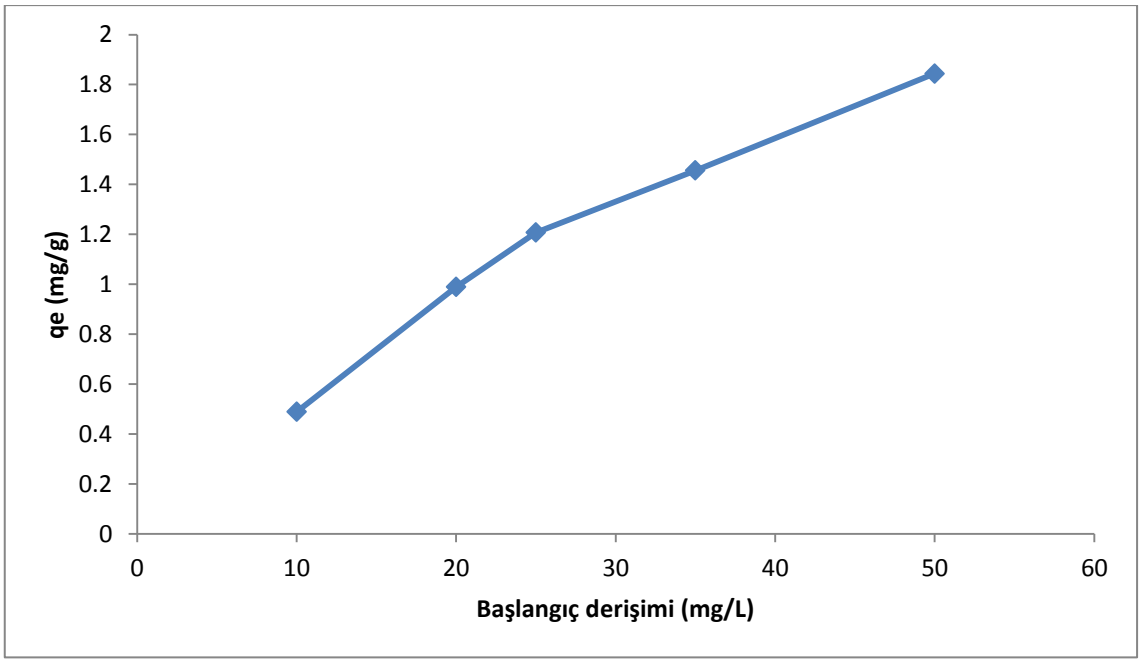
Başlangıç derişiminin Cr(VI) ve boyarmadde giderimine olan etkisini belirlemek için stok krom ve boya çözeltilerinden seyreltilerek 10 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 35 mg/L ve 50 mg/L derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve kesikli olarak adsorpsiyon deneyleri uygulanmıştır. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 6.2 ve 6.3'te verilmiş ve çizilen grafikler Şekil 6.3, 6.4, 6.5, ve 6.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. 2: Başlangıç Cr(VI) derişiminin adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular (adsorban miktarı: 0,5 g/25 mL, T:45 °C)

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	% Giderim	q_e (mg/g)
10	0,22	99,10	0,48
20	0,22	99,10	0,98
25	0,85	96,57	1,20
35	5,87	76,48	1,45
50	13,12	47,49	1,84



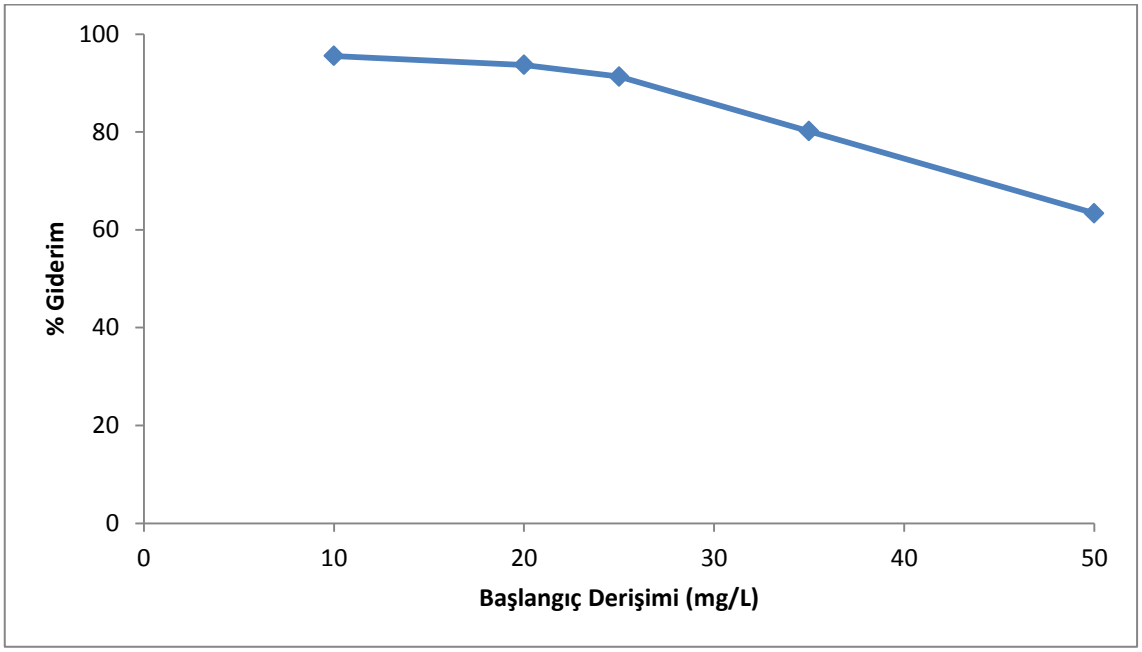
Şekil 6.3: Başlangıç derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi



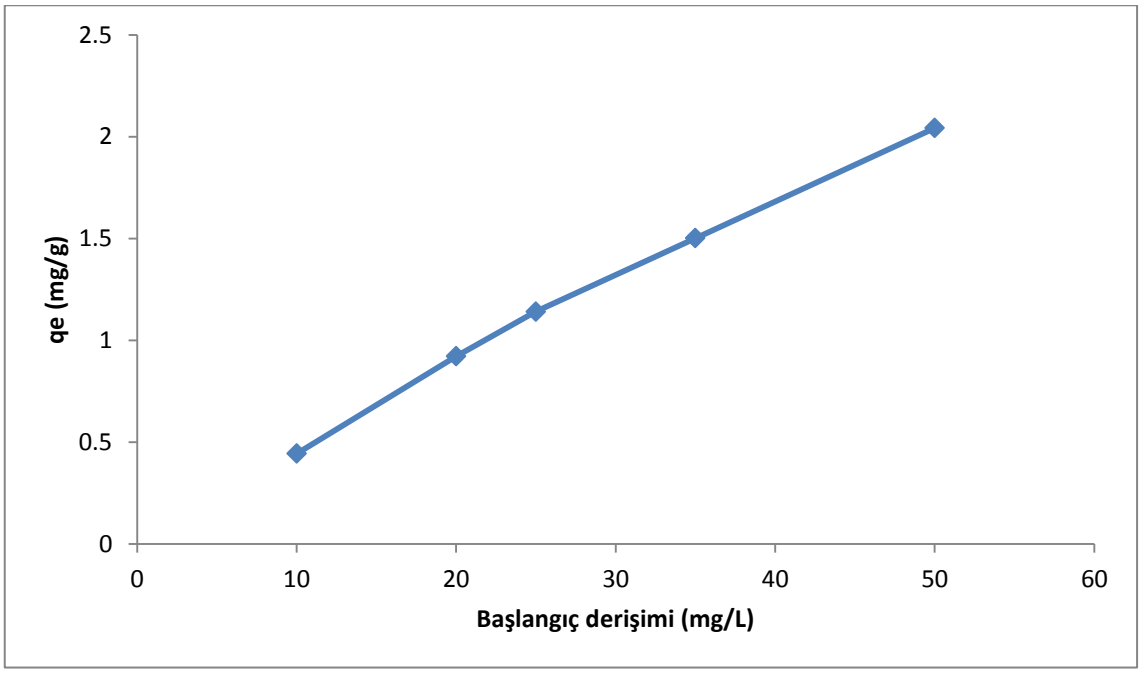
Şekil 6. 4: Başlangıç derişiminin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi

Çizelge 6. 3: Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular (adsorban miktarı: 0,5 g /25 mL, T:45 °C)

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	% Giderim	q_e (mg/g)
10	1,11	95,55	0,44
20	1,57	93,71	0,92
25	2,17	91,29	1,14
35	4,96	80,14	1,50
50	9,15	63,36	2,04



Şekil 6. 5: Başlangıç derişiminin boyarmadde giderimine etkisi



Şekil 6. 6: Başlangıç derişiminin boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi

Başlangıç derişiminin Cr(VI) ve boyarmadde giderimine olan etkisini belirlemek için yapılan deney sonuçlarından elde edilen grafikler incelendiğinde başlangıç derişimi arttıkça çözeltide kalan Cr(VI) ve boyarmadde derişiminin arttığı, Cr(VI) ve boyarmadde giderim yüzdesinin ise azaldığı görülmüştür. Bu durum yüksek derişimlerde metal ve boyarmadde moleküllerinin bağlanacağı adsorban üzerindeki boş aktif merkezlerin dolmasından ve doygunluğa ulaşmasından kaynaklanır. Bunun yanında şeker fabrikası filtre atığının yüksek derişimlerde boyar maddeyi Cr(VI)'ya göre daha iyi adsorpladığı da gözlenmiştir.

Eren ve Acar (2004), uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimini araştırdıkları çalışmada boyar madde derişimi arttıkça adsorpsiyon veriminin azaldığını belirtmişlerdir. Boyarmadde derişimi 5 mg/L'den 100 mg/L'ye çıktığında adsorpsiyon veriminin %100'den %66,3'e düşmüştür.

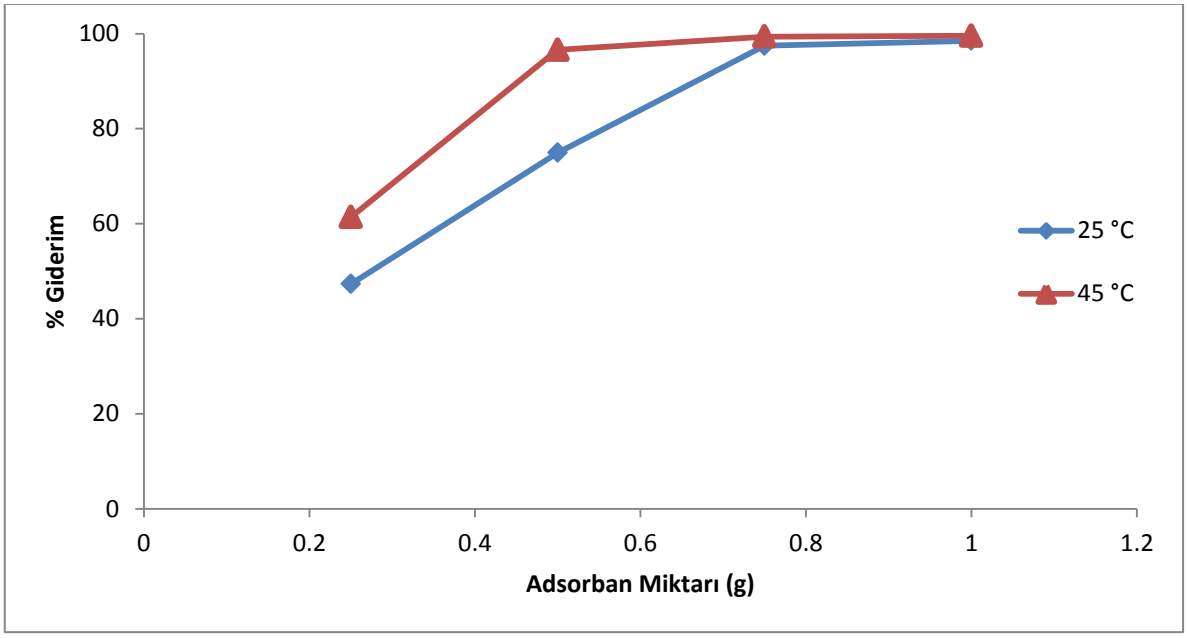
Khosravi et al. (2013), granül ve toz haldeki üzerlik bitkisi ile yaptıkları Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmalarında başlangıç derişimi arttıkça her iki adsorbanın da adsorpladığı krom miktarının arttığını gözlemlemişlerdir. Giderim veriminin ise başlangıç derişiminin artmasıyla azaldığını belirtmişlerdir. Başlangıç derişiminin 15 mg/L'den 100 mg/L'ye yükselmesiyle giderim verimi % 100'den % 50'ye düşmüştür.

6.3.Adsorban Miktarının Etkisi ile İlgili Bulgular

Adsorpsiyon ile Cr(VI) ve boyarmadde giderimine adsorban miktarının etkisinin belirlenmesi için farklı miktarlardaki adsorbanlar 25 mg/L derişimindeki krom ve boya çözeltileri ile temas ettirilmiştir. 25° C ve 45°C'de kesikli olarak yürütülen deneylerin sonuçları Çizelge 6.4 ve 6.5'te verilmiş ve çizilen grafikler Şekil 6.7, 6.8, 6.9 ve 6.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. 4: Adsorban miktarının Cr(VI) giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L)

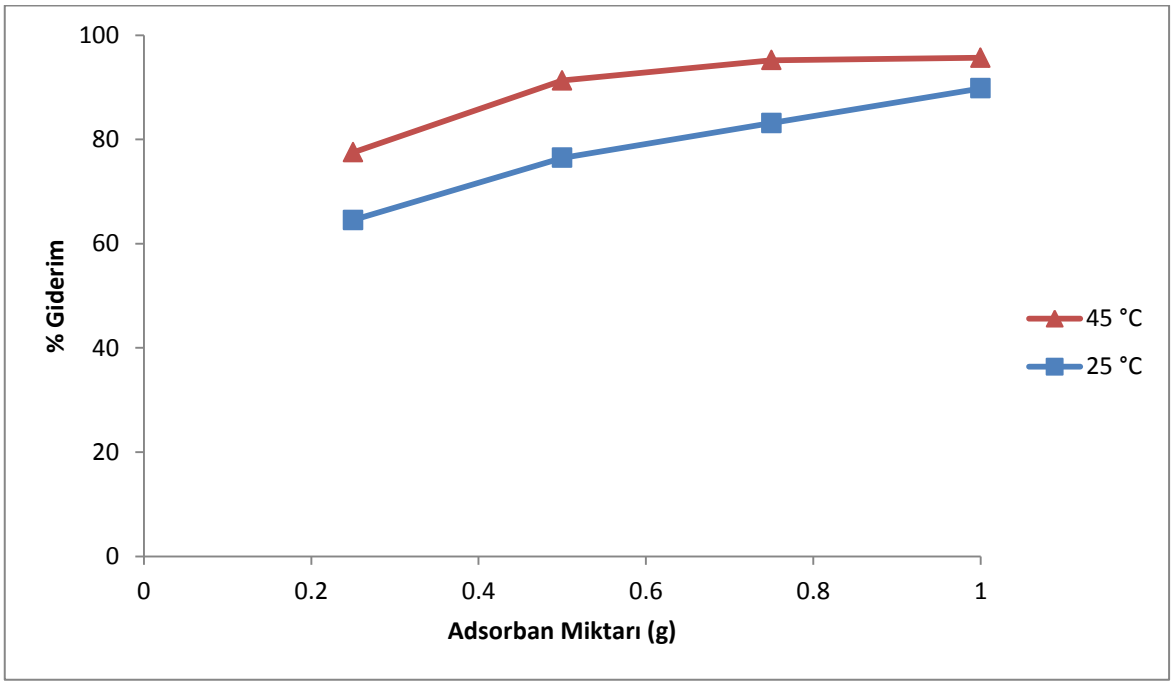
Adsorban miktarı (g)	Absorbans		Giderim (%)		q_e (mg/g)	
	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C
0,25	0,586	0,425	47,31	61,38	1,18	1,53
0,5	0,27	0,022	74,91	96,57	0,93	1,20
0,75	0,012	-0,01	97,44	99,37	0,81	0,82
1	0	-0,012	98,49	99,54	0,61	0,62



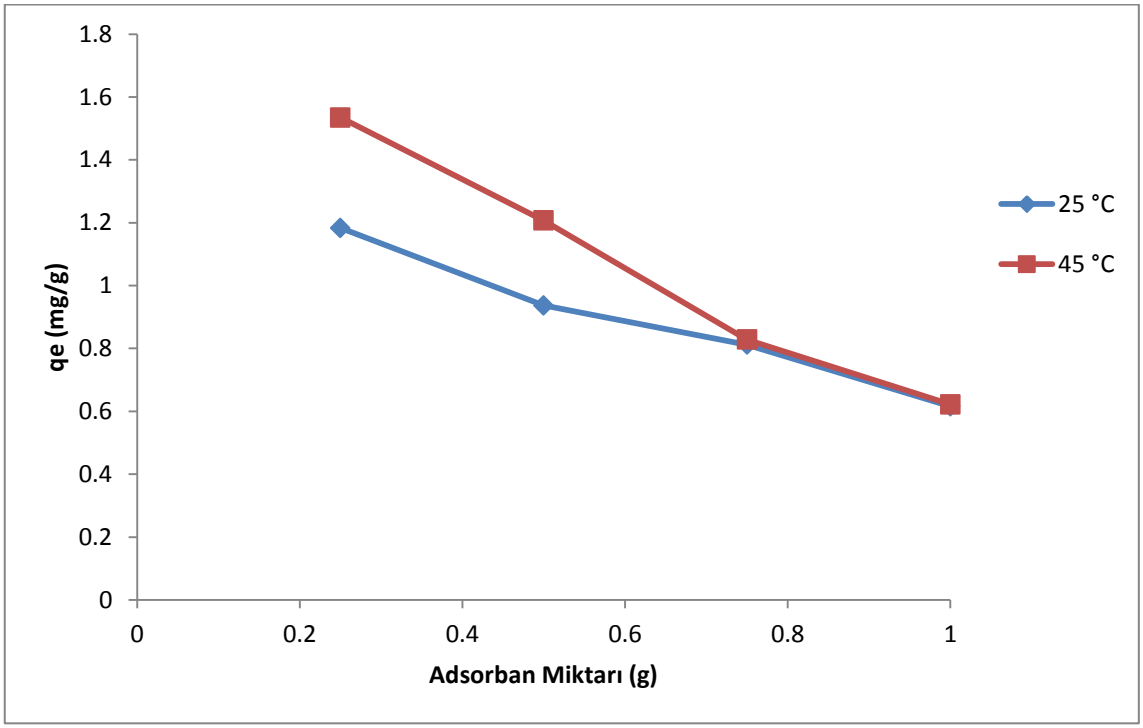
Şekil 6. 7: Adsorban miktarının Cr(VI) giderimine etkisi

Çizelge 6. 5: Adsorban miktarının boyarmadde giderimine etkisi (C_0: 25 mg/L)

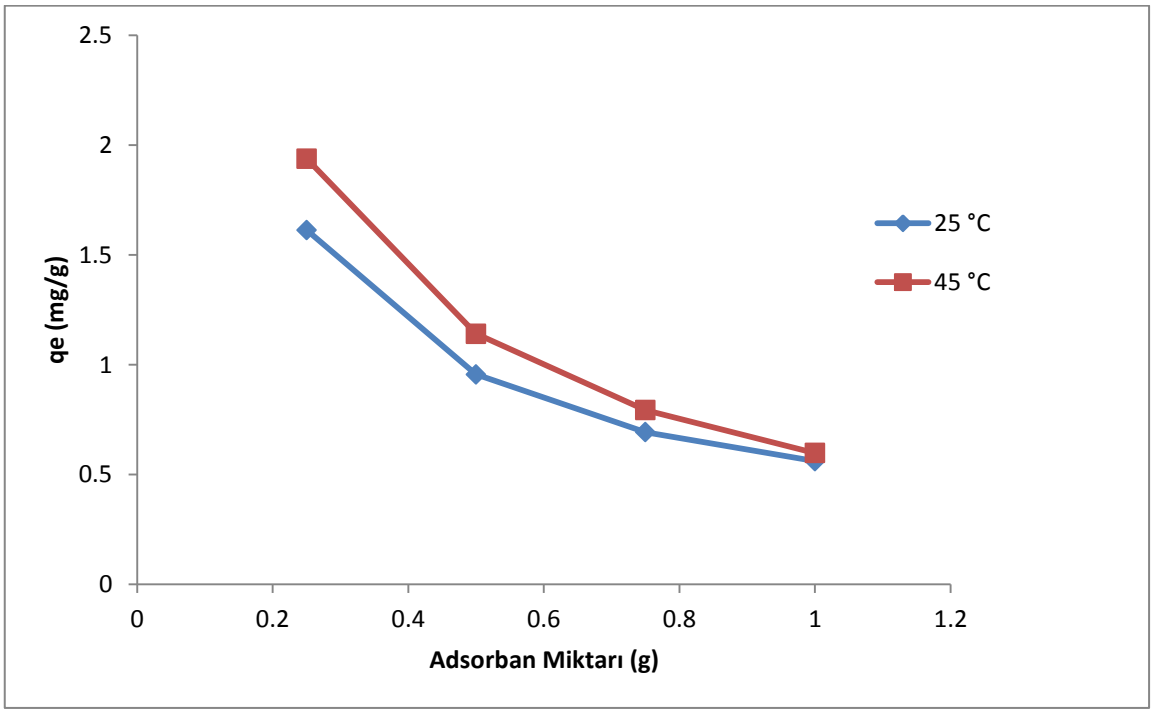
Adsorban miktarı (g)	Absorbans		Giderim (%)		q_e (mg/g)	
	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C
0,25	0,301	0,188	64,51	77,50	1,53	1,61
0,5	0,197	0,068	76,41	91,30	1,20	0,95
0,75	0,139	0,034	83,13	95,20	0,82	0,69
1	0,081	0,03	89,80	95,66	0,62	0,56



Şekil 6. 8: Adsorban miktarının boyarmadde giderimine etkisi



Şekil 6. 9: Adsorban miktarının Cr(VI) giderimine etkisi



Şekil 6. 10: Adsorban miktarının boyarmadde giderimine etkisi

Adsorban miktarının Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerde adsorban miktarının artmasıyla Cr(VI) ve boyarmadde gideriminin arttığı görülmüştür. Bu artışın nedeni sabit Cr(VI) ve boyarmadde derişimlerinde adsorban miktarının artmasıyla adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısının artmış olmasıdır. Ayrıca adsorban miktarının artmasıyla dengede birim adsorban başına adsorplanan miktar da azalmıştır. Bunun nedeni ise adsorban miktarının artışı ile giderim yüzdesinin artışının aynı oranda olmamasıdır. İki farklı sıcaklıkta yapılan deneylerde yüksek sıcaklıkta giderimin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu durum sıcaklığın giderime etkisini belirlemek için yapılan deney sonuçlarıyla uygunluk gösterir.

Mane and Bhusari (2012), tekstil atıksuyundan muz ve portakal kabuğu üzerine boyarmadde adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada adsorban miktarının etkisini belirlemek için farklı miktarlardaki muz ve portakal kabuğuyla deneyler yapmışlardır. Deneylerin sonucunda 0,06 g portakal kabuğu için giderim verimini % 68, 0,05 g muz kabuğu için ise %87 olarak bulmuşlardır.

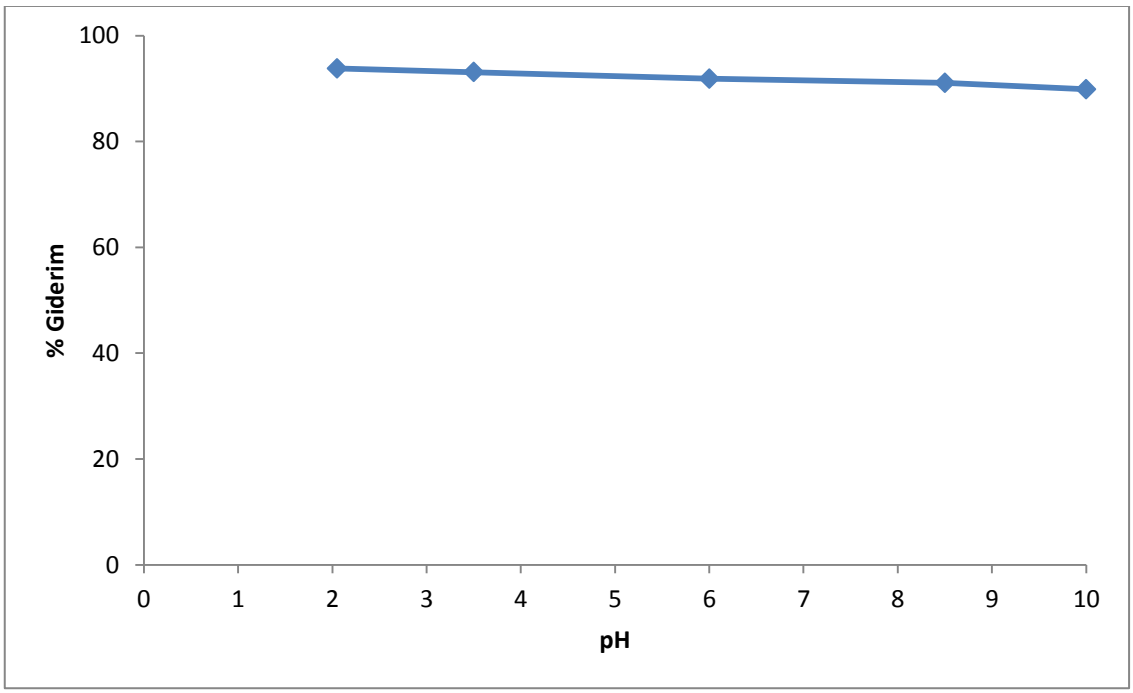
Çakır vd. (2013), ceviz ağacı talaşının Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada adsorban derişiminin etkisini belirlemek için farklı miktarlarda adsorban kullanmışlar ve adsorban miktarının artmasıyla giderim veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Çalışmada 2 g talaş ile % 20 giderim sağlanırken 10 g talaşla aynı konsantrasyondaki krom iyonunun % 81,03 oranında giderildiği belirtilmiştir.

6.4.pH'ın Etkisi ile İlgili Bulgular

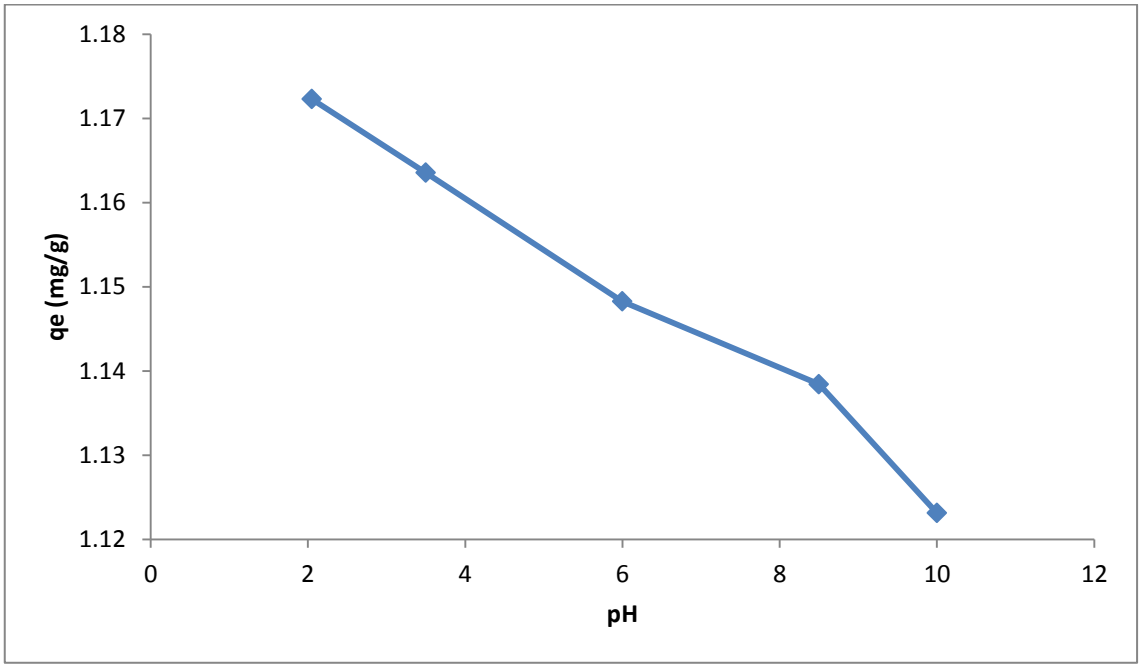
pH'ın şeker fabrikası filtre atığı ile Cr(VI) ve boyarmadde giderimine olan etkisi ile ilgili yapılan deneysel çalışma verileri Çizelge 6.6 ve 6.7'de verilmiş, çizilen grafikler Şekil 6.11, 6.12, 6.13 ve 6.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 6. 6: pH'ın Cr(VI) giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, Adsorban miktarı: 0,5 g, V:25 mL, T:45°C)

pH	C_e (mg/L)	% Giderim	q_e (mg/g)
2	1,55	93,78	1,17
3,5	1,72	93,08	1,16
6	2,03	91,86	1,14
8,5	2,23	91,07	1,13
10	2,53	89,85	1,12



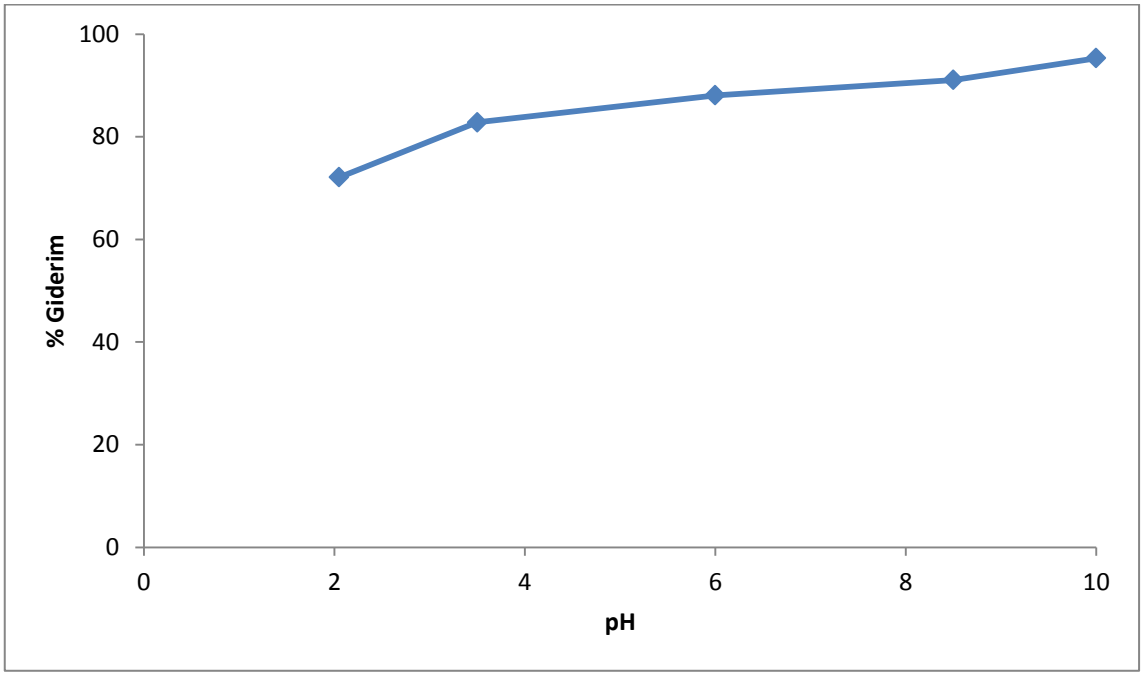
Şekil 6. 11: pH'ın Cr(VI) giderimine etkisi



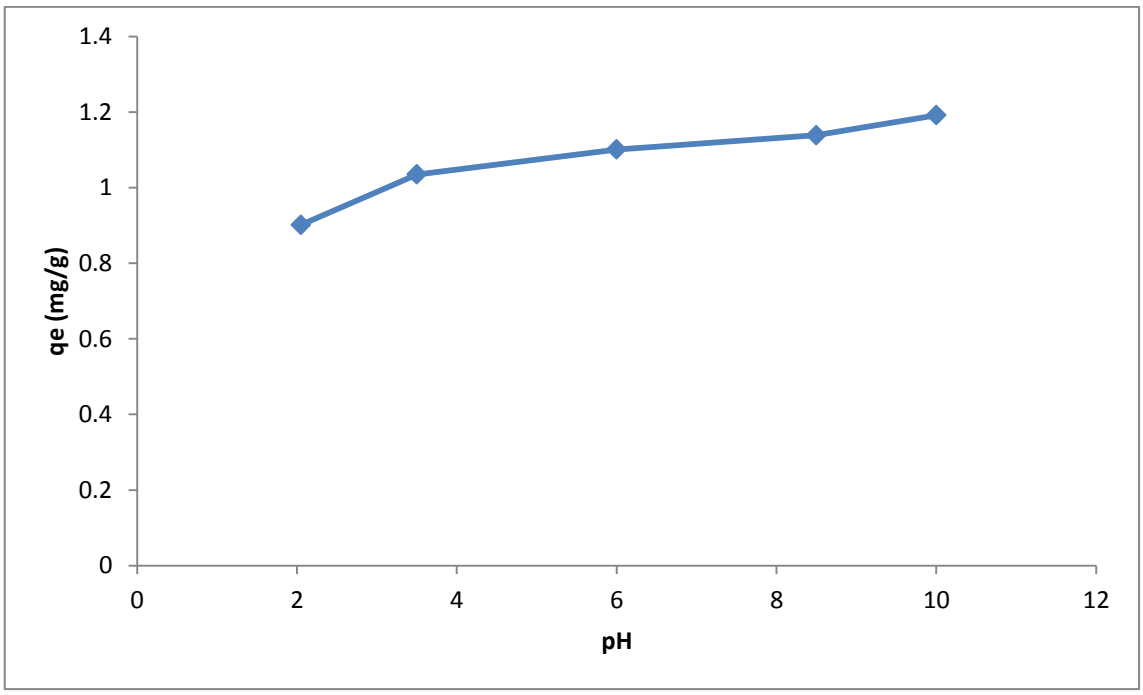
Şekil 6. 12: pH'ın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi

Çizelge 6. 7: pH'ın boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL, T:45°C, Adsorban miktarı : 0,5 g)

pH	**C_e (mg/L)**	**% Giderim**	**q_e (mg/g)**
2	6,97	72,10	0,90
3,5	4,30	82,79	1,03
6	2,97	88,08	1,10
8,5	2,23	91,06	1,13
10	1,16	95,32	1,19



Şekil 6. 13: pH'ın boyarmadde giderimine etkisi



Şekil 6. 14: pH'ın boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi

pH değişiminin Cr(VI) ve boyarmadde giderimine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde Cr(VI) gideriminin düşük pH değerlerinde maksimum olduğu ve pH'ın artışıyla giderim yüzdesinin bir miktar azaldığı gözlenmiştir. Cr(VI) sulu çözeltilerde daha çok anyonik formda bulunduğundan ve pH'ın artmasıyla da ortamdaki OH^- iyonları sayısı artacağından boyarmaddedeki anyonlarla bir yarış içine girebilir ve adsorpsiyon verimi azalabilir. Boyarmadde gideriminin ise pH artışıyla arttığı yüksek pH değerlerinde maksimum giderime ulaşıldığı görülmüştür. Yüksek pH'larda çökmenin gerçekleşebilmesi bu durumun nedeni olarak gösterilebilir.

Boya çözeltisinin pH'ı adsopsiyon prosesini ve adsorpsiyon kapasitesini kontrol eden önemli bir parametredir. Çözelti pH'ı adsorbanın yüzey yükünü, adsorplanan molekülün iyonizasyon derecesini ve adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezlerden fonksiyonel grupların ayrılma miktarını değiştirebilir (Bayrak and Uzgör, 2014).

İçlioğlu (2006), pamuklu dokunmuş kumaşların reaktif boyarmaddelerle boyanması ve uygulama yöntemlerinin incelenmesi üzerine yaptığı çalışmada, düşük reaktiviteye sahip olan boyarmaddelerin reaksiyona girme kabiliyetlerinin zayıf olduğunu ve bu yüzden yüksek sıcaklık ve pH'da boyama yapılması gerektiğini belirtmiştir.

Khalid et al. (2011), mantar ile topraktan Remazol Black B boyarmaddesinin giderimini araştırdıkları çalışmada en iyi giderimin pH 7-8 arasında gerçekleştiğini, pH'ın 7'den 5'e düşürülmesiyle giderimin hızının azaldığını belirtmişlerdir.

Armağan et al., (2003), doğal ve modifiye zeolitlerle azo reaktif boyarmaddelerin giderimini incelediği çalışmada pH 5-8 arasında adsorpsiyon veriminin minimum olduğunu pH 2 ve 8'de ise giderimin arttığını belirtmişlerdir. Bu durumun, alkali pH'larda çökelmenin gerçekleşmesinden kaynaklanabileceğini söylemişlerdir. Elde edilen bu sonuç Remazol Black B boyarmaddesi adsorpsiyonuna pH'ın etkisi için bulunan sonucu destekler niteliktedir.

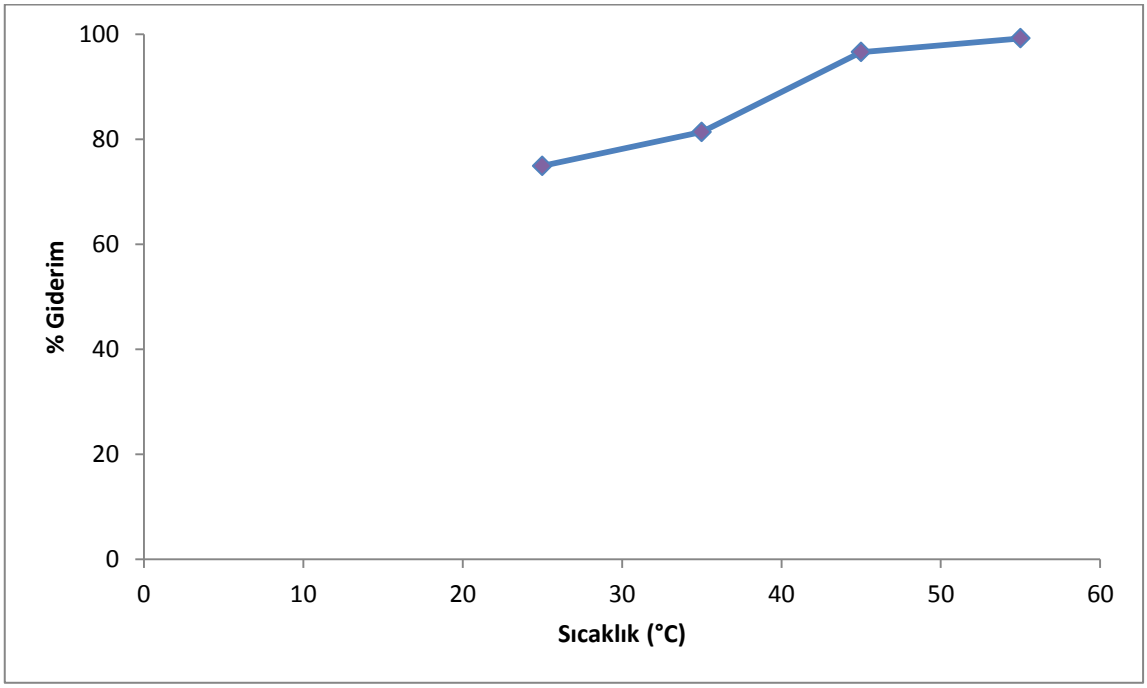
Khosravi et al. (2013), granül ve toz halindeki üzerlik bitkisi ile Cr(VI) gideriminde pH, başlangıç derişimi, temas süresi ve adsorban miktarı parametrelerini incelemişlerdir. Elde ettikleri deneysel bulgulara göre pH'ın 1,5'tan 8'e yükselmesiyle adsorpsiyon veriminde gözle görülür bir düşüş olduğunu söylemişlerdir. Bu durumun Cr(VI)'nın sulu çözeltilerde farklı iyonik formlarda bulunmasından ve bu formların sulu çözeltilerdeki stabilitesinin pH'a bağlı olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

6.5.Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Bulgular

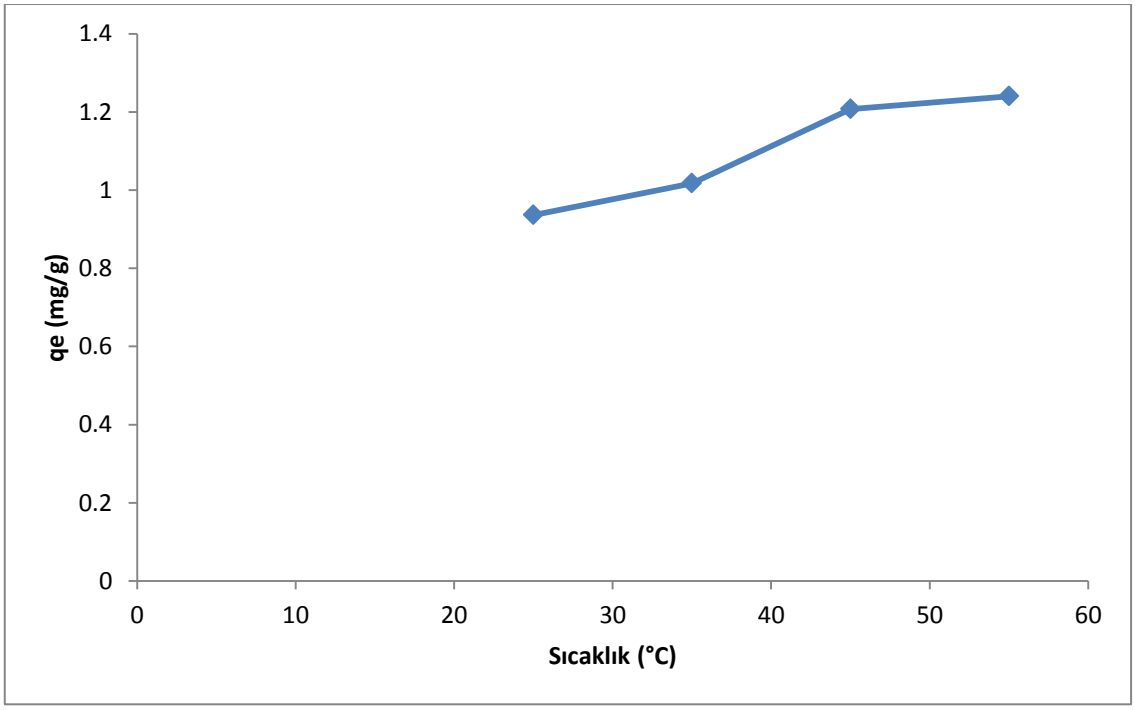
Şeker fabrikası filtre atığı ile Cr(VI) ve boyarmadde giderimine sıcaklığın etkisini belirlemek için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'de yapılan deneylerden elde edilen veriler Çizelge 6.8 ve 6.9'da gösterilmiş ve çizilen grafikler Şekil 6.15, 6.16, 6.18 ve 6.19'da verilmiştir. Adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili elde edilen sonuçlar ise Şekil 6.17 ve 6.20 kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 6.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. 8: Sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL, Adsorban miktarı : 0,5 g)

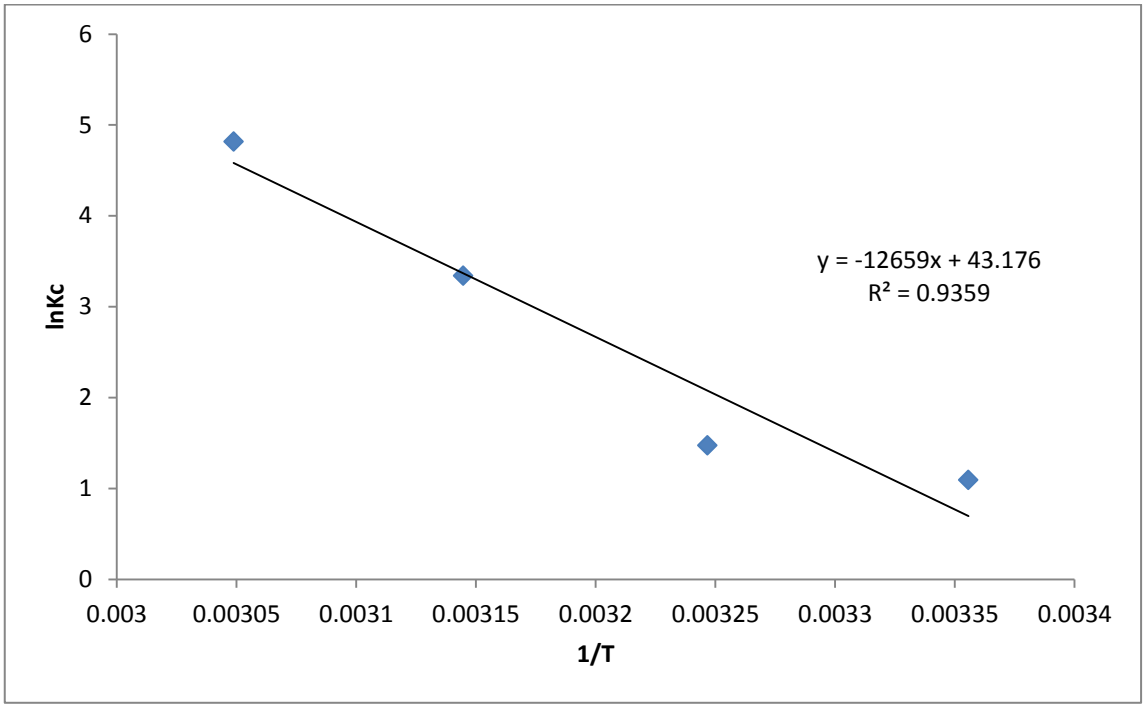
Sıcaklık (°C)	**C_e (mg/L)**	**% Giderim**	**q_e (mg/g)**	**Kc**
25	6,27	74,91	0,93	2,98
35	4,65	81,37	1,01	4,37
45	0,85	96,57	1,20	28,20
55	0,20	99,19	1,23	123,45



Şekil 6. 15: Sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi



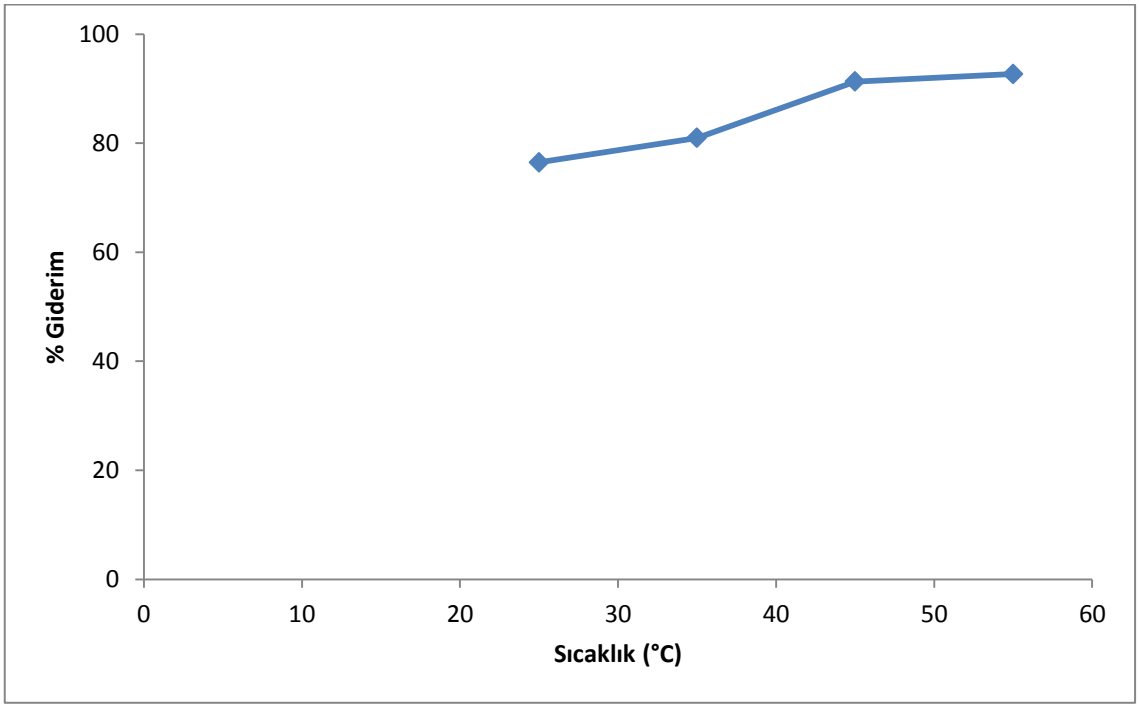
Şekil 6. 16: Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi



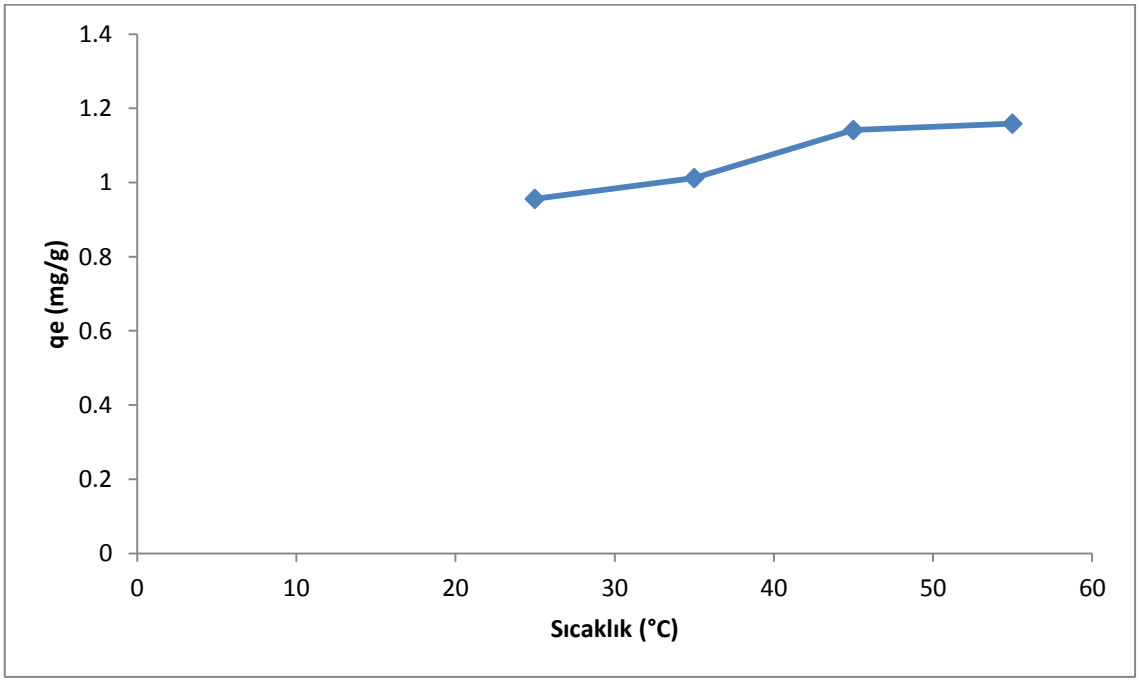
Şekil 6. 17: Cr(VI) giderimi için 1/T'ye karşı lnKc grafiği

Çizelge 6. 9: Sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, V:25 mL, Adsorban miktarı : 0,5 g)

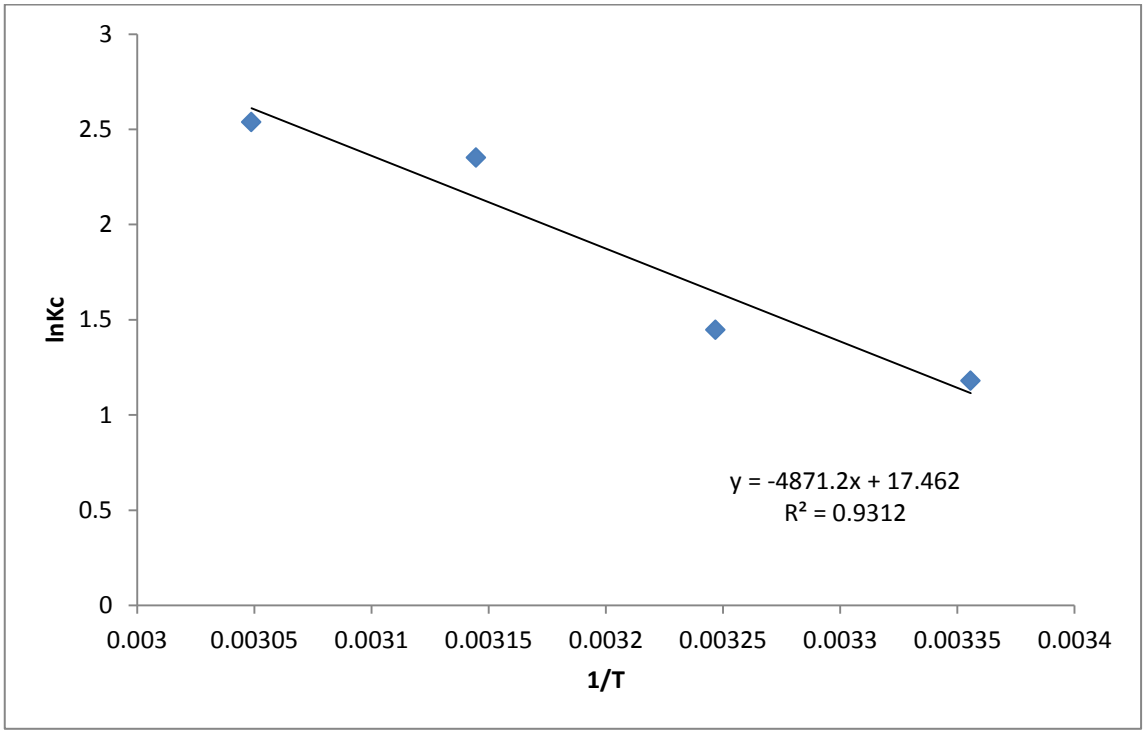
Sıcaklık (°C)	**C_e (mg/L)**	**% Giderim**	**q_e (mg/g)**	**Kc**
25	5,88	76,47	0,95	3,25
35	4,76	80,95	1,01	4,25
45	2,17	91,29	1,14	10,49
55	1,83	92,67	1,15	12,65



Şekil 6. 18: Sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisi



Şekil 6. 19: Sıcaklığın boyarmadde adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 6. 20: Boyarmadde için 1/T'ye karşı lnKc grafiği

Çizelge 6. 10: Cr(VI) ve boyarmadde giderimi için farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler

	ΔG° (kj/mol)				**ΔH° (kj/mol)**	**ΔS° (kj/mol K)**
	298 K	**308 K**	**318 K**	**328 K**		
Krom	4,71	3,89	-0,90	-4,96	105,246	0,334
Boyarmadde	4,50	3,96	1,70	1,24	40,499	0,120

Cr(VI) ve boyarmadde giderimine sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan çalışma sonuçları incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla Cr(VI) ve boyarmadde giderim

%'sinin arttığı görülmüştür. Bu durum sıcaklık artışının moleküllerin kinetik enerjisini artırarak hareketini hızlandırdığı ve adsorban yüzeyine difüzyonun artarak giderim veriminin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Difüzyon endotermik bir süreç olduğu için sıcaklık artışının gözenek genişlemesine neden olması beklenebilir. Böylece adsorpsiyon için daha fazla yüzey alanı meydana gelir (Demiral et al., 2008) .

Selen ve Özer (2012), Reactive Blue 19 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması adlı çalışmalarında sıcaklığın boyarmadde giderimine etkisini incelemek için farklı sıcaklık değerlerinde deneyler yapmışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda sıcaklığın 20 °C'den 50°C'ye çıkmasıyla adsorplanan boyar maddenin 312,9 mg/L'den 339,4 mg/L'ye çıktığını gözlemlemişlerdir. Sıcaklığın artışına paralel olarak adsorpsiyon veriminin artmasının adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyonun da gerçekleştiğini gösterdiğini belirtmişlerdir.

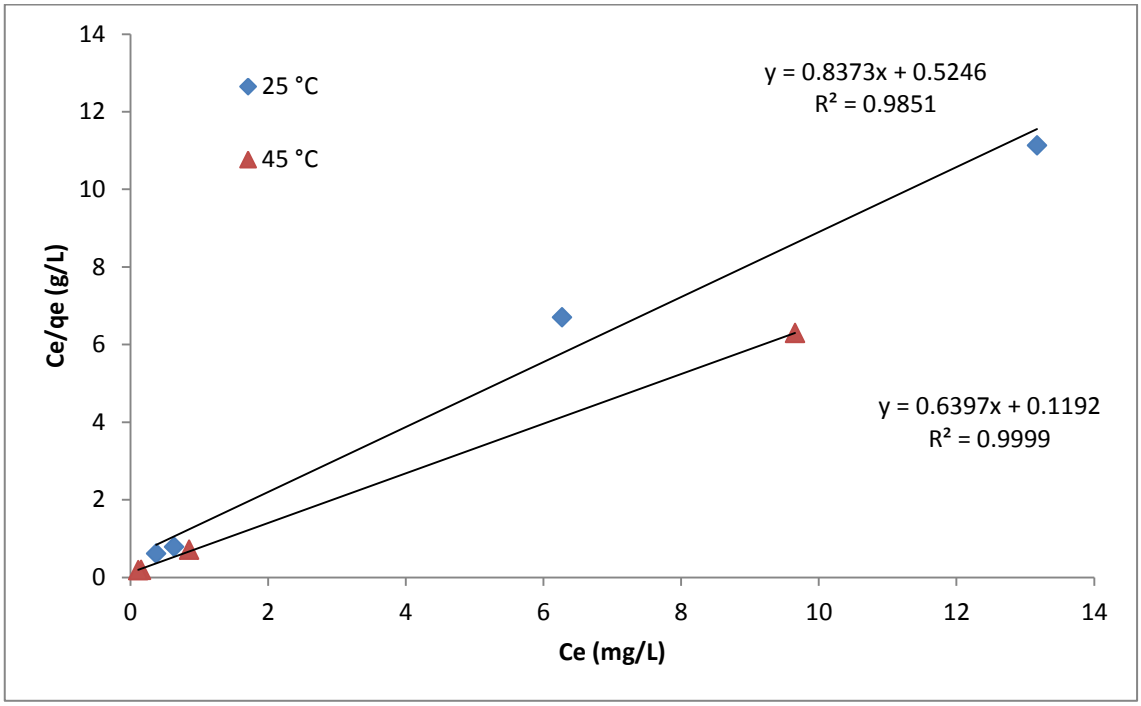
Demiral (2012), doğal ve modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi ve pülpü kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimini araştırdığı çalışmasında, sıcaklığın krom giderimine etkisini araştırmış ve her iki adsorban için de adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla arttığını gözlemlemiştir.

Çizelge 6.10'daki temodinamik parametreler incelendiğinde Cr(VI) ve boyarmadde için bulunan ΔH° değerlerinin pozitif olması tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu göstermektedir. Bu durum artan sıcaklığın Cr(VI) ve boyarmadde adsorpsiyonunu desteklediğini gösterir. Cr(VI) için farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG° değerlerinin sıcaklığın artmasıyla azalması ve negatif olması yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Boyarmadde için ise tüm ΔG° değerleri pozitiftir ve bu da çalışılan sıcaklıklarda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔS° değerlerinin Cr(VI) ve boyarmadde için pozitif çıkması ise düzensizliğin arttığını göstermektedir. Bu da adsorpsiyon olayı sırasında adsorbanda yapısal bozunmalar olabileceğini göstermektedir (Altundoğan vd., 2007).

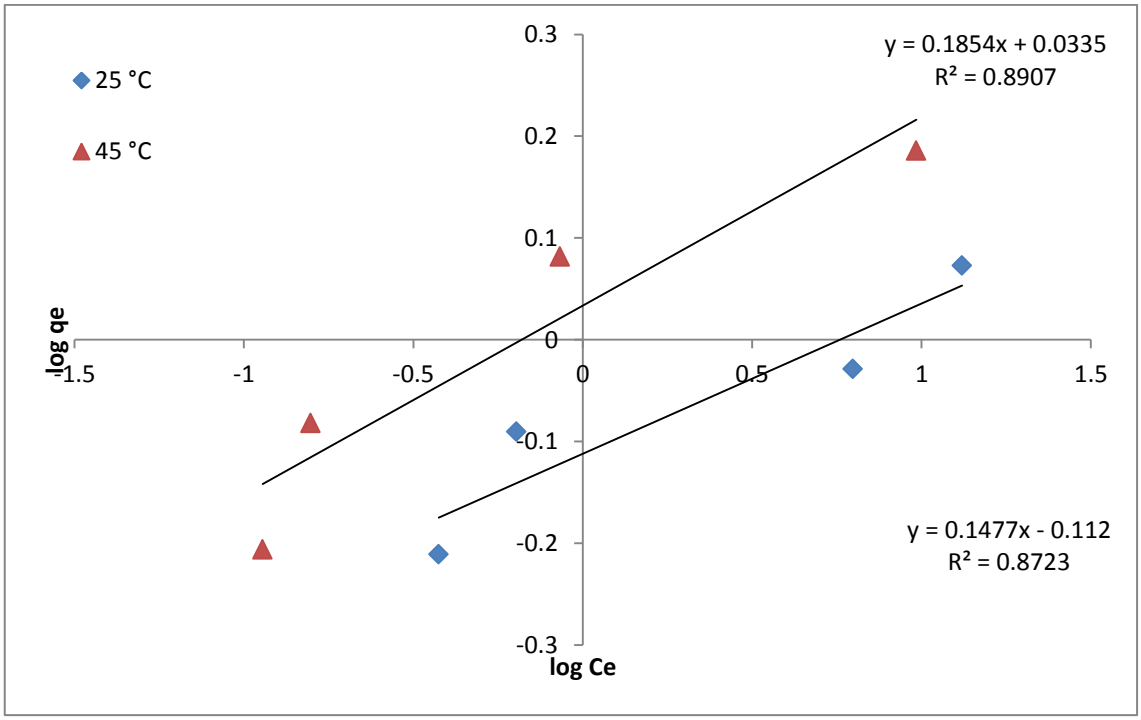
Demiral vd. (2008), zeytin küspesinden elde ettikleri aktif karbonla sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimini araştırdıkları çalışmada termodinamik parametreleri incelemişler ve negatif ΔG° değerlerinde adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, sıcaklık artışıyla ΔG° değerlerinin artmasının adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha iyi gerçekleştiğini söylemişlerdir. ΔS° değerinin pozitif olmasının da adsorpsiyon prosesi boyunca katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin artmasını, ΔH° değerinin pozitif olmasının da adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir.

6.6.Adsorpsiyon İzotermleri ile İlgili Bulgular

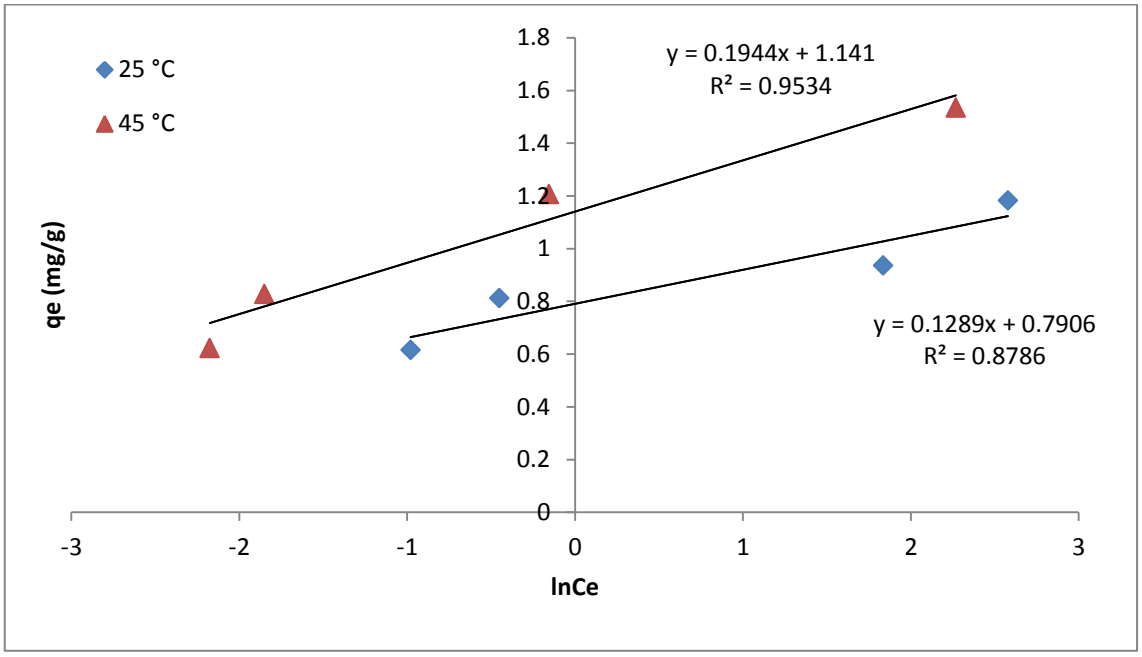
Cr(VI) ve boyarmadde giderimine adsorban miktarının etkisi ile ilgili bulgular Çizelge 6.4 ve 6.5'te verilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri Çizelge 6.4 ve 6.5'teki verilerden yararlanılarak çizilmiş ve Şekil 6.21, 6.22, 6.23, 6.24, 6.25 ve 6.26'da gösterilmiştir. Çizilen grafiklerden elde edilen Langmuir, Freundlich ve Temkin sabitleri Çizelge 6.11 ve 6.12'de gösterilmiştir.



Şekil 6. 21: Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



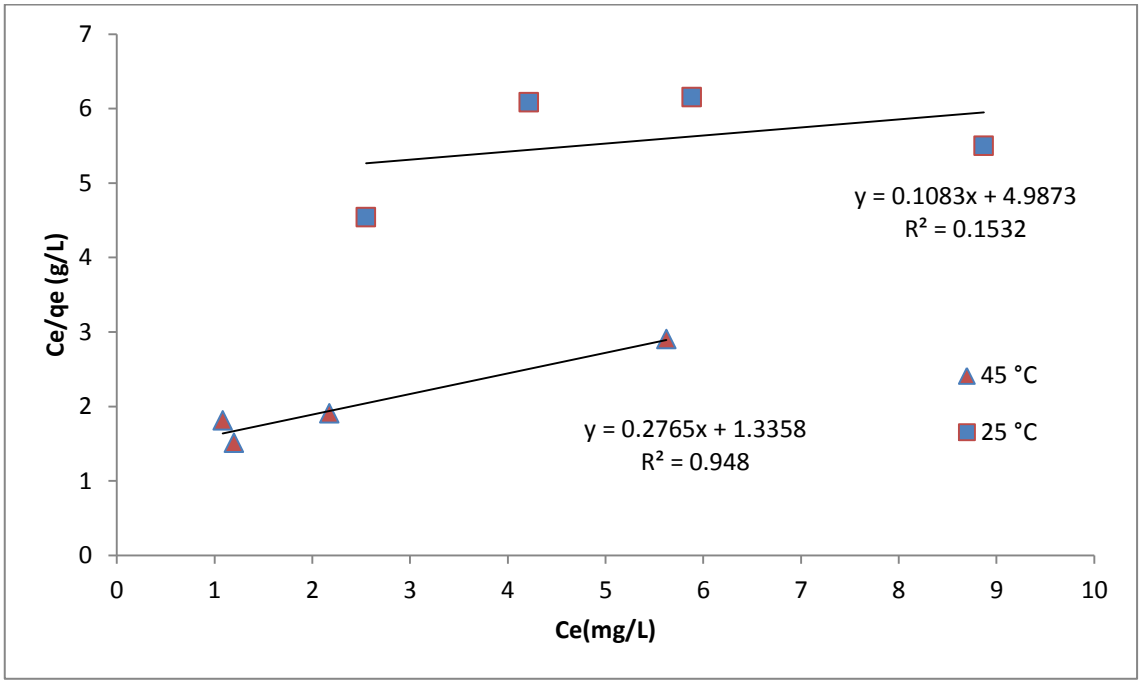
Şekil 6. 22: Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



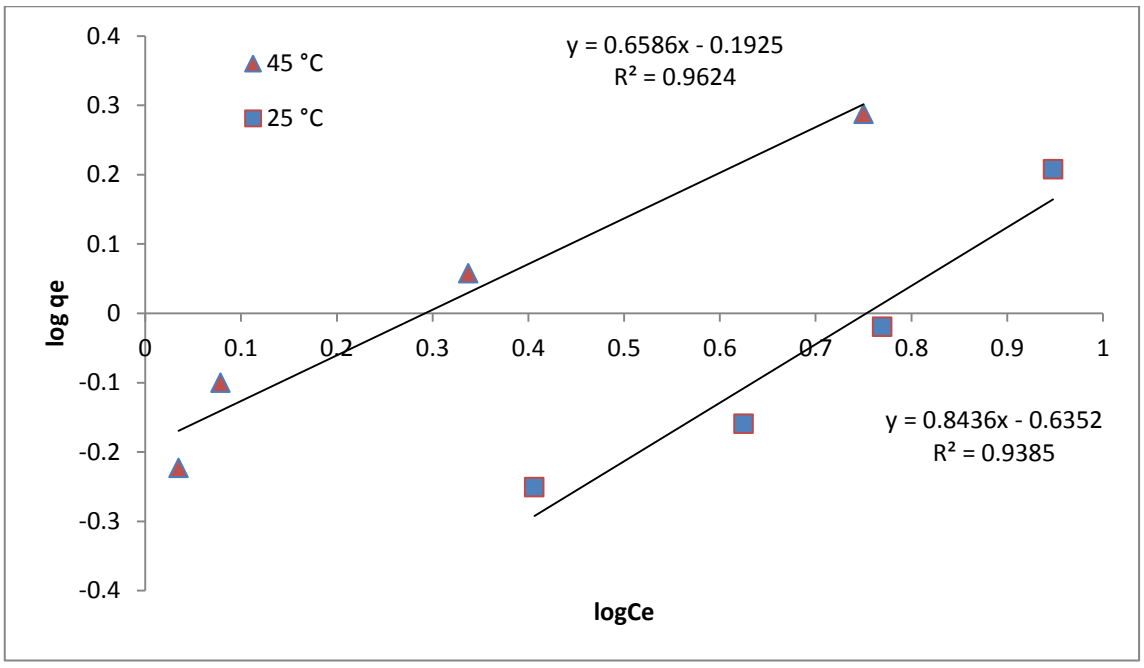
Şekil 6. 23: Cr(VI) adsorpsiyonu için Temkin izotermi

Çizelge 6. 11: Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

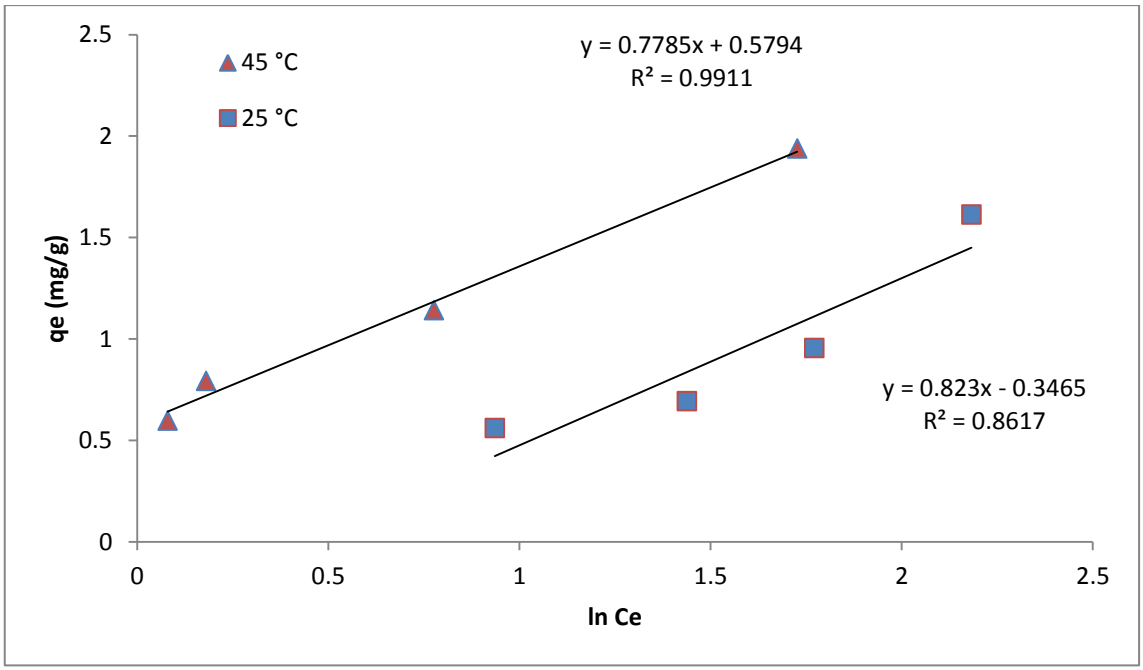
Langmuir	**Sıcaklık**	**q_0 (mg/g)**	**b (L/g)**	**R^2**
	25 °C	1,19	1,59	0,985
	45 °C	1,56	5,36	0,999
Freundlich		**Kf**	**n**	**R^2**
	25 °C	0,77	6,77	0,872
	45 °C	1,08	5,39	0,890
Temkin		**Kt**	**a_t**	**R^2**
	25 °C	0,19	354,01	0,878
	45 °C	0,12	461,01	0,953



Şekil 6. 24: Boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 6. 25: Boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 6. 26: Boyarmadde adsorpsiyonu için Temkin izotermi

Çizelge 6. 12: Boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

Langmuir	**Sıcaklık**	**q_0 (mg/g)**	**b (L/g)**	**R^2**
	25 °C	9,23	0,02	0,153
	45 °C	3,61	0,20	0,948
Freundlich		**Kf**	**n**	**R^2**
	25 °C	0,23	1,18	0,938
	45 °C	0,64	1,51	0,962
Temkin		**Kt**	**a_t**	**R^2**
	25 °C	0,82	0,65	0,861
	45 °C	0,77	2,1	0,991

Cr(VI) ve boyarmadde giderimi için çizilen izoterm grafiklerinden elde edilen regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olduğu, boyarmadde adsorpsiyonunun ise Temkin izotermine uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı ve kimyasal olduğunu gösterir.

Altundoğan vd. (2007), Cr(VI) giderimi için şeker pancarı pülpü ile yaptıkları çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermlerini uygulamışlar ve Langmuir izoterminin daha uygun olduğunu görmüşlerdir. Bu durumun adsorpsiyonun kimyasal olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir.

Okur (2013), tekstil atıksularındaki metal kompleks boyarmaddelerin yumurta kabukları ile giderimini araştırdığı çalışmada Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerini incelemiş ve her üç izoterm modelinin de uygun olduğunu ve birden fazla adsorpsiyon mekanizmasının söz konusu olduğunu söylemiştir.

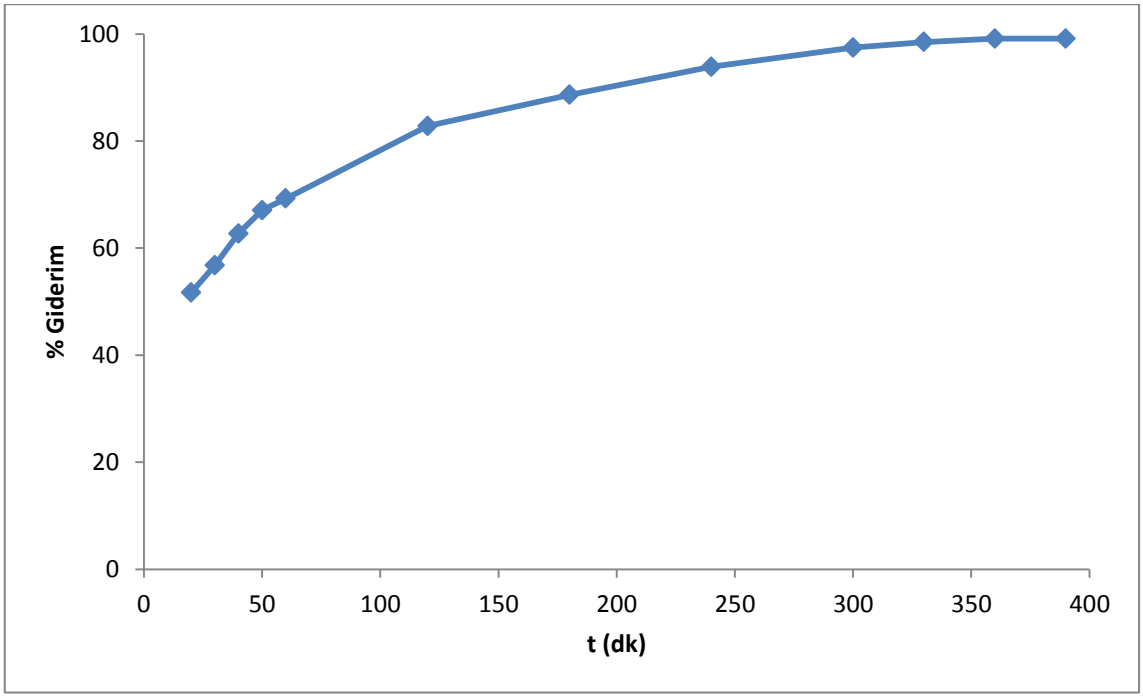
Baran (2012), tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin adsorpsiyonunu araştırdığı çalışmada adsorpsiyon denge verilerini Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izotermlerine göre analiz etmiştir. Rhodamine B için korelasyon katsayılarına bakıldığında Temkin izoterimine uygun olduğunu belirtmiştir. Buna göre Rhodamine B için tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının adsorban ve adsorplanan etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça lineer olarak azaldığı belirlenmiştir.

6.7.Kinetik Çalışmalar ile İlgili Bulgular

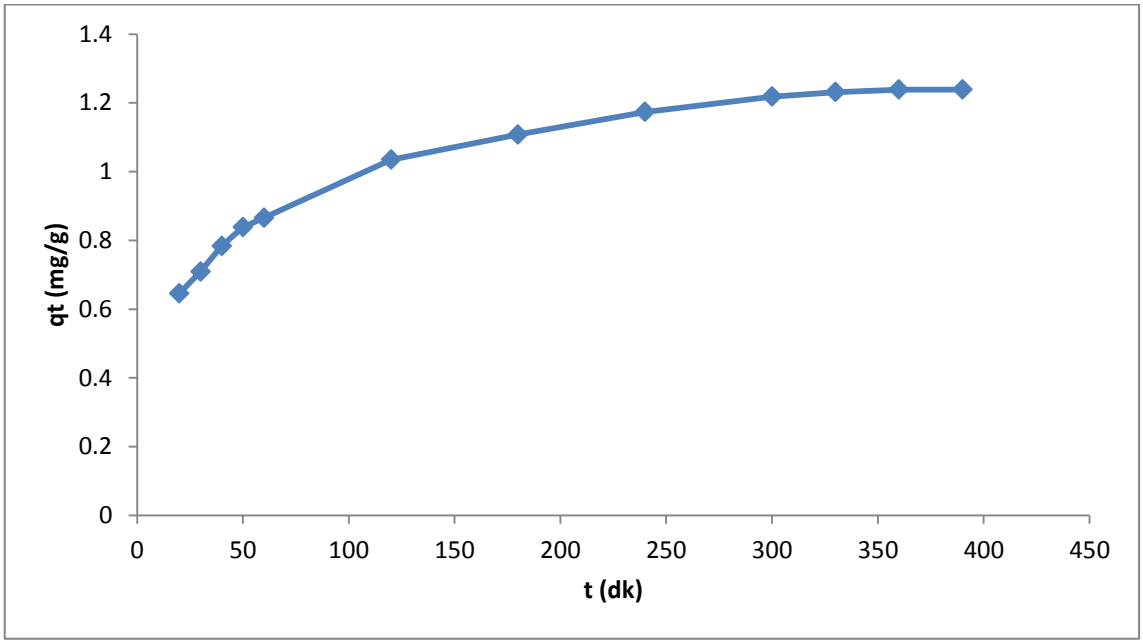
Cr(VI) ve boyarmadde adsorpsiyonu ile ilgili yapılan kinetik çalışma sonuçları Çizelge 6.13 ve 6.14'te verilmiş, elde edilen verilerden çizilen grafikler Şekil 6.27, 6.28, 6.29 ve 6.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. 13: Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, T:45°C, karıştırma hızı: 700 rpm, Adsorban miktarı : 5 g/250 mL)

Süre (dakika)	% Giderim	q_t (mg/g)
20	51,68	0,64
30	56,75	0,70
40	62,68	0,78
50	67,05	0,83
60	69,24	0,86
120	82,77	1,03
180	88,62	1,10
240	93,86	1,17
300	97,44	1,21
330	98,49	1,23
360	99,10	1,23
390	99,10	1,23



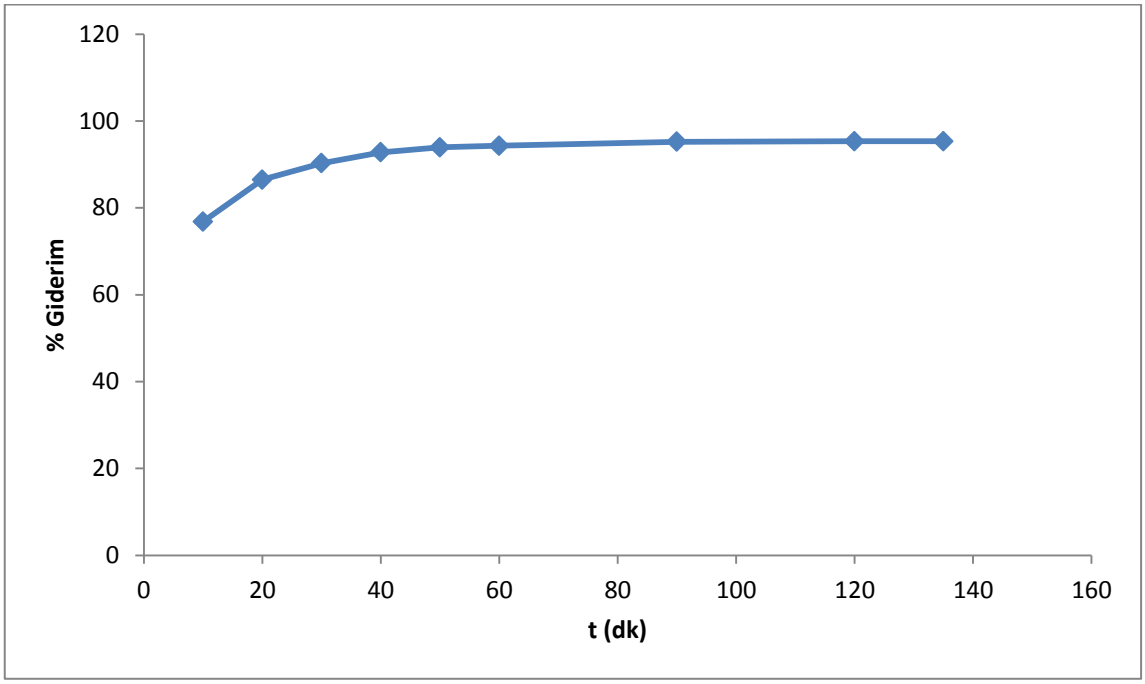
Şekil 6. 27: Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi



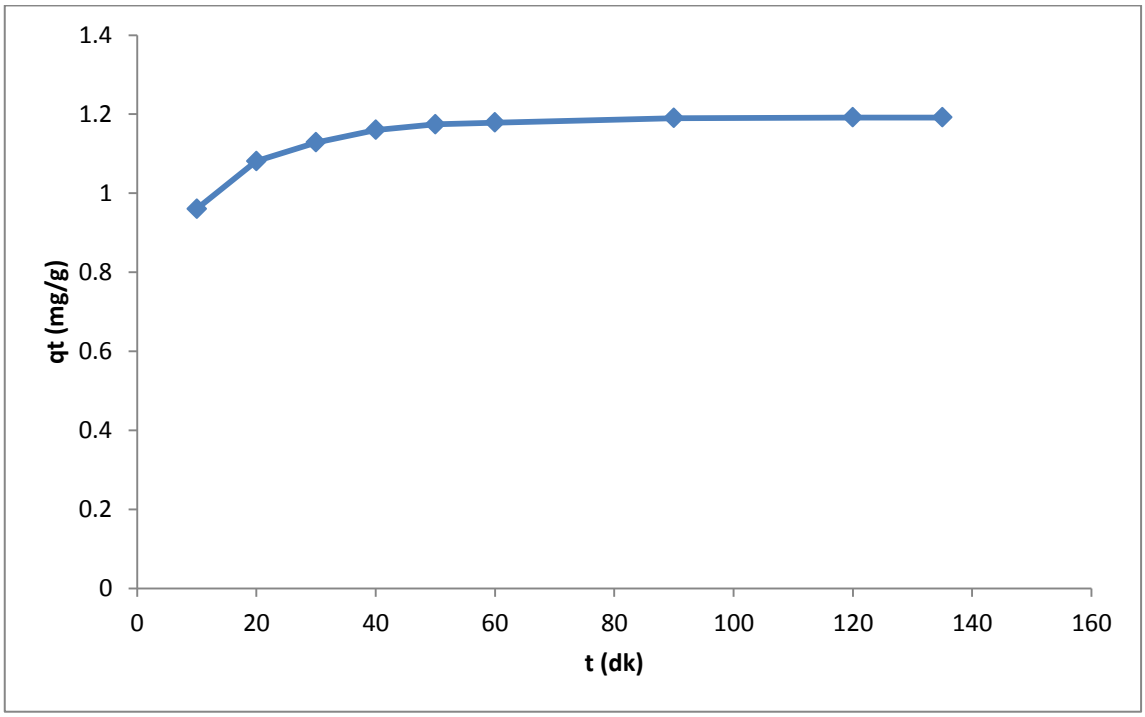
Şekil 6. 28: Gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının zamanla değişimi

Çizelge 6. 14: Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi ile ilgili bulgular (C_0: 25 mg/L, T:45°C, karıştırma hızı: 700 rpm, Adsorban miktarı: 5 g/250 mL)

Süre (dakika)	**% Giderim**	**q_t (mg/g)**
10	76,81	0,96
20	86,47	1,08
30	90,24	1,12
40	92,79	1,15
50	93,94	1,17
60	94,28	1,18
90	95,20	1,19
120	95,32	1,19
135	95,32	1,19



Şekil 6. 29: Boyarmadde gideriminin zamanla değişimi



Şekil 6. 30: Birim adsorban kütlesi başına tutulan boyarmadde miktarının zamanla değişimi

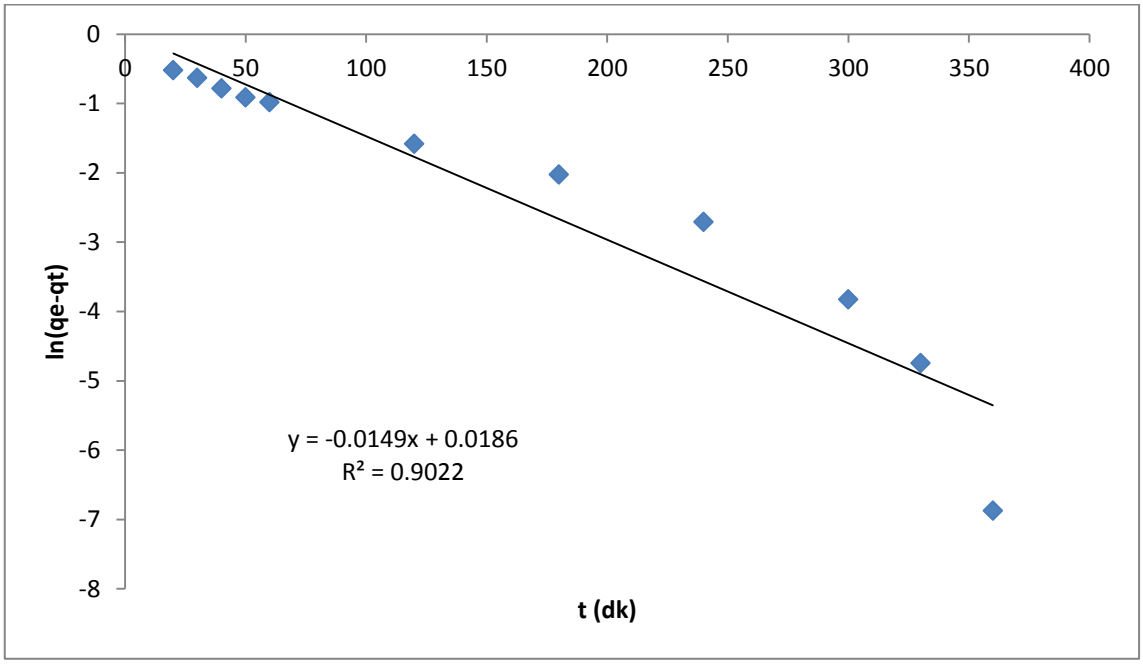
Cr(VI) ve boyarmadde adsorpsiyonu için yapılan kinetik çalışmalar incelendiğinde temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Başlangıçta şeker fabrikası filtre atığı üzerindeki aktif merkezler boş olduğu için Cr(VI) ve boyarmadde molekülleri hızla adsorplanmıştır. Zamanla adsorban üzerindeki bu merkezler dolmuş ve giderim hızı azalmıştır. Bir süre sonra adsorpsiyon veriminin bir noktada sabit kalması adsorbanın doygunluğa ulaştığını ve adsorpsiyon dengesinin oluştuğunu gösterir. Adsorpsiyon dengesine ulaşma süreleri Cr(VI) için 360 dakika ve boyarmadde için de 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Babu and Gupta (2008), maun ağacı yaprağıyla yaptıkları Cr(VI) giderimi çalışmasında temas süresinin etkisini incelemişler ve ilk 12 saat sonunda Cr(VI) gideriminin hızlı bir şekilde % 77'ye ulaştığını, 67 saat sonunda ise % 98'e ulaştığını gözlemlemişlerdir.

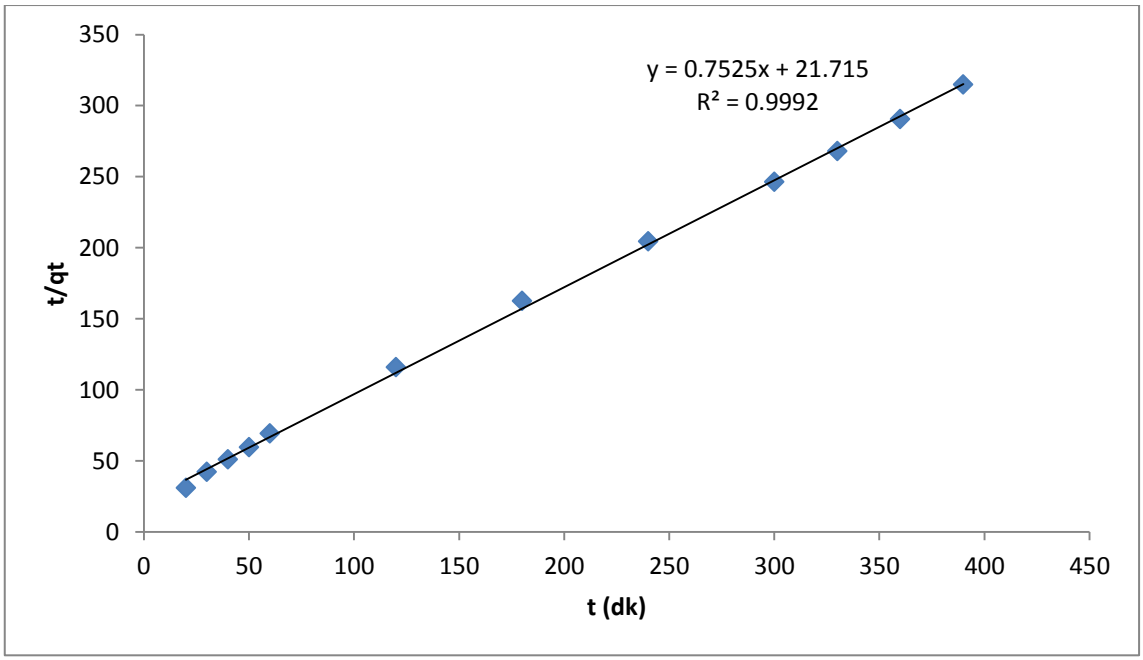
Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için kinetik veriler sözde birinci mertebe kinetik model, sözde ikinci mertebe kinetik model ve partikül içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Bu modeller için elde edilen bulgular Çizelge 6.15 ve 6.16'da verilmiş ve çizilen grafikler Cr(VI) için Şekil 6.30, 6.31, 6.32'de ve boyarmadde için de Şekil 6.33, 6.34, 6.35'te gösterilmiştir. Çizilen grafiklerden bulunan kinetik katsayılar ise Çizelge 6.17'de verilmiştir.

Çizelge 6. 15: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için kinetik model verileri

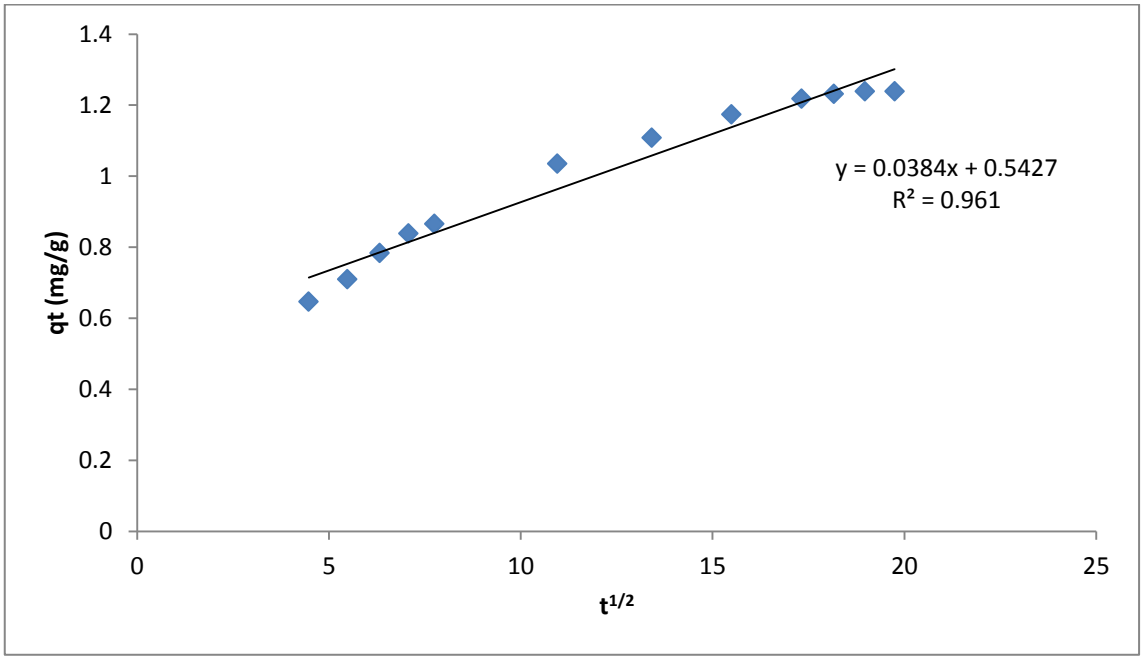
t (dk)	**$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)**	**q_t (mg/g)**	**$\ln(q_e-q_t)$**	**t/q_t**
20	4,47	0,64	-0,52	30,95
30	5,47	0,70	-0,63	42,29
40	6,32	0,78	-0,78	51,04
50	7,07	0,83	-0,91	59,65
60	7,74	0,86	-0,98	69,32
120	10,95	1,03	-1,58	115,97
180	13,41	1,10	-2,02	162,47
240	15,49	1,17	-2,70	204,54
300	17,32	1,21	-3,82	246,28
330	18,16	1,23	-4,74	268,02
360	18,97	1,23	-6,873	290,58
390	19,74	1,23	-	314,80



Şekil 6. 31: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe kinetik modelin uygulanması



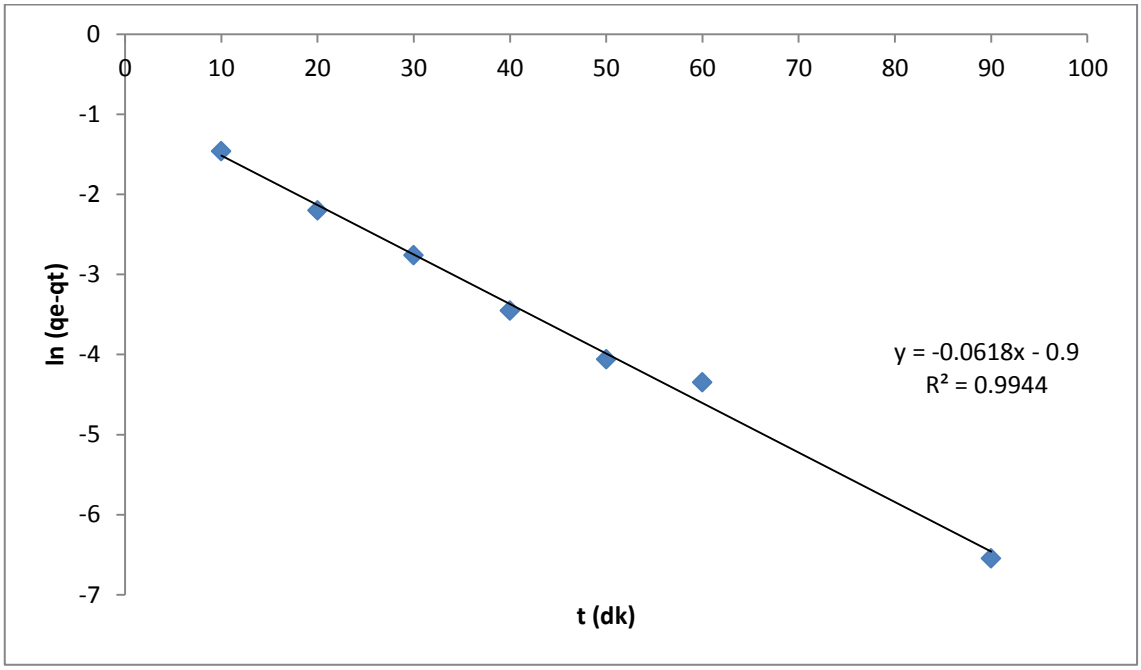
Şekil 6. 32: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modelin uygulanması



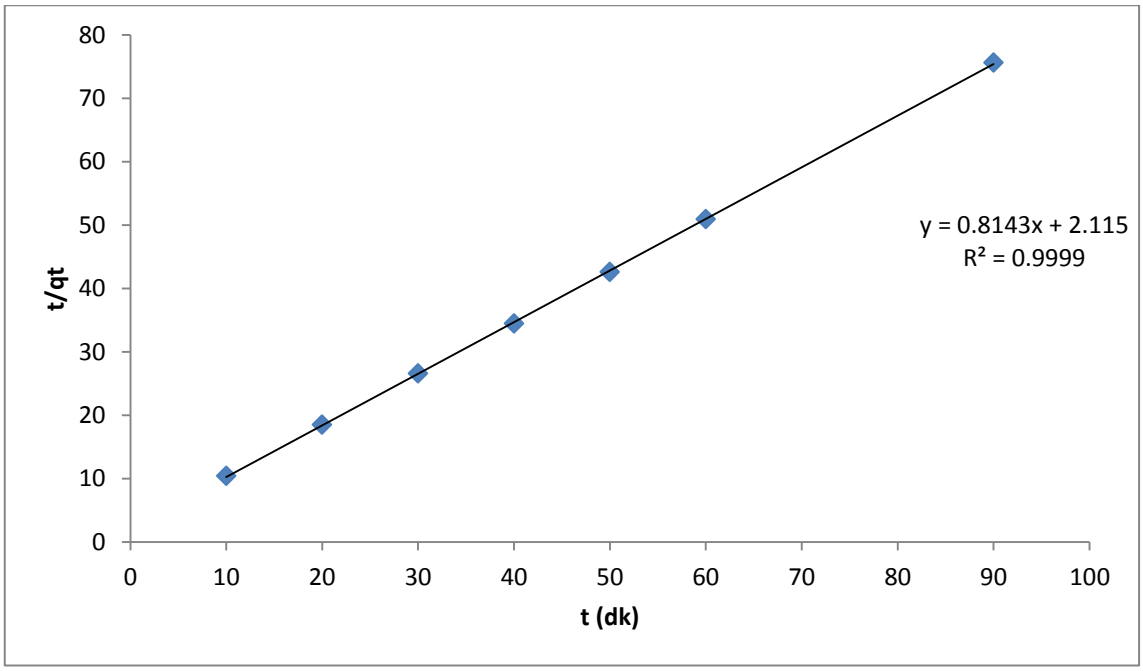
Şekil 6. 33: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik modelinin uygulanması

Çizelge 6. 16: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için kinetik model verileri

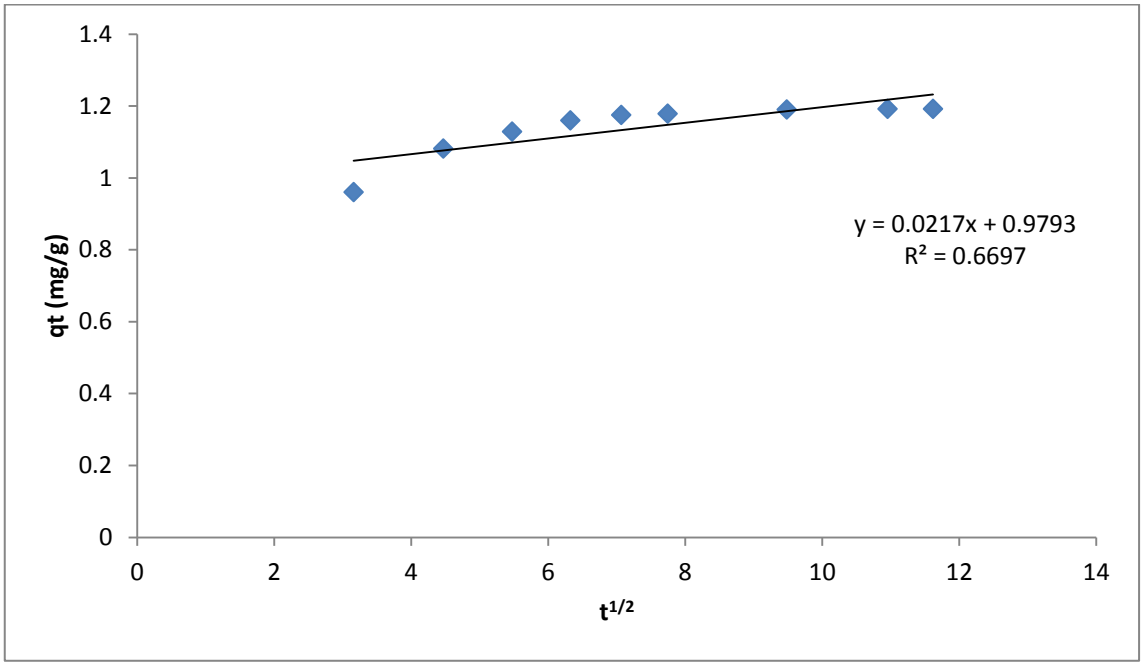
t (dk)	**$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)**	**q_t (mg/g)**	**ln(qe-qt)**	**t/qt**
10	3,16	0,96	-1,46	10,41
20	4,47	1,08	-2,20	18,50
30	5,47	1,12	-2,76	26,58
40	6,32	1,15	-3,45	34,48
50	7,07	1,17	-4,06	42,57
60	7,74	1,18	-4,34	50,90
90	9,48	1,19	-6,54	75,62
120	10,95	1,19	-18,28	100,71
135	11,61	1,19	-18,28	113,30



Şekil 6. 34: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için sözde birinci mertebe kinetik modelinin uygulanması



Şekil 6. 35: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modelinin uygulanması



Şekil 6. 36: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine boyarmadde adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik modelinin uygulanması

Çizelge 6. 17: Şeker fabrikası filtre atığı üzerine Cr(VI) ve boyarmadde adsorpsiyonu için kinetik katsayılar

Sözde birinci mertebe kinetik model	**k_1 (1/dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Cr(VI)	0,014	1,018	1,23	0,902
Boyarmadde	0,061	0,4	1,19	0,994
Sözde ikinci mertebe kinetik model	**k_2 (g/mg.dk)**	**q_e (mg/g)**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Cr(VI)	0,026	1,32	1,23	0,999
Boyarmadde	0,313	1,22	1,19	0,999

Partikül içi difüzyon kinetik modeli	**k_i (mg/g.dk^2)**	**C**	**$q_{deneysel}$ (mg/g)**	**R^2**
Cr(VI)	0,038	0,54	1,23	0,961
Boyarmadde	0,021	0,979	1,19	0,669

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için deneysel bulgulara sözde birinci mertebe kinetik model, sözde ikinci mertebe kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Çizilen grafikler sonucunda elde edilen regresyon katsayıları incelendiğinde (R^2) Cr(VI) ve boyarmadde için adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebe kinetik model ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sözde ikinci mertebe kinetik model için deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin birbirine yakın olması da bunu desteklemektedir.

Koca (2005), iyon değişimi yöntemiyle sulu çözeltilerden boyarmadde giderimini araştırdığı çalışmasında elde ettiği deneysel verileri sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetik modellerine uygulamış, sözde ikinci mertebe kinetik model için elde ettiği q_e değerinin deneysel yollardan elde ettiği q_e değerine yakın olmasından ve regresyon katsayısının daha büyük olmasından dolayı reçinenin sözde ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğunu belirtmiştir.

Ponou et al. (2011), karbonize ve kurutulmuş ananas yapraklarıyla Cr(VI) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada kinetik verilerin sözde ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğunu gözlemlemişlerdir.

Koçer (2013), zeytin posası üzerine malahit yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu çalışmasında başlangıç derişimi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklığın etkisini incelemiş, kinetik çalışmalar gerçekleştirmiştir. Yaptığı deneyler sonucunda elde ettiği veriler için sözde birinci mertebe kinetik model, sözde ikinci mertebe kinetik model ve partikül içi difüzyon kinetik modellerini uygulamış ve malaşit yeşilinin pirina üzerine

adsorpsiyonunun sözde ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğunu belirtmiştir. Bu durumun pirina ile malahit yeşili arasında kimyasal bir aktivasyon olabileceğine işaret ettiğini belirtmiştir.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Artan sanayileşme ve teknolojinin gelişimiyle üretim faaliyetleri hız kazanmış ve buna bağlı olarak açığa çıkan atık miktarı da artmıştır. Bu atıklar içerisinde önemli yere sahip olan atıksular insan ve çevre sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Bu çalışmada da atıksulardan giderilmesi önemli olan Cr(VI) ve Remazol Black B boyarmaddesinin arıtımı amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmada şeker üretimi sırasında açığa çıkan filtre atığı (çamuru) sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Remazol Black B boyarmaddesi giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Cr(VI) ve boyarmadde adsorpsiyonu üzerine başlangıç derişimi, sıcaklık, pH ve adsorban miktarı parametreleri incelenmiş bunların yanında izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon hem ağır metal hem de boyarmadde giderimi için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Giderim veriminin yüksek olmasından dolayı tercih edilmesine rağmen pahalı adsorbanların kullanımı bu yöntem için bir dezavantajdır. Bu durum da doğal, ekonomik ve kolay bulunabilen adsorbanlara olan ilgiyi günden güne arttırmaktadır. Bundan dolayı gerçekleştirilen deneyler şeker fabrikası filtre atığı ile yapılmıştır.

Şeker fabrikası filtre atığının çeşitli asitlerle muamele edilmesi sonucunda Cr(VI) için 2 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş filtre atığının daha iyi giderim yaptığı görülmüştür. Boyarmadde gideriminde ise filtre atığının asit ile muamele edilmesi giderimi artırmadığı için saf su ile yıkanıp kurutulan filtre atığı adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre adsorban miktarının arttırılmasıyla aktif merkez sayısının artacağından Cr(VI) ve boyarmadde giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir. Adsorban miktarının 0,25 g'dan 1 g'a yükseltilmesiyle Cr(VI) için giderim %61,37'den %99,54'e, boyarmadde için ise %77,5'ten %95,66'ya yükselmiştir.

Başlangıç derişiminin etkisini belirlemek için yapılan deneylerde ise başlangıç derişiminin artmasıyla Cr(VI) ve boyarmadde gideriminin azaldığı görülmüştür. Bu durum yüksek derişimlerde metal ve boyarmadde moleküllerinin bağlanacağı adsorban üzerindeki boş aktif merkezlerin dolmasından ve doygunluğa ulaşmasından kaynaklanır. Başlangıç derişiminin 10 mg/L'den 50 mg/L'ye çıkarılmasıyla Cr(VI) için giderim verimi %99,10'dan %47,49'a, boyarmadde için ise %95,55'ten %63,36'ya düşmüştür.

pH'ın etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada pH değerinin artmasıyla boyarmadde adsorpsiyonun arttığı, Cr(VI) adsorpsiyonunun ise azaldığı gözlemlenmiştir. pH'ın 2'den 10'a yükselmesiyle Cr(VI) giderim verimi %93,78'den %89,85'e düşerken, boyarmadde giderim verimi ise %72,10'dan %95,32'ye yükselmiştir.

Sıcaklık çalışmaları sonuçlarına göre sıcaklıkla Cr(VI) ve boyarmadde adsorpsiyon veriminin arttığı buna göre adsorpsiyonun endotermik olduğu anlaşılmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte giderim verimi her iki madde için %70'ler seviyesinden %90'lar seviyesine yükselmiştir. Termodinamik veriler incelendiğinde $\Delta G°$ değerlerinin Cr(VI) için yüksek sıcaklılarda negatif olmasından dolayı adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, boyarmadde için ise pozitif olduğundan kendiliğinden gerçekleşmediği, $\Delta H°$ pozitif olduğu için sistemin endotermik olduğu ve $\Delta S°$ değeri pozitif olduğundan düzensizliğin arttığı belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermi sonuçlarına göre de Cr(VI) için Langmuir izoterminin, Remazol Black B için ise Temkin izoterminin uygun olduğu saptanmıştır.

Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise sabit kaldığı görülmüştür. Başlangıçta şeker fabrikası filtre atığı üzerindeki aktif merkezler boş olduğu için Cr(VI) ve boyarmadde molekülleri hızla adsorplanmış, zamanla bu merkezler dolduğu için giderim hızı azalmıştır ve dengeye ulaşmıştır. Cr(VI) ve boyarmadde giderimi için dengeye gelme süreleri sırasıyla 360 dakika ve 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Regresyon katsayılarına(R^2) bakıldığında Cr(VI) ve boyarmadde gideriminin sözde ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

25 mg/L derişimindeki Cr(VI) ve boyarmadde içeren atıksular için deneysel şartlara bağlı olarak %90'ın üzerinde giderim sağlanmış olup istenilen sınır değerlere ulaşılabilmiştir.

Sonuç olarak şeker üretimi sırasında açığa çıkan şeker fabrikası filtre atığının Cr(VI) ve Remazol Black B boyarmaddesi gideriminde kullanılabileceği görülmüştür. Endüstriyel atıksularda Cr(VI) derişimi daha yüksek olacağından dolayı direk olarak adsorpsiyonla giderim yaparak istenilen sonuçlar elde edilemeyebilir. Bunun için adsorpsiyon öncesinde çöktürme gibi ön işlemlerin yapıldığı hibrit sistemler kullanılabilir. Cr(VI) bu formda çökelmediğinden dolayı Cr(III) formuna indirgenerek çöktürme işlemi uygulanabilir. Bu işlemle atık suyun derişimi azaltılarak adsorpsiyona uygun hale getirilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Alloway, B.J., 1995, Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional Publ., New York, 384 p.

Altan, A., 2005, Özel Gıdalar (Şeker, Kakao ve Çikolata, Şekerleme, Çay, Kahve) Teknolojisi, Adana.

Altundogan, H.S., Bahar, N., Mujde, B., and Tumen, F., 2007, The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal, Journal of Hazardous Materials, 144, 255-264.

Anandkumar, J., and Mandal, B., 2009, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 168, 633-640.

Arslan, G., Kodal, S.P., ve Aksu, Z., 2012, *Rhizopus arrhizus* fungusu ve kurutulmuş şeker pancarı küspesiyle Remazol Black B biyosorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması, Hacettepe Üniversitesi.

Artan, R.O., 2007, Ağır metal içeren atıksuların ileri arıtımında su mercimeği (Lemna sp.) bitkisinin kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.

Babu, B.V., and Gupta, S., 2008, Adsorption of Cr(VI), using activated neem leaves: kinetic studies, Springer Science+Business Media, 14, 85-92.

Bakar, C., ve Baba, A., 2009, Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu, 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı Ürgüp, Nevşehir, 162-185.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Balcı, B., 2007, Atıksulardan tekstil boyarmaddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.

Baran, E., 2012, Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 105 s.

Bayrak, Y., and Uzgör, R., 2014, Removal of Remazol Black B textile dye from aqueous solution by adsorption: equilibrium and thermodynamic studies, Journal of Dispersion Science and Technology, 34, 828-833.

Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonunun gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 127 s.

Bilir, M.H., 2009, Yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile safranın ve Remazol Brillant Blue R'nin adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83 s.

Brdar, M., Sciban, M., Takaci, A., and Dosenovic, T., 2012, Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin, Chemical Engineering Journal, 183, 108-111.

Chand, R., Watari, T., Inoue, K., Torikai, T., and Yada, M., 2009, Evaluation of wheat straw and barley straw carbon for Cr(VI) adsorption, Seperation and Purification Technology, 65, 331-336.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Çakır, E.Ü., Tosunoğlu, V., ve Bayhan, Y.K., 2013, Ceviz ağacı talaşı (*Juglans Regia L.*)'nın krom (VI) adsorpsiyonu üzerine etkileri, Alınteri Dergisi, 24, 12-19.

Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., and Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn+2 onto phosphoric acid modified rice husk, IOSR Journal of Applied Chemistry, 3, 38-45.

Dağdelen, S., 2012, Remazol Brillant Blue R boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (pirina) adsorbent olarak kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 47 s.

Debora, V.F., Leonardo, D.S., and Wilson, F.J., 2008, Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions, Water Air Soil Pollution, 197, 49-60.

Demiral, Y.F., 2012, Doğal ve modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi ve pülpü kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, 98 s.

Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., and Karabacakoğlu B., 2008, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, Chemical Engineering Journal, 144, 188-196.

Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Dalkıran, V., ve Yıldız, C., 2012, Kazein yüzeyine reaktif blue 220'nin sorpsiyonu, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14, 2, 31-40

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Doğru, F.Ç., 2010, Spirulina platentis'in Cr(III) ve Zn(II) iyonlarını bağlama kapasitesinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s.

Dokuzoğlu, Z., Alkan, U., ve Yentürk, A., 2008, Reaktif boyarmadde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyonu, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 13, 2, 119-128.

Dönmez, G., ve Aksu, Z., 2001, Dunaliella viridis mikroalginde bakır(II), nikel(II) ve krom(VI) biyosorpsiyonu, Su Ürünleri Dergisi, 18, 18, 183-189.

Eren, Z., 2002, Tekstil boyarmaddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51 s.

Eren, Z., ve Acar, F.N., 2004, Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boyarmadde giderimi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10, 2, 253-258.

Erkurt, F.E., 2006, Reaktif boyarmaddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 48 s.

Franco, D.V., Da Silva, L.M., and Jardim, W.F., 2009, Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions, Water, Air, Soil Pollution, 197, 49-60.

Gupta, N., Tripathi, S., and Bolamajumder, C., 2011, Characterization of pressmud: a sugar industry waste, Elsevier Fuel, 90, 389-394.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Güzel, E.U., 2006, Ağır metallerin kil mineralleri tarafından tutulması ve bitkilerce alımı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Anabilim Dalı, 55 s.

Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., and Ahmad, A.L., 2008, Equlibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, Journal of Hazardous Materials, 158, 65-72.

Ho, Y.S., and Mckay, G., 1998, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Instution of Chemical Engineers, 76, 183-191.

Holloway, E., 1995, Clinical supervision: a systems approach, Thousand Oaks, CA: Sage.

Hossain, M.A., and Kumita, M., 2005, Optimization of parameters for Cr(VI) adsorption on used black tea leaves, Springer Science + Business Media, 11, 561-568.

İçlioğlu, H.İ., 2006, Pamuklu dokunmuş kumaşların reaktif boyarmaddelerle boyanması ve uygulama yöntemlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 205 s.

Kabaş, N.G., 2007, Modifiye edilmiş pomza ile ağır metal uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s.

Kalıpcı, E., Şahinkaya, S., Aras, S., ve Öztürk, M., 2013, Ultrasonik aktifleştirilmiş aktif karbon ile krom(VI) adsorpsiyonu, Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2, 1, 20-25.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Karaoğlu, M.H., 2007, Sulu çözeltilerden bazı boyarmaddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 241 s.

Kavak, D., and Öztürk, N., 2004, Adsorption of boron from aqueous solutions by sepiolite: II. column studies, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 495-500.

Kayacan, S., 2007, Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 85s.

Kertmen, M., 2006, Fabrika atıklarının neden olduğu boyarmadde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 58 s.

Khalid, A., Batool, S., Siddique, M.T., Nazli, Z.H., Bibi, R., Mahmood, S., and Arshad, M., 2011, Decolorization of Remazol Black B azo dye in soil by fungi, Soil Environment, 30, 1-6.

Khan, T.A., Singh, V.V., and Kumar, D., 2004, Removal of some basic dyes from artificial tekstile wastewater by adsorption on Akash Kinari coal, Journal of Scientific and Industrial Research, 63, 355-364.

Khaodhiar, S., Azizian, M.F., Osathaphan, K., and Nelson, O., 1999, Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system, Water, Air, and Soil Pollution, 119, 105-120.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Khosravi, R., Fazlzadehdavil, M., Barikbin, B., and Taghizadeh, A.A., 2013, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Hermala, Applied Surface Science, 292, 670-677.

Kıdıman, F.B., 2009, Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s.

Kıvanç, M., Karakaş, N., ve Platin, S., 1996, Atıksulardaki krom iyonlarının giderilmesinde *Bacillus subtilis*'in kullanılması, Ekoloji Çevre Dergisi, 20, 17-20.

Koca, Ö., 2005, İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltiden boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s.

Kocaer, F.O., ve Alkan, U., 2002, Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1, 47-55.

Koçer, O., 2013, Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 53 s.

Küçükgülmez, A., 2005, Akyatan (Karataş/Adana) Lagünü'nden avlanan pastörize edilmiş mavi yengeç (Callinectes sapidus, Rathbun,1896) etinin ağır metal ve mineral madde içerikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Magdy, Y.H., and Daifullah, A.A.M., 1998, Adsorption of basic dye from aqueous solution onto sugar-industry-mud in two modes of operations, Waste Management, 18, 219-226.

Malkoç, E., ve Nuhoğlu, Y., 2006, Palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) biyosorpsiyonu, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 8, 2, 31-45.

Mane, R.S., and Bhusari, V.N., 2012, Removal of colour (dyes) from textile effluent by adsorption using orange and banana peel, İnternational Journal of Engineering Research and Applications, 2, 3, 1997-2004.

Miretzky, P., and Cirelli, A.F., 2010, Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, Journal of Hazardous Materials, 180, 1-19.

Nakiboğlu, T., ve Sevindir, H.C., 2006, Deri endüstrisi atıksularından kromun çeşitli alglerle biyosorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10, 2, 284-291.

Nas, M.Z., 2006, Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.

Nopkhuntod, S., Dararat, S., and Yimrattanabovorn, J., 2011, Removal of reactive dyes from wastewater by shale, Songklanakarin Journal of Science and Technology, 34, 1, 117-123.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Okur, M., 2013, Tekstil atıksularındaki metal kompleks boyarmaddelerin yumurta kabukları ile giderimi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 28, 4, 777-785.

Özcan, A.S., 2010, Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun(II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12, 2, 85-97.

Ponou, J., Kim, J., Wang, L.P., Dodbiba, G., and Fujita, T., 2011, Sorption of Cr(VI) anions in aqueous solution using carbonized or dried pineapple leaves, Chemical Engineering Journal, 172, 906-913.

Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., and Cloirec, P.L., 2008, Mechanism of Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by sugar beet pulp, Enviromental Technology, 24, 2, 257-264.

San, N.O., 2007, Ağır metal ve boyarmadde içeren atık suların *Rhodotorula sp.* İle arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, 48 s.

Selen, V., ve Özer, D., 2012, Reactive blue 19 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 24, 2, 63-75.

Shen, Y., Wang, S., Huang, S., Tzou, Y., and Huang, J., 2010, Biosorption of Cr(VI) by coconut coir: spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr(VI) with lignocellulosic material, Journal of Hazardous Materials, 179, 160-165.

SKKY (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği), 2004, Sayı:25687.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Süner, Ü., Abalı, Y., Yavuz, M., ve Kurşun, D., 2006, Termik santral uçucu küllerinin Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması, Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.

Syed, M., Taukqeer, A., Abdul, N., Khizar, H.S., and Muhammad, W., 2009, Kinetics of chromium ion removal from tannery wastes using amberlite IRA-400 Cl^- and its hybrids, Water Air Soil Pollution, Springer Science+Business Media.

Şeker, A.F., 2007, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.

Şener, A.E., 2002, Atıksulardaki bakır ve kromun dolgulu kolonlarda adsorpsiyon yoluyla giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 111 s.

Temkin, M.J., and Pyzhev, V., 1940, Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta Physiochim, URSS, 12, 217-222.

Topal, M., Arslan Topal, E.I, ve Aslan, S., 2011, Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 27, 3, 265-270.

Toprak, R., ve Girgin, İ., 1999, Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayii atık sularından kromun giderilmesi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 24, 343-351.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yaşar, Ü., 2009, Cercis Siliquastrum L. Subsp. Siliquastrum (Fabaceae)'un ağır metal kirliliğinde biyomonitör olarak kullanımı, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 180 s.