Atıksulardan Ayçiçeği Tablası Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(VI) Giderimi

Yusuf Faik Demiral

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2017

Cr(VI) Removal from Wastewater by Adsorption with Using Sunflower Head Waste

Yusuf Faik Demiral

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemical Engineering

June 2017

Atıksulardan Ayçiçeği Tablası Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(VI) Giderimi

Yusuf Faik Demiral

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

Danışman: Prof. Dr. Neşe Öztürk

Haziran 2017

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Yusuf Faik Demiral'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Atıksulardan Ayçiçeği Tablası Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(VI) Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Neşe Öztürk

İkinci Danışman **: -**

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Nezihe Ayas

Üye : Prof. Dr. Mine Özdemir

Üye : Prof. Dr. Ümran Tezcan Ün

Üye : Prof. Dr. Neşe Öztürk

Üye : Doç. Dr. İlker Kıpçak

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK danışmanlığında hazırlamış olduğum "Atıksulardan Ayçiçeği Tablası Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(VI) Giderimi" başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 30/06/2017

Yusuf Faik DEMİRAL

İmza

ÖZET

Bu çalışmada Eskişehir'in değişik ekim alanlarından temin edilen ayçiçeği baş atığı (tabla) kullanılarak; sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması araştırılmıştır. Ayçiçeği tablası seyreltik HCl çözeltisi ile işlem görmüştür. HCl ile işlem gören adsorban üzerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna; pH adsorban dozu, başlangıç derişimi, sıcaklık ve temas süresinin etkileri incelenmiş ve adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiştir ve adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmıştır. Kinetik çalışmada ise verilerin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon termodinamiği parametrelerinin de belirlendiği bu çalışmada ΔH^0'ın pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması ise rastlantısallığın arttığına işaret etmektedir. Ayrıca işlem görmüş ayçiçeği tablası için kolonda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve kolonun karakteristik parametrelerini bulmak için Yoon-Nelson ve Thomas modelleri uygulanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi kesikli çalışmalar ve kolon çalışması için sırasıyla 7,35 ve 5,00 mg/g olarak saptanmıştır. Doğal ayçiçeği tablası, HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası ve Cr(VI) adsorplamış ayçiçeği tablasının yüzey özellikleri SEM ve EDS analizleri ile ve doğal ayçiçeği tablası, HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının yüzey alanları BET analizi ile belirlenmiştir. Buzdolabı üretim tesisinden alınan atıksuda; HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının Cr(VI) giderim etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle kireçle çöktürme yöntemi ardından adsorpsiyon uygulanmış ve Cr(VI) % 100 verimle giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, Ayçiçeği tablası, Cr(VI)

SUMMARY

In this study; removal efficiency of Cr(VI) ions from aqueous solutions by sun flower head waste which are supplied from different planting areas of Eskisehir Region has been investigated. The sunflower head waste is modified with dilute HCl solution. The effect of parameters such as adsorbent dosage, initial concentration, pH, temperature and contact time on Cr(VI) removal of HCl modified sunflower head were observed and adsorption isotherm and kinetic studies were made. In the isotherm studies, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and it was determined that the experimental data best fit to Langmuir isotherm model for sunflower head waste. In the kinetic studies, it was determined that the second-order model confirmed the experimental data Thermodynamics parameters were also determined. The positive values of ΔH^0 indicate that adsorption is endothermic for adsorbent. The positive ΔS^0 values indicated that the randomness increase. Additionaly coloum adsorption studies were made and Yoon-Nelson and Thomas models were applied to determine the characteristic parameters of the coloum. The maximum adsorption capacity for batch studies and coloum study were obtained respectively; 7,35 and 5,00 mg/g. The surface caharacteristics of natural sunflower head waste, HCl modified sunflower head waste and Cr(VI) absorbed sunflower head waste were determined by SEM and EDS and the surface areas of natural sunflower head waste and HCl modified sun flower head waste were obtained by BET. The Cr(VI) effiency of HCl modified sun flower head waste was searched for refrigerator production plant's waste water. For this purpose, firstly lime precipitation and then adsorption were applied and %100 Cr(VI) removal was achieved.

Key Words: Adsorption, Sunflower head waste, Cr(VI)

TEŞEKKÜR

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

Bugüne kadar öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak yanımda olan aileme,

Beni her zaman destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Kamil Aya'ya, Burak Ünlü'ye

Tez çalışmamda benden yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr.Hakan Demiral'a

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. AĞIR METALLER 3
2.1. Ağır Metallerin Kaynakları 4
2.2. Ağır Metallerin Su ve Atıksulardan Giderim Yöntemleri 6
2.3. Krom (Cr) ve Biyolojik Önemi 8
2.4. Atıksulardaki Krom İle ilgili Yasal Düzenlemeler 11
3.ADSORPSİYON 14
3.1. Adsorpsiyon Türleri 15
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 15
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon 16
3.1.3. Değisim (exchange) adsorpsiyonu 17
3.1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 17
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 19
3.2.1. Adsorbanın tanecik boyutu 19
3.2.2. Çözünürlük 20
3.2.3. Adsorpsiyon ortamının pH değeri 20
3.2.4. Adsorpsiyon sıcaklığı 20
3.2.5. Karıştırma hızı 20
3.2.6. Temas süresi 21
3.3. Adsorpsiyon İzotermleri 21
3.3.1. Langmuir izoterm modeli 22
3.3.2. Freundlich izoterm modeli 24

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) izoterm modeli 25
3.3.4. Redlich-Peterson izoterm modeli 26
3.3.5. Temkin izoterm modeli 27
3.4. Adsorpsiyon Mekanizması 27
3.4.1. Sınır tabaka difüzyon modeli 28
3.4.2. Tanecik içi difüzyon modeli 29
3.4.3 Yalancı-birinci mertebe kinetik model 30
3.4.4. Yalancı ikinci mertebe kinetik model 31
3.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi 33
3.6. Sabit Yataklı Kolonlarda Adsorpsiyon 34
3.6.1.Thomas Modeli 36
3.6.2.Yoon-Nelson Modeli 37
3.7.Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler 38
3.8. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbanlar ve Özellikleri 38
3.8.1. Ayçiçeği (*Helianthusannuus* L.) 38
3.8.2. Ayçiçeğinin bitkisel özellikleri 39
3.8.3. Türkiye'de ayçiçeği üretimi 41
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 46
4.1. Krom Adsorpsiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar 46
4.2. Literatür Çalışmalarının Karşılaştırılması 50
5. MATERYAL VE YÖNTEM 55
5.1. Adsorbanın (Ayçiçeği Tablası) Hazırlanması 55
5.1.1. HCl ile İşlem Görmüş Ayçiçeği Tablası 55
5.1.2. H_2SO_4 ile İşlem Görmüş Ayçiçeği Tablası 55
5.1.3. Adsorbanın karakterizasyonu 56
5.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması 57
5.3. Cr(VI) Miktarı Tayini 58
5.4 pH Değerinin Etkisinin Belirlenmesi 59
5.5. Adsorban Dozunun Etkisinin İncelenmesi 59

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.6. Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi 59
5.7. Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi 60
5.8. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi 60
5.9. Desorpsiyon Çalışması 61
5.10. Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon Çalışması 61
5.11. Atıksu analizleri 62
5.12. Atıksudan Cr(VI) giderimi 64
5.12.1. Atıksu ile adsorpsiyon deneyleri 64
5.12.2. Kireç sütü ile çöktürme ve adsorpsiyon 65
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 66
6.1. Deneyde Kullanılan Adsorbanın Seçimi 66
6.2. pH Değerinin Etkisi ile İlgili Bulgular 67
6.3. Adsorban Dozu Etkisi ile İlgili Bulgular 70
6.4. Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular 72
6.5. Sıcaklığın Etkisi ile ilgili bulgular 74
6.6. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları 77
6.7. Temas Süresinin Etkisi ile İlgili Bulgular 79
6.8. Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları ve Tartışılması 81
6.9. Desorpsiyon Bulguları 83
6.10. Kolonda Adsorpsiyon Bulguları ve Tartışması 84
6.11. Atıksudan Cr(VI) Giderimi 95
6.11.1.Atıksu ile Adsorpsiyon 95
6.11.2. Kireç sütü kullanarak çöktürme ve adsorpsiyon 95
6.12. Adsorbanın Karakterizasyonu 98
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 101
KAYNAKLAR DİZİNİ 103
ÖZGEÇMİŞ 116

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Ağır metallerin kaynakları ve çevredeki döngüsü 4
3.1. Fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi 16
3.2. Kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi 17
3.3. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonu için giren çözelti hacmine karşı çıkış akımındaki çözünen derişiminin değişimi 35
3.4. Ayçiçeği tablası 41
5.1. Taramalı Elektron Mikroskopu 56
5.2. Enerji Dağılım Spektroskopisi 57
5.3. Cr(VI) derişimine karşı absorbans doğrusu 58
5.4. Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon deney düzeneği 61
6.1. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için pH değerinin Cr(VI) giderimine etkisi 67
6.2. Cr(VI) formlarının pH ile değişimi 68
6.3. Adsorban dozunun Cr(VI) giderimine 70
6.4. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için başlangıç Cr(VI) derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi 73
6.5. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi 74
6.6. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için 1/T'ye karşı ln K grafiği 75
6.7. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli 77
6.8. Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli 77
6.9. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için temas süresinin Cr(VI) giderimine etkisi 79
6.10. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının temas süresi ile değişimi 79
6.11. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin uygulanması..... 81
6.12. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin uygulanması 82
6.13. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Tanecik içi difüzyon modeli 82
6.14. 0,2 g adsorban için salıverme eğrisi 89
6.15. 0,3 g adsorban için salıverme eğrisi 89
6.16. 0,3 g adsorban için salıverme eğrisi 89
6.17. 0,4 g adsorban için salıverme eğrisi 90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.18. 0,2 g adsorban için ln[C_d/(C_o-C_d)]'ye karşı t grafiği 90
6.19. 0,3 g adsorban için ln[C_d/(C_o-C_d)]'ye karşı t grafiği 90
6.20. 0,3 g adsorban için ln[C_d/(C_o-C_d)]'ye karşı t grafiği 91
6.21. 0,4 g adsorban için ln[C_d/(C_o-C_d)]'ye karşı t grafiği 91
6.22. 0,2 g adsorban için t'ye karşı ln[(C_o/C_d)-1] grafiği 91
6.23. 0,3 g adsorban için t'ye karşı ln[(C_0/C_d)-1] grafiği 92
6.24. 0,3 g adsorban için t'ye karşı ln[(C_o/C_d)-1] grafiği 92
6.25. 0,4 g adsorban için t'ye karşı ln[(C_o/C_d)-1] grafiği 92
6.26. a)Buzdolabı üretim tesisinden temin edilen Cr(VI) içeren atıksu b) Kireçle çöktürme sonrası atıksu 96
6.27. a) Doğal ayçiçeği tablası b)HCl ile işlem görmüş adsorban c) Cr(VI) adsorplanmış adsorban 98
6.28. a) Doğal ayçiçeği tablası b)HCl ile işlem görmüş adsorban c) Cr(VI) adsorplanmış adsorban 99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Çeşitli endüstrilerden çevreye yayılan ağır metaller 6

2.2. Ağır metal gideriminde kullanılan metal uzaklaştırma yöntemleri ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları 7

2.3. Kromun insan üzerindeki etkileri 10

2.4. Karışık endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj standartları 12

2.5. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları 13

3.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması 18

3.2. Türkiye'de ayçiçeği bitkisinin ekim alanları ve üretim miktarları 42

3.3. Ayçiçeği için üretim, ihracat/ithalat değerleri 44

3.4. Yıllara göre üretilen ayçiçeği, sap ve tabla miktarı 45

4.1. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar 51

4.2. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için PH etkisinin karşılaştırılması ... 52

4.3. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi 52

4.4. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için doz etkisinin karşılaştırılması ... 53

4.5. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan değişik adsorbanlar için izoterm modelleri 53

4.6. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan değişik adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri .. 54

5.1. KOİ analizi için test çözeltilerinin hazırlanması 63

6.1. HCl ve H_2SO_4 ile işlem görmüş ayçiçeği tablası kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri 66

6.2. pH'nın Cr(VI) giderimine etkisi 67

6.3. Adsorban dozunun Cr(VI) giderimine etkisi 70

6.4. Adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cr(VI) derişiminin etkisi 72

6.5. Cr(VI) giderimi üzerinde sıcaklığın etkisi 74

6.6. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler 75

6.7. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması 78

6.8. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi 80

6.9. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için kinetik katsayılar 82

6.10. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için kesikli desorpsiyon sonuçları 83

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6.11. 0,2 g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar 85
6.12. 0,3g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar 86
6.13. 0,3 g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar 87
6.14. 0,4 g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar 88
6.15. Değişik miktarlardaki adsorbanlar için Yoon-Nelson katsayıları ve hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri 93
6.16. Değişik miktarlardaki adsorbanlar için Thomas katsayıları ve hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri 93
6.17. HCl ile işlem görmüş ayçiçeçği tablası için kolon kapasiteleri 93
6.18. Buzdolabı üretim tesisi atıksuyunun özelikleri 95
6.19. Atıksu ile adsorpsiyon sonucu elde edilen veriler 95
6.20. Kireçle çöktürme ve adsorpsiyon sonrası atıksu parametreleri 96
6.21. Deri atıksuyu kirlilik değerlerindeki değişimler 97
6.22. Cam Sanayi atıksuyunun karakterizasyonu 97
6.23. EDS analizi sonucu bulunan bileşen yüzdeleri 100

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
q_d	Dengede birim adsorban kütlesinde adsorplanan maddenin miktarı (mg/g adsorban)
q_t	t anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_d	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimini (mg/L),
C_0	Başlangıç derişimi (mg/L),
B	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti
q_{max}	Adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarını (mg/g)
K_B	BET izoterm sabiti
C_{Bs}	Bütün tabakalar doyduğunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)
K_{RP}	Redlich-Peterson İzoterm sabiti (L/g)
a_{RP}	Redlich-Peterson İzoterm sabiti (L/mg)
b_T	Temkin izoterm sabiti
A_T	Temkin izoterm sabiti
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 j/molK),
T	Sıcaklık (K).
β_L	Sıvı film kütle aktarım katsayısı
K_f	Freundlich izoterm sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
S	Spesifik yüzey alanı (m^2/g adsorban)
N	Avogadro sayısı : 6,02 x 10^{23} (1/mol)
A	İyonun kesit alanı (m^2)

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

Simgeler	**Açıklama**
M	Molekül ağırlığı (g/mol)
k_p	Tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/g.dak$^{0.5}$)
k_o	Sıcaklığa bağlı faktör (g/mg.dak),
E_a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),
ΔG^0	Standart Serbest enerji değişimi (kj/mol)
ΔH^0	Standart Entalpi değişimi (kj/mol)
ΔS^0	Standart Entropi değişimi (kj/mol K)
V_T	Yatak doygunluğa ulaştığı zaman toplanan çözelti hacmi
k_{Th}	Thomas hız sabiti (L/mg dk)
θ	Hacimsel akış hızı (L/dk)
V	Kolondan geçen çözelti hacmi (L)
k_{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk
τ:	Salıverme eğrisine göre adsorplanan maddenin %50 adsorplanması için gerekli zaman
t	Zaman
V(FAS)	Titrasyonda kullanılan FAS miktarı, mL

Kısaltmalar	**Açıklama**
AB	Avrupa Birliği
AKM	Askıda katı madde miktarı
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
BCS	Buğday sapından elde edilen adsorban
EPA	Çevre koruma ajansı (Enviromental Protection Agency)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy)
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
PHP	Fıstık kabuğu tozu (Pistachio hull powder;)
BCW	Hasırdan elde edilen adsorban
HDTMA	Hegzadesiltrimetil amonyum
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
SHC	Kimyasal olarak işlem görmüş ayçiçeği baş atığı
SSC	Kimyasal olarak işlem görmüş ayçiçeği gövde atığı
MB	Metilen mavisi boyarmaddesi
SKKY	Su kirliliği ve kontrolü yönetmeliği
SEM	Tramalı elektron mikroskobu
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
(AgNP-AK)	Yeşil sentez yöntemiyle üretilmiş gümüş nanotanecik yüklü aktif karbon
YKMÜ	Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlar sonsuz ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla yeni teknolojiler geliştirmekte ve gelişen teknoloji ile birlikte çevre sorunları ve kirlenme artış göstermektedir. Nüfus artış hızının düşük olduğu dönemlerde çevre sorunları önemli bir problem olarak görülmemekteydi. Eskiden de evsel atıklar, çöpler, evsel ve endüstriyel atıksular, kanalizasyon suları çoğunlukla herhangi bir arıtıma tabi tutulmadan, yerleşim merkezlerine yakın olan su kaynaklarına; derelere, göllere ve denizlere dökülüyordu. Fakat nüfus ve endüstrileşmedeki hızlı artış, bu atıkların miktarının ve niteliğinin değişmesine neden olmuştur (Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, 1981). Çevrenin doğal yapısının bozulması günümüzdeki en büyük ve önemli sorunlardan birisidir. Hava, toprak, su ve gürültü kirliliği gibi değişik başlıklar altında ele alınan bu problemler sürekli artış göstermekte ve dünyayı insan için daha yaşanılmaz duruma getirmektedir.

Günümüzde nüfus artış hızının yüksek olmasına paralel olarak, şehirleşme ve endüstrileşme artmakta ve bunun sonucu değişik kirleticiler sulara karışmaktadır. Bu kirleticilerin sulara karışması neticesinde; su kaynaklarının kaliteleri bozulmakta ve nihayetinde bu kaynaklar kirlenmektedir. Özellikle endüstriyel açıdan aktif bölgelerde ağır metal kirliliği önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir Ağır metallerin çevrede birikerek meydana getirdiği bu kirlilik, yeni karşılaşılan bir sorun değildir ve güncelliğini korumaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan ağır metallerin çevrede birikmesi genellikle proses sonucu oluşan atıksuların alıcı ortama herhangi bir arıtıma tabi tutulmadan deşarj edilmesi yoluyla oluşur. Çevreye ve canlılara birçok zararları olan ağır metaller; kağıt, metalurji, gübre, madencilik, fosil yakıt, metal kaplama tesisleri, tekstil pil, seramik ve pestisit gibi kimya endüstrilerinden kaynaklanabilmektedir (Abdolali vd., 2016).

Ağır metallerin insanlar ve suda yaşayan canlılar üzerinde toksik ve kanserojen etkileri bulunmaktadır (Cimino ve Caristi, 1990; Madoni vd., 1996). Bu nedenle son yıllarda sulardaki ağır metal kirliliği önemli bir sorun olarak dikkat çekmektedir. Krom sularda çok rastlanan ağır metallerden biri olup, başlıca metal kesme ve kaplama, boya ve pigment üretimi, deri tabaklama, cevher işleme ve madencilik faaliyetlerinden

kaynaklanmaktadır. Doğal sularda krom; Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki değişik formda bulunmaktadır. Bunlardan Cr(III) daha kararlı olup, daha düşük toksisiteye sahip iken, Cr(VI) sudaki yüksek çözünürlük özelliğinden dolayı daha toksiktir. Cr(VI) formu, yüksek mobilite ve toksisiteye sahip olduğundan, atıksularında Cr(VI) bulunan endüstrilerin, atıksularını alıcı ortama vermeden önce; Cr(VI) derişiminin Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)'te bildirdiği deşarj sınırı olan 0,5 mg/L'ye düşürebilmesi için etkili arıtım yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. Cr(VI) giderimi için kullanılan başlıca yöntemler, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorspsiyon ve ters osmozdur. Kimyasal çöktürmenin sürekli kimyasal gerektirmesi, toksik kimyasal arıtma çamuru oluşturması ve işletme maliyetinin yüksek olması önemli dezavantajlarıdır. İyon değişimi ve ters osmoz yöntemlerinin; yüksek yatırım ve işletme maliyetlerinin yanında proseslerin kontrolü için kalifiye elemana ihtiyaç duyulmasından dolayı kullanımı oldukça sınırlıdır. Düşük maliyetli adsorbanlar kullanılarak sulardan adsorpsiyon yöntemiyle ağır metallerin giderimi hem ekonomik hem de etkili olabilmektedir. Cr(VI) giderimi için; talaş, çam yaprağı, badem kabuğu, kaktüs yaprakları, odun kömürü (Dakiky vd., 2002), Ocimum Americanum L. tohum kabukları (Levankumar vd., 2013), shala ağacı (Baral vd., 2006), atık çay (Malkoç, 2006), tesbih ağacı yaprağı tozu (Venkateswarlu, 2007), prina (Malkoç, 2007), meşe ağacı talaşı (Argun vd., 2007), doğal killer (Aydın ve Deveci, 2009), aktif karbon (Al-Othman vd., 2012), ayçiçeği sapı (Chen vd., 2012), ceviz ağacı talaşı (Çakır vd., 2013), atık çay (Bayrak ve Ustabaş, 2016), fındık kabuğu (Ekinci ve Kurtbaş, 2016) gibi çeşitli adsorbanlar denenmiştir.

Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemiyle endüstriyel atıksularda önemli bir kirletici ve ağır metal olan Cr(VI) iyonunun, adsorban olarak hidroklorik asitle işleme tabi tutulmuş ayçiçeği tablası kullanılarak giderimi ve adsorpsiyon verimi üzerine pH, adsorban dozu, başlangıç derişimi, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisinin incelenmesi, optimum çalışma koşullarının belirlenmesi ve adsorpsiyonun denge izoterm eşitliklerine uygunluğunun belirlenmesi ve adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması amaçlanmıştır. Kolonda Cr(VI) giderimi incelenmiş, elde edilen verilerin Yoon-Nelson ve Thomas modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca Cr(VI) içeren endüstriyel atıksuda adsorbanın Cr(VI) giderim etkinliği araştırılmıştır.

2. AĞIR METALLER

Ağır metaller; yoğunluğu 5 g/cm^3'ten büyük olan metallerdir. Bazı kaynaklarda, yoğunluğu 4,5 g/cm^3'ten büyük olan metaller şeklinde de belirtilmektedir. Ağır metallerin sayısı 60'tan fazladır. Bunların en sık rastlanan ve en çok bilinenleri; Cu, Cd, Cr, Co, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Pb ve Zn elementleridir (Markert, 1993; Kahvecioğlu vd., 2001; Azevedo ve Lea, 2005).

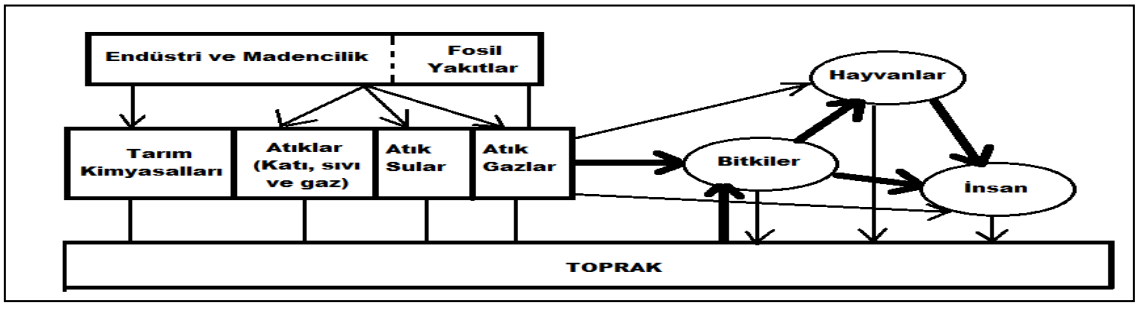
Bazı elementler; vitamin, enzim ve hormonların bileşenlerinde bulunur. İnsan vücudunda emilme, sindirim ve metabolizmada önemli görevler alırlar ve kemik, diş gibi vücut yapılarının tamamlayıcı parçaları olarak bulunurlar (Keskin, 1987). Doğada bulunan bakır, mangan, demir, krom (Cr(III) formu), molibden, nikel ve çinko gibi ağır metaller canlılar için belirli bir derişime kadar gerekliyken; kurşun, kadmiyum, krom (Cr(VI) formu) ve civa gibi ağır metaller, canlılar için mutlak gerekli olmayıp, çok düşük derişimlerde bile toksik etki gösterirler. Canlı organizmalar için belirli bir doza kadar faydalı olan elementlere "iz" veya "eser" elementler denir. Canlı organizmalar tarafından alınan ağır metallerin büyük bir bölümü, biyolojik organizmalarda birikir ve birikim sonucunda canlı bünyesindeki miktarı artarak, etkili dozlara ulaştıklarında, ciddi hastalıklara ve ölümlere neden olabilirler (Şengül, 1993; Demirezen ve Aksoy, 2006; Farooq vd., 2008).

Gelişen teknolojiye paralel olarak artan ağır metal kirliliği, bu yüzyılın en önemli problemlerinden biridir (Park vd., 2006). Ağır metaller, hem çevreye zarar vermektedir hem de canlı organizmalar içinde birikerek insana kadar ulaşmakta ve insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır (Aksu ve Akpınar, 2001). Toprağa veya suya çeşitli yollarla karışan bazı zararlı maddeler, uzaklaştırılabildikleri veya biyolojik olarak parçalanabildikleri halde, ağır metaller uzaklaştırılamazlar. Bundan dolayı, alıcı ortamlara değişik aktiviteler sonucu giren ağır metaller, alıcı ortamda birikerek, kimyasal ve biyolojik süreçlere olumsuz etki yaparlar. Bir metalin toksik etkisi, makromolekül, metabolit ve hücre organelleriyle birlikte biyolojik sistemlerdeki dinamik yaşam proseslerine zarar verme kapasitesine bağlıdır. En tehlikeli yönleri besin ve yem maddelerine geçerek; besin zinciri yoluyla canlılara ulaşmalarıdır (Keskinkan ve Artan, 2007).

Ağır metallerin çoğu, toksik madde sınıfına girer ve ancak canlı bünyesine çok düşük derişimlerde alınırlarsa yaşamı desteklerler. Mangan, krom, kurşun, civa, kadmiyum, kobalt, bakır, nikel ve çinko gibi ağır metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Çok düşük derişimlerde bile genellikle kuvvetli zehir etkisi gösteren ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, tuz, katyon ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de arıtılmış suların sulamada kullanılmasını ve arıtım sonucu oluşan arıtım çamurlarının tarımsal alanlarda gübre olarak kullanılmasını kısıtlayabilirler. Çevre kirlenmesi bakımından eser elemetler veya metaller bol bulunan elementlerden daha tehlikelidir. Bunun yanında eser elementler canlı organizmalarda eser miktarda bulunmalarına karşın çok önemli görevlerde rol alırlar. Bunlardan bazıları enzimlerin bazıları da proteinlerin yapısında yer alırlar. Bir eser elementin, sudaki veya topraktaki formu, onun zehirlilik derecesini belirleyebilir. Bu duruma en iyi örnek kromdur. Bu elementin +6 değerlikle yaptığı bileşikler en zehirli olanlardır. Çinko ve bakır gibi ağır metallerin, en zehirli durumlarının iyon halleri olması ise dikkat çekicidir. Diğer durumlarda bu elementlerin ortamdaki derişimleri zehirlilik derecesini belirler (Dinçtürk, 2007)

2.1. Ağır Metallerin Kaynakları

Şekil 2.1'de ağır metallerin kaynakları ve doğadaki döngüsü görülmektedir. Ağır metaller doğada sabit miktarda değişik mineraller olarak (toprak, kil tabakalarında, maden yataklarında ve kayaçların arasında) bulunurlar. Genellikle bu metaller bulundukları yerde hareketsizdirler; fakat antropojenik faaliyetler sonucu bulundukları yerden çevrenin çeşitli bölgelerine (atmosfer, hidrosfer ve litosfer) ulaşırlar (Anlı ve Alkış, 2011).



Şekil 2.1. Ağır metallerin kaynakları ve çevredeki döngüsü

Ağır metallerin dört temel kaynağı bulunmaktadır. Bunlar;

-Toprak ana materyali,
-Tarımsal aktiviteler (pestisit ve gübreler)
-Fosil yakıt kullanımı
-Endüstriyel aktivitelerdir (Alloway, 1995).

Kayaçlar ve toprak çevrede bulunan ağır metallerin en temel doğal kaynağını oluşturmaktadır. Toprak ana materyali 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; Bradl, 2005).

Tarımsal aktivitelerde kullanılan mineral gübreler, organik gübreler ve pestisitler yapılarında ağır metalleri içermektedirler. Organik gübreler özellikle bakır ve çinko içermekte; pestisitlerin büyük çoğunluğunun etkin maddesinde ise bakır, mangan, kurşun, civa ve çinko metalleri bulunmaktadır. Mineral gübreler ise kadmiyum, krom, kurşun ve çinko gibi metalleri içerebilmektedirler.

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere ağır metaller farklı hammaddelerden son ürüne dönüşürken ve fosil yakıtların kullanımı sonucu, katı sıvı ve gaz atıklar ortaya çıkar. Bu üç tip atık içerisinde de istenmeyen element, bileşik veya safsızlık olarak ağır metal veya ağır metal bileşikleri yer almaktadır (Anlı ve Alkış, 2011). Fosil yakıtlar özellikle kurşun, kadmiyum, krom, çinko, bakır ve mangan gibi ağır metalleri içermektedirler. Dolayısıyla bu yakıtların yakılması 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 ulaşabilmektedirler (Alloway, 1995).

Günümüzde ağır metallerin en önemli kaynağını endüstriyel aktiviteler oluşturmaktadır. Bu aktiviteler sonucunda açığa çıkan atıksular yapılan işin niteliğine bağlı olarak yoğun miktarlarda ağır metal içerebilmektedirler. Özellikle maden ocakları ve işletmelerinden yoğun miktarlarda ağır metal içeren atıksular oluşmaktadır (Bradl, 2005).

Çizelge 2.1'de ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan endüstriyel faaliyetler görülmektedir. Bunların dışında cam üretimi, çimento üretimi, çöp ve çamur yakma tesisleriyle de çevreye ağır metal salınımı yapılmaktadır. Ağır metaller havaya yayıldıklarında, sırasıyla karasal ortama, bitkilere ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Aynı zamanda bu metaller hayvan ve insanlar tarafından havadan aeresol olarak veya toz halinde solunum yoluyla alınırlar (Kahvecioğlu vd., 2001).

Çizelge 2.1. Çeşitli endüstrilerden çevreye yayılan ağır metaller

Endüstri Kolları	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cd**
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	-
Petrokimya	+	+	-	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+

2.2. Ağır Metallerin Su ve Atıksulardan Giderim Yöntemleri

Ağır metal ihtiva eden atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir (Brown vd., 2000). Ağır metal gideriminde birçok etkili ve ekonomik metot kullanılmış ve yeni ayırma yöntemleri geliştirilmiştir (Bailey vd., 1999; Liang vd., 2007). Yöntem seçiminde metalin türü, suda bulunma şekli ve derişimi gibi faktörler önem taşımaktadır. Arıtım; ciddi derecede kirlilik taşıyan endüstriyel atıklar için ana proses ile sağlanmaktadır. Düşük derişimleri uzaklaştırmak için ise; genellikle ana prosesten sonra iyileştirme prosesi kullanılmaktadır. Bu nedenle proses veya proses kombinasyonu ortamda yer alan veya olması istenen metal derişimine bağlı olarak seçilmektedir. Atıksulardan ağır metal giderimi amacı ile kullanılan arıtım teknikleri;

- Çöktürme (hidroksitler veya sülfürler)
- İndirgeme / yükseltgeme
- Katı / sıvı ayırımı (çöktürme veya flotasyon)
- Membran teknolojisi

• İyon değişimi
• Adsorpsiyonu içermektedir (Nabi vd., 2010; Najafi vd., 2011; Huuha vd., 2010, Wase ve Forster, 1997; Abder-Nasser vd., 2001).

Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2'de açıklanmaya çalışılmıştır (İleri, 2000).

Çizelge 2.2. Ağır metal gideriminde kullanılan metal uzaklaştırma yöntemleri ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları

METOT	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Flotasyon	Basit, Ucuz	Yüksek derişimlerde zor ayrılma, etkin değil, aktif çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Pahalı olması, sadece yüksek derişimlerde etkin olması
Kimyasal Yükselt. ve İndirgenme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Reçinelerin iyonlara has olması ve pahalı olması
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi, pahalı olması, atık çamur oluşumu
Ters Osmoz	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç gereksinimi, membran boyutunun büyük ve pahalı olması
Adsorpsiyon	Adsorbanların aktif karbon yerine kulanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

Klasik olarak kullanılan çöktürme, indirgeme/yükseltgeme ve katı/sıvı ayırma gibi yöntemlerin en büyük dezavantajı fazla miktarda toksik çamur oluşturmalarıdır. Ayrıca bu yöntemlerde kimyasal madde ilavesi, pH ayarlaması ve işletme koşullarının sürekli denetim altında tutulma zorunluluğu sistem maliyetlerini artırmaktadır. Bu tekniklerin kullanımı sonucunda su kirliliği sorunu katı atık sorununa dönüşmektedir. Ayrıca oluşan çamurun susuzlaştırılması, taşıma maliyeti, bertaraf gereksinimleri de göz önünde bulundurulması gereken ekstra maliyetlerdir (Wase ve Forster, 1997).

Membran teknolojisi ile kirletici metallerin giderim verimi % 99 seviyelerine ulaşılabilmektedir. 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.

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde kullanılan teknolojilerden birisidir. Adsorban olarak genellikle granül aktif karbon kullanılmasına rağmen çeşitli atık materyallerden üretilen aktif karbonlar ve bunların adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki çalışmalara devam edilmektedir. Bununla birlikte karbon adsorpsiyonu da oldukça pahalı bir arıtım prosesidir. Bu amaçla son zamanlarda bir kez kullanıma sahip olan fakat düşük maliyetli adsorbanlar araştırılmaya başlanmıştır. Bu materyaller hem doğal olarak kullanılmakta, hem de çeşitli aktifleştirme proseslerinden geçirilerek ağır metal giderimindeki adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılmasına çalışılmaktadır (Wase ve Forster, 1997; Rajeshwarisivaraj vd., 2001; Ricordel vd., 2001).

2.3. Krom (Cr) ve Biyolojik Önemi

Krom, atom ağırlığı 51,99 g/mol ve atom numarası 24 olan bir geçiş elementidir. Yoğunluğu 7,2 g/cm³'tür. Gümüş gibi parlak bir metal olan krom mavimsi beyaz renge sahip olup, kolay kırılan sert bir madendir ve havaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliği nedeniyle, paslanma ihtimali yüksek olan madenlerin çoğu ince bir krom tabakası ile kaplanır (kromlama) (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Krom dünyada en çok rastlanan elemetler arasında yedinci sıradadır (McGrath ve Smith, 1990). Yeryüzünde bulunan krom miktarı 100–300 μg/g aralığında değişmektedir. Krom; su, toprak ve hava ekosistemlerinde doğal olarak bulunmaktadır. Topraktaki doğal bulunurluğu 10-50 mg/kg arasındadır. Tatlı sulardaki derişimi genellikle 0,1–117 μg/L arasındayken denizlerdeki derişimi 0,2–50 μg/L arasındadır. Atmosferdeki krom derişimi ise oldukça farklılık göstermekte olup; $5x10^{-6}$–$1,2x10^{-3}$ $\mu g/m^3$ arasındayken, kirli alanlarda 0,015–0,030 $\mu g/m^3$ arasındadır (Nriagu, 1988).

Krom, metalurjide sert, dayanıklı alaşımların imalinde ve kimya sanayinde kullanılır. Kromun; demir, kobalt, nikel, volfram ve molibden ile alaşımları mevcuttur. Kromun; demir ile olan ferro-krom alaşımına "çelik" denir. Uçak sanayi, zırh, çatal, kaşık, bıçak yapımında kullanılan çelik, yükseltgenmeye, korozyona ve birçok kimyasal

maddenin etkisine dayanıklıdır. Yapısında % 10'dan fazla krom bulunan çeliklere "paslanmaz çelik" denir. En çok kullanılan paslanmaz çelikler % 8 nikel ve %18 krom içeren alaşımlardır. Krom, aynı zamanda kaplamacılıkta da kullanılır. Otomobil kapı kolu ve tamponu gibi parçalar kromla kaplıdır. Elektrik dirençleri de krom-nikel çeliklerinden yapılır. Zümrütün yeşil rengi, yakutun kırmızı rengi ve diğer birçok minerallerin renkleri çeşitli kromoksitlerden kaynaklanmaktadır. Bunların dışında krom; boyama, tabak imalatı, alaşım, kimyasal maddelerin yapımı (Palmer ve Wittbrodt, 1991), maden sanayi, tekstil, pigment ve elektrokaplamacılıkta (Vajpayee vd.,1999) geniş kullanım alanına sahiptir.

Türkiye'de; Eskişehir, Bursa, Muğla, Elazığ, Antakya, Erzurum ve Erzincan'da zengin krom yatakları bulunmaktadır.

İnsan vücudundaki krom eksikliği, kurşun toksisitesini artırırken, aşırı miktarda Cr(VI) birikimi çeşitli kanser tiplerinin oluşumuna neden olmaktadır. Kroma düşük seviyede maruz kalan insanlarda, karaciğer ve böbrekte hasar oluşabilmektedir. Kan dolaşımı ve sinir dokularını da tahrip eden krom, sulu ortamlarda birikir. Yüksek derişimlerde krom içeren sularda yaşayan balıkları yemek tehlikeli olabilmektedir (Baran vd., 2006； Kahvecioğlu vd., 2001).

Boya üretimi, elektrokaplama, elektronik cihaz üretimi, deri tabaklama vb. süreçler sonucunda oluşan atıksularda bulunan pek çok ağır metalden biri olan krom, bu sularda genellikle Cr(III) ve Cr(VI) formlarında bulunmaktadır. Bu tip atıksulardaki krom derişimi genellikle 50-100 mg/L aralığında değişmektedir (Mohan vd., 2005). Cr(VI) formunun, yüksek hareketlilik ve zehir etkisine sahip olması nedeniyle, özellikle bu endüstri kollarına ait atıksuların, Cr(VI) derişiminin Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (2004) bildirdiği 0,5 mg/L değerine düşürülebilmesi için etkili giderim yöntemleri uygulanmalıdır. Genellikle kullanılan yöntemler adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve ters osmoz olarak sıralanabilir. Adsorpsiyon; düşük maliyeti, uygulama kolaylığı, rejenerasyonu kolay adsorbanların varlığı ve proses sırasında toksik çamur üretilmemesi gibi nedenlerden dolayı avantaj sağlamaktadır (Mohan vd., 2005; Owlad vd., 2009).

Doğada krom genellikle “kromit” şeklinde bulunur. Deriye temas etmesi halinde; Cr(III) ve Cr(VI) bileşikleri, deride alerjiye sebep olabilir. Solunum yoluyla vücuda alınan krom tozları, bronşit ve faranjite neden olur. Cr(VI)’ya uzun süre maruz kalan işçilerde burun bölmesinin delindiği gözlenmiştir. Almanlar, 1936 yılında krom tozuna maruz kalan işçilerde akciğer kanserinin oluştuğunu saptamışlardır (Boşgelmez vd., 2000). Çizelge 2.3’te kromun maruziyet yolları ve insan üzerindeki olumsuz etkileri görülmektedir.

Çizelge 2.3. Kromun insan üzerindeki etkileri

Metal	**Maruziyet Yolları**	**Kronik Etkiler**
Krom (Cr)	-Soluma, -Yeme veya içme -Krom bileşikleri ile deri teması	- Deri Dökülmeleri - Solunum Sorunları - Bağışıklık Sistemi Zayıflaması - Böbrek ve Karaciğer Sorunları - Akciğer Kanseri

Krom, insan vücudunda insülin hareketini sağlayarak, protein, su ve karbonhidrat metabolizmasını etkiler (Kahvecioğlu vd., 2001). Glikoz ve yağ metabolizmasında ve aminoasitlerin kullanımında görev alan bir element olan krom, insan metabolizmasında şeker hastalığı ve damar sertliği hastalığından korunmak için gereklidir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Yapılan araştırmalar soncunda; kromun diyetlere ilave edilmesiyle arterlerdeki kolesterol birikintilerini yok edebildiği saptanmıştır. İnsan vücudundaki krom eksikliği; kilo kaybı veya fazla kilo alımına, şeker hastalığına ve periferik sinir hastalığına benzer belirtilere yol açmaktadır. Asabiyet hali ve konsantrasyon bozukluğu yaratır. Şeker tolerans bozukluğu ve damar sertliği riskinde artış görülmektedir. Krom mineralinin fazla alımında ise; krom zehirlenmesine neden olacağından, kromun bilinçli bir şekilde alınması gereklidir. Özellikle şeker hastalarının doktor tavsiyesi olmadan krom desteği (krom hapı, krom kapsülü) almaları çok sakıncalıdır.

Kandaki şekerin hücrelere geçişini sağlayan ve kemiklere faydası olan krom; yumurta sarısı, peynir, üzüm suyu, yer fıstığı, maya ve istiridyede bulunur. Bunların dışında; tavuk, et, buğday, pirinç, yulaf ve patates de krom minerali bakımından zengindir.

Kromun bitki metabolizmasında etkin rolü olduğuna dair yeterli bir kanıt bulunmamaktadır. Ancak; kromun düşük derişimlerde bitkiye pozitif etkisinin olduğu düşünülmektedir. Krom toksisitesi, bitkilerde kök yaralanmalarına, genç yapraklarda ise klorozise yol açar (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001).

Özet olarak, canlı metabolizması için düşük miktarlarda faydalı olan krom, daha çok Cr(III) formunda bulunur. Endüstriyel faaliyetlerde ise Cr(VI) bileşikleri aktif olarak kullanılır.

2.4. Atıksulardaki Krom ile ilgili Yasal Düzenlemeler

Kromun insan ve çevre sağlığına olan zararlı etkilerinden dolayı; endüstriyel kuruluşlardan alıcı ortama verilen atıksuyun krom içeriği, ülkemizde ve dünyada getirilen çeşitli yasal düzenlemeler ile sınırlandırılmıştır.

Kaliforniya EPA'daki (Enviromental Protection Agency) Çevre Sağlığı Tehlike Değerlendirme Dairesi, toplam kromun % 7'sini altı değerli kromun oluşturduğu varsayımını kullanarak, içme sularındaki krom derişiminin 2,5 μg/L olması gerektiği yönünde bir halk sağlığı hedefi belirlemiştir (Chwastowska vd., 2005). EPA maksimum kirletici düzey sınırı olarak atıksulardaki Cr(VI) derişimini 0,1 mg/L olarak sınırlamaktadır (Deng ve Bai, 2004; Karthiyekan vd., 2005; Narin vd., 2006). Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi nedeniyle çevresel yönetmelikler genellikle sudaki Cr(VI) derişimini ve toplam krom değerlerini sınırlamaktadır. Avrupa Birliği Çevre Yönetmelikleri kromun öncelikli ve tehlikeli bir kirletici olduğunu vurgulamaktadır. İtalyan yönetmelikleri atıksularda bulunan Cr(VI) için maksimum değeri 200 μg/L ve toplam krom için 2 mg/L olarak saptamıştır. Ayrıca yer altı suyundaki maksimum değerini 5 μg/L olarak sınırlamıştır (DiNatale vd., 2006). İngiltere'de izin verilen krom miktarı yüzey sularında 15 μg/L ile sınırlanmıştır ve AB ülkelerinde izin verilen azami derişim içme suyunda 50 μg/L değerindedir. Brezilya yasalarında ise atıksudaki Cr(VI) düzeyi 0,1 mg/L olarak kontrol edilmektedir (Ruotolo ve Gubulin, 2004). WHO (Dünya Sağlık Örgütü), içme suyundaki Cr(VI) miktarını 50 μg/L olarak sınırlamaktadır (Narin vd., 2006). Ancak genel olarak Cr(VI)'nın atıksular için maksimum derişim limiti 0,1 mg/L olarak sınırlandırılmıştır (Verma vd., 2005; Dubey ve Gopal., 2007). İçme suları için ise limit 0,05 mg/L'dir (Raji

ve Anirudhan, 1998; Baran vd., 2006; Dubey ve Gopal., 2007; Malkoç ve Nuhoglu, 2006). Motomizu vd., (2003) yağmur suyunda ortalama toplam krom miktarının 0,2-1 µg/L olduğunu belirtmiştir. Yüzey sularının doğal krom içeriği yaklaşık 0,5-2 µg/L, erimiş krom içeriği ise 0,02-0,3 µg/L civarındadır. Genel olarak yer altı sularındaki krom derişimi düşüktür (<1 µg/L) (Fawell vd., 2004).

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine (2004) göre; Cr(VI)'nin alıcı ortama deşarj sınır değeri 0,5 mg/L'nin altında olmalıdır (Çizelge 2.4) ve atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen toplam krom miktarı 5 mg/L'dir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.4. Karışık endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj standartları

Parametre	**Birim**	**Kompozit numune 2 saatlik**	**Kompozit numune 24 saatlik**
Kimyasal oksijen ihtiyacı (koi)	(mg/L)	400	300
Askıda katı madde (akm)	(mg/L)	200	100
Yağ ve gres	(mg/L)	20	10
Toplam fosfor	(mg/L)	2	1
Toplam krom	(mg/L)	2	1
Krom (Cr(VI))	(mg/L)	0,5	0,5

Çizelge 2.5. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları

Parametre	Kanalızasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalızasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Sıcaklık (˚C)	40	40
pH	6,5-10,0	6,0-10,0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ($BOİ_5$) (mg/L)	-	400
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5

3. ADSORPSİYON

Katı maddelerin, kimyasal veya elektriksel özelliklerine göre sıvı veya gaz fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait atom, molekül veya iyonları yüzeylerine çekerek bir ya da birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında, katı tarafından tutulan maddeye adsorplanan, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorban denir. Tutunan taneciklerin katı yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denir (Pattersen ve Murray, 1970; Smith, 1981).

Herhangi bir katı örgüsü içerisindeki atomlar, iyonlar ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri etraflarını sarmış olan diğer kuvvetler tarafından dengelenmişlerdir. Ancak katı yüzeyindeki iyonlar, atomlar ve moleküller dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedirler. Çözeltide çözünmüş olan maddeler, katı yüzeyindeki bu dengelenmemiş kuvvetler tarafından katı yüzeyine doğru çekilerek kuvvetlerin dengelenmesi sağlanmaktadır. Böylece çözeltide çözünmüş olan maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmektedir (Noll vd., 1992). Çözünmüş maddenin katı yüzey üzerinde adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek ilgisinden ileri gelmektedir. Bu ilgi kimyasal, fiziksel ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Çözünen madde ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin tipine bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır (Akkaya, 2005).

Adsorpsiyon olayı adsorban üzerindeki aktif merkezlerde gerçekleşir. Aktif merkezler, adsorbanın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin tamamen doyurulmaması sonucu oluşurlar. Bununla beraber, adsorban üzerine adsorplanmış bir madde, kendisinden daha fazla şiddetle adsorplanan başka bir madde ile yer değiştirir. Bu yer değiştirme olayında ilk önce adsorplanmış olan madde katı tarafından desorplanır (veya serbest bırakılır). Bu durum daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder ve süreç bir anlamda fizikseldir.

Çözünmüş halde bulunan bir bileşiğin adsorban tarafından adsorpsiyonu üç adımda gerçekleşir. Bu adımlar;

a) Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller, adsorban parçacıklarının içine girerek yüzey filmi oluştururlar.
b) Gözenek difüzyonu: Çözünen moleküllerin adsorban gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğru göçünü içerir.
c) Adsorban yüzeylerine çözünen moleküllerin tutunması: Çözünen moleküller, adsorban gözeneklerindeki aktif merkezlere bağlanır (Mısırlıoğlu ve Kayacan, 2007).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan madde ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tip adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

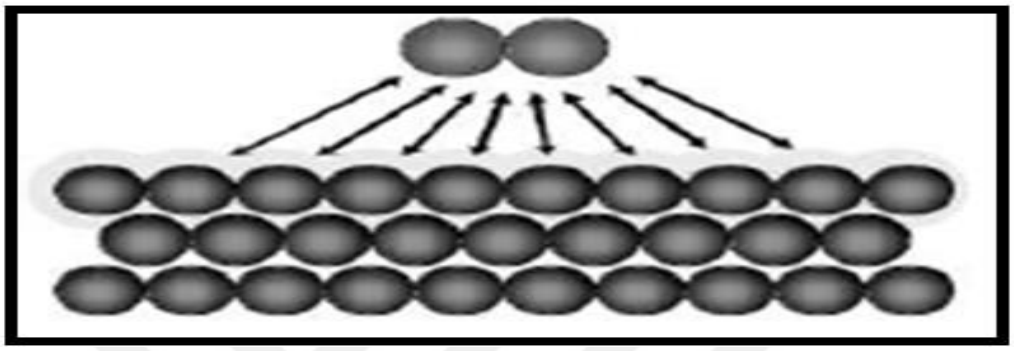
- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Değişim adsorpsiyonu (İyon değişimi gibi)

Değişim adsorpsiyonuna elektriksel çekim kuvvetleri yol açar ve iyon değişimi olayı buna örnek verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda ise madde ve adsorban arasında kimyasal bağlar meydana gelir. Bir madde adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlanmışsa böyle bir adsorbanın rejenere edilmesi oldukça güçtür (Özkan, 2003).

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesinde; yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri etkiliyse, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır; yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorblanan, adsorbanın yüzeyinde birikerek; gevşek bir tabaka meydana getirir. Adsorplanan iyonlar, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu mümkündür. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaz.

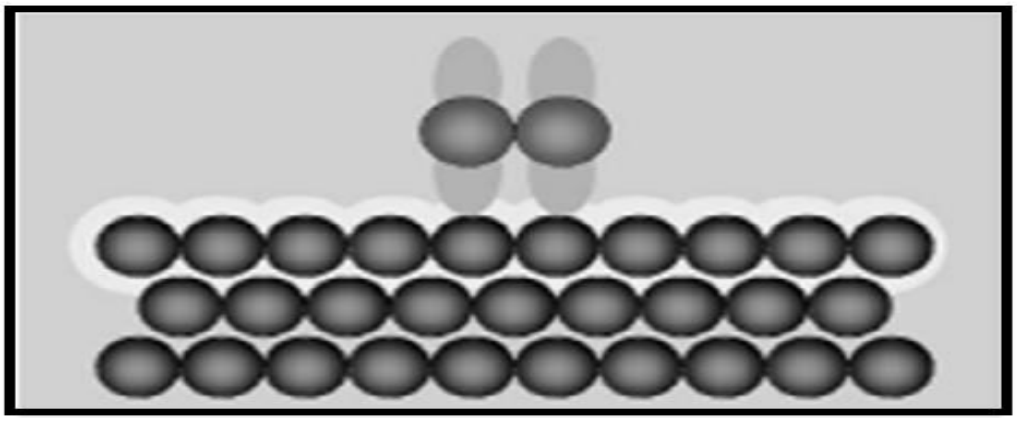
Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı genellikle düşüktür (<10 kcal/mol) ve adsorplanan miktar sıcaklığın artmasıyla azalır. Fiziksel adsorpsiyon önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) temelini teşkil etmektedir. Fiziksel adsorpsiyon Şekil 3.1'de temsili olarak gösterilmiştir.



Sekil 3.1. Fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma-Van der Waals etkileşimleri)

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyinde bulunan atomlara kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorblanan için farklıdır. Bununla birlikte oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon "aktif adsorpsiyon" olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu gerçekleştiği için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun egzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak adsorplanan miktar sıcaklık yükseltilmesi ile azalma veya artış gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek adsorpsiyon ısısı gerektirir (>10 kcal/mol) ve termodinamik anlamda tersinmezdir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Kimyasal adsorpsiyon olayı Şekil 3.2'de temsili olarak gösterilmiştir.



Sekil 3.2. Kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (kuvvetli, kısa sıralı bağlanma-kimyasal bağlar)

3.1.3. Değişim (exchange) adsorpsiyonu

Adsorblanan ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim nedeniyle oluşmaktadır. Başka bir ifadeyle; adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Pozitif yüklü adsorblanan iyonları ile negatif yüklü adsorban parçacıkları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltarak, adsorpsiyonun verimliliğini artırır (iyon değişimi). İyon değişiminde, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bundan dolayı, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Burada adsorpsiyonu üç tür olarak ayırmamıza karşın, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Genelde bir adsorpsiyon işleminde birden fazla adsorpsiyon çeşidinin yer aldığını görebiliriz.

3.1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

1) Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve adsorblanan arasındaki bağlantıyı Van der Waals kuvvetleri sağlar. Adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyinde birikerek, gevşek bir tabaka oluşturur. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorblanan ve adsorban arasında kimyasal bağlanma meydana gelir. Genellikle adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.

2) Fiziksel adsorpsiyon prosesinde açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol arasındadır. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, fakat elektrostatik kuvvetler etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda ise açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol arasında değişir. Bununla birlikte kimyasal adsorpsiyonda oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir.

3) Fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon yanlızca tek tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorban yüzeyinin tamamı, monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur.

4) Kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu meydana geldiği için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon ise genellikle tersinirdir ve proses şartlarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparabilmek için çok büyük enerji gerekir ve adsorbanın deformasyonu ile sonuçlanabilir (Pattersen ve Murray 1970).

5) Fiziksel adsorpsiyonun hızı sıcaklık artışıyla, hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı genellikle sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır.

6) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızı ise aktivasyon enerjisine bağlıdır.

Çizelge 3.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	**Kimyasal Adsorpsiyon**	**Fiziksel adsorpsiyon**
Etkileşim	Kimyasal Bağ	London ve dipol-dipol etkileşim
Adsorban	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Hızlı ve yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyon kontrolü
Olay Enerjisi	Egzotermik veya endotermik	Daima egzotermik

7) Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorban adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise; ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir (Smith, 1981). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

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

Adsorpsiyon miktarı, katı adsorbanın birim 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 alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktar da artacaktır (Şencan, 2001; Karaer, 2010).

3.2.1. Adsorbanın tanecik boyutu

Adsorpsiyon olayındaki temel mantığın adsorplanan molekülleri, adsorban üzerine almak olduğu daha önce belrtilmişti. Bu olayda adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artmasıyla adsorplanan moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şansları artacak, yani adsorpsiyon verimi artacaktır (Mısırlıoğlu ve Kayacan, 2007).

Bir adsorban taneciğinin büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki adsorban parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon verimi belli bir doz aralığındaki adsorban miktarı ile başlangıçta yaklaşık doğrusal olarak değişmektedir. Belirli bir miktardan sonra çözelti fazında kalan adsorplanan derişiminde büyük değişimler göstermezler. Çözelti fazında kalan adsorplanan derişimindeki büyük değişim, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların

adsorpsiyon hızı, granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994).

3.2.2. Çözünürlük

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü ve çözünen arasındaki bağ ne kadar kuvvetli olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorplanan maddeyi çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir (Mısırlıoğlu ve Kayacan, 2007).

3.2.3. Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Adsorpsiyon ortamının pH değeri, çözünmüş moleküllerin iyonlaşma derecelerini ve iyon yüklerini etkilediğinden adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetlerinin değişmesine neden olur. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, çözeltinin pH değeri diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkilemektedir. Genellikle pH azaldıkça sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir (Treybal, 1980).

3.2.4. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon işlemi, katı yüzeyinde yeni bağ oluşumu söz konusu olduğundan genellikle egzotermiktir ve sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ve kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı düzeyinde olduğu bilinmektedir (Treybal, 1980).

3.2.5. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon sisteminin karıştırma hızına bağlı olarak; adsorpsiyon hızı ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Karıştırma hızının düşük olduğu durumlarda tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı daha fazla olacak ve film

difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemdeki karışım yeterli olursa, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan, 2001).

3.2.6. Temas süresi

Adsorban etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorban ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbana ve adsorplanana ait optimum temas süresinin bulunması, endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir.

3.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorban miktarı ve adsorplanan derişimi yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir.

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim “C” ile, adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı “q” arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır. Birim adsorplayıcı başına adsorplanan metal iyonu miktarı “q” nun hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$q_d\ (mg/g) = \frac{(C_0 - C_d)x\ V}{m} \qquad (3.1)$$

C_o : Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)

C_d : Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

V : Çalışmada kullanılan hacim (L)

m : Adsorban madde miktarı (g)

Adsorpsiyon çalışmalarında en sık kullanılan izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer-Emmett-Teller), Redlich-Peterson ve Temkin izotermleri olarak sıralanabilmektedir (Keller ve Staudt, 2005; Sciban vd., 2007).

3.3.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli 1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiş bir model olup, yüzey bilimi ve katalizi hakkındaki en eski kavramlardan biridir.

Adsorpsiyonda en temel kabul, katı yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin (X), çözeltide çözünen madde (A) tarafından doldurulmasını içermektedir. Stokiometrik olarak bu durum Eşitlik 3.2 ile ifade edilmektedir (Stumm, 1992).

$$A + X \Leftrightarrow AX \tag{3.2}$$

Burada;

A : çözeltideki çözünen madde
X : adsorbanın adsorpsiyon bölgeleri
AX : adsorpsiyon bölgelerine bağlanmış olan çözünen madde

Tepkimeye ait denge sabiti Eşitlik 3.3'te verilmiştir;

$$K_{ads} = \frac{[AX]}{[A][X]} \tag{3.3}$$

$$[AX] = K_{ads}.\,[A].\,[X] \tag{3.4}$$

Adsorban yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin maksimum derişimi X_T olarak alındığında (Stumm, 1992);

$$X_T = [X] + [AX] \tag{3.5}$$

$$[X] = X_T - [AX] \tag{3.6}$$

bulunmaktadır. Eşitlik 3.6, Eşitlik 3.4'te yerine koyulduğunda;

$$[AX] = K_{ads}.\,[A].\,(X_T-[AX]) \tag{3.7}$$

$$[AX]= \frac{X_T K_{ads}[A]}{1+K_{ads}[A]} \tag{3.8}$$

eşitliği oluşmaktadır. q_d: [AX]/adsorban kütlesi ve q_{max}: X_T/adsorban kütlesi olarak alındığında Langmuir modeline ait eşitliğe ulaşılmaktadır (Stumm, 1992);

$$q_d = \frac{q_{max} b C_d}{1+bC_d} \tag{3.9}$$

q_d : Dengede birim adsorban kütlesinde adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (Langmuir sabitini),

q_{max} : Adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli bulunmaktadır (Aoyama vd., 2000);

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_d}{q_{max}} \tag{3.10}$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}C_d} \tag{3.11}$$

q_{max} ve b değerleri, C_d'ye karşı C_d/q_d grafiğinin veya $1/C_d$'ye karşı $1/q_d$ grafiğinin eğim ve kaymasından elde edilmektedir.

Langmuir izoterminin esas karakteristiği R_L ($R_L = 1 / (1 + bC_0)$) boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir. R_L değerinin 1'den büyük olması durumunda adsorpsiyon işlemi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Annadurai vd., 2008).

Langmuir modeli, tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model olarak tanımlanmakta ve aşağıdaki varsayımları içermektedir;

a) Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesini göstermektedir ve yüzey homojen enerjiye sahiptir.
b) Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcut değildir. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
c) Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
d) Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşmaktadır ve maksimum adsorpsiyon; adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
e) Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Noll vd., 1992).

3.3.2. Freundlich izoterm modeli

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli (Freundlich, 1906) tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (q_d) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder. Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi (Eşitlik 3.12) kullanılır.

$$q_d = K_f C_d^{1/n} \quad (3.12)$$

Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorplanan maddeye bağlı olarak değişim göstermektedir. Freundlich izoterminin karakteristiği olan 1/n terimi sistemin enerji heterojenliğine ve adsorblanan molekülün boyutuna bağlıdır ve heterojenlik faktörü olarak adlandırılmaktadır. K_f ise adsorbanın adsorpsiyon kapasitesiyle ilgilidir.

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi 1/n ve kayması $\ln K_f$ olan bir doğru denklemi ile ifade edilmektedir (Noll vd., 1992) ;

$$\ln q_d = \ln K_f + (1/n) \ln C_d \quad (3.13)$$

K_f ve n değerleri, $\ln C_d$'ye karşı çizilen $\ln q_d$ grafiğinin eğim ve kaymasından saptanabilmektedir. 1/n değerinin 0-1 arasında yer alması adsorpsiyon olayının istemli olduğunu işaret eder. Ayrıca, bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenliğinin artması anlamına gelmektedir. Ayrıca 1/n değerinin 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uyumlu olduğunu gösterir (Honga vd., 2009).

3.3.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) izoterm modeli

Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi amacı ile genişletilmiş halidir. Bu modelin matematiksel eşitliği (Kumbur vd., 2005);

$$q_d = \frac{K_B C_d q_{max}}{(C_{Bs} - C_d)\left[1 + (K_B - 1)\left(\frac{C_d}{C_{Bs}}\right)\right]} \quad (3.14)$$

şeklindedir. Bu eşitlik doğrusal olarak ifade edildiğinde;

$$\frac{C_d}{(C_{Bs} - C_d) q_d} = \frac{1}{K_B q_{max}} + \left(\frac{K_B - 1}{K_B q_{max}}\right) \cdot \left(\frac{C_d}{C_{Bs}}\right) \quad (3.15)$$

şekline dönüşmektedir. Burada;

K_B : BET izoterm sabiti,

C_{Bs} : Bütün tabakalar doyduğunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

BET kuramı, ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarların aynı olduğunu kabul etmektedir. Ayrıca bu kuram, ilk tabaka dolmadan ikinci tabakada da adsorplama olabileceğini ifade etmektedir. Her bir tabaka için moleküllerin kendi arasında hiçbir etkileşme olmadığı da bu kuramın varsayımlarındandır.

3.3.4. Redlich-Peterson izoterm modeli

Redlich-Peterson izoterm modeli, 1959 yılında Redlich ve Peterson tarafından geliştirilmiş olup üç parametreli bir eşitlik ile ifade edilmektedir. Bu eşitlik geniş derişim aralıklarında adsorpsiyon dengesini ifade etmede kullanılmaktadır (Aksu ve İşoğlu, 2005).

$$q_d = \frac{K_{RP}.C_d}{\left(1 + a_{RP}C_d{}^{\beta}\right)} \qquad (3.16)$$

Burada; K_{RP} (L/g) ve a_{RP} (L/mg) Redlich-Peterson İzoterm sabitleri ve β, 0 ile 1 arasında değer alan üs olarak tanımlanmaktadır. Bu eşitlik yüksek adsorplanan derişimlerinde Freundlich izotermine, β=1 olması durumunda ise Langmuir izotermine yaklaşmaktadır (Aksu ve İşoğlu, 2005). Eşitlik 3.16 doğrusal hale getirildiğinde (Ho, 2003);

$$\ln[K_{RP.}C_d/q_d\text{-}1] = \ln a_{RP} + \beta \ln C_d \qquad (3.17)$$

Eşitlik 3.17 elde edilmektedir. $\ln[K_{RP}C_d/q_d\text{-}1]$, $\ln C_d$'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi β ve kayması a_{RP} olan bir doğru elde edilmektedir (Ho, 2003).

3.3.5. Temkin izoterm modeli

Bu model adsorpsiyon ısısındaki düşüşün Freundlich izotermindeki gibi logaritmik olmadığını, lineer olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir (Unuabonah vd., 2007). Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$q_d = \frac{RT}{b_T} \ln\left(A_T C_d\right) \tag{3.18}$$

Burada; b_T ve A_T Temkin izoterm sabitlerini, R: evrensel gaz sabitini (8,314 J/molK), C_d: dengede çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimini (mg/L), T: sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

3.4. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon hız-belirleme basamağının belirlenmesi adsorpsiyon işleminde en önemli etkendir. Katı-sıvı adsorpsiyon işlemi için, çözünen transferi genellikle ya sınır tabaka difüzyonu ya da parçacık içi difüzyon veya her ikisi ile karakterize edilmektedir. Çözeltiden adsorpsiyonla adsorplananın uzaklaştırılma mekanizmasının aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleştiği kabul edilmektedir (Mathews ve Weber, 1976):

1. İlk basamak sıvı fazda bulunan çözünenin, taneciği çevreleyen sıvı film tabakasının sınırına doğru taşınımını içermektedir (bulk solution transport). Adsorpsiyon düzeğinde genellikle karıştırma olduğu için bu basamak ihmal edilmektedir.
2. İkinci basamak çözünenin sıvı filminden katı yüzeyine difüzyonunu içermektedir (film mass transfer / boundary layer diffusion).
3. Üçüncü basamakta çözünenin, tanecik içerisine difüzyonu gerçekleşmektedir (intraparticle diffusion).
4. Son basamakta ise çözünenin, gözenek içindeki aktif merkezlere adsorpsiyonu meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon üzerinde etkin olan mekanizmayı araştırmak ve sınır tabaka difüzyonu, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı

basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılabilmektedir.

3.4.1. Sınır tabaka difüzyon modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli t=0 anında yüzeydeki madde derişiminin (C_x) ve tanecik içi difüzyonun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanmaktadır. Madde derişiminin zamana bağlı değişimi sıvı-katı aktarım katsayısı olan β_L'ye aşağıdaki eşitlikle bağlıdır (Kara vd., 2003; Choy vd., 2004).

$$dC_t/dt = -\beta_L S (C_t-C_x) \quad (3.19)$$

Burada; C_x tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanıdır. C_t herhangi bir t anında çözeltideki madde derişimini ifade etmektedir ve t=0 anında $C=C_o$'dır. Bu kabuller ile Eşitlik 3.19 sadeleştirildiğinde (Kara vd., 2003; Choy vd., 2004);

$$\left[\frac{d(C_t/C_0)}{dt}\right]_{t=0} = -\beta_L S \quad (3.20)$$

Burada; β_L (cm/dk) sıvı film kütle aktarım katsayısını göstermektedir. Adsorpsiyonun başlangıcında yani t=0 anında = C_0'dır ve sıvı film kütle aktarım katsayısı, zamana karşı çizilen C_t/C_0 eğrisinin başlangıç eğiminden C_t hesaplanmaktadır. Sıvı film kütle aktarım katsayısının (β_L) yüksek olması, sıvı film kütle aktarım direncinin düşük olduğunu göstermektedir (Kara vd., 2003; Choy vd., 2004).

Sıvı film kütle aktarım katsayısını saptamak amacı ile spesifik yüzey alanı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır (Ho vd., 2002; Özer vd., 2004);

$$S = \frac{q_{max} N A}{M} \quad (3.21)$$

S : Spesifik yüzey alanı (m^2/g)

q_{max} : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

N : Avogadro sayısı ($6{,}02 \times 10^{23}$ (1/mol))

A : İyonun kesit alanı (m^2)

M : Molekül ağırlığı (g/mol)

Krom için atom yarıçapı $1{,}25 \times 10^{-10}$ m olup, metal iyonu kesit alanı $4{,}91 \times 10^{-20}$ m^2 ve molekül ağırlığı 51,996 g/mol'dür (Petrucci ve Harwood, 1995).

3.4.2. Tanecik içi difüzyon modeli

Birçok durumda tanecik içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olması mümkündür. Bu durum, Weber ve Morris tarafından tanımlanan eşitlik kullanılarak saptanabilmektedir (Keskinkan vd., 2003; Kadirvelu vd., 2005; Mall vd., 2005).

$$q_t = k_p t^{1/2} \tag{3.22}$$

q_t : t (dk) anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_p :Tanecik içi difüzyon katsayısıdır ($mg/g.dk^{0,5}$)

Tanecik içi difüzyon katsayılarının saptanması amacı ile farklı başlangıç madde derişimleri veya farklı adsorban dozları ile çalışılarak $t^{1/2}$'ye karşılık q_t grafikleri çizilmektedir.

Tanecik içi difüzyon modeli eğrisinin orijinden geçmesi, sınır tabaka (boundary layer) etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir. Bu durumda sıvı film kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu ortaya çıkmaktadır (Bhattacharyya ve Sharma, 2005).

3.4.3. Yalancı-birinci mertebe kinetik model

Lagergren (1898), oksalik asit ve malonik asidin kömür üzerindeki sıvı-katı faz adsorpsiyon işleminin kinetiğini tanımlamak için yalancı birinci mertebe hız denklemini ortaya koymuştur. Bu modelin adsorpsiyon kapasitesine dayalı olan adsorpsiyon hızına ait en eski model olduğu söylenebilir. Çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için sıklıkla kullanılan bu model aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Bhattacharyya ve Sharma, 2005; Mohan vd., 2006);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_d - q_t) \tag{3.23}$$

Formülün t=0 anında q_t=0 ve t=t anında q_t=q_t sınır şartlarına göre integrali alındığında;

$$\int_{q=0}^{q=qt} \frac{dq}{qd-qt} = \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \tag{3.24}$$

$$\log (q_d - q_t) = \log q_d - \frac{k_1 t}{2{,}303} \tag{3.25}$$

eşitliğine dönüşmektedir. Burada; k_1 birinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabitini göstermekte ve t'ye karşı log (q_d - q_t) grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır.

Adsorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik ifadeleri çözelti derişimine dayananlardan ayırmak için, Lagergren'in birinci mertebe hız denklemi yalancı birinci mertebe olarak adlandırılmaktadır (Ho ve Mckay, 1998a). Birçok durumda yalancı birinci mertebe kinetik model, temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayıp, genelde adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki bir süre için uygundur. Model son zamanlarda, değişik alanlardaki atıksudaki kirleticilerin adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Hameed ve El-Khaiary, 2008; Tan vd., 2008).

3.4.4. Yalancı ikinci mertebe kinetik model

Ho, turba kömürünün katyon-değişim kapasitesini belirlemek için çift değerli metal iyonlarının kimyasal bağlanmasını içeren, çift değerli metal iyonlarının turba kömürü üzerindeki adsorpsiyonunun kinetik prosesini tanımlamıştır (Ho ve McKay, 1998b). Buna göre Cu^{2+} iyonlarının turba kömürü üzerindeki adsorpsiyonu aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar ile gösterilebilmektedir.

$$2P^- + Cu^{2+} \leftrightarrow CuP_2 \quad (3.26)$$

$$2HP + Cu^{2+} \leftrightarrow CuP_2 + 2H^+ \quad (3.27)$$

Burada P^- ve HP turba kömürü üzerindeki aktif bölgelerdir (Aldehitler, ketonlar, asitler gibi kömür üzerindeki polar fonksiyonel grupları içeren).

Yukarıdaki iki denklem için ortak varsayımlar; adsorpsiyonun ikinci mertebe olabilmesi ve turba kömürü ve çift değerli metal iyonları arasındaki elektron paylaşımı ve değişiminden kaynaklanan kuvvetleri içeren kimyasal adsorpsiyonun (kemisorpsiyon) hız sınırlayıcı basamak olabileceğidir. Ek olarak adsorpsiyon Langmuir eşitliğine uymaktadır.

Bu modele ait eşitlikler aşağıda verilmiştir. Modele göre itici güç (q_d-q_t) mevcut aktif merkezlerle orantılıdır **(**Namasivayam ve Sangeetha, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (3.28)$$

Eşitlik 3.28'nin t=0 anında q_t=0 ve t=t anında q_t=q_t sınır şartlarına göre integrali alındığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq}{(q_d - q_t)^2} = \int_{t=0}^{t=t} k_2 dt \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{(q_d - q_t)} = \frac{1}{q_d} + k_2 t \tag{3.30}$$

şekline dönüşmektedir. Bu da lineer forma dönüştürüldüğünde,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} t \tag{3.31}$$

elde edilir. Burada $k_2 q_d^2$ başlangıçtaki adsorpsiyon hızını gösterir.

Adsorpsiyon kapasitesine dayanan kinetik ifadeleri çözelti derişimine dayananlardan ayırmak için, Ho'nun ikinci mertebe hız denklemi yalancı ikinci mertebe olarak adlandırılmaktadır (Ho, 2006). Bu denklem sulu çözeltilerden metal iyonlarının, boyaların ve yağların adsorpsiyonunda başarıyla uygulanmaktadır (Yan ve Viraraghavan, 2003).

Yalancı-ikinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabiti (k_2); t'ye karşı t/q_t grafiğinin kaymasından hesaplanmaktadır.

Farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalar sonucunda bulunan hız sabiti (k) değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminden Aktivasyon enerjisi (E_a) saptanabilmektedir (Tewari vd., 2005). Arhenius denklemi;

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \tag{3.32}$$

Burada; k_0 = sıcaklığa bağlı faktörü (g/mg.dak), E_a= aktivasyon enerjisini (J/mol), R= Evrensel gaz sabitini (8,314 J/mol K) ve T= Sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Eşitlik 3.32 lineerleştirildiğinde;

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E_a}{RT} \tag{3.33}$$

Farklı sıcaklıklar için saptanan k değerleri kullanılarak 1/T'ye karşı lnk grafiği çizildiğinde E_a değeri eğimden saptanabilmektedir. E_a, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli minimum enerji ihtiyacını göstermektedir. Aktivasyon enerjisi adsorpsiyon türü hakkında fikir verebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tür adsorpsiyon meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda yeralan bağlar zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/mol'ün (4,2 kJ/mol) üzerine çıkmamaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik olup bağlar fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi kimyasal tepkimelerin ısısı ile aynı öneme sahiptir ve 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır (Özer vd., 2004).

3.5. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0) ve standart entropi değişimi (ΔS^0), adsorpsiyon prosesinin fizibilitesini ve karakterini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler olan; ΔH^0, ΔG^0 ve ΔS^0 aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır (Tewari vd., 2005; Yavuz vd., 2003; Ozcan vd., 2006).

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için, Eşitlik 3.34'deki ΔH^0 değerinin negatif (egzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kadbaşlı, 1996).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \qquad (3.34)$$

ΔG^0 : Standart serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0 : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0 : Standart entropi değişimi (kJ/mol K)
T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R : Gaz sabiti (8,314 J /mol K)

Belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinin Standart Gibss serbest enerjisini bulmak için;

$$K_d = \frac{q_d}{C_d} \quad (3.35)$$

Eşitlik 3.35 kullanılarak denge sabiti (K_d) hesaplanır.

Yukarıdaki eşitlikte hesaplanan K_d; Eşitlik 3.36'da yerine konularak adsorpsiyonun Standart Gibss serbest enerjisi bulunur (Dakiky vd., 2002).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (3.36)$$

Eşitlik 3.36, Eşitlik 3.34 ile birleştirilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

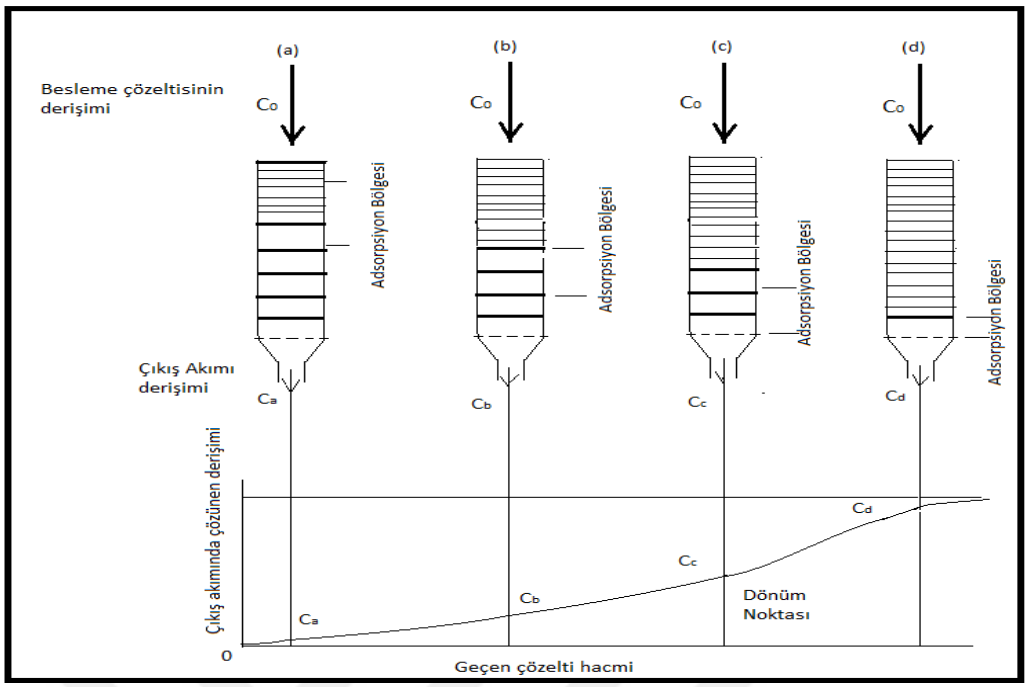
$$\ln K_d = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (3.37)$$

Eşitlik 3.37 kullanılarak $\ln K_d$ değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0'ı ve kesim noktası da ΔS^0'ı verecektir (Nollet vd., 2003).

ΔH^0'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔG^0'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir ifadeyle adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0'ın pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir. ΔH^0'ın büyüklüğü adsorpsiyonun tipini yani fiziksel ya da kimyasal olacağını belirlemektedir. Eğer adsorpsiyon ısısı 2,1 ve 20,9 kJ/mol aralığında ise fiziksel; 20,9 ve 418,4 kJ/mol aralığında ise kimyasal bir proses meydana gelecektir (Deng vd., 2007).

3.6. Sabit Yataklı Kolonlarda Adsorpsiyon

Şekil 3.3'te sabit yataklı bir adsorpsiyon kolonunda, giren çözelti hacmine karşı çıkış akımındaki çözünen derişiminin değişimi görülmektedir.



Şekil 3.3. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonu için giren çözelti hacmine karşı çıkış akımındaki çözünen derişiminin değişimi (Treybal 1980)

Bu şekilde; C_0 besleme çözetisinin derişimini göstermektedir ve Şekil 3.3a'ya göre kolon çıkışında çözünenin sıvı içindeki başlangıç derişimi C_a'dır. Başlangıçta adsorban yatağı temiz olduğu için; bu yataktan geçen çözelti içerisindeki çözünen yatağın üst kısmındaki adsorbanlar tarafından hızlı bir şekilde tutulur. Adsorpsiyon bölgesi aşağı yönde kaydıkça, çıkış akımındaki çözünen derişimi de artarak C_b değerini ulaşır (Şekil 3.3b). Şekil 3.3c'de görülen duruma gelinceye kadar kolondan çözelti geçtiğinde adsorpsiyon bölgesinin alt kısmı yatağın alt sınırına ulaşır ve çıkış akımındaki çözünen derişimi ilk kez önemli ölçüde artarak "salıverme noktasında" C_c değerine ulaşır. Bu noktadan sonra, çözelti geçmeye devam ettikçe çıkış akımındaki derişim hızla artarak C_d durumuna geldiğinde kolon, mevcut çözüneni adsorplama açısından doygunluk değerine ulaşmış sayılabilir (Şekil 3.3d). Böylece doygun bölgenin alt sınırı kolonun dibine erişmiştir. Çıkış akımında istenen standart aşıldığında adsorbanın rejenere edilmesi veya değiştirilmesi gerekecektir.

Sabit yataklı bir kolonda gerçekleştirilen adsorpsiyon için verim, salıverme eğrisi (breakthrough eğrisi) ile belirlenir. Salıverme eğrisi çözeltiden adsorplanan maddenin davranışını gösterir ve çoğunlukla bu maddenin derişimi (C_{ad} = başlangıç derişimi (C_0) – çıkış derişimi (C_d)); veya çıkış akımındaki derişimin giriş derişimine oranı (C_d/C_0);

zamanın veya kolondan çıkan çözelti hacminin fonksiyonu olarak ifade edilir. Salıverme eğrisinin altında kalan alan integrasyon yöntemi ile belirlenir. Adsorplanan madde derişimine karşı çıkış akımındaki çözelti hacmi grafiğe geçirilerek, maksimum kolon kapasitesi bulunur. Belirli besleme derişiminde ve akış hızındaki toplam adsorpsiyon kapasitesi (q_0; mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$q_0 = \int_o^{V_T} \frac{(C_0 - Cd)}{m} dV \tag{3.38}$$

V_T : yatak doygunluğa ulaştığı zaman toplanan çözelti hacmi (L)

m : adsorbanın kütlesi (g).

Sabit yataklı bir kolonda gerçekleşen adsorpsiyon için gerçek hız ve işlerge, akışkanın hızına ve beslemedeki çözünen derişimi yüksekse yatak yüksekliğine bağlıdır. Adsorpsiyon sırasında salıverme noktasına ulaşana kadar geçen zaman önemlidir ve bu zaman yatak yüksekliğinin artması, adsorban tanecik boyutunun azalması ve beslemedeki başlangıç derişiminin azalmasıyla artar (Treybal, 1980).

Kolonda adsorpsiyon sürecinin tasarımı salıverme eğrisinin veya derişim-zaman profilinin belirlenmesini gerektirir. Bunun için kullanılacak modeller Thomas ve Yoon-Nelson modelleridir.

3.6.1. Thomas modeli

Tepkime modeli olarak da bilinen Thomas modeli kolon verimi için en çok kullanılan modellerden birisidir. Bu model, adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının Langmuir modeline uyduğunu ve adsorpsiyon hızının ikinci mertebe tepkime kinetiği ile kontrol edildiği varsayımına dayanır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{C_d}{C_0} = \frac{1}{1+\exp[\frac{k_{Th}(q_0 m - C_0 V)}{\theta}]} \tag{3.39}$$

k_{Th} : Thomas hız sabiti (L/mg dk)

θ : Hacimsel akış hızı (L/dk)

V : Kolondan geçen çözelti hacmi (L)

Thomas modelinin doğrusal olarak ifade edilişi ise şöyledir:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_d} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_o\, m}{\theta} - \frac{k_{Th} C_0}{\theta} V \qquad (3.40)$$

Thomas hız sabiti k_{Th} ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi q_0, t'ye (t=V/θ) karşı $\ln[(C_o/C_d)-1]$ grafiğe geçirilerek bulunabilir (Aksu ve Gönen, 2004).

3.6.2. Yoon-Nelson modeli

Yon-Nelson modeli hem diğer modellere göre daha basittir, hem de kullanılan adsorbanın karakteristiği, türü ve adsorpsiyon yatağının özellikleriyle ilgili çok fazla detay gerektirmez. Bu model aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$t = \tau + \frac{1}{k_{YN}} \ln\left(\frac{C_d}{C_o - C_d}\right) \qquad (3.41)$$

Burada k_{YN}: hız sabiti (1/dk), τ: salıverme eğrisine göre adsorplanan maddenin %50 adsorplanması için gerekli zaman, t: salıverme noktasına karşılık gelen zamandır.

Teorik salıverme eğrisinin hesaplanması için k_{YN} ve τ parametrelerinin belirlenmesi gerekir. Bu parametreler deneysel veriler kullanılarak belirlenebilir. Bu yaklaşım ln [C_d / (C_0-C_d)]'ye karşı t'nin grafiğini içerir. Bu grafikten model parametreleri k ve τ bulunur ve bu değerler salıverme eğrisini çizmek için kullanılır (Santhosh vd., 2003). Eşitlik 3.41 t= τ 'da % 50 salıvermenin meydana gelmesine bağlı olarak türetilmiştir. Buna göre adsorpsiyon yatağı t=2τ'da doyar. Salıverme eğrisinin simetrik doğası nedeniyle, adsorban tarafından adsorplanan miktar, adsorpsiyon kolonuna 2τ süresi içinde giren toplam maddenin yarısıdır, böylece aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Aksu ve Gönen, 2004).

$$q = \frac{1}{2} C_0\, \theta\, (2\,\tau) = C_0\, \tau\, \theta \qquad (3.42)$$

3.7. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon prosesi, su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- Kötü tat ve kokuların giderilmesi,
- İnsektisit, bakterisit benzeri pestisitlerin giderimi için üçüncül arıtım olarak adsorpsiyon işlemi kullanılabilir,
- Düşük derişimlerdeki toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Sudaki deterjan kalıntılarının giderimi,
- Endüstriyel atıklardaki kalıcı organik maddelerin uzaklaştırılması ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon amacı ile kullanılır (Göde ve Tarım, 2011).

3.8. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbanlar ve Özellikleri

3.8.1. Ayçiçeği (*Helianthusannuus* L.)

Önemli yağ bitkilerinden biri olan ayçiçeğinin Latince adı Helianthusannus L.'dir. Ayçiçeğinden elde edilen yağ, kalite olarak bitkisel yağlar arasında en çok tercih edilenidir. Bundan dolayı; birçok ülkede ekonomik düzeyde tarımı yapılmaktadır. Türkiye'de ayçiçeği ekim alanları yıllara göre değişmekle beraber yaklaşık 550-600 bin hektar arasındadır (Süzer, 2008).

Ülkemizde bölgesel olarak bakıldığında yağlık ayçiçeği en fazla Trakya-Marmara Bölgesinde (% 47,2) üretilmektedir. Marmara-Trakya Bölgesini, % 29,2 ile Orta Anadolu Bölgesi takip etmektedir. Ayçiçeği üretimimizin geriye kalan kısmının, % 12'si Karadeniz, % 8,7'si Akdeniz ve % 2,8'i Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinde gerçekleştirilmektedir. İller bazında ise en fazla yağlık ayçiçeği; Tekirdağ (% 17,8), Edirne (% 14,9), Kırklareli (% 11,4) illerinde üretilmekte olup, bu illeri sırasıyla Adana (% 6,6), Çorum (% 3,9), Tokat (% 3,4), Aksaray (% 2,9), Amasya (% 2,3) ve Eskişehir (% 2,1) illeri izlemektedir (Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, 2016).

Türkiye'de kişi başına düşen yıllık sıvı yağ tüketimi yaklaşık 18 kg civarındadır. Buna karşın; kişi başına yıllık yağ tüketimi AB ülkelerinde 24 kg civarındadır. AB ülkelerine kıyasla ülkemizde kişi başına yağ tüketimi daha az olmasına rağmen, yağ bitkileri üretiminin yetersiz olmasından dolayı, her yıl 300 000 tonun üzerinde bitkisel yağ ithal edilmektedir.

Ülkemizde ayçiçeği üretim alanları hemen hemen en yüksek sınıra yaklaşmıştır. Bundan dolayı; artan nüfusumuzun bitkisel yağ ihtiyacını karşılayabilmek için, öncelikle üreticilerimizin verimi yüksek olan ve hastalıklara karşı dayanıklı tohumluk kullanması; uygun toprak işleme, gübreleme, tarımsal mücadele ve ekim nöbeti yanında bilinçli bir sulama yapmaları gerekmektedir. Ayçiçeğinde de diğer kültür bitkilerinde olduğu gibi, tane ve yağ verimini etkileyen en önemli etkenlerden birisi toprakta kök derinliğinde bitkilerin yararlanabileceği faydalı rutubetin varlığıdır. Ayçiçeği bitkisi kazık kök yapısı sayesinde kuraklığa toleransı olan bir bitkidir; ancak yazlık bir bitki olmasından dolayı ve yaz mevsimde de yeterince yağış olmaması nedeniyle oluşan kuraklık dekardan alınan verimi oldukça azaltmaktadır.

Ortalama yıllık yağış miktarı 500 mm ve daha fazla olan bölgelerde sulamaya gerek olmadan da ayçiçeği tarımı yapılabilmektedir. Ayçiçeğinin yetişme döneminde belli miktarda suyun toprakta bulunması gerekmektedir ve genellikle bu su toprağa yağışlarla düşmektedir. Yağışlarla toprağa düşen su yeterli olduğu sürece sulamaya gerek yoktur. Ancak ayçiçeğinin yetişme döneminde topraktaki su miktarı yetersiz olursa, hedeflenen yüksek verime ulaşılabilmesi için; bitkinin su ihtiyacının sulama yolu ile karşılanması gerekmektedir. Daha önce yapılan bazı araştırmalar sonucunda kurak koşullarda ortalama tane verimi 150-160 kg/dekar iken, ayçiçeği tarlası bir defa sulandığında 225- 250 kg/dekar, iki defa sulandığında 275-300 kg/dekar ve üç defa sulandığında 350-400 kg/dekar ürün alınabileceği belirlenmiştir.

3.8.2. Ayçiçeğinin bitkisel özellikleri

Ayçiçeği bitkisinin başlıca kısımları ve özellikleri şunlardır (Milli Eğitim Bakanlığı, 2013):

Kök: Ayçiçeği bitkisi kazık kök yapısına sahip olup, kök sistemi oldukça sağlamdır. Kökler 150-250 cm derinliğe kadar ulaşabilmektedir. Ayçiçeği bitkisi 30-60 cm derinlikte bulunan kuvvetli saçak kökleriyle toprağa sıkıca tutunur.

Gövde (Sap): Ayçiçeğinin gövde uzunluğu 0,5-5 metre arasında değişmektedir. Bitkinin sap kalınlığı 1-4 cm arasındadır. Ayçiçeğinin gövdesinin üzeri tüylüdür ve kuvvetli bir yapıya sahiptir. Ayçiçeği tarımsal amaçlı kullanılacaksa sapın tek olması, süs bitkisi olarak kullanılacaksa sapın dallanmış olması istenir. Fazla dallanmış tablaların üzerinde oluşan meyve küçüktür ve bu meyvelerin yağ oranı düşük olur. Bundan dolayı dallanan ayçiçekleri tarımsal üretimde istenmez.

Yaprak: Ayçiçeğinin yaprakları büyüktür ve kalp şeklindedir. Yaprağın rengi açık yeşilden koyu yeşile kadar çeşitlilik göstermektedir. Ayçiçeği yaprakları tüylüdür. Ayçiçeği saplarının içi boş değildir. Çiçekler, ana sap üzerinde veya dalların ucunda oluşan tablalarda meydana gelir. Tablaların altında birbiri üzerine kiremit gibi dizilmiş, sivri ve sapsız yapraklar bulunur.

Ç**içek:** Çiçek tablası yuvarlak olup bitki sapının uç kısmında yer alır. Tablanın çapı 10-60 cm aralığında değişir. Ancak yetiştiricilikte 30-35 cm çapa sahip tablalar istenir. Çiçek tablaları düz, iç bükey veya dış bükey yapıda olabilir. Ayçiçeğinde iki tip çiçek mevcuttur. Çiçek tablasının ilk iki sırasındaki çiçekler kısırdır ve ürün vermezler. Kısır çiçeklerin uzunlukları 0,5-2 cm aralığında olup; taç yaprakları, tablanın dışa gelen kısmında bir dil şeklinde uzanmıştır. Bu çiçekler beyazımsı-kırmızımtırak veya portakal renginde olabilir. Görünüm olarak oldukça güzeldirler ve tabladaki sayısı 50-200 arasında değişir. Bu çiçeklerin amacı tozlanma için böcekleri bitkiye çekmektir. Meyve veren çiçekler ise iç kısımda bulunmaktadır. Ayçiçeğinde erkek ve dişi çiçekler beraber bulunmasına karşın; bitkide % 100 dış döllenme görülür. Bu çiçeklerin taç yaprakları 5 tanedir ve çanak yaprakları oldukça küçüktür. Renkleri sarı veya kırmızı-sarı olabilir.

Tabla: Ayçiçeği tablası Şekil 3.4'te görüldüğü gibi yuvarlak, etsi kalın bir yapıya sahip olup; sap üzerinde yer almaktadır. Sap üzerinde güneş yönüne dönen tabla yukarı, aşağı veya yana dönük olabilir. Bazı ayçiçeği çeşitleri 180° yere bakacak şekilde eğilir. Genel

olarak az boylanan çeşitlerde tablalar az eğilir. Çiçekler etli kısım üzerinde meydana gelir. Çoğunlukla tabla çapları 15-30 cm arasında olup, büyüklüğü çeşitlere göre değişmektedir.

Tohum: Ayçiçeği tohumları; rengi siyah, beyaz, grimsi-siyah ve alaca olabilen odunlaşmış bir kabuk içerisinde yer alır. Bu tohumların yaklaşık % 60-70'i iç ve % 30-40'ı kabuktur. Ayçiçeği tohumlarının bin tane ağırlığı 70-200 gram arasında değişmektedir. Çerezlik olarak yetiştirilen ayçiçeğinin tohumları daha büyük, yağlık çeşitlerin ise daha küçüktür. Bundan dolayı üretim amacına göre çeşit seçilerek ekim yapılmalıdır. Yüksek verim elde edebilmek için ekimde kullanılacak tohumdaki çimlenme gücü ve saflık oranının yüksek olmasına dikkat edilmelidir. Tohumun çimlenme oranı en az % 85 ve safiyet değeri % 97 olmalıdır.



Şekil 3.4. Ayçiçeği tablası

3.8.3. Türkiye'de ayçiçeği üretimi

Ayçiçeği Türkiye'de tarımı yapılan yağlı tohumlu bitkiler arasında ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizde üretimi yapılan bitkisel yağların yaklaşık % 50'si ayçiçeğinden elde edilmektedir. Türkiye'de ayçiçeği ekim alanları yıllara göre değişmekle beraber yaklaşık 530-690 bin hektar arasında değişmektedir. Ayçiçeğinde genelde hububat (arpa-buğday) ile münavebeli ekim nöbeti hakim olup; tarımı daha çok Trakya-Marmara Bölgesi'nde

yapılmaktadır. Bu bölgede hangi ürünün ekileceği uygulanan fiyat politikalarına bağlıdır ve çiftçiler bazen uzun yıllar üst üste aynı ürünü aynı tarlaya ekebilmektedir. Bu nedenle şayet çiftçilerin o yıl için tercihi tarlaya üst üste hububat ekmek olursa; o yıl için ayçiçeği ekim alanlarında azalma görülmektedir. Ege bölgesi özellikle ikinci ürün olarak ayçiçeği tarımı için çok uygun ve önemli bir potansiyele sahip olduğundan, bu alanlarda buğday-arpa hasadını takiben ayçiçeği tarımının daha geniş olarak yer alması; ayrıca yine pamuk öncesi kolza üretimi ile şeker pancarı ve tütün üretim alanlarındaki muhtemel daralma ile ortaya çıkacak alanlarda ayçiçeği ve kolza üretimine önem verilmesi, 800-900 bin tonu aşan bitkisel yağ açığımızın kapatılmasına önemli katkılar sağlayacaktır. Türkiye ayçiçeği ekim alanları ve üretilen ayçiçeği miktarı Çizelge 3.2'de görülmektedir (TÜİK, 2017).

Çizelge 3.2. Türkiye'de ayçiçeği bitkisinin ekim alanları ve üretim miktarları

Yıllar	Ekim alanı (dekar)	Üretilen ayçiçeği (ton)
2001	5 100 000	650 000
2002	5 500 000	850 000
2003	5 450 000	800 000
2004	5 500 000	900 000
2005	5 660 000	975 000
2006	5 854 000	1 118 000
2007	5 546 778	854 407
2008	5 800 000	992 000
2009	5 840 000	1 057 125
2010	6 414 000	1 320 000
2011	6 557 000	1 335 000
2012	6 046 160	1 370 000
2013	6 097 839	1 523 000
2014	6 574 576	1 637 900
2015	6 853 174	1 680 700

Türkiye'de, nüfus artışına ve kişi başına tüketilen yağ oranının yükselmesine paralel olarak bitkisel yağ ihtiyacı da artış göstermektedir. Bu artış, ülkemizde diğer ülkelere kıyasla daha yüksek oranlarda seyretmektedir. Türkiye'nin yıllık yağ tüketimi yaklaşık olarak 1 milyon ton civarındadır. Bununda yaklaşık 10 bin tonu hayvansal yağlardan, geriye kalanı ise bitkisel yağlardan karşılanmaktadır. Bitkisel yağlar içerisinde ise en yüksek payı ortalama 600 bin ton üretime sahip olan ayçiçeği almaktadır. Türkiye'nin yıllara göre ayçiçeği üretimi, ithalat ve ihracatı Çizelge 3.3'te verilmiştir (TÜİK, 2017).

Ayçiçeği bitkisinin sap/ürün oranı 2,8'dir (Ünal ve Alibaş 2002) ve tane miktarına yakın tabla elde edilmektedir. Buna göre yıllık elde edilen tabla miktarı Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Ayçiçeği için üretim, ihracat/ithalat değerleri

Yıllar	Ekilen alan (hektar)	Arz=kullanım	Yurt içi kullanım	Kullanılabilir üretim	İthalat	İhracat	Kişi başıtüketim (kg)	Yeterlilik derecesi
2014/'15	657 458	4 423 648	2 213 295	1 624 797	2 798 851	1 968 341	27,8	73,4
2013/'14	609 784	4 311 312	2 558 108	1 510 816	2 800 496	1 827 004	32,6	59,1
2012/'13	604 616	3 865 725	2 586 524	1 359 040	2 506 685	924 659	33,4	52,5
2011/'12	655 700	4 018 920	3 134 737	1 324 320	2 694 600	870 296	41,0	42,2
2010/'11	641 400	3 160 723	2 497 041	1 309 440	1 851 283	507 523	33,1	52,4
2009/'10	584 000	2 311 799	2 121 127	1 048 668	1 263 131	228 269	28,5	49,4
2008/'09	580 000	2 659 719	2 111 717	984 064	1 675 655	416 720	28,8	46,6
2007/'08	554 678	2 322 873	2 213 384	847 572	1 475 301	206 089	30,6	38,3
2006/'07	585 400	2 021 300	1 950 128	1 109 056	912 244	116 162	...	56,9
2005/'06	566 000	2 662 657	2 397 413	967 200	1 695 457	311 879	...	40,3
2004/'05	550 000	1 853 761	1 730 887	892 800	960 961	158 180	23,9	51,6
2003/'04	545 000	1 737 727	1 500 660	793 600	944 127	169 895	21,0	52,9
2002/'03	550 000	1 170 962	993 972	843 200	327 762	169 369	14,0	84,8

Çizelge 3.4 Yıllara göre üretilen ayçiçeği, sap ve tabla miktarı (Tabla miktarı= Sap miktarı / 2.8)

Yıllar	Üretilen Ayçiçeği (ton)	Sap Miktarı	Tabla Miktarı
2001	650 000	1 820 000	650 000
2002	850 000	2 380 000	850 000
2003	800 000	2 240 000	800 000
2004	900 000	2 520 000	900 000
2005	975 000	2 730 000	975 000
2006	1 118 000	3 130 400	1 118 000
2007	854 407	2 392 340	854 407
2008	992 000	2 777 600	992 000
2009	1 057 125	2 959 950	1 057 125
2010	1 320 000	3 696 000	1 320 000
2011	1 335 000	3 738 000	1 335 000
2012	1 370 000	3 836 000	1 370 000
2013	1 523 000	4 264 400	1 523 000
2014	1 637 900	4 586 120	1 637 900
2015	1 680 700	4 705 960	1 680 700

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

4.1. Krom adsorpsiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Sun ve Shi (1998) tarafından sulu çözeltilerden bakır kadmiyum çinko ve krom gibi ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için ayçiçeği sapı adsorbanı ile denge izoterm ve kinetik adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Dört ağır metal için maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 29,3 mg/g Cu^{2+}, 30,73 mg/g Zn^{2+}, 42,18 mg/g Cd^{2+} ve 5,07 mg/g Cr^{3+} bulunmuştur. Ayçiçeği saplarının partikül boyutlarının metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde etkisi olmuştur. Değişik metal iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık da ilginç bir rol oynamıştır. Yüksek sıcaklıklarda bakır, kadmiyum ve çinko düşük adsorpsiyon verimi gösterirken krom için tam tersi bir durum ortaya çıkmıştır. Bakır, kadmiyum ve krom için adsorpsiyon hızları oldukça yüksektir. 60 dakikalık adsorpsiyon süresi zarfında bu iyonların % 60-80 kadarı çözeltiden uzaklaştırılmıştır.

Jain vd. (2011) çalışmalarında yüzey yanıt metodolojisinden yararlanarak Cr(VI) uzaklaştırma etkinliğini artırmak için kimyasal olarak işlem görmüş Helianthusannuus bitkisi (SHC) kullanılmıştır. SHC'nin yüzey yapısı Enerji Dispersif X-Ray Analiz (EDX) cihazı ile eşleştirilmiş, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Sulu çözeltilerde denge adsorpsiyonunu belirlemek için kesikli mod deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi (q_d) 7,2 mg/g bulunmuştur. SHC tarafından Cr(VI) uzaklaştırılmasında çözelti pH değeri (2,0-7,0), başlangıç derişimi (10-70 mg/L) ve adsorban dozunun (0,05-0,5 g) etkileri çalışılmıştır. Deney tasarımı için Box-Behnken modeli kullanılmıştır. Optimum pH, adsorban dozu ve başlangıç Cr(VI) derişimi sırasıyla 2,0; 5,0 g/L ve 40 mg/L bulunmuştur. Bu koşullar altında Cr(VI) uzaklaştırma etkinliği % 90,8 olarak saptanmıştır.

Malik vd. (2005) tarafından ayçiçeği sapının (180-300 μm) Cr(III) iyonlarını adsorplama potansiyeli detaylı olarak incelenmiştir. Cr(III) iyonları için maksimum adsorpsiyon verimi; 0,001 M nitrik ve 0,0001M hidroklorik asit çözeltileri kullanılarak elde edilen yüksek yoğunluklu 30 mg ayçiçeği sapı (70,2 μM) için 10 dakika sürede (≥

%85) elde edilmiştir. Sorbent üzerinde Cr(III) iyonlarının birikimi D-R, Freudlich ve Langmuir izoterm modellerini izlemektedir. D-R doygunluk kapasitesi X_m= 1,60±0,23 mmol/g, β=-0,00654±0,000017 kJ^2/mol^2, ortalama serbest enerji E= 8,74±0,12 kJ/mol, Freundlich sorpsiyon sabiti K_F = 0,24±0,11 mol/g, 1/n = 0,90±0,04 ve Langmuir sabiti K_1 = 6800±600 dm^3/mol ve C_m= 120±18 µmol/g olarak saptanmıştır. Sorpsiyonun sıcaklıkla değişimi (283- 323 K) sonucunda ΔH^0 = -23,3±0,81 kJ/mol, ΔS^0 = -64,0±2,7 J /molK ve ΔG^0_{298k} = -4,04±0,09 kJ/mol bulunmuştur. Negatif entalpi ve serbest enerji sırasıyla egzotermik ve kendiliğinden gerçekleşebilen bir sorpsiyonu işaret etmektedir. Bisülfat, Fe(III), molibdat, sitrat, Fe(II) ve Y(III) sorpsiyonu belirgin şekilde azaltmaktadır. Seçicilik çalışmaları Cr(III), Eu(III) ve Tb(III) iyonlarının Tc(VIII) ve I(I) iyonlarından ayrılabileceğini göstermiştir. Bu çalışmaya göre ayçiçeği sapı önderiştirme ve sulu çözeltilerden Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılabilir. Bu ucuz ve yeni adsorbanın; analitik ve çevre kimyası, su arıtımı, endüstriyel atık arıtımı ve kirlilik azaltma alanlarında uygulamaları mevcuttur. Cr(III) iyonlarının ayçiçeği sapları üzerinde adsorpsiyonu için uygun bir mekanizma önerilebilir.

Jain vd. (2009a) tarafından değişik proses koşullarında ayçiçeği atığının Cr(VI) uzaklaştırma etkinliği araştırılmıştır. Ayçiçeği gövde atığını ön işleme tabi tutarak iki adsorban hazırlanmıştır. Bir adsorban kaynatılarak, ikinci adsorban formaldehit ile muamele edilerek hazırlanmıştır. Kesikli deneyler pH, adsorban dozu, Cr(VI) derişimi ve temas süresinin fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri Cr(VI) iyonlarının bağlanması için mevcut fonksiyonel grupların pozisyon ile sayılarını ve çalışılan adsorbanların morfolojisini araştırmak için alınmıştır. Cr(VI) uzaklaştırılması, adsorbanın fiziko-kimyasal karakteristiklerine, adsorplanan derişimine ve diğer çalışılan proses parametrelerine bağlıdır. Maksimum metal uzaklaştırılması pH 2'de gözlemlenmiştir. Kaynatılmış ayçiçeği gövdesi adsorbanı ve formaldehit ile muamele edilmiş adsorbanın Cr(VI) uzaklaştırma etkinlikleri seyreltik çözeltiler ve 4 g/L adsorban dozu için sırasıyla % 81,7 ve 76,5'dir. Langmuir, Freundlich ve D-R izotermlerinin uygunluğu test edilmiştir. Sonuçlar 6 değerli kromun ayçiçeği gövdesi tarafından önemli ölçüde adsorplandığını göstermiş ve sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılmasında adsorpsiyonun ekonomik bir metot olacağını ortaya koymuştur.

Jain vd. (2009b) tarafından model atıksudan Cr(VI) uzaklaştırmak için ayçiçeği baş atığının (tarım atığı biyokütlesi) pH, metal derişimi, adsorban dozu ve temas süresi gibi değişik proses şartlarında adsorplama potansiyeli değerlendirilmiştir. En uygun temas süresi ve pH sırasıyla 120 dakika ve 2,0 bulunmuştur. Cr(VI) giderimi; başlangıç derişimi 10'dan 70 mg/L'ye çıkarıldığında; % 90,0'dan 45,2'ye düşmüştür. 100 mg/L Cr(VI) derişimine sahip test çözeltisinde adsorban dozu 4,0'den 20,0 g/L'ye çıkarıldığında; Cr(VI) giderimi % 31,4'ten 52,4'e yükselmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulabilmek için adsorpsiyon izotermleri değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon verileri, yüksek korelasyon katsayılarından anlaşıldığı üzere (sırasıyla 0,988 ve 0,999) Langmuir izotermine ve yalancı ikinci mertebe modeline uygundur. Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 8,177 mg/g'dır.

Jain vd. (2010) sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının sülfürik asit ile işlem görmüş ayçiçeği atığı kullanılarak adsorplanmasını rapor etmişlerdir. SHC ve SSC olarak adlandırılan iki adsorban, ayçiçeği bitkisinin baş ve gövde atığından hazırlanmıştır. Adsorbanlar FT-IR, SEM ve EDX kullanılarak karakterize edilmiştir. SHC ve SSC'nin yüzey alanları sırasıyla 1,17 ve 1,28 m^2/g'dir. Bu çalışmada pH, sıcaklık, başlangıç metal iyonu derişimi, adsorban dozu ve temas süresi gibi çeşitli proses parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Cr(VI) giderimi için optimum koşullar, pH=2, temas süresi= 2 saat, adsorban dozu=4,0 g/L, derişim 250 mg/L, sıcaklık = 25±1^{0}C, rpm=180 olarak bulunmuştur. SHC ve SSC için bu optimum şartlardaki giderim yüzdesi sırasıyla % 75,7 ve % 85,4 bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanması için Freundlich, Langmuir ve D-R modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon verileri SHC ve SSC için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 53,76 mg/g ve 56,49 mg/g olacak şekilde en iyi Langmuir izotermi ile tanımlanmıştır. Genel olarak SHC ve SSC Cr(VI) içeren atıksu arıtımında düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılabilir. Değişik kinetik modellerin karşılaştırılması sonucu verilerin yalancı ikinci mertebe modeline çok iyi uyduğu görülmüştür.

Mossavi ve Barikbin (2010) fıstık kabuğu tozunun (Pistachio hull powder; PHP) atıksudan Cr(VI) giderim etkinliğini araştırmışlardır. Sulu çözeltiden Cr(VI) gideriminde; pH(2-8), PHP derişimi (0,5-8 g/L), Cr(VI) derişimi (50-200 mg/L), sıcaklık (5-50^{0}C) ve

temas süresinin (1-60 dk) etkileri incelenmiştir. Sonuçlar PHP'nin pH 2'de, 5 g/L adsorban derişiminde, 60 dakika denge süresi sonunda, 50-200 mg/L Cr(VI) derişimi içeren çözeltilerden % 99'un üzerinde Cr(VI)'yı adsorbladığını ortaya koymuştur. Sıcaklık 5^0C'den 40^0C'ye yükseltildiğinde çözeltiden adsorblanan krom yüzdesi artmıştır. Kinetik ve izoterm çalışmaları deneysel verilerin sırasıyla yalancı ikinci mertebe ve Langmuir modeline uyduğunu göstermiştir. Maksimum Langmuiradsorpsiyon kapasitesi 116,3 mg/g bulunmuştur. Çalışmanın ikinci bölümünde; PHP'nin endüstriyel atıksudan Cr(VI) uzaklaştıma etkinliği araştırılmıştır. Sonuçlar 2 g/L PHP'nin, 30 dakika denge süresinin sonunda, 25 mg/L Cr(VI) derişimini 0,05 mg/L'den daha düşük seviyelere getirdiğini göstermiştir.

Doke ve Khan (2012) çalışmalarında sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde kimyasal olarak aktive edilmiş elma ağacı kabuğundan elde edilen aktif karbonu adsorban olarak kullanmışlardır. Toz haline getirilmiş elma ağacı kabuğu H_2SO_4 ile aktive edildikten sonra 600^0C kül fırınında 2 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Hazırlanan aktif karbonun spesifik yüzey alanı 1898 m^2/g bulunmuştur. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları; hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde belirgin bir kapasiteye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu (>%95,0) pH 1,8'de elde edilmiştir. Çok düşük miktardaki adsorbanın (1,25 g/L),başlangıç derişimi 75 mg/L olan sulu çözeltiden Cr(VI)'yı % 95,0'in üzerinde uzaklaştırabileceği gözlenmiştir. Aktif karbon üzerindeki Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 151,51 mg/g bulunmuştur. Boyutsuz ayırma faktörü (R_L), aktif karbon üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun elverişli olduğunu ortaya koymuştur.

Levankumar vd. (2009) Ocimumamericanum L. bitkisinin tohum kabuklarının sulu çözeltilerden kesikli Cr(VI) giderimini araştırmışlardır. Optimum pH ve çalkalayıcı hızı sırasıyla 1,5 ve 121 d/dk bulunmuştur. Denge adorspsiyon verileri Langmuir izoterm modeline uygundur. Çalkalama hızı 121 d/dk ve pH 1,5'te tohum kabukları için Langmuir izoterminden elde edilen maksimum krom adsorpsiyonu kapasitesi 83,33 mg/g bulunmuştur. 100 mg/L, 150 mg/L ve 200 mg/L krom çözeltileri için Cr(VI) gideriminin adsorpsiyon kinetiğini araştırmak amacıyla kesikli deneyler sürdürülmüştür. Adsorban dozu 8 g kuru tohum kabukları/ L olarak alınmıştır. Her üç krom derişimi için giderim

etkinliği %100 bulunmuştur ve her üç derişim için 120 dakikadan kısa sürede dengeye ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri birinci ve ikinci mertebe kinetik modellere uygun bulunmuştur. Sonuç olarak tohum kabuklarının krom adsorpsiyonu kinetiğinin ikinci mertebe kinetik model ile birinci mertebe kinetik modelden daha iyi açıklandığı belirtilmiştir.

4.2. Literatür Çalışmalarının Karşılaştırılması

Bir önceki bölümde anlatılan literatür bilgilerinde bahsedilen adsorbanların hazırlanması ve değişik koşullarda Cr(VI) giderim etkinlikleri Çizelge 4.1-4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar

Kaynak	Adsorban	Absorban hazırlanması
Jain vd., 2009a	Ön kaynamaya tabi tutulmuş Ayçiçeği Sapı **(BBS)**	Ayçiçeği sap atıkları hasat zamanında Kurukshetra (Hindistan) bölgesinde bulunan bir köydeki tarım arazilerinden toplanmıştır. Saplar sahip olduğu nem buharlaşana kadar güneş ışığında kurutulmuştur. Kurutulmuş kütle sünger doku ayrılmadan çelik değirmende ince toz haline getirilmiştir. Öğütülmüş toz oran 1:5 olacak şekilde (ayçiçeği : distile su, w/v) distile suda 100^0C sıcaklıkta 5 saat kaynatılmıştır. Karışım filtreden geçirilmiş, distile su ile birkaç defa yıkanmış ve 100^0C hava fırınında kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen materyal ≤300 µm'den küçük boyutta adsorbanlar elde etmek için elekten geçirilmiş ve hava geçirmez plastik konteynerlarda depolanmıştır.
Jain vd., 2009a	Formaldehit ile işlem görmüş ayçiçeği gövdesi **(FSS)**	Ayçiçeği gövdesinin öğütülmüş tozu(yukarıda anlatıldığı gibi) rengi ve ayçiçeğindeki suda çözünebilir maddeleri sabitlemek için %1'lik formaldehit çözeltisi ile 1:5 oranında (ayçiçeği: formaldehit, w/v) oda sıcaklığında 24 saat süreyle işleme tabi tutulmuştur(14). Karışım filtreden geçirilmiş, serbest formaldehiti uzaklaştırmak için distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen kalıntı 100^0C hava fırınında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra 300µm'den küçük adsorban elde etmek için elekten geçirilmiş ve hava geçirmez konteynerlerde depolanmıştır.
Jain vd., 2010	H_2SO_4 İle işlem görmüş ayçiçeği baş atığı SHC; ayçiçeği gövde atığı **(SSC)**	Ayçiçeği baş ve gövde atıkları, Haryana'daki (Hindistan) Kurukshetra bölgesinde yeralan bir köydeki tarımsal alanlardan hasat zamanında toplanmıştır. Bu atıklar güneş ışığında kurutulmuş ve ince toz elde etmek için çelik değirmene ayrı ayrı yerleştirilmiştir. Tozlar süzülebilen kirlilikleri uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkanmıştır. Kurutulmuş toz 2:1 oranında (H_2SO_4:ayçiçeği, v/w) H_2SO_4 ile işleme tabi tutulmuş ve 150^0C fırında 24 saat karbonize edilmiştir. Her iki adsorbanpH sabit olana kadar deiyonize suyla yıkanmış ve sonunda geride kalan asit artığını uzaklaştırmak için 2%'lik $NaHCO_3$ (w/v) çözeltisine batırılmıştır. Sonuçta elde edilen karbonlar 100^0C'lik fırında ısıtılmış, 300 mikrondan düşük boyuta sahip adsorbanlar elde etmek için elekten geçirilmiş ve daha sonra kullanılmak üzere hava gçirmez plastik konteynerlerde depolanmıştır
Jain vd., 2009b	Ayçiçeği Baş atığı (**BSH**)	Ayçiçeğinin baş kısmı atığı Hindistan Hayana'daKurukshetra bölgesindeki bir köyde yer alan tarımsal alanlardan hasat zamanı toplanmıştır. Yüzeyine yapışmış partikülleri ve suda çözünebilen materyalleri uzaklaştırmak için defalarca distile su ile yıkanmış ve tüm nemi uçana kadar güneş ışığında kurutulmuştur. Kurutulmuş kütle çelik değirmende ince toz haline getirilmiştir. İnce toz; rengi ve süzülebilir kirlilikleri uzaklaştırmak için distile su içerisinde 1.5 oranında olacak şekilde (ayçiçeği: distile su, w/v) 5 saat kaynatılmıştır. Karışım filtrelenmiş, distile su ile defalarca yıkanmış ve 80^0C'deki hava fırınında kurumaya bırakılmıştır. 300µm'den küçük boyuta sahip biyosorbent el etmek için elde edilen materyal elekten geçirilmiş ve daha sonraki kullanımlar için hava geçirmez konteynerlerde depolanmıştır
Baral vd., 2009	Su Bitkisi (H.verticillata) **(HV)**	H.verticillata (lokal ismi : Chingudia Dala) biyoserbentiOrissa'nın başkenti Bhubaneswar'a 90 km uzaklıkta yer alan Nairipenthadan toplanmıştır. H.verticillata yarı tuzlu suda büyüyen atık bir bitkidir. Toplanan su bitkisi 3 kez musluk suyuyla ve 4 kez deiyonize suyla yıkanmıştır. Yıkanmış biyokütle güneş ışığında 5 gün kurutulduktan sonra, 60^0C'lik bir fırında 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen kuru deniz bitkisi değirmende öğütülmüş değişik fraksiyonlara elenmiş ve polietilen şişelerde kullanılana kadar depolanmıştır.
Srividya ve Mohanty, 2009	CatlaCatla Balığı pulları **(CCP)**	Catlacatla pulları Guwahati yakınlarındaki Amingaon üzerinde yer alan bir balıkçı pazarından temin edilmiştir. Bu pullar yüzeydeki tozu ve çözünebilir safsızlıkları uzaklaştırmak için birkaç kez su ile dikkatlice yıkanmıştır. Daha sonra güneş ışışığında 2 gün kurutulmuş ve kurutulan bu pullar öğütüüden geçirilerek ince toz haline getirilmiştir. Bu ince partiküller nemi uzaklaştırmak için 2 saat 70^0C'lik fırında bekletilmiştir. Daha sonra elek kullanılarak bilinen homojen partikül boyutu elde etmek için 100-120-150-200-240 µm eleklerle elenmiştir. Hazırlanan biyosorbent hava geçirmez polietilen konteynerlerde muhafaza edilmiştir
Baral vd., 2008	SalviniaCuculetta (SC)	S.cuculettaBhubaneswar'a (Orissa'nın başkenti) 15 km mesafede yer alan bir gölden toplanmıştır. Bu ot aşırı miktarda büyümekte ve göl yaşamını artırmak için periyodik olarak toplanmaktadır. Bu gölden toplanan otlar önce çeşme suyuyla ardından distile suyla yıkanmış ve güneşte kurutulmuştur. Üzerindeki nemi uzaklaştırmak için 60^0C'lik fırında 1 saat kurutulmuştur. Elde edilen kuru materyal toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen materyal kül fırınına transfer edilmiş ve azot atmosferinde 500^0C sıcaklıkta 1 saat aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçta karbonize kütle tam yanmayı engellemek amacıyla azot atmosferinde çevre sıcaklığına soğutulmuştur. Bu şekilde elde edilen karbonize kütle öğütülmüş ve elek yardımıyla değişik fraksiyonlara ayrılmıştır.

Çizelge 4.2.Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için PH etkisinin karşılaştırılması

	Cr(VI) derişimi (mg/L)	Adsorban dozu	Temas süresi	Çalkalayıcı hızı (rpm)	Sıcaklık (^{0}C)	Maksimum Giderim	PH Aralığı
BBS	50	0,2 g/ 50 ml	180 dakika	180	26±1	%32.4 (pH:2)	2-7
FSS	50	0,2 g/ 50 ml	180 dakika	180	26±1	%31.3 (pH:2)	2-7
SHC	250	0,2 g/ 50L	180 dakika	180	25 ±1	% 75,7 (pH:2)	2-7
SSC	250	0,2 g/ 50L	180 dakika	180	25 ±1	% 85,4 (pH:2)	2-7
BSH	50	4 g / L	120 dakika	180	25 ±1	% 55 (pH: 2)	2-7
HV	100	2 g/ L	360 dakika	600	27	>%80 (pH:1,8)	1,8-5
CCP	50	0,05 g	180 dakika	200	28	27,18 mg/g (pH:1)	1-6
SC	500	2 g/L	720 dakika	600	30	>%70 (pH:1,7)	1,7-5,4

Çizelge 4.3. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi

Adsorban	Cr(VI) derişimi (mg /L)	Adsorban dozu	Temas süresi (dakika)	Çalkalayıcı hızı (rpm)	Sıcaklık (^{0}C)	q_d(mg/g)	PH Aralığı
BBS	10-30-50-70	4,0 g /L	10-20-30-45-60-90-120-180	180	26±1^{0}C	4,9 (70 mg /L, 120 dakika)	2
FSS	10-30-50-70	4,0 g/ L	10-20-30-45-60-90-120-180	180	26±1^{0}C	5,1 (70 mg/ L, 120 dakika)	2
SHC	100-150-200-250	4,0 g /L	10-20-30-45-60-90-120-180	180	25 ±1 ^{0}C	47,3 (250 mg /L, 120 dakika)	2
SSC	100-150-200-250	4,0 g/ L	10-20-30-45-60-90-120-180	180	25 ±1 ^{0}C	47,3 (250 mg /L, 120 dakika)	2
BSH	10-30-50-70	4,0 g/ L	10-20-30-45-60-90-120-180	180	25 ±1 ^{0}C	7,9 (70 mg/ L, 120 dakika)	2
HV	50-100-150-200-250	2,0 g /L	360	600	27^{0}C	55,8 (250 mg /L)	3
SC (53,55µ)	400-500-600-700	2,0 g/L	720	600	30	205,11 (700 mg/L)	1,7

Çizelge 4.4. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar için doz etkisinin karşılaştırılması

Adsorban	Cr(VI) derişimi (mg /L)	Adsorban dozu	Temas süresi (dakika)	Çalkalayıcı hızı (rpm)	Sıcaklık (^{0}C)	q_d(mg /g)	PH Aralığı
BBS	100	(0,2-0,4-0,6-0,8-1,0) g /50 mL	120	180	26±1^{0}C	7,7 (4 g/L)	2
FSS	100	(0,2-0,4-0,6-0,8-1,0) g /50 mL	120	180	26±1^{0}C	7,4 (4 g/ L)	2
SHC	250	(0,2-0,4-0,6-0,8-1,0) g /50 mL	120	180	25 ±1 ^{0}C	47,3 (4 g/ L)	2
SSC	250	(0,2-0,4-0,6-0,8-1,0) g /50 mL	120	180	25 ±1 ^{0}C	53,4 (4 g/ L)	2
BSH	100	(0,2-0,4-0,6-0,8-1,0) g /50 mL	120	180	25 ±1 ^{0}C	7,9 (4 g /L)	2
HV	100	0,8-1,0-1,5-2,0-2,4 g/L	360	600	27^{0}C	68,9 (0,8 g /L)	3
CCP	15	0,05-0,10-0,15-0,20-0,25-0,30-0,35-0,40 g	180	200	28^{0}C	14 (0,4 g/L)	5,4
SC	500	0,8-1,2-1,6-2,0-2,4 g/L	720	600	30	247,35 (0,8 g /L)	1,7

Çizelge 4.5. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan değişik adsorbanlar için izoterm modelleri

Adsorban	**Langmuir Parametreleri**			**Freundlich Parametreleri**		
	Q_o (mg /g)	b (L/ mg)	R^2	K_F (mg /g)	n (L/mg)	R^2
BBS	5,37	0,11	0,93	0,86	1,78	0,62
FSS	4,81	0,07	0,81	0,56	2,00	1,00
SHC	53,8	0,12	0,99	14,5	3,30	0,97
SSC	56,5	0,21	0,94	24,4	5,30	0,88
BSH	8,18	0,36	0,99	2,63	3,12	0,86
HV	196,1	0,01	0,99	4,09	0,75	0,98
CCP (40 ^{0}C)	6,49	0,16	0,99	2,32	2,93	0,99
SC (Cr(VI): 400 mg /L)	227,3	0,03	1,00	68,4	0,19	0,91

Çizelge 4.6. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan değişik adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	**Adsorpsiyon Kapasitesi (mg /g)**	**Referans**
Akçaağac (Maple) Atığı	5,1 (pH:5,0; Doz: 50g/L, Cr(VI) :10mg/L)	Yu vd., 2003
Uçucu Kül	0,01(pH:6,0; Doz 4,0g/L, Cr(VI) :90mg/L)	Rao vd., 2002
BSS	4,9(pH:2,0; Doz 4,0g/L, Cr(VI) :50mg/L)	Jain vd., 2009a
FSS	3,6(pH:2,0; Doz 4,0g/L, Cr(VI) :50mg/L)	Jain vd., 2009a
Mangrov yaprakları	8,87	Elangovan vd., 2008
BSH	7,9	Jainvd.,2009b
Yer fıstığı karbonu	7,01	Dubey ve Gobal , 2007
Kaktüs yaprakları	7,08	Dakiky vd., 2002
Termitomyces clypeatus	8,77	Das ve Guha , 2007
Eichornia crassipes	6,98	Mohanty vd., 2006
Çam Yaprakları	5,36	Dakiky vd., 2002
Demir (III) yüklenmiş şeker pancarı pülpü	5,12	Altundoğan , 2005
Hindistan cevizi ağacı talaşı	3,46	Selvi vd., 2001

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Adsorbanın (Ayçiçeği Tablası) Hazırlanması

Eskişehir bölgesinin değişik ekim alanlarından temin edilen ve adsorban olarak kullanılan ayçiçeği tablası etüvde 80^0C'de yaklaşık 24 saat kurutulmuş ve lif boyutu değirmende öğütülerek toz boyutuna düşürülmüştür. Elde edilen malzeme 6-elek sistemi (90-112-150-224-425-600 μm) ile elenmiş ve 90-224μm aralığındaki adsorbanlar deneylerde kullanılmıştır. Adsorbanlar deneylerden önce; 70^0C'lik etüvde 1 saat kurutulmuştur.

Ayçiçeği tablası; adsorpsiyon verimini artırmak için sırasıyla HCl ve H_2SO_4 ile işleme tabi tutulmuştur.

5.1.1. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası

1 M HCl çözeltisi hazırlandı. 3 g adsorban tartılarak erlene alındı ve üzerine 50 mL 1 M'lık HCl çözeltisi eklendi. Manyetik karıştırıcıda 80-90^0C sıcaklıkta 2 saat işleme tabi tutuldu. 2 saatin ardından süzülerek katı kısmı ayrıldı ve üzerindeki asit kalıntılarını uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen adsorban etüvde 60^0C sıcaklıkta nemi uzaklaştırılana kadar kurumaya bırakıldı. Daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere hava geçirmez numune kaplarında muhafaza edildi.

5.1.2. H_2SO_4 ile işlem görmüş ayçiçeği tablası

1 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlandı. 3 g adsorban tartılarak erlene alındı ve üzerine 50 mL 1 M'lık H_2SO_4 çözeltisi eklendi. Manyetik karıştırıcıda 80-90^0C sıcaklıkta 2 saat işleme tabi tutuldu. 2 saatin ardından süzülerek, katı kısmı ayrıldı ve üzerindeki asit kalıntılarını uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen adsorban etüvde 60^0C sıcaklıkta nemi uzaklaştırılana kadar kurumaya bırakıldı. Daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere hava geçirmez numune kaplarında muhafaza edildi.

5.1.3. Adsorbanın karakterizasyonu

BET Yüzey Alanı: Doğal ayçiçeği tablası ve HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının yüzey alanları N2 adsorpsiyonu (BET) yöntemi kullanılarak Quanto Chrome cihazı ile analiz edilmiştir.

SEM Analizi: Adsorbanın yapısal özelliklerini incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Bu analizde JEOL JSM-5600LV Standart Elektron Mikroskopu (Şekil 5.1) kullanılmıştır. Doğal adsorban, HCl ile işlem görmüş adsorban ve üzerine Cr(VI) adsorplanmış HCl ile işlem görmüş adsorban için; SEM görüntüleri 250-500-750-1000-1500 ve 2500 kez büyütülerek kayıt edilmiştir. SEM görüntüleri alınmadan önce bu adsorbanlar Quorum SC7620 cihazı kullanılarak; adsorbanların yanmasını engelemek için Au-Pd ile kaplanmıştır.

EDS Analizi: İşlem görmemiş ayçiçeği tablası, HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası ve Cr(VI) adsorplanmış HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının EDS analizleri; IXRF Systems model 550i (Şekil 5.2) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Taramalı Elektron Mikroskopu



Şekil 5.2. Enerji Dağılım Spektroskopisi

5.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması

Ayçiçeği baş atığı (tabla) kullanılarak model çözeltiden Cr(VI) gideriminin araştırıldığı kesikli çalışmada; adsorban dozu, başlangıç derişimi, pH, sıcaklık ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan Cr(VI) içeren çözeltiler $K_2Cr_2O_7$ tuzunun 1000 mg/L'lik stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlandı. Cr(VI) derişimleri UV Spektrofotometresi (Shimadzu marka UV-120-01) ile tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan ayçiçeği tablası, Eskişehir bölgesindeki değişik ekim alanlarından temin edilmiştir.

Deneylerde sıcaklığı sabit tutmak için çalkalayıcılı su banyosu (Memmert) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan çözeltiler filtre kağıdından süzülerek, denge derişimlerinin tespit edilmesi için UV Spektrofotometre cihazıyla analizleri yapılmıştır. Başlangıç derişimleri bilinen çözeltilerin denge derişimleri de bulunarak, Cr(VI) giderim yüzdesi aşağıdaki Eşitlik 5.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Cr(VI) Giderim Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \text{ x } 100 \qquad (5.1)$$

C_d : Adsorpsiyon sonrası çözeltideki Cr(VI) derişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıçtaki Cr(VI) derişimi (mg/L)

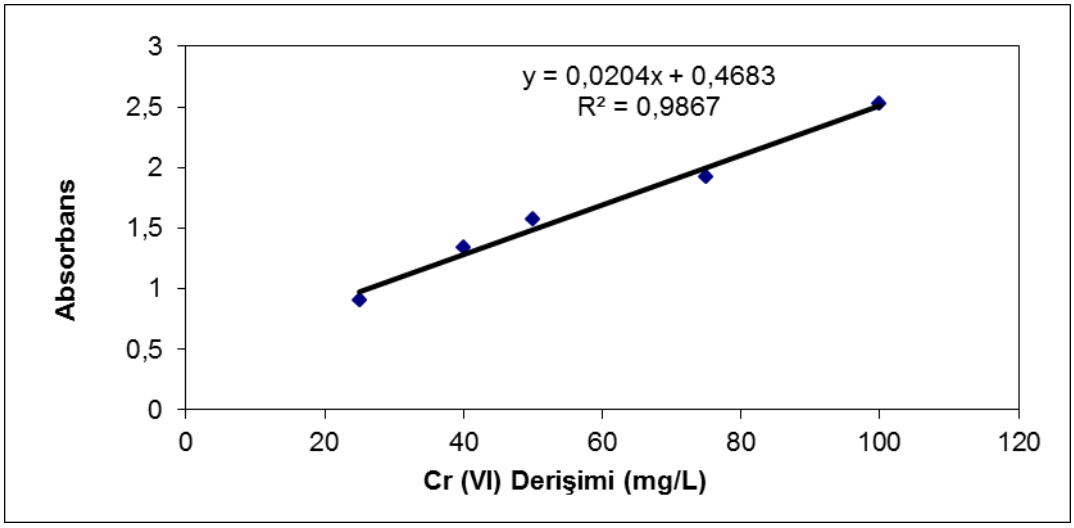
5.3. Cr(VI) Miktarı Tayini

Cr(VI) miktarı tayinini gerçekleştirmek için aşağıdaki uygulamalar yapılmıştır:

Standart eğrinin hazırlanması amacı ile 1,414 g $K_2Cr_2O_7$ deiyonize suda çözülmüş ve 500 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltinin 1 mL'si 1000 µg Cr(VI) içermektedir. Stok Cr(VI) çözeltisi kullanılarak ve deiyonize su ile uygun seyreltmeler yapılarak, farklı derişimleri sağlayacak şekilde (25, 40, 50, 75, 100 mg/L) standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Cr(VI) tayininde kullanılacak difenilkarbazit çözeltisi, 250 mg 1,5-difenil karbazitin 50 mL saf asetonda çözülmesi ile hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin ve örneklerin pH'sını 1,0 ±0,3'e ayarlamak için 0,2 N H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır.

Hazırlanan standart çözeltilerden 5 mL erlene alınarak distile su ile 20-25 mL'ye seyreltilip; pH değeri 0,2 N H_2SO_4 ile 1,0 ± 0,3'e ayarlanmış ve 100 mL'lik balon jojelere aktarılmış, distile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Üzerine 2 mL difenilkarbazit çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve mor renkli kompleks oluşumu için 10 dakika beklenmiştir. Tepkime süresinin ardından standartların UV Spektrofotometresinde 540 nm'de absorbansları tespit edilmiş ve absorbansa karşı derişim grafiği çizilmiştir (Şekil 5.3). (Standart Methods, 1985).



Şekil 5.3. Cr(VI) derişimine karşı absorbans doğrusu

Adsorpsiyon çalışmalarında ise belirlenen temas süresinin sonunda kullanılan çözeltiler filtre kağıdından süzülerek adsorban ile çözelti birbirinden ayrılmış, sıvı kısımda standart çözeltilere uygulanan şekilde, spektrofotometrik yöntemle Cr(VI) tayini yapılmıştır (Selvi vd., 2001; Ucun vd., 2002; Bai ve Abraham, 2003).

5.4. pH Değerinin Etkisinin Belirlenmesi

Farklı pH değerlerinin Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek üzere başlangıç derişimi 150 mg/L olan Cr(VI) çözeltilerinin pH değeri seyreltik NaOH veya H_2SO_4 çözeltileri ile 1-2-3-4-5-6-7'ye ayarlandı. Daha sonra bu çözeltilerden 25'er mL alınarak; 0,5'er gram HCl ile işlem görmüş adsorban ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler 3 saat boyunca 25°C'deki ve 140 rpm hızındaki çalkalayıcılı su banyosunda temas ettirildi. Adsorpsiyon sonrası çözeltiler süzülerek berrak kısımları ayrıldı. UV Spektrofotometre cihazı ile Cr(VI) analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden Eşitlik 5.1 kullanılarak giderim verimleri hesaplandı.

5.5. Adsorban Dozunun Etkisinin İncelenmesi:

Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde adsorban dozunun etkisini araştırmak için sırasıyla 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 ve 1,50 g adsorban dozları tartılarak; 150 mg/L (pH:2) derişime sahip Cr(VI) çözeltisinden 25 mL eklendi, 25°C'deki çalkalayıcılı su banyosunda (140 rpm) 3 saat süreyle kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Adsorpsiyon sonrası çözeltiler süzülerek berrak kısımları ayrıldı. UV Spektrofotometre cihazı ile Cr(VI) analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden Cr(VI) giderim verimleri hesaplandı.

5.6. Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi

Stok çözeltiden uygun seyreltme işlemleri yapılarak 50; 75; 100; 125, 150; 175; 200 mg/L başlangıç derişimlerinde 100'er mL'lik çözeltiler hazırlandı. Adsorban dozunun etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, bu deneyde kullanılacak adsorban dozu belirlendi. Buna göre 7 tane 0,5 g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası tartıldı. Hazırlanan çözeltilerden 25'er mL alınarak, tartılan adsorbanlar üzerine eklendi. Elde edilen çözeltiler, 3 saat süreyle çalkalayıcılı su banyosunda (140 rpm

hızında) temas ettirildi ve daha sonra süzülerek berrak kısmı ayrıldı. UV Spektrofotometre cihazı ile Cr(VI) analizleri yapıldı. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimleri hesaplandı. Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilerek hangi izotermin daha uygun olduğu belirlendi.

5.7. Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 0,5 g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası numuneleri tartılarak 150 mg/L (pH:2) derişimindeki Cr(VI) çözeltilerinden 25'er mL eklendi. Hazırlanan bu numuneler 3 saat boyunca 25°C'deki çalkalayıcılı su banyosunda bekletildi. Aynı işlemler 35°C, 40^0C ve 45°C sıcaklıklarında tekrarlandı. Su banyosundan alınan numuneler filtre kağıdından süzülerek berrak kısımları ayrıldı ve UV Spektrofotometre cihazı ile Cr(VI) analizleri gerçekleştirildi. Cr(VI) giderim verimleri Eşitlik 5.1 ve K denge sabitleri Eşitlik 3.37 yardımıyla hesaplandı. Termodinamik parametreleri hesaplamak için 1/T'ye karşı ln K grafiğe geçirildi, eğim ve kesim noktasından ΔH^0 ve ΔS^0, Eşitlik 3.36 yardımıyla da ΔG^0 hesaplandı.

5.8. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde temas süresinin etkisinin saptanması amacıyla behere 10 g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası tartılıp, üzerine 500 mL 150 mg/L'lik (pH:2) çözeltiden konuldu. Adosrban ve çözelti 700 d/dk karıştırma hızında 25^0C'de manyetik karıştırıcıda 3 saat temas ettirildi. Belirli zaman aralıkları ile (5 mL) numune alınarak analiz edildi, Cr(VI) derişimleri ve Cr(VI) giderimleri hesaplandı. Bu derişim değerlerinin belli bir süre sonunda sabit bir değer aldığı gözlendi. Bu süre kullanılan adsorban için denge süresi olarak belirlendi.

Her bir t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (q) Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplandı. Denge süresine karşılık gelen q değeri q_d olarak alındı.

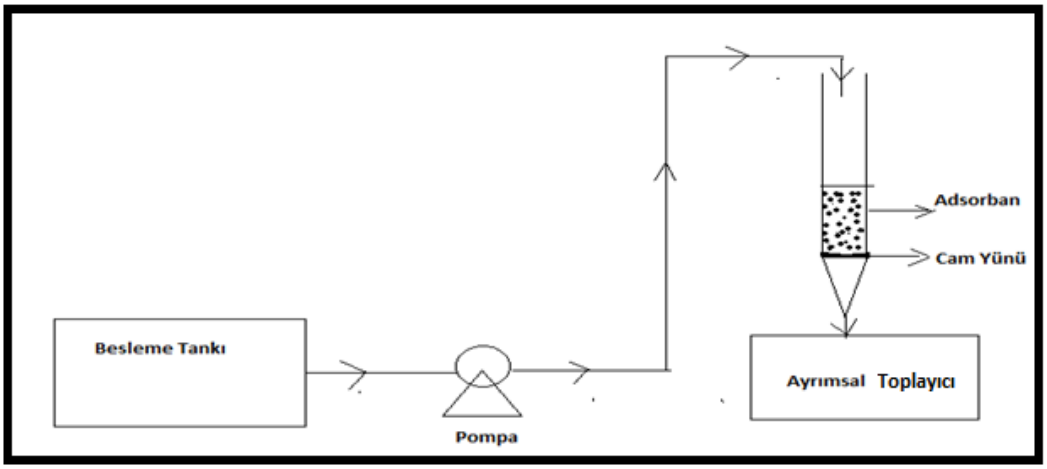
Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modeli verilere uygulandı.

5.9. Desorpsiyon Çalışması

0,5 g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tartılarak (3 tartım), 25 mL, 150 mg/L Cr(VI) içeren çözelti (pH:2) kullanılarak 25^0C'de 3 saat süreyle kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Süzme işlemi ile çözeltiden ayrılan adsorbanlar kurutuldu. Daha sonra bu adsorbanlar 1 M, 25 mL H_2SO_4; HCl ve 0,5- 1 M, 25 mL HNO_3 çözeltileri ile 25^0C'de 3 saat çalkalayıcılı su banyosunda temas ettirilerek filtre kağıdından geçirildi ve berrak kısım analiz edilerek desorpsiyon verimleri saptandı.

5.10. Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon Çalışması

Şekil 5.4'te sabit yataklı kolonda adsorpsiyon için kullanılan deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 5.4. Sabit yataklı kolonda adsorpsiyon deney düzeneği

0,7 cm iç çapında ve 15 cm uzunluğunda kolon şekilde görüldüğü gibi ilgili adsorbanla doldurulduğu. Kolonda adsorpsiyon deneyleri 0,2, 0,3 ve 0,4 g adsorban ve 25 mg/L Cr(VI) çözeltisi kullanılarak doğal pH'ta gerçekleştirildi.

Cr(VI) çözeltisi (25 mg/L) peristaltik pompa ile aşağı akışlı olarak kolona beslendi. Akış hızları 0,4 gram adsorban için 0,39 mL/dk; 0,30 gram adsorban için 0,28 ve 0,42 mL/dk ve 0,2 gram adsorban için 0,36 mL/dk olarak ölçüldü. Salıverme eğrisini elde etmek için çıkış akımları 5 mL kesimler halinde (spectra/chrom CF-1) ayrımsal toplayıcı ile toplandı ve analiz edildi. Kolon çalışmalarına kolon doygunluğa ulaşıncaya kadar devam

edildi. Kolondan geçen çözelti hacmine (V) karşılık çözeltide kalan Cr(VI) derişimi (C_d) grafiğe geçirilerek integrasyonla salıverme kapasitesi ve toplam kapasite değerleri belirlendi. Sürekli adsorpsiyon için t'ye karşı ln [(C_0/C_d) - 1] grafiğe geçirildi ve doğrunun eğiminden Thomas kinetik katsayısı (k_{Th}) ve kesim noktasından ise adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Ayrıca ln[C_d /(C_0-C_d)]'ye karşı t grafiğe geçirilerek eğimden Yoon-Nelson kinetik katsayısı (k_{YN}), kesim noktasından τ ve eşitlik yardımıyla da adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı.

5.11. Atıksu analizleri

Atıksu için KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve AKM (askıda katı madde) analizleri yapılmıştır.

KOİ Analizi:

Yardımcı çözeltiler:

- **a- Standart potasyum dikromat çözeltisi (0,01667 M):** 500 mL saf su, 4,903 g $K_2Cr_2O_7$, 167 mL H_2SO_4 karıştırılarak iyice çözünmesi sağlanarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 1000 mL olacak şekilde saf su ile seyreltildi.
- **b- Sülfürik asit çözeltisi:** 5,5 g Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4 olacak şekilde konsantre H_2SO_4'e Ag_2SO_4 eklenerek çözünmesi için karıştırılırdı.
- **c- Ferroin indikatör çözeltisi:**1,485 g 1,10-fenantrolin monohidrat ve 695 mg $FeSO_4.7H_2O$ saf su ile karıştırıldı ve 100 mL'ye tamamlandı.
- **d- Standart demir amonyum sülfat (FAS) çözeltisi (0,10 M):** 39,2 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ saf su ile iyice karıştırılarak çözüldü. 20 mL konsantre H_2SO_4 eklenerek, soğutulur ve saf su ile 1000 mL'ye seyreltildi. Bu çözelti hergün $K_2Cr_2O_7$ standart çözeltisine karşı standardize edilmelidir. (pipet ile 5 mL numune alınarak 10 mL reagent suyu ilave edildi. Bu numunenin yerini tutacaktır. Oda sıcaklığına soğutuldu, 1-2 damla ferroin indikatörü eklenerek FAS ile titre edildi.

$$\text{FAS çözeltisinin molaritesi} = \frac{V}{V(FAS)} \text{ x } 0{,}1000 \qquad (5.2)$$

V : (0,01667 M $K_2Cr_2O_7$) titre edilen çözelti, mL

V(FAS) : titrasyonda kullanılan FAS miktarı, mL

e- Sulfanik asit: Sadece nitritin elimine edilmesi gereken durumlarda kullanıldı.

f- Potasyum hidrojen fitalat standardı (KHP): KHP yavaşça parçalandı ve kuruması için etüvde 110°C'de bekletildi. Saf suda 425 mg çözüldü ve 1000 mL'ye seyreltildi. KHP teorik olarak 1,176 mg O_2 / mg KOİ değerine sahiptir ve bu çözeltinin teorik KOİ değeri 500 µg O_2 / mL'dir.

Prosedür: KOİ kapları % 20'lik H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanarak kirlilik giderildi. Çizelge 5.1'e göre test çözeltileri hazırlandı.

Çizelge 5.1. KOİ analizi için test çözeltilerinin hazırlanması

KOİ kabı	Numune, mL	Çürütme çözeltisi, mL	Sülfürik asit, mL	Toplam hacim, mL
16 x 100 mm	2,50	1,50	3,50	7,50
20 x 150 mm	5,00	3,00	7,00	15,0
25 x 150 mm	10,0	6,00	14,0	30,0
Standart 10 mL ampul	2,50	1,50	3,50	705

KOİ kaplarına numune ve çürütme çözeltileri eklendi. Dikkatlice sülfürik asit çözeltisi eklendi. Sülfürik asit aşağıda bir tabaka oluşturdu. Kapların kapakları sıkıca kapatıldı ve iyice karıştırıldı. 150°C'lik etüvde 2 saat bekletildi. Oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu, bu esnada civa sülfat bir miktar çökelmiş olabilir ancak bu analiz sonucunu etkilemez. Kapların kapakları açıldı ve titrasyon için daha geniş bir kaba alındı. 1-2 damla ferroin indikatörü eklenerek, manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılırken 0,1M FAS çözeltisi ile titre edildi. Dönüm noktasında çözelti mavi-yeşil'den kızılımsı kahverengiye dönüştü. Ardından kör çözelti için aynı işlemler uygulandı. Eşitlik 5.3 ile KOİ hesaplandı.

$$\text{KOİ (mg/L)} = \frac{(A-B)x\ Mx\ 8000}{mL\ numune\ hacmi} \qquad (5.3)$$

A : mL kör çözelti için kullanılan FAS miktarı (mL)

B : mL numune için kullanılan FAS miktarı (mL)

M : FAS çözeltisinin molaritesi (M)

8000 : Oksijenin milieşdeğer ağırlığı x 1000 mL/L

AKM Analizi: Filtre kağıdı hassas terazide tartıldı ve değeri kaydedildi. Filtre kağıdı membran filtre süzme aparatına yerleştirildi. 25 mL atıksu numunesi filtre kağıdına döküldü ve bir miktar saf su ile yıkandı. Vakum pompası çalıştırılarak filtre kağıdındaki atıksuyun süzülmesi sağlandı. Sonra filtre kağıdı bir kaba alındı ve 105°C'lik etüvde 4 saat bekletildi. Dört saat sonunda etüvden çıkarıldı ve soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra filtre kağıdı tartıldı. Bulunan sonuç kayıt altına alındı.

$$\text{AKM (mg/L)} = (A-B) \times 1\,000\,000 / (\text{mL numune hacmi}) \quad (5.4)$$

A : Etüvde kurutulduktan sonra ölçülen filtre kağıdı ağırlığı, g

B : Filtre kağıdının darası, g

5.12. Atıksudan Cr(VI) Giderimi

HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası kullanılarak, Eskişehir Organize Sanayi Bölgesinde bulunan buzdolabı üretim tesisinden temin edilen atıksudan Cr(VI) giderim deneyleri gerçekleştirildi.

5.12.1.Atıksu ile Adsorpsiyon Deneyleri

HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası kullanılarak atıksudan Cr(VI) giderim veriminin incelenmesi için belirlenen koşullarda; (pH: doğal, Adsorban dozu: 5,0-10 g/L; temas süresi: 3 saat) kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi.

5.12.2. Kireç sütü ile çöktürme ve adsorpsiyon

Buzdolabı üretim tesisinden temin edilen 300 mL atıksu numunesine 50 mL kireç sütü (10 g $Ca(OH)_2$/200 mL su) azar azar eklenerek, karıştırıldı ve çökelme tamamlanması için beklendi. Daha sonra üstteki berrak kısım alınarak kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanıldı. Kesikli deneyler diğer koşullar sabit tutularak (Doz: 10g/L; Sıcaklık 25^0C, Temas süresi: 3 saat); atıksuyun doğal pH değeri (pH:10,4) ve pH 3 için yapılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Deneyde Kullanılan Adsorbanın Seçimi

Deneyde kullanılacak olan adsorbanın belirlenmesi için ayçiçeği tablası 1 M HCl ve 1 M H_2SO_4 çözeltileri ile işleme tabi tutulmuş ve ardından belirlenen koşullarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucu elde edilen Cr(VI) giderim verimleri Çizelge 6.1'de görülmektedir.

Çizelge 6.1. HCl ve H_2SO_4 ile işlem görmüş ayçiçeği tablası kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri (doz: 0,5 g/ 25 ml; T: 25°C, t: 3 saat, pH: doğal)

Adsorban	**Başlangıç Cr(VI) derişimi (mg/L)**	**Cr(VI) giderim verimi (%)**	**q_d**
Doğal ayçiçeği tablası	100	44,35	2,50
1 M H_2SO_4 ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	100	96,14	4,81
1 M HCL ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	100	96,45	4,82
1M H_2SO_4 ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	200	60,02	6,00
1 M HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	200	65,05	6,51

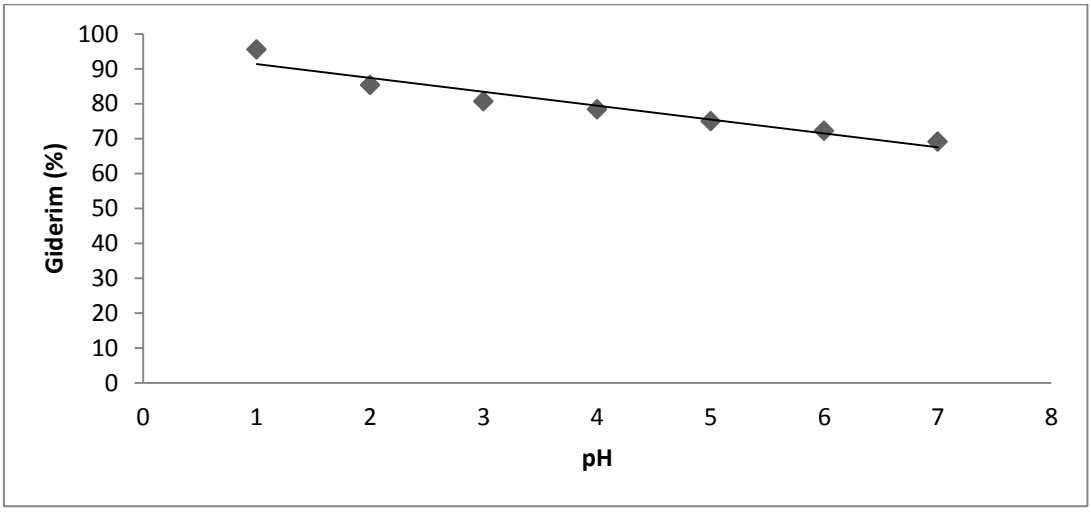
Çizelge 6.1'de görüldüğü üzere işlem görmüş adsorbanların Cr(VI) giderim verimi doğal ayçiçeği tablasından daha yüksektir. H_2SO_4 ve HCl ile işlem görmüş adsorbanlar karşılaştırıldığında ise; HCl ile işlem görmüş adsorbanın daha iyi olduğu görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde 1 M HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının kullanılmasına karar verilmiştir.

6.2. pH Değerinin Etkisi ile İlgili Bulgular

HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için Çizelge 6.2 ve Şekil 6.1'de çözelti başlangıç pH değerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi verilmiştir.

Çizelge 6.2. pH'nın Cr(VI) giderimine etkisi (C_0: 150 mg/L; doz: 0,5 g/25 mL; T: 25°C; karıştırma hızı: 140 d/dk; t: 3 saat)

pH	Adsorpsiyon sonrası pH	Giderim (%)	q_d (mg/g)
1,00	1,00	95,46	7,16
1,98	1,99	85,52	6,40
2,98	2,55	80,65	6,05
4,01	2,60	78,36	5,88
5,05	2,60	74,97	5,62
6,07	2,73	72,20	5,42
7,00	2,87	69,07	5,18



Şekil 6.1. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için pH değerinin Cr(VI) giderimine etkisi (C_0: 150 mg/L; doz: 0,5 g/25 mL; T: 25°C; karıştırma hızı:140 d/dk; t: 3 saat)

Sulu çözeltilerde kromat iyonu farklı iyonik formlarda ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $HCr_2O_7^-$) bulunabilir. Hangi formun baskın halde olacağı çözeltinin pH'sına ve ortamdaki

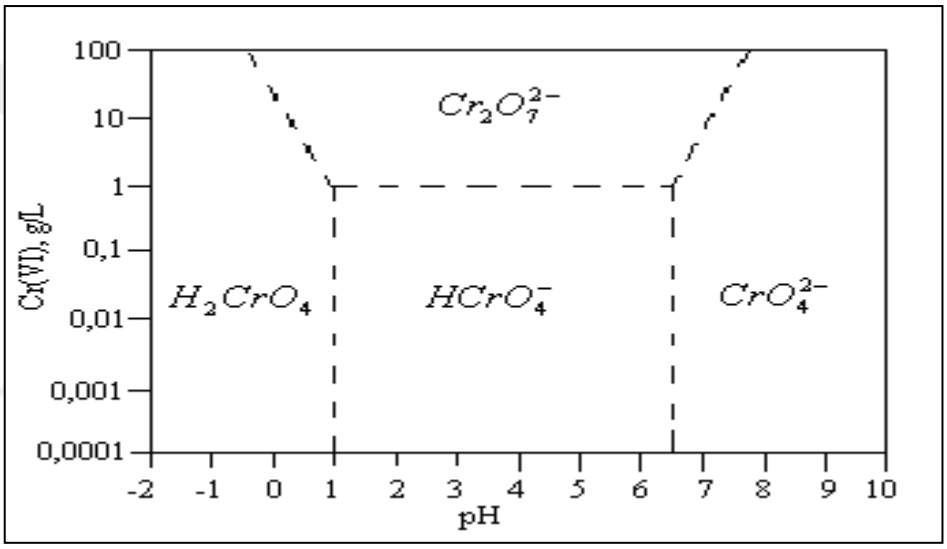
Cr(VI) derişimine bağlıdır. Farklı Cr(VI) formları için dengeler aşağıda gösterilmiştir:

$$H_2CrO_4 \leftrightarrow HCrO_4^- + H^+ \quad K_1 = 1,21 \tag{6.1}$$

$$HCrO_4^- \leftrightarrow CrO_4^{2-} + H^+ \quad K_2 = 3x10^{-7} \tag{6.2}$$

$$2HCrO_4^{2-} \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \; K_3 = 35,5 \tag{6.3}$$

$$HCr_2O_7^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H^+ \quad K_4 = 0,85 \tag{6.4}$$



Şekil 6.2. Cr(VI) formlarının pH ile değişimi (Mohan ve Pittman, 2006)

Bu dengeler ve denge sabitleri dikkate alındığında, pH 6'da Cr(VI) derişimi $1x10^{-3}$ M veya daha az ise Cr(VI)'nın % 75'i $HCrO_4^-$, % 25'i ise CrO_4^{2-} formundadır (Saha vd., 2004). Asidik çözeltilerde Cr(VI) derişimi 0,02 M'dan daha az ise ortamdaki baskın Cr(VI) formu, $HCrO_4^-$dir. 0,02 M'dan daha fazla derişimlerde ise baskın Cr(VI) formu, $Cr_2O_7^{2-}$dir. Ayrıca, asidik şartlarda, Cr(VI) derişimi $(1,26\text{-}1,74)x10^{-2}$ M aralığında ise $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ formuna dönüşmektedir (Bhowal ve Data, 2001). Bu açıklamalara göre, çözeltideki Cr(VI)'nın $HCrO_4^-$ formunda olduğu ifade edilebilir. Cr(VI) formlarının pH ile değişimini gösteren Şekil 6.2'de bu durumu doğrulamaktadır.

Şekil 6.1 ve Çizelge 6.2 incelendiğinde, çözelti başlangıç pH değeri 1'den 7'ye yükseltildiğinde, Cr(VI) giderim verimi % 95,46'dan % 69,07'ye, birim adsorban başına

tutulan adsorplanan miktarı 7,16 mg/g'dan 5,18 mg'g'a düşmüştür. Bu durum yukarıda anlatıldığı üzere, sulu çözeltilerde Cr(VI) iyonunun baskın türlerinin pH değerine bağlı olmasından kaynaklanmaktadır ve buradaki baskın türün $HCrO_4^-$ formunda olduğu söylenebilir. En yüksek giderim pH:1'de elde edilmesine karşın; bundan sonraki deneylerde en uygun pH 2 olarak alınmıştır. Çünkü çözelti pH'sını bire düşürmek için harcanan asit miktarı çok fazladır.

Jain vd. (2013) formaldehitle muamele edilmiş ayçiçeği tablası kullanarak gerçekleştirdiği pH (2-7) deneylerinde; başlangıç derişiminin 50 mg/L, sıcaklığın 25°C, adsorban dozunun 4,0 g/L ve temas süresinin 3 saat olduğu koşullarda en yüksek giderimin (% 51) pH 2'de elde edildiğini tespit etmişlerdir. Bu durumu pH değerinin düşmesiyle adsorban yüzeyindeki hidroksil gruplarının çözeltiye doğru difüzyon eğiliminin artmasıyla çözelti içerisindeki $HCrO_4^-$ iyonlarının adsorban üzerindeki mevcut adsorpsiyon bölgelerine adsorpsiyonunun artmasına bağlamışlardır.

Kara vd. (2012) imidiazol fonksiyonel grupları taşıyan mikroküreleri Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Başlangıç derişiminin 600 mg/L, sıcaklığın 25°C ve temas süresinin 180 dakika olduğu koşullarda; çözelti pH değerini 2-5 arasında değiştirerek deneyler gerçekleştirmişlerdir. pH 2'den 5'e yükseltildiğinde, birim adsorban başına adsorplanan Cr(VI) miktarı düşmüştür (Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 42,95'ten 2,55 mg/g'a düşmüştür). Sonuç olarak maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu için en uygun pH:2 olarak tespit edilmiştir.

Edebali ve Kahraman (2016a) yeşil sentez yöntemiyle üretilmiş gümüş nanotanecik yüklü aktif karbonun Cr(VI) giderimindeki performansını araştırmışlardır. Başlangıç derişimi 50 mg/L, karıştırma hızı 200 d/dk olacak şekilde oda sıcaklığında çözelti pH değerini 1-5 aralığında değiştirerek deneyler gerçekleştirmişlerdir. pH:2'de, 50 mg/L Cr(VI) iyonu yaklaşık %100 oranında giderilirken, bu oranın pH:5'te % 20'ye düştüğünü saptamışlardır. Cr(VI) giderimi ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH düştükçe adsorblanan krom miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum, muhtemelen çözelti ortamında fazla OH^- iyonunun mevcut olması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Çözeltinin başlangıç pH değerinin hem metal bağlayan bölgeleri, hem de suyun kimyasını etkilemesi sebebiyle adsorpsiyon veriminin sağlıklı bir şekilde

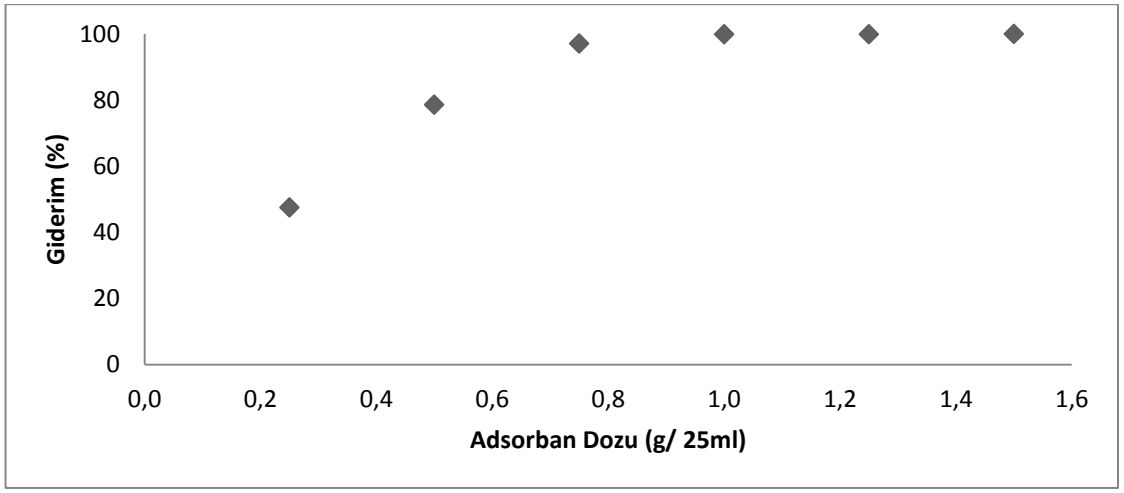
değerlendirilmesi için optimum pH değerinin doğru tayin edilmesi gerekmektedir. Ramos vd., 1994 yılında yaptığı bir çalışmada, ortamda mevcut olan Cr(VI) türlerinin dikromat iyonu ($HCrO_4^-$) ve kromat (CrO_4^{2-}) olduğu saptamış, pH 4'ün altındaki değerlerde $HCrO_4^-$ kompleksinin baskın olduğu gözlenmiştir. pH 9 dolaylarında ise en baskın türün CrO_4^{2-} olduğu saptanmıştır.

6.3. Adsorban Dozu Etkisi ile İlgili Bulgular

Çeşitli adsorban dozlarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Adsorban dozunun Cr(VI) giderimine etkisi(C_0 = 150 mg/L; T: 25°C; karıştırma hızı: 140 d/dk; t: 3 saat; pH: 2)

Adsorban Dozu (g/25 mL)	**Giderim (%)**	**q_d (mg/g)**
0,25	47,41	7,11
0,50	78,55	5,89
0,75	97,01	4,85
1,00	99,78	3,74
1,25	99,85	2,50
1,50	99,91	1,87



Şekil 6.3. Adsorban dozunun Cr(VI) giderimine etkisi (C_0 = 150 mg/L; Doz: 0,25-0,50 0,75-1,00-1,25-1,50 / 25 mL; T: 25°C; karıştırma hızı: 140 d/dk; t: 3 saat; pH: 2)

Adsorban dozunun Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan deneyler sonucunda adsorban dozu 0,25 g/25mL'den 1,50 g/25mL'ye çıkarıldığında; Cr(VI) giderim verimi % 47,41'den % 99,91'e yükselmiş ve birim adsorban başına adsorblanan miktarı 7,11'den 1,87 mg/g'a düşmüştür. Bu durum, adsorban dozunun artmasıyla Cr(VI) iyonlarının bağlanacağı aktif merkezlerin sayısının artmasından kaynaklanmaktadır.

Çakır vd. (2013) ceviz ağacı talaşı ile Cr(VI) gideriminde adsorban dozunun etkisini incelemek için; 100 mg/L başlangıç derişimi, 25°C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızında adsorban dozunu 3,0; 5,0; 7,0; 10 g/L değerlerine ayarlayarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada 100 mg/L derişimindeki Cr(VI) iyonu, 2 g/L talaş ile % 20 civarında giderilirken, 10 g/L derişiminde adsorban ile aynı derişimdeki Cr(VI) iyonu % 81,03 oranında giderilmiştir.

Jain vd. (2009a) ayçiçeği atık biyokütlesi kullanarak Cr(VI) giderimini başlangıç Cr(VI) derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 ± 1^0C) ve pH (2,0) değerlerini sabit tuturak farklı adsorban dozlarında araştırmışlardır. Adsorban dozunun artmasıyla adsorpsiyon verimi artmıştır. Adsorban dozu 10 dakika temas süresinde, 4,0'dan 20,0 g/L'ye çıkarıldığında, adsorpsiyon verimi % 31,4'ten 52,4'e çıkarken adsorpsiyon kapasitesi 7,9'dan 2,6 mg/g'a düşmüştür. Maksimum Cr(VI) giderimine 2 saat sürede ulaşılmış ve bundan sonra test çözeltisi içindeki derişim sabit kalmıştır.

Yurtseven ve Elnekave (2011) HDTMA (hegzadesiltrimetil amonyum) modifiyeli klinoptilolitin Cr(VI) giderim etkinliğini araştırmak için yaptıkları çalışmada; 50 ve 200 mg/L olmak üzere iki farklı Cr(VI) başlangıç derişimi değerinde 0,1 ile 1,5 g arasında değişen miktarda klinoptilolit ile sabit pH, temas süresi, sıcaklık ve karıştırma hızında deneyler yürütmüşlerdir. 50 mg/L başlangıç Cr(VI) derişiminde HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin, maksimum Cr(VI) tutma kapasitesi olan 2,96 mg/g değerine 0,1 g/50 mL adsorban dozunda ulaşılmıştır. Bu koşulda Cr(VI) giderim verimi ise % 12'dir. Diğer yandan maksimum Cr(VI) giderim verimi % 74 olup, bu sonuç 1,5 g/50 mL adsorban dozu ile yürütülen deney sonucunda elde edilmiştir. Fakat bu koşulda HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi 1,24 mg/g değerine düşmüştür. 200 mg/L başlangıç derişiminde ise maksimum Cr(VI) tutma kapasitesi 0,1 g/50mL

adsorban dozunda 4 mg/g değerine yükselmiştir. Bu koşuldaki Cr(VI) giderim verimi ise % 4'tür.

Edebali ve Kahraman (2016b) organo-modifiye nanokilin alternatif bir adsorban olarak atıksulardan Cr(VI) uzaklaştırılmasında kullanımını incelemek için yaptıkları çalışmada adsorban dozunun etkisini araştırmışlardır. Adsorban miktarı arttıkça metal giderim oranının da arttığı gözlenmiştir. 0,02 g adsorban kullanıldığında Cr(VI) giderimi % 45 iken; miktar 0,2 grama çıkarıldığında Cr(VI) giderimi % 74 olarak saptanmıştır. Belli değere ulaştıktan sonra uzaklaştırılacak olan metal oranında çok fazla değişiklik kaydedilmemiştir. Kullanılan adsorban miktarının artırılmasıyla yüzey alanı da artacağından, birim adsorban kütlesinde adsorplanan metal miktarı da artmaktadır. Çünkü adsorpsiyon bir yüzey olayı olmakla birlikte verimi ve şiddeti de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır.

6.4. Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular

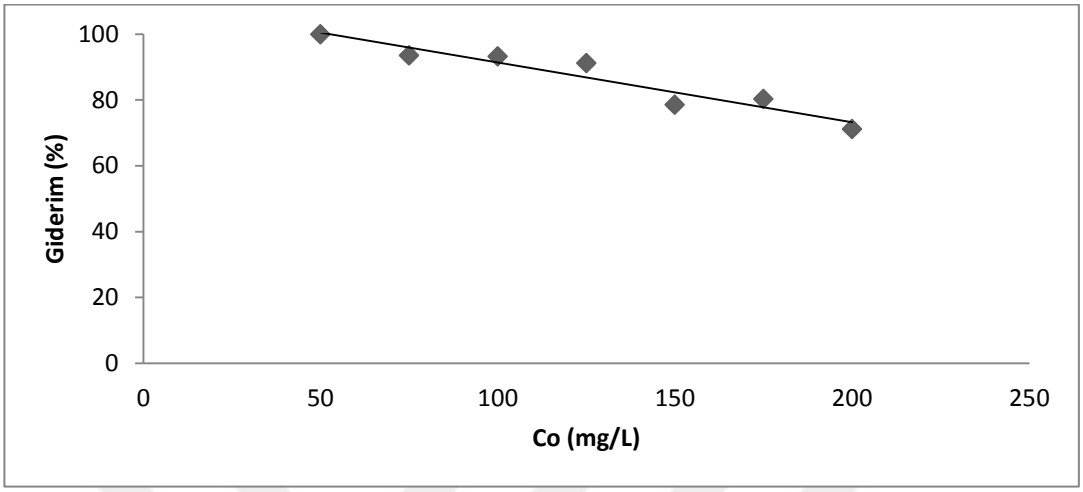
Çizelge 6.4 ve Şekil 6.4'te başlangıç derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir.

Çizelge 6.4. Adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cr(VI) derişiminin etkisi (doz: 0,5 g / 25 mL; T: 25°C; karıştırma hızı: 140 d/dk; t: 3 saat; pH: 2)

Çözelti Derişimi (mg/L)	**Giderim Yüzdesi (%)**	**q_d (mg/g)**
50	99,88	2,50
75	93,46	3,50
100	93,19	4,66
125	91,12	5,70
150	78,55	5,89
175	80,26	7,02
200	71,16	7,12

Çizelge 6.4 ve Şekil 6.4 incelendiğinde, başlangıç Cr(VI) derişimi 50 mg/L'den 200 mg/L'ye çıkarıldığında, birim adsorban başına adsorbe edilen Cr(VI) miktarı 2,50'den 7,12 mg/g'a yükselmiş, Cr(VI)'nın giderim verimi % 99,88'den % 71,16'ya düşmüştür.

Bunun sebebi başlangıç Cr(VI) iyon derişimi arttıkça, metalin bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbanların doygunluğa ulaşmasıdır.



Şekil 6.4. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için başlangıç Cr(VI) derişiminin Cr(VI) giderimine etkisi.(doz: 0,5 g / 25 mL; T: 25°C; karıştırma hızı: 140 d/dk; t: 3 saat; pH: 2)

Özer vd. (2016) Zn(II) iyonlarının piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin poliürepolimeri ile adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında başlangıç metal iyonu derişiminin etkisini incelemişlerdir. Başlangıç derişimleri 50 ile 300 mg/L arasında değişen Zn(II) çözeltileri ile daha önce tespit edilen uygun şartlarda çalışmışlardır. Adsorplanan Zn(II) iyonlarının miktarının adsorpsiyon dengesi oluşana kadar başlangıç derişiminin artışına bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Fakat adsorplanan Zn(II) miktarı, 250 mg/L başlangıç derişiminden sonra anlamlı bir değişiklik göstermemiştir.

Bayrak ve Ustabaş (2016) işlenmiş ve demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonun tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplaması ile ilgili çalışmalarında, adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya derişimininin boya giderimine etkisini incelemek için 100; 200; 300; 400 ve 500 mg/L derişimlerinde boya çözeltileri ile denemeler yapmışlardır. Çalkalama hızı, sıcaklık, pH ve adsorban dozu sabit tutulduğunda; düşük başlangıç boya derişimlerinde adsorpsiyon dengesine 90 dakika gibi bir zamanda ulaşıldığını ve boya giderim yüzdesinin % 64 ve üzerinde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Ancak başlangıç boya derişiminin artmasıyla dengeye ulaşma süresi uzamakta ve uzaklaştırılan boya yüzdesi de % 43 ile % 64 aralığında değişmektedir.

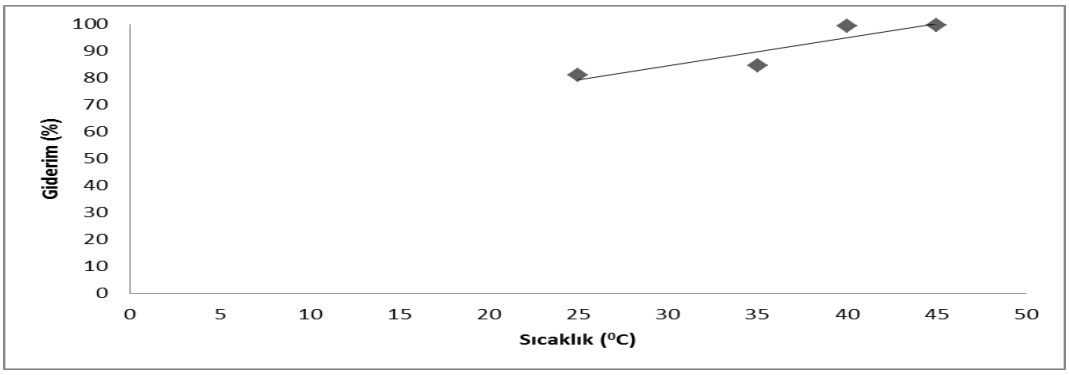
Samdani vd. (2008) Hydrilla Verticillata adsorbanı kullanarak atıksudan Cr(VI) giderimini inceledikleri çalışmalarında; absorplanan derişimi artırıldığında adsorpsiyon yüzdesinin azaldığını buna karşın Cr(VI) tutulmasının arttığını saptamışlardır. Adsorplanan derişimi 50 mg/L'den 250 mg/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesi 80,1'den 47,1'e düşmüştür. Bunun yanında adsorbanın Cr(VI) tutma kapasitesi 25 mg/g'dan 58,9 mg/g'a yükselmiştir. Bunun sebebini, sabit adsorban dozunda, adsorplananın bağlanacağı aktif adsorpsiyon bölgelerinin sabit kalmasından dolayı, yüksek adsorplanan derişimlerinde tutulan adsorplanan miktarının artmasına, yani yüksek adsorplanan başlangıç derişimlerinde yüklemenin daha hızlı olmasına bağlamışlardır.

6.5. Sıcaklığın Etkisi ile İlgili Bulgular

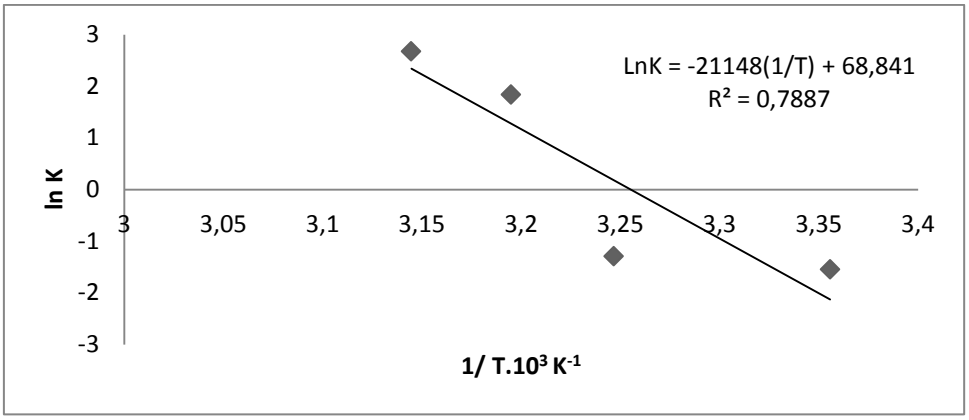
HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde CrVI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5 ve Şekil 6.5'te verilmiştir. 1/T'ye karşı lnK grafiği Şekil 6.6'da; bu şekil ve Eşitlik 3.37 kullanılarak hesaplanan ΔH^0 ve ΔS^0 ile Eşitlik 3.36 kullanılarak hesaplanan ΔG^0 değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.5. Cr(VI) giderimi üzerinde sıcaklığın etkisi (C_0:150 mg/L; pH: 2; doz: 0,5 g/25mL, t: 3 Saat, Karıştırma hızı:140 d/dk)

Sıcaklık (°C)	Giderim (%)	q_d (mg/g)
25	78,55	5,89
35	84,56	6,34
40	99,21	7,44
45	99,66	7,47



Şekil 6.5. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için sıcaklığın Cr(VI) giderimine etkisi (C_0:150 mg/L; pH: 2; doz: 0,5 g/ 25mL, t: 3 Saat, Karıştırma hızı:140 d/dk)



Şekil 6.6. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için 1/T'ye karşı ln K grafiği

Çizelge 6.6. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler					
ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	ΔG^0(kJ/mol)			
		298K	308K	313K	318K
175,82	0,572	3,83	3,32	-4,78	-7,07

Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisini araştırmak üzere yapılan deney sonuçları incelendiğinde, sıcaklık 25°C'den 45°C'ye çıkarıldığında, Cr(VI) giderim verimi % 78,55'ten % 99,66'ya yükselmiş ve birim adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarı 5.89'dan 7,47'ye çıkmıştır. Çizelge 6.6'daki termodinamik parametreler incelendiğinde ise HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için ΔH^0'ın pozitif değeri tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu göstermektedir. Bu da artan sıcaklığın, HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunu desteklediğini gösterir (Unuabonah vd., 2008). Ayçiçeği tablası için farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG^0 değerleri ise, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça q_d değerleri artmıştır; bu durum Cr(VI) adsorpsiyonunda daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans göstereceğini belirtmektedir. ΔS^0'ın pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir. Bu da adsorpsiyon prosesi sırasında adsorbanda yapısal bozulmalar olabileceğini göstermektedir (Altundoğan vd., 2007). Ayrıca adsorpsiyon ısısı 20,9 ve 418,4 kJ/mol aralığında olduğu için kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Çiftçi ve Ersoy (2016), Cr(VI) iyonlarının manyetit nano-partikülleri (Fe_3O_4) üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında; 0,5 g/L adsorban dozu, 10 mg/L başlangıç derişimi, 90 dakika temas süresi ve pH:3 için sıcaklığı 25-40-55°C'ye ayarlayarak denemeler yapmışlar ve adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık ile yükseldiğini tespit etmişlerdir. Sonuç olarak manyetit nano-partiküller üzerindeki Cr(VI) gideriminin endotermik bir proses olduğunu belirtmişlerdir.

Satır ve Kocabaş (2015), yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü (YKMÜ) kullanılarak atıksulardan Brilliant Blue R (BBR) boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimini araştırdıkları çalışmada, karıştırma süresinin etkisini üç farklı sıcaklıkta 25, 35 ve 45°C, 5-90 dk zaman aralığında incelemişlerdir. Karıştırma süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi önce artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Adsorpsiyon dengesine her üç sıcaklıkta da 60 dk'da ulaşılmıştır. Dengedeki adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25°C için 11,67 mg/g, 35°C için 12,65 mg/g ve 45°C için ise 14,16 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi az da olsa bir artış göstermiştir. Bu durum BBR boyar maddesinin YKKMÜ üzerine adsorpsiyonun endotermik şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Chen vd. (2012) sülfürik asit modifiyeli ayçiçeği sapı tozunun Cr(VI) giderim etkinliğini araştırdıkları çalışmada; ΔH^0 değerini 85,47 kj/mol ; ΔG^0 ve ΔS^0 değerlerini negatif bulmuşlardır. ΔH^0 değerinin pozitif olması tepkimenin endotermik olduğunu ve 40 kj/mol'den yüksek olması da kimyasal adsorpsiyonu işaret ettiğini belirtmişlerdir. Negatif ΔG^0 değerlerinin adsorban yüzeyinde kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyonu ve pozitif ΔS^0 değerlerinin de katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterdiğini bildirmişlerdir.

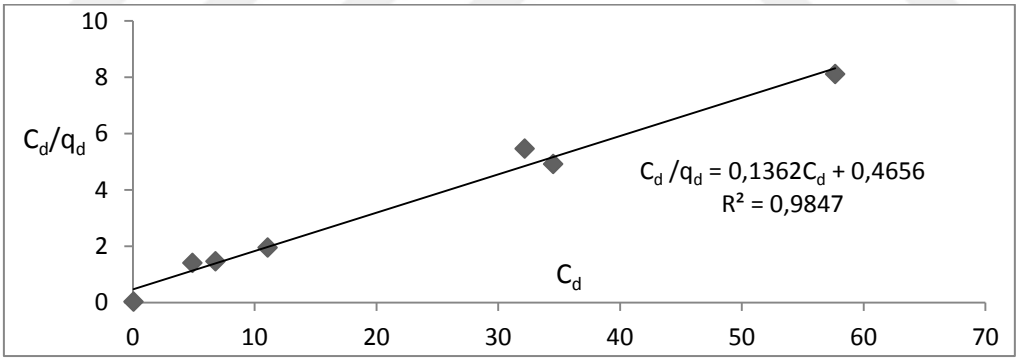
Çakır vd. (2013) tarafından ceviz ağacı talaşı ile Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişiminin ve sıcaklığın etkisi incelenirken; 25, 30, 35 ve 40°C sıcaklıklarda; başlangıç metal derişimleri 25, 50, 75, 100 mg/L olarak değiştirilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, metalin tutunma veriminin arttığı gözlemlenmiştir. 25°C'de 50 mg/L Cr(VI) iyonu % 83,98 giderilirken, 40°C'de % 97,40 giderim elde edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı da tespit edilmiştir. 25°C'de 50 mg/L

Cr(VI) iyonunun gideriminde; birim adsorban başına adsorplanan metal iyonu miktarı 4,20 mg/g iken, 35°C'de 4,71 mg/g olmakta ve 40°C'de ise 4,9 mg/g değerine yükselmektedir.

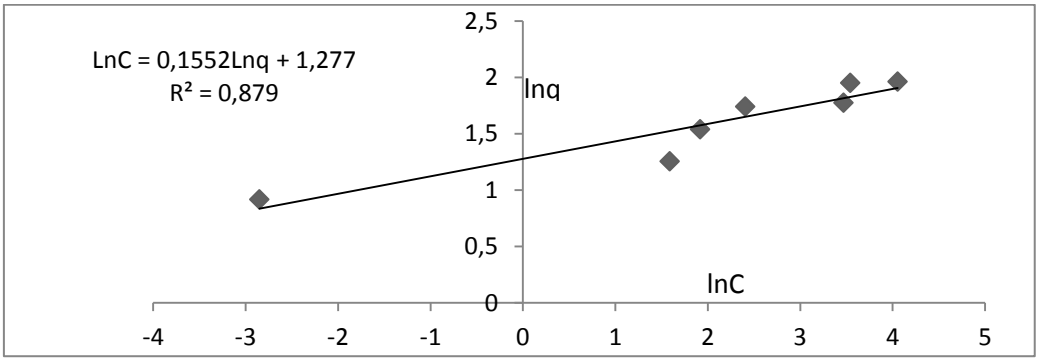
Ekinci ve Kurtbaş (2016) fındık kabuğundan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve sulu çözeltiden Cu^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında, sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmışlardır. 250 mg/L başlangıç derişimi, 50 g/L adsorban dozu ve pH:5 için, 293, 303 ve 313K sıcaklıklarında adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklıktaki 20K'lik artış adsorpsiyon kapasitesinde % 19,3'lük bir artış meydana getirmiştir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun artışı olayın endotermik olduğunun göstergesidir.

6.6. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları

Şekil 6.7 ve 6.8'de HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve Çizelge 6.7'de ise her bir modelin karakteristik parametreleri bulunmuştur.



Şekil 6.7. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli



Şekil 6.8. Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli

Çizelge 6.7. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

		Langmuir İzoterm Modeli				**Freundlich İzoterm Modeli**		
Adsorban	**T (^{0}C)**	**b (L/mg)**	**q_{max} (mg/g)**	**R_L**	**R^2**	**K_F (mg^n/gL^n)**	**n**	**R^2**
Ayçiçeği Tablası	25	0,293	7,35	0,02	0,98	3,59	6,45	0,88

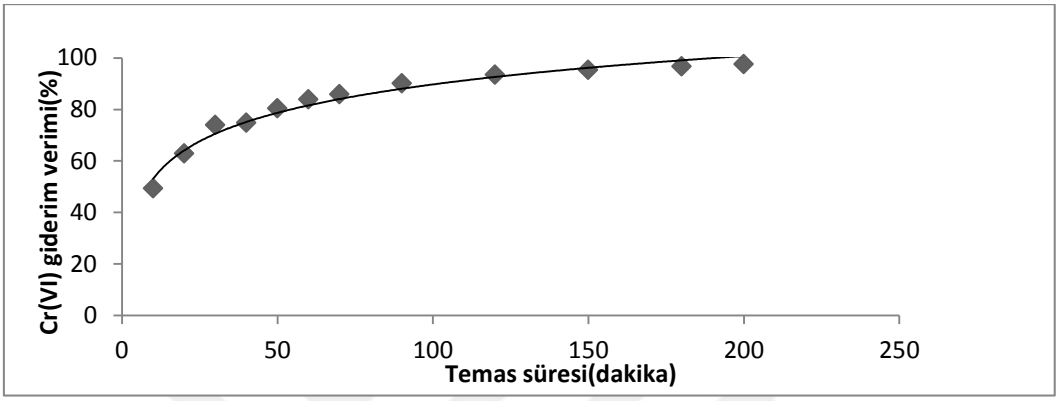
İzotermler için elde edilen determinasyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında (Çizelge 6.7), HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca R_L değerinin 0 ile 1 arasında bulunması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermi için determinasyon katsayısı 0,88 bulunmuştur. Bununla birlikte n değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun desteklenmediğini göstermektedir.

Edebali ve Kahraman (2016a) yeşil sentez yöntemiyle üretilmiş gümüş nanotanecik yüklü aktif karbonla (AgNP-AK) Cr(VI) giderimini inceledikleri araştırmalarında; Langmuir ve Freundlich modellerini sonuçlara uyarlamak amacıyla adsorpsiyon izoterm deneyleri yapmışlardır. Hesaplanan determinasyon katsayılarından Langmuir izoterminin AgNP-AK adsorbanı ile gerçekleştirilmiş bu uzaklaştırma işlemini tanımlamaya daha uygun olduğunu belirtmişlerdir (Freundlich için R^2:0,941, Langmuir için R^2:0,987).

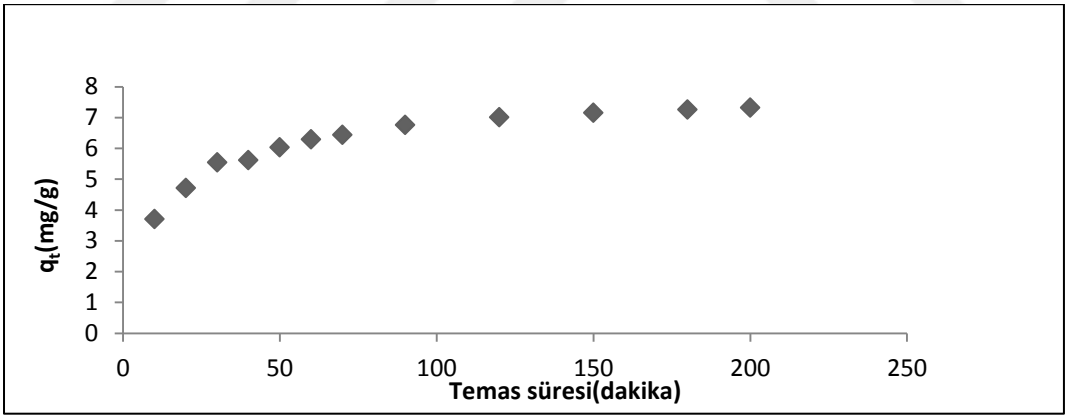
Tytlak vd. (2015) değişik çevre koşullarındaki biyokömürler (buğday sapı (BCS) ve hasır (BCW)) tarafından sudan Cr(VI) adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, elde ettikleri verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğunu değerlendirmişlerdir. Her iki adsorban içinde Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu saptanmıştır. Langmuir izoterm modeli için bulunan determinasyon katsayıları BCS için 0,990 ve BCW için 0,978'dir.

6.7. Temas Süresinin Etkisi ile İlgili Bulgular

Çizelge 6.8 ve Şekil 6.9'da HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için temas süresinin Cr(VI) giderim verimine etkisi gösterilmiştir. Şekil 6.10'da ise q_t değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 6.9. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için temas süresinin Cr(VI) giderimine etkisi (C_0: 15 mg/L; doz: 10 g/ 500 mL; T: 25°C; karıştırma hızı: 700 d/dk; t: 3 saat; pH: 2)



Şekil 6.10. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için gram adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarının temas süresi ile değişimi

Şekil 6.9 incelendiğinde temas süresinin artmasıyla Cr(VI) giderim veriminin başlangıçta hızlı bir şekilde arttığını ve daha sonra bu artışın yavaşlayarak belli bir noktadan sonra sabitlendiğini görmekteyiz. Başlangıçta adsorban yüzeyinde Cr(VI) adsorplayabilecek yüksek miktarda aktif bölge bulunmaktadır. Zamanla bu aktif bölgeler adsorplanan tarafından doldurularak, adsorban doyuma ulaşmaktadır.

Çizelge 6.8. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için Cr(VI) gideriminin zamanla değişimi (C_0: 150 mg/L; doz: 10 g/ 500 mL; T: 25°C; karıştırma hızı: 700 d/dk; t: 3 saat; pH: 2)

Süre (dakika)	**Cr(VI) Giderim Verimi (%)**	**q_d (mg/g)**
10	49,28	3,70
20	62,82	4,71
30	73,92	5,54
40	74,85	5,61
50	80,44	6,03
60	83,85	6,29
70	85,82	6,44
90	90,11	6,76
120	93,41	7,01
150	95,30	7,15
180	96,67	7,25
200	97,52	7,31

Kalıpçı vd. (2013) ultrasonik aktifleştirilmiş aktif karbon ile Cr(VI) adsorpsiyonu için; pH 2'de, 25 mg/L derişiminde Cr (VI) çözeltileri ile 150, 200 ve 250 mg/L aktif karbon dozlarında yapılan çalışmada, 120 dk'lık temas süresinde dengeye ulaşıldığını saptamışlardır. Dengeye ulaşıncaya kadar adsorpsiyon, başlangıçta daha hızlı gerçekleşirken, denge durumuna yaklaşırken yavaşlamıştır. Ayrıca çalışmada ultrasonik aktifleştirmenin, hem adsorpsiyon hızını hem de kapasitesini artırdığı belirtilmiştir.

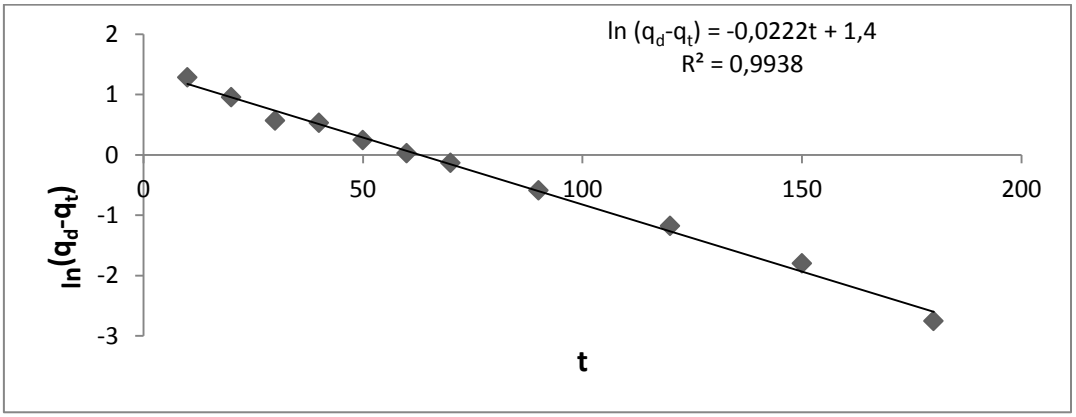
Ersal vd. (2013) sepiolit ile sulu çözeltilerden Ni(II) iyonunun giderilmesi ile ilgili çalışmalarında; nikel adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi 25, 35 ve 45ºC

sıcaklıklarda ve 5-2880 dk zaman aralığında incelenmiştir. Her iki adsorban (α-sepiolit ve β-sepiolit) için de adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim veriminin temas süresi ve sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimleri 45^{o}C sıcaklıkta elde edilmiştir. Belli bir süre sonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve nikel giderim verimlerinin sabit değerler aldığı gözlemlenmiştir. α-sepiolit için 45^{o}C'de denge süresi 480 dakika, adsorpsiyon kapasitesi 4,12 mg/g ve nikel giderim verimi % 99,33, β-sepiolit için ise denge süresi 360 dakika, adsorpsiyon kapasitesi 4,13 mg/g ve nikel giderim verimi % 99,42 bulunmuştur.

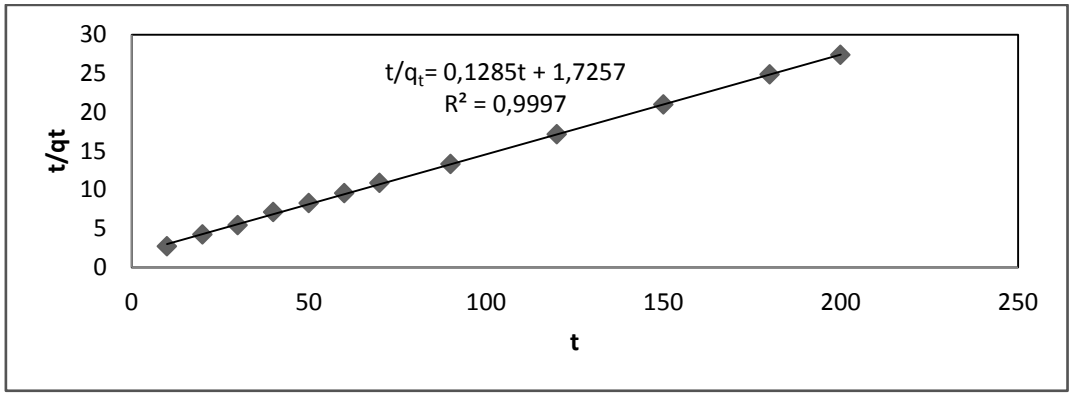
6.8. Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları ve Tartışılması

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için 25°C'de elde edilen yalancı birinci mertebe adsorpsiyon modeli, yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon modeli ve tanecik içi difüzyon modeli deneysel verilere uygulanmıştır. Şekil 6.11 ve 6.13'de HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modellerine ve tanecik içi difüzyon modeline uyumu gösterilmiştir. Çizelge 6.9'da kinetik katsayılar verilmiştir.

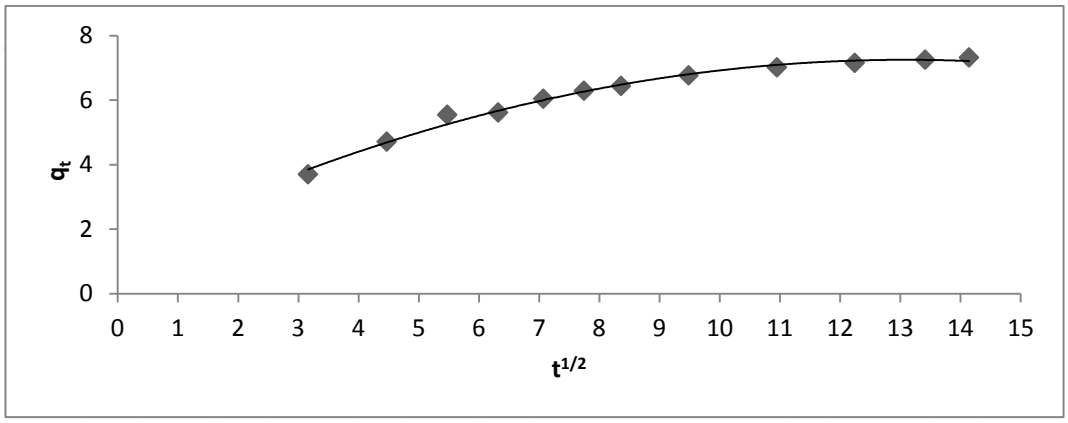
Kinetik çalışma sonucunda elde edilen determinasyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebe kinetiğine uygundur. Deneysel ve hesaplanan q_d değerlerinin birbirine yakın olması da bunu desteklemektedir.



Şekil 6.11. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin uygulanması



Şekil 6.12. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin uygulanması



Şekil 6.13. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modelinin uygulanması

Şekil 6.13 incelendiğinde $t^{1/2}$'ye karşı q_t grafiğinin orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir. Şekil 6.13'te görülen eğimli kısım sınır tabaka difüzyonunun, bunu takip eden doğrusal kısım ise tanecik içi difüzyonun etkisini göstermektedir.

Çizelge 6.9. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için kinetik katsayılar

	q_d (mg/g) (hesaplanan)	**q_d (mg/g) (deneysel)**	**k**	**R^2**
Yalancı 1.mertebe	4,06	7,31	-0,051 (dk)	0,994
Yalancı 2.mertebe	7,81	7,31	0,043 (g/mg dk)	0,999

Çiftçi ve Ersoy (2016) Cr(VI) iyonlarının manyetit nano-partikülleri (Fe_3O_4) üzerine adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında; 5-25 mg/L aralığındaki başlangıç Cr(VI) derişimlerinde ve 150 dakika temas süresi için adsorpsiyon kapasitesinin değişimini araştırmışlardır. Başlangıçta adsorpsiyon kapasitesinde büyük bir artış tespit edilmiş, daha sonra denge zamanına ulaşana kadar bu artış yavaşlamıştır. Tüm başlangıç derişimleri için dengeye 90 dakikada ulaşılmış ve başlangıç Cr(VI) derişiminin denge zamanı üzerinde etkisi olmadığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için deneysel verilerin yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modellerine uygunluğu test edilmiştir. Yalancı ikinci mertebe modelinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesine daha yakın olduğu saptanmıştır ve determinasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı ikinci mertebe modelinin (R^2:0,997-0,999) yalancı birinci mertebe modelinden (R^2:0,908-0,966) daha uygun olduğu belirtilmiştir.

6.9. Desorpsiyon Bulguları

Çizelge 6.10'da 1 M H_2SO_4, 1 M HCl ve 0,5 M ve 1 M HNO_3 kullanılarak elde edilen desorpsiyon verileri görülmektedir.

Çizelge 6.10. HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için kesikli desorpsiyon sonuçları (Adsorpsiyon koşulları; doz: 0,5 g/ 25 mL; T: 25°C; pH: 2; karıştırma hızı 140 d/dk; t: 2 saat; Desorpsiyon koşulları, T: 25°C, karıştırma hızı: 140 d/dk; t: 2 saat)

Desorpsiyon için kullanılan çözelti	Adsorpsiyon sonrası Adsorban tarafından adsorplanan Cr(VI) (mg/L)	Desorpsiyon sonrası desorpsiyon çözeltisinde kalan Cr(VI) (mg/L)	Desorpsiyon verimi (%)
1 M HCl	119	0	0
1 M H_2SO_4	120	0	0
0,5M HNO_3	124	0	0
1 M HNO_3	120	0	0

Çizelge 6.10'da görüldüğü üzere desorpsiyon için kullanılan HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tarafından adsorplanan Cr(VI)'nın desorpsiyonunda başarılı olamamıştır. Daha önce termodinamik parametrelerin incelendiği bölümde belirtildiği üzere buradaki adsorpsiyon prosesi kimyasaldır ve kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinmezdir.

Tytlak vd. (2015) değişik çevre koşullarındaki biyokömürler (buğday sapı (BCS) ve hasır (BCW)) tarafından sudan Cr(VI) adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu inceledikleri çalışmada; HCl ve HNO_3 kullanarak kesikli desorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Çok derişik HCl ve HNO_3 kullanılsa dahi biyokömürlerin yüzeyinden çok yüksek oranda Cr(VI) desorpsiyonu elde edilememiştir. Nitrik asit kullanımında BCW için en yüksek ve en düşük desorpsiyon yüzdeleri sırasıyla; % 71 ve % 59 bulunmuştur. Buna karşın hidroklorik asit için en yüksek ve en düşük desorpsiyon yüzdeleri sırasıyla % 47 ve % 39 olarak saptanmıştır.

Tekelioğlu ve Tor (2010) Sol-jel silika ile Cr(VI) gideriminin ardından, Cr(VI) ile yüklenen silikanın yeniden kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Bunun için, Cr(VI) ile yüklenmiş sol-jel silika, 10 mL 0,5 M NaOH ile rejenere edilmiş ve yeniden Cr(VI) adsorpsiyonu denemelerinde kullanılmıştır. Rejenerasyondan sonra, sol-jel silika saf su ile yıkanmış ve nötralize edilmiştir. Rejenere edilen Cyanex 923 immobilize edilmiş sol-jel silikanın ard arda 4 defa yapılan Cr(VI) giderim deneylerinde kullanılabileceği, 4. tekrardan sonra giderim veriminde azalma olduğu belirlenmiştir.

6.10. Kolonda Adsorpsiyon Bulguları ve Tartışması

HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası kullanılarak kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar Çizelge 6.11-6.14'te verilmiştir.

Şekil 6.14-6.17'de Cr(VI) adsorpsiyonu için salıverme eğrileri, Şekil 6.16-6.23'te ise Thomas ve Yoon-Nelson kinetik parametrelerini hesaplamak için gerekli grafikler verilmiştir.

Çizelge 6.11. 0,2 g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar (C_0=25 mg/L; Q= 0,36 mL/dk)

T (dk)	**V (mL)**	**C_d (mg/L)**	**C_d/C_0**	**$\ln[(C_0/C_d)-1]$**	**$\ln[C_d/(C_0-C_d)]$**
0,00	0,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
14	5,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
28	10,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
42	15,00	6,36	0,254	1,08	-1,08
56	20,00	8,76	0,350	0,617	-0,617
70	25,00	11,26	0,450	0,199	-0,199
84	30,00	13,12	0,525	-0,099	0,099
98	40,00	14,40	0,576	-0,306	0,306
112	45,00	14,54	0,582	-0,330	0,330
126	50,00	15,57	0,623	-0,502	0,502
140	55,00	17,04	0,682	-0,762	0,762
154	60,00	19,35	0,774	-1,231	1,231
168	65,00	21,99	0,879	-1,991	1,991
182	70,00	25,00	1,00	tanımsız	tanımsız
196	75,00	25,00	1,00	tanımsız	tanımsız

Çizelge 6.12. 0,3g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar (C_0=25 mg/L; Q= 0,42 mL/dk)

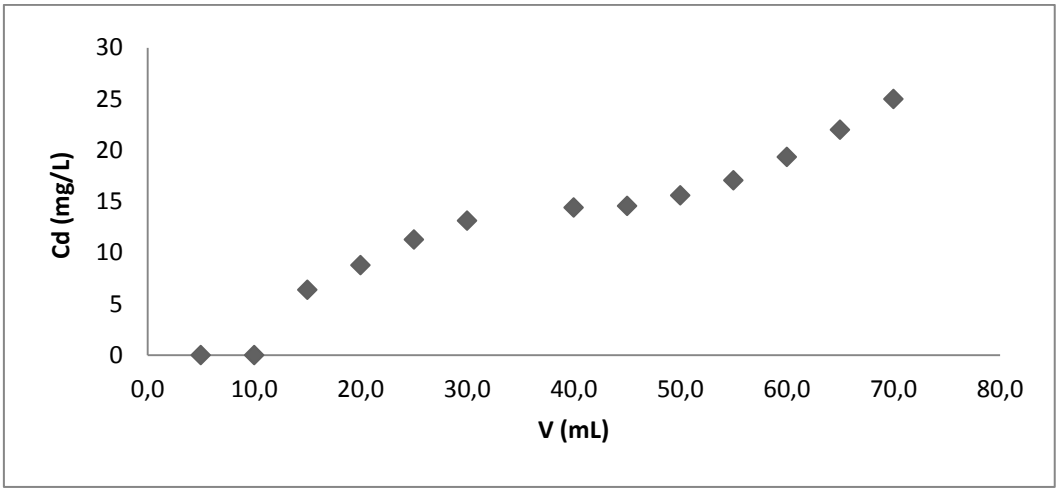
T (dk)	**V (mL)**	**C_d (mg/L)**	**C_d/C_0**	**$\ln[(C_0/C_d)-1]$**	**$\ln[C_d/(C_0-C_d)]$**
0,00	0,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
12	5,00	0,0000	tanımsız	tanımsız	tanımsız
24	10,00	0,0000	tanımsız	tanımsız	tanımsız
36	15,00	0,0000	tanımsız	tanımsız	tanımsız
48	20,00	0,0000	tanımsız	tanımsız	tanımsız
72	30,00	2,63	0,105	2,14	-2,14
96	40,00	5,43	0,217	1,28	-1,28
120	50,00	10,72	0,429	0,287	-0,287
168	70,00	19,40	0,776	-1,24	1,24
192	90,00	21,01	0,841	-1,66	1,66
216	100,00	23,47	0,939	-2,73	2,73
240	110,00	25,00	1,00	tanımsız	tanımsız
252	115,00	25,00	1,00	tanımsız	tanımsız

Çizelge 6.13. 0,3 g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar (C_0= 25 mg/L; Q= 0,28 mL/dk)

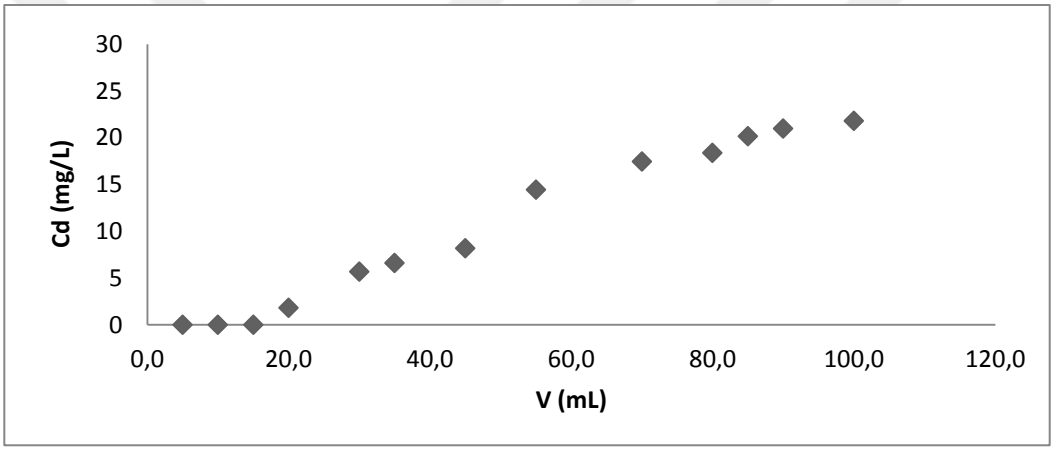
T (dk)	V (mL)	C_d (mg/L)	C_d/C_0	$\ln[(C_0/C_d)-1]$	$\ln[C_d/(C_0-C_d)]$
0,00	0,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
18	5,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
36	10,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
54	15,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
72	20,00	1,80	0,0720	2,56	-2,56
108	30,00	5,67	0,227	1,23	-1,23
126	35,00	6,60	0,264	1,02	-1,02
162	45,00	8,17	0,327	0,722	-0,722
198	55,00	14,45	0,578	-0,314	0,314
252	70,00	17,44	0,697	-0,835	0,835
288	80,00	18,37	0,735	-1,02	1,02
306	85,00	20,13	0,805	-1,42	1,42
324	90,00	20,97	0,839	-1,65	1,65
360	100,00	21,80	0,872	-1,92	1,92
378	105,00	23,27	0,931	-2,60	2,60
396	110,00	25,00	1,00	tanımsız	tanımsız

Çizelge 6.14. 0,4 g adsorban için kolonda adsorpsiyonla elde edilen sonuçlar (C_0= 25 mg/L; Q= 0,39 mL/dk)

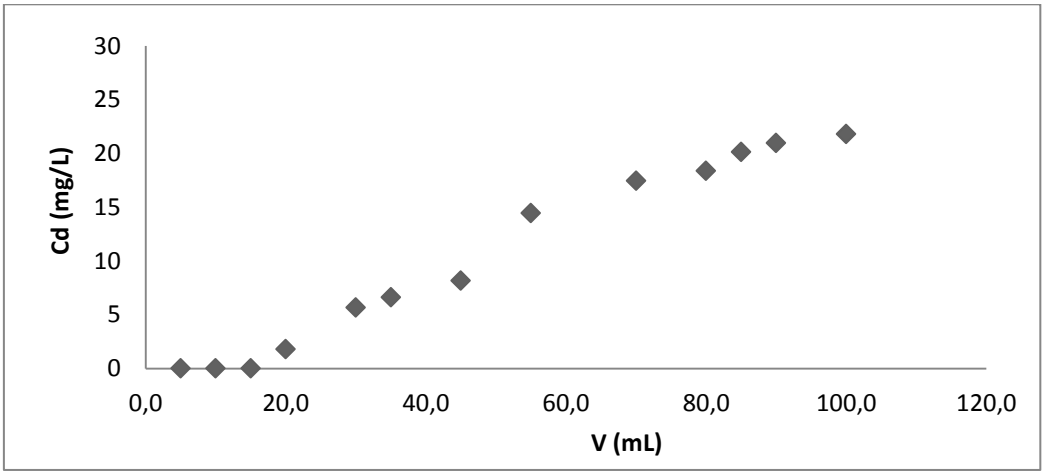
T (dk)	V (mL)	C_d (mg/L)	C_d/C_0	$\ln[(C_0/C_d)-1]$	$\ln[C_d/(C_0-C_d)]$
13	5,00	0,00	0,00	tanımsız	tanımsız
26	10,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
39	15,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
52	20,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
65	25,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
78	30,00	0,00	0	tanımsız	tanımsız
104	40,00	1,70	0,068	2,62	-2,62
117	45,00	3,17	0,127	1,93	-1,93
130	50,00	4,64	0,186	1,48	-1,48
143	55,00	5,62	0,225	1,24	-1,24
156	60,00	7,09	0,284	0,926	-0,926
169	65,00	8,07	0,323	0,740	-0,740
182	70,00	10,52	0,421	0,319	-0,319
208	80,00	14,45	0,578	-0,314	0,314
260	100,00	15,92	0,637	-0,561	0,561
273	105,00	16,90	0,676	-0,735	0,735
286	110,00	18,86	0,754	-1,12	1,12
299	115,00	19,84	0,794	-1,34	1,34
312	120,00	20,82	0,833	-1,61	1,61
325	125,00	22,29	0,892	-2,11	2,11
338	130,00	23,27	0,931	-2,60	2,60
351	135,00	25,00	1,00	tanımsız	tanımsız



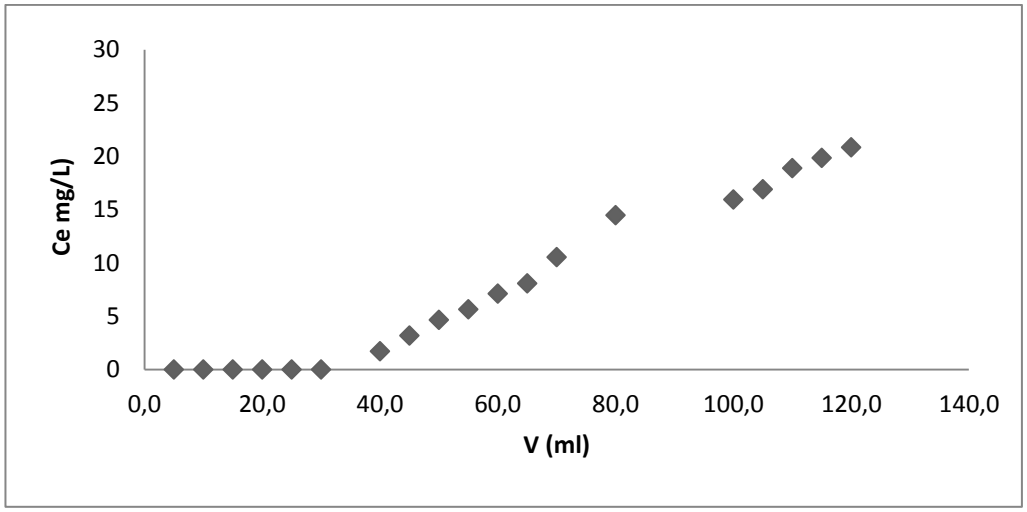
Şekil 6.14. 0,2 g adsorban için salıverme eğrisi (C_0= 25 mg/L; Q= 0,36 mL/dk)



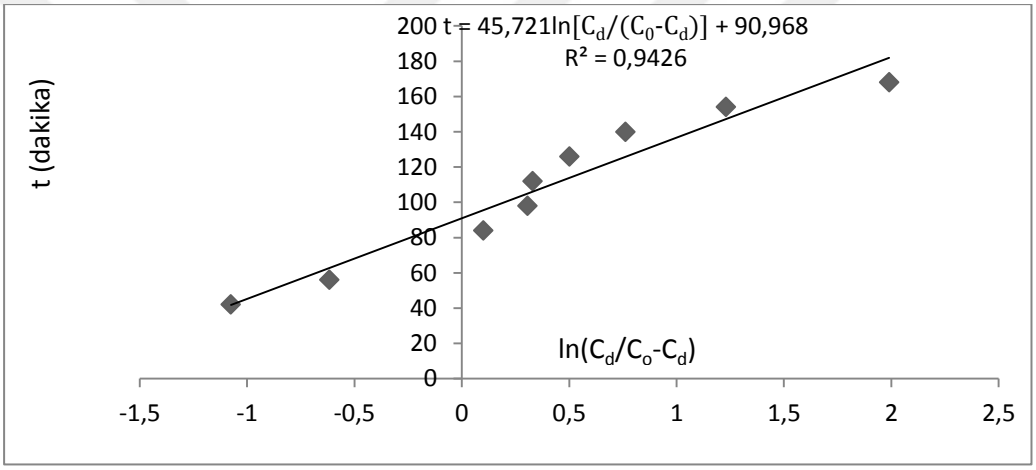
Şekil 6.15. 0,3 g adsorban için salıverme eğrisi (C_0= 25 mg/L; Q= 0,42 mL/dk)



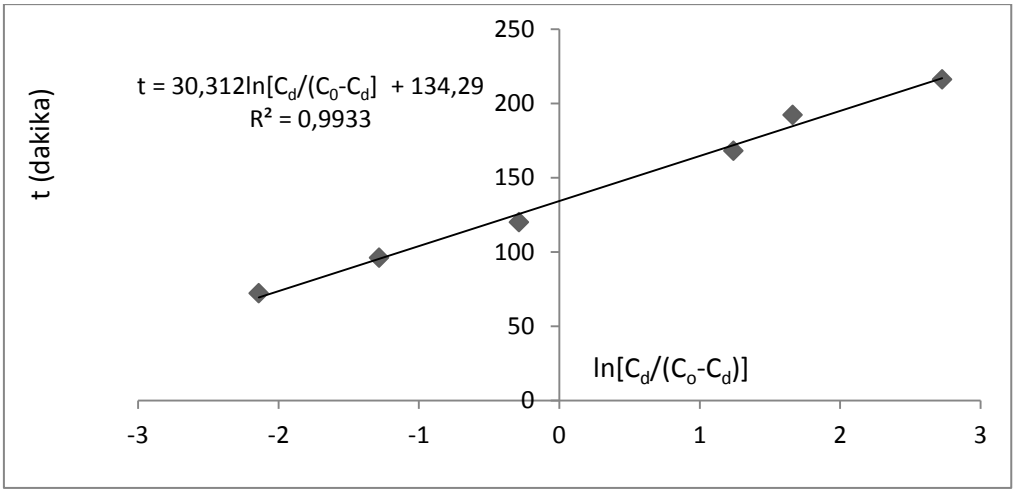
Şekil 6.16. 0,3 g adsorban için salıverme eğrisi (C_0= 25 mg/L; Q= 0,28 mL/dk)



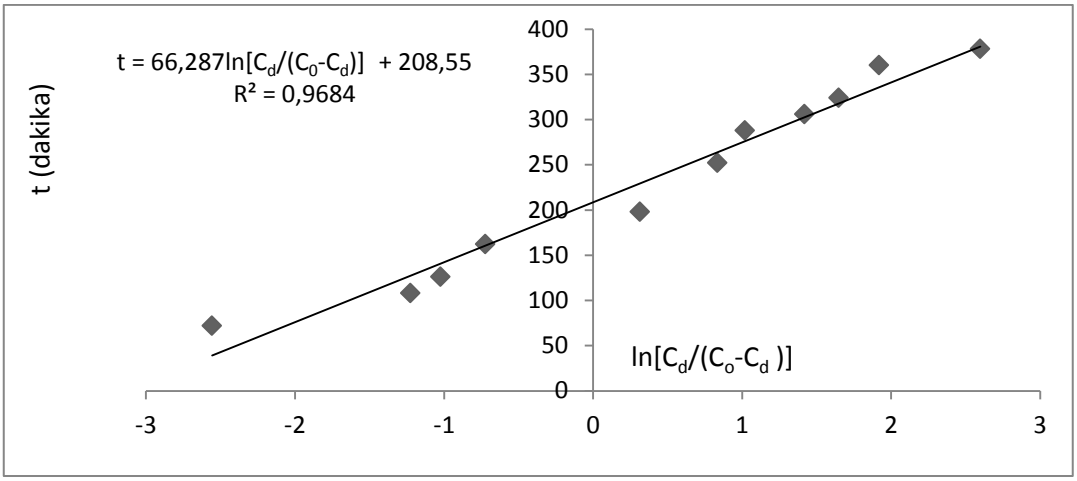
Şekil 6.17. 0,4 g adsorban için salıverme eğrisi (C_0= 25 mg/L; Q= 0,39 mL/dk)



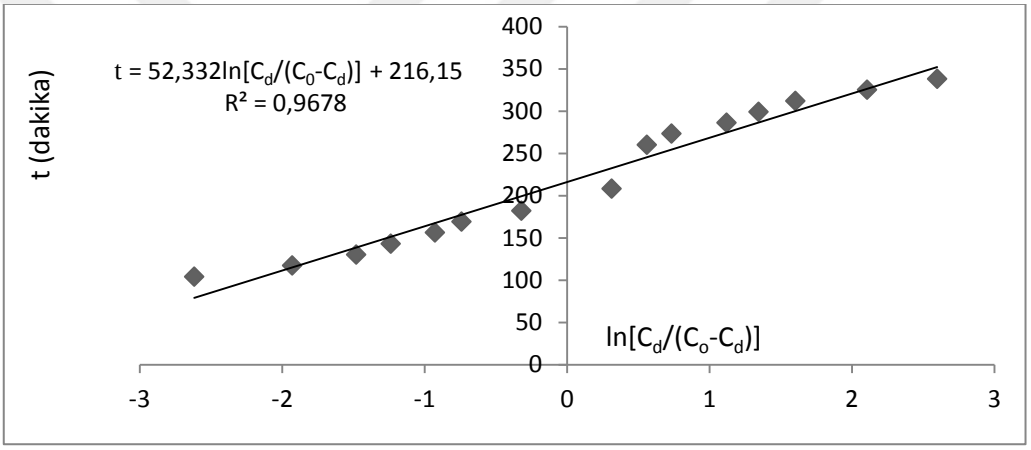
Şekil 6.18. 0,2 g adsorban için ln[C_d/(C_o-C_d)]'ye karşı t grafiği (C_0=25 mg/L; Q= 0,36 mL/dk)



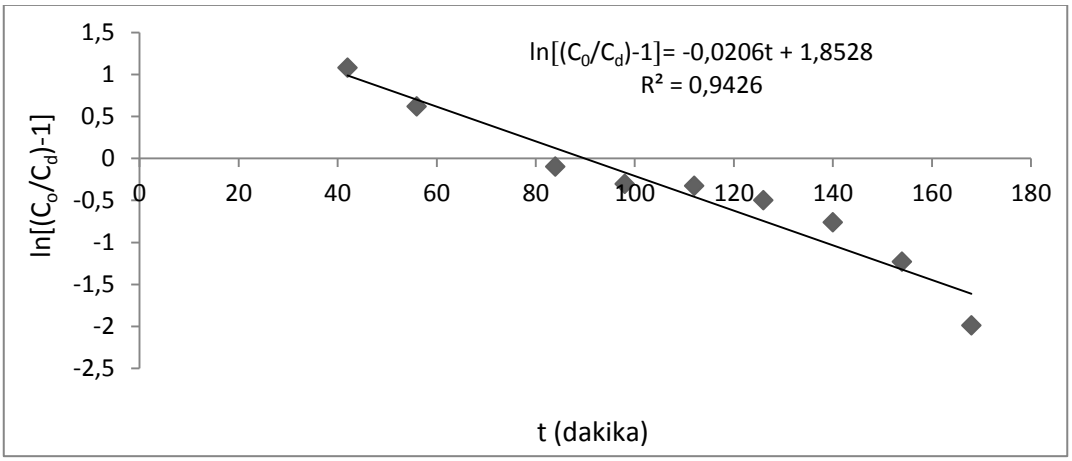
Şekil 6.19. 0,3 g adsorban için ln[C_d/(C_o-C_d)]'ye karşı t grafiği (C_0= 25 mg/L; Q= 0,42 mL/dk)



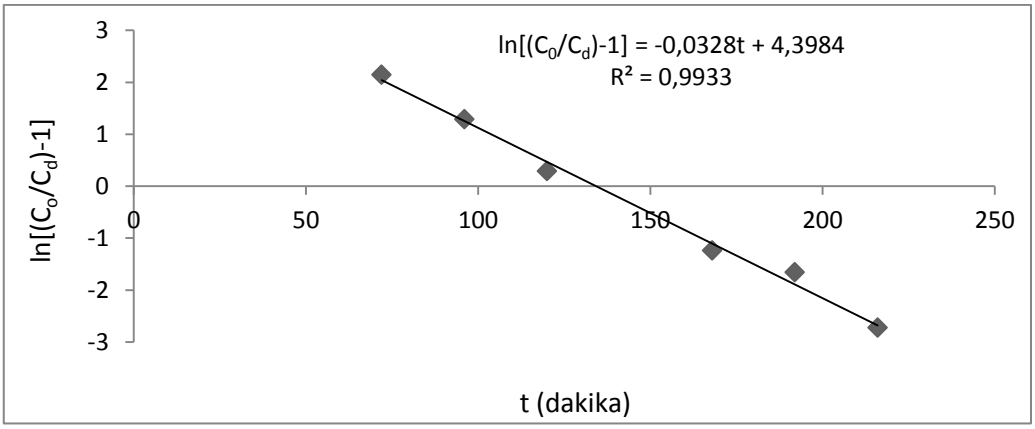
Şekil 6.20. 0,3 g adsorban için $\ln[C_d/(C_o-C_d)]$'ye karşı t grafiği (C_0= 25 mg/L; Q= 0,42 mL/dk)



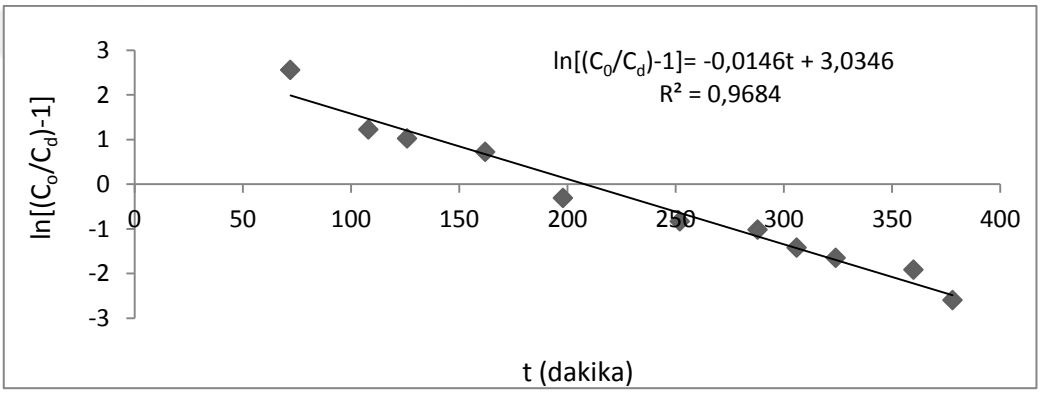
Şekil 6.21. 0,4 g adsorban için $\ln[C_d/(C_o-C_d)]$'ye karşı t grafiği (C_0= 25 mg/L; Q= 0,39 mL/dk)



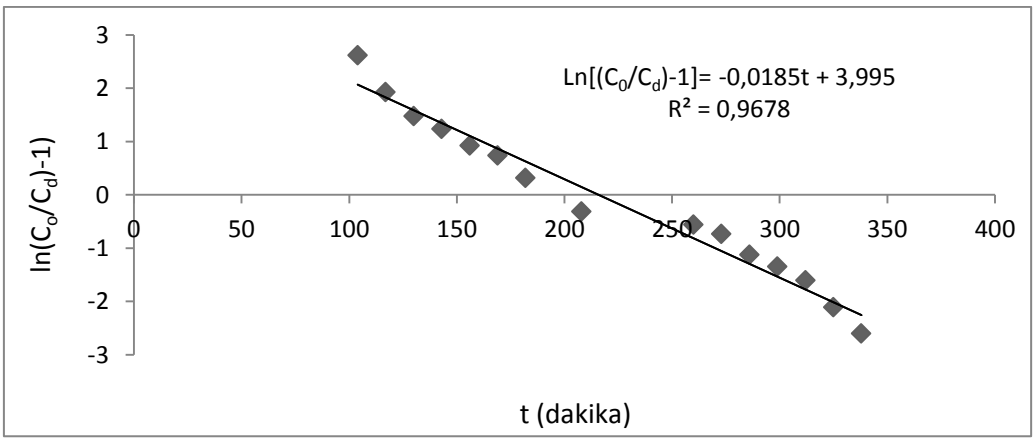
Şekil 6.22. 0,2 g adsorban için t'ye karşı $\ln[(C_o/C_d)-1]$ grafiği (C_0= 25 mg/L; Q= 0,36 mL/dk)



Şekil 6.23. 0,3 g adsorban için t'ye karşı ln[(C_0/C_d)-1] grafiği (C_0= 25 mg/L; Q= 0,42 mL/dk)



Şekil 6.24**.** 0,3 g adsorban için t'ye karşı ln[(C_o/C_d)-1] grafiği (C_0= 25 mg/L; Q= 0,28 mL/dk)



Şekil 6.25. 0,4 g adsorban için t'ye karşı ln[(C_o/C_d)-1] grafiği (C_0= 25 mg/L; Q=0,39 mL/dk)

Şekil 6.18- 6.25 yardımıyla hesaplanan Thomas ve Yoon-Nelson model katsayıları ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 6.15 ve 6.16'da verilmiştir. Çözelti hacmine karşılık

adsorplanan Cr(V) derişimi grafiğinin altında kalan alandan Eşitlik 3.38 kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve salıverme kapasiteleri Çizelge 6.17'de verilmiştir.

Çizelge 6.15. Değişik miktarlardaki adsorbanlar için Yoon-Nelson katsayıları ve hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Q(mL/dk)	K_{YN}	Ƭ(dk)	q_0 (YN)	q_0 (deneysel)	R^2
0,4g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	0,39	0,019	216,65	5,28	5,00	0,97
0,3g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	0,28	0,015	208,55	4,87	4,65	0,97
0,3g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	0,42	0,033	134,29	4,70	4,63	0,99
0,2g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	0,36	0,022	90,968	4,09	4,17	0,94

Çizelge 6.16. Değişik miktarlardaki adsorbanlar için Thomas katsayıları ve hesaplanan adsorpsiyon Kapasiteleri

Adsorban	Q (mL/dk)	k_{TH} x 10^4	q_0 (deneysel)	q_o(TH)	R^2
0,4g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,39)	7,40	5,00	5,26	0,97
0,3g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,28)	5,84	4,65	4,83	0,97
0,3g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,42)	13,1	4,63	4,66	0,99
0,2g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,36)	8,20	4,17	4,06	0,94

Çizelge 6.17. HCl ile işlem görmüş ayçiçeçği tablası için kolon kapasiteleri

Adsorban	Q (mL/dk)	Salıverme Kapasitesi (mg/g)	Toplam Kapasite (mg/g)
0,4g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,39)	2,35	5,00
0,3g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,28)	2,07	4,65
0,3g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,42)	1,93	4,63
0,2g HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası	(0,36)	1,18	4,17

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının etkinliğini araştırmak için yapılan deneylerde kolon yüksekliği arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Kolon yüksekliğinin artması temas süresinin artmasına

ve bununla birlikte adsorban ile adsorplananın daha fazla kolonda temas etmesine neden olmaktadır. Eşit adsorban dozu için akış hızları karşılaştırıldığında ise, akış hızının artmasıyla adsorpsiyon veriminin düştüğü saptanmıştır. Akış hızı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin düşmesinin nedeni, akış hızının artışıyla birlikte temas süresinin de azalmasıdır. Çünkü yüksek akış hızlarında Cr(VI) çözeltisinin kolonda tutunması zorlaşır ve adsorpsiyon kapasitesi gittikçe düşer.

Çizelge 6.15 ve 6.16 incelendiğinde; deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin; Yoon-Nelson ve Thomas modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerine yakın olduğu görülmektedir.

Satır ve Kocabaş (2015) BBR boyar maddesinin yumurta kabuğu kitosan modifiye ürünü üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında; sürekli sistemde boya adsorpsiyonunu 0,5 mL/dk akış hızında 0,2 g/L ile 3 g/L aralığında değişen adsorban miktarı aralığında incelenmiştir. Boyanın sürekli sistemde giderim çalışmasında farklı miktarlarda adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorban miktarı 2 g/L olarak seçilmiştir. Adsorban miktarı 3 g/L olarak seçildiğinde gideriminin % 100'e yaklaştığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, kolon çapı sabit tutulduğunda adsorban miktarının artmasıyla birlikte kolon yüksekliğinin de artmasıdır. Kolon yüksekliğinin artması temas süresinin artmasına ve bununla birlikte adsorban ile adsorplananın daha fazla kolonda temas etmesine neden olmaktadır.

Malkoç ve Nuhoğlu (2006b) palamut meşesi (*quercus ithaburensis*) atığı ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) biyosorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında; kolon yüksekliğinin etkisini incelemek için, 5, 10, 20 ve 30 cm kolon yüksekliğine karşılık gelen; 5, 10, 20 ve 30 g adsorban ile çalışmışlardır. Cr(VI) iyonunun kolon yüksekliğinin artmasıyla salıverme zamanı da artmıştır. 5 cm'lik kolon yüksekliğinde 100 mg/L Cr(VI) iyonu 300 dakikada % 88 oranında kolondan atılırken, 10 cm kolon yüksekliğinde bu süre 780 dakikaya ve 30 cm kolon yüksekliğinde ise 2400 dakikaya çıkmıştır. Salıverme zamanına yatak derinliğinin etkisi, giriş metal derişiminin etkisinden daha fazladır. Adsorbanın kullanılma hızı artan kolon yüksekliği ile azalma göstermektedir. 5 cm kolon yüksekliğinde hız 1,67 g/L iken; 10 cm yükseklikte 1,28 g/L olmakta ve 30 cm yükseklikte ise 1,25 g/L değerine düşmektedir. Yatak derinliği arttıkça, kolon içindeki kirletici solüsyonun bekleme süresi de

arttığı için, kirletici moleküller adsorban içinde daha derinlere nüfuz etmekte ve adsorpsiyonun yatak kapasitesi de artmaktadır. 5 cm yatak yüksekliğinde 100 mg/L Cr(VI) iyonu 25,54 mg/g yatak kapasitesinde giderilirken 10 cm'de 26,647 mg/g ve 30 cm kolon yüksekliğinde ise 34,53 mg/g değerinde giderilmiştir.

6.11. Atıksudan Cr(VI) Giderimi

Eskişehir Organize Sanayi Bölgesinde yer alan buzdolabı üretim tesisinden temin edilen atıksuyun özelikleri Çizelge 6.18'de görülmektedir.

Çizelge 6.18. Buzdolabı üretim tesisi atıksuyunun özellikleri

Numune	pH	TAKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	Cr(VI) (mg /L)
Atıksu	9,00	440	22410	40

6.11.1.Atıksu ile Adsorpsiyon

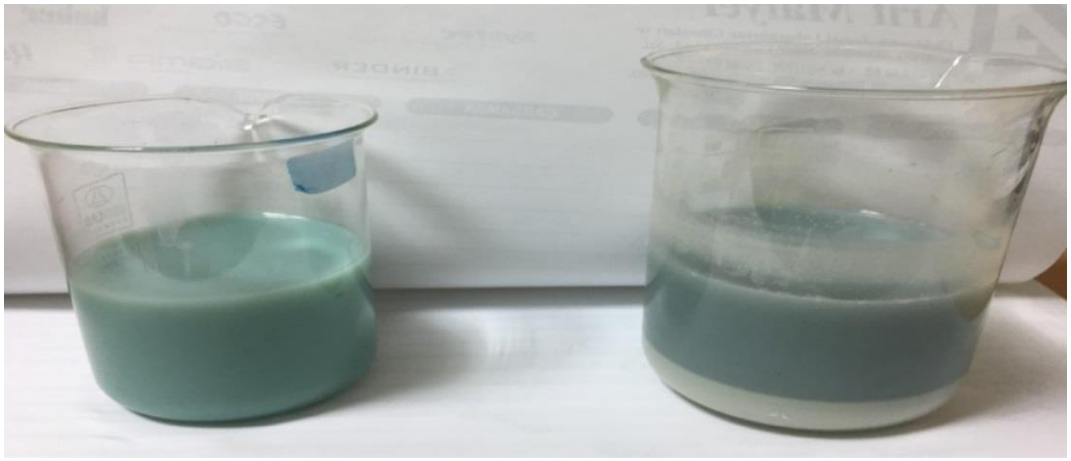
Atıksu kullanılarak yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Cr(VI) giderim yüzdesi; 5 g/L adsorban dozu için % 18 ve 10 g/L adsorban dozu için % 39,5 bulunmuştur. (Çizelge 6.19) Bu durum model atıksu ile yapılan deneylerde bulunan sonuçlara uymamaktadır. Bunun sebebi AKM, KOİ ve pH değerlerinin yüksek olmasıdır.

Çizelge 6.19. Atıksu ile adsorpsiyon sonucu elde edilen veriler (t:180 dk; T:25^{0}C; pH: original; C_0: 40 mg/L)

Doz	TAKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Giderim (%)
5 g/L	660	24240	32,7	18
10 g/L	770	24650	24,2	39,5

6.11.2. Kireç sütü kullanarak çöktürme ve adsorpsiyon

Buzdolabı üretim tesisinden temin edilen atıksuyun kireç ile çöktürülmesi sonucu (Şekil 6.26b) elde edilen ve bu çöktürme ardından kesikli adsorpsiyon ile elde edilen değerler Çizelge 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.26. a) Buzdolabı üretim tesisinden elde edilen Cr(VI) içeren atıksu
b)Kireçle çöktürme sonrası atıksu

Çizelge 6.20. Kireçle çöktürme ve adsorpsiyon sonrası atıksu parametreleri (t:180 dk; T:25^{0}C; C_0: 40 mg/L)

Parametre	AKM (mg/L)	KOİ (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Cr(VI) Giderim Verimi (%)
Kireç İle çöktürme	2790	12715	3,27	91
Kireçle çöktürme sonrası adsorpsiyon (doz: 10 g/L; pH:12,45)	1140	14415	3,27	91
Kireçle çöktürme sonrası adsorpsiyon (doz: 10 g/L; pH: 3,40)	200	12545	0	100

Kireçle çöktürme işlemi sonrası KOİ değerinde azalma olmuş ve %91'lik Cr(VI) giderim verimi elde edilmiştir. Ancak AKM değeri yükselmiştir. Ardından pH ayarı yapılmadan gerçekleştirilen adsorpsiyonda, adsorban yüksek pH değeri nedeniyle etkili olmamıştır. Çözelti pH değeri seyreltik H_2SO_4 ile 3,40'a düşürülmüş ve sonrasında gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu %100 Cr(VI) giderim verimi elde edilmiştir. Bunun yanında AKM ve KOİ değerlerinde de azalma görülmüştür.

Abalı vd. (2014) deri sanayi atıksularından Cr(VI) iyonunun adsorbsiyonu inceledikleri çalışmalarında; kliptolinilit ve aktif kliptolinit için 1 g adsorban dozu, 20^{0}C sıcaklık, 50 rpm karıştırma hızı ve 10 dakika temas süresi için atıksudaki kirletici parametrelerin giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada elde ettikleri değerler Çizelge 6.21'de görülmektedir.

Çizelge 6.21. Deri atıksuyu kirlilik değerlerindeki değişimler

Parametre (mg/L)	**Klinoptilolit**	**Giderim (%)**	**Aktif Klinoptilolit**	**Giderim (%)**
KOİ	Giriş:5000 Çıkış:2520	50	Giriş:5000 Çıkış:2480	51
AKM	Giriş:1871 Çıkış:1060	45	Giriş: 1871 Çıkış:870	55
BOİ	Giriş: 900 Çıkış:600	33	Giriş: 900 Çıkış:600	33
Cr(VI)	Giriş:7433 Çıkış:2317	70	Giriş:7433 Çıkış:1534	80

Veli vd. (2012) adsorpsiyon yöntemiyle cam kırığı üretim atıksuyunda (Çizelge 6.22) KOİ giderimini inceledikleri çalışmada 20 farklı adsorban (Zeolit 16 Mesh, Zeolit 40 Mesh, Zeolit 50 Mesh, Zeolit 80 Mesh, Zeolit 100 Mesh, Zeolit 200 Mesh, Zeolit> 200 Mesh, Zeolit 13X, Zeolit 4A, Klinoptilolit, Çankırı bentoniti, Aktif karbon, Dowex HCR S/S, Dowex Marathon-C, Mikroktistalin selüloz, Pomza taşı) kullanılarak KOİ giderim etkinlikleri araştırılmıştır. Cam kırığı üretim sanayi arıtma tesisi çıkış suyunun adsorpsiyonu kesikli reaktörde çalışılmıştır. Atıksudan 100'er ml alınarak 250 mL'lik erlenmayerlere konulmuştur. Bu numunelere yukarıda sayılan her bir adsorbandan 1 gr eklenerek, 23^{o}C sıcaklıkta, 240 dakika ve 150 rpm karıştırma hızında su banyolu sallayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalanma sonunda alınan numuneler, filtreden geçirilerek adsorbanlardan ayrılmış ve KOİ derişimleri spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Diğer adsorbanlara kıyasla aktif karbonla en yüksek verim sağlanmıştır.

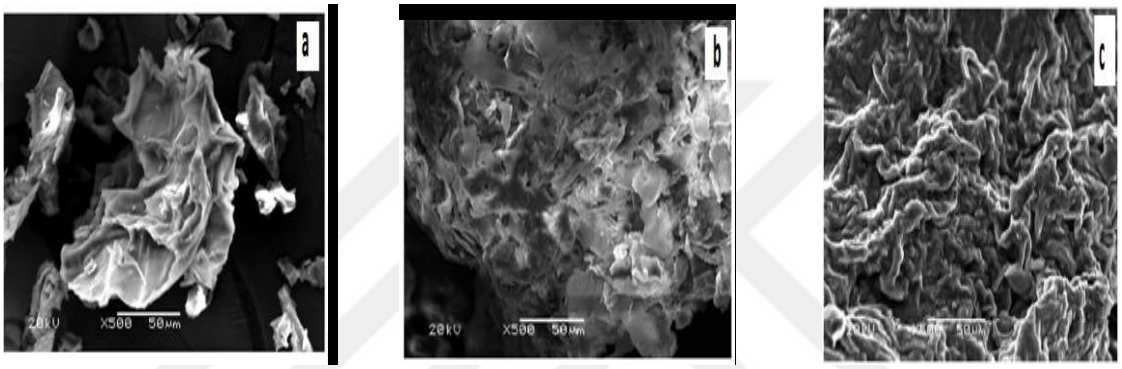
Çizelge 6.22. Cam Sanayi atıksuyunun karakterizasyonu (ortalama değerler)

Parametre	Arıtma Tesisi Çıkış Derişimi (mg/L)
KOİ	622
Florür	0,86
Nikel	0,46
Gümüş	<0,04
Kurşun	<0,1
Sülfat	233
pH	6,6

6.12. Adsorbanın Karakterizasyonu:

BET yüzey alanı: BET analizi sonucu doğal ayçiçeği tablasının yüzey alanı 3,57 m^2/g ve HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının yüzey alanı 7,17 m^2/g bulunmuştur. HCl ile işleme tabi tutulan adsorbanın yüzey alanı yaklaşık 2 katına çıkmıştır

SEM analizi sonuçları: Doğal ayçiçeği tablası, HCl ile işlem görmüş edilmiş ayçiçeği tablası ve Cr(VI) adsorplamış ayçiçeği tablası için SEM görüntüleri Şekil 6.27'de verilmiştir.

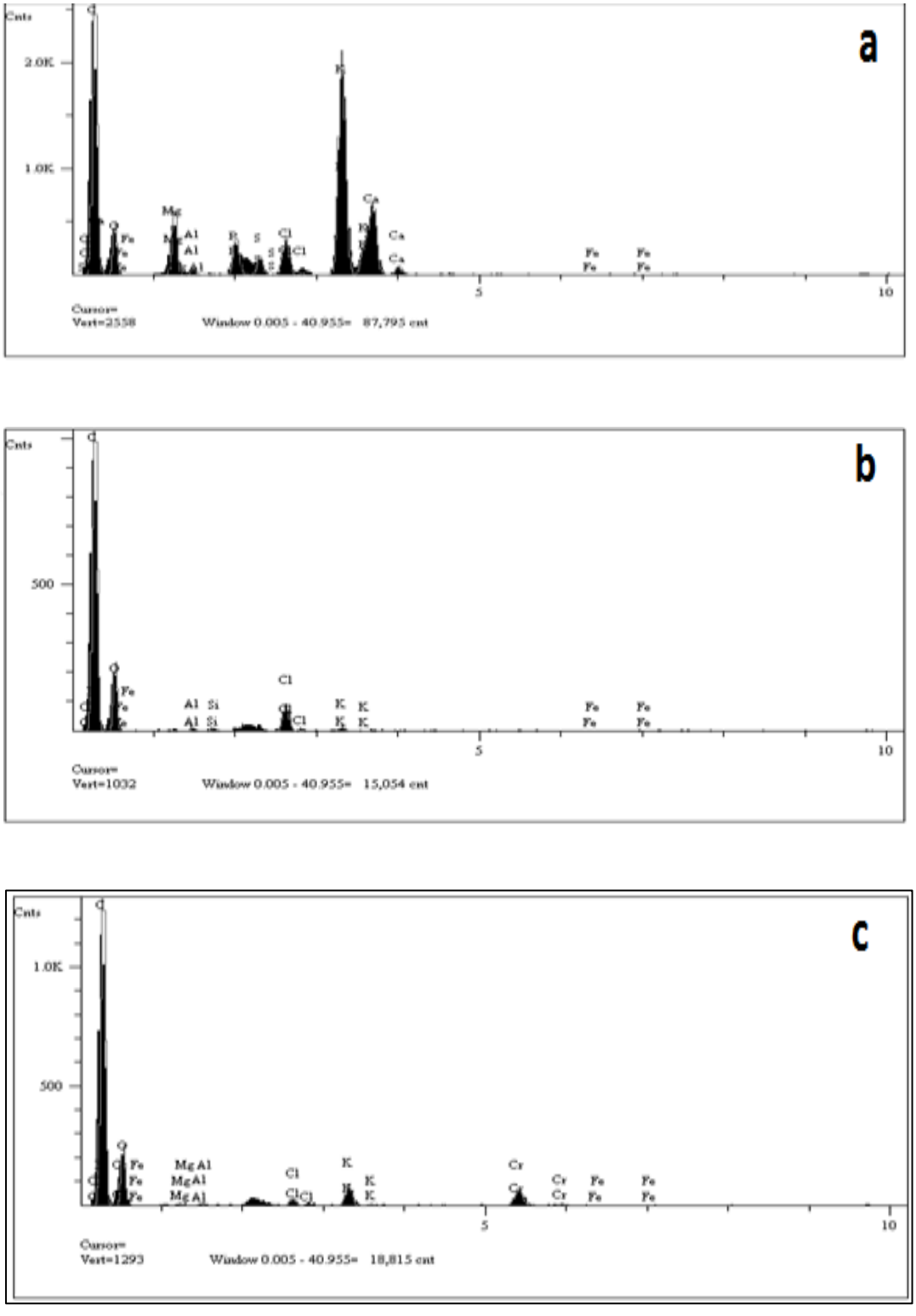


Şekil 6.27. a) Doğal ayçiçeği tablası b)HCl ile işlem görmüş adsorban c) Cr(VI) adsorplamış adsorban

Şekil 6.27 incelendiğinde doğal adsorbanın HCl ile işleme tabi tutulmasının gözenek yapısı ve dağılımı üzerinde olumlu etkisi olduğu doğrulanmıştır. Ayçiçeği tablasının HCl ile işleme tutulması sonucu gözenekliliğin arttığı ve yapının homojenleştiği görülmüştür. Cr(VI) adsorplamış adsorbanın SEM görüntüsü, doğal ve HCl ile işlem görmüş adsorban ile karşılaştırıldığında düzensiz ve kaba yüzey morfolojisi dikkat çekmektedir. Bu da adsorban tarafından Cr(VI) adsorplandığını kanıtlamaktadır. Jain vd., (2013) tarafından benzer sonuçlar elde edilmiştir.

EDS analizi sonuçları: Doğal ayçiçeği tablası, HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası ve Cr(VI) adsorplamış ayçiçeği tablası için EDS analizi görüntüleri Şekil 6.28'de verilmiştir.

EDS analizi sonucunda; doğal adsorban, HCl ile işlem görmüş adsorban ve Cr(VI) adsorplamış adsorban için bulunan bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 6.23'de verilmiştir. Çizelge 6.23'den adsorbanın krom adsorpladığı net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.28. a) Doğal ayçiçeği tablası b) HCl ile işlem görmüş adsorban
c) Cr(VI) adsorplamış adsorban

Çizelge 6.23. EDS analizi sonucu bulunan bileşen yüzdeleri

	Doğal Adsorban	**HCl ile işlem görmüş adsorban**	**Cr(VI) adsorplamış adsorban**
Bileşen	**% Ağırlıkça**		
Al	0,337	0,295	0,226
Fe	0,128	0,134	0,066
C	49,421	62,728	61,196
O	21,432	33,870	31,748
Mg	3,468	-	0,226
P	1,817	-	-
S	0,895	0,377	-
Cl	2,081	2,289	0,727
K	14,817	0,419	2,294
Ca	5,603	-	-
Si	-	0,265	0,268
Cr	-	-	3,518

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırma hidroklorik asit ile işlem görmüş ayçiçeği tablasının sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırmasındaki etkinliğini araştırmak için yapılmıştır. Atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yöntemi özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilmektedir. Adsorpsiyon yönteminin dezavantajı ise, pahalı adsorbanların kullanılmasıyla maliyetlerin artmasından kaynaklanır. Bu nedenle arıtım işlemlerinde, adsorpsiyon veriminin artırılması ve sistemin maliyetinin düşürülmesi amaçlanmalıdır. Ayrıca pahalı yapay adsorbanlar yerine doğada kolaylıkla bulunabilen ve geri kazanımı mümkün olan absorbanların kullanılması proses ekonomisinde önemli katkı sağlayacaktır. Bu çalışmada, çevreye ve insan sağlığına son derece zararlı olan Cr(VI)'nın HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde adsorpsiyonu araştırılmış ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etki eden parametreler belirlenmiştir.

HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisini araştırmak üzere yapılan deney sonuçları incelendiğinde, adsorpsiyon veriminin sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir. Termodinamik parametreler incelendiğinde ise HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için bulunan ΔH^0'ın pozitif değeri tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu göstermektedir. Bu da artan sıcaklığın, HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunu desteklediğini gösterir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG^0 değerleri ise, tepkimenin yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Kısaca bu durum bu adsorbanın Cr(VI) adsorpsiyonunda daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans göstereceğini açıklamakta ve adsorpsiyon prosesinde enerji engellerinin olduğuna işaret etmektedir. ΔS^0'ın pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir.

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında, İzotermler için elde edilen determinasyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında, HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca Langmuir izoterm modeli için hesaplanan q_m değeri deneysel verilerle uyumluluk göstermektedir. Bu da Langmuir modelinin en uygun model olduğunu desteklemektedir.

Kinetik çalışma sonucunda determinasyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetiğine daha uygundur. Ayrıca yalancı ikinci derece kinetiği için hesaplanan q_d değeri de bu durumu doğrulamaktadır.

Termodinamik, kinetik ve izoterm çalışmaları adsorpsiyonun kimyasal bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

HCl ile işlem görmüş ayçiçeği adsorbanı için kesikli desorpsiyon verileri inceleğinde; kullanılan HCl, H_2SO_4 ve HNO_3; HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tarafından adsorplanan Cr(VI)'nın desorpsiyonunda başarılı olamamıştır. Bu da adsorbanın rejenere edilmeyeceğini gösterir. Kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinmez olduğu için bu durumda adsorpsiyonun kimyasal olduğunu desteklemektedir.

Cr(VI) içeren atıksu ile yapılan denemelerde yüksek pH, KOİ ve AKM değerlerinde Cr(VI) derişimi düşük olsa bile adsorpsiyon yüzdesi çok düşük olmaktadır. Bir ön arıtımın (kireç ile çöktürme) ardından; çözelti pH değeri ayarlanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucunda %100 Cr(VI) giderimi sağlanmıştır. Kireç ile çöktürme sonrasında elde edilen çözeltinin pH değeri (12,45) çok yüksektir. Bu pH değerinde Cr(VI) giderimi çok düşük çıkmaktadır. Bundan dolayı pH ayarı yapılmıştır.

Sonuç olarak Eskişehir'in değişik ekim alanlarından temin edilen ayçiçeği tablası Cr(VI) iyonlarını adsorplama özelliği göstermekte, hidroklorik asit ile işleme tabi tutularak bu özelliği daha da artırılabilmektedir. Bu çalışmada HCl ile işlem görmüş ayçiçeği tablası için langmuir izoterminden bulunan q_{max} 7,35 mg/g ve kolon çalışması için deneysel kolon kapasitesi 5,00 mg/g bulunmuştur. Kolon kapasitesinin düşük çıkma sebebi; kolon çalışmasında çözelti başlangıç pH değerinde ayarlama yapılmamasıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M., Şirin, K., 2014, Deri sanayi atıksularından Cr(VI) iyonunun adsorbsiyonu, C.B.Ü. Fen Bil. Dergisi, s.11 –24.

Abder-Nasser, A., El-Hendawy, A., Samra, S.E., Girgis, B.S., 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corn cobs, Colloids And Surfaces,180, p.209-221,

Abdolali, A.,Ngo, H.H., Guo, W., Lu, S., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Zhang, X., Wang, J., Wu, Y., 2016, A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a labscale study. *Sci. Total Environ.* 542, p.603–11.

Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93 s.

Aksu Z., Akpınar D., 2001, Competitive biosorption of phenol and chromium(VI) from binary mixtures onto dried anaerobic sludge, Biochem. Eng. J. 7, s.183–193

Aksu, Z., Gönen, F., 2004, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, Process Biochemistry, 39, s.599-613

Aksu, Z., İşoğlu, İ.A., 2005, Removal of Copper(II) ions from aqueous solution biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, ProcessBiochemistry,40, s.3031-3044.

Alloway, B.J., 1995, Heavy metals in soils, Second Edition, Blackie Academic &Professional, Chapman and Hall, UK, 366 s.

Al-Othman Z.A., Ali R., Naushad M., 2012, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 184, p.238 247.

Altundoğan, H.S., 2005, Cr(VI) removal from aqueous solution by iron(III) hydroxide loaded sugar beet pulp, Process Biochem. 40, s.1443–1452.

Anlı R. E., Alkış M.A., 2011, Türk şaraplarında Ağır Metallerin Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi, yüksek lisans tezi

Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.F., 2008, Adsorption of Reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1), p.337–346.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Aoyama, M., Tsuda, M., Cho, N. S., Dio, S., 2000, Adsorption of trivalent chromium from dilute solution by Conifer Leaves, Wood Science and Technology, 34, p.55-63.

Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, J. Hazard. Mater, 141, p.77–85.

Aydın Y.A., Deveci Aksoy N., 2009, Adsorption of chromium on chitosan optimization, kinetics and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 151,p.188-194.

Azevedo, R. A., Lea, P.J., 2005, Toxic metals in plants, Brasil Journal Plant Physiology, Vol.17 No.1, Londrina1.

Baran, A., Bıçak, E., Hamarat-Baysal, Ş., Önal, S., 2006, Comparative studies on the adsorptions of Cr(VI) ions onto various sorbents, Bioresource Technol., 98, s.661-665.

Bai, S.R., Abraham, T.E., 2003, Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass, Bioresource Technology, 87, p.17-26.

Bailey S.E.,Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals,Water Res, 33, p.2469-79.

Baral, S.S., Das, S.N., Rath, P. 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Biochem. Eng. J, 31, p.216–222.

Bayrak Y., Ustabaş E., 2016, İşlenmiş ve demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonun tekstil boyar maddesi metilen mavisini adsorplama özellikleri, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek lisans tezi

Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., 2005, Kinetics and thermodinamics of metylene blue adsorption on neem (*azadirachta indica*) leaf powder, dye and pigments, 65, p.51-59.

Bhowal, A., Datta, S., 2001, Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solutions using liquid surfactant membranes, Journal of Membrane Science,188, 1-8.

Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N.; Savaşçı, S., Kaynaş, S., 2000, Ekoloji I, ISVAK yayınları No: 6, p.38-404.

Bradl, H.B., 2005, Heavy metals in the environment: origin, ınteraction and Remediation, Elsevier Academic Press, USA, 269s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Brown, P., Jefcoat, I.A., Parrish, D., Gill, S., Graham, E., 2000, Evaluation of the capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, Advances in Environmental Research, 4, p.19-29.

Chen; L., Duan, Y., Dalai S., 2012, Preparation of acid-treated sunflower straw powder and adsorption behavior of Cr(VI) ions onto ıt, Advanced Materials Research Vols. 550-553, p.2361-2364.

Choy, K.K.H., Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., 2004, Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, Journal of Colloid and Interface Science, 271, p.284-295.

Chwastowska, J.,Skwara, W., Sterlinska, E., Pszonicki, L., 2005, Speciation of chromium inmineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, Talanta, 66, p.1345-1349.

Cimino G.,Caristi C., 1990, Acute toxicity of heavy metals to aerobic digestion of waste cheese whey, *Biological Wastes*, 33, p.201–210.

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

Çiftci, B., Ersoy, H., 2016, Cr(VI) iyonlarının manyetit nano-partikülleri (Fe_3O_4) üzerine adsorpsiyonu: kinetik ve termodinamik çalışmalar, El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3, No: 3, s.417-427.

Dakiky, M., Khamis, M.A., Mer'eb, M.M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Advances in Enviromental Research. 6, p.533-540.

Das, S.K., Guha, A.K., 2007, Biosorption of chromium by *Termitomyces clypeatus*, Colloids Surf. B: Biointerfaces 60, p.46–54.

Deng, S., Bai, R., 2004, Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms, Water Research, 38, p.2424-2432.

Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X., 2007,Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae Cladophora fascicularis, J. Hazard. Mater.143, p.220–225.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Demirezen, D., Aksoy, A., 2006, Heavy metal levels in vegetables in Turkey is within safe limits for Cu, Zn, Ni and exceeded for Cd and Pb, Journal of Food Quality, Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyatı Fakültesi Biyoloji Bölümü Kayseri, Türkiye 1-4.

DiNatale, F., Lancia, A., Molina, A., Musmarra, D., 2006, Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on actived carbon and char, Journal of Hazardous Materials, 127, p.120-128.

Dinçtürk, A.E., 2007, Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Doke M.K., Khan M.E., 2012, Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple Shell, Arabian Journal of Chemistry

Dubey, S.P., Gopal, K., 2007, Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbent derived from agricultural waste material: A comparative study, Journal of Hazardous Materials, 145(3), p.465–470.

Edebali S., Kahraman H.T., 2016a, Yeşil sentez yöntemiyle üretilmiş gümüş nanotanecik yüklü aktif karbonun Cr(VI) giderimindeki performansının değerlendirilmesi, SUJEST,c.4, s.3.

Edebali S., Kahraman H.T., 2016b, Organo-Modifiye Nanokilin Alternatif Bir Adsorban Olarak Atıksulardan Cr(VI) Uzaklaştırılmasında Kullanımı, SUJEST, c.4, s.3.

Ekinci, Z., Kurtbaş, A., 2016, Fındık kabuğundan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve sulu çözeltiden Cu^{+2} adsorpsiyonu, Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der., Iğdır Üniv. J. Inst. Sci. & Tech. 6(1), s.85-93.

Elangovan, R., Philip, L., Chandraraj, K., 2008, Biosorption of chromium species by aquatic weed, kinetic and mechanism studies, J. Hazard. Mater. 152, p.100–112.

Ersal, E.K., Özdemir, M., Kıpçak, İ., 2013, Sepiolit ile sulu çözeltilerden Ni(II) iyonunun giderilmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek lisans Tezi.

Farooq, M., Anwar, F., Rashid, U., 2008, Appraisal of heavy metal contents in different vegetables grown in the vicinity of an ındustrial area, *Pak. J. Bot*., 40(5)**,** p**.**2099-2106.

Fawell, J.K., Lund, U., Mintz, B., 2004, Chromium in drinking-water. backround document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Freundlich, H., 1906, Over the adsorption in the solution,*J. Phys. Chem*, 57, p.385–470.

Göde F., Tarım, E., 2011, Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırılması, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, 2016, 2015 yılı Ayçiçeği Raporu, T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, s.4-18.

Güler, Ç., Çobanoğlu Z., 1997, Kimyasallar ve Çevre, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:50, Ankara, s.9-24.

Hammeed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equiliribrium isotherms and kinetic studies, Journal of Hazardous Materials, 15481-(3), p.237-244.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998a, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Prosess Safety and Enviromental Protection,76(2), p.115-124.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998b, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemical engineering Journal, 70(2), p.115-124.

Ho, Y.S., Huang. C.T., Huang, H.W., 2002, Equilibrium sorption isotherms for metal ions on tree fern, Process Biochemistry, 37:1421-1430.

Ho, Y.S., 2003, Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern, Water Research, 37, p.2323-2330.

Ho, Y.S., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, Journal of Hazardous Materials, 136(3):103-111.

Honga, S., Wena, C., Hea, J., Gana, F., Ho, Y.S., 2009, Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite, *J. Hazard. Mater.* 167 (1-3), p.630-633.

Huuha, T.S., Kurniawan, T.A., Sillanpa M.E.T., 2010, Removal of silicon from pulpingWhite water using integrated treatment of chemical precipitation and evaporation, Chem. Eng. J. 158, p.584–592.

İleri R., 2000, Çevre Biyoteknolojisi. 1. Baskı. Adapazarı, Değişim Yayınları, 501-22.

Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K., 2009a, Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthusannuusb* (sunflower) stemwaste , Journal of Hazardous Materials 162, p.65–372.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K., 2009b, Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass Journal of Hazardous Materials 171, p.328–334.

Jain M.,Garg V.K., Kadirvelu K., 2010, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass, Journal of Environmental Management 91, p.949–957.

Jain M., Garg, V.K., Kadirvelu K., 2011, Investigation of Cr(VI) adsorption onto chemically treated Helianthusannuus: Optimization using Response Surface Methodology, Bioresource Technology 102, p.600–605.

Jain M., Garg, V.K., Kadirvelu, K., 2013, Chromium removal from aqeous system and industrial wastewater by agricultural wastes, Bioremediation Journal, 17:1, p.30-39

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001, Trace elements in soils and plants, CRC Pres.LLC (Third Ed.) Boca Raton, Florida, 1-403.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007, Trace elements from soil to human, Springer Berlin Heidelberg New York, 1-519.

Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S., 2005, Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies, Chemosphere, 60, p.1009-1017.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2001, 'Metallerin çevresel etkileri-I, İTÜ, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, *Metalurji Dergisi.136*, İstanbul, s.47-53.

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

Kara, M., Yüzer, H., Sabah, E., Çelik, M.S., 2003, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, Water Research, 37, p.224-232.

Kara A., Aksoy S., Beşirli N., 2012, Adsorption properties of Cr(VI) on to micro spheres carrying imidazole functional groups : Kinetics and isotherm studies, Hacettepe J. Biol.& Chem. 40(1), p.37-44.

Karaer, H., 2010, Modifiye edilmiş chitosan ile sulu çözeltiden bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Diyarbakır.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Karthiyekan, T., Rajgepal, S., Miranda, L.R., 2005, Chromium(VI) adsorption from aqeous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, Journal of Hazardous Materials, B124, p.192-199.

Kayıkoğlu, G., 2016, Kolemanit ve üleksit atığı ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi: Kinetik ve izoterm değerlendirmesi, CBÜ Fen Bil. Dergi., Cilt 12, Sayı 3, s.499-509.

Keller, J., Staudt, R., 2005, Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorption isotherms, Springer Science & Business Media, 422 s.

Keskin, H., 1987, Besin Kimyası, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul, s.86-87.

Keskinler B., İpekoğlu B., Danış Ü., Acar F., Özbay O., 1994, Hava kirliliğinin Erzurum'datarihi yapılara etkisi, Doğa-Tr. J. Of Eng. And Env. Sci., 18, s.168-174.

Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başıbüyük, M., Forster, C.F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochemistry, 39(2), p.179-183.

Keskinkan O., Artan R.O., 2007, Ağır metal içeren atıksuların ileri arıtımında su mercimeği (lemna sp.) bitkisinin kullanılması, Çukurova Üniversitesi, yüksek lisans tezi

Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Avcı, E.D., 2005, Türkiye'de geleneksel yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması, Yeksem III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, 32-38, Mersin.

Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24(4), p.1-139.

Levankumar L., Muthukumaran V., Gobinath M.B., 2009, Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by *Ocimumamericanum* L. seed pods, Journal of Hazardous Materials 161, p.709–713

Levankumar L.,Muthukumaran V., Gobinath M.B., 2013, Batch adsorption and kinetics of Chromium (VI) removal from aqueous solutions by Ocimum Americanum L. seed pods, Journal of Hazardous Materials, 161, 709 – 713.

Liang, Y., Zhao, Z.H., Li, Q.M., Cui F.L., Liu G.G., 2007,Study on proconcentration of tracecopper using microcrystalline triphenyl-methane loaded with Malachite Gren Chin, J Chem, 25, p.521-26.

Madoni P., Davoli D., Gorbi G., Vescovi L., 1996, Toxic Effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community, WaterResearch, 30, p.135–142.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Malik U.R., Hasany S.M., Subhania M.S., 2005, Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, Talanta 66, p.166–173

Mall, I.D., Sirivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005, Removal of Congo red from aqueous solution by baggase fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Chemosphere, 61, p.492-501.

Malkoç, E., Nuhoglu, Y., 2006a, Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqeous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. Separation and Purification Technology.

Malkoç E., Nuhoğlu Y., Abalı Y., 2006b, Cr(VI) Adsorption by waste acorn of *Quercuitha burensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves, Chemical Eng.Journal, Vol. 119, p.61-68.

Malkoç, E., Nuhoğlu Y., 2007, Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda prina ile sulu çözeltilerden krom giderimine pH ve kolon yüksekliğinin etkisi, Mersin Üniversitesi, Ulusal Çevre Sempozyumu, 1 (1), s.167.

Markert B., 1993, Plants as biomonitors:Iındicators for heavy metals in the terrestrial environment", Vch, Weinheim, Frgermany, 640.

Mathews, A.P., Weber, W.J., 1976, Effects of external mass transfer and inter particle diffusion on adsorption, AICHE Symp. Ser, 73, p.91-98

Mcgrath, S. P., Smıth, S., 1990, Chromium and nickel in: Heavy Metals in Soils (Alloway, B.J.,Ed). Wiley, New York. S.125- 150.

Mısırlıoğlu Z., Kayacan S., 2007 , Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Milli Eğitim Bakanlığı, 2013, Tarım Teknolojileri, Yağ Bitkileri Yetiştiriciliği (Ayçiçeği ve Haşhaş), Ankara, s.4-7.

Mohan, D., Singh, K., Singh, V., 2005, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth, Industrial Engineering Chemistry Research 44(4), p.1027-1042

Mohan, D., Pittman, Jr.C.U., Steele, P.H., 2006, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin-a biosorbent, Journal of Colloid and Interface Science, 297, p.489-504.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mohanty, K.M., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N.,2006, Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*, Chem. Eng. J. 117, p.71–77.

Motomizu, S.,Jitmance, K., Oshima, M., 2003, On-line collection/concentration of trace metals for spectroscopic detection via use of small-sized thin solid phase (STSP) column resin reactors. Application to speciation of Cr(III) and Cr(VI), Analytica Chimica Acta, 499, p.149-155.

Moussavi G., Barikbin B., 2010, Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass, Chemical Engineering Journal162, p.893–900

Nabi, S.A., Shahadat, M., Bushra, R., Shalla, A.H., Ahmed, F., 2010, Development of composite ion-exchange adsorbent for pollutants removal from environmental wastes,Chem. Eng. J. 165, p.405–412.

Najafi, M., Rostamian, R., Rafati, A.A., 2011, Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention of some toxic soft metal ions from water and industrialeffluent, Chem. Eng. J. 168, p.426–432.

Narin, İ., Sürme, Y., Soylak, M., Dogan, M., 2006, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Ambersorb 563 resin. Journal of Hazardous Materials. 136 (3), p.579-584**.**

Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2005, Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto $ZnCl_2$ activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste, Chemosphere, 60, p.1616-1623.

Noll, K.E., Gaunaris, V., Hau, W.S., 1992, Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers INC., Michigan, USA, 348 s.

Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van der Meeren P., Vestraete W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, 53, p.655-665.

Nrıagu, J.O., 1988, Production and uses of chromium. ın natural and human environment, New York, USA: John Wiley and Sons., p.81- 105.

Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W., Baroutian, S., 2009, Removal of hexavalent chromium contaminated water and wastewater: A Review, Water Air and Soil Pollution 200 (1-4), p.59-77.

Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., 2006, Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite, Journal of Hazardous Materials, B129, p.44-252.

Özkan T., 2003, Düşük maliyetli adsorbanlarla atıksulardan Cr(VI) giderimi, Yüksek lisans tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.İ., 2004, The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophore crispata*, Adsorption, 10, p.317-326.

Özer Ç., Boysan F., Ergin E., İmamoğlu M., 2016, Zn(II) iyonlarının piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin poliürepolimeri ile adsorpsiyonu, SAÜ Fen Bil Der 20. Cilt, 3. Sayı, s.635-644.

Petrucci, R.H., Harwood, W.S., 1995, Genel Kimya, Uyar, T. (çeviri editörü), 6.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, s.842-843.

Rajeshwarisivaraj, S.S., Senthilkumsr, P., Subburam, V., 2001, Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, Bioresource Technology, 80, p.233-235.

Raji, C., Anirudhan, T.S., 1998, Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust kinetics and thermodynamics, Water Research, 32, p.3772-3780.

Palmer, C.D., Wıttbrodt, P.R., 1991, Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites, Environ. Health Presp., 92, p.25- 40.

Park, D., Yun, Y.S., Kyung, H.Y., Park, J.M., 2006, Effect of Ni(II) on the reduction of Cr(VI) by Ecklonia biomass, Bioresource Technol, 97, p.1592–1598.

Pattersen, S., Murray, H. 1970. Clays, industrial minerals and rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, p.185-200.

Rao, M.A., Bhole, P.A., 2002, Removal of Cr(VI) and Ni(II) from aqueous solution using bagasse and flyash,Waste Manage. 22, p.821–830.

Ramos, R.L., Juarez Martinez, A., Guerro Coronado, R.M., 1994, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions on activated carbon, Water Science and Technology, Vol. 30 (9), p.191–197.

Ricordel S., Taha, S., Cisse, I., Dorange, G., 2001, Heavy metals removal by adsorption on to peanut husks carbon: Characterization, kinetic study and modeling, Separation and Purification Technology, 24, p.389-401.

Ruotolo, L.A.M., Gubulin, J.C., 2004, Chromium(VI) reduction using conducting polymer films. Reactive&Functional Polymers, 62, p.141-145.

Saha, B., Gill, R.J., Bailey, D.G., Kabay, N., Arda M., 2004, Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336, React. Func Polym. 60, 223–244.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Samdani, S., Attar, S. J., Kadam, C., Baral, S.S., 2008, Treatment of Cr(VI) contaminated wastewater usıng bıosorbent, Hydrılla Vertıcıllata, International Journal of Engg. Research & Indu. Appls. (IJERIA), ISSN 0974-1518, Vol.1, No. IV (2-8), p.271-282.

Santhosh, G., Vekatachalam, S., Ninan, K.N., Sadhana, R., Alwan, S., Abarna, V., Joseph, M.A., 2002, Adsorption of ammonium dinitramide (ADN) from aqueous soultions 1.Adsorption on powdered activated charcoal, Journal of Hazardous Materials, B98, p.117-126

Satır, İ.T., Kocabaş, B.B:, 2015, Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü kullanılarak atık sulardan brilliant blue r boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin incelenmesi, T.C. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek lisans tezi

Sciban, M., Radetic, B., Kevresan, Z., Klasnja, M., 2007, Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, Bioresource Technology, 98 p.402-109.

Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K., 2001, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, Bioresource Technology, 80, p.87-89.

Smith, J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, New York.

Standart methods for the examination of water and waste water, 1985, 16th Edition, APHA, AWWA, WPCF.

Stumm, W., 1992, Chemistry of the solid-water ınterface: processes at the mineral-water and particle-water ınterface in natural systems, John Wiley & Sons Inc. 428 s.

Sun G.,Shi W,. 1998, Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater, Ind. Eng. Chem. Res. 37, p.1324-132.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği; Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı: 25687.

Şencan S., 2001, Düşük maliyetli adsorbanlar ile nikel iyonu giderimi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176.

Şengül, F.,1993, "*Çevre Kimyası*", Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,İzmir.

Süzer, S., 2008, Ayçiçeği Yetiştiriciliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayınları, Ankara, Çiftci Eğitim Serisi No:27-2.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and Thermodynamic studies, Journal of Hazardous Materials, 154(1-3), p.337-346.

Tekelioğlu, Ö., Tor, A., 2010, Cyanex 923 immobilize edilmiş sol jel silika ile sulardaki Cr(VI)'nın giderilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, yüksek lisans tezi.

Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B.K., 2005, Study on biosorption of Cr(VI) by Mucor hiemalis, Biochemical Engineering Journal, 23, p.185-192.

Treybal, R.E., 1980, Mass-Transfer Operations, McGraw-Hill Int. Ed., Chemical EngineeringSeries, 784 s.

TÜİK, 2017, https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=104&locale=tr, erişim tarihi: 01 Mart 2017.

Tünay O., Kabdaşlı I., 1996, Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.

Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını, 1981, Türkiye'nin Çevre Sorunları, Önder Matbaa, Ankara.

Tytlat, A., Oleszcuk P., Dobrowolski R., 2015, Sorption and desorption of Cr(VI) ions fromwater by biocharsin different environmental conditions, Environ Sci Pollut Res., 22,p.5985–5994.

Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., Ofomaja, A. E., 2007, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay, Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects, 29, p.:202-211.

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., 2002, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, Bioresource Technology, 85, p.155-158.

Ünal, H., Alıbaş, K., 2002, Biyokütle enerji kaynağı olarak ayçiçeği sapının yakılması ve baca gazı emisyonlarının belirlenmesi, Ulud. Üniv. Zir. Fak. Derg., 16(2), s.113-128.

Vajpayee, P., Sharma,S.C., Trıpathı, R.D., Rai, U.N., Yunus, M., 1999, Bioaccumulation ofchromium and toxicity to photosynthetic pigments, nitrate reductase activity and protein content of nelumbonucifera gaertn. Chemosphere, 39, p.2159- 2169.

Veli, S., Arslan, A., Olgun, Z., 2012, Adsorpsiyon yöntemiyle cam kırığı üretim atık suyunda KOİ giderimi, Karaelmas Science and Engineering Journal 2 (1), s.41-46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Venkateswarlu, P., VenkataRatnam, M., SubbaRao, D., Venkateswara Rao, M. 2007. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachtaindica* (neem) leaf powder as an adsorbent, International Journal of Physical Sciences, 2(8), p.188-195.

Verma, A.,Chakraborty, S., Basu, J.K., 2005, Adsorbtionstudy of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. Separation and Purification Technology.

Wase, J.,Forster, C., 1997, Biosorbents for metal ions, Taylor & Francis Ltd., UK, 238s.

Yan, G.T., Viraraghavan, T., 2003, Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus mucor rouuxii, Water Research, 37(18), p.4486-4496.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., 2003, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, Water Research, 37, p.948-952.

Yu, L., Shukla, S., Dorris, K., Shukla, A., Margrave, J., 2003, Adsorption of Cr from aqueous solution by maple sawdust, J. Hazard. Mater. 100, p.53–63.

Yurtseven B., Elnekave, M., 2011, Kuaterner amin bileşikleri ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin belirlenmesi, İstanbul Teknik Uni., Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek lisans tezi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı: Yusuf Faik DEMİRAL

Doğum Yeri ve Tarihi: Artvin-1980

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce (KPDS-B)

Lisans: Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2004)

Yüksek Lisans: Osmangazi Üniversitesi- Kimyasal Teknolojiler (2012)

İş Deneyimi: Eskişehir Şeker Fabrikası İşletme Mühendisi (Kimya) – 2006-2012
Eskişehir Alkol Fabrikası İşletme Mühendisi- 2012- ….