Sulu Çözeltiden ve Metal Endüstrisi Atık Suyundan
Kurşun ve Krom (VI) Giderimi

Raziye Taşer

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2013

Removal of Lead and Chromium (VI)
from Aqueous Solutions and Metal Industry Wastewater

Raziye Taşer

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemical Enginering

February 2013

Sulu Çözeltiden ve Metal Endüstrisi Atık Suyundan Kurşun ve Krom (VI) Giderimi

Raziye Taşer

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

Şubat 2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Raziye Taşer 'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Sulu Çözeltiden ve Metal Endüstrisi Atık Suyundan Kurşun ve Krom (VI) Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Ercengiz YILDIRIM

Üye : Prof. Dr. Hasip YENİOVA

Üye : Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada sulu çözeltiden ve metal endüstrisi atık sularından kurşun ve krom(VI) iyonlarının gideriminde kimyasal çöktürme yöntemi ile adsorpsiyon yöntemi incelenmiştir.

Kimyasal çöktürme ile sönmüş kireç kullanılarak krom kaplama banyosu atık suyundan krom(VI) 'nın giderimine çalışılmıştır. Atık sudaki krom(VI) sodyum metabisülfit kullanılarak krom(III) 'e indirgenmiştir. Toplam krom derişimi 115600mg/L olup yüksek dozda (300g/L) kireç ilavesi yapılmış ve atık suyun tamamı çökelmiştir. Kestane kabuğu üzerine krom(VI) ve kurşun adsorpsiyonunun incelenmesi için iki düzeyli tam faktöriyel tasarım uygulanmıştır. Adsorplanan krom(VI) miktarına başlangıç krom(VI) derişiminin (x_1, 100-150mg/L), temas süresinin (x_2, 2-6st), pH 'ın (x_3, 2-5) ve ikili-üçlü etkilerinin etkisi olduğu; adsorplanan kurşun miktarına adsorban dozunun (x_1, 0,5-1,0g/50mL), karıştırma hızının (x_2, 50-200devir/dk), pH 'ın (x_3, 2-5) ve ikili etkilerinin etkisi olduğu tespit edilmiştir. Doğal, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabukları, aktif karbon ile krom(VI) ve kurşun giderimi üzerine başlangıç derişiminin ve sıcaklığın etkisi incelenmiş olup, adsorpsiyon kinetiği çalışılmıştır. Krom(VI) adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (13,5mg/g), 0,2 N asetik asit ile işlem gören kestane kabuğu kullanıldığında; kurşun için ise (7,67mg/g) doğal kestane kabuğu ile elde edilmiştir. Kinetik verilerin sözde ikinci mertebe modeline uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon olayının endotermik olarak kendiliğinden gerçekleştiği ve düzensizliğin arttığı belirlenmiştir. 0,2 N asetik asit ile işlem gören ve doğal kestane kabuğu ile krom kaplama banyosu atık suyundan orjinal pH değerinde (pH:8), Cr(VI) giderimi incelenmiş olup, 0,5/50mL adsorban dozu uygulandığında %100 giderim verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Çöktürme, adsorpsiyon, metal giderimi, kestane kabuğu, tam faktöriyel deney tasarımı.

SUMMARY

In this study, chemical precipitation and adsorption methods for removal lead and chromium(VI) in aqueous solutions and metal industry wastewaters were investigated.

Chromium(VI) removal from chromium plating bath wastewater by using chemical precipitation with lime. Chromium(VI) in wastewater is reduced to chromium(III) by using sodium metabisulfite. The concentration of total chromium is 115600mg/L, the high dosage (300g/L) of lime was added and the whole of metals in wastewater were precipitated. Two-level full factorial design was applied in order to investigate the adsorption of chromium(VI) and lead on the chestnut shell. The effects of initial concentration (x_1, 100-150mg/L), contact time (x_2, 2-6hr), pH (x_3, 2-5) and their dual triple effects on the adsorption of chromium(VI); the effects of adsorbent dosage (x_1, 0.5-1.0g/50mL), mixing speed (x_2, 50-200rpm), pH (x_3, 2-5) and their dual effects on the adsorption of lead were determined. The effects of initial concentration and temperature on the removal of chromium(VI) and lead by using the natural, treated chestnut shells with acetic acid and sodium hydroxide, activated carbon were investigated, adsorption kinetics were studied. It was obtained that the highest adsorption capacity for chromium(VI) (13.5mg/g) by using the chestnut shell treated with 0.2 N acetic acid; for lead (7.67mg/g) by natural chestnut shell. It was observed the kinetic data fits pseudo-second-order model. Adsorption occurred spontaneously as an endothermic event, and the randomness increased. The removal of chromium(VI) from chromium plating bath wastewater by 0.2 N acetic acid treated and natural chestnut shell at the original pH value (pH:8) were studied, 100% removal efficiency was obtained of applying 0.5/50mL adsobent dosage.

Keywords: Chemical precipitation, adsorption, metal removal, chestnut shell, full factorial design.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda, derslerimde ve katıldığım bilimsel etkinliklerde, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Prof.Dr. Neşe Öztürk'e,

Bilgisini, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. M.Ercengiz Yıldırım'a, fikir ve önerileriyle yol gösteren Prof.Dr. Hasip Yeniova'ya,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. Hakan Demiral'a, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve elemanlarına,

Çalışmalarıma katkı sağlayan 1'inci HİBM K.lığı laboratuvar personeline ve diğer iş arkadaşlarıma,

Anlayış ve desteğini gördüğüm sevgili eşim Cem Taşer'e, iş hayatım ve doktora çalışmam süresince sıkıntılarıma katlanan, hep yanımda olan anneme, kardeşlerime ve yakın zamanda kaybettiğim benimle daima gurur duyan canım babam rahmetli Recep Ertaş'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **v**

SUMMARY ..... **vi**

TEŞEKKÜR ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xvii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ **5**

3. ADSORPSİYON YÖNTEMİ **8**

3.1 Adsorpsiyon İzotermleri 10

3.2 Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri 11

3.3 Adsorpsiyon Dinamikleri 12

3.3.1 Lagergren sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetik modelleri 13

3.3.2 Weber-Moris parçacık içi difüzyon modeli 14

4. ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ATIK SULARDAN METAL GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR **15**

5. AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN ADSORBAN TÜRLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ **29**

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **33**

6.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışmalar 33

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.1.1 Krom indirgenmesi 33

6.1.2 Deneysel çalışma adımları 34

6.2 Adsorpsiyon Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışmalar 36

6.2.1 Adsorban seçimi için yapılan deneysel çalışmalar 36

6.2.2 Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu 38

6.2.3 Doğal, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabukları ve toz aktif karbon ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi 42

6.2.4 Adsorpsiyon kinetiği 42

6.2.5 Sıcaklığın etkisi 44

6.2.6 Krom kaplama banyosu atık suyundan kestane kabuğu ile Cr(VI) giderimi üzerine yapılan deneysel çalışmalar 45

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 47

7.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışma Bulguları ve Tartışılması 47

7.2 Adsorpsiyon Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışma Bulguları ve Tartışılması 49

7.2.1 Adsorban seçimi için yapılan deneysel çalışma bulguları ve tartışılması 49

7.2.2 Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için bulgular ve tartışılması 50

7.2.3 Doğal, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabukları ve toz aktif karbon ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi bulguları ve tartışılması 54

7.2.4 Adsorpsiyon kinetiği çalışmasıyla ilgili bulgular ve tartışılması 66

7.2.5 Sıcaklığın etkisi ile ilgili bulgular ve tartışılması 74

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.2.6 Krom kaplama banyosu atık suyundan kestane kabuğu ile Cr(VI) giderimi üzerine yapılan deneysel çalışmalar ile ilgili bulgular ve tartışılması 76

8. SONUÇ VE ÖNERİLER 79

9. KAYNAKLAR DİZİNİ 87

ÖZGEÇMİŞ 95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
2.1	Ağır metal hidroksit ve sülfürlerinin pH-çözünürlük değişimleri (Wesley and Eckenfelder, 2000)	5
6.1	Metal endüstrisi atık su arıtım tesisi (DMP Corporation, 1991)	46
7.1	Kestane kabuğu ve aktif karbon kullanarak adsorpsiyonla Cr(VI) giderimine başlangıç derişiminin etkisi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	55
7.2	Kestane kabuğu ve aktif karbon kullanarak adsorpsiyonla Pb^{2+} giderimine başlangıç derişiminin etkisi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	55
7.3	Doğal kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	56
7.4	Doğal kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	57
7.5	0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	57
7.6	0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	58
7.7	0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	58
7.8	0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil		Sayfa
7.9	Aktif Karbon üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	59
7.10	Aktif Karbon üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	60
7.11	Doğal kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	60
7.12	Doğal kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	61
7.13	0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	61
7.14	0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	62
7.15	0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	62
7.16	0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	63
7.17	Aktif Karbon üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.18 Aktif Karbon üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL) 64

7.19 Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için temas süresinin etkisi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL) 68

7.20 Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde birinci mertebe kinetik model (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL) 69

7.21 Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik model (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)..... 71

7.22 Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için parçacık içi difüzyon kinetik modeli (pH:5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL) 73

7.23 Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda sıcaklığın % giderim verimine etkisi (pH: 5, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 6st, adsorban dozu: 0,25g/25mL, Cr(VI) başlangıç derişimi: 100mg/L, Pb^{2+} başlangıç derişimi: 31mg/L) 74

7.24 Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda 1/T 'ye karşı ln K grafiği (pH: 5, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 6st, adsorban dozu: 0,25g/25mL, Cr(VI) başlangıç derişimi: 100mg/L, Pb^{2+} başlangıç derişimi: 31mg/L) 75

7.25 Doğal ve 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabukları ile krom kaplama banyosu atık suyundan Cr(VI) adsorpsiyonuna dozun etkisi (Başlangıç Cr(VI) derişimi: 100mg/L, temas süresi: 5st, pH 8, sıcaklık: 25°C) 77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
1.1	Fiziko-kimyasal yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Kurniawan, et al., 2006)	3
3.1	Molekül yapısı ve diğer faktörlerin adsorpsiyona etkisi (Wesley and Eckenfelder, 2000)	9
4.1	Lignoselülozik atıklarla Cr(VI) adsorpsiyonu (Miretzky and Fernandez Cirelli, 2010)	16
4.2	Zeolit ile Cr(VI) giderim verimleri (Orhan and Kocaoba, 2007)	17
5.1	Düşük maliyetli adsorbanların ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri (Kurniawan, et al., 2006)	30
5.2	Granül aktif karbonun teknik özellikleri (Moody, 2008)	36
5.3	Zeolitin teknik özellikleri (Rota, 2008)	36
6.1	Deneysel matris	40
7.1	Atık krom kaplama banyo suyunun analiz sonuçları	47
7.2	Atık krom kaplama banyo suyunun birinci indirgenme işlemi sonrasında elde edilen veriler	48
7.3	Atık krom kaplama banyo suyunun ikinci indirgenme işlemi sonrasında elde edilen veriler	48
7.4	Aktif karbon ve zeolit ile yapılan sulu çözeltiden Cr(III) adsorpsiyon işleminde elde edilen veriler (sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 24st, adsorban dozu: 1g/50mL, tanecik boyutu: 0,5-1,0mm)	49
7.5	Cr(VI) giderimi için uygulanan adsorpsiyon işleminde elde edilen veriler (başlangıç derişimi: 50mg/L, adsorban dozu: 1g/50mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 2,5st,)	50

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
7.6	Model katsayılarının değerleri	51
7.7	İki tekrarlı deneylerle adsorpsiyonla Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için üçlü çalışma tasarımı (sıcaklık: 25°C, adsorban dozu: 1g/50mL)	51
7.8	Varyans analizine göre F oranları ve kararlar	53
7.9	Kestane kabuğu ve aktif karbon ile Cr(VI) ve Pb^{2+} % giderim verimine başlangıç derişiminin etkisi (sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)	54
7.10	Langmuir ve Freundlich sabitleri	65
7.11	R_L değer aralıkları	66
7.12	Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için uygulanan adsorpsiyon kinetiği çalışmasında elde edilen veriler (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)	67
7.13	Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde birinci mertebe kinetik model verileri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)	69
7.14	Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde birinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri	70
7.15	Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik çalışma verileri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)	71
7.16	Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde ikinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri	72
7.17	Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için parçacık içi kinetik çalışma verileri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)	72

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
7.18	Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için parçacık içi difüzyon modeli hız sabitleri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)	73
7.19	Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} için % adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH: 5, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 6st, adsorban dozu: 0,25g/25mL, Cr(VI) başlangıç derişimi: 100mg/L, Pb^{2+} başlangıç derişimi: 31mg/L)	74
7.20	Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler	75
7.21	Krom kaplama atık suyunun karakteristik değerleri	76
7.22	Krom toplama tankı atık suyundan Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen veriler (başlangıç Cr(VI) derişimi: 100mg/L, temas süresi: 5st, pH: 8, sıcaklık: 25°C)	76
8.1	Çeşitli adsorbanlarla Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich sabitleri	83
8.2	Çeşitli adsorbanlarla Pb^{2+} adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich sabitleri	83
8.3	Çeşitli adsorbanlarla Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen ikinci mertebe parametre değerleri	84
8.4	Çeşitli adsorbanlarla Pb^{2+} adsorpsiyonunda elde edilen ikinci mertebe parametre değerleri	85
8.5	Çeşitli adsorbanlar üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik parametre değerleri	85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Da	Dalton atomik kütle birimi
^{o}C	Santigrad derece
pH	Çözeltide bulunan hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
%	Yüzde
R^2	Regresyon katsayısı

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Aktif Karbon
ACF	Aktif Karbon Elyafı
dk	Dakika
EPA	Çevre Koruma Kurumu
et al	Ve diğerleri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
g	Gram
GAC	Granül Aktif Karbon
hr	Hour
kcal	Kilokalori
kest.kab.	Kestane Kabuğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
ln	Doğal logaritma
log	Ondalık logaritma
m^2	Metrekare
mak	Maksimum
meq	Miliekivalent
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
N	Normalite
nm	Nanometre
rpm	Devir/dakika
s	Saniye
st	Saat
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
UV	Ultraviyole
vb	Ve benzeri
vd	Ve diğerleri
VSM	Titreşen Örnek Magnetometresi
XRD	X-Işınımı Kırınımı

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Endüstriyel faaliyetler sonucunda açığa çıkan atık suların sıkı bir kontrolden geçmemesi çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır (Padmavathy, 2008). Zehirli etkilerinden dolayı ağır metal iyonları önde gelen kirleticilerdir. Bakır, çinko, kadmiyum, kurşun, demir, nikel ve diğer metaller deşarj limitlerini aştıklarında, insan fizyolojisi ve diğer biyolojik sistemler üzerinde potansiyel bozucu etkilere sahiptirler. Dolayısıyla bu metal iyonlarının seviyelerini kontrol etmek ve izin verilen değerlere düşürmek zorunluluk haline gelmiştir (Padmavathy, 2008; Demirbas, 2008). Metal temizleme, kaplama ve elektrokaplama gibi çeşitli endüstriyel süreçlerde krom içeren kimyasal maddelerin kullanımı su kirliliğine neden olmaktadır. Sulu sistemlerde, krom genellikle III ve VI değerlikli yükseltgenme basamaklarında bulunur, Cr(VI)'nın büyük zehirlilik etkisinden dolayı deşarj edilmeden önce atık sudan giderilmesi esastır (Suksabye, et al., 2007; Miretzky and Fernandez Cirelli, 2010). Atık sularda deşarj limitleri III değerlikli krom için 5 mg/L ve VI değerlikli krom için 0,05 mg/L'dir (SKKY, 2004; Garg, et al., 2007).

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan başlıca fiziko-kimyasal yöntemler (Kurniawan, et al., 2006):

1. Kimyasal çöktürme
2. Membran filtrasyonu
3. İyon değişimi
4. Elektrokimyasal yöntemler
5. Ters osmoz
6. Adsorpsiyon olarak sıralanabilir.

Ancak hangi yöntemin uygulanacağı metalin cinsi, suda bulunma şekli ve derişimine bağlıdır. Sonuç olarak bu yöntemlerden biri ya da birkaçı uygulanarak atık sulardaki metal derişimleri, alıcı ortama verilecek seviyelere düşürülür. Uygulanacak

yöntemin verimlilik ve ekonomikliği için kullanılan yöntemde parametrelerin etkilerinin bilinmesi oldukça önemlidir (Beyazıt ve Peker, 1998).

Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte, büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, sürecin ustalık istemesi ve çoklu havuz düzenlemesine gerek duyulması gibi dezavantajlara sahiptir (Oymak vd., 2008). Kimyasal çöktürmeye nazaran iyon değişimi metal geri kazanımı, yüksek giderme verimi ve az çamur oluşumu gibi avantajlara sahiptir. Ancak iyon değişimi sürecinde kullanılan reçineler yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Son zamanlarda su ve atık sulardan ağır metal gideriminde düşük maliyetli, doğal maddeler ile adsorpsiyon çalışmaları hız kazanmıştır (Çevik vd., 2008). Sudan ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli, en etkili ve uygun arıtım süreci adsorpsiyondur (Oymak vd., 2008). Ancak, bazı adsorbanlar iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip değildir ya da uzun adsorpsiyon denge sürelerine ihtiyaçları vardır. Bu nedenle daha etkin adsorbanların araştırılmasına gereksinim duyulmaktadır (Namasivayam and Sureshkumar, 2008).

Kurniawan vd. tarafından 124 makalenin değerlendirildiği derleme çalışmasında (1980-2006), metal kirliliği içeren atık suların arıtımında iyon değişimi ve membran filtrasyonunun en sıklıkla çalışılan ve en yaygın uygulanan yöntemler olduğu belirtilmektedir. İyon değişimi ile başlangıç derişimi 100 mg/L olan Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II), ve Zn(II) tamamını gidermek mümkündür. Çalışmaya göre ağır metal içeren atık suların arıtımında son zamanlarda kullanılan alternatif bir yöntem de adsorpsiyondur. Çalışmada çok sayıda makale değerlendirilmiş olup çeşitli zirai atıklar, endüstriyel yan ürünler ve doğal maddelerin kullanıldığı belirtilmektedir. Ancak kestane kabuğu çalışmalar içinde yer almamaktadır. Çalışmaya göre kireç ile çöktürme ise metal derişimi 1000 mg/L 'nin üzerinde inorganik atıkların arıtımında en etkin yöntemlerden biridir.

Çizelge 1.1 'de elektrokaplama atık sularının arıtımında kullanılan çeşitli fiziko-kimyasal yöntemlerin işleyişleri özetlenmiştir. Bu yöntemlerin bazıları laboratuvarda ve pilot ölçekte başarılı bir şekilde test edilmiştir, ancak hiçbiri tek başına her zaman ve

her yerde ağır metal gideriminde verimli ve uygulanabilir değildir (Kurniawan, et al., 2006).

Çizelge 1.1. Fiziko-kimyasal yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Kurniawan, et al., 2006)

Arıtım tipi	Giderim hedefi	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal çöktürme	Ağır metaller, çift değerlikli metaller	Düşük tesis masrafı, kolay işletim	Çamur oluşumu, çamur bertarafı için ekstra işletme maliyeti
Pıhtılaştırma-yumaklaştıma	Ağır metaller ve askıda katılar	Askıda katıların daha kısa sürede giderimi, gelişmiş çamur çöktürme işlemi	Çamur oluşumu, çamur bertarafı için ekstra işletme maliyeti
İyon değişimi	Çözünmüş bileşikler, katyonlar/anyonlar	Çamur oluşumu yok, daha az zaman sarfiyatı	Metal giderimi için bütün iyon değiştirici reçineler uygun değil, yüksek tesis maliyeti
Ultrafiltrasyon	Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler (1000-10000 Da)	Daha küçük yer ihtiyacı	Yüksek işletme maliyeti, membran kirliliğine eğilim
Nanofiltrasyon	Sülfat tuzları, Ca(II) ve Mg(II) gibi iyonlar	Ters osmozdan daha düşük basınç (7-30 bar)	Pahalı, membran kirliliğine eğilim
Ters osmoz	Organik ve inorganik bileşikler	Yüksek eleme oranı, yüksek sıcaklıklara dayanım	Yüksek basınç (20-100 bar) gerektirdiğinden yüksek enerji tüketimi, membran tıkanıklığının oluşumu

Ağır metal kirliliği içeren atık suların arıtımında en uygun yöntemin seçiminde;

- Başlangıç metal derişimi,
- Arıtım verimi,
- Tesisin esnekliği ve güvenilirliği,
- Ekonomik parametreler (yatırım ve işletim maliyeti) düşünülmesi gereken başlıca faktörlerdir.

Bu çalışmada, metal endüstrisi atık sularında bulunan başlıca Cr(VI) olmak üzere metallerin (krom, bakır, kurşun, kadmiyum, çinko, demir ve nikel) gideriminde

yaygın olarak kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi ve adsorpsiyon yöntemi incelenmiştir.

Adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltiden ve metal endüstrisi atık sularından krom (VI) ve kurşun iyonlarının uygun adsorban kullanılarak gideriminin incelenmesi ve adsorpsiyon verimi üzerine metal derişimleri, adsorban dozu, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, temas süresi gibi parametrelerin etkisinin araştırılması, uygun denge izoterm eşitliklerinin ve uygun çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmaktadır.

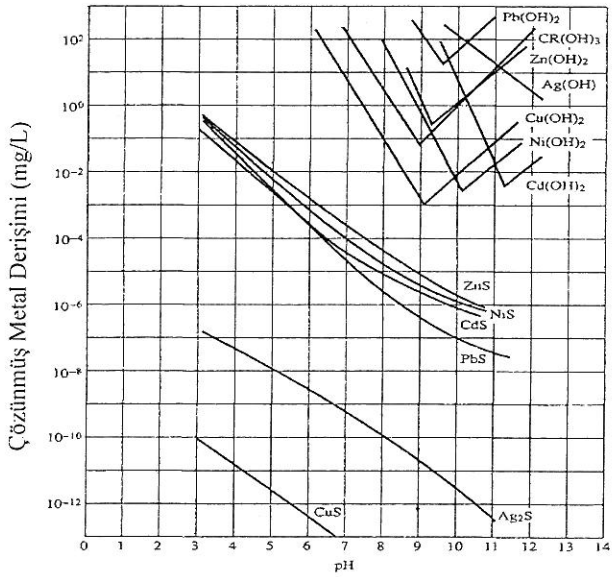
BÖLÜM 2

KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ

Atık sulardan ağır metal gideriminde genelde kimyasal çöktürme işlemi uygulanır. Kimyasal çöktürme ağır metallerin güç çözünen ortak tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Ağır metaller;

- Hidroksitler,
- Sülfürler,
- Fosfatlar ve
- Karbonatlar halinde çökebilir.

Ağır metaller genellikle minimum çözünürlük sağlayan bir pH değerinde kireç ya da kostik soda kullanılarak; hidroksitler şeklinde çöktürülürler. Çöktürme işleminde minimum çözünebilirlik noktası metallere göre değişir (Beyazıt ve Peker, 1998). Şekil 2.1 'de çeşitli metaller için çözünürlük pH değerleri görülmektedir (Wesley and Eckenfelder, 2000).



Şekil 2.1. Ağır metal hidroksit ve sülfürlerinin pH-çözünürlük değişimleri (Wesley and Eckenfelder, 2000).

Çoğu ülkede kireç ya da kalsiyum hidroksit yaygın olarak kullanılan çöktürücülerdir. Kireç ile çöktürme metal derişimi 1000 mg/L den yüksek olan inorganik atıkların gideriminde verimli olabilir. Ayrıca pahalı olmayan donanımlar gerektirmesi, basit bir süreç oluşu nedeniyle de tercih edilmektedir.

Avantajlarına rağmen kimyasal çöktürme, metalleri kabul edilir deşarj seviyelerine indirmek için büyük miktarlarda kimyasal maddeler kullanmayı gerektirir. Ayrıca aşırı miktarda açığa çıkan çamurun bertarafı maliyeti artırır (Kurniawan, et al., 2006).

Krom: Kromun atık sudan gideriminde öncelikle altı değerlikli krom üç değerlikli hale indirgenir, sonrasında kireç gibi çöktürücü kullanılarak çöktürülebilir. Bu işlem indirgenme ve çöktürme süreci olarak adlandırılır.

$Cr(OH)_3$ pH 8,0-9,9 arasında çözünmez formdadır. Krom için genelde indirgeyici olarak demir sülfat, sodyum metabisülfit ya da kükürt dioksit kullanılır. Demir sülfat ve sodyum metabisülfit ortama katı ya da çözelti şeklinde beslenebilir. SO_2 sisteme direk gaz tüplerinden verilir. Deneysel araştırmalara göre ağırlıkça % 1-2 oranında çamur açığa çıkacaktır (Wesley and Eckenfelder, 2000).

Krom; altı değerlikli ve üç değerlikli olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağında bulunur. Cr(VI), Cr(III) 'e göre yaklaşık 10-100 kat daha toksiktir ve EPA Cr(VI) 'yı kanserojen madde olarak sınıflandırmıştır. Cr(VI) 'nın en yaygın formları kromat (CrO_4^{2-}) ve hidrojen kromat ya da diğer adıyla bikromat ($HCrO_4^-$) şeklindedir, dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) şeklinde de bulanabilir. Cr(VI) bileşikleri anyondur. Suda Cr(III) çoğunlukla serbest iyon şeklindedir, pH değerine bağlı olarak hidroksit (OH^-) iyonları ($Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ ve $Cr(OH)_4^-$) halinde bulunurlar. Cr(III) iyonları aynı zamanda SO_4^{2-}, NH_4^+ ve CN^- gibi organik ve inorganik ligandlarla kompleks oluşturabilirler ve bu türler sulu çözeltide başlıca bulunan krom türleridir (Hawley, et al., 2004).

Kurşun: Atık sulardan kurşun genelde karbonat ($PbCO_3$) ya da hidroksit [$Pb(OH)_2$] halinde çöktürülerek giderilir. Kurşun Na_2CO_3 ilavesiyle karbonat halinde verimli bir şekilde çöktürülür, sonuçta çıkış kurşun derişimleri pH 9,0-9,5 arasında 0,01-0,03 mg/L arasındadır. Kireçle pH 11,5 'da çöktürme sonucu çıkış derişimleri 0,019-0,2 mg/L arasındadır. Sodyum sülfürle pH 7,5-8,5 arasında sülfür halinde çöktürme sonucu çıkış derişimi 0,01 mg/L 'ye ulaşılabilir (Wesley and Eckenfelder, 2000).

Elementel haldeki kurşun normal koşullar altında suda çözünmez, ancak $PbCO_3$ ya da $Pb(CO_3)_2^{2-}$ olarak suda çözünmüş halde bulunabilir. Kurşun sıklıkla sülfüre (S^{2-}) ya da fosfat formunda (PO_4^{3-}) fosfora bağlanabilir. Bu formlarda aşırı derecede çözünmez halde olur (http 1, 2012).

BÖLÜM 3

ADSORPSİYON YÖNTEMİ

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması nedeniyle tercih edilir (Çevik vd., 2008).

Adsorpsiyon gaz ve sıvılardaki çözünebilir maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde tutunmasıdır. Tutunma fiziksel ve/veya kimyasal olarak gerçekleşebilir (Kurniawan, et al., 2006).

Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorban yüzeyi boyunca mono moleküler bir tabakanın oluşumu sonucudur. Fiziksel adsorpsiyon ise ince katı tabakalarında moleküler yoğuşmanın sonucudur. Genel olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler daha kolay adsorbe olur.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan bileşenler bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde adsorban olarak isimlendirilir. İyi bir adsorbanın temel özelliği genelde birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorplanan ve adsorbanın etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler (Alyüz ve Veli, 2005). Adsorpsiyon verimi adsorbanın yüzey alanına, gözenek hacmine, gözenek dağılımına, adsorplanan madde ve çözücünün özelliklerine, derişimine, pH, sıcaklık ve adsorpsiyon süresine bağlıdır (Çevik vd., 2008).

Atık suların çoğu oldukça kompleks ve adsorplanma kabiliyeti çok çeşitlilik gösteren bileşiklerden oluşmuşlardır. Moleküler yapı, çözünürlük vb. özellikler adsorplanabilirliği etkiler. Bu etkenler Çizelge 3.1 'de gösterilmiştir (Wesley and Eckenfelder, 2000).

Çizelge 3.1. Molekül yapısı ve diğer faktörlerin adsorpsiyona etkisi (Wesley and Eckenfelder, 2000)

1.	Sıvı taşıyıcıdaki çözünenin çözünürlüğünün artışı, adsorpsiyonu azaltır.	
2.	Dallanmış zincirler genellikle düz zincirlerden daha çok adsorplanır. Zincir uzunluğunun artışı çözünürlüğü azaltır.	
3.	Değişken gruplar adsorpsiyonu etkiler:	
	Hidroksil	Genellikle adsorplanabilirliği azaltır.
	Amino	Hidroksile benzer ya da bazen daha büyük etki gösterir.
	Karbonil	Etkileri ev sahibi moleküle göre değişir. Glioksilik asit asetik asitten daha çok adsorplanır fakat, yağ asitleri için benzer artış görülmez.
	Çift bağlar	Karbonil grubu ile etkileri değişiktir.
	Halojenler	Etkileri değişiktir.
	Sülfonik	Genellikle adsorpsiyonu azaltır.
	Nitro	Çoğunlukla adsorpsiyonu artırır.
4.	Genellikle güçlü iyonize olan çözeltiler, zayıf iyonize olanlar kadar adsorplanmazlar; örneğin, çözünmeyen moleküller öncelikle adsorbe olurlar.	
5.	Karbon gözenekleri arasından geçiş engellenmedikçe, benzer kimyasal yapıdaki büyük moleküller ufak moleküllerden daha fazla adsorplanırlar.	
6.	Düşük polariteye sahip moleküller yüksek polaritedekilerden daha fazla adsorplanırlar.	

Gözenekli adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sürecinde dört temel basamak vardır, bunlar; (i) adsorbanın üzerindeki film tabakası sınırına doğru adsorplananın yığın kütle aktarımı, (ii) filmden adsorban yüzeyine kütle aktarımı, (iii) adsorban yüzeyinden aktif parçacık içine kütle aktarımı ve (iv) adsorbanın iç kısmındaki adsorban yüzeyleri ile adsorplanan arasındaki etkileşimlerdir (Karatas, 2012).

3.1 Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir.

Freundlich 'in amprik bağıntısı ve teorik olarak türetilmiş Langmuir bağıntısı bunlardan en çok kullanılanlarıdır. Pratik uygulamalar için, Freundlich izortermi uygun bir ilişkilendirme sağlar. Freundlich izortermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \qquad (3.1)$$

q_e = dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/L)

C_e = Adsorplanan maddenin çözeltideki denge derişimi (mg/L)

K_f , n = Sıcaklığa, adsorbana, adsorplanan maddeye bağlı deneysel olarak belirlenen, adsorpsiyonun kapasitesini ve yoğunluğunu gösteren Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleridir. Genelde, K_f değeri artarken, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artar (Crittenden and Thomas, 1998; Sivaraj, et al., 2001).

Langmuir izotermi, mono moleküler adsorpsiyon tabakası göz önünde bulundurularak adsorplanan moleküllerin yoğuşması ve buharlaşması arasında kurulmuş bir denkleme dayalı olup, aşağıdaki şekilde ifade edilir (Wesley and Eckenfelder, 2000; Weber, 1972):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \qquad (3.2)$$

Bu eşitlikde:

C_e = dengedeki adsorplanan madde derişimi (mg/L)

q_e = dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_o = adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b = adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılı sabit (L/mg)

C_e 'ye karşı C_e/q_e 'nin doğru vermesi adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu gösterir.

Langmuir izoterminin temel karakteristikleri boyutsuz ayırma faktörü olan R_L terimi ile açıklanabilir. R_L aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Sivaraj, et al., 2001):

$$R_L = (1+bC_o) \qquad (3.3)$$

Bu eşitlikte:

C_o: adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)

b: Langmuir sabiti (L/mg)

R_L parametresinin hesaplanan değerlerine göre Langmuir izoterminin şekli aşağıdaki gibi açıklanır:

$R_L>1$; adsorpsiyon kullanıma uygun değil

$0<R_L<1$; adsorpsiyon kullanıma uygun

$R_L=1$; adsorpsiyon doğrusal

$R_L=0$; adsorpsiyon tersinmez

3.2 Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri

Termodinamik parametreler sıcaklığa bağlı denge sabiti kullanılarak belirlenebilir. Adsorpsiyonla ilgili standart serbest enerji (ΔG^o), standart entalpi (ΔH^o) ve standart entropi (ΔS^o) değişimi aşağıdaki denklemlerden hesaplanır.

$$\Delta G^o = -RT\ln K \qquad (3.4)$$

Burada R gaz sabiti (8,314J/molK) ve T (K) sıcaklıktır.

$$K = \text{Adsorplanan madde derişimi / Çözeltide kalan madde derişimi} \qquad (3.5)$$

Önemli oranda adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ΔG^{o} değerinin negatif olması gerekir.

$$\ln K = \frac{\Delta S^{o}}{R} - \frac{\Delta H^{o}}{RT} \qquad (3.6)$$

Burada; R gaz sabiti, K denge sabiti, T sıcaklık, ΔG^{o}, ΔS^{o}, ΔH^{o} sırasıyla standart serbest enerji değişimi, standart entropi değişimi ve standart entalpi değişimidir. 1/T'ye karşı lnK grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesim noktasından sırasıyla ΔH^{o} ve ΔS^{o} hesaplanabilir (Sari, et al, 2007).

ΔG^{o} değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden doğal olarak gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH^{o} değerinin negatif olması kendiliğinden egzotermik gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin göstergesidir. ΔH^{o} 'ın büyüklüğü ise adsorpsiyon tipini belirler, eğer sürecin ΔH^{o} değeri 2,1-20,9 kJ/mol (0,5-5,0 kcal/mol) ise fiziksel, 20,9-418,4 kJ/mol (5,0-99,9 kcal/mol) ise kimyasal adsorpsiyondur. Negatif ΔS^{o} değeri adsorpsiyon süreci süresince katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığını gösterir (Venugopal and Mohanty, 2011).

3.3 Adsorpsiyon Dinamikleri

Kinetik adsorpsiyonun değerlendirilmesinde önemli olup, adsorpsiyon mekanizmasının yanı sıra adsorpsiyonun izlediği yol hakkında faydalı bilgiler verir. Kinetik sabitler adsorpsiyon sürecinin süresini ayarlamak için kullanılabilir. Normal şartlar altında metal iyonları adsorban yüzeyine üç farklı adımda ilerler, bu adımlar; yığın difüzyonu, film difüzyonu, yüzey adsorpsiyonu ve/veya iç parçacık difüzyonudur. Bununla beraber, kinetik modelleme süresince tüm bu adımlar birlikte düşünülür ve kütle aktarımının itici gücü katı fazdaki derişim ile denge derişimi arasındaki farktır (Venugopal and Mohanty, 2011).

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon hızının belirlenmesinde kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan modeller;

Lagergren sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe eşitlikleri ve parçacık içi difüzyon modelidir (Sari, et al., 2007).

3.3.1 Lagergren sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetik modelleri

Lagergren tarafından önerilen sözde birinci mertebe modelinde, adsorpsiyon hızının adsorplanan maddenin başlangıç ve denge derişimleri arasındaki farkla doğru orantılı olduğu varsayılır ve süreç belli bir sürede çözeltideki metal iyonlarının sayısına bağlıdır.

Sözde birinci mertebe modelinin tersine, sözde ikinci mertebe modelde, adsorpsiyon hızının ikinci mertebe olduğu ve hız sınırlayıcı basamağın adsorbanla metal iyonları arasındaki elektron paylaşımı ya da değişiminden kaynaklanan valans kuvvetleri içeren kimyasal adsorpsiyon olabileceği varsayılır. Ayrıca metal adsorpsiyon süreci adsorban yüzeyindeki serbest alanların yanı sıra çözeltideki mevcut metal iyonlarının sayısına bağlıdır (Venugopal and Mohanty, 2011).

Lagergren sözde birinci mertebe kinetik modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \tag{3.7}$$

Bu eşitlik t=0'da q=0 ve t=t'de q=q koşullarında integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \tag{3.8}$$

Burada q (mg/g); adsorpsiyon miktarını, t(dk); zamanı, $k_1(dk^{-1})$; hız sabitini ve q_e(mg/g); dengedeki adsorpsiyon miktarını göstermektedir. Hız sabiti deneysel olarak, zamana karşı $\ln(q_e-q)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucunda eğimden elde edilir (Lagergren, S., 1898; Ho, Y.S., 2004).

Sözde ikinci mertebe modelin eşitliği aşağıdaki ifadeyle gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \qquad (3.9)$$

Bu eşitlik t=0'da q=0 ve t=t'de q=q koşullarında integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (3.10)$$

Burada k_2 (g/mg·dk); ikinci mertebe eşitliğinin hız sabitini, q(mg/g); adsorpsiyon miktarını, t(dk); zamanı ve q_e(mg/g); dengedeki adsorpsiyon miktarını göstermektedir. Hız sabiti deneysel olarak, zamana karşı t/q değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucunda kesim noktasından, q_e ise eğimden elde edilir (Ho and McKay, 1998).

3.3.2 Weber-Moris parçacık içi difüzyon modeli

Parçacık içi difüzyon modeli Weber ve Moris tarafından geliştirilmiştir. Parçacık içi difüzyon hızı eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$q = k_{id} t^{1/2} + C \qquad (3.11)$$

Burada q(mg/g); adsorpsiyon miktarını, t(dk); zamanı ve k_{id}(mg/g/dk) parçacık içi difüzyon hız sabitini göstermektedir (Sari, et al., 2007).

Parçacık içi difüzyon hızı eşitliğine göre, $t^{1/2}$ değerlerine karşı q değerlerinin grafiği doğru olmalıdır. Eğer sadece parçacık içi difüzyon hız sınırlayan basamaksa doğru orijinden geçer. Ancak çoğu durumda adsorpsiyon film difüzyonu ve parçacık içi difüzyonla aynı anda kontrol edildiğinden kesim noktası sıfıra eşit olmaz (Qiu, et al.,2009).

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ATIK SULARDAN METAL GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Singh ve diğerleri tarafından pirinç kepeği atık sudan Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. Maksimum giderim pH 2,0 değerinde ve başlangıç Cr(VI) derişimi 200 mg/L olduğunda % 99,4 olarak elde edilmiştir. Kütle aktarımı çalışmaları adsorplanandan adsorbana kütle aktarım hızının yeterli olduğunu doğrulamıştır. Termodinamik çalışmalar sürecin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler Langmuir tek tabaka modeline ve sözde (pseudo) birinci mertebe kinetik modele uymuştur (Singh, et al., 2005).

Miretzky ve Fernandez Cirelli (2010) tarafından ham ve işlenmiş lignoselülozik materyaller ile sulu çözeltiden Cr(VI) ve Cr(III) giderimi üzerine son zamanlarda yapılan literatür çalışmaları derlenmiştir. Bu incelemeye göre; sulu çözelti sistemlerinde, krom genellikle hem üç değerlikli, hem de altı değerlikli halde bulunmaktadır, ancak zehirlilik etkisinin yüksek olması nedeniyle Cr(VI) varlığı özellikle daha önemlidir. Endüstriyel Cr(VI) kaynakları deri tabaklama, krom cevheri madenciliği, çelik ve alaşım üretimi vb. sayılabilir. Cr(VI) gideriminin en yaygın geleneksel metodu, pH 2,0 değerinde Cr(III) 'e indirgemek ve pH 9-10 aralığında kireçle $Cr(OH)_3$ şeklinde çöktürmektir. Çöktürmenin dezavantajı katı atık bertarafıdır. Bu nedenle düşük maliyetli farklı materyallerle krom adsorpsiyonu atık su arıtımı için uygun bir seçim olarak görünmektedir. Birçok tarım yan ürününün sudan Cr(VI) ve Cr(III) gideriminde etkin düşük maliyetli adsorbanlar olduğu kanıtlanmıştır. Odun ve tarım artıklarını içeren lignoselülozik kalıntılar, diğer doğal adsorbanlarla karşılaştırılabilir adsorpsiyon kapasitelerine sahiptirler, ayrıca çok düşük maliyetli ya da maliyetsiz, çok miktarda bulunabilme ve basit işlemsel süreç avantajına sahiptirler.

Bazı lignoselülozik atıklar üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 4.1 'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Lignoselülozik atıklarla Cr(VI) adsorpsiyonu (Miretzky and Fernandez Cirelli, 2010)

Adsorban	q_{mak} (mg/g)	Uygun pH	Çalışma tipi	İzoterm	Kinetik model	Termodinamik	Mekanizma
Şekerkamışı küspesi	13,40	2,0	E	L,F			Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi
Okaliptüs kabuğu (işlenmiş)	45,00	2,0	E,K	L,F	Lagergren birinci mertebe	Kendiliğinden	Elektrostatik çekim
Biyokütle, kozalak (Thuja oriantalis)	48,80	1,5	E,K,T	L,F,B, D-R, R-P	Pseudo-ikinci mertebe	Kendiliğinden, endotermik	Elektrostatik çekim
Ayçiçeği sapı (işlenmiş)	5,37-4,81	2,0	E	L,F,D-R			Kimyasal kompleks oluşumu
Pirinç kepeği	285,71	2,0	E,K,T	L,F	Pseudo-birinci mertebe	Kendiliğinden, endotermik	Elektrostatik çekim
Buğday kepeği	35,00	2,1	E	L			Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi
Zeytin küspesi	35,44	2,0	E.K	L,F	Lagergren birinci mertebe	Kendiliğinden	Elektrostatik çekim
Hindistan cevizi lifi	6,30	2,0	E	L,F, R-P, T,vs.			Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi
Hindistan cevizi kabuğu	29,00	2,05	E,D	L			
Pirinç kabuğu	52,1	2,0	E,D	L,F,D,S			Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi
Ceviz kabuğu	98,13	1,0	E,K,T	L,F	Birinci-mertebe, modifiye Freundlich,		Elektrostatik çekim
Kaktüs yaprağı	7,08	2,0	E,K,T	L,F	Lagergren birinci mertebe	Kendiliğinden olmayan	Elektrostatik çekim
Zamk akasyası talaşı (işlenmiş)	111,61	6,0	E,K,T	L,F	Lagergren birinci mertebe		Yüzey kompleks oluşumu-iyon değişimi
Badem kabuğu	22,20	4,0	E,K	L,F	Lagergren birinci mertebe		Elektrostatik çekim
Fındık kabuğu	8,28	3,5	E	L,F			Elektrostatik çekim
Ceviz kabuğu	8,01	3,5	E	L,F			Elektrostatik çekim
Ceviz kabuğu	2,28	4,0	E,K	L,F	Lagergren birinci mertebe		Elektrostatik çekim
Çam iğneleri	21,50	2,0	E,K,T	L,F	Lagergren birinci mertebe	Kendiliğinden olmayan	Elektrostatik çekim

E:Denge K:Kinetik D:Dinamik T:Termodinamik
L:Langmuir F:Freundlich T:Tempkin R–P:Redlich–Peterson
D–R:Dubinin–Radushkevich B:Brunauer D:Dahlquist S:Scatchard isotherms.

Park ve diğerleri muz kabuğu, meşe yaprağı, ceviz kabuğu, yerfıstığı ve pirinç kabuğu gibi farklı lignoselülozik atıklar ile Cr(VI) giderimi üzerine çalışmışlardır. Cr(VI) giderim hızı muz kabuğu > meşe yaprağı > ceviz kabuğu > yerfıstığı > pirinç kabuğu şeklindedir. Muz kabuğu ile 0,5 saatte 50 mg/L derişimdeki Cr(VI) tamamen giderilmiştir. Cr(VI) giderim hızı pH değerinin artmasıyla düşmüştür. Çeşitli pH değerlerinde muz kabuğu yüzeyine bağlı krom yükselgenme derecesini tespit etmek için XPS analizi yapılmış ve Cr(III) belirlenmiştir. Muz kabuğu yüzeyi hızlı bir şekilde Cr(VI) 'yı Cr(III) 'e indirgemesine rağmen Cr(III) gideriminde etkili olmamıştır ve dolayısıyla toplam Cr gideriminde düşük verim göstermiştir (Park, et al., 2008).

Orhan ve Kocaoba (2007) tarafından yapılan çalışmada, doğal ve işlenmiş zeolitlerle sulu çözeltiden kesikli yöntemle krom, kobalt, kurşun giderimi incelenmiştir. Klinoptilolit Bigadiç 'ten alınmış ve 3 formda kullanılmıştır. 1. form doğal halidir, 2. ve 3. formları HNO_3 ve NaOH ile işlem görmüş halleridir. Krom, kobalt ve çinko içeren, başlangıç derişimleri 1, 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L olan numuneler hazırlanmıştır. Cr, Co, Pb gibi ağır metallerin adsorpsiyon kinetikleri ve giderim verimleri incelenmiştir. Düşük başlangıç derişimlerinde (1 ve 5 mg/L) ve işlenmemiş zeolitle krom ve kurşunun giderim verimi %60-80 arasındayken kobaltın giderim verimi %90'ın üzerindedir. Bu sonuç işlenmemiş zeolitin kobalta daha seçici olduğunu göstermektedir. Ayrıca işlenmiş zeolitle kurşun ve kobalt giderim verimleri %98'e kadar yükselmiştir. Başlangıç derişiminin etkisi çalışılarak Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri bulunmuştur. Adsorpsiyon süreci Freundlich izotermiyle tanımlanmıştır. Potasyum kromat kullanarak başlangıç derişimleri 1, 5, 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L olan numunelerden elde edilen krom giderim verimleri Çizelge 4.2 'de verilmiştir (Orhan and Kocaoba, 2007).

Çizelge 4.2. Zeolit ile Cr(VI) giderim verimleri (Orhan and Kocaoba, 2007)

	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
1.form	61,20	68,46	70,20	67,00	70,80	70,60	71,80
2.form	78,20	79,24	80,18	69,94	77,76	74,91	79,98
3.form	80,80	75,76	79,68	74,53	74,54	76,29	78,20

Namasivayam ve Sureshkumar tarafından yapılan bir çalışmada, Cr(VI) giderimi için tarım atığı olan hindistan cevizi kabuğu lifi, katyonik bir sürfaktanla (Hexadecyltrimethylammonium bromide) işlendikten sonra adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorban dozunun etkisi, farklı dozlarda (25–300mg/50mL) adsorbanla, Cr(VI) derişimi 20-100 mg/L arası olan su numuneleri ve elektrolitik kaplama atık suyu kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklığın etkisi, 50 mg adsorbanla 32, 40, 50 ve 60 °C 'de çalışılmıştır. Adsorplanan miktar üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Cr(VI) için optimum pH 2,0 olarak bulunmuştur. Adsorban dozunun artışıyla krom giderimi artmıştır. Ancak giderim süresince Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesi nedeniyle %100 toplam krom giderimi sağlanamamıştır. Kaplama atık suyunda 9,9 mg/L Cr(VI) ve 12,3 mg/L toplam krom bulunmakta olup, adsorban dozu 100 mg/50 mL kullanıldığında %80 toplam krom giderimi sağlanmıştır. Cr(VI) 'nın atık sudan tamamen giderimi gerçekleştirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich (D–R) izotermleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 76,3 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik parametreler (ΔG^o, ΔH^o ve ΔS^o) belirlenmiş ve adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (Namasivayam and Sureshkumar, 2008).

Suksabye ve diğerleri tarafından, yatak fabrikalarında kullanılan dolgu atığı olan hindistancevizi kabuğu lifinin elektrokaplama atık suyundan Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. Giderim yüzdesi adsorban dozuna, temas süresine, sıcaklığa ve pH değerine bağlıdır. pH 2,0 değerinde Cr(VI) % 99,99 oranında adsorplanmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmiur izotermine uygundur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30°C 'de 197,23 mg/g, 60°C 'de 317,65 mg/g 'dır. Termodinamik parametreler endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizması düşük pH değerlerinde negatif yüklü $HCrO_4^-$ ile pozitif yüklü lifin süngerimsi dokusu arasında elektrostatik çekim olduğunu ve aynı zamanda çözeltideki Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgendiğini göstermektedir. Bununla beraber, Cr(III) iyonları ile pozitif yüklü lif dokusu arasında elektrostatik itme nedeniyle çözeltideki Cr(III) pH 2,0 değerinde lif üzerine adsorplanamamıştır (Suksabye, et al., 2007).

Demiral ve diğerleri tarafından zeytin küspesinden türetilen aktif karbonla sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu ve farklı modellerin adsorpsiyona uygulanabilirliği çalışılmıştır. Zeytin küspesinden hazırlanan aktif karbon kullanılmıştır. Gözenek özellikleri (yüzey alanı, hacmi, boyutu ve ortalama gözenek çapı) karakterize edilmiştir. Aktif karbonun BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzeyi 718 m^2/g olarak belirlenmiştir. pH, temas süresi ve Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon başlangıç pH 'ı 2 değerindeyken elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar Cr(VI) 'nın adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebe hız eşitliğiyle tanımlanabileceğini göstermiştir. İzoterm verileri Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich, Temkin ve Frumkin denklemleriyle, farklı sıcaklıklarda analiz edilmiştir. Her bir izoterm için karakteristik parametreler belirlenmiştir. İzoterm sabitleri sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir denklemi uygun bulunmuştur (Demiral, et al., 2008).

Garg ve diğerleri tarım atıkları biyokütlesiyle sulu çözeltiden Cr(VI) giderimini incelemişlerdir. Sulu çözeltiden Cr(VI) 'nın giderimi, farklı tarım atıkları (şeker kamışı küspesi, mısır koçanı, Jatropha yağı keki) kullanılarak çeşitli deneysel koşullarda çalışılmıştır. Adsorban dozu (250, 500, 1000, 1500, 2000 mg/100 mL,), Cr(VI) derişimi (5,10, 25, 50, 75, 100, 250, 500 mg/L), pH (2-10) ve temas süresinin krom adsorbsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Krom derişimi spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Adsorbanların kullanım öncesi ve sonrası FTIR spektrumları alınmıştır ve krom iyonlarını adsorbanlara bağlayan fonksiyonel grupların pozisyonları kayıt edilmiştir. Adsorbanların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri kaydedilmiştir. pH 2 'de, 250 rpm karıştırma hızında 60 s 'lik temas süresiyle maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir. Jatropha yağı kekinin diğer adsobanlardan daha iyi adsopsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinin uygulanabilirliği test edilmiştir (Garg, et al., 2007).

Hu ve diğerleri tarafından daha önceki çalışmalarında atık sudan Cr(VI) gideriminde Fe_2O_3 nanoparçacıklarının verimliliği gösterilmiş olup, bu çalışmada Cr(VI) giderimini artırmak için Fe_2O_3 üzerine yüzey kaplama materyali olarak FeOOH kullanılmıştır. TEM, XRD ve VSM kullanılarak sentetik materyallerin

karakterizasyonu yapılmıştır. TEM görüntülerinde 15 nm çapında çok dağılımlı dairesel parçacıklar görülmüştür ve VSM yüzey kaplamayla magnetik özelliklerin azaldığını göstermiştir. Fe_2O_3 kaplı FeOOH nanopartiküller kullanılarak farklı kütle oranlarıyla (FeOOH nin Fe_2O_3 ye oranı) Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir ve optimum oranın 1,0 olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Kaplanmış adsorbanın kapasitesi 25,8 mg/g olarak belirlenmiştir, bu değer saf Fe_2O_3 (19,4 mg/g) için olandan daha yüksektir. Kaplanmış adsorbanın yüksek kararlılık ve geri kazanım kapasitesine sahip olduğu rejenerasyon çalışmalarıyla ve XRD araştırmalarıyla doğrulanmıştır (Hu, et al., 2007).

Uysal ve Ar (2007) tarafından endüstriyel atık sulardan adsorpsiyonla Cr(VI) gideriminde optimum koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. İşlenmiş çam ağacı testere tozu kullanılarak Cr(VI) giderim veriminin belirlenmesine ve aynı zamanda kesikli sistemlerde Cr(VI) giderim sürecinin termodinamik ve kinetik parametrelerinin saptanmasına çalışılmıştır. Testere tozu 1,5-disodyum hidrojen fosfat ile işlem görmüştür. Cr(VI) başlangıç derişimi (20, 40, 60, 80, 100 mg/L), adsorban miktarı (1, 2, 3, 4, 6, 8 g/150mL), sıcaklık (30, 40, 50 °C), ve çözelti pH 'ının (2, 3, 4, 7, 9) adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Optimum koşullar; pH:2, sıcaklık: 40°C, adsorban dozu: 4g, olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 1 set deney yapılmıştır, pH ve başlangıç Cr(VI) derişiminin adsorpsiyona yüksek etkisi olduğu anlaşılmıştır. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uymasına rağmen, daha çok da Langmuir izotermine uyduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyon hız sabiti Lagergren eşitliğinden tespit edilmiştir. Denge sabitleri, adsorpsiyon standart serbest enerji, standart entalpi ve standart entropi değişim değerleri de belirlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin birinci mertebe kinetiğini izlediği ve Cr(VI) 'nın testere tozuna adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği anlaşılmıştır (Uysal and Ar, 2007).

Chand vd., (2009) tarafından yapılan çalışmada karbonize buğday samanı (CWS) ve arpa samanı (CBS) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Karbon materyalleri farklı karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanarak Cr(VI) 'nın adsorpsiyonla giderimi çalışılmıştır. Bu karbonize materyaller yüksek krom ilgisi olduğu bilinen tarım atığından elde edilmişlerdir. Sırasıyla 1,67 ve 1,68 mol/kg 'lık yüksek adsorpsiyon

kapasiteleriyle tanınan buğday ve arpa samanları pH 2 değerinde 800°C 'de karbonize edilmiştir. Karbonize materyallerin yüksek verimlilikle Cr(VI) giderimi için tavsiye edilen temas süresi olan 1 saat içinde dengeye ulaşılmıştır. Çalışılan her iki tip karbonun da yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden ve çok hızlı kinetik özeliklerinden dolayı Cr(VI) giderimi için güvenilir olduğu değerlendirilmiştir (Chand, et al., 2009).

Sharma ve Forster tarafından şekerkamışı küspesi, odun talaşı, şeker pancarı posası ve mısır koçanı Cr(VI) giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Kesikli kolon deneyleri başlangıç Cr(VI) derişiminin arttıkça yüzde Cr(VI) gideriminin azaldığını göstermekte ve adsorbanların belli derişimin üzerinde doygunluğa ulaşan sınırlı yüzey alanına sahip olduklarını düşündürmektedir. Giderim verimi pH 'ın azalmasıyla Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesine bağlı olarak geliştirilmiştir. Bu çalışmalar aynı zamanda Cr(III) 'ün bu adsorbanlarla adsorplanmadığını ve çözelti içinde kaldığını göstermektedir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uymaktadır (Miretzky and Fernandez Cirelli, 2010).

Sarin ve Pant tarafından okaliptüs kabuğu endüstriyel atıklardan Cr(VI) giderimi için kullanılmıştır. Okaliptüs kabuğu, yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayan fenol-formaldehit kopolimer oluşturmak için, formaldehitle önişlemden geçirilerek, çapraz bağlı bileşikler meydana getirilmiştir. Atıktan Cr(VI) gideriminde derişimin, pH 'ın ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymuştur. Kinetik veriler sözde birinci-derece Lagergren kinetik modeline uymuştur (Sarin and Pant; 2006).

Ayçiçeği atığının adsorban olarak Cr(VI) giderimine etkisi Jain ve diğerleri tarafından; (1) suda kaynatılarak ve (2) formaldehitle işlemden geçirilerek iki ayrı süreç şartlarında incelemiştir. Krom giderim verimi sırasıyla %81,7 ve %76,5 olarak belirlenmiştir (adsorban dozu 4,0 g/L). Verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uygunluğu da test edilmiştir. FTIR çalışmaları Cr(VI) 'nın adsorbandaki fonksiyonel gruplarla kompleks oluşturduğunu doğrulamıştır (Jain, et al., 2009).

Gonzalez ve diğerleri tarafından atık sudan Cr(VI) giderimi için adsorban olarak hindistancevizi lifi kullanılmıştır. pH 'ın etkisi incelenmiş, kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmış ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Beş farklı izoterm modeli test edildikten sonra, Redlich-Peterson ve Toth modelleri deneysel veriler için en uygun olmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,3 mg/g olarak tespit edilmiştir. Asit-baz potansiyometrik titrasyon yöntemiyle, hindistancevizi lifi içinde adsorpsiyon merkezlerinin %73 'ünün fenolik bileşiklerden muhtemelen de ligninden kaynaklandığı belirlenmiştir. FTIR yöntemiyle adsorpsiyon mekanizmasının organik madde yükseltgenmesini ve krom yükseltgenmesini içerdiği belirlenmiştir. Fenolün karbondioksite yükseltgenmesi ve Cr(VI) 'nın Cr(III) 'e indirgenmesini birleşik şekilde gösteren stokiyometrik bağıntı aşağıdaki tepkime denklemiyle temsil edilmektedir (Gonzalez, et al., 2008).

$$C_6H_6O + 9{,}3\ CrO_4^{2-} + 40{,}4\ H^+ \leftrightarrow 9{,}3\ Cr^{3+} + 6\ HCO_3^- + 20{,}2\ H_2O \qquad (5.1)$$

Gode ve diğerleri tarafından kırmızı çam ağacı talaşının doğal, bazla özütlenmiş ve tartarik asitle işlem görmüş üç çeşidi kullanılarak sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu çalışılmıştır. Kesikli ve kolon deneyleri yapılarak başlangıç Cr(VI) derişimi, adsorban dozu, modifiye çözeltisi derişimi ve pH incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymuştur. Cr(VI) giderim verimi pH 3,0 değerinde daha yüksek elde edilmiştir, tartarik asitle işlem gören talaşla %87,7, bazla özütlenen talaşla %70,6 ve doğal talaşla %55,2 giderim verimi belirlenmiştir (Gode, et al., 2008).

Pehlivan ve Altun tarafından ceviz, fındık ve badem kabukları kullanılarak sulu çözeltiden Cr(VI) giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uymuştur. Ceviz, fındık ve badem kabuklarının sırasıyla giderim verimleri %85,32, %88,46 ve %55,0 olarak belirlenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon mekanizması düşük pH değerinde baskın tür olan $HCrO_4^-$ ile biyomateryal yüzeylerin pozitif yüklü grupları arasındaki elektrostatik çekimle olan fiziksel adsorpsiyondur (Pehlivan and Altun, 2008).

Cimino ve diğerleri adsorban olarak fındık kabuğu ile sulu çözeltiden Cr(III) ve Cr(VI) giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyduğu, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 4,0 değerinde 3,08 mg/g olduğu belirlenmiştir. Fındık kabuğu Cr(VI) 'nın indirgendiği ve Cr(III), $HCrO_4^-$ ve CrO_4^{2-} türlerinin arttığı pH 2,5-3,5 aralığında etkili Cr(VI) giderimi sağlamıştır. İndirgeyici (C_xOH) varlığında aşağıdaki tepkimeler gerçekleşmiştir:

$$3\ C_xOH + Cr_2O_7^{2-} + 4\ H^+ \leftrightarrow 3\ C_xO + HCrO_4^- + Cr^{3+} + 3\ H_2O \qquad (5.2)$$

$$3\ C_xOH + HCrO_4^- + 4\ H^+ \leftrightarrow 3\ C_xO + Cr^{3+} + 4\ H_2O \qquad (5.3)$$

Yukarıdaki tepkimelere göre sadece kromat asidi türleri protonlanmış adsorban yüzeyine adsorplanmıştır, Cr(III) iyonları bu düşük pH değerlerinde adsorplanmadan kalmıştır.

$$(C_xOH) + HCrO_4^- \leftrightarrow C_x(OH)(OCrO_3H) \qquad (5.4)$$

Genel olarak, toplam krom giderimi düşük, ancak Cr(VI) 'nın neredeyse tamamı giderilmiştir. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi pH 2,0 değerinde 17,7 mg/g 'dır (Cimino, et al., 2000).

Goel ve diğerleri tarafından Pb^{2+} iyonlarının sulu çözeltiden aktif karbon ve işlenmiş aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kesikli ve sürekli beslemeli sistemde çalışılmıştır. Sürekli beslemeli kolon çalışmalarının amacı, çeşitli süreç değişkenlerinin (yatak yüksekliği, hidrolik yükleme hızı, başlangıç besleme derişimi) adsorpsiyon verimine etkisini incelemek ve adsorpsiyon kapasitesini belirlemektir. Sürekli beslemeli kolon kullanılarak ve farklı parametreler için (yatak yüksekliği: 0,3-0,5 m, hidrolik yükleme: 3,0-10,2 $m^3/st{\cdot}m^2$ ve besleme derişimi: 2,0-6,0 mg/L) adsorban üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için salıverme eğrisi çizilmiştir. Bohart–Adams modeline dayalı ampirik bağıntı kullanılarak kolon çalışmalarından elde edilen verilerden model sabitleri belirlenmiştir (Goel, et al., 2005).

Sari ve diğerleri tarafından Türkiye (Bandırma Bölgesi) kaolin kili kullanılarak sulu çözeltiden Pb^{2+} adsorpsiyonunun denge, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Sulu çözeltiden Pb^{2+} adsorpsiyonu için pH (2-9), adsorban dozu (0,01-0,5), başlangıç derişimi (10-400 mg/L), temas süresi (5-120) ve sıcaklık (20, 30, 40, 50 °C) koşulları incelenmiştir. Optimum temas süresi 30 dk olarak belirlenmiş olup, bu sürede ve 20, 30, 40, 50 °C 'lerde maksimum adsorpsiyon sırasıyla % 98, 95, 90, 80 olarak tespit edilmiştir. Denge izotermleri tanımlamasında Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır ve veriler her iki modele de iyi uymuştur. Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi pH 5 'te ve 20°C 'de 31,75 mg/g olarak belirlenmiştir. Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli de denge verisine uygulanmıştır. Ortalama standart serbest enerji (13,78 kJ/mol) kaolin kili üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonunun iyon değişim mekanizmasıyla yürüyebileceğini göstermiştir. Termodinamik parametreler, standart serbest enerji (ΔG^{o}), standart entalpi (ΔH^{o}) ve standart entropi (ΔS^{o}) değişim değerleri de hesaplanmıştır. Bu parametreler Pb^{2+} 'nin kaolin kili üzerine adsorpsiyonunun uygulanabilir, doğal ve egzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Largeren birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modelleri kinetik verileri tanımlamada kullanılmıştır. Deneysel veriler sözde ikinci mertebe kinetiğe uygun çıkmıştır (Sari, et al., 2007).

Mehrasbi ve diğerleri tarafından badem kabukları kullanılarak sulu çözeltiden kurşun ve kadmiyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Sulu çözeltiden Pb^{2+} ve Cd^{2+} gibi ağır metallerin adsorpsiyonu için badem kabuklarının potansiyeli belirlenmiştir. Badem kabuklarına ayrı ayrı 0,4 mol/L NaOH, 0,4 mol/L HNO_3 ve distile su ile ön işlem yapılmıştır ve adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç iyon derişimi, pH ve adsorban dozunun etkileri üzerine bir grup adsorpsiyon deneyi yürütülmüştür. Adsorbanlar üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve BET modelleri uygulanmıştır. Alkali-işlenmiş badem kabuklarının adsorpsiyon kapasiteleri; Pb^{2+} için 2-9 mg/g ve Cd^{2+} için 2-7 mg/g olup, asidik, su ile ön işleme tabi tutulan adsorbanlardan daha yüksek olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, en iyi pH değerinin 5-6 arasında olduğunu ve pH 'ın düşürülmesiyle adsorpsiyon değerlerinin düştüğünü göstermiştir. İzoterm modelleri alkali-işlenmiş badem kabukları için en uygun modelin Langmuir olduğunu göstermiştir. Modellerin

parametreleri karşılaştırıldığında badem kabuklarının kurşunu adsorplama eğiliminin, kadmiyumu adsorplama eğiliminden daha güçlü olduğu gözlenmiştir (Mehrasbi, et al., 2009).

Al-Haj Ali ve El-Bishtawi (1997) tarafından sulu çözeltiden Pb ve Ni iyonlarının gideriminde Ürdün tüfünün kapasitesi farklı koşullar altında incelenmiştir. Zeolit parçacık boyutu, başlangıç çözelti pH 'ı, başlangıç metal iyonu derişimi ve çözelti sıcaklığı incelenen parametrelerdir. Sodyum iyonlarının en etkili iyon değiştiriciler olduğunu gösteren önceki inceleme bulguları esas alınarak, zeolit NaCl kullanılarak işlemden geçirilmiştir. Kullanılan zeolit tanecik boyutu 0,045-0,710 mm arasında birkaç gruba ayrılmıştır. Metal derişimleri 50-400 mg/L arasında olan numunelere 1,0-8,0 g/L arasında çamur derişimi sağlayacak şekilde zeolit ilave edilmiştir. Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerinin her ikisine de uyduğu belirlenmiştir. Zeolit tüfünün (fillipsitik) kurşun ve nikel iyonlarının gideriminde etkili bir iyon değiştirici olduğu görülmüş ve tüm deney koşullarında, nikel iyonlarının gideriminde daha yüksek kapasiteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak, gerçek değişim kapasiteleri teorik kapasitelerden daha düşüktür. Zeolit parçacıklarının tane boyutu küçüldükçe metal değişim kapasitesi de artmıştır. Yüksek metal giderimi için başlangıç çözelti pH 'ının 4,0-4,5 arasında olması gerektiği belirlenmiştir (Al-Haj Ali and El-Bishtawi, 1997).

Kazemipour ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, ceviz, fındık, badem, fıstık kabukları ve kayısı çekirdeğinden elde edilen karbon üzerine endüstriyel atık sularda bulunan bakır, çinko, kurşun ve kadmiyumun adsorpsiyonu incelenmiştir. Bütün kabuklar ve çekirdek toz haline getirilerek elenmiştir ve bir etüvde karbonize edilmiştir. Maksimum giderim verimi için optimum süre ve sıcaklık 15 dk ve 800°C olarak tespit edilmiştir. Başlangıç pH 'ı, akış hızı ve adsorban dozuna göre giderim verimi optimize edilmiştir. Maksimum giderim; pH 6-10, akış hızı 3 mL/dk ve 0,1 g adsorban koşullarında sağlanmıştır. Yapay su numunesiyle yapılan çalışmada bakırın, fıstık kabukları hariç diğer bütün karbon yüzeylerinde %90 'ın üzerinde giderimi sağlanmıştır. Pb için ceviz ve fındıkkabukları adsorbanıyla, Cd için fındık kabuğu adsorbanıyla %90 'ın üzerinde giderim verimi elde edilmiştir. Bakır endüstrisi atık su

numunesinden de katyonların giderimi için çalışılmıştır. Cu ve Zn için giderim verimleri yapay sudakinden daha yüksek olmuştur (Kazemipour, et al., 2008).

Yin ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, palmiye kabuğu aktif karbonu polietilamin (PEI) ile muamele edilerek metal iyonlarının adsorpsiyonuna (Ni^{2+}, Cd^{2+} ya da Pb^{2+}) yapılan işlemin etkisi incelenmiştir. PEI ile işlem Pb^{2+} hariç Ni^{2+} ve Cd^{2+} metallerinin adsorpsiyonunu artırmıştır. Pb^{2+} metalinin adsorpsiyonu sırasıyla pH 3 ve 5 değerlerindeyken %16,67 ve %19,55 azalmıştır. Bu durum Pb^{2+} iyonlarının diğer metal iyonlarından ayrılmasında PEI ile işlem görmüş aktif karbonun kullanılabileceğini göstermiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyon verilerinin genel olarak Langmuir ve Redlich-Peterson izotermlerine Freundlich izotermine göre daha uygun olduğu belirlenmiştir (Yin, et al., 2008).

Chakravarty ve diğerleri tarafından sodyum bikarbonat ve sodyum bifosfat çözeltileriyle işlem görmüş gazete kağıdı hamuru kullanılarak sulu çözeltiden çinko adsorpsiyonu çalışılmıştır. Başlangıç çinko derişimleri: 10,31; 21,50; 31,12 olan kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygun bulunmuştur. İşlenmiş gazete kağıdının pHzpc değeri: 5,1 olup, adsorbanın katyonik adsorpsiyon için daha uygun olduğunu göstermiştir. Başlangıç Zn^{2+} miktarı 10,31 mg/L ve pH 5,80 olduğunda 9,20 mg/g Zn^{2+} adsorplanmıştır. Gazete kağıdı hamurunun elektokaplama endüstrisi için çinko gideriminde uygun bir adsorban olduğu belirlenmiştir (Chakravarty, et al., 2007).

Eren (2008) tarafından yapılan çalışmada, işlenmiş Ünye bentoniti (MMB: magnezyum oksitle işlenmiş bentonit) kullanılarak sulu çözeltiden Cu^{2+} adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç Cu^{2+} derişimi, çözelti pH 'ı, iyonlaşma gerilimi, sıcaklık ve inorganik ligandların (Cl^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}) etkisi araştırılmıştır. XRD, IR spektrometreleri, N_2 gaz adsorpsiyon ve potansiyometrik titrasyon verileri kullanılarak yüzey ve yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Ham bentonitin adsorpsiyon özellikleri magnezyum oksitle modifiye edilerek geliştirilmiştir. MMB 'in Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (105,38 mg/g) ham bentonitten (42,41 mg/g) daha yüksek bulunmuştur (Eren, 2008).

Popuri vd., (2008) polivinil klorür (PVC) taneleriyle kaplı kitosan kullanarak atık sudan bakır ve nikel giderimini incelemişlerdir. Kitosan üzerine polivinil klorür taneleri kaplanarak yeni bir biyosorban geliştirilmiştir. FTIR spektrumu, porozite ve yüzey analizleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının biyosorban üzerindeki adsorpsiyonu ve kolon akış adsorpsiyon karakteristikleri çalışılmıştır. pH etkisi, karıştırma süresi (210 ve 240 dk), başlangıç derişimi (100, 250, 500 mg/L) ve adsorban miktarının (0,05-0,5 g) adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluk göstermiştir. Veriler Lagergren sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve Weber-Morris parçacık içi difüzyon modelleri temel alınarak analiz edilmiştir. Langmuir izoterminden belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu^{2+} için 87,9 mg/g, Ni^{2+} için 120,5 mg/g 'dır. Kolon akış deneyleriyle de salıverme eğrileri elde edilmiştir (Popuri, et al., 2009).

Kocaoba, Orhan ve Akyüz (2007) tarafından da ağır metal iyonlarının doğal zeolit kullanılarak gideriminin kinetik ve denge çalışmaları yapılmıştır. Türkiye 'deki Çanakkale-Biga bölgesinden sağlanan doğal zeolit kullanılarak sulu çözeltiden ağır metal iyonlarının giderimi farklı deneysel koşullar altında incelenmiştir. Sulu çözeltilerden Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} gibi ağır metallerin giderimi için farklı başlangıç derişimlerinde (1-100 mg/L), zeolit miktarında (0,2-2 g/10 mL), çalkalama hızı (10-500 rpm), sıcaklık (20-50°C) ve pH (1-10) değerlerinde, adsorban olarak zeolitin verimi belirlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich eşitliklerine göre yorumlanmış ve sonuçların çoğu durum için Langmuir izotermine uygun olduğu anlaşılmıştır. Çalışılan metallerin seçiciliği $Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$ olarak belirlenmiştir. Farklı deney koşullarında adsorpsiyon kinetiği, birinci mertebe tepkime, parçacık içi difüzyon, sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe modelleri kullanılarak incelenmiştir. Bu kinetik modeller için adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. İkinci mertebe kinetik modeli için uygun korelasyon katsayıları elde edilmiştir (Kocaoba, et al., 2007).

Küçükgül ve Kutlu (2006) çinko ve bakırın sulu çözeltide aktif karbonla tekli adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada odun kaynaklı olarak üretilen Tip 1 ve Tip 2 aktif karbon kullanılarak sulu çözeltiden bakır ve çinkonun adsorpsiyonu

çalışılmıştır. Çalışma sırasında; partikül büyüklüğü (0,25-0,50 mm, 0,50-1,00 mm, 1,00-2,00 mm, 2,00-4,00 mm), pH (çinko için 2,0-7,0 ve bakır için 2,5-5,0), başlangıç derişimi (çinko için 7-1440 mg/L ve bakır için 26-1080 mg/L) ve temas süresi parametreleri kullanılan adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesi açısından ölçülerek irdelenmiştir. Adsorpsiyonun yüksek oranda parçacık büyüklüğüne, pH 'a, başlangıç adsorban derişimine ve temas süresine bağımlı olduğu saptanmıştır. Küçük boyutlu (0,25-0,50 mm) adsorbanın daha verimli olduğu görülmüştür. Adsorbanların Zn^{2+} için pH 7,03 ve Cu^{2+} için 4,49 değerinde en iyi verimi sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyduğu anlaşılmıştır. Langmuir sabitinin q_0 (mg/g) Zn^{2+} giderimi Tip I ve Tip II AC için sırasıyla 6,035 ve 3,821 mg/g ve Cu^{2+} giderimi Tip I ve Tip II AC için sırasıyla 6,930 ve 0,267 mg/g değerlerinde olduğu saptanmıştır (Küçükgül ve Kutlu, 2006).

Khaodhiar ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada demir oksit kaplı kum (DOKK) üzerine bakır, kromat ve arsenat adsorpsiyonu tekli ve karışım halindeki metal sistemlerinde incelenmiştir. Bakır ve arsenatın güçlü bir şekilde adsorbe olduğu yani DOKK ile iç-küresel yüzey kompleksleri oluşturduğu, kromatın ise zayıf bir şekilde adsorbe olduğu yani DOKK yüzeyi ile dış-küresel kompleksi oluşturduğu gözlenmiştir. DOKK ile bakır adsorpsiyonu arsenat varlığında hafifçe artmıştır. Ancak kromat varlığından etkilenmemiştir. Arsenat adsorpsiyonu bakır ve/veya kromat varlığından etkilenmemiştir. Kromat adsorpsiyonu elektrostatik etkilerin birleşimiyle ve yüzey-bakır-kromat üçlü kompleks oluşum ihtimaliyle bakır varlığında artmıştır. Kromat adsorpsiyonu arsenat varlığında adsorpsiyon bölgeleri ve elektrostatik etkilerin rekabetine bağlı olarak önemli derecede azalmıştır. Bakır ve arsenat için iç-küresel yüzey kompleks sabitleri ve kromat için dış-küresel yüzey kompleks sabitleri, üçlü-tabaka modeli (ÜTM) kullanılarak tekli-çözünen sistemlerde bakır, kromat ve arsenat adsorpsiyonu başarılı bir şekilde tanımlanmıştır. Bu model her bir metalin farklı bir adsorpsiyon bölgesi kullandığını göstermektedir (Khaodhiar, et al., 1999).

BÖLÜM 5

AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN ADSORBAN TÜRLERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbanlar; killer, aktif karbon, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir. Aktif karbon çok verimli bir adsorban olmakla beraber, pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son zamanlarda ağır metal gideriminde aktif karbonun yerini ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyaller ve çeşitli endüstriyel yan ürünler almaktadır (Oymak vd., 2008). Bu adsorbanlar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler (Alyüz ve Veli, 2005).

Ekonomik, doğal bir madde olan zeolit kuvvetli bir adsorban olarak çok sayıda çalışmaya konu olmuştur. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal alüminasilikatlardır. Kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi için yüksek iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. Net bir negatif yapısal yükü vardır (Oymak vd., 2008).

Ağır metal gideriminde üstün metal bağlama kapasiteli, doğal bir adsorban olan kitosan da çok kullanılmaktadır. Kitosan, Asya ülkeleri olan Tayland, Japonya ve Çin'de karides, yengeç gibi bazı deniz ürünlerinin atıklarından elde edilmektedir. Bu tür atıklar bol miktarda bulunduğundan kitosan düşük maliyetlidir.

Adsorpsiyon yöntemiyle atık su arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbanlardan bir tanesi de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil, önemli inorganik bileşiklerdendir. Sorpsiyon kapasitesi, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkiler.

Düşük maliyetleri ile adsorpsiyon işleminde dikkat çeken endüstriyel atıklar genellikle çeşitli endüstri dallarında yan ürün olarak oluşurlar. Hindistan'da atık çamur, lignin, demir(III) hidroksit gibi çeşitli endüstriyel atıkların, atık sulardan ağır metal giderimi için teknik uygunlukta olduğu gösterilmiştir (Alyüz ve Veli, 2005).

Kurniawan vd. (2006), metal kirliliği içeren atık sulardan ağır metallerin [Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II)] gideriminde, tarımsal atıklardan, endüstriyel yan ürünlerden ya da doğal materyallerden türetilen çeşitli düşük maliyetli adsorban uygulamalarıyla ilgili 100 'den fazla yayını (1984-2005) gözden geçirmiştir. Çizelge 5.1 'de çeşitli kaynaklardan ve aktif karbondan elde edilen düşük maliyetli adsorbanlar arasında adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olanlar sunulmuştur. Bu çizelge, metal kirliliği içeren atık suların arıtımında tarımsal atıklardan türetilen düşük maliyetli adsorbanların, maliyeti yüksek aktif karbona göre değerli alternatifler olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.1. Düşük maliyetli adsorbanların ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri (Kurniawan, et al., 2006)

Adsorpsiyon kaynağı	**Adsorban tipi**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**				
		Cd(II)	**Cr(II)**	**Cu(II)**	**Ni(II)**	**Zn(II)**
Tarımsal atık	Fındık kabuğu		170			
	Portakal kabuğu				158	
	Sitrik asitle muamele edilmiş soya fasulyesi kabuğu			154,9		
Endüstriyel yan ürünler	Kırmızı çamur				160	
	Yüksek fırın curufu			133,35		103,33
Doğal materyaller	HCl ile işlem görmüş kil			83,3	80,9	63,2
Aktif karbon	GAC tip filtrasorb 400		145			
	HNO_3 ile işlem görmüş ACF	146				

Narenciye kabuğu, pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklar da atık su arıtımında kullanılmaktadırlar. Fakat yerel olarak temin edilebildiklerinden bunlarla ilgili çalışmalar daha azdır (Alyüz ve Veli, 2005).

Aktif karbonlar; kömür, linyit, odun, fındık kabuğu, petrol ve sentetik yüksek polimerler gibi karbon içerikli materyallerden elde edilirler. Bu materyaller ilk önce bir kaç yüz santigrad derecede pirolize ve karbonize edilirler. Ham materyallerden elde edilen aktif karbonun verimi çoğu durumda % 50 'den düşük ve bazen % 10 'un altında olmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyonda çinko klorür ve fosforik asit gibi inorganik kimyasal maddeler kullanılabilmektedir. Bu tür süreçlerde daha geniş çaplı mikro gözeneklere sahip aktif karbon üretilerek verim artırılmaktadır (Suzuki, 1990).

Ticari aktif karbon ile adsorbsiyon, atık sulardaki ağır metalleri uzaklaştırabilen özellikle endüstride atık su ve su arıtımında kullanılan etkin bir ayırma ve arıtım tekniğidir. Aktif karbon yüzeyleri, adsorbsiyon kapasitesini belirleyen gözenek çapına, polar ve apolar adsorbanlarla olan etkileşimini etkileyen kimyasal bir yapıya ve diğer moleküllerle kimyasal tepkime çeşidini belirleyen aktif bölgelere sahiptir. Ticari aktif karbon ağır metal uzaklaştırması için pahalı bir materyaldir (Kazemipour, et al., 2008).

Zeolitler; SiO_4 ve AlO_4 bileşiklerinin oksijen atomlarını paylaşarak oluşturdukları tetrahedral yapıdaki gözenekli kristal alümino silikatlardır. 150 'den fazla bilinen sentetik zeolit tipi vardır, bunlardan ticari olarak en önemlileri tip A ve X, sentetik modernit ve bunların iyon değiştirici türleridir. Doğal madenler içinde 40 'tan fazla doğal zeolit bulunmaktadır ve bunların en önemlileri çabazit, faujasit ve modernittir. Ticari olarak mevcut sentetik zeolitler genellikle sırasıyla sentez, taneleme ve kalsinasyon basamakları sonucunda elde edilirler. Sentez basamağı hidrotermal koşullar altında yürütülür, yani çeşitli reaktantları içeren sulu sistemlerde kristalizasyon meydana gelir. Jeller, kapalı sistemde oda sıcaklığından 200°C 'ye kadar farklı sıcaklıklarda ve birkaç saatten birkaç güne kadar değişen sürelerde kristalize olurlar. Kristaller süzülür, yıkanır ve sonra uygun bağlayıcı kille karıştırılır. Taneler kurutma ve yakma işleminden önce küreler halinde şekillendirilir (Crittenden and Thomas, 1998).

Zeolitler birbiriyle yer değiştirebilen alkali ve kendi yapılarında suyun yanı sıra alkali toprak metal katyonlarını (normalde Na, K, Ca ve Mg) içeren alüminyum silikat mineralleridir. Fiziksel yapısı; içinde metal iyonları ve su moleküllerinin yer aldığı birbirine bağlı boşluklardan oluşur. Uzun süredir su yumuşatma işlemlerinde kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar metal içeren atık suların temizlenmesinde zeolitin kullanılmasına odaklanmışlardır (Al-Haj Ali and El-Bishtawi, 1997).

Anadolu Kestanesi türlerinden olan kestane kabuğu gıda üretimi için kestane kabuğunun soyulması sırasında bir atık şeklinde ortaya çıkar ve yakıt olarak kullanılır. Kimyasal bileşim analizi sonucunda kestane kabuklarının lignin (% 32,0 kabuk), selüloz (% 19,2 kabuk) ve diğer fonksiyonel gruplar içerdiği belirlenmiştir (Vazquez, et al., 2009). Ceviz, fındık, hindistan cevizi kabuğu gibi benzer lignoselülozik maddelerle adsorpsiyon çalışmaları yapılmasına rağmen adsorban olarak kestane kabuğunun uygulanabilirliği üzerine literatürde sadece üç adet çalışma bulunmuştur. Bunlar; Vazquez et al (2007) tarafından yapılan kestane kabuğu üzerine kadmiyum adsorpsiyonu için denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi, yine Vazquez et al (2009) çalışması olan kestane kabuğu üzerine kadmiyum ve fenol adsorpsiyonu için uygun koşulların belirlenmesi ve Yao et al (2010) tarafından yapılan kestane kabuğu ile bakır iyonlarının adsorpsiyonu üzerine denge, kinetik ve termodinamik çalışmalarıdır.

Adsorpsiyon yöntemi ile atık sulardan metal giderimi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, daha ekonomik olması ve çok miktarda bulunması nedeniyle ceviz, fındık, badem, pirinç kabukları, ayçiçeği sapı, buğday kepeği, şekerkamışı küspesi gibi tarım atıklarının kullanıldığı ve bu atıkların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu belirlenmiştir (Bkz. Çizelge 4.1). Ancak kestane kabuğu ile atık sulardan Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi üzerine yapılan bir çalışmaya rastlanmadığı için bu çalışmada kestane kabuğunun adsorban olarak kullanımının incelenmesine karar verilmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak sulu çözeltiden ve atıksudan metal giderimi üzerine yapılan deneysel çalışmalar verilmiştir.

6.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bir metal endüstrisinde krom kaplama banyo sularında krom derişiminin arıtım sisteminin girişi için uygun seviyeye kadar azaltılmasına yönelik kimyasal çöktürme yönteminin uygulanması düşünülmüştür.

Deneysel çalışmada, krom derişimi çok yüksek olduğu için arıtım sisteminin toplama tankına boşaltılmadan ayrı toplanan krom banyo suyundan numune alınarak önce elektrometrik yöntemle pH metre (Orion) ile pH, spektrofotometre (Cecil 4003), tekmoreaktör (Merck) ve test kitleri (Merck) kullanılarak toplam krom ve krom (VI) tayin edildi. Sonra krom indirgenme işlemi yapıldı ve elde edilen atık su kimyasal çöktürme için ham atık su olarak kullanılmak üzere ayrıldı. Çöktürücü olarak $Ca(OH)_2$ kullanılması düşünüldü.

Ham atık sudaki toplam krom derişimine (115600 mg/L) göre kromun giderimi için gereken teorik çöktürücü dozu yaklaşık 247 g/L olarak hesaplandı.

6.1.1 Krom indirgenmesi

Atık suda bulunan altı değerlikli (hekzavalent) krom (Cr(VI)), sodyum metabisülfit ($Na_2S_2O_5$) ile üç değerlikli (trivalent) kroma (Cr(III)) indirgenir. Tepkimenin hızlı gerçekleşmesi ve tam bir indirgenme olması için pH 2,0 - 2,5 arasında tutulur, indirgenme tepkimesi aşağıda görüldüğü gibidir:

$$4CrO_3 + 3Na_2S_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O \quad (6.1)$$

6.1.2 Deneysel çalışma adımları

1. Krom kaplama banyosu atık suyundan yaklaşık 10 litre atık su numunesi alındı.

2. Atık sudaki toplam krom, Cr(VI) derişimlerinin tayini ve pH ölçümü yapıldı.

3. Teorik olarak Cr(VI) miktarının Cr(III) 'e indirgenmesi için gerekli sodyum metabisülfit ($Na_2S_2O_5$) miktarı hesaplandı. Bir litre atık su için 306,9 g $Na_2S_2O_5$ harcanması gerektiği tespit edildi.

4. Jar test düzeneği kullanılarak atık suya aşağıdaki şekilde krom indirgenme işlemi uygulandı:

4.1. Bir litrelik beherlere 500 'er mL atık su konuldu.

4.2. Atık sular 60 devir/dk hızda karıştırılırken 140 'ar g $Na_2S_2O_5$ ilavesi yapıldı. İlave edilen miktar kaydedildi (280 g/L).

4.3. Karıştırma işlemi 10 dk 100 devir/dk ve 15 dk 150 devir/dk hızlarda sürdürüldü. Bu sırada atık suyun pH değerleri kontrol edildi ve pH 2,0-2,5 aralığında kalacak şekilde H_2SO_4 ilavesi (1,0 mL/L) yapıldı.

4.4. Krom indirgenme işleminden geçirilen atık su bir kap içinde toplandı. Bu sudan numune alınarak Cr(VI) tayini yapıldı ve Cr(VI) derişimi 6600 mg/L olarak belirlendi.

4.5. Elde edilen sonuca göre teorik olarak daha katılması gereken sodyum metabisülfit ($Na_2S_2O_5$) miktarı hesaplandı. Bir litre atık su için 18,1 g $Na_2S_2O_5$ harcanması gerektiği tespit edildi.

5. Krom indirgenme işlemi sonucunda elde edilen suya ikinci defa krom indirgenme işlemi aşağıdaki şekilde uygulandı:

5.1. Bir litrelik beherlere 750 'şer mL atık su konuldu.

5.2. Atık sular 60 devir/dk hızda karıştırılırken 6 'şar g $Na_2S_2O_5$ ilavesi yapıldı. İlave edilen miktar kaydedildi (8 g/L).

5.3. Karıştırma işlemi 10 dk 150 devir/dk ve 15 dk 250 devir/dk hızlarda sürdürüldü. Bu sırada atık suyun pH değerleri kontrol edildi ve pH 2,0-2,5 aralığında kalacak şekilde H_2SO_4 ilavesi (5,0 mL/L) yapıldı.

5.4. Atık suda çökelme gözlendiğinden dolayı $Na_2S_2O_5$ ilavesine devam edilmedi ve indirgenme işlemi sonlandırıldı.

5.5. İkinci defa krom indirgenme işleminden geçirilen atık su bir kap içinde toplandı. Bu sudan numune alınarak Cr(VI) tayini yapıldı ve Cr(VI) derişimi 1060 mg/L olarak belirlendi.

6. Krom kaplama banyosu atık suyunun indirgenme işlemi sonucunda elde edilen su numunesi iri delikli bir süzgeçten geçirilerek ayrı bir kapta toplandı ve kimyasal çöktürme uygulaması için muhafaza edildi.

7. Krom çöktürmesi için indirgenen atık sudan numune alınarak mikrodalga yakma sisteminde spektrometrik analiz için hazırlandı. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometer) ile analizi yapıldı.

8. Birer litrelik 2 adet beher içine krom indirgenme işlemi sonucunda elde edilen arıtılacak atık sudan 500 'er mL konuldu ve jar test düzeneğine yerleştirildi.

9. Birinci behere konan atık suyun pH değeri 2,8 olarak ölçüldü. pH değerini artırmak için yavaş karıştırma yapılarak kireç ilave edildi. Ara ara pH ölçüldü ve kireç ilavesine devam edildi. 20 g kireç ilavesi sonucunda çökelek oluşumunun başladığı gözlendi.

10. Dozun etkisinin gözlenmesi için hazırlanan beherlerden birine 100 g, diğerine 150 g kireç ilave edildi ve baget kullanılarak karıştırıldı. Beherlerdeki atık suların tamamı çökelek haline dönüştü.

6.2 Adsorpsiyon Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

6.2.1 Adsorban seçimi için yapılan deneysel çalışmalar

Öncelikle tanecik boyutu 0,5-1,0 mm arasında olan aktif karbon ve zeolit kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanan Cr(III) çözeltilerinden krom giderimi incelenmiştir. Daha sonra kestane kabuğu, işlenmiş şeker pancarı küspesi ve tanecik boyutu 0,071-0,224 mm arasında olan zeolit kullanılarak 50 mg/L derişimde hazırlanan Cr(VI) çözeltileri üzerinde uygulamalar yapılmıştır.

Deneysel çalışmaların başlangıcında granül aktif karbon, doğal zeolit, işlenmiş şeker pancarı küspesi ve kestane kabuğu adsorban seçimi için kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılmak üzere temin edilen zeolitin ve granül aktif karbonun teknik özellikleri Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 'te görülmektedir.

Çizelge 5.2. Granül aktif karbonun teknik özellikleri (Moody, 2008)

Görünüş	Granül karbon
Tanecik boyutu	0,5-2,5 mm
Nem miktarı	Mak. % 5
Kül miktarı	Mak. % 12
Yüzey alanı	Yaklaşık 950 m^2/g

Çizelge 5.3. Zeolitin teknik özellikleri (Rota, 2008)

Görünüş	Fildişi beyazı			
Kimyasal ismi	Klinoptilolit			
Kimyasal formülü	$(Ca,K_2,Na_2,Mg)_4Al_8Si_{40}O_{96}.24H_2O$			
Kimyasal içeriği	SiO_2	% 65 - 72	MgO	% 0,9 - 1,2
	Al_2O_3	% 10 - 12	Na_2O	% 0,3 - 0,65
	CaO	% 2,5 - 3,7	TiO_2	% 0 - 0,1
	K_2O	% 2,3 - 3,5	MnO	% 0 - 0,08
	Fe_2O3	% 0,8 - 1,9	SiO_2/Al_2O_3	5,4 - 6,0
Kızdırma kaybı	% 9-12			
Yüzey alanı	39 m^2/g			
Katyon Değiştirme Kapasitesi	1,5-1,9 meq/g			
Ana Değiştirilebilir Elementler	Rb, Li, K, Cs, NH_4, Na, Ca, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Mg, Fe, Co, Al, Cr.			
Seçicilik	$Cs^+ > NH^{4+} > Pb^{2+} > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$			

Kestane kabuğu Bursa yöresinde bir gıda kuruluşundan temin edilmiş olup, yüzey alanı 12,24 m^2/g'dır. Türkiye'de başta Bursa olmak üzere irili ufaklı 250'nin üzerinde kestane şekeri üreticisi firma bulunmaktadır. Bursa'da yılda 3000 tonun üzerinde kestane şekeri üretimi yapılmakta olup, kestane kabuğu potansiyeli oldukça yüksektir (http 2, 2011). Türkiye'nin 2008 yılı kestane üretimi 55395 tondur (http 3, 2008).

Aktif karbonla yapılan deneylerde bitkisel kökenli toz halindeki yüzey alanı 866,25 m^2/g, parçacık boyutu 0,224-0,112 mm olan aktif karbon kullanılmıştır.

6.2.1.1 Aktif karbon ve zeolit ile yapılan deneysel çalışma adımları

1. Adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere alınan aktif karbon ve zeolit materyallerinin elek analizleri yapıldı. Tanecik boyutu 0,5-1,0 mm arasında olan adsorbanlar 24 saat 105°C'deki etüvde kurutuldu ve sonra desikatöre alındı.

2. Krom derişimi 1000 mg/L olan ICP kalibre çözeltisi kullanılarak farklı derişimlerde (10, 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 mg/L) 100 'er mL 'lik 7 adet numune hazırlandı.

3. Hazırlanan numunelerin pH değerleri ölçüldü. Başlangıç derişimleri ICP-OES (Varian Vista MPX) cihazı ile tayin edildi.

4. Numunelerden 40 'ar mL alındı ve her birine 0,80 g adsorban ilave edildi (1g/50mL). Daha sonra çalkalayıcıya (Memmert) konularak 25°C 'de 140 devir/dk hızda 24 saat süreyle çalkalama işlemi yapıldı.

5. 24 saatlik sürenin sonunda çalkalama cihazından alınan numuneler filtre kağıdı (Whatman 125 mm 5A) ile süzüldü.

6. Süzüntülerin pH değerleri ölçüldü. Çıkış derişimleri ICP-OES (Varian Vista MPX) cihazı ile tayin edildi.

6.2.1.2 Kestane kabuğu, işlenmiş şeker pancarı küspesi ve zeolit ile yapılan deneysel çalışma adımları

1. Adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere tanecik boyutu 0,071-0,224 mm arasında olan zeolit, işlenmiş şeker pancarı küspesi (tanecik boyutu > 250 mm) ve öğütülmüş kestane kabuğu materyalleri 24 saat 105°C 'deki etüvde kurutuldu ve sonra desikatöre alındı.

2. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile hazırlanan Cr(VI) derişimi 1000 mg/L olan çözeltiden 50 mg/L 'lik 50 'şer mL 3 adet numune hazırlandı.

3. Hazırlanan numunelerin her birine denenmek üzere ayrı türde 1,0 'er g adsorban ilave edildi.

4. Daha sonra manyetik karıştırıcıya (Heidolph) konularak oda sıcaklığında 250 devir/dk hızda 2,5 saat süreyle karıştırma işlemi yapıldı.

5. 2,5 saatlik sürenin sonunda manyetik karıştırıcıdan alınan numuneler filtre kağıdı (Whatman 4, 125 mm) ile süzüldü.

6. Süzüntülerin pH değerleri, pH kağıdı ile ölçüldü. Çıkış derişimleri Spektrofotometre (CECIL 4003) ile hazır kit (Merck Spectroquant) kullanılarak tayin edildi.

7. ICP-OES kalibre çözeltisi ile 50 mg/L Cr(III) çözeltisi de hazırlanarak aynı koşullarda adsorpsiyon deneyi gerçekleştirildi.

6.2.2 Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu

6.2.2.1 İstatistiksel analiz

Bu çalışmada, sulu çözeltiden Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için düşük maliyetli bir adsorban olarak kestane kabuğu kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyonla Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimine çeşitli parametrelerin ve bunların ikili etkilerinin incelenmesi için iki düzeyli tam faktöriyel tasarım uygulanmıştır.

İstatistiksel tasarım deneylerinin temel adımları: tepki değişkenlerini, faktörleri ve faktör seviyelerini belirlemek; deneysel tasarımı seçmek ve istatistiksel analiz verileri elde etmektir. Günümüzde, ikili etkilerin yanı sıra ana etkileri belirlemek için en yaygın kullanılan deneysel tasarım, her bir değişkenin iki düzeyde incelendiği 2^n faktöriyel tasarımdır. Araştırma çoklu faktörler ve işlemler için tasarlanabilir (Montgomery and Runger, 2003).

Adsorplanan Cr(VI) miktarına başlangıç Cr(VI) derişiminin (x_1, 100-150 mg/L), temas süresinin (x_2, 2-6 st) ve pH 'ın (x_3, 2-5); adsorplanan Pb^{2+} miktarına adsorban dozunun (x_1, 0,5-1,0/g), karıştırma hızının (x_2, 50-200/devir/dk) ve pH 'ın (x_3, 2-5) etkisini incelemek üzere 2^3 tam faktöriyel tasarım uygulandı. Her iki kirletici için sekiz ayrı deney yapıldı ve hepsi paralel çalışıldı. Sabit tutulan değişkenler şunlardır: Cr(VI) için katı/sıvı oranı (1g adsorban/50mL çözelti), karışma hızı (250 devir/dk), sıcaklık (25°C), Pb^{2+} için, başlangıç Pb^{2+} derişimi (150 mg/L), temas süresi (4 st) ve sıcaklık (25°C). X_1, X_2 ve X_3 etki değerlerinin kodlanmış formlarıdır. Deneysel matris doğal ve kodlandırılmış şekliyle birlikte Çizelge 6.3 'te gösterilmiştir. Matris için regresyon denkliği aşağıdaki ifadeyle temsil edilir (Öztürk and Kavak, 2004):

$$Y_i = b_0+b_1X_{1i}+b_2X_{2i}+b_3X_{3i}+b_{12}X_{1i}X_{2i}+b_{13}X_{1i}X_{3i} + b_{23}X_{2i}X_{3i} + b_{123}X_{1i}X_{2i}X_{3i} \quad (6.2)$$

Ana ve ikili etki katsayıları aşağıdaki bağıntılarla hesaplandı (Uysal and Ar, 2007):

$$b_0 = \sum \frac{Y_i}{N} \qquad b_j = \sum \frac{X_{ji}Y_i}{N} \qquad b_{nj} = \sum \frac{(X_{nj}X_{ji})Y_i}{N} \quad (6.3)$$

Burada Y_i tepkidir (adsorplanan Cr(VI) ya da Pb^{2+} miktarı); X_{ji} değerleri (j=1,2,3; i=1,2,3,...,16) kodlandırılmış formlarında ikili etki parametrelerini temsil eder

(Çizelge 6.1); b_o adsorplanan miktar için elde edilen sonuçların ortalamasını verir; b_1, b_2 ve b_3 lineer katsayılardır (bağımsız parametreler); b_{12}, b_{13}, b_{23} ikili ve b_{123} üçlü etki katsayılarıdır ve N toplam deney sayısıdır. b_1, b_2 ve b_3 katsayıları sırasıyla Cr(VI) için başlangıç derişiminin, temas süresinin ve pH 'ın etkisini; Pb^{2+} için adsorban dozu, karıştırma hızı ve pH 'ın etkisini gösterir.

Çizelge 6.1. Deneysel matris

Cr(VI)	**Başlangıç derişimi (mg/L)**		**Temas süresi (st)**		**pH değeri**		**Tepki (Y_i) (Adsorplanan madde miktarı)**	
Seri numarası (i)	Reel (x_1)	Kod (X_1)	Reel (x_2)	Kod (X_2)	Reel (x_3)	Kod (X_3)		
1	100	−	2	−	2	−	Y_1	Y_9
2	150	+	2	−	2	−	Y_2	Y_{10}
3	100	−	6	+	2	−	Y_3	Y_{11}
4	150	+	6	+	2	−	Y_4	Y_{12}
5	100	−	2	−	5	+	Y_5	Y_{13}
6	150	+	2	−	5	+	Y_6	Y_{14}
7	100	−	6	+	5	+	Y_7	Y_{15}
8	150	+	6	+	5	+	Y_8	Y_{16}
Pb^{2+}	**Adsorban dozu (g/50mL)**		**Karıştırma hızı (devir/dk)**		**pH değeri**		**Tepki (Y_i) (Adsorplanan madde miktarı)**	
Seri numarası (i)	Reel (x_1)	Kod (X_1)	Reel (x_2)	Kod (X_2)	Reel (x_3)	Kod (X_3)		
1	0,5	−	50	−	2	−	Y_1	Y_9
2	1,0	+	50	−	2	−	Y_2	Y_{10}
3	0,5	−	200	+	2	−	Y_3	Y_{11}
4	1,0	+	200	+	2	−	Y_4	Y_{12}
5	0,5	−	50	−	5	+	Y_5	Y_{13}
6	1,0	+	50	−	5	+	Y_6	Y_{14}
7	0,5	−	200	+	5	+	Y_7	Y_{15}
8	1,0	+	200	+	5	+	Y_8	Y_{16}

6.2.2.2 Deneysel çalışma adımları

1. Adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere kestane kabuğu otomatik öğütücü (Retsch SK100) kullanılarak öğütüldü ve 105°C 'de 24 saat kurutuldu.

2. Cr(VI) ve Pb^{2+} çözeltileri aşağıdaki şekilde hazırlandı.

2.1. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile hazırlanan Cr(VI) derişimi 1000 mg/L olan stok çözeltiden 100 mg/L ve 150 mg/L olmak üzere iki ayrı başlangıç derişiminde çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden yeterli miktarlarda ayrı kaplara konuldu ve pH metre (WTW N 280 A) kullanılarak H_2SO_4 / NaOH ile pH değerleri 2 ve 5 'e ayarlandı.

2.2. Kurşun derişimi 1000 mg/L olan stok çözeltiden (ICP kalibre çözeltisi) 150 mg/L başlangıç derişiminde çözelti hazırlandı. Bu çözeltiden yeterli miktarlarda ayrı kaplara konuldu ve pH metre (WTW N 280A) kullanılarak NaOH ile pH değerleri 2 ve 5 'e ayarlandı.

3. Deney tasarım matrisine göre;

3.1 Başlangıç derişimi 100-150 mg/L olan Cr(VI) içeren çözeltiler kullanıldı. (1 g adsorban/50 mL çözelti).

3.2 50 mL'lik Pb^{2+} içeren çözeltilerle 0,5 ve 1 g adsorban ile çalışıldı. (Başlangıç derişimi 150 mg/L).

4. Beherlerin üzerleri streç filmle kapatıldı ve manyetik karıştırıcı (WiseStir MH-20D) üzerine yerleştirildi.

4.1 Cr(VI) içeren çözeltiler deney tasarım matrisine göre 2-6 saat (25°C ve 250 devir/dk 'da) karıştırıldı.

4.2 Pb^{2+} içeren çözeltiler 50-200 devir/dk 'da (25°C 'de, 4 saat) karıştırıldı.

5. Elde edilen çözeltiler filtre kağıdı (Whatman 4, 125 mm) ile süzüldü ve çıkış Cr(VI) ve Pb^{2+} derişimleri spektrofotometre (CECIL CE 4003) ile tayin edildi.

6. Tüm deneyler iki paralel numune ile çalışılarak gerçekleştirildi.

6.2.3 Doğal, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabukları ve toz aktif karbon ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi

6.2.3.1 İşlem gören kestane kabuklarının hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılacak olan kestane kabukları ikiye ayrılıp, sırasıyla 0,2 N NaOH, 0,2 N CH_3COOH ve distile su kullanılarak ön işlemden geçirildi. Kestane kabuklarından 30 'ar g tartılarak iki ayrı behere konuldu. Hazırlanan asetik asit ve sodyum hidroksit çözeltilerinden 600 'er mL ilave edildi ve başlangıçta hafif karıştırma yapılarak 24 saat bekletildi. Sonra süzülerek pH değerleri nötr oluncaya kadar distile suyla yıkandı. Kabukların ıslaklıkları gidene kadar önce 50°C 'de; daha sonra iyice kurumasını sağlamak için de 100°C 'de tutulan etüvde 24 saat süreyle kurutuldu.

6.2.3.2 Başlangıç derişiminin etkisi

Başlangıç derişiminin etkisini incelemek için; Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile hazırlanan Cr(VI) derişimi 1000 mg/L olan stok çözeltiden başlangıç Cr(VI) derişimi 25-250 mg/L arasında farklı derişimlerde çözeltiler hazırlandı. Kurşun derişimi 1000 mg/L olan çözeltiden de 25-250 mg/L arasında farklı derişimlerde çözeltiler hazırlandı. Tüm çözeltilerin 50 'şer mL 'leri ile orijinal pH değerinde (Cr(VI) için pH:5; Pb^{2+} için pH<2), 4 saatlik temas süresinde ve 250 devir/dk sabit hızda karıştırma yapılarak, belirli miktarlarda (1 g) katılan doğal, 0,2 N NaOH ile işlem gören, 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabukları ve toz aktif karbon kullanılarak deneysel çalışma yürütüldü. Elde edilen verilerden yararlanılarak Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyon verimleri hesaplandı, Langmuir ve Freundlich izotermleri çizildi.

6.2.4 Adsorpsiyon kinetiği

Kestane kabuğu ile yapılan kinetik çalışma adımları:

1. Deneyde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

1.1. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile hazırlanan Cr(VI) derişimi 1000 mg/L olan stok çözeltiden 1000 mL 'lik balon joje içinde 100 mg/L 'lik derişimde çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti behere konuldu ve pH metre (WTW N 280A) kullanılarak NaOH ile pH değeri 5 'e ayarlandı (2 damla 1 N 'lik NaOH çözeltisi ilave edildi).

1.2. Kurşun derişimi 1000 mg/L olan çözeltiden 1000 mL'lik balon joje içinde 100 mg/L'lik derişimde çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti behere konuldu ve pH metre (WTW N 280A) kullanılarak NaOH ile pH değeri 5 'e ayarlandı. (Pb^{2+} çözeltisinin orijinal pH değeri <2 olduğu için; 2 g NaOH ve 6 mL 1N'lik NaOH çözeltisi ilave edildi).

2. Süzgeç kağıdının giderime etkisini belirlemek için 100 mg/L orijinal pH değerindeki çözeltilerden 25 mL süzülerek süzüntüde Cr(VI) ve Pb^{2+} analizi yapıldı.

3. pH değerleri 5 'e ayarlanan Pb^{2+} ve Cr(VI) içeren çözeltilerden (madde 1.1 ve 1.2) 500 'er mL alınarak 5 g kestane kabuğu ilave edildi. (5g adsorban/500 mL çözelti).

4. Manyetik karıştırıcılar (WiseStir MH-20D - Heidolph) ile 300 devir/dk hızda karıştırma işlemi yapıldı.

5. Karışma işlemi sürerken 5.,10.,30. dk 'larda ve 1.,2.,3.,4.,5.,6.,7.,8. st 'lerde numuneler alındı.

6. Alınan numuneler (25 mL kadar) filtre kağıdından (Whatman 4, 125 mm) süzüldü. Ayrıca Pb^{2+} çözeltisinin pH ayarı sonrasında da bir miktar numune alınarak süzüldü.

7. Süzüntülerin içindeki Cr(VI) miktarları UV spektrofotometre (Shimadzu UV-120-01) ile, Pb^{2+} miktarları ise ICP-OES ile tayin edildi.

Süzüntüde kalan Cr(VI) ve Pb^{2+} derişimleri kullanılarak adsorpsiyon verimleri belirlendi. Bu değerlerin belli bir süre sonra sabit kaldığı gözlendi.

Adsorpsiyon kinetik eşitliğini belirlemek için sözde birinci ve sözde ikinci mertebe ile parçacık içi difüzyon kinetik modelleri deneysel verilere uygulandı. Her bir temas süresinde birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (q) ilk derişimden son derişim çıkartılıp 10 'a bölünerek (500 mL çözelti ve 5 g adsorban ile çalışıldığından) elde edildi. Denge süresine karşılık gelen q değeri q_e olarak alındı.

6.2.5 Sıcaklığın etkisi

Kestane kabuğu ile yapılan sıcaklığın etkisinin incelendiği deneysel çalışma adımları:

1. Kinetik çalışması için hazırlanan Cr(VI) ve Pb^{2+} çözeltileri kullanıldı. pH değerleri 5'e ayarlandıktan sonra başlangıç Cr(VI) derişimi 100 mg/L, Pb^{2+} çözeltisinin başlangıç derişimi ise 31 mg/L olarak tespit edilmiştir.

2. . Kestane kabuğundan 0,25 'er g tartılarak 6 adet kapaklı tüplere konuldu. Hazırlanan Cr(VI) ve kurşun çözeltilerinden 25 'er mL tüplere ilave edildi.

3. Çalkalama cihazına (Memmert) konularak 25, 35 ve 45°C 'lerde 140 devir/dk hızda 6 saat süreyle temas ettirilerek çalkalama işlemi yapıldı.

4. Daha sonra numuneler filtre kağıdı (Whatman 4, 125 mm) ile süzüldü.

5. Süzüntülerin içindeki Cr(VI) miktarları UV spektrofotometre (Shimadzu UV-120-01) ile, Pb^{2+} miktarları ise ICP-OES ile tayin edildi.

Adsorpsiyon verimleri, süzüntüde kalan Cr(VI) ve Pb^{2+} derişimleri kullanılarak hesaplandı. Eşitlik 3.5 yardımıyla K denge sabiti, Eşitlik 3.4 yardımıyla da ΔG^{o}

hesaplandı. Termodinamik parametreleri hesaplamak için ise 1/T 'ye karşı lnK grafiğe geçirildi (Şekil 7.24), kesim noktasından ve eğimden sırasıyla ΔS^{o} ve ΔH^{o} hesaplandı.

6.2.6 Krom kaplama banyosu atık suyundan kestane kabuğu ile Cr(VI) giderimi üzerine yapılan deneysel çalışmalar

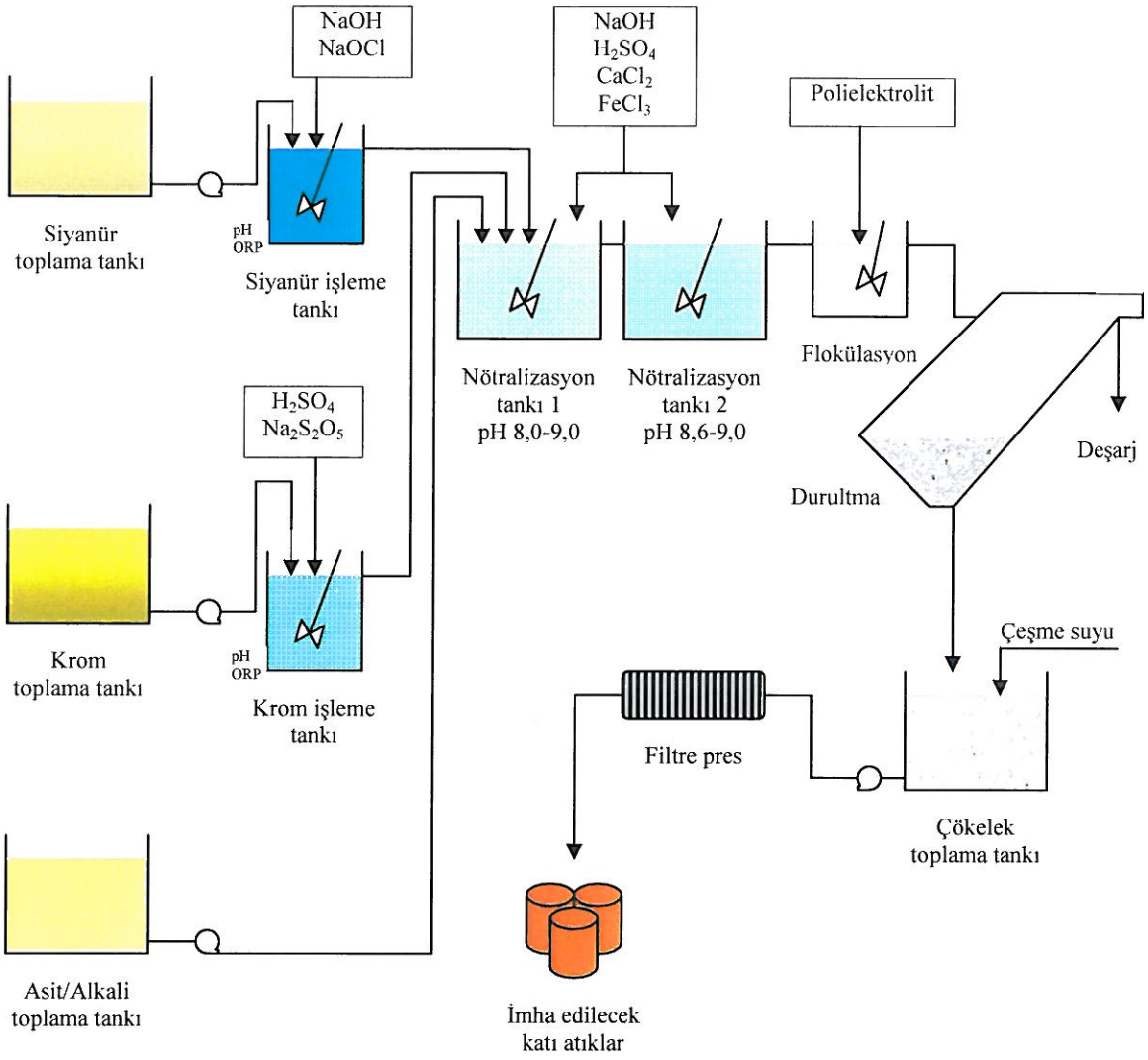
Bir metal endüstrisi atık su arıtım sistemindeki (Şekil 6.1) krom toplama tankından atık su numunesi alındı. Numunenin pH metre (WTW N 280A) ile pH ölçümü, Merck kiti kullanılarak spektrofotometre (CECIL CE 4003) ile KOİ tayini yapıldı. Adsorpsiyon sürecinde başlangıç ve çıkış Cr(VI) miktarları UV spektrofotometre (Shimadzu UV-120-01) ile belirlendi.

Doğal kestane kabuğu ve 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu adsorban olarak kullanıldı. 0,05;0,1;0,2;0,3;0,4;0,5;1,0 g adsorban/50mL atık su dozları ile çalışıldı. Atık suyun orijinal pH 'ında (pH:8) ve H_2SO_4 ile pH değeri 2 'ye ayarlanarak iki ayrı pH değerinde çalışma yapıldı. Tüm deneyler 25°C 'lik ortam sıcaklığında, 5 saat temas süresinde ve 250 devir/dk karıştırma hızında gerçekleştirildi.

Kestane kabuğunun pH 2 'de Cr(VI) 'yı Cr(III) 'e indirgeyip indirgemediğini tespit etmek için, adsorban dozunun 0,1 ve 0,5 g/50mL uygulandığı durumlarda hazır kit (Merck) kullanılarak UV spektrofotometre (CECIL CE 4003) ile toplam krom miktarı tayin edildi.

Kestane kabuğunun KOİ değerine etkisini incelemek için saf su ile adsorban dozunun 0,5g/50mL olarak uygulandığı durumda deneysel çalışma yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda elde edilen tüm çıkış sularının pH ölçümleri (WTW N 280A) yapılmıştır.



Şekil 6.1. Metal endüstrisi atık su arıtım tesisi (DMP Corporation, 1991).

BÖLÜM 7

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak atık sudan ve sulu çözeltiden metal giderimi için elde edilen deneysel bulgular ve tartışılması yer almaktadır.

7.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışma Bulguları ve Tartışılması

Krom kaplama banyosu atık suyunun analizi sonucunda elde edilen veriler Çizelge 7.1 'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Atık krom kaplama banyo suyunun analiz sonuçları

Parametre	Ölçülen Değer
Toplam Krom	115600 mg/L
Cr(VI)	112000 mg/L
pH	< 2

Krom kaplama banyo suyuna uygulanan birinci krom indirgeme işlemi sonrasında elde edilen ham atık suyun analiz sonuçları Çizelge 7.2 'de verilmiştir.

Krom kaplama banyo atık suyunun ikinci indirgenme işleminde elde edilen veriler Çizelge 7.3 'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.2. Atık krom kaplama banyo suyunun birinci indirgenme işlemi sonrasında elde edilen veriler

Parametre	**Ölçülen Değer (mg/L)**
Toplam Krom	115375
Cr(VI)	6600
Kadmiyum	100
Bakır	517
Demir	1961
Nikel	438
Kurşun	1374
Çinko	2192

Çizelge 7.3. Atık krom kaplama banyo suyunun ikinci indirgenme işlemi sonrasında elde edilen veriler

İlave edilen toplam $Na_2S_2O_5$ miktarı	288 g/L
İlave edilen toplam H_2SO_4 miktarı	6 mL/L
Atık suyun pH değeri	2,28
Cr(VI) miktarı	1060 mg/L

İndirgenme öncesi atık sudaki Cr(VI)derişimi 112000 mg/L olarak tayin edildi, bu değerin çok yüksek olmasından dolayı, indirgenme için teorik değerden daha düşük miktarda (280 g/L) $Na_2S_2O_5$ ilavesi yapıldı (sülfat çökelmesi gözlendi). Sonrasında belirlenen Cr(VI) değerinin (6600 mg/L) daha da azaltılması için ikinci defa indirgenme işlemi yapıldı, ancak yine sülfürik asit ilavesiyle sülfat çökelmesi gözlendiği için hesaplanan teorik değerden daha düşük miktarda (8 g/L) $Na_2S_2O_5$ ilave edildi.

İlk indirgenme işleminde; atık suyun pH değeri (<2) çok düşük olduğu ve katılan $Na_2S_2O_5$ ilavesiyle pH yükseldiği için az miktarda (1 mL/L) H_2SO_4 katıldı. Ancak ikinci indirgenme işleminde $Na_2S_2O_5$ ilavesiyle yükselen pH değerini düşürmede daha fazla miktarda (5 mL/L) H_2SO_4 gerekli oldu. Bundan sonra indirgenme işlemi sonlandırıldı.

Krom indirgenmesi sonucunda, koyu kıvamlı yeşil renkte elde edilen atık su numunesi içindeki katı parçacıklar iri gözenekli bir süzgeç yardımıyla atık sudan ayrıldı ve kimyasal çöktürme işlemi için atık su numunesi hazır hale getirildi.

Atık su numunesi olarak kullanılan kirli krom kaplama banyo suyunun 115000 mg/L gibi çok yüksek miktarda krom içermesi kireç dozunun yüksek olmasını gerektirdi. Bu nedenle dozun etkisinin gözlenmesi için iki ayrı numuneye farklı ve yüksek dozlarda (200 g/L ve 300 g/L) kireç ilavesi yapıldı. Bunun sonucunda numunelerin tamamen çamur şekline dönüştüğü gözlendi.

7.2 Adsorpsiyon Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışma Bulguları ve Tartışılması

7.2.1 Adsorban seçimi için yapılan deneysel çalışma bulguları ve tartışılması

Tanecik boyutu 0,5-1,0 mm arasında olan aktif karbon ve zeolit ile yapılan deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler Çizelge 7.4 'te görülmektedir.

Çizelge 7.4. Aktif karbon ve zeolit ile yapılan sulu çözeltiden Cr(III) adsorpsiyon işleminde elde edilen veriler (sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 24st, adsorban dozu: 1g/50mL, tanecik boyutu: 0,5-1,0mm)

Cr(III) Başlangıç derişimi (mg/L)	Başlangıç pH değerleri	Cr(III) Çıkış derişimi (mg/L)		Çıkış pH değerleri		% Giderim verimi	
		Aktif karbon	Zeolit	Aktif karbon	Zeolit	Aktif karbon	Zeolit
11,8	2,4	4,91	3,5	4,5	3,0	58,4	70,3
24,4	2,3	23,9	19,7	2,5	2,4	2,0	19,3
51,9	1,8	49,0	44,7	2,0	2,1	5,6	13,9
75,5	1,6	73,4	71,9	1,8	1,8	2,8	4,8
102	1,9	96,6	94,5	1,6	1,4	5,3	7,4
149	1,3	142	143	1,5	1,5	4,7	4,0
201	1,2	196	187	1,3	1,6	2,5	7,0

Kestane kabuğu, işlenmiş şeker pancarı küspesi ve zeolit kullanılarak, başlangıç Cr(VI) derişimi 50 mg/L olan sulu çözeltiden Cr(VI) giderimi için yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Çizelge 7.5 'te görülmektedir.

Çizelge 7.5. Cr(VI) giderimi için uygulanan adsorpsiyon işleminde elde edilen veriler (başlangıç derişimi: 50mg/L, adsorban dozu: 1g/50mL, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 2,5st)

Adsorban türü	Cr(VI) Çıkış derişimi (mg/L)	Çıkış pH değerleri	Giderim verimi (%)
Doğal zeolit (0,071-0,224 mm)	50	5,5	0,0
İşlenmiş şeker pancarı küspesi	47	5,0	6,0
Kestane kabuğu	2,9	5,0	94

Deney sonuçlarına göre Cr(VI) giderimi için kestane kabuğunun uygun bir adsorban olduğu görülmüştür. Sonraki deneysel çalışmalarda adsorban olarak kestane kabuğunun incelenmesinin uygun olacağı değerlendirilmiştir.

50 mg/L Cr(III) başlangıç derişimine sahip çözelti ile yapılan deneylerde her üç adsorban türü için de giderim sağlanamamıştır.

7.2.2 Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için bulgular ve tartışılması

Cr(VI) ve Pb^{2+} 'nin sulu çözeltiden giderimi için Çizelge 6.1 'deki deneysel matrise göre gerçekleştirilen deney verileri kullanılarak elde edilen regresyon katsayısının değerleri Çizelge 7.6 'da verilmiştir. Tasarım matrisi ve adsorplanan Cr(VI) ve Pb^{2+} miktarlarını gösteren sonuçlar Çizelge 7.7 'de sunulmuştur.

Çizelge 7.6. Model katsayılarının değerleri

Ana ve ikili etki katsayıları	Cr(VI) Değerleri	Pb^{2+} Değerleri
b_0	6,1675	8,2963
b_1	1,2319	-2,4994
b_2	0,0163	0,7856
b_3	-0,0316	1,7081
b_{12}	0,0037	-0,4494
b_{13}	-0,0191	-0,4769
b_{23}	0,0091	-0,2619
b_{123}	0,0072	0,0381

Çizelge 7.7. İki tekrarlı deneylerle adsorpsiyonla Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için üçlü çalışma tasarımı (sıcaklık: 25°C, adsorban dozu: 1g/50mL)

Üçlü no.	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
1	−	−	−	+	+	+	−
2	+	−	−	−	−	+	+
3	−	+	−	−	+	−	+
4	+	+	−	+	−	−	−
5	−	−	+	+	−	−	+
6	+	−	+	−	+	−	−
7	−	+	+	−	−	+	−
8	+	+	+	+	+	+	+

Cr(VI) giderimi için

Üçlü no.	Y q_e (mg/g)	Giderim (%)	Y q_e (mg/g)	Giderim (%)	Y Ortalama q_e (mg/g)	Ortalama giderim (%)
1	4,95	98,95	4,93	98,55	4,94	98,75
2	7,45	99,33	7,44	99,23	7,45	99,28
3	4,96	99,25	4,96	99,10	4,96	99,18
4	7,45	99,37	7,46	99,40	7,45	99,38
5	4,91	98,10	4,91	98,25	4,91	98,18
6	7,32	97,63	7,30	97,37	7,31	97,50
7	4,94	98,85	4,93	98,65	4,94	98,75
8	7,38	98,43	7,39	98,50	7,39	98,47

Çizelge 7.7. (devam) İki tekrarlı deneylerle adsorpsiyonla Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için üçlü çalışma tasarımı (sıcaklık: 25°C, adsorban dozu: 1g/50mL)

Pb^{2+} giderimi için						
Üçlü no.	Y q_e (mg/g)	Giderim (%)	Y q_e (mg/g)	Giderim (%)	Y Ortalama q_e (mg/g)	Ortalama giderim (%)
1	7,000	46,67	7,220	48,13	7,11	47,40
2	4,040	53,87	4,040	53,87	4,04	53,87
3	10,020	66,80	10,340	68,93	10,18	67,87
4	5,160	68,80	5,160	68,80	5,16	68,80
5	12,320	82,13	11,840	78,93	12,08	80,53
6	6,910	92,13	6,990	93,20	6,95	92,67
7	13,760	91,73	14,140	94,27	13,95	93,00
8	7,160	95,47	7,190	95,87	7,175	95,67

Elde edilen sonuçlar regresyon eşitliği (6.2) ile ilişkilendirilir ve böylece denklik aşağıdaki şekilde olur:

$$Y_{Cr(VI)} = 6,1675 + 1,2319X_{1i} + 0,0163X_{2i} - 0,0316X_{3i} + 0,0037X_{1i}X_{2i} - 0,0191X_{1i}X_{3i} + 0,0091X_{2i}X_{3i} + 0,0072X_{1i}X_{2i}X_{3i} \quad (7.1)$$

$$Y_{Pb^{2+}} = 8,2963 - 2,4994X_{1i} + 0,7856X_{2i} + 1,7081X_{3i} - 0,4494X_{1i}X_{2i} - 0,4769X_{1i}X_{3i} - 0,2619X_{2i}X_{3i} + 0,0381X_{1i}X_{2i}X_{3i} \quad (7.2)$$

Yukarıdaki denklemden bağımsız değişkenlerin etkileri ve ikili etkiler tahmin edilebilir. Bu denkliğe göre, sunulan çalışma için seçilen her bir değişkenin değişim aralığında adsorpsiyonla Cr(VI) giderimi üzerinde; çözeltinin başlangıç pH 'ı negatif etkiye, başlangıç derişimi ve temas süresi pozitif etkiye sahiptir. Adsorpsiyonla kurşun giderimi üzerinde ise; adsorban dozu negatif etkiye, karıştırma hızı ve çözeltinin pH 'ı pozitif etkiye sahiptir.

Regresyon eşitliklerinin gözlemlerle uyumluluğunu görmek için %90, %95, %99 güven aralığında (olasılık düzeyi: $\alpha = 0,1$; $\alpha = 0,05$; $\alpha = 0,01$) Fisher testi uygulanmıştır. Varyans analizine göre hesaplanan F oranları ve kararlar Çizelge 7.8 'de verilmiştir.

Hesaplanan F değerleri ile Fisher F değerleri ([$F_{0,1}(1,8)$]:3,46; [$F_{0,05}(1,8)$]:5,32; [$F_{0,01}(1,8)$]:11,26) karşılaştırılması, Cr(VI) gideriminde α=0,1 ve α=0,05 durumlarında hesaplanan F değerlerinin Fisher F değerlerinden büyük olduğunu göstermiştir. α=0,01 için ise pH 'ın etkisi için hesaplanan değer Fisher F değerinden küçüktür. Pb^{2+} gideriminde ise, hesaplanan F değerleri üçlü etki dışında Fisher F değerlerinden büyüktür.

Dolayısıyla, adsorpsiyonla Cr(VI) giderimine (α=0,05 ve α=0,1) tüm parametrelerin ve ikili-üçlü etkilerinin etkisi olduğu; kurşun giderimine adsorban dozunun, karıştırma hızının, pH 'ın etkilerinin ve bunların ikili etkilerinin etkisi olduğu tespit edilmiştir.

F değerlerine göre Cr (VI) gideriminde en önemli parametre başlangıç derişimidir. pH en az etkiye sahip parametredir. Pb^{2+} gideriminde ise adsorban dozu en önemli parametre olup, en düşük etki ise üçlü etkidir.

Çizelge 7.8. Varyans analizine göre F oranları ve kararlar

Değişim kaynağı	F oranı		Karar (α =0,1)		Karar (α =0,05)		Karar (α =0,01)	
	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}
X_1	323408	3000	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır
X_2	56,33	296	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır
X_3	5,33	97	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	**Etkisi Yoktur**	Etkisi Vardır
X_1X_2	225,3	1402	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır
X_1X_3	75,00	109	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır
X_2X_3	16,33	32	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır	Etkisi Vardır
$X_1X_2X_3$	12,00	0,70	Etkisi Vardır	**Etkisi Yoktur**	Etkisi Vardır	**Etkisi Yoktur**	Etkisi Vardır	**Etkisi Yoktur**

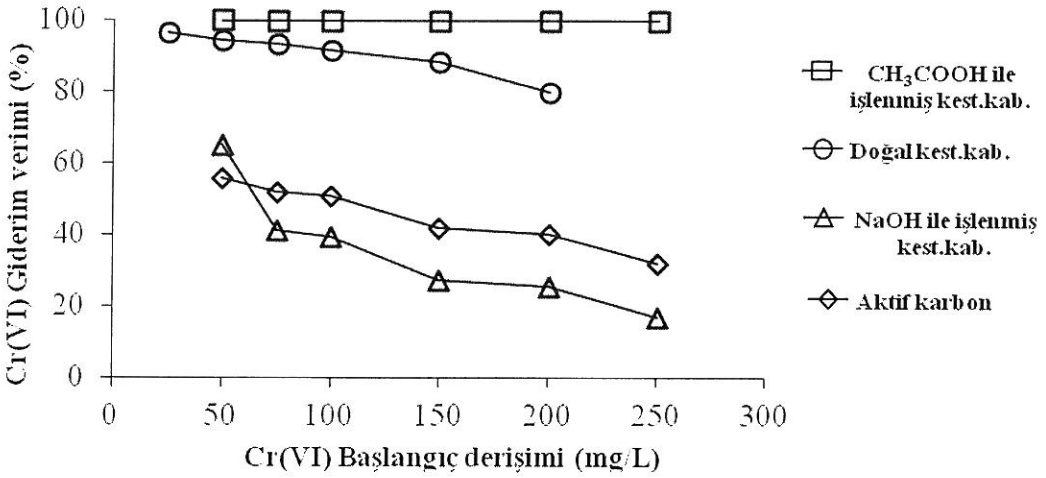
7.2.3 Doğal, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabukları ve toz aktif karbon ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi bulguları ve tartışılması

7.2.3.1 Başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular ve tartışılması

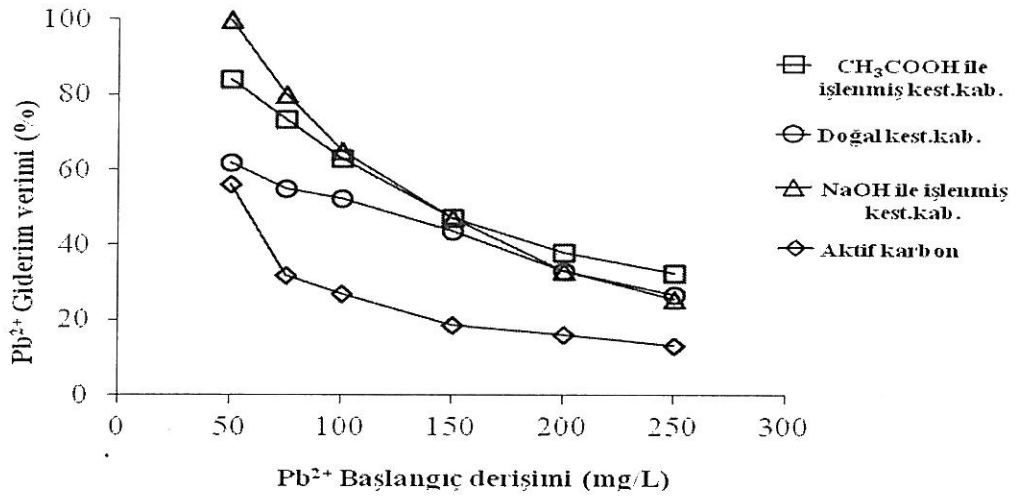
Doğal halde, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabuğu ve toz aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde başlangıç derişiminin Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimine etkileri Çizelge 7.9, Şekil 7.1 ve 7.2 'de görülmektedir.

Çizelge 7.9. Kestane kabuğu ve aktif karbon ile Cr(VI) ve Pb^{2+} % giderim verimine başlangıç derişiminin etkisi (sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL)

Adsorban türü	Başlangıç derişimi (mg/L)		Çıkış derişimi (mg/L)		Giderim verimi (%)		q_e (mg/g)	
	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}
Aktif karbon	50	50	22	22	56	56	1,40	1,40
	75	75	36	51	52	32	1,95	1,20
	100	100	49	73	51	27	2,55	1,35
	150	150	87	122	42	18	3,15	1,40
	200	200	120	168	40	16	4,00	1,60
	250	250	170	217	32	13	4,00	1,65
Doğal kestane kabuğu	25	50	0,9	19	96	62	1,21	3,09
	50	75	2,8	34	95	55	2,36	4,13
	75	100	5,1	48	93	52	3,50	5,23
	100	150	8,3	85	92	44	4,59	6,55
	150	200	18	134	88	33	6,62	6,6
	200	250	41	184	80	27	7,96	6,6
Asetik asit ile işlem gören kestane kabuğu	50	50	0,0	8,0	100	84	2,50	2,10
	75	75	0,1	20	99,9	73	3,75	2,75
	100	100	0,2	37	99,8	63	4,99	3,15
	150	150	0,3	79	99,8	47	7,48	3,55
	200	200	0,5	124	99,8	38	9,98	3,80
	250	250	0,5	169	99,8	32	12,48	4,05
NaOH ile işlem gören kestane kabuğu	50	50	17	0,0	65	100	1,63	2,50
	75	75	44	15	41	80	1,54	3,00
	100	100	61	35	39	65	1,97	3,25
	150	150	109	79	27	47	2,05	3,54
	200	200	149	134	26	33	2,55	3,30
	250	250	208	186	17	26	2,10	3,20



Şekil 7.1. Kestane kabuğu ve aktif karbon kullanarak adsorpsiyonla Cr(VI) giderimine başlangıç derişiminin etkisi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



Şekil 7.2. Kestane kabuğu ve aktif karbon kullanarak adsorpsiyonla Pb^{2+} giderimine başlangıç derişiminin etkisi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).

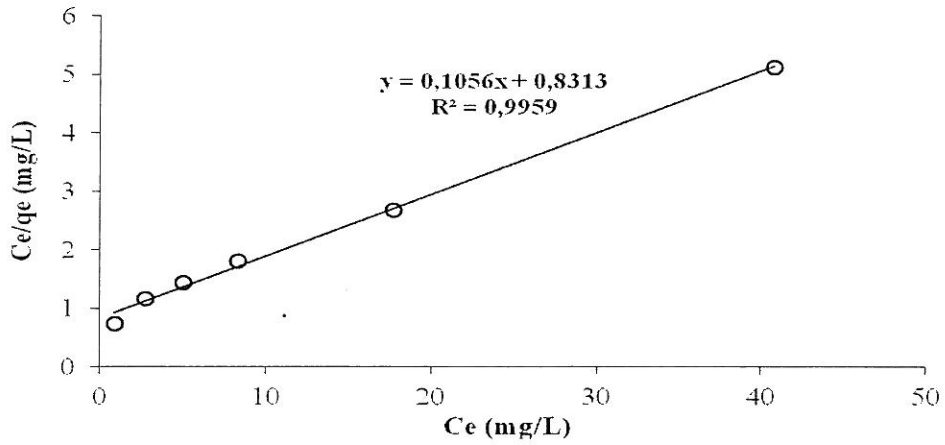
Sonuçlar başlangıç derişiminin azalmasıyla giderim veriminin arttığını göstermektedir.

Asetik asitle işlem gören kestane kabuğunun Cr(VI) gideriminde, başlangıç derişimlerinin tümünde %99 'un üzerinde verim elde edilmiştir. Sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabuğunun Cr(VI) gideriminde %65 'in altında değerler elde edilmiş olup, asetik asitle işlem gören formuna göre veriminin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir.

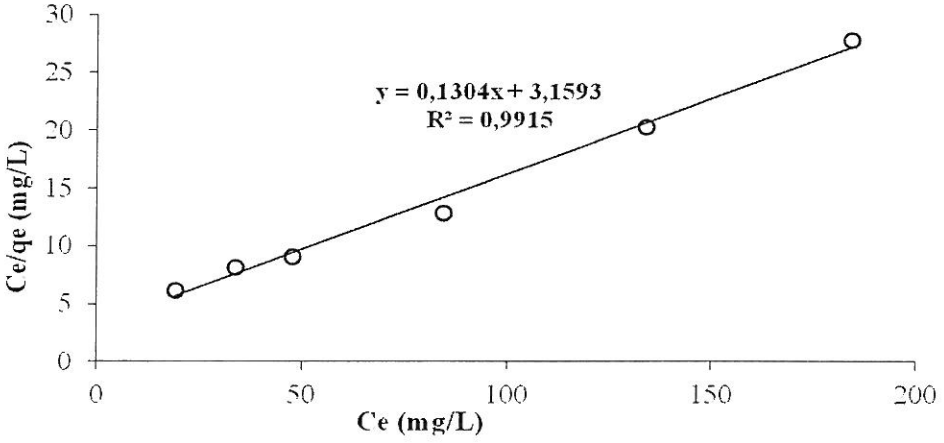
Hazırlanan çözeltilerden Pb^{2+} gideriminde; hem asetik asitle hem de sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabuklarının giderim verimlerinin birbirine yakın, 100 ve 150 mg/L başlangıç derişimlerinde neredeyse aynı olduğu belirlenmiştir.

7.2.3.1 Adsorpsiyon izotermleri ile ilgili bulgular ve tartışılması

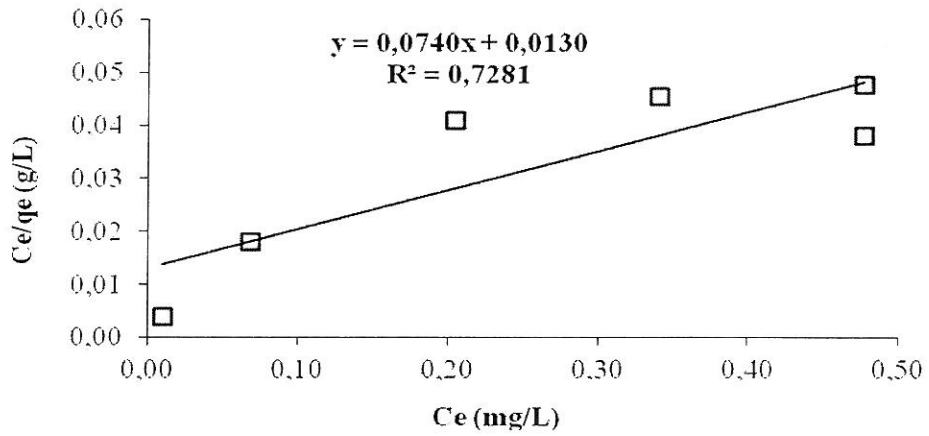
Doğal, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabukları ve aktif karbon üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 7.3 - 7.10 'da görülmektedir.



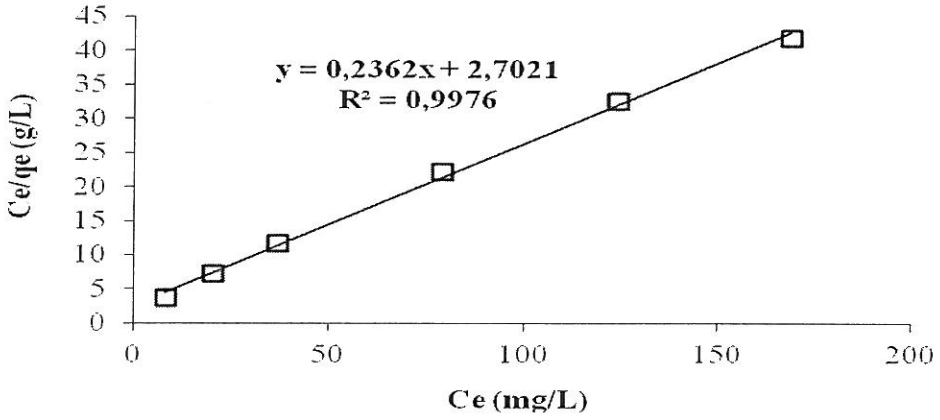
Şekil 7.3. Doğal kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



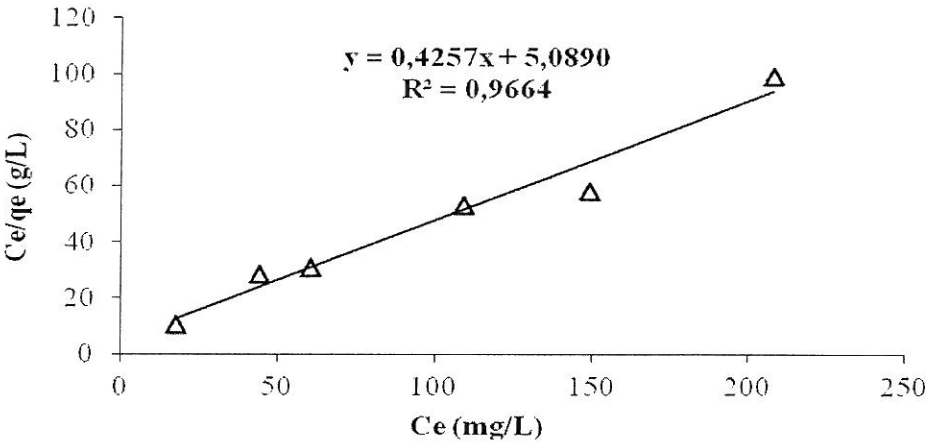
Şekil 7.4. Doğal kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2 sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



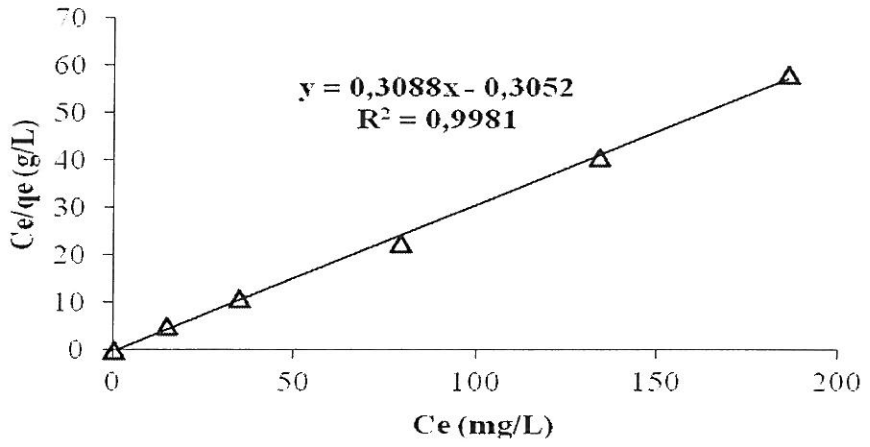
Şekil 7.5. 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



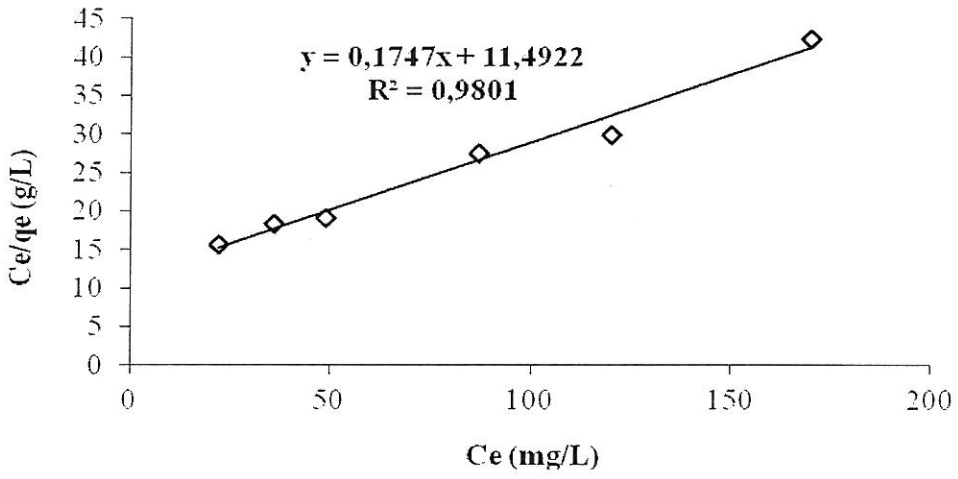
Şekil 7.6. 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



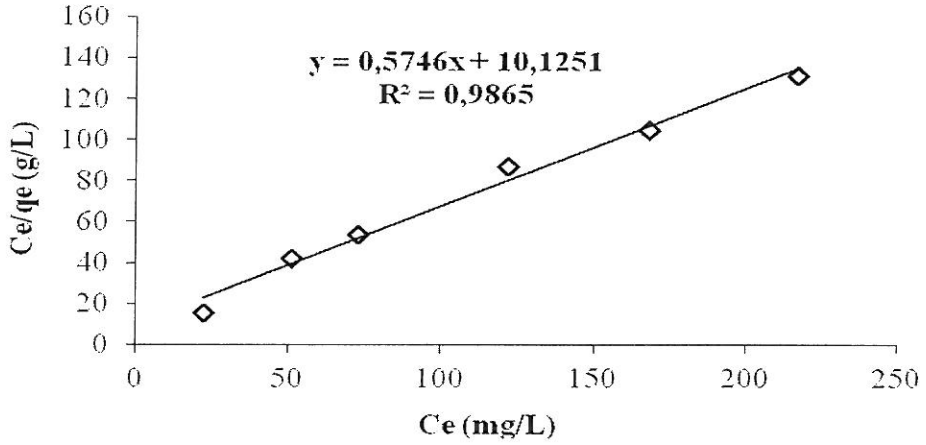
Şekil 7.7. 0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



Şekil 7.8. 0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).

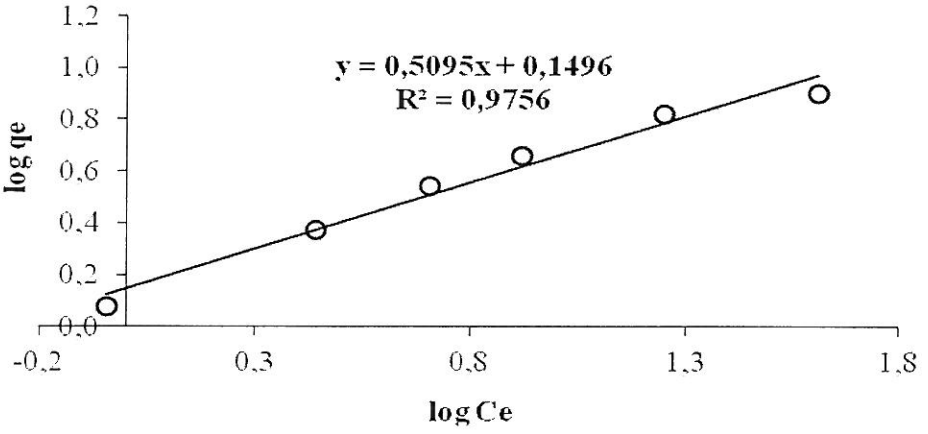


Şekil 7.9. Aktif Karbon üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).

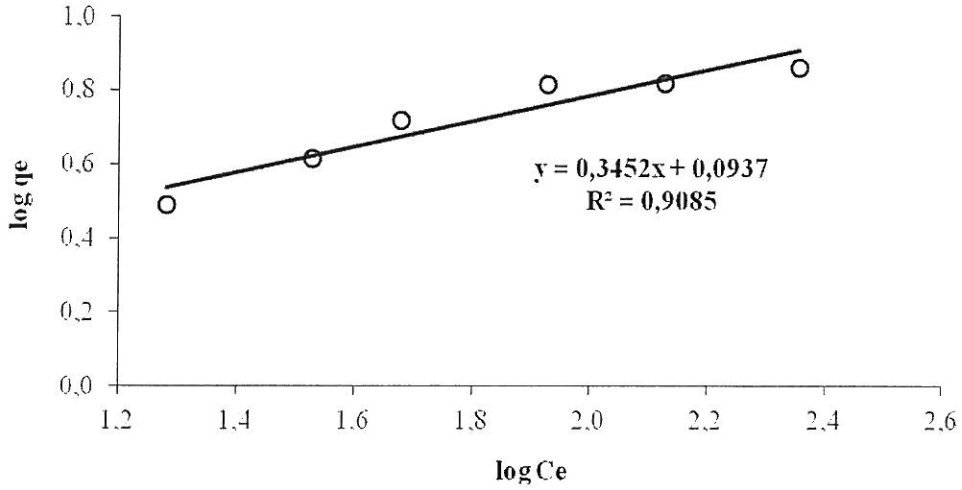


Şekil 7.10. Aktif Karbon üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).

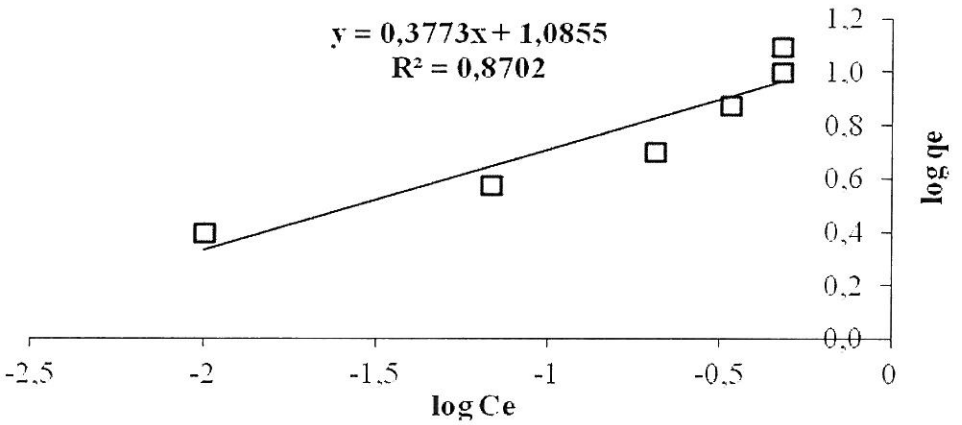
Doğal, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabukları ve aktif karbon üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 7.11 - 7.18 'de görülmektedir.



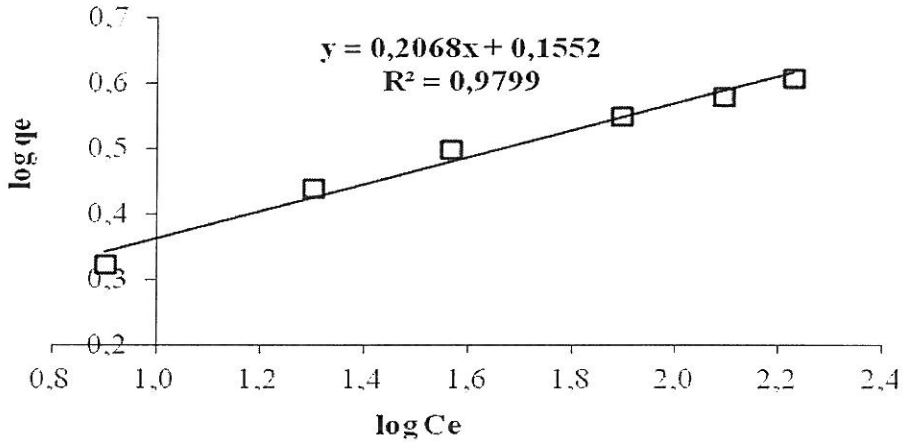
Şekil 7.11. Doğal kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



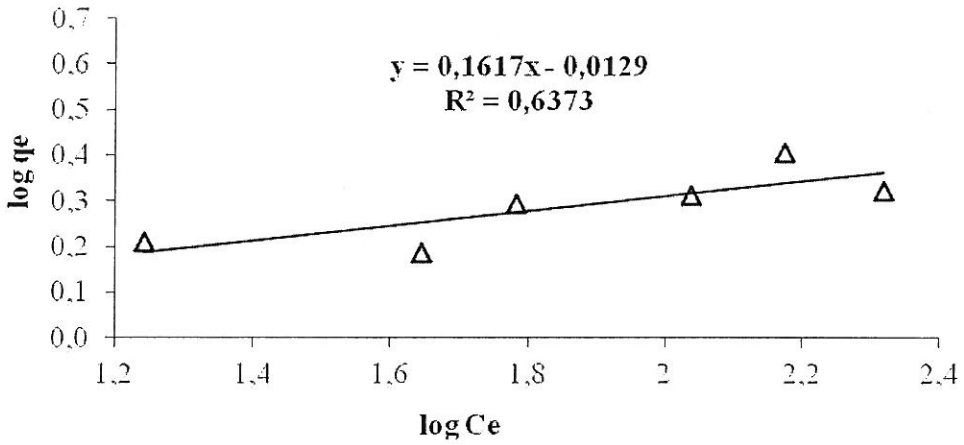
Şekil 7.12. Doğal kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



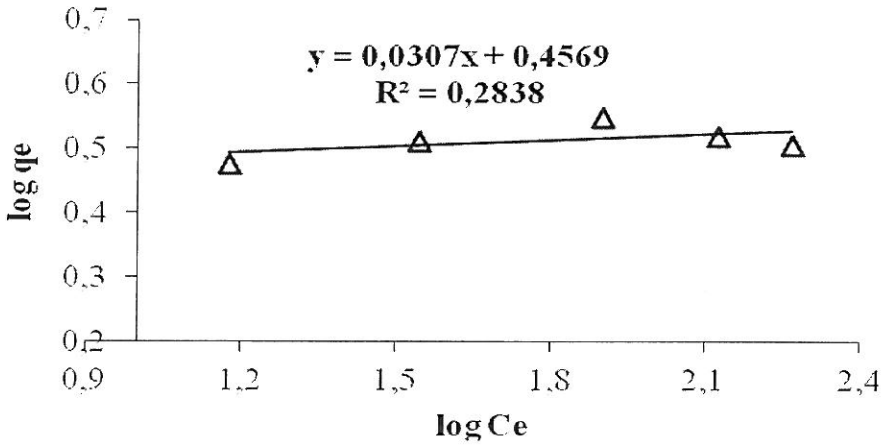
Şekil 7.13. 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



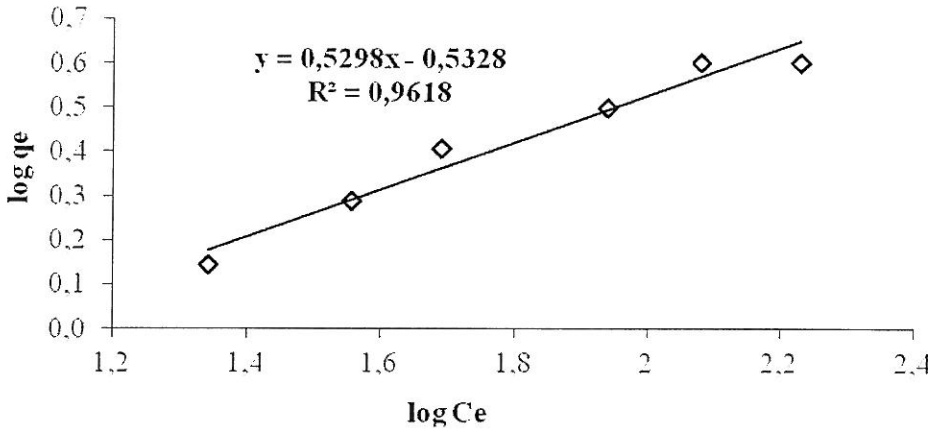
Şekil 7.14. 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



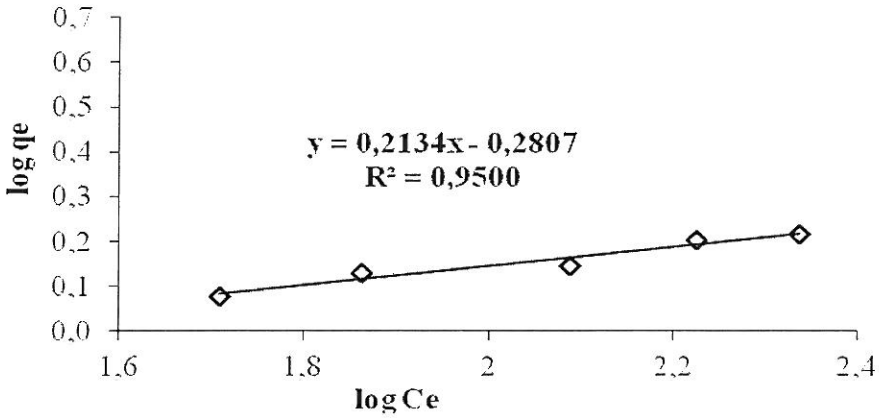
Şekil 7.15. 0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



Şekil 7.16. 0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2-} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



Şekil 7.17. Aktif Karbon üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).



Şekil 7.18. Aktif Karbon üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (pH: <2, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 250devir/dk, temas süresi: 4st, adsorban dozu: 1g/50mL).

Langmuir izoterminde; C_e dengedeki Cr(VI) ya da Pb^{2+} çözeltisinin derişimidir (mg/L) ve q_e dengedeki adsorplanan miktarıdır (mg/g). q_o sabiti adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade eder ve b adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılıdır (L/mg). Langmuir izoterm sabitleri Ce/qe 'nin Ce 'ye karşı grafiğinden kesim noktası ve eğim kullanılarak hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n değerleri log q_e 'nin log C_e'ye karşı grafiğinden ve kesim noktasından hesaplanmıştır. Genelde, K_f değeri artarken, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artar. "n" değerinin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun kullanıma elverişli olduğunu gösterir (Weber, 1972).

Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 7.10 'da verilmiştir. R^2 değerlerinden anlaşıldığı gibi, Langmuir izotermine; doğal ve 0,2 N NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu, doğal ve işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu uygundur. Freundlich izotermine ise; doğal kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu, doğal ve 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu uygundur.

Çizelge 7.10. Langmuir ve Freundlich sabitleri

Adsorban	Langmuir sabitleri					
	q_0 (mg/g)		b (L/mg)		R^2	
	Cr (VI)	Pb^{2+}	Cr (VI)	Pb^{2+}	Cr (VI)	Pb^{2+}
Doğal kestane kabuğu	9,47	7,67	0,127	0,041	0,996	0,992
Asetik asit ile işlem gören kestane kabuğu	13,5	4,23	5,69	0,09	0,728	0,998
NaOH ile işlem gören kestane kabuğu	2,35	3,24	0,08	-1,01	0,966	0,998
Aktif karbon	5,72	1,74	0,015	0,057	0,980	0,987
Adsorban	**Freundlich sabitleri**					
	K_f		n		R^2	
	Cr (VI)	Pb^{2+}	Cr (VI)	Pb^{2+}	Cr (VI)	Pb^{2+}
Doğal kestane kabuğu	1,41	1,24	1,96	2,90	0,976	0,909
Asetik asitile işlem gören kestane kabuğu	12,2	1,43	2,7	4,84	0,870	0,980
NaOH ile işlem gören kestane kabuğu	0,97	2,86	6,2	33,3	0,637	0,284
Aktif karbon	0,29	0,52	1,89	4,69	0,962	0,950

Cr(VI) adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu kullanıldığında elde edilmiş olup, değeri 13,5 mg/g'dır. Pb^{2+} için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 7,67 mg/g olup, doğal kestane kabuğu ile elde edilmiştir.

K_f değeri ve q_o değerine göre, asetik asitle işlem gören kestane kabuğu Cr(VI) gideriminde verimlidir. Sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabuğu için, n değeri 1-10 arasında olmadığından Pb^{2+} gideriminde bu adsorban elverişli değildir. Ayrıca R^2 değerleri düşük olduğundan NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin uygun olmadığı söylenebilir.

Adsorpsiyonun uygunluğunu gösteren ayırma faktörü (R_L) değer aralıkları Çizelge 7.11 'de verilmiştir.

Çizelge 7.11. R_L değer aralıkları

	R_L	
	Cr (VI)	Pb^{2+}
Doğal kestane kabuğu	0,0379 – 0,2395	0,0752 – 0,3279
Asetik asit ile işlem gören kestane kabuğu	0,0007 – 0,0036	0,0426 – 0,1818
NaOH ile işlem gören kestane kabuğu	0,0476 – 0,2000	(-0,0202) – (-0,0040)
Aktif karbon	0,0070 – 0,0340	0,0658 – 0,2606

Bu değerlere göre doğal ve işlem gören kestane kabukları üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için $0<R_L<1$ aralığında olduğundan dolayı adsorpsiyon kullanıma elverişlidir. NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonunda $R_L<0$ olduğu için adsorpsiyon uygun değildir. Aktif karbon üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için $0<R_L<1$ aralığında olduğundan dolayı adsorpsiyon kullanıma elverişlidir.

7.2.4 Adsorpsiyon kinetiği çalışmasıyla ilgili bulgular ve tartışılması

Deneysel çalışmada kullanılan başlangıç Cr(VI) ile Pb^{2+} derişimleri 100 mg/L olan sulu çözeltinin kestane kabuğuyla yapılan adsorbsiyon kinetiği çalışması sonucundaki çıkış derişimleri ve yüzde giderim verimleri Çizelge 7.12 'de görülmektedir.

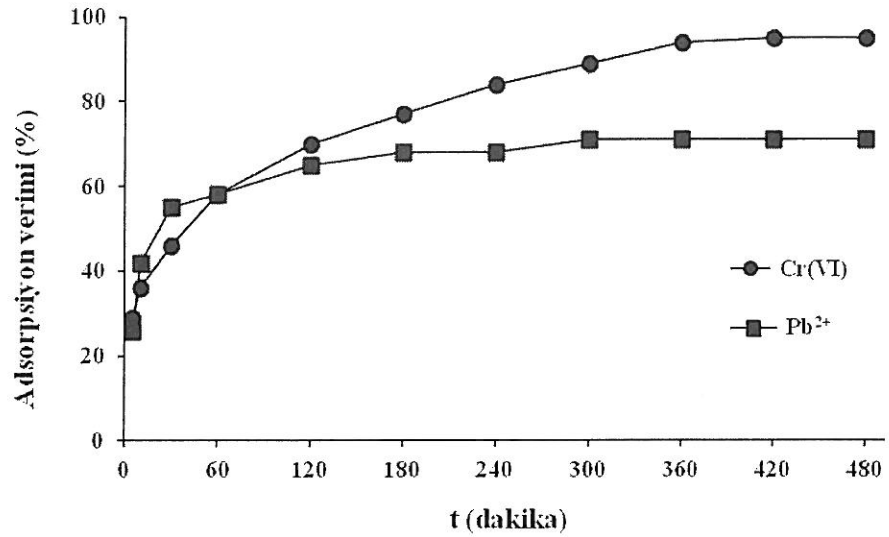
Çizelge 7.12. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için uygulanan adsorpsiyon kinetiği çalışmasında elde edilen veriler (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)

	Başlangıç derişimleri (mg/L)				
	Cr (VI)		**Pb^{2+}**		
pH ayarı öncesi	100		97		
pH ayarı sonrası	-		31		
Temas süresi, t (dk)	**Çıkış derişimleri, C_e (mg/L)**		**% Giderim verimi**		
	Cr (VI)	**Pb^{2+}**	**Cr (VI)**	**Pb^{2+} (adsorpsiyon)**	**Pb^{2+} (kimyasal çöktürme + adsorpsiyon)**
5	71	23	29	26	76
10	64	18	36	42	81
30	54	14	46	55	86
60	42	13	58	58	87
120	30	11	70	65	89
180	23	10	77	68	90
240	16	10	84	68	90
300	11	9	89	71	91
360	6	9	94	71	91
420	5	9	95	71	91
480	5	9	95	71	91

Adsorpsiyon ve pH ayarı öncesinde, hazırlanan çözeltilerden alınarak süzülen numunelerin analizi sonrasında Cr(VI) ve Pb^{+} çözeltilerinin derişim miktarları aynı kaldığından dolayı süzgeç kağıdının giderime etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Pb^{2+} çözeltisinin pH ayarı sonrası, çok miktarda NaOH kullanılmasından dolayı Pb^{2+} derişimi 31 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Deney sonuçlarına göre Cr(VI) giderimi için 6 saat sonra, Pb^{2+} giderimi için 5 saat sonra dengeye ulaşılmıştır. Cr(VI) ve Pb^{2+} için dengeye ulaşıldıktan sonra %90 'ın üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir. Şekil 7.19 'da kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} gideriminde temas süresinin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 7.19. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için temas süresinin etkisi (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL).

Lagergren sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve Weber Moris parçacık içi difüzyon modelleri ile ilgili bulgular ve tartışılması aşağıdaki maddelerde verilmiştir.

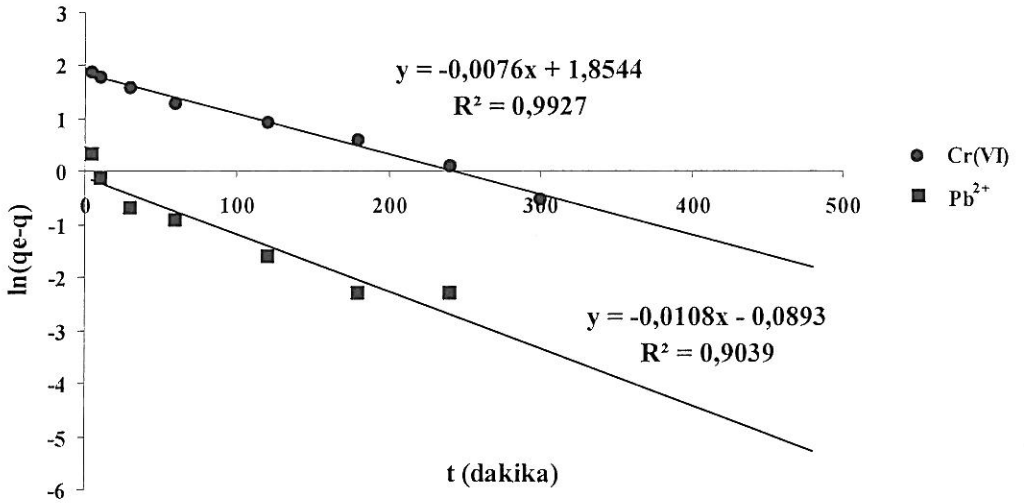
7.2.4.1 Lagergren sözde birinci mertebe kinetik modeli ile ilgili bulgular ve tartışılması

Kinetik çalışma sonuçları ve sözde birinci mertebe kinetik model verileri Çizelge 7.13 'te, model grafiği Şekil 7.20 'de verilmiştir.

Çizelge 7.13. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde birinci mertebe kinetik model verileri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300 devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)

Temas süresi, t (dk)	q(mg/g)		ln(qe-q)	
	Cr (VI)	Pb^{2+}	Cr (VI)	Pb^{2+}
5	2,9	0,8	1,88707	0,336472
10	3,6	1,3	1,774952	-0,10536
30	4,6	1,7	1,589235	-0,69315
60	5,8	1,8	1,308333	-0,91629
120	7,0	2,0	0,916291	-1,60944
180	7,7	2,1	0,587787	-2,30259
240	8,4	2,1	0,09531	-2,30259
300	8,9	2,2	-0,51083	
360	9,4	2,2	-2,30259	
420	9,5	2,2		
480	9,5	2,2		

Çizelge 7.13 'ten q_e (mg/g), Cr(VI) ve Pb^{2+} için sırasıyla 9,5 ve 2,2 olarak okunabilir.



Şekil 7.20. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde birinci mertebe kinetik model (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL).

Şekil 7.20 yardımıyla ve Eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanan sözde birinci mertebe kinetik model parametreleri ve gözlenen adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 7.14 'de verilmiştir.

Çizelge 7.14. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde birinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri

	k_1 (g/mg·dk)	Deneysel q_e (mg/g)	Hesaplanan q_e (mg/g)	R^2
Cr(VI)	0,007	2,2	6,4	0,993
Pb^{2+}	0,010	9,5	0,9	0,904

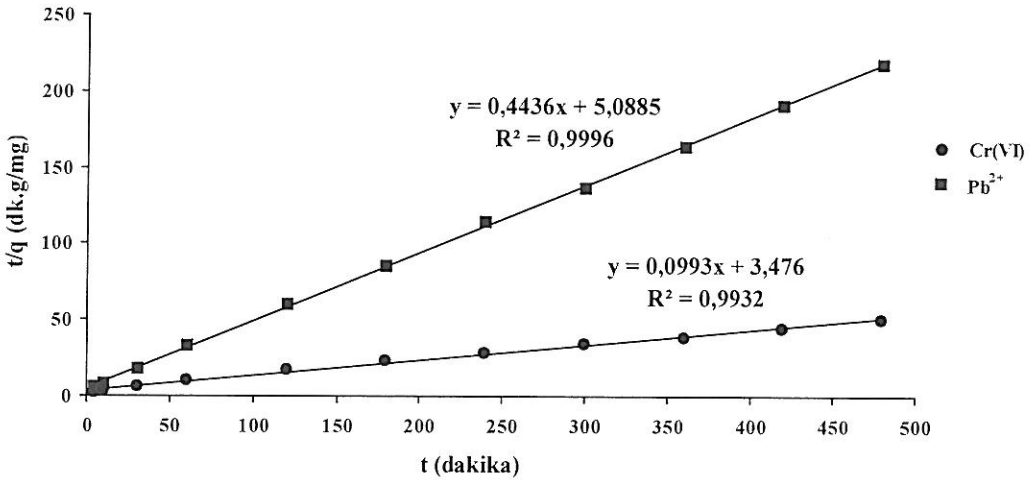
R^2 değerleri yüksek olmakla beraber deneysel q_e değerleri hesaplanan q_e değerlerine (Bkz. Çizelge 7.14) yakın olmadığından verilerin sözde birinci mertebe modele uymadığı söylenebilir.

7.2.4.2 Sözde ikinci mertebe ile ilgili bulgular ve tartışılması

Kinetik çalışma sonuçları ve sözde ikinci mertebe kinetik model verileri Çizelge 7.15 'te, model grafiği Şekil 7.21 'de verilmiştir.

Çizelge 7.15. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik çalışma verileri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)

Temas süresi, t (dk)	Çıkış derişimleri, Ce (mg/L)		q (mg/g)		t/q	
	Cr (VI)	Pb^{2+}	Cr (VI)	Pb^{2+}	Cr (VI)	Pb^{2+}
5	71	23	2,9	0,8	7,931	28,750
10	64	18	3,6	1,3	5,000	13,846
30	54	14	4,6	1,7	3,043	8,235
60	42	13	5,8	1,8	2,241	7,222
120	30	11	7,0	2,0	1,571	5,500
180	23	10	7,7	2,1	1,299	4,762
240	16	10	8,4	2,1	1,190	4,762
300	11	9	8,9	2,2	1,011	4,091
360	6	9	9,4	2,2	0,957	4,091
420	5	9	9,5	2,2	0,947	4,091
480	5	9	9,5	2,2	0,947	4,091



Şekil 7.21. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde ikinci mertebe kinetik model (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL).

Şekil 7.21 yardımıyla ve Eşitlik 3.10 kullanılarak hesaplanan sözde ikinci mertebe kinetik model parametreleri ve gözlenen adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 7.16 'da verilmiştir.

Çizelge 7.16. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için sözde ikinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel denge adsorpsiyon kapasiteleri

	$k_2 \cdot 10^{-3}$ (g/mg·dk)	Deneysel q_e (mg/g)	Hesaplanan q_e (mg/g)	R^2
Cr(VI)	2,820	9,5	10,101	0,993
Pb^{2+}	38,571	2,2	2,257	0,999

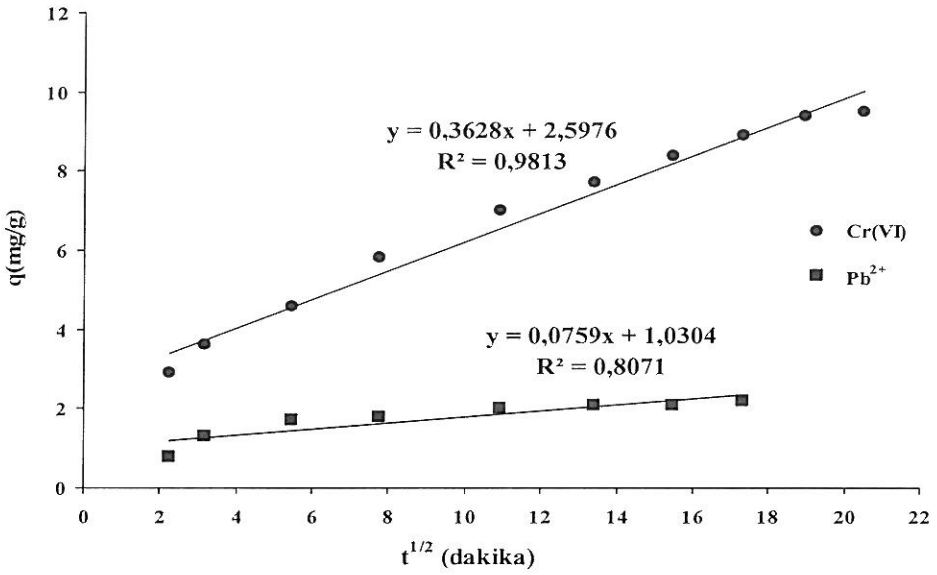
Kinetik verilerin sözde ikinci mertebe modeline uyduğu görülmüştür. R^2 değerleri 1 'e yakındır. Hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri birbirine yakındır (Bkz. Çizelge 7.16). Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir.

7.2.4.3 Weber Moris parçacık içi difüzyon kinetik modeli ile ilgili bulgular ve tartışılması

Kinetik çalışma sonuçları ve parçacık içi difüzyon modeli verileri Çizelge 7.17 'de, model grafiği Şekil 7.22 'de verilmiştir.

Çizelge 7.17. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için parçacık içi kinetik çalışma verileri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)

Temas süresi, t (dk)	Temas süresi, $t^{1/2}$ (dk)	q (mg/g)	
		Cr (VI)	Pb^{2+}
5	2,236068	2,9	0,8
10	3,162278	3,6	1,3
30	5,477226	4,6	1,7
60	7,745967	5,8	1,8
120	10,95445	7,0	2,0
180	13,41641	7,7	2,1
240	15,49193	8,4	2,1
300	17,32051	8,9	2,2
360	18,97367	9,4	2,2
420	20,4939	9,5	2,2
480	21,9089	9,5	2,2



Şekil 7.22. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için parçacık içi difüzyon kinetik modeli (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL).

Şekil 7.22 yardımıyla ve Eşitlik 3.11 kullanılarak hesaplanan parçacık içi difüzyon modeli hız sabitleri Çizelge 7.18 'de verilmiştir.

Çizelge 7.18. Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için parçacık içi difüzyon modeli hız sabitleri (pH: 5, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 300devir/dk, adsorban dozu: 5g/500mL)

	k_{id} (g/mg·dk)	R^2
Cr(VI)	0,362	0,981
Pb^{2+}	0,075	0,807

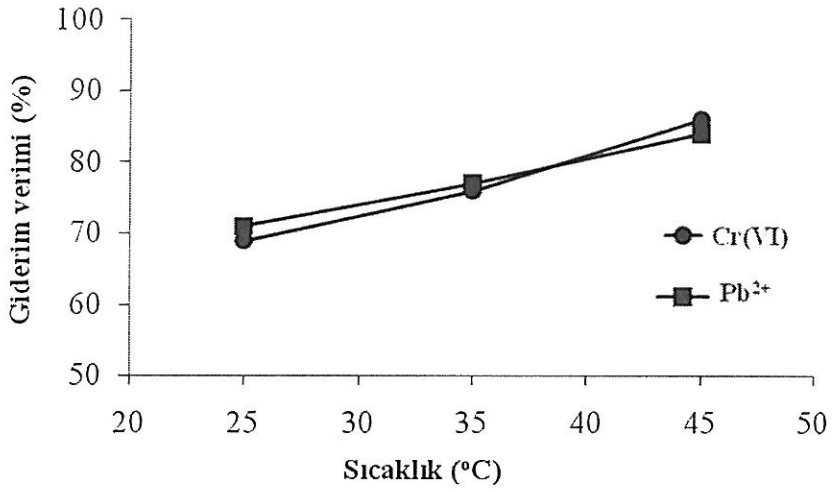
Doğrular orijinden geçmediğinden parçacık içi difüzyon tek başına hız sınırlayan basamak değildir. Film difüzyonu ve parçacık içi difüzyonun aynı anda kontrolü söz konusudur.

7.2.5 Sıcaklığın etkisi ile ilgili bulgular ve tartışılması

Cr(VI) ve Pb^{2+} 'nın kestane kabuğu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 7.19 ve 7.20 ile Şekil 7.23 ve 7.24 'te verilmiştir.

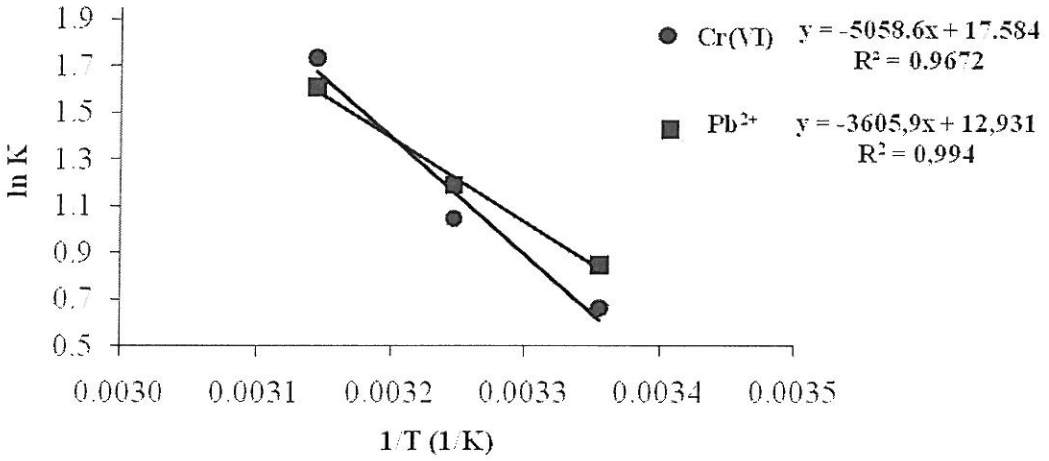
Çizelge 7.19. Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} için % adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (pH: 5, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 6st, adsorban dozu: 0,25g/25mL, Cr(VI) başlangıç derişimi: 100mg/L, Pb^{2+} başlangıç derişimi: 31mg/L)

T (°C)	C_e(mg/L)		K		Adsorpsiyon verimi (%)	
	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}	Cr(VI)	Pb^{2+}
25	34	9	1,94	2,33	69	71
35	26	7	2,85	3,29	76	77
45	15	5	5,67	5,00	86	84



Şekil 7.23. Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda sıcaklığın % giderim verimine etkisi (pH: 5, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 6st, adsorban dozu: 0,25g/25mL, Cr(VI) başlangıç derişimi: 100mg/L, Pb^{2+} başlangıç derişimi: 31mg/L).

Kestane kabuğu ile sulu çözeltiden Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimine sıcaklığın 20°C 'lik artışının giderim verimini yaklaşık %15 kadar artırdığı gözlenmiştir.



Şekil 7.24. Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda 1/T 'ye karşı ln K grafiği (pH: 5, karıştırma hızı: 140devir/dk, temas süresi: 6st, adsorban dozu: 0,25g/25mL, Cr(VI) başlangıç derişimi: 100mg/L, Pb^{2+} başlangıç derişimi: 31mg/L).

Çizelge 7.20. Kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

Adsorplanan metal	ΔG^o (kcal/mol)			ΔH^o (kcal/mol)	ΔS^o (kcal/molK)
	25°C	35°C	45°C		
Cr(VI)	-0,393	-0,640	-1,096	10,05	0,035
Pb^{2+}	-0,502	-0,728	-1,017	7,16	0,026

Standart serbest enerji değişiminin (ΔG^o) negatif olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Standart entalpinin (ΔH^o) pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini ve standart entropinin (ΔS^o) pozitif olması düzensizliğin arttığını göstermektedir.

ΔH^o'ın büyüklüğü 5,0-99,9 kcal/mol aralığında olduğundan kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir. ΔS^o pozitif ve küçük bir değer olduğundan adsorpsiyon süreci sırasında adsorbanın yapısında bozunmayı gösterebilir (Altundogan, et al., 2007).

7.2.6 Krom kaplama banyosu atık suyundan kestane kabuğu ile Cr(VI) giderimi üzerine yapılan deneysel çalışmalar ile ilgili bulgular ve tartışılması

Bir metal endüstrisi arıtım sisteminin girişinde bulunan krom kaplama banyolarına ait atık suların toplandığı tanktan alınan atık suyun tespit edilen başlangıç karakteristik değerleri Çizelge 7.21 'de verilmiştir.

Çizelge 7.21. Krom kaplama atık suyunun karakteristik değerleri

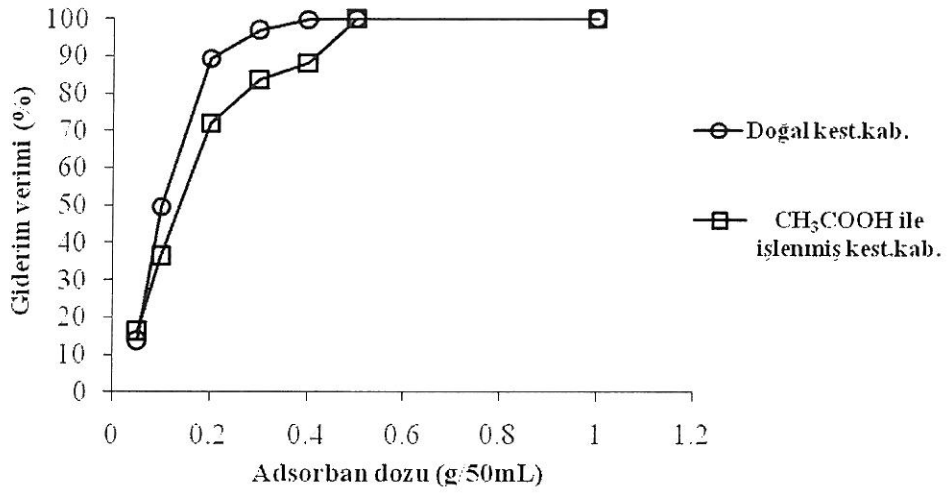
Karakteristikler	Ölçülen değer
pH (25°C'de)	7,98
KOİ, mg/L	2630
Cr(VI), mg/L	100

Atık suda UV spektrofotometre ile yapılan metal analiz işleminde bakır, kurşun, kadmiyum, çinko ve nikel iyonlarının olmadığı tespit edilmiştir.

Doğal halde ve 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabukları ile başlangıç derişimi 100 mg/L olan krom kaplama atık suyundan Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen % giderim verimleri ve çıkış derişimleri Çizelge 7.22 'de görülmektedir. Cr(VI) giderimine adsorban dozunun etkisi Şekil 7.25 'teki grafikte görülmektedir.

Çizelge 7.22. Krom toplama tankı atık suyundan Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen veriler (başlangıç Cr(VI) derişimi: 100mg/L, temas süresi: 5st, pH: 8, sıcaklık: 25°C)

Adsorban dozu (g/50mL)	Çıkış derişimleri (Ce, mg/L)		Giderim verimleri (%)	
	0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu	Doğal kestane kabuğu	0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu	Doğal kestane kabuğu
0,05	83,7	86,1	16	14
0,1	63,4	50,3	37	50
0,2	28,0	10,6	72	89
0,3	16,3	3,0	84	97
0,4	12,0	0,2	88	100
0,5	0,0	0,0	100	100
1,0	0,0	0,0	100	100



Şekil 7.25. Doğal ve 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabukları ile krom kaplama banyosu atık suyundan Cr(VI) adsorpsiyonuna dozun etkisi (Başlangıç Cr(VI) derişimi: 100mg/L, temas süresi: 5st, pH: 8, sıcaklık: 25°C).

Krom toplama tankından alınan atık sudan Cr(VI) adsorpsiyonu için 0,5g/50mL 'lik adsorban dozu uygulanması durumunda %100 giderim verimi elde edilmiştir.

Atık su numunesinin başlangıç pH 'ı 2 değerinde iken yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen çıkış sularının tümünde Cr(VI) tespit edilememiştir. Bu nedenle adsorban dozunun 0,1 ve 0,5g/50mL olduğu durumda elde edilen çıkış suyunda toplam krom miktarı tayini yapılarak 97 mg/L değeri bulunmuştur. Kestane kabuğunun pH 2 'de Cr(VI) 'yı Cr(III) 'e indirgediği ve Cr(III) 'ü adsorplamadığı belirlenmiştir.

Lignoselülozik atıklar kullanılarak Cr(III) adsorpsiyonu düşük pH (pH<5) değerlerinde ihmal edilebilir seviyelerdedir. Daha yüksek pH değerlerinde asidik fonksiyonel gruplar (çoğunlukla karbonil grupları) negatif yüklenirler ve Cr^{3+} iyonları bu gruplara elektrostatik çekimle bağlanırlar. Düşük pH değerlerinde fonksiyonel gruplar protonlanır ve metal tutunumları azalır (Miretzky and Fernandez Cirelli, 2010).

Giderim veriminin %100 ve adsorban dozunun 0,5g/50mL olduğu durumda elde edilen çıkış sularının KOİ değerleri ölçülmüştür. Doğal ve 0,2 N CH_3COOH asetik asitle işlem gören kestane kabukları ile yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda KOİ değerleri sırasıyla 4870 mg/L ve 2480 mg/L 'dir. Aynı adsorpsiyon süreci saf su kullanılarak yapıldığında bu değerler sırasıyla 2790 mg/L ve 1910 mg/L şeklinde tespit edilmiş olup, kestane kabuğunun KOİ değerini artırdığı belirlenmiştir. Ancak değerler arasındaki farklar göz önünde bulundurulduğunda ham atık suyun KOİ değerinin (2630 mg/L) düştüğü gözlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen çıkış sularının pH değerlerinde bir değişme olmadığı, dolayısıyla kestane kabuğunun pH değerini etkilemediği gözlenmiştir.

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Metal endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan kimyasal çöktürme yöntemiyle, krom derişimi çok yüksek olduğu için arıtım sisteminin (Bkz. Şekil 6.1) toplama tankına boşaltılmadan ayrı toplanan kirli krom kaplama banyo atık suyundan Cr(VI) giderimine çalışılmıştır. Sönmüş kireç kullanılarak yapılan bu çalışmada, atık su numunesi olarak kullanılan kirli krom kaplama banyo suyunun 115 bin mg/L gibi çok yüksek miktarda krom içermesi kireç dozunun yüksek olmasını gerektirmiştir. Dolayısıyla pH ayarı yapmak amacıyla kireç ilave edilirken çökelek oluşumu gözlenmiş ve atık suyun tamamı atık çamur halini almıştır.

Kullanılan krom kaplama banyo suyu 225-270 g/L kromik asit (CrO_3) içerecek şekilde hazırlanmakta ve 1100 litrelik banyo suyu içine 2,25-2,70 litre kadar sülfürik asit (H_2SO_4) ilave edilmektedir. Dolayısıyla pH değeri oldukça düşük olmaktadır. $Cr(OH)_3$ ise pH 9 civarında minimum çözünürlüğe sahip olduğundan (Bkz. Şekil 2.1) kirli krom kaplama banyo suyunun kimyasal çöktürme yöntemi ile arıtımının incelenebilmesi için, krom derişimi çok daha düşük olan (150-300 mg/L, pH:8) kirlenen krom kaplama durulama banyo suyuyla belli oranlarda karıştırılması önerilebilir.

Adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardan metal giderimi çalışmasında öncelikle kullanılacak adsorbanın belirlenmesi için granül aktif karbon, doğal zeolit, işlenmiş şeker pancarı küspesi ve kestane kabuğu ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür (Bkz. Çizelge 7.4 ve 7.5). Kestane kabuğunun uygun bir adsorban olduğu tespit edilerek sonraki çalışmalarda kestane kabuğu adsorban olarak kullanılmıştır.

Bundan sonra yapılan deneysel çalışmalarda doğal halde, asetik asitle işlem görmüş, NaOH ile işlem görmüş kestane kabukları ve aktif karbon adsorban türü olarak kullanılmıştır.

Kestane kabuğu kullanılarak sulu çözeltiden Cr(VI) % giderim verimine başlangıç derişiminin (x_1, 50-150 mg/L), temas süresinin (x_2, 2-6 st) ve pH 'ın (x_3, 2-5) etkisini; Pb^{2+} % giderim verimine ise adsorban dozunun (x_1, 0,5-1,0 g/50mL), karıştırma hızının (x_2, 50-200 devir/dk) ve pH 'ın (x_3, 2-5) etkisini incelemek üzere 2^3 tam faktöriyel tasarım uygulanmıştır.

İstatistiksel analizden adsorpsiyonla Cr(VI) % giderim verimini temas süresi ve başlangıç derişimindeki artış pozitif etkilerken, pH artışının negatif etkilediği belirlenmiştir. İstatistiksel hesaplamalar sonucunda elde edilen F değerlerine göre başlangıç derişimi en önemli parametre olarak tespit edilmiştir. Düşük pH değerinde kestane kabuğunun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar protonlanmış ve itme sonucunda katyonik türlerin yaklaşmasını engellemiş olabilir. pH 2-6 arasında çözeltideki Cr(VI) iyonları muhtemelen $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ türleri şeklindedir, daha düşük pH (pH<2) değerlerinde temel türler $Cr_4O_{13}^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$ şeklini alır. Bu anyonik türler kestane kabuğunun protonlaşan aktif yüzeylerinde adsorplanabilir (Miretzky and Fernandez Cirelli, 2010). Maksimum Cr(VI) giderimi her iki başlangıç Cr(VI) derişimi için temas süresi 6 saat ve pH 2 şartlarında elde edilmiştir. Namasivayam ve Sureshkumar (2008), Suksabye ve diğerleri (2006) hindistan cevizi kabuğu lifini kullanarak adsorpsiyonla Cr(VI) giderimi üzerine yaptıkları çalışmalarda, pH 2 değerinde maksimum giderim verimi elde etmişlerdir.

Düşük pH değerlerinde Cr(VI) adsorbandaki organik gruplarla tepkimeye girerek Cr(III) 'e indirgenmektedir. İndirgenme tepkimesi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$H_2CrO_4^- + \text{organik madde} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + H_2O + CO_2 \qquad (8.1)$$

Lignoselülozik tarımsal atıklar yüksek Cr(VI) indirgeme kapasitesine sahip fonksiyonel gruplar içerebilir (Namasivayam and Sureshkumar, 2008). pH 2 değerinde Cr(VI), $HCrO_4^-$ formundadır ve pozitif yüklü adsorban ile elektrostatik çekim meydana gelir. Yüksek pH değerlerinde oluşan Cr(VI) 'nın türlerine (CrO_4^{2-}) ve OH^- iyonlarına bağlı olarak adsorban yüzeyi negatif yüklendiği için Cr(VI) adsorpsiyonu azalmaktadır (Suksabye, et al., 2007).

İstatistiksel analizden adsorpsiyonla Pb^{2+} % giderim verimini adsorban dozunun negatif etkilediği, karıştırma hızının ve pH 'ın pozitif etkilediği belirlenmiştir. Adsorban dozunun giderim verimini etkileyen en önemli parametre olduğu görülmüştür. Maksimum Pb^{2+} giderimi adsorban dozu 1g/50mL, karıştırma hızı 200 devir/dk ve pH 5 şartlarında elde edilmiştir.

Adsorbanların yüzey karakteristikleri ve sulu çözeltideki metallerin iyonizasyon dereceleri pH değerine bağlıdır. pH değeri 6 'dan daha yüksek olduğunda çözeltide OH^- iyonu artışına bağlı olarak kurşun çökelmesi meydana gelecektir (Wu, et al., 2012). Bu nedenle başlangıç pH değeri 6'dan düşük olarak seçilmiştir. Adsorban dozunun negatif etkisinin, adsorban dozunun artışıyla doymamış adsorpsiyon yüzeylerinin artmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmüştür. Diğer bir nedeni ise parçacıkların kümeleşmesi sonucunda toplam yüzey alanının azalması ve yayınım yolunun artması olabilir (Shukla, et al., 2002).

Doğal halde, asetik asit ve sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabuğu ve aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde başlangıç derişiminin Cr(VI) ve Pb^{2+} % giderim verimine etkileri incelenmiştir. Sodyum hidroksitle işlem gören kestane kabuğunun Cr(VI) gideriminde %65 'in altında değerler elde edilirken, asetik asitle işlem gören kestane kabuğunun Cr(VI) gideriminde, başlangıç derişimlerinin tümünde %99 'un üzerinde verim elde edilmiştir. Pb^{2+} çözeltisinin başlangıç pH değerinin çok düşük (pH<2) olmasından dolayı yüksek başlangıç Pb^{2+} derişimlerinde ($\geq$100 mg/L) %65 ve altında giderim verimleri elde edilmiştir.

İzoterm çalışma verilerine (Bkz. Çizelge 7.10) göre;

- Doğal kestane kabuğu üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygundur.

- Asetik asitle işlem gören kestane kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun R^2 değeri daha büyük olduğu için Freundlich izotermine daha uygun olduğu söylenebilir. Pb^{2+} adsorpsiyonu her iki izoterme de uymaktadır.

- Sodyum hidroksit ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonu için R^2 değeri yüksek çıkmasına rağmen, b katsayısı negatif olduğundan Langmuir izotermine uygun değildir. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermine uygundur.

- Aktif karbon üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için her iki izoterm de uymaktadır.

Cr(VI) adsorpsiyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasite değeri 13,5 mg/g olup 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu kullanıldığında elde edilmiştir. Pb^{2+} için ise en yüksek adsorpsiyon kapasite değeri doğal kestane kabuğuyla elde edilmiş olup 7,67 mg/g 'dır (Bkz. Çizelge 7.10).

Adsorpsiyonun uygunluğunu gösteren ayırma faktörü (R_L) değer aralıklarına (Bkz. Çizelge 7.11) göre doğal ve işlem gören kestane kabukları üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için $0<R_L<1$ aralığında olduğundan dolayı adsorpsiyon kullanıma elverişlidir. NaOH ile işlem gören kestane kabuğu üzerine Pb^{2+} adsorpsiyonunda ise $R_L<0$ olduğu için adsorpsiyon uygun değildir. Singh ve diğerleri (2005) tarafından pirinç kepeği kullanılarak atık sudan Cr(VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada da R_L değerleri 0 ile 1 arasında tespit edilmiş olup, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun ve elverişli olduğu tespit edilmiştir.

Atık sudan Cr(VI) ve Pb^{2+} gideriminde kullanılan çeşitli lignoselülozik adsorbanların Langmuir ve Freundlich sabitleri sırasıyla Çizelge 8.1 ve 8.2 'de görülmektedir.

Çizelge 8.1. Çeşitli adsorbanlarla Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich sabitleri

Adsorban	Langmuir sabitleri			Freunlich sabitleri			Referans
	q_o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	
Ayçiçeği atığı (suda kaynatılan)	5,37	0,109	0,934	0,86	1,78	0,617	Jain et al, 2009
Ayçiçeği atığı (formaldehitle işlem gören)	4,81	0,071	0,808	0,562	2,0	1,0	
Testere tozu	15,823	0,009	-	0,877	2,29	-	Dakiky, et al., 2002
Badem kabuğu	10,616	0,005	-	0,141	1,46	-	
Kaktüs yaprakları	7,082	0,006	-	0,094	1,419	-	
Ceviz kabuğu	8,01	2,980	0,964	0,244	3,36	0,989	Pehlivan and Altun, 2008
Fındık kabuğu	8,28	4,423	0,976	0,386	2,83	0,992	
Badem kabuğu	3,40	0,046	0,972	0,153	2,86	0,984	
Kestane kabuğu	9,47	0,127	0,996	1,41	1,96	0,976	**Taşer, 2013**
Kestane kabuğu (CH_3COOH ile işlem gören)	13,5	5,69	0,728	12,2	2,7	0,870	
Kestane kabuğu (NaOH ile işlem gören)	2,35	0,08	0,966	0,97	6,2	0,637	

Çizelge 8.2. Çeşitli adsorbanlarla Pb^{2+} adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich sabitleri

Adsorban	Langmuir sabitleri			Freunlich sabitleri			Referans
	q_o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	
Badem kabuğu (NaOH ile işlem gören)	8,13	4,69	0,997	4,58	4,37	0,713	Mehrasbi, et al., 2009
Bakteriyel selüloz	24,59	0,0842	0,9765	5,170	3,3472	0,9598	Chen, et al., 2009
Palmiye lifleri	18,622	0,146	0,9567	4,876	1,437	0,9849	Al-Haidary, et al., 2011
Yaprak sapı	20,040	0,379	0,9625	7,654	1,295	0,9907	
Çitosan	34,98	0,0756	0,9575	9,08	3,74	0,9772	Wan Ngah and Fatinathan, 2010
Aktif karbon	21,88	3,51	0,9971	11,494	2,445	0,858	Goel et al., 2005
Kestane kabuğu	7,67	0,041	0,992	1,24	2,90	0,909	**Taşer, 2013**
Kestane kabuğu (CH_3COOH ile işlem gören)	4,23	0,09	0,998	1,43	4,84	0,980	
Kestane kabuğu (NaOH ile işlem gören)	3,24	-1,01	0,998	2,86	33,3	0,284	

Bu çalışmada elde edilen kestane kabuğunun adsorpsiyon kapasite değerleri Çizelge 8.1 ve 8.2 'deki çeşitli adsorbanların kapasiteleriyle karşılaştırıldığında kestane kabuğunun Cr(VI) ve Pb^{2+} için uygun bir adsorban olduğu görülmektedir.

Kestane kabuğu ile Cr(VI) ve Pb^{2+} giderimi için adsorpsiyon kinetiği çalışmasında Cr(VI) giderimi için 6 saat sonra, Pb^{2+} giderimi için 5 saat sonra dengeye ulaşılmıştır. Cr(VI) ve Pb^{2+} için dengeye ulaşıldıktan sonra %90 'ın üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir (Çizelge 7.12). Adsorpsiyon kinetik çalışmasında elde edilen veriler, Lagergren sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe ile parçacık içi difüzyon kinetik modellerine uygulanmıştır. Deneysel q_e değerleri hesaplanan q_e değerlerine (Bkz. Çizelge 7.14) yakın olmadığından veriler Lagergren sözde birinci mertebe modele uymamaktadır. Kinetik verilerin sözde ikinci mertebe modeline uyduğu görülmüştür. Hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri birbirine yakındır (Bkz. Çizelge 7.16). Doğrular orijinden geçmediğinden parçacık içi difüzyon tek başına hız sınırlayan basamak değildir. Film difüzyonu ve parçacık içi difüzyonun aynı anda kontrolü söz konusudur (Bkz. Şekil 7.22).

Atık sudan Cr(VI) ve Pb^{2+} gideriminde kullanılan çeşitli lignoselülozik adsorbanların sözde ikinci mertebe parametre değerleri sırasıyla Çizelge 8.3 ve 8.4 'te görülmektedir.

Çizelge 8.3. Çeşitli adsorbanlarla Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen ikinci mertebe parametre değerleri

Adsorban	**pH**	**T (°C)**	**k_2 (g/mg·dk)**	**Deneysel q_e (mg/g)**	**Hesaplanan q_e (mg/g)**	**R^2**	**Referans**
İşlenmiş hindistan cevizi lifi	2	32	0,003	65,21	67,57	0,998	Namasivayam and Sureshkumar, 2008
Parteniyum bitkisi	-	-	0,028	9,775	9,93	0,983	Venugopal and Mohanty, 2011
Kestane kabuğu	5	25	0,003	9,5	10,10	0,993	**Taşer, 2013**

Çizelge 8.4. Çeşitli adsorbanlarla Pb^{2+} adsorpsiyonunda elde edilen ikinci mertebe parametre değerleri

Adsorban	pH	T (°C)	k_2 (g/mg·dk)	Deneysel q_e (mg/g)	Hesaplanan q_e (mg/g)	R^2	Referans
Türkiye kaolini	5	20	0,0838	-	2,62	0,990	Sari, et al., 2007
Bakteriyel selüloz	4,5	25	0,0044	22,56	25,06	0,995	Chen, et al., 2009
Zeolit tüfü	5	20	0,252	9,48	9,49	-	Karatas, 2012
Kestane kabuğu	5	25	0,003	9,5	10,10	0,993	**Taşer, 2013**

Kestane kabuğu ile sulu çözeltiden Cr(VI) ve Pb^{2+} gideriminde sıcaklık arttıkça giderim verimlerinin de arttığı belirlenmiştir (Bkz. Şekil 7.23). Gibss standart serbest enerji değişiminin (ΔG^o) negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği, standart entalpinin (ΔH^o) pozitif olması nedeniyle adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği ve standart entropi (ΔS^o) pozitif olduğu için düzensizliğin arttığı belirlenmiştir (Bkz. Çizelge 7.20). ΔG^o değerlerinin sıcaklık artışına karşı azaldığı görülmüştür. Çeşitli lignoselülozik adsorbanlar üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametrelerin değerleri Çizelge 8.5 'te görülmektedir.

Çizelge 8.5. Çeşitli adsorbanlar üzerine Cr(VI) ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik parametre değerleri

Adsorban	Adsorplanan metal	ΔG^o (kcal/mol)			ΔH^o (kcal/mol)	ΔS^o (kcal/molK)	Referans
Pirinç kepeği	Cr(VI)	-1,430 (20°C)	-2,124 (30°C)	-3,171 (40°C)	26,245	-0,093	Singh et al., 2005
Paterniyum bitkisi	Cr(VI)	-1,6779 (20°C)	-1,6548 (30°C)	-1,6448 (40°C)	-1,8722	-0,6970	Venugopal and Mohanty, 2011
Çam ağacı testere tozu	Cr(VI)	-1,83 (40°C)	-	-	0,005	0,013	Uysal and Ar, 2007
Zeolit tüfü	Pb^{2+}	-1,638 (20°C)	-1,667 (40°C)	-1,741 (60°C)	-0,896·	0,026	Karatas, 2012
Kestane kabuğu	Cr(VI)	-0,393 (25°C)	-0,640 (35°C)	-1,096 (45°C)	10,05	0,035	**Taşer, 2013**
	Pb^{2+}	-0,502 (25°C)	-0,728 (35°C)	-1,017 (45°C)	7,16	0,026	

Bu çalışmada Cr(VI) ve Pb^{2+} için ΔH^{o} değeri 5,0-99,9 kcal/mol (Venegupal and Mohanty, 2011) aralığında tespit edildiği için ve aynı zamanda kinetik verilerin sözde ikinci mertebe modeline uygunluğu nedeniyle adsorpsiyonun kimyasal olduğu söylenebilir.

Uysal ve Ar (2007) tarafından testere talaşı kullanılarak endüstriyel atık sudan Cr(VI) gideriminde de standart entalpi ve standart entropi değişimi pozitif değerlerde elde edilmiştir. Karatas (2012) tarafından zeolif tüfü kullanılarak sudan Pb^{2+} gideriminde de ΔG^{o} negatif, ΔS^{o} pozitif olarak tespit edilmiştir.

Doğal kestane kabuğu ve 0,2 N CH_3COOH ile işlem gören kestane kabuğu kullanılarak bir metal endüstrisi atık su arıtım sisteminin krom toplama tankından alınan atık sudan Cr(VI) giderimine çalışılmıştır. Buna göre adsorban dozunun 0,5g/50mL değerinde %100 giderim verimi elde edilmiştir (Bkz. Çizelge 7.22).

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kestane kabuğunun atık sulardan metal gideriminde düşük maliyetli adsorban olarak kullanımının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Bundan sonra yapılacak olan çalışmalar için aşağıdaki öneriler verilmiştir:

- Kolonda adsorpsiyon deneyleri yapılıp kesikli deney sonuçlarıyla karşılaştırılabilir. Elde edilen veriler tasarımda kullanılabilir.

- Bu çalışmadaki sonuçlardan faydalanılarak sırasıyla kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanıp iki kademeli arıtım gerçekleştirilebilir.

- Metal kaplama atık suyunun arıtımı için farklı ucuz adsorbanlar denenebilir. Çeşitli işlemlerle adsorbanların üretimi araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Al-Haidary, A.M.A., Zanganah, F.H.H., Al-Azawi, S.R.F., Khalili, F.I., Al-Dujaili, A.H., 2011, A study on using date palm fibers and leaf base of palm as adsorbents for Pb(II) ions from its aqueous solution, Water, Air, and Soil Pollution 224, 73–82 p.

Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R, 1997, Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 69, 27-34 p.

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

Alyüz, B. ve Veli, S., 2005, Ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma, 3, 12 s.

Beyazıt, N. ve Peker, İ., 1998, Atık sularda ağır metal kirliliği ve giderim yöntemleri, 1. Atık Su Sempozyumu, Bildiri Kitabı (Editörler: Atlı, V., Belenli, İ.), Kayseri, 209-215 s.

Chakravarty, S., Bhattacharjee, S., Gupta, K.K., Singh, M., Chaturvedi, H.T., Maity, S., 2007, Adsorption of zinc from aqueous solution using chemically treated newspaper pulp, ScienceDirect, Bioresource Technology, 98, 3136-3141p.

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

Chen, S., Zou, Y., Yan, Z., Shen, W., Shi, S., Zhang, X., Wang,H., 2009, Carboxymethylated-bacterial cellulose for copper and lead ion removal, Journal Hazardous Materials, 161,1355–1359 p.

Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G., 2000, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, Elsevier, Water Research, 34, 2955-2962 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Crittenden, B. and Thomas W.J., 1998, Adsorption technology and design, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Butterworth-Heinemann, 24-27 p.

Çevik, T., 2008, Kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun izoterm ve kinetik analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 6 s.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low cost abundantly available adsorbents, Advanced Environmental Research, 6, 533–540 p.

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

Demirbas, A I., 2008, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials, 157, 220–229 p.

DMP Corporation, 1991, Instruction Manuel, Fort Mill, South Carolina.

Eren, E., 2008, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, Elsevier, Journal of Hazardous Materials, 159, 235-244 p.

Garg, U.M., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D., 2007, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass, Journal of Hazardous Materials, 140, 60–68 p.

Gode, F., Atalay, E.D., Pehlivan, E., 2008, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using modified red pine sawdust, Elsevier, Journal Hazardous Materials, 152, 1201-1207 p.

Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V.K., 2005, Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies, Journal of Hazardous Materials, B125, 211-220 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Gonzalez, M.H., Araujo, G.C.L., Pelizaro, C.B., Menezes, E.A., Lemos, S.G., de Sousa, G.B., Nogueira, A.R.A., 2008, Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater, Elsevier, Journal Hazardous Materials, 159, 252–256 p.

Hawley, E.,L., 2004, Treatment technologies for chromium(VI), Chromium handbook, L1608_C08fm, 273-307 p.

Ho, Y.S. and McKay, G., 1998, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Trans IChemE, 76, B, 332-340.

Ho, Y.S., 2004, Citiation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics, 59, 1, 171-177

http 1, 2012, www.lenntech.com/periodic/water/lead/lead-and-water.htm

http 2, 2011, www.yabantv.com/haber/2555-kestane-ihracat-rekoru-kiriyor.aspx

http 3, 2011, www.fao.org/docrep/x5326e/x5326e05.htm.

Hu, J., Lo, I.M.C., Chen, G., 2007, Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by δ-FeOOH-coated maghemite(γ-Fe2O3) nanoparticles, ScienceDirect, Seperation and Purification Technology 58, 76-82 p.

Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K., 2009, Chromium(VI) removal from aqueous systemusing helianthus annuus (sunflower) stem waste, Elsevier, Journal Hazardous Materials, 162, 365–372 p.

Karatas, M., 2012, Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: kinetics and thermodynamics, Journal of Hazardous Materials, 199-200, 383-389 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H.R., 2008, Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, Journal of Hazardous Materials 150, 322–327 p.

Khaodhiar, S. Azizian, M.F., Osathaphan, K., Nelson, P.O., 2000, Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, Background Electrolyte System, Kluwer Academic Publishers, Water, Air, and Soil Pollution 119, 105–120 p.

Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyüz, T., 2007, Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, Elsevier, ScienceDirect, Desalination 214, 1–10 p.

Kurniawan, T., A., Chan G., Lo, W., Babel S., 2006, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chemical Engineering journal, 118, 83-98 p.

Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S., 2006, Çinko ve bakırın sulu çözeltide aktif karbonla tekli adsorpsiyonu, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2, 21-30 s.

Lagergren, S., 1898, About the theory of so called adsorption of soluble substances, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, 4, 1–39.

Mehrasbi, M.R., Farahmandkia, Z., Taghibeigloo, B., Taromi, A., 2009, Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells, Water Air Soil Pollut., 199, 343–351 p.

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

Montgomery, D.C., Runger G.C., 2003, Applied Statistics and Probability for Engeneers, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., Arizona.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Moody, International Zertifiziertes QM-System, 2008, Silcarbon S835 ürün bilgileri.

Namasivayam, C. and Sureshkumar M.V., 2008. Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent. ScienceDirect Bioresource Technology, 99, 2218–2225 p.

Orhan, Y. and Kocaoba, S., 2007, Adsorption of toxic metals by natural and modified clinoptilolite, Ondokuz Mayis University, Department of Environmental Engineering, 781-790 .p

Oymak, İ., Sekman, E., Top, S., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G., 2008, Kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun izoterm ve kinetik analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 6 s.

Öztürk, N. and Kavak, D., 2004, Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design. Kluwer Academic Publishers, Adsorption, 10, 245–257 p.

Padmavathy, V., 2008, Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: kinetic, thermodynamic and desorption studies. ScienceDirect, Bioresource Technology, 99, 3100–3109.

Park, D., Lim, S.-L., Yun, Y.-S., Park, J.M., 2008, Development of a new Cr (VI)-biosorbent from Agricultural Biowaste, Elsevier, Bioresource Technology, 99, 8810–8818 p.

Pehlivan, E. and Altun, T., 2008, Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, Elsevier, Journal Hazardous Materials, 155, 378–384 p.

Popuri, S.R., Vijaya, Y., Boddu, V.M., Abburi, K., 2009, Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, Elsevier, Bioresource Technology, 100, 194-199 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Qiu, H., LV, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, Journal of Zhejiang University Science A, 10(5), 716-724 p.

Rota, Madencilik Tarım Hayvancılık Pazarlama ve Nakliyat Dış Ticaret Anonim Şirketi, 2008, Ürün bilgileri.

Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M., 2007, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, Elsevier, Journal of Hazardous Materials 149, 283–291 p.

Sarin, V. and Pant, K.K., 2006, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, Elsevier, Bioresource Technology, 97, 15–20 p.

Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H., 2005, Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran, Elsevier, Journal of Colloid Interface Science, 290, 61–68 p.

Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, Pergamon, Waste Management, 21, 105-110 p.

SKKY (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği), 2004, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Resmi Gazete Sayısı: 25687.

Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., Chayabutra, S., 2007, Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith, Journal Hazardous Materials. 141, 637–644 p.

Suzuki, M., 1990, Adsorption Engineering, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Kondansha Ltd. Tokyo and Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 8-9 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Uysal, M. and Ar, I., 2007, Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: Determination of optimum conditions, Elsevier, ScienceDirect, Journal of Hazardous Materials 149, 482–491 p.

Vazquez, G., Fernandez-Bea, R., Freire, M. S., Gonzalez-Alvarez, J., Antorrena, G., 2007, Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for the adsorption of cadmium (II) onto castanea sativa shell, Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen.

Vazquez, G., Gonzalez-Alvarez, J., Freire, M. S., Calvo, M., Antorrena, G., 2009, Determination of the optimal conditions for the adsorption of cadmium ions and phenol on chestnut (castanea sativa) shell, Global NEST Journal, 2, 196-204 p.

Venugopal, V. and Mohanty, K., 2011, Biosorptive uptake of Cr(VI) from aqueous solutions by parthenium hysterophorus weed: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, Elsevier, Chemical Engineering Journal, 174, 151-158 p.

Wan Ngah, W.S. and Fatinathan, S., 2010, Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies, ScienceDirect, Journal of Environmental Sciences, 22(3), 338-346p.

Weber, W.J., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Viley-Intercience, 640 p.

Wesley, W. and Eckenfelder, Jr., 2000, Industrial Water Pollution Control, Mc Graw-Hill International Editions, Third Edition.

Wu, Z., Cheng, Z., Ma, W., 2012, Adsorption of Pb(II) from glucose solution on thiol-functionalized cellulosic biomass, Elsevier, Bioresource Technology, 104, 807-809 p.

Yao, Y.Z., Qi, J.H., Wang, L.H., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, Journal of Hazardous Materials, 174, 137-143 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Yin, C.Y., Aroua, M.K., Daud, W.M.A.W., 2008, Enhanced adsorption of metal ions onto polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon: equilibrium studies, Water Air Soil Pollut 192, Springer Science-Business Media, 337-348 p.

ÖZGEÇMİŞ

Raziye TAŞER, 1972 Kütahya doğumludur. Kütahya Lisesini bitirdikten sonra Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1995 yılında mezun olmuştur. 1998 yılında laboratuvar mühendisi olarak çalışmaya başladığı 1'inci Hava İkmal Bakım Merkezi Komutanlığı'nda görevine devam etmektedir. 2005 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı ve Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı'nda, "Metal Sanayinde Atık Su Arıtımı ve Ağır Metal Giderimi" başlıklı yüksek lisans tez çalışması tamamlamıştır. 2006 yılında yine aynı bölümde doktora programına başlamıştır.