



**KAYISI VE ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ İLE BADEM KABUĞU
KARIŞIMINDAN HAZIRLANMIŞ OLAN AKTİF KARBON
İLE SULU ORTAMLARDAN ANYONİK VE KATYONİK
YAPILI KİRLETİCİLERİN GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şeyma YÜKSEL**

**Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Proses ve Reaktör Tasarımı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ramazan ORHAN
Temmuz-2017**

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAYISI VE ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ İLE BADEM KABUĞU KARIŞIMINDAN
HAZIRLANMIŞ OLAN AKTİF KARBON İLE SULU ORTAMLARDAN
ANYONİK VE KATYONİK YAPILI KİRLETİCİLERİN GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma YÜKSEL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28.07.2017

Tezin Savunulduğu Tarih: 08.08.2017

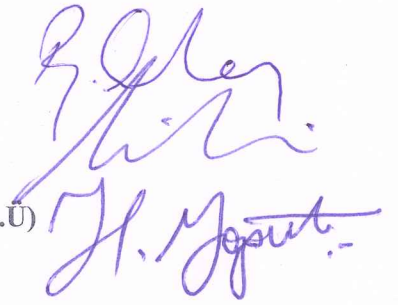
Tez Danışmanı :

Yrd. Doç. Dr. Ramazan ORHAN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Filiz KAR (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Hakan YOĞURTÇU (M.Ü)



Temmuz-2017

ÖNSÖZ

Hem tez konumun seçilmesinde hem de çalışmalarım sırasında bana bilgi ve deneyimleriyle her alanda yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan ORHAN'a saygılarımı sunar teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerini hoşgörüyle sunup yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet Erdem'e saygılarımı sunar teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana her daim güler yüzüyle yardım eden motive eden Arş. Gör. Şeyda TAŞAR'a, tez sürecimde manevi olarak sabırla yanımda olan sürekli güç veren çok kıymetli arkadaşlarım Özlem AKÇAKAL'a, Meriç YILMAZ'a Nebihe ŞEDELE'ye ve Gizem ÖZER'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde ki en büyük güç olan yegane varlığım maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Şeyma YÜKSEL

Elazığ-2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON	3
2.1. Aktif Karbon Tarihçesi	3
2.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri	4
2.2.1. Fiziksel Özellikler	5
2.2.1.1. Molekül ve Kristal Yapısı	5
2.2.1.2. Yüzey Alanı	6
2.2.1.3. Gözenek Büyüklüğü	7
2.2.2. Kimyasal Özellikler	9
2.3. Aktif Karbon Üretimi	10
2.3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	11
2.3.2. Karbonizasyon	12
2.3.3. Aktivasyon	12
2.3.3.1. Fiziksel Aktivasyon	13
2.3.3.2. Kimyasal Aktivasyon	16
3. ADSORPSİYON	19
3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	19
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	19
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	19
3.1.3. İyonik Adsorpsiyon	20
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
3.2.1. Adsorbent	20
3.2.2. Sıcaklık	20
3.2.3. pH	20

3.2.4. Adsorbat	21
3.2.5. Yüzey Alanı.....	21
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	21
3.3.1. Langmuir İzotermi	21
3.3.2. Freundlich İzotermi.....	22
3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	23
4. SABİT YATAKLI KOLONLARDA ADSORPSİYON VE EŞİTLİKLERİ	25
4.1. Breakthrough Eğrileri	25
4.2. Sabit Yatak Modelleri	27
4.2.1. Adams-Bohart Modeli.....	27
4.2.2. Thomas Modeli	28
4.2.3. Yoon-Nelson Modeli.....	28
4.2.4. Clark Modeli	29
5. AĞIR METALLER	30
5.1. Krom	31
5.1.1. Kromun Kimyası	31
5.1.2. Kromun Çevreye ve Canlılara Etkileri.....	33
5.1.3. Kromun Kullanım Alanları	34
5.1.4. Krom Kirliliği.....	35
5.1.5. Krom Giderim Yöntemleri	36
5.2. Nikel	37
5.2.1. Nikel ve Özellikleri	37
5.2.2. Kullanım Alanları.....	38
5.2.3. Nikelin Çevreye ve Canlılara Etkisi.....	38
5.2.4. Nikel Giderimi.....	39
6. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMASI	40
7. MATERYAL VE METOT	48
7.1. Kullanılan Adsorbent	48
7.2 Kullanılan Adsorbentin Karakterizasyonu	48
7.3. Çözeltilerin Hazırlanması	50
7.3.1. Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması	50
7.3.2. Ni(II) Çözeltisinin Hazırlanması	50
7.4. Sabit Yataklı Kolon Sistemi	50

7.5. Kolon Verilerinin Analizi	50
7.6 Aktif Karbonun Rejenerasyonu	52
7.7. Çözeltilerin Analizi	53
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
8.1. Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR) analizi	54
8.2. Ni(II) Adsorpsiyonu	54
8.3. Cr(VI) Adsorpsiyonu	55
8.3.1. Çözelti pH'nın Etkisi	55
8.3.2. Breakthrough Eğrisi Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi.....	57
8.3.3. Breakthrough Eğrisi Üzerine Akış Hızının Etkisi.....	59
8.3.4 Breakthrough Eğrisi Üzerine Yatak Yüksekliğinin Etkisi	60
8.3.5 Breakthrough Eğrisi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	61
8.4. Sabit Yataklı Kolonda Model Çalışmaları	62
8.4.1. Adams-Bohart Modelinin Uygulanması	63
8.4.2. Thomas Modelinin Uygulanması	63
8.4.3. Yoon-Nelson Modelinin Uygulanması	65
9. SONUÇLAR.....	66
KAYNAKLAR.....	69
EKLER	76
ÖZGEÇMİŞ	77

ÖZET

Farklı türdeki endüstrilerin sebep olduğu atık suların kullanımı ve depolanması sırasında meydana gelen sızıntı sonucu yeraltı sularında, ağır metal kirliliğine rastlanmaktadır. Nikel ve krom bu kirlenmiş yeraltı sularında bulunan yaygın ağır metallerdendir. Bu iki ağır metalde hem toksik hem de kanserojendir. Bu nedenle gerek nikel ve gerekse krom gibi ağır metal içeren atık suların çevreye verilmeden önce uygun tekniklerle arıtılması ve metal konsantrasyonunun müsaade edilebilir limite düşürülmesi gerekmektedir.

Başlıca ağır metal giderme yöntemleri olarak kimyasal çöktürme, iyon değişirme, ters osmoz, membran filtrasyonu, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyonu sayabilir. Bu teknolojiler arasında, adsorpsiyon prosesi yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kolay kullanımı, düşük işletme maliyeti ve çevre dostu doğa özellikleri nedeniyle ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için en etkili ve yaygın kullanılan yöntem olarak kabul edilmektedir. Sabit yataklı kolonların adsorpsiyon performansı ise kolon deneylerinden elde edilen breakthrough eğrileri kavramı ile açıklanmaktadır. Bu eğrinin şekli ve kırılma noktasının görünme zamanı adsorpsiyon kolonunun işleyişini ve dinamik cevabını belirlemek için önemli özelliklerdir.

Bu deneysel çalışmada kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu karışımından daha önceden hazırlanmış aktif karbon kullanılarak sabit yataklı kolonda sulu çözeltilerden Ni(II) ve Cr(VI) 'nın adsorpsiyon verimi üzerine akış hızı, pH, başlangıç metal konsantrasyonu, adsorbent yatak yüksekliği ve sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin etkisi deneysel olarak çalışılmıştır. Breakthrough eğrilerini tahmin etmek ve kolonun kinetik parametrelerini belirlemek için Adams-Bohart, Thomas ve Yoon –Nelson gibi üç farklı kinetik model kullanılmıştır.

Kolon deneylerinin 1. aşamasında Ni(II) metalinin giderimi incelendi. Yapılan iki deney sonucunda Ni(II) giderimi için kullanılan aktif karbonun, adsorpsiyon kapasitesinin düşük çıktığı görülmüştür. Bu nedenle diğer parametreler incelenmemiştir. 2. aşamasında ise Cr(VI) giderimi için deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi yatak yüksekliği ve

başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu artmasıyla artmış, ancak akış hızı, pH ve çalışma sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Cr(VI) 'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasitesinin çözelti pH'ına kuvvetli bağlı olduğu görülmüştür. Adams-Bohart modelinin breakthrough eğrilerinin sadece başlangıç bölgesi için ($C_t/C_0 < 0.5$ değeri) uygun olduğu, breakthrough eğrilerinin tamamı için ise Thomas modelinin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar üçlü karışımdan hazırlanmış olan aktif karbonun, sulu çözeltilerden pozitif yüklü katyonik Ni(II) iyonunu adsorplamadığı fakat anyonik yapıdaki Cr(VI) iyonlarının gideriminde etkili ve çevre dostu bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ni(II) ve Cr(VI), Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Sabit Yataklı Kolon

SUMMARY

Removal of Anionic and Cationic Pollutants from Aqueous Solutions by Using Activated Carbon Prepared from Apricot, Peach Stones and Almond Shell Mixture

During the storage and use of wastewaters caused by different types of industries, result of leakage occurring groundwater is encountered heavy metal pollution. Nickel and chromium are common heavy metals found in these contaminated ground waters. Both of these heavy metals are both toxic and carcinogenic. Therefore, the wastewaters containing heavy metals such as Cr(VI), Ni(II) requires effective treatment by suitable techniques before discharging into aquatic environments and their concentrations must be reduced below the permissible limit.

Various treatment technologies such as ion exchange, reverse osmosis, chemical precipitation, membrane filtration, solvent extraction and adsorption have been developed for the removal of heavy metal from water/waste waters. Compared with other methods, adsorption is accepted as the most effective and widely used method for the removal of heavy metal ions due to its high adsorption capacity, easy use, low operating cost and environmentally friendly nature features. The adsorption performance of the fixed bed columns is described through the concept of the breakthrough curve obtained from column experiments. The shape of the breakthrough curve and the time of appearance of the breakpoint are very important characteristics for determining the operation and dynamic response of an adsorption column.

In this work, an activated carbon prepared previously from a mixture of apricot and peach stone shells and almond shell was used for the removal of Ni(II) and Cr(VI) from aqueous solutions in a fixed-bed column. The influence of several operating parameters, such as flow rate, pH value, initial metal concentration, adsorbent bed height and temperature on the fixed-bed adsorption process were investigated and three different kinetic models such as the Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson were used to determine the kinetic parameters and to analyze the breakthrough curves in the adsorption process.

The removal of Ni(II) metal was studied in the first step of the column experiments. Two experimental results showed that the adsorption capacity of active carbon used for Ni(II) removal was low. Therefore, other parameters have not been studied. In the second step, experiments were carried out for the removal of Cr(VI). The adsorption capacity was increased with an increase of the bed height and influent Cr(VI) concentration, but decreased with the increasing the flow rate, pH and operating temperature. The adsorption capacity of Cr(VI) onto AC was also strongly dependent on the solution pH. The results obtained indicate that Thomas model is more suitable dynamic model to full description of breakthrough while the Adams–Bohart model is only advantageous for the initial region of breakthrough curves (i.e., when $C_t/C_0 < 0.5$).

The results show that the active carbon prepared from the triple mixture can not be adsorb positively charged cationic Ni(II) ions from aqueous solutions but can be used as an effective and environmentally friendly adsorbent for the removal of Cr(VI) ions in anionic form.

Key Words: Ni(II) and Cr(VI), Adsorption; Activated Carbon, Fixed-Bed Column

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Grafit kristallerinin yapısı	5
Şekil 2.2. Grafit ve aktif karbonun yapısı	6
Şekil 2.3. Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı	8
Şekil 2.4. Aktif karbonun por yapısı.	9
Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	13
Şekil 2.6. Kimyasal aktivasyon akım şeması	17
Şekil 4.1. Sabit yatak kolonunda kütle transfer bölgesi, breakthrough eğrisi ve konsantrasyon konum profilleri	26
Şekil 5.1. Kromun Eh-pH diyagramı	31
Şekil 5.2. Cr(VI)'nın tür dağılım grafiği	32
Şekil 5.3. Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları. .	33
Şekil 5.4. Kromun çeşitli endüstrilerde kullanım alanları.....	34
Şekil 7.1. Aktif karbonun (a) Cr(VI) adsorpsiyonundan önce FT-IR spektrumu (b) Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra FT-IR spektrumu	49
Şekil 7.2. Aktif karbonun (a) Cr(VI) adsorpsiyonundan önce SEM görüntüsü (b) Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM görüntüsü.....	49
Şekil 7.3. Sabit yataklı kolon sistemi	51
Şekil 8.1. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Ni(II)'nin adsorpsiyonu.	55
Şekil 8.2. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine pH'ın etkisi.....	56
Şekil 8.3. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	58
Şekil 8.4. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine akış hızının etkisi.	59
Şekil 8.5. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine yatak yüksekliğinin etkisi.	61
Şekil 8.6. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine sıcaklığın etkisi..	60

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı	7
Tablo 2.2. Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler	16
Tablo 5.1. Su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterlerinde krom için kabul edilen değerler	35
Tablo 5.2. Bazı endüstri alanlarına ait atık sularının krom için ortalama deşarj standartları	36
Tablo 7.1. Deneylerde kullanılan aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	48
Tablo 8.1. Farklı deneysel çalışma şartları altında elde edilen sonuçlar.	57
Tablo 8.2. Farklı deneysel şartlarda Adams-Bohart modeli parametreleri	64
Tablo 8.3. Farklı deneysel şartlarda Thomas modeli parametreleri.....	64
Tablo 8.4. Farklı deneysel şartlarda Yoon–Nelson modeli parametreleri	64

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve endüstriyel faaliyetler sonucu civa, kurşun, kadmiyum, bakır, krom, nikel vs. gibi ağır metal iyonları su kirliliğine neden olmakta ve dünyadaki temiz su kaynakları giderek tükenmektedir. Yakın gelecekte de en önemli sorunun su olacağı bir gerçektir. Bu nedenle, suyun ekonomik kullanılması ve kirli suların arıtılarak geri kazanılması konularında yürütülen bilimsel çalışmalar son derece önem arz etmektedir.

Demir çelik endüstrisi, metal kaplama, boya, pigment, akü, deri tabaklama, fotoğrafçılık ve tekstil gibi birçok endüstride kullanılan ağır metaller su kirliliğinin başlıca kaynaklarından. Bu endüstrilerin sebep olduğu atık suların, kullanımı ve depolanması sırasında meydana gelen sızıntı sonucu yeraltı sularında ağır metal kirliliğine rastlanabilmektedir. Nikel ve krom, kirlenmiş yeraltı sularında bulunan yaygın ağır metallerdendir (Saha ve Orvig, 2010).

Krom, sularda Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki farklı oksidasyon basamağında bulunur. Çoğunlukla kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) iyonları biçiminde olan Cr(VI), Cr(III)'den daha toksik ve kanserojendir. Dünya Sağlık Örgütü ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından içme suyunda ve endüstriyel atık sularında Cr(VI) konsantrasyonu sırasıyla 0.05 ve 0.20 mg/L olarak belirlenmiştir (Miretzky ve Cirelli, 2010). Ni(II) iyonları ise daha çok Ni^0 veya Ni^{2+} şeklinde bulunurlar ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme suyunda izin verilen limiti ise 0.01 mg/L'dir. İnsanlara ise daha çok sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak, deri gibi dokularda birikerek akciğer kanseri, burun ve kemik ile ilgili hastalıklara neden olurlar. Bu nedenle gerek nikel ve gerekse krom gibi ağır metal içeren atık suların çevreye verilmeden önce uygun tekniklerle arıtılması ve konsantrasyonunun müsaade edilebilir limitin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Başlıca ağır metal giderme yöntemleri olarak kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ters osmoz, membran filtrasyon, ultrafiltrasyon, oksidasyon/indirgeme, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyonu sayabilir. Bu geleneksel teknolojiler arasında, adsorpsiyon prosesi, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kolay kullanımı, düşük işletme maliyeti ve çevre dostu doğa özellikleri nedeniyle ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için en etkili ve yaygın yöntem olarak kabul edilmektedir (Ramnani ve Sabharwal, 2006).

Kesikli deneysel sistemlerinde elde edilen sonuçlar, adsorbentin metali adsorplama kapasitesi ve sistemin etkinliği hakkında faydalı bilgiler verir. Ancak, kesikli deneylerde dengeye ulaşmak için gerekli zaman kısa olduğundan elde edilen sonuçları, uzun sürede dengeye ulaşan kolon sistemleri gibi birçok arıtım sistemlerinde kullanmak zordur. Bu nedenle atık su ve adsorbentin özelliklerine bağlı olarak pratik endüstriyel atık su arıtım proseslerinde genellikle sabit yataklı kolonlardaki adsorpsiyon tercih edilir. Kolon sistemleri sürekli akış nedeni ile adsorbentin rejenere edilmesine müsaittir ve uygun bir çözücü kullanılarak adsorbent rejenere edilebilir ve birden fazla kullanımı sağlanabilir (Kratochvil ve Volesky, 1998). Diğer taraftan laboratuvar ölçekli sabit yataklı kolonlardan elde edilen deneysel veriler endüstriyel uygulamalar içinde fayda sağlamaktadır (Baral vd., 2009; Calero vd., 2009). Sabit yataklı kolonların adsorpsiyon performansı için kolon deneylerinden elde edilen breakthrough eğrileri kavramı ile açıklanmaktadır. Bu eğrinin şekli ve kırılma noktasının görünme zamanı adsorpsiyon kolonunun işleyişini ve dinamik cevabını belirlemek için önemli özelliklerdir (Setshedi vd., 2014).

Atık sulardan ağır metallerin giderilmesi için en yaygın kullanılan adsorbent, aktif karbon olmasına rağmen ticari aktif karbonların fiyatının yüksek olması ve adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olması adsorpsiyon işlemlerinde kullanımını kısıtlamaktadır. Ticari aktif karbon üretiminde genellikle odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi üç ana kaynak kullanılmaktadır. Ancak lignoselülozik esaslı tarımsal atıklar, meyve kabukları, çeşitli organik atıklar ve petrol türevi polimerik malzemeler kullanarak aktif karbon üretmekte mümkündür. Üretilen aktif karbonun ekonomik olması için kolaylıkla elde edilebilen ve bolca bulunan bir hammadde olması ayrıca veriminin yüksek olması, hammaddesinin inorganik madde içeriğinin düşük olması, ucuz olması gibi bir takım özelliklere sahip olması gerekir.

Bu çalışmada amaç, üçlü bir karışımdan (kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu) daha önceden hazırlanmış aktif karbon kullanılarak sabit yataklı bir kolonda sulu çözeltilerden Ni(II) ve Cr(VI) 'nın adsorpsiyon verimini incelemektir. Ni(II) metalinin ve Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerden giderimi üzerine akış hızı, pH, başlangıç metal konsantrasyonu, adsorbent yatak yüksekliği ve sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin etkisi deneysel olarak belirlendi. Breakthrough eğrilerini tahmin etmek için elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart, Thomas ve Yoon –Nelson gibi üç farklı kinetik model uygulandı.

2. AKTİF KARBON

Aktif karbon, birçok karbon içerikli ham maddeden elde edilebilen kesin bir yapısal formülü olmayan ve gözenekli karbonsu malzemeler ailesini tanımlamada kullanılan genel bir ifadedir (Hassler vd., 1974). Aktif karbonlar, insan sağlığını tehdit etmeyen kullanışlı ürünlerdir. Yüksek gözenek yapısı ve iç yüzey alanına sahip olan aktif karbonlar çözeltideki molekül ve iyonlarının gözenekleri yoluyla iç yüzeylerine doğru çekebilmelerinden dolayı, adsorban olarak adlandırılmaktadırlar (Döşemen, 2009). Aktif karbonların gözenek hacimleri genellikle 0.2 mL/g'dan daha büyük ve BET yöntemine göre tespit edilen iç yüzey alanı ise 400 m²/g'dan daha yüksektir. Aktif karbonların gözenek çapları 3 Å ile birkaç 1000 Å arasında değişebilmektedir (Mc Dougall vd., 1991).

Aktif karbonu birçok adsorbentten ayıran özellikleri;

- Ayırma ve saflaştırma gibi bazı endüstriyel işlemler öncesinde nem giderme işlemine ihtiyaç duymaması,
- Mevcut geniş ve girilebilir iç yüzey alanından dolayı eser miktarda polaritesi olan molekülleri adsorplama özelliği olması,
- Adsorpsiyon temelini Vander Wals bağları olması ve buna bağlı olarak yenilenme için gereksinim duyduğu enerjinin diğer adsorbentlerle kıyaslandığı zaman daha düşük olması şeklinde sıralanabilir (Yang, 2003).

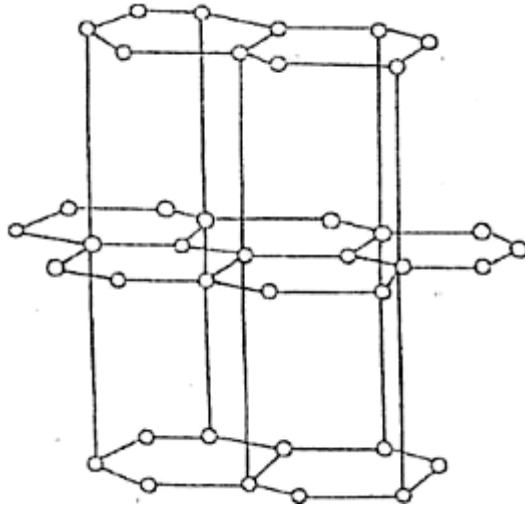
2.1. Aktif Karbon Tarihçesi

Aktif karbonun belirlenebilen en eski kullanımı M.Ö. 375 yıllarına aittir. Mısırlılar ve Sümerlilerin bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde ağaç kömürünü kullandıkları tespit edilmiştir. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgiler de mevcuttur. Bu kullanım bilgileri M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, ilerleyen zamanlarda ise Hipokrates ve Pliny kayıtlarında mevcuttur. Hipokrates ve Pliny de rastlanan bilgilere göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar birçok alanda tedavi amaçlı olarak kullanıldığı öne çıkmaktadır. Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk kez 1811 yılında İngiltere'de eser miktarda karbon içeren kemik külüyle şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi prosesinde kullanıldığı düşünülmektedir. Kemik külünü, kalsiyum

fosfat ve çok az miktarda karbon oluşturur bu sebepten dolayı gerçek anlamda bir karbon sayılamaz. Bitkisel maddelerden renk gidermek için kullanılan odun kömürü 1856-1863 yıllarında İngiliz patenti almıştır. 1900'lü yıllarda ise aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki sürecin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patentiyle 1900'lü yıllarda ağaç esaslı hammaddeden, 1911 yılında da turba esaslı hammadde kullanılmasıyla Avrupa'da üretilmiştir. 1. Dünya Savaşı boyunca gerçekleşen olaylar aktif karbonun gelişimine ışık tutmuştur. Savaş sırasında koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak için hindistan cevizi kabuğundan granül aktif karbonlar elde edilmiştir. Daha sonra ki yıllarda aktif karbon içme suyunun saflaştırılması ve şeker pancarının rafine edilmesinde ticari anlamda geniş bir alanda kullanılmıştır. 2. Dünya Savaşını takiben hindistan cevizi ticaretinin zorlaşması, yerel hammadde arayışlarına başlanmasına sebep olmuştur. Bu nedenle 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimi yoğunlaşmıştır. Takip eden yıllarda doğan ihtiyaçlara göre uygun hammaddeler seçilerek aktif karbonun üretimi ilerlemiştir.

2.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbonların üretim süreçlerinin bir sonucu ve hammadde türlerinin özelliklerine bağlı olarak gözenekli yapılara sahip olurlar. Üretim sonrası uygulanan çeşitli işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlanabilmesi için, geniş özellikli yüzey alanı ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması önemlidir. Kullanılacak uygulamalara göre toz, granül, pellet veya lif formunda aktif karbonlar üretilmektedir. Granüllerin öğütülmesiyle toz haldeki aktif karbon elde edilebilmektedir. Granül haldeki başlangıç maddelerinden ayrıca toz haldeki aktif karbonların bir bağlayıcı vasıtası ile granül hale getirilmesinden granül aktif karbon elde edilebilir. Başlangıç maddesi uygun bir bağlayıcı ile pellet haline getirilip ve aktive edilerek pellet haldeki aktif karbon elde edilebilmektedir. Poliakrilik ve fenolik reçineler gibi sentetik fiberlerin inert gaz atmosferinde ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilip aktive edilmesiyle üretilen aktif karbonlara ise lif formundaki aktif karbonlar örnek verilebilir (Gündüzoğlu, 2008).



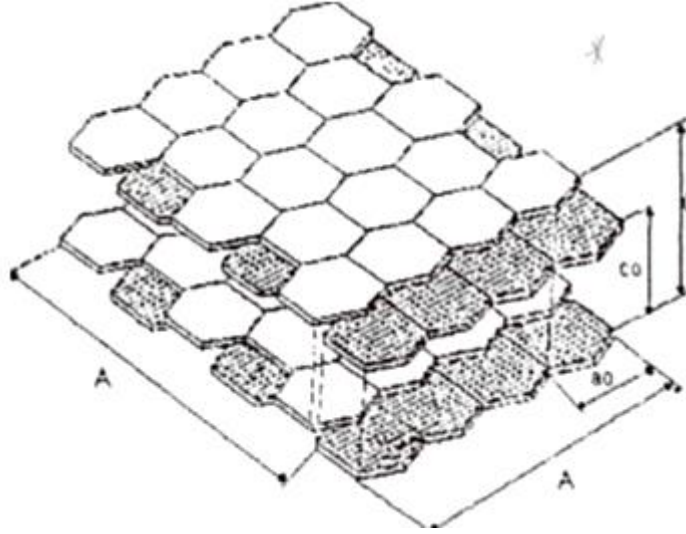
Şekil 2.1. Grafit kristallerinin yapısı

2.2.1. Fiziksel Özellikler

2.2.1.1. Molekül ve Kristal Yapısı

Aktif karbonun yüzey kimyasını anlamak önemlidir çünkü molekül ve kristal yapısını anlamak için gereklidir. Şekil 2.1’de görülen grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.

Karbon-karbon bağları arasındaki mesafe 1.415 Å ’dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmaktadır. Diğer bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Grafit için baskın yapı olan bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlar. Aktif karbonun yapısı grafitten farklılıklar göstermektedir. Karbonizasyon işlemi boyunca, birçok aromatik çekirdek oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan araştırmalar bahsedilen bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. İncelemeler düzlemlerin yarıçapını 150 Å olduğunu göstermiştir. Mikrokristaller arasındaki mesafe $20\text{-}50 \text{ Å}$ ’dır. Hazırlama sırasında uygulanan metottan ve safsızlıkların olması nedeniyle mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşabildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 2.2. Grafit ve aktif karbonun yapısı

Grafitte göre daha düzensiz bir yapıya sahip olan aktif karbonların aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerinde bulunan karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır bu yapı Şekil 2.2 de görülmektedir. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları bazı molekül kırılmalarına uğramış biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bu sebepten dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilmektedir. Aktif karbonlarda ki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar sebebi ile düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı oluşmaktadır. Aktif karbonun kristal yapısı özetlenirse genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında konumlandırılmış oksijen içeren organik fonksiyonel guruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır (Cheremisinoff vd., 1978).

2.2.1.2. Yüzey Alanı

Yüzey alanı aktif karbonun en önemli fiziksel özelliklerinden biridir. Yüzey alanı BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemiyle tespit edilip m^2/g olarak ifade edilmektedir. Bu yöntemde yüzey alanı N_2 veya He gazı kullanılarak ölçülmektedir. Gazların katı yüzeyinde tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonunu temel alarak katının yüzey özellikleri hakkında bilgi veren yöntem BET yöntemi denir. Bağıl basınçları farklı olan gazlar katı yüzeyine gönderilir ve gönderilen gazın adsorplanarak dengeye ulaşması beklenir. Denge

hali sağlanmasının ardından adsorplanan gaz miktarı belirlenip katının aktif yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi gibi özellikleri hakkında bilgi edinilir.

Adsorpsiyon merkezlerinin sayısının büyüklüğü yüzey alanının ne kadar büyük olduğuyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Tipik ticari aktif karbonlar 500–2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Özel amaçlı aktif karbonlar ise 3500–5000 m²/g yüzey alanlı ve sentetik merkezli ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle farklı amaçlarda kullanılmaktadır (Şamdan, 2013).

Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliği hakkında sayısal değerler Tablo 2.1’ de verilmiştir.

2.2.1.3. Gözenek Büyüklüğü

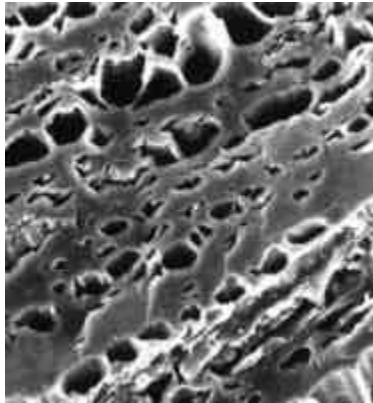
Aktif karbonun uygulama alanlarında seçilmesinin önemli etkilerinden olan bir parametre ise gözenek büyüklüğüdür (porozite). Karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller oluşmakta olan aktif karbon yapısını terk etmektedir. Bu sırada çıkan küçük moleküller yerini mikroporlara bırakmaktadır. Gaz halinde yapıdan uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar oluşturur. Bu süreçte çapraz bağlı selülozik ana yapısı hiçbir zaman erimez. Artan sıcaklık ile selüloz yapı karbon yapısına dönüştüğü için karbon olmayan atomlar sistematik olarak uzaklaşmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı olan grafit yapıya dönüşür. Fakat bu süreç mükemmellikten uzaklaşarak karbon yapısının ilk şekillendiği esnada birçok hata oluşturur. Oluşan karbon yapı tabakalı değildir bundan dolayı paralellliği yoktur. Paralellliği olmadığından aktif karbon yapısı hala modellenememektedir. Aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına

Tablo 2.1. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı (Kirk, 1971)

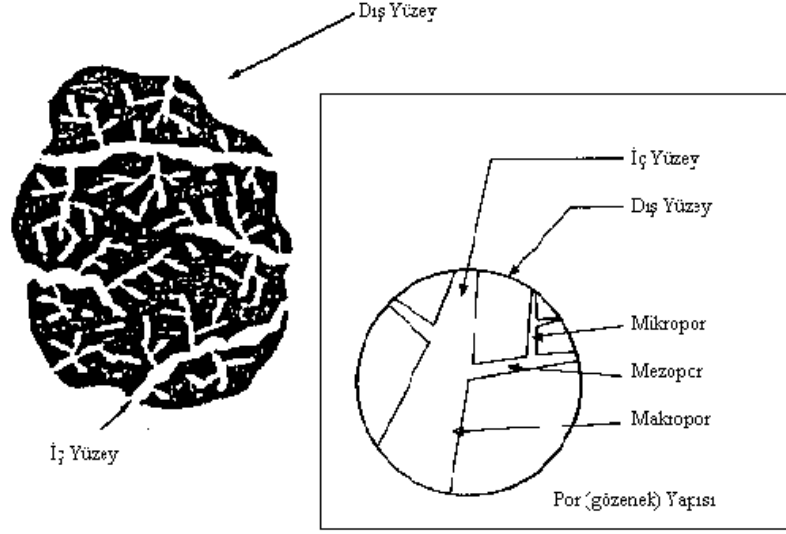
Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

mikroporlar (<2 nm) katkıda bulunurlar. Mikroporların küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağladığı alanlar arasında gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler yer almaktadır. Gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu seçimli olarak filtre edilebilir. Daha geniş moleküllerin adsorplanması için mezoporlar (2-50 nm) önemlidir. Mezoporlar aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Adsorpsiyon için makroporların (>50 nm) önemsiz olduğu öne sürülmektedir. Adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmek makroporların asıl görevleri olarak sayılmaktadır (Patrick, 1995). Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı Şekil 2.3 te gösterilmiştir.

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 2.4' de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.3. Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı



Şekil 2.4. Aktif karbonun por yapısı (Marsh vd., 2006).

2.2.2. Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini serbest elektronların varlığı etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkabilmekte ve aktivasyon sürecince yüzeyle kimyasal bağ yapabilmektedir. Mineral madde yapısı da aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine ve bileşimine göre değişim göstermektedir. Elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır. Aktif karbonun x-ışın difraksiyon modeli, onun grafit yapılı çok küçük kristallerden oluştuğunu göstermiştir. Bununla beraber karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Aktif karbon yapısında kristaller sadece 0,7–1,1 nm kalınlığında ve 2 – 2,5 nm genişliğindedir ki bu da grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arası boşluklar ise amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Bu atomlar diğer atomlarla (özellikle oksijen) üç boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Karbonun düzensiz dizilişi sayısız çatlak ve yarıkla parçalanmıştır ki bu parçalanmalar genellikle silindirik yapıdaki gözeneklerin (porların) oluşumunu sağlar. Bünyede bulunan büyük miktardaki mikro gözenekler, aktif karbona geniş bir iç yüzey alanı sağlar. Bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturmaktadır. Bununla birlikte aktif karbonlar yaklaşık % 20 mineral içerebilir. Bu maddeler kül veya yanma sonrası

kalan madde olarak da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısı, kullanılan başlangıç maddelerine göre farklılıklar göstermektedir. Bunlara bağlı olarak aktif karbon yapısında silika, alkali ve toprak alkali bileşikler bulunabilir. Aktif karbonun üretiminin bir parçası olan yüzey oksidasyonu, hidroksil, karbonil ve karboksilik gruplar aracılığıyla karbona amfoterik özellik sağlar.

Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komsu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca ısı bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır.

- Güçlü karboksilik gruplar
- Zayıf karboksilik gruplar
- Fenol grupları
- Karbonil grupları

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısı işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Bansal ve Goyal., 2005).

2.3. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, karbon esaslı ham maddelerin havasız ortamda karbonizasyonu ve aktivasyonu olmak üzere iki temel adımdan oluşur. Böylece tüm karbon içeren maddeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilebilirler. Hammaddeye ve kullanılan farklı aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak hidrofilik,

elektiriksel ve katalitik özellikleri geliştirilebilir. Bu sayede, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki adsorplama özellikleri geliştirilmektedir.

2.3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Karbonca zengin, doğal veya sentetik her türlü materyalden aktif karbon üretebilmek muhtemeldir. Ayrıca aktif karbon ticari olarak genellikle kömür, odun, hindistan cevizi kabuğu gibi malzemeler kullanılarak üretilmektedir. Aktif karbon üretimi için hammadde olarak kömür ve linyit kullanılması yüksek oranda inorganik madde içermesi nedeniyle üretim sırasında ve sonrasında demineralizasyon yıkama işlemi gerektirdiğinden üretim süreci uzatarak maliyetli hale getirir. Yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip tarımsal atıklar kolay bulunabilir olmaları sebebiyle aktif karbon hammaddesi olarak sıkça kullanılır. Buna ek olarak yapısında ağır metal ve sülfür bulunmaması nedeniyle aktif karbon üretim prosesinde uzun süreçli ve maliyetli işlem basamaklarına gerek kalmaz. Aktif karbon üretmek için düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz materyaller uygun hammaddelerdir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını artırma sebeplerindendir böylece kullanım süresince parçacıkların ufalanmaya karşı dayanımını artırmaktadır. En sık kullanılan aktif karbon hammaddeleri kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleridir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeyi seçerken dikkat edilecek kriterler şunlardır;

- Yüksek kaliteli aktif karbon eldesi için potansiyel
- İnorganik bileşen içeriğinin minimum olması
- Hammaddenin fiyatı ve temin edilebilecek miktarı
- Hammaddenin depolama ömrü
- Hammaddenin işlenebilirliği

Fosil ve bitkisel kaynaklı hammadde için mineral madde içeriğinin % 3 'ten fazla olması tercih edilmesine engel olmaktadır. Tercih edilen mineral madde içerikleri odun ve kömür için % 2, turba için % 1-2'dir.

Elde edilen aktif karbonun özellikleri kullanılan hammaddeye göre değişmektedir. Hammaddenin yoğunluğu ve uçucu madde içeriği elde edilen aktif karbonun özelliklerini

büyük oranda etkilemektedir. Düşük yoğunluklu lignin ve odun gibi maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bu maddelerden üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması sebebiyle gaz adsorpsiyonu için uygun görülmemektedir. Büyük mikro gözenek hacmine sahip olması nedeniyle granül halindeki aktif karbonlar hem sıvı faz uygulamaları hem de gaz faz için uygundur (Avcı, 2008).

2.3.2. Karbonizasyon

Yüksek sıcaklıkta ve inert ortamda hammadde içerisindeki nem ve uçucu maddeler yapıdan karbonizasyon işlemiyle uzaklaştırılır. Karbonizasyon sırasında karbon dışı hidrojen ve oksijen gibi elementlerin gaz ürünler olarak yapıdan uzaklaşması sonrasında düzensiz aromatik tabakalar arasında boşluklar oluşur. Karbonun temel gözenek yapısını bu boşluklar oluşturur. Pirolitik bozunma sonucu açığa çıkan bozunma ürünlerinin bir kısmının tabakalar arasındaki boşluklara hapsolmesinden dolayı karbonizasyon sonucu elde edilen karbonize ürün düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiptir.

İki önemli adımda karbonizasyon gerçekleşmektedir. Birinci adım yumuşama evresidir. Bu süreçte sıcaklık kontrolü elde edilen charın (yüksek kömürleşme) özelliklerini etkiler bu evreden sonra char sertleşir. Gözeneklilik gelişiminde sertleşmiş char önemli rol oynar. Granüllerdeki gözeneklerin bozulmasına sebep olduğundan dolayı yumuşak kömür kullanıldığında ise gaz çıkışı yumuşama evresi süresince sıcaklık oldukça yavaş artırılmalıdır (Bansal vd., 1988).

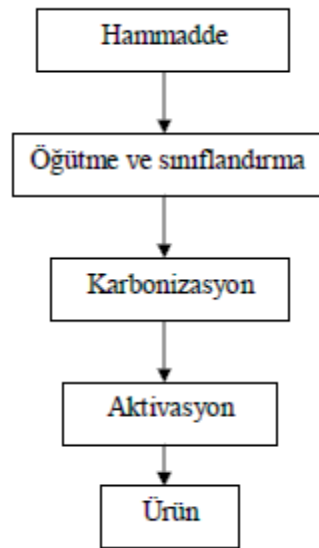
2.3.3 Aktivasyon

Karbonizasyon sırasında oluşan ve gözeneklerin içine dolmuş bozunma ürünleri temizlenerek gözenek yapısı aktivasyon işlemi ile geliştirilir. Ayrıca uygulanan aktivasyon yöntemine bağlı olarak aktif karbonun elektriksel, hidrofilik, ve katalitik özellikleri iyileştirilir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon olarak iki şekilde uygulanır (Duranoğlu, 2008).

2.3.3.1. Fiziksel Aktivasyon

Yapısında karbon barındıran hammaddeler, ısı olarak kararsız oldukları için oksijenin ihtiva etmediği bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, ısı bozunma ile katı, sıvı ve gaz ürünlere ayrılırlar. Bu işleme piroliz denir. Yanma işlemi ekzotermik iken piroliz endotermik bir süreçtir. Hammaddenin karbonizasyonu ile kömürleşmiş yapının aktivasyonu olmak üzere fiziksel aktivasyon iki adımdan oluşur. Karbonizasyon işlemi sırasında hidrojen ve oksijen gibi elementlerin hammadde yapısından ayrılması ile gizli gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti elde edilir. Aktivasyon işlemi sırasında oksitleyici bir ortamda kömürleşmiş malzemenin karbonun kısmi oksidasyonu ile oluşan uçucu maddelerin ortamı terk etmesi ile büyük gözenek hacmine sahip ve geniş yüzey alanına sahip bir yapı elde edilir. Genellikle fiziksel aktivasyon uygulamalarında doğrudan ısıtılmalı döner fırın tercih edilir. Akışkan yatak sistemleri de son yıllarda üretimlerde kullanılmaya başlanmıştır. Fiziksel aktivasyon akım şeması Şekil 2.5’de verilmiştir.

Beklentilere bağlı olarak elde edilmek istenen ürünün hammaddesinin hazırlanması önemlidir. Ayrıca gözenekli karbon yapısı ve özellikleri de büyük oranda hammaddeye bağlıdır (Gündüzoğlu, 2008).



Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyon akım şeması

Karbonizasyon işlemi 643 ile 1143 K arasında uygulanabilir. Pratik uygulamalarda karbonizasyon işlemi tek başına yeterli değildir ancak gözeneklilik artışı için yeterli olabilir. Fiziksel aktivasyon işlemi karbonun aynı sıcaklıklarda su buharı, CO₂ veya her iki gazın birlikte kullanılması ile oluşmaktadır. Endüstriyel üretimler de ise kullanılan fırınlarda ki gaz karışımları daha karmaşık yapıda olabilmektedir. Grafit ile yapılan aktivasyonlarda su buharının CO₂'ye göre 8 kat daha reaktif olduğu tespit edilmiştir. Hem su buharı hem de CO₂ bu sıcaklıklarda yumuşak oksitleyici madde davranışı gösterebilmektedir. CO₂ ve su buharı kullanılarak aktivasyon sırasında meydana gelen tepkimelerin bir kısmı aşağıda verilmiştir.



Meydana gelen bu tepkimeler endotermiktir. Endotermik bir süreç olduğu için aktive edici gazlarla karbon parçacıkları yoğun bir şekilde temas ettirilmelidir. Tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda işlem gerçekleştirilmelidir yoksa ısı enerjisi çok zor elde edilecektir. Isı desteği ise aktivasyon esnasında açığa çıkan gazların yanması ile tedarik edilmektedir.



Rejenerasyon etkisinden dolayı aktivasyon gazları işlemin gerçekleştiği fırınların uygun noktalarında sistem içerisine oksijen veya hava girişi yapılması sağlanır. Böylece tepkime sırasında meydana gelen CO ve H₂ reaktör içerisinde kendi kendine yanması sağlanır. H₂ ve CO'nun aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. CO₂ ve su buharı kullanılarak gerçekleşen aktivasyonda tepkime mekanizması bu gazların ilk olarak karbon

tarafından adsorpsiyonu daha sonra da belirleyici basamak olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.



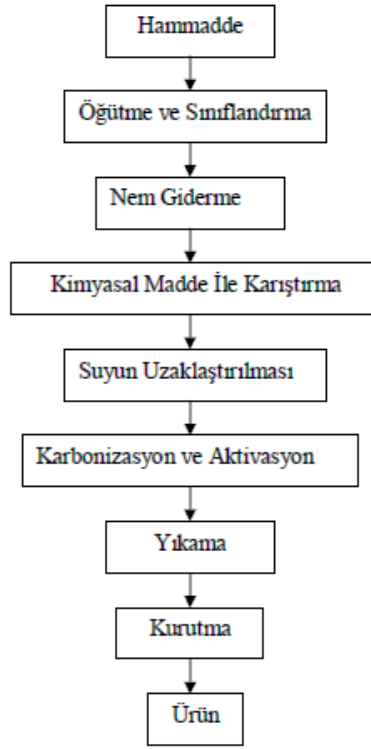
Bu mekanizmalarda C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına sebep olabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha karardır. Bu şekilde hidrojen tarafından oksijen adsorblayabilecek aktif kısımlar engellenmiş olur. Tek başına hava veya oksijen aktivasyon gazı olarak uygun değildir ancak geniş gözenekli aktif karbon eldesini su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda O₂ bulunması sağlayabilir. Aktivasyon şartlarında karbonun oksijenle tepkimesi, CO₂'nin karbonla tepkimesine oranla yüz kez daha hızlıdır. Bazı hammaddeler aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok ani olarak oksijenle tepkimeye girerler buna örnek potasyum içeren hammaddeler verilebilir. Bu nedenle tepkime hızı hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile daha da artar. Karbon yüzeyinde karboksil (COO)⁻ ve karbonil (CO)_x gruplarının varlığı katalizör görevi yapmaları sebebiyle aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini ciddi oranda etkilemektedirler. Elde edilmek istenen aktif karbonun boyutu hem karbonizasyon öncesi, sonrası belirlenebildiği gibi hem de aktivasyon sonrası boyut küçültme ile de belirlemek mümkündür. Belirlenen hammaddenin özelliklerine bağlı olarak uygulanan bu işlemde, hammaddenin boyutu karbonizasyon için önem taşımaktadır. Aktivasyon, katı ve gaz arasında difüzyon yolu ile gerçekleşen heterojen bir reaksiyondur. Difüzyon yoluna bağlı olarak, madde çekirdekindeki kütle azalımı ile aktive edilecek madde çeperindeki kütle azalımı birbirinden farklıdır. Bu nedenle aktivasyonda madde boyutu önemli rol oynamasına rağmen karbonizasyon için önem taşımaz. Aktivasyon işlemini takip eden işlemler ise son eleme ve toz giderme basamaklarıdır. Boyut küçültme de istenildiği takdirde bu işlemlere eklenebilir. Karbonizasyon ve aktivasyon sırasında fırın içerisindeki hareketler nedeni ile sürtünme sonucu oluşan aşınmalar aktif karbon üretim verimini önemli oranda etkilemektedir (Klass, 1988).

2.3.3.2. Kimyasal Aktivasyon

Büyük gözenek hacimli ve geniş aktif yüzeyli aktif karbon elde etmenin bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. İstenilen boyuttaki ham madde ile kimyasal bir maddenin 773-1173 K arasında belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu kimyasal aktivasyon gerçekleştirilebildiği gibi bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile de gerçekleştirilebilir. Fiziksel aktivasyon ile kimyasal aktivasyon karşılaştırıldığında, kimyasal aktivasyon hem daha düşük sıcaklıklarda hem de daha basit bir yöntem ile uygulanabilir. Yöntemin avantajları arasında ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı elde edilmesi ve kullanılan kimyasal maddenin rejenerasyonu gibi özelliklerini sayabiliriz. Yaygın olarak kullanılan endüstriyel uygulamalarda kimyasal madde olarak fosforik asit ve çinko klorür, potasyum karbonat, potasyum hidroksit gibi kimyasallar örnek verilebilir. Başlangıç maddesi olarak da karbon açısından zengin başta ağaç olmak üzere selülozik hammaddeler seçilebilmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasal maddeler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler

Borik asit	Demir klorür	Mangan sülfat
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat	Klor
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit	Siyanitler
Dolomit	Potasyum tiyosiyanür	Fosforik asit
Magan kömür	Sodyum klorür	Kükürt dioksit
Mangan dioksit	Sodyum fosfat	Sülfirik asit
Nitrik asit	Sodyum sülfat	Çinko klorür
Kükürt		



Şekil 2.6. Kimyasal aktivasyon akım şeması

Tablo 2.2’de verilen kimyasal maddeler kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyona ait en genel akım şeması Şekil 2.6’da verilmiştir. Son yıllarda literatürde görülen farklı kimyasal aktivasyon yöntemleri de mevcuttur. Bu yöntemlerden biri başlangıç maddesinin karbonizasyon basamağından sonra kimyasal madde ile harmanlanarak yeniden yüksek sıcaklıkta aktive edilmesidir. Bu işleme bir örnek KOH kullanılarak yapılan aktivasyon verilebilir. KOH ile yapılan çalışmalarda en belirleyici parametre olarak KOH/karbonize edilmiş hammadde oranı karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal bir madde karbonizasyon sonrası hammaddenin ile belirli oranlarda harmanlanarak belirli sürelerde ve belirli sıcaklıkta aktive edilmesi mümkündür. Nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyon bu işleme örnek gösterilebilir. Bunun yanı sıra kimyasal aktivasyonda en sık kullanılan kimyasal madde $ZnCl_2$ ’dir. Çinko klorür kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda çok fazla uygulama alanı mevcuttur. $ZnCl_2$ başlangıç maddesine sulu çözelti olarak eklenir. Genellikle ortam sıcaklığında harmanlama işlemi uygulanır. Kimyasal madde ile etkileşimi sırasında başlangıç maddesinde büyük oranda yumuşama gözlenir. Karışım uygun ortamda kurutulduktan sonra fırında karbonizasyon daha sonra aktivasyon işlemi uygulanır. Ayarlanan karbonizasyon sıcaklığı aktif karbon yapısını önemli derecede etkilemektedir. İşlem sonrası elde edilen ürün asit ve su ile yıkanıp çinko tuzları ile rejenere edilebilir.

Elde edilen ürünün yapısında küçük küçük gözenekler oluşturmak amacıyla belirli durumlarda kimyasal aktivasyon basamağından sonra su buharı ile aktivasyon da uygulanabilmektedir. $ZnCl_2$ ile uygulanan kimyasal aktivasyon adımının ekonomikliğı harcanan $ZnCl_2$ 'ün hangi oranda geri kurtarılabildiğıne bağılıdır. Kimyasal aktivasyon uygulamalarında $ZnCl_2$ 'ün geri dönüşüm oranı %80-85'dir. $ZnCl_2$ kullanılarak uygulanan kimyasal aktivasyon ile oluşan aktif karbonlarda büyük gözenekler meydana gelmektedir. Renk gidermede kullanılan aktif karbonlar, çinko klorür aktivasyonu ile düşük tepkime sıcaklığında ve yüksek verimli hızlı bir süreç ile elde edilebilmektedir. Fakat aktivasyonda kullanılan kimyasalların geri kazanımı maliyeti arttıran önemli bir unsurdur. Kimyasal aktivasyon işleminde fosforik asit kullanımı, geri kazanım kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Fosforik asit sürecinde aktivasyon sıcaklığı 673-773 K olup, uçucu kayıpları oldukça düşüktür. Fosforik asit, çok kademeli özütleme ile yüksek derişimlerde geri kazanılabilir. Sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonda iyon değıştirme özelliğıne sahip aktif karbonun elde edilmesi mümkündür. Potasyum sülfür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonda ise pek çok kaba ve ince gözenekli ürün elde edilebilmektedir (Gündüzoğlu, 2008).

3. ADSORPSİYON

İyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunma işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Ekzotermik bir olaydır ve kütle transferi vardır.

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere 3 farklı adsorpsiyon çeşidi vardır.

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

- Van der Waals gibi etkileşimlerle tutunma işlemi gerçekleşir.
- Adsorbant ve adsorbantın özelliklerinde değişim olmaz.
- Tersinir bir olaydır.
- Kimyasal bağlanma gerçekleşmez
- Enerjisi düşüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon genelde yüzey alanda gerçekleşir.
- Yüzeye tutunan moleküller üstüste de tutunabilir. Bu yüzden çok tabakalıdır.
- Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta daha etkilidir.
- Maddeyi yüzeyden ayırmak kolaydır.
- Açığa çıkan ısı düşüktür.

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

- Yüzey alan üzerinde her noktada eşit bağlanma olmaz (aktif merkez kimyasal bağ oluşumun en etkin olduğu noktadır).
- Adsorbent ve adsorbat arasında kovalent bağlar oluşur.
- Moleküller birbirini üzerine tutunamadığından tek tabakalı tutunma vardır.
- Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan ısı fiziksel adsorpsiyona göre 3 kat daha fazladır. Herhangi bir kimyasal dönüşüm olmaz o sırada ısı açığa çıkar ve bu reaksiyon ısı niteliğindedir.
- Yüksek sıcaklıklarda daha etkilidir.

- Tersinmez bir olaydır.
- Hem endotermik hem de ekzotermik olabilir.

3.1.3 İyonik Adsorpsiyon

- İyonlar elektrostatik çekim kuvvet etkisiyle yüklü olan yüzey bölgelerine tutunurlar.
- Adsorplanan ve adsorbentin iyonik güçleri önemlidir.
- Daha küçük olanı yüzeye, iyonlar eş yüklü oldukları zaman seçimli olarak tutunmaktadır (Demir ve Yalçın, 2014).

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.2.1. Adsorbent

Yüzey alanı arttıkça adsorplanan maddenin miktarı artar. Bunun için adsorplayan yüzeyin ince öğütülmüş, çok veya az gözenekli olması yüzeye tutulmayı pozitif yönde etkiler. Her aktif karbon çeşitli boyutlarda gözeneklere sahiptir ve bu gözenek büyüklüğü dağılımı ile daha net bir şekilde ifade edilir. Aktif karbonun gözenek büyüklüğü dağılımı ise adsorpsiyon izotermini etkileyen bir parametredir (Avcı, 2008).

3.2.2. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon işleminde sürücü bir kuvvet olarak görülmesi de süreyi etkileyen bir parametredir. Adsorpsiyon, ısı veren bir işlem olduğu için azalan sıcaklık ile adsorpsiyon verimi artmaktadır.

3.2.3. pH

Asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkiler. Adsorbent yüzeyinde bulunan aktif merkezlerde fonksiyonel grupların dağılması sebebiyle pH değişimi adsorpsiyon olayını etkilemektedir. Bu şartlarda adsorpsiyon olayının reaksiyon

kinetiğinin ve denge özelliklerinin farklılık göstermesine neden olmaktadır (Mall vd., 2006).

3.2.4. Adsorbat

Endüstriyel uygulamalarda istenilen sisteme göre adsorbatın seçilmesinde en önce dikkat edilmesi gereken şartlardan biri ortamdaki giderilmek istenen veya rejenere edilmek istenen moleküllerin boyutlarıdır. Molekül büyüklüğü tercih edilen adsorbentün gözeneklerine göre daha büyük olan adsorbatın, adsorbentün mevcut aktif merkezlerine erişme ihtimali zayıftır (Weber, 1972).

3.2.5. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzeye tutunma işlemi olduğundan dolayı yüzey alanı ile adsorpsiyon işlemi orantılıdır ve adsorpsiyonu etkileyen en önemli özelliklerden biridir. Yüzey alanı ile adsorpsiyon verimi doğru orantılıdır.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak için adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Bunu ifade etmek için kullanılan matematiksel modeller adsorpsiyon izotermi'dir (Özer, 2014).

3.3.1. Langmuir İzotermi

Tek tabakalı adsorpsiyon prosesleri için Langmuir izoterm modeli bilinen en basit modeldir. Bu izoterm modeli katı madde yüzeyindeki bütün noktaların aynı adsorpsiyon aktivitesi gösterdiğini kabul eder ve adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Adsorbentün yüzeyi adsorbat molekülleri ile doygunluğa ulaştığında adsorpsiyon dengeye ulaşmış kabul edilir.

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli aşağıdaki denklem ile tanımlanmaktadır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{mak}}b} + \frac{C_e}{q_{\text{mak}}} \quad (3.1)$$

q_{mak} : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

q_e : Denge anında adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge anında sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

b : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğı çizildiğı zaman elde edilen doğrunun eğiminden $1/q_{\text{mak}}$ kesim noktasında ise $1/bq_{\text{mak}}$ bulunur. Burada q_e aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3.2)$$

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz R_L (dağılma) sabiti ile açıklanabilir ve R_L sabiti, Langmuir adsorpsiyon sabiti ve başlangıç madde konsantrasyonu ile hesaplanır. R_L 'nin sayısal değeri adsorpsiyonun verimliliğini göstermektedir. R_L değerinin 0-1 arasında değerler alması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.3)$$

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

$0 < R_L < 1$ ise oluşturulan adsorbent adsorpsiyona elverişlidir.

$R_L = 1$ ise grafik lineerdir.

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmez olabilir.

$R_L > 1$ ise oluşturulan adsorbentin adsorpsiyona elverişli olmadığını gösterir (Langmuir, 1918).

3.3.2. Freundlich İzotermi

Heterojen katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar da Freundlich izoterm modeli kullanılır. Langmuir denkleminin de faydalanarak Alman bir fizikokimyacı olan Herbert Max Finlay Freundlich tarafından bulunan Freundlich eşitliğı aşağıda verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

q_e : Denge anında birim adsorbent üzerinde toplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge anında sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

K_F ve n , Freundlich sabitleri olup sırası ile adsorbent kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluk ölçüleridir. $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğı çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ($1/n$) , kesim noktasından ise $\ln K_F$ elde edilir. Bu elde edilen değerlerden de n ve K_F sabitleri bulunmuş olur. “ n ” değeri adsorpsiyonun elverişliliğini gösterirken, 1'den küçük olması halinde adsorpsiyon işlemi verimli olarak kabul edilir (Freundlich, 1906).

3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aracılığıyla oluşturulup geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun daha iyi anlaşılması için Langmuir izotermine göre kıyaslandığında daha pratik ve kullanışlıdır. BET izotermi, adsorbentin yüzeyinde birden çok tabaka oluşturduğunu kabul etmektedir ve bu açıdan düşünüldüğünde Langmuir izoterminin her bir tabakaya ayrı şekilde uygulanmış şekli olarak görülür.

Hangi izotermle hangi adsorpsiyonunun daha iyi açıklandığının anlamak için deneysel veriler bütün izoterm denklemlerine uygulanarak grafiğe dökülür. Herhangi bir adsorpsiyon için birden daha fazla izoterm de, izoterm modellerine uygunluk gösterebilir (URL-1, 2017).

BET denklemi aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir.

$$\frac{P/P_o}{V(1-\frac{P}{P_o})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (3.5)$$

P : Denge basıncı

P_o : Adsorplananın denge buhar basıncı

- P/P_o : Bağıl basınç
 V : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi
 V_m : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi
 C : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit

Bağıl denge basıncı P/P_o yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C_o alınarak çözeltilerden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Adsorpsiyonda tek tabaka kapasitesi $0.05 < P/P_o < 0.35$ bağıl basınç aralığındadır ve bu aralıkta bir doğru vermektedir. $(P/P_o)/V[1-(P/P_o)]$ değerlerine karşılık P/P_o değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m tek tabaka hacmi ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka hacmi bulunduktan sonra adsorbentin spesifik yüzey alanı hesaplanabilir.

4. SABİT YATAKLI KOLONLARDA ADSORPSİYON VE EŞİTLİKLERİ

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları ve elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, metal-adsorbent sisteminin etkinliği hakkında kullanışlı bilgiler verir. Ancak, kesikli adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşmak için kısa zaman gerektirdiğinden elde edilen sonuçlar, uzun sürede dengeye ulaşan kolon sistemleri gibi birçok arıtım sistemlerinde uygulanamaz. Ayrıca akış kolonundaki adsorpsiyon dengede olmadığı için kolon boyunca akış modelleri eşit olmadığından yatak tam olarak tükenmez (McKay vd., 1999). Bu nedenle adsorpsiyon kolonları kullanılarak denge çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç vardır (Zulfadhly vd., 2001). İdeal bir sabit yatak adsorpsiyonu için aşağıdaki kabuller yapılır:

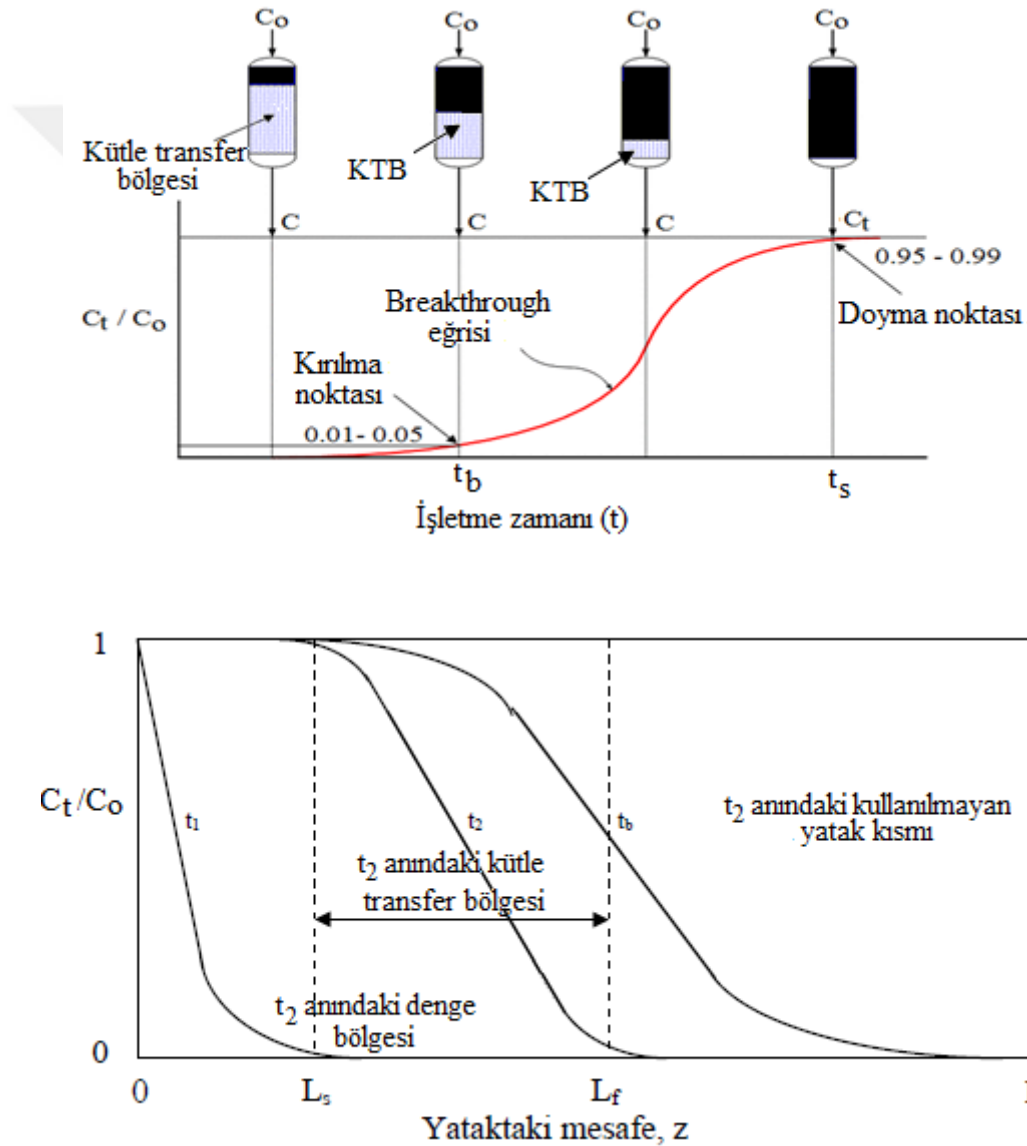
1. Yatağı oluşturan katı partiküller için dış ve iç kütle transfer etkileri çok düşüktür.
2. Piston akış vardır.
3. Eksenel difüzyon ihmal edilir.
4. Adsorplanan bileşenin yataktaki başlangıç konsantrasyonu sıfırdır.
5. Adsorpsiyon izotermi yatak girişinde başlar.

Sürekli akışlı kolon sistemlerinde, kolona beslenen atık sudaki kirletici konsantrasyonu artan bir şekilde giderilir. Kolona beslenen atık su ilk olarak kolon yatağına girişteki tabaka ile temasa başlar, kolon içerisinde ilerleyen atık suyun kirlilik konsantrasyonu artarak giderilir ve neticede çıkış suyunda madde konsantrasyonu sıfır olarak çıkar ve adsorbentin etkinliği azalır. Sürekli akış ile kolondaki adsorpsiyon bölgesi aşağıya doğru inmeye başlar. Adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgenin kolonun alt kısmına doğru yaklaşmasıyla çıkış suyunda belirli bir konsantrasyon artışı oluşur. Bu noktaya “kırılma noktası (break point)” denir. Adsorpsiyon bölgesinin kolonun en alt kısmında gerçekleşmesiyle çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna ulaşana kadar yükselir. Bu noktaya “doyma noktası” denir.

4.1. Breakthrough Eğrileri

Sabit yataklı kolonun dinamik davranışı, çıkış kirletici konsantrasyonu-zaman profili yani breakthrough eğrisine göre tanımlanır. Bir breakthrough eğrisi çıkış hacmi (V_{eff}) veya işlem zamanına (t) karşı çıkış konsantrasyonu (C_t) / giriş konsantrasyonu (C_o) değişimi

grafiğe geçirilerek elde edilir. Breakthrough kapasitesi, tükenme (exhaustion) kapasitesi ve kolon kullanma derecesi breakthrough eğrilerinin önemli özellikleridir. Sabit yataklı bir kolonda kütle transfer bölgesi, breakthrough eğrisi ve tipik konsantrasyon profilleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi sabit yataktaki adsorpsiyon işleminde kütle transferi başlangıçta yatağın girişinde ve girişe yakın bölgede gerçekleşir (t_1 eğrisi). Şayet başlangıçta katı faz adsorplanan bileşen içermiyorsa akışkan konsantrasyonu yatak çıkışına ulaşmadan üstel olarak aniden sıfıra düşer. Bu eğri yataktaki kütle transfer bölgesinin



Şekil 4.1. Sabit yatak kolonunda kütle transfer bölgesi, breakthrough eğrisi ve konsantrasyon konum profilleri

zamanla ileriye doğru kaymasından dolayı S şeklini alır (t_2 eğrisi) ve zaman ilerledikçe yataktaki bütün noktalarda doygunluk noktasına yaklaşır. Konsantrasyonun (0.95 ile 0.05 arasındaki, C_t/C_0) en çok değiştiği bölge kütle transfer bölgesidir. Zamanla kütle transfer bölgesi çıkışa doğru hareket eder. Adsorbent yatağının kullanılabilir kapasitesini gösteren breakthrough eğrisinde, t_1 ve t_2 anında konsantrasyon değeri sıfır iken, t_b anında konsantrasyon (C_t/C_0) değeri 0.05'tir (kırılma noktası). Doygunluk anındaki değeri ise 0.95-0.99 arasında değişir.

4.2. Sabit Yatak Modelleri

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarının başarılı bir şekilde planlanması için, konsantrasyon zaman profilinin veya breakthrough eğrisinin tahmin edilmesi gerekmektedir. Proses mekanizmalarını tanımlamak, deneysel verileri açıklamak ve analiz etmek, optimum proses ve değişen deneysel şartları tahmin etmek için uygun modellerin kullanılması gerekir.

Sabit yataklı kolonlardaki adsorpsiyonun dinamik davranışını doğru şekilde tanımlayabilmek için aşağıdaki kinetik modeller geliştirilmiştir.

4.2.1. Adams-Bohart Modeli

Sürekli bir sistemde C_t/C_0 ve t arasındaki ilişkiyi ifade eden temel bir eşitliği ilk defa Bohart ve Adams (Bohart ve Adams, 1920) klorürün kok üzerine adsorpsiyonuna uygulayarak elde etmişlerdir. Bu model, breakthrough eğrisinin başlangıç kısmını tanımlamak için kullanılır ve ifade aşağıdaki gibidir:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\left(\frac{Z}{U_0}\right) \quad (4.1)$$

Burada;

- C_0 : Kolona giren çözelti konsantrasyonu (mg/L)
- C_t : Kolondan çıkan çözelti konsantrasyonu (mg/L)
- k_{AB} : kinetik sabit (mL/mg dk),
- N_0 : Doygunluk konsantrasyonu (mg/L),

- Z : Kolondaki yatak yüksekliği (cm),
 U_0 : Çizgisel hız (cm/dk) [Hacimsel akış hızının (Q , cm³/dk) yatak kesit alanına (A , cm²) oranı].

Eşitlik (4.1) kullanılarak $\ln(C_t/C_0)$ ile t arasında çizilen doğrunun kaymasından N_0 , eğiminden ise k_{AB} değerleri bulunabilir. Bu eşitlik, eğrinin $C_t < 0.5C_0$ kısmı için uygulanmaktadır.

4.2.2. Thomas Modeli

Bir adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin değeri, sabit yataklı adsorpsiyon kolonu tasarlanırken önemlidir. Thomas modeli (Thomas, 1944) kolon performansını ortaya koymak için geliştirilmiş en yaygın olarak kullanılan modeldir ve doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_0m}{Q} - k_{TH}C_0t \quad (4.2)$$

Burada;

- k_{TH} : Thomas hız sabiti (ml/mg dk)
 q_0 : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
 m : Kolondaki adsorbentin kütlesi (g)
 Q : Akış hızı (ml/dk)

Thomas hız sabiti k_{TH} ve adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_0 değerleri, farklı deneysel şartlarda t 'ye karşı $\ln[(C_0/C_t)-1]$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından belirlenmektedir.

4.2.3. Yoon-Nelson Modeli

Yoon ve Nelson tarafından yapılan araştırmalar sonucunda adsorbat gazlarının aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu ve breakthrough eğrilerinin davranışı için basit bir model geliştirilmiştir. Bu model, her bir adsorbat molekülü için adsorpsiyon sistemindeki azalma hızının adsorbentteki adsorbat atılımı ve adsorbat adsorpsiyonu ile orantılı olduğu

varsayımına dayanmaktadır (Yoon ve Nelson, 1984). Tek bileşenli sistem için bu modelin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (4.3)$$

Burada;

- k_{YN} : Hız sabiti (1/dk)
- τ : %50 adsorbat atılımı için gerekli zaman (dk)
- t : Breakthrough zamanı (dk)

t 'ye karşı $\ln [(C_t/(C_0-C_t))]$ arasında çizilen doğrunun kesim noktasından τ ve eğiminden ise k_{YN} değerleri bulunmaktadır.

4.2.4. Clark Modeli

Bu model Clark (1987) tarafından türetilmiş olup Freundlich izotermi eşitliği ve kütle transfer ifadesini içermektedir.

$$\ln\left[\left(\frac{C_0}{C_t}\right)^{n-1} - 1\right] = -rt + \ln A \quad (4.4)$$

Burada;

- n : Freundlich adsorpsiyon sabiti (-)
- A : Clark model sabiti (-)
- r : Clark model sabiti (1/dk)

t 'ye karşı $\ln[(C_0/C_t)^{(n-1)}-1]$ grafiğe geçirilerek doğrunun eğim ve kaymasından r ve A bulunur.

5. AĞIR METALLER

Yoğunluğu 5 g/cm³'ten daha büyük olan metaller ağır metal olarak tanımlanmaktadır. Arsenik, antimon, bakır, krom, nikel, civa, kobalt, kurşun, kadmiyum, kalay, demir, gümüş, vanadyum, çinko, talyum vb. 60'tan fazla metal bu grup içerisinde yer almaktadır. Günümüzde yapılan sınıflandırmayla yükleri, elektronegatiflikleri, metal iyonlarının iyonik yarıçapı ve ligant/iyon kompleksinin yapısını ifade eden denge sabitleri bakımından da metaller sınıflandırılır (Kahvecioğlu vd.,1996).

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden olan metaller, maden yataklarının taşınması, erozyon, volkanik patlamalar, rüzgar ve orman yangınları gibi doğal olaylar ile çöp depo alanlarındaki sızıntılar ve endüstriyel deşarjlar gibi çeşitli insan faaliyetleri sonucu alıcı ortamlara girmektedir (Prego ve Cobelo-Garcia, 2003). Maden işletmeleri (krom, kurşun, kurşun batarya, demir, altın, çinko, bakır, gümüş, ve uranyum), metal (bakır, demir-çelik, çinko, krom v.b), seramik, metal kaplama, deri sanayi, matbaacılık, elektrik-elektronik, fotoğrafçılık, tekstil, akü ve pil imalatı, otomotiv, kimya ve boya endüstrilerinin atık sularında ağır metallere rastlanmaktadır (Yüce, 1998).

Toprakta ki mevcut ağır metaller asit yağmurları sonrası çözünerek göl, ırmak ve yeraltı sularına geçerler. Sulara taşınan ağır metaller çokça seyrelirler ve kısmen sülfat, sülfür, karbonat şeklinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşir. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan, suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak artmaktadır.

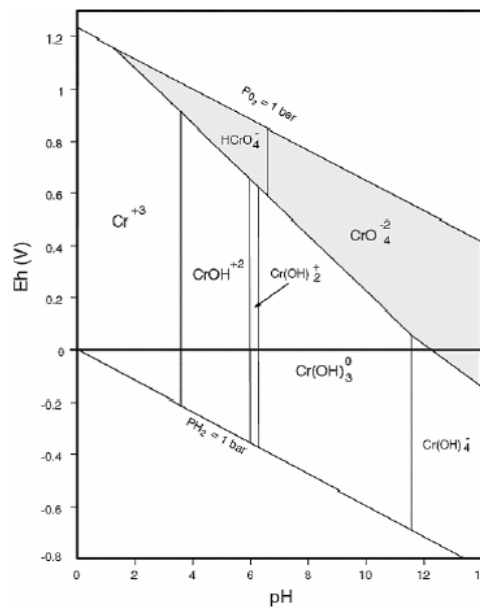
Ağır metallerin sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması durumunda bile insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Ağır metaller insan vücudunda kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (karaciğer, bağırsaklar, cilt, böbrekler), enerji üretim sistemleri, enzimler, bağışıklık, hormonal sistem, mide, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemlerinin çalışmasını etkileyerek beyinde tahribat, nörolojik fonksiyonların azalması, anemi, bronşit, solunum yolları iltihabı, dişlerde çürüme, siroz, kanser, adele ve eklem ağrıları vs. gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır (Filiz, 2007).

Su ve atık sularda ağır metal kirliliğinin giderilmesi için kullanılan arıtma yöntemleri, membran ayırma, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal indirgeme, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, ters osmoz, aktif karbon adsorpsiyonu ve biyolojik metotlardır. Bu metotlar arasında adsorpsiyon prosesi, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kolay kullanımı, düşük işletme maliyeti ve etkili bir proses olarak ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Banerjee vd., 2003).

5.1. Krom

5.1.1. Kromun Kimyası

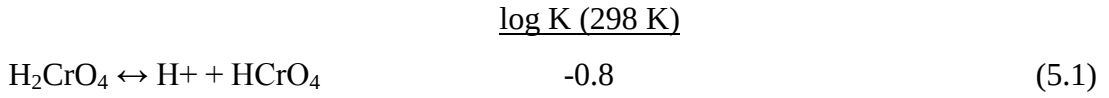
Krom oksidasyon basamağı -2'den +6'ya kadar geniş skalada farklılık gösterse de doğal çevrede ve sularda en kararlı olanları +3 ve +6 değerlikli olanlardır (Woods, 1998) Dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ve Kromat (CrO_4^{2-}) gibi negatif yüklü bileşikler şeklinde bulunan Cr(VI), toprak veya herhangi başka maddeler üzerinde tutunamaz ve Cr(III)'e kıyaslandığı zaman çok fazla hareketlidir. Asidik ortamlarda organik maddelerin varlığıyla güçlü bir yükseltgen olan Cr(VI) kolayca Cr(III)'e indirgenebilir. Fakat, organik maddenin olmadığı ve özellikle aerobik şartlarda çok daha uzun süre kararlı halde kaldığı gözlemlenmiştir (Weiner, 2000). Belirli pH ve Eh bölgelerinde mevcut kromun çeşitli oksidasyon adımları ve kimyasal çeşitleri Şekil 5.1'de verilen Eh-pH diyagramlarından görülmektedir.



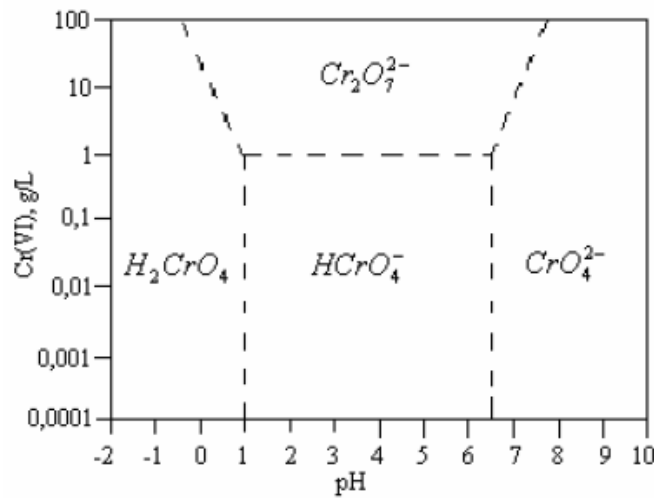
Şekil 5.1. Kromun Eh-pH diyagramı

İndirgenme şartlarında termodinamik bakımdan en istikrarlı oksidasyon adımı Cr(III) tür. Cr(VI) ise kritik bir skalada kararlı durabilmektedir. pH 3'ün altında kalan bölgelerde iyonik Cr^{3+} daha baskındır. pH 3.5 ve üstünde ise Cr(III)'ün hidrolizi sonucunda hidroksit türleri olan CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 ve Cr(OH)_4^- meydana gelir (EPA, 2000).

Cr(VI) türlerinin pH ile değişim reaksiyonları



Cr(VI) pH'a bağlı olarak sularda kromik asit (H_2CrO_4), hidrojen kromat (HCrO_4^-) ve kromat (CrO_4^{2-}) iyonları şeklinde Şekil 5.2 deki gibi bulunur. Şekil 5.2'den görüldüğü gibi pH 6.5'in üzerindeki değerlerinde CrO_4^{2-} anyonları iken pH 1.0-6.5 arasında ise baskın tür HCrO_4^- anyonlarıdır. İki hidrojen kromat iyonundan bir H_2O molekülünün ayrılması sonucu meydana gelen dikromat iyonları ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), yaklaşık olarak 1 g/L ve üzerindeki konsantrasyonlarda görülür (Mohan ve Pittman, 2006).

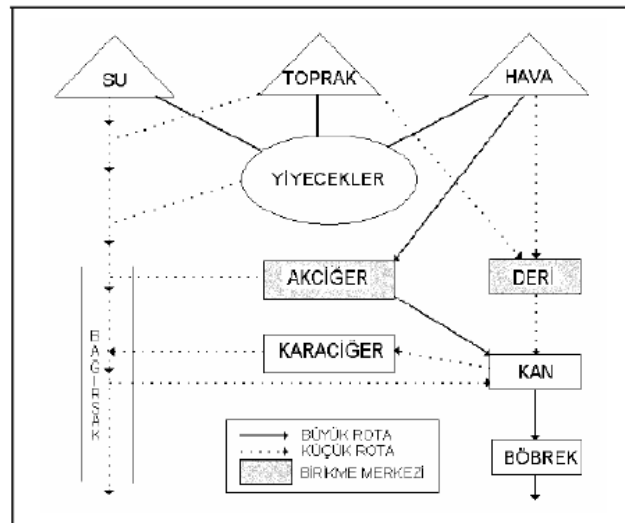


Şekil 5.2. Cr(VI)'nın tür dağılım grafiği

5.1.2. Kromun Çevreye ve Canlılara Etkileri

Krom canlı vücuduna genel itibariyle solunum, yutma ve deri absorpsiyonu yoluyla nüfuz etmekte ve bununla beraber zararlı etkisini göstermektedir. Kromun canlı vücuduna alınması ve birikme şekilleri genel hatlarıyla Şekil 5.3’de verilmiştir. Cr(VI) ve Cr (III) türleri arasındaki en belirgin farklardan biri, Cr(III)’ün yükseltgen özellik göstermemesine rağmen Cr(VI)’nın güçlü bir yükseltgen olmasıdır. Bir diğer önemli fark ise, iyonlarının Cr^{+3} iyonlarının Cr^{+6} iyonlarına kıyasla, hücre zarından daha yavaş bir şekilde geçmesidir. Cr(VI) bileşiklerini daha toksik olduğundan dolayı canlı sağlığı bakımında daha önemli hale gelmektedir. Kromun toksit etkisinin olmadığı durumlarda vardır günlük 1 miligrama kadar alınan +3 değerlikli Cr’un bazı hayvanlar, bitkiler ve insanlar için mikro besin maddesi olarak görülüp 50-200 µg arasında alınması gerektiğini Barceloux vurgulamaktadır. Buna karşılık +6 değerlikli kromun bitki, bakteri ve diğer canlılar için toksik olduğu kabul edilmektedir.

İnsanda akciğer kanserine, böbrek, karaciğer ve mide hastalıklarına, epidermal rahatsızlıklara ve gastrite yol açmaktadır. Özellikle Cr(VI)’nın bu tür olumsuz etkilerinin minimuma çekebilmesi için, farklı otoriteler tarafından gıda ve sularda olabilecek toplam krom miktarına bir limit değer konulmuştur. Cr(VI) konsantrasyonu WHO’ ya göre içme sularında maksimum 0,05 mg/L olmalıdır (Wass ve Wahlberg, 1991).



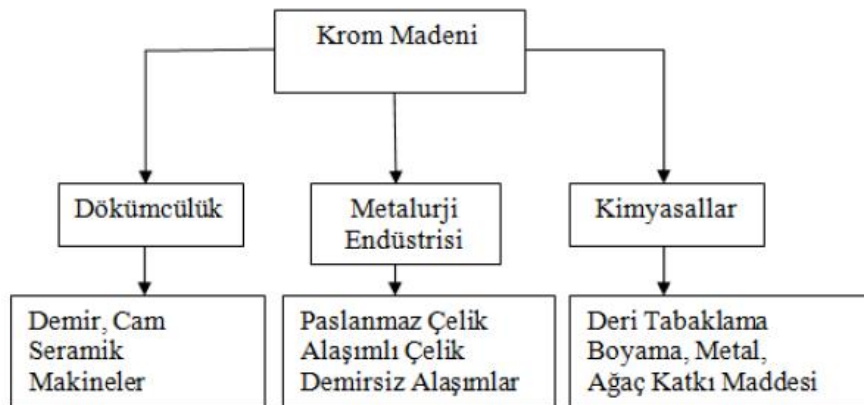
Şekil 5.3. Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları (Kimbrough vd., 1999).

5.1.3. Kromun Kullanım Alanları

Krom ve bileşikleri günlük hayatta birçok alanda karşımıza çıkar. Çıkarılan krom cevherinin % 90'ı çelik, demir dışı alaşım üretiminde metalurjik alanlarda kullanılmaktadır. Şekil 5.4'te görüldüğü gibi çimento, demir-çelik, seramik, cam, makine, deri, ahşap koruma, kuyumculuk, ve pigment kimya sanayilerde kullanılmıştır.

Endüstride en çok kullanılan Cr(VI) bileşikleri ise metalurji endüstrisinde krom alaşım, krom kaplama ve krom metal üretim amacıyla kullanılmaktadır. Kimya sanayide diğer krom bileşiklerinin üretiminde ve oksitleyici ajan olarak kullanılır. Hemen hemen kullanılan Cr (III) ve Cr(VI)'nın %40'ı, deri tabaklamada kullanılan krom kimyasallarından curüf olarak dışarı atılır (Papp, 2004).

Cr(III) tuzları yaygın olmasada tekstil boyama, fotoğrafçılık, seramik ve cam sanayi gibi farklı alanlarda kullanılır (Saha vd., 2010). Krom normal şartlar altında diğer aşındırıcı maddelerle kıyaslandığında daha dayanıklıdır ve koruyucu kaplama sanayisinde kullanılmaktadır. Kromda; demir-nikel, alüminyum, nikel, kobalt, bakır, titanyum ile kombine olarak demir dışı alaşımlarda kullanılır (Bielicka vd., 2005). Fazla miktarlardaki krom kimyasalları, mürekkep ve boya için pigment üretiminde kullanılırlar. Diğer farklı uygulamalar deri tabaklama, tekstil boyaları, sondaj çamuru, katalizörler, metallerin korozyona karşı koruması, ahşap ve su arıtımını kapsar (Downing vd., 2000).



Şekil 5.4. Kromun çeşitli endüstrilerde kullanım alanları (Dhal vd., 2013).

5.1.4. Krom Kirliliği

Krom kirliliği, genel olarak krom kullanan tesislerin atık sularının, direk sucul alıcı ortamlara deşarj edilmesiyle meydana gelmektedir. Ayrıca katı atıkların sızması ve çözünmesi şeklinde de doğal kaynaklara dahil olmaktadır.

Krom kirliliğini kontrol edilebilmek amacıyla sanayi atıklarının deşarj edilmeden önce içerebilecekleri izin verilen alt krom miktarları farklı kuruluşlar tarafından saptanmıştır. Bu bulgulara göre deşarj edilmeden önce atık sular arıtılarak içinde barındırdığı tehlikeli maddeler, belirlenen limit değerlerinin altına getirilmelidir. Endüstriyel atık suların Türkiye’de kıyı, deniz ve haliç sularına deşarjı için toplam kromun maksimum sınır değeri 0,1 mg/L olarak belirlenmiştir (Res. Gaz., 2005).

Türkiye’de kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterlerinde, farklı su kalite sınıflarındaki krom değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Toplam krom için Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) içme suyundaki en fazla kontaminant sınırını 0,1 mg/L olarak belirlemiştir buna rağmen Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ise, toplam kromun içme sularında izin verilebilecek maksimum değerini 0,05 mg/L olarak belirlemiştir (URL-2, 2017). Türk Standartları Enstitüsü’nün TS 266 sayılı, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardında, içme ve kullanma sularındaki toplam krom limiti, 0,05 mg/L olarak belirlenmiştir (TSE, 2017).

Tablo 5.2’de, Türkiye’de bazı endüstri alanları atık sularının alıcı ortama deşarj standartlarından, krom için belirlenen değerler verilmiştir (Res. Gaz., 2008).

Tablo 5.1. Su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterlerinde krom için kabul edilen değerler

	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
Toplam krom ($\mu\text{g} / \text{L}$)	20	50	200	>200
Krom (VI) ($\mu\text{g} / \text{L}$)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	>50

Tablo 5.2. Bazı endüstri alanlarına ait atık sularının krom için ortalama deşarj standartları

	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit numune 24 saatlik
Maden Sanayi (Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi)			
Toplam Krom	mg/L	2	1
Maden Sanayi (Çimento, Taş Kırma, Karo, Plaka İmalatı, Mermer İşleme, Toprak Sanayi ve Benzerleri)			
Krom(VI)	mg/L	0,3	-
Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)			
Toplam Krom	mg/L	2	1
Petrol Sanayi (Petrol Rafinerileri ve Benzerleri)			
Krom(VI)	mg/L	0,2	0,1
Petrol Sanayi (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)			
Krom(VI)	mg/L	0,5	0,2
Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayiler			
Krom(VI)	(mg/L)	0,5	0,3
Toplam Krom	(mg/L)	3	2
Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri)			
Krom(VI)	(mg/L)	0,5	0,3
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Kimya Sanayi (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)			
Krom(VI)	(mg/L)	0,5	0,2
Metal Sanayi (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)			
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Krom(VI)	(mg/L)	0,5	0,5
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet vb Fabrikalar)			
Toplam Krom	(mg/L)	0,5	-
Krom(VI)	(mg/L)	0,05	-
Tersaneler ve Gemi Söküm Tesisleri			
Toplam Krom	(mg/L)	2	1

5.1.5. Krom Giderim Yöntemleri

Atık sulardan ve sulardan Cr(VI) gidermek için kullanılan genel yöntemler; iyon değişimi, adsorpsiyon ve kimyasal çöktürme işlemleridir. Kimyasal çöktürme prosesinde Cr(VI) ilk olarak uygun bir indirgeyici yardımıyla Cr(III)'e indirgenir. İkinci adım olarak indirgenmiş krom hidroksitler halinde çöktürülerek giderilir. Çöktürme ve indirgenme reaksiyonları sırasıyla aşağıdaki gibidir.





İndirgenme reaksiyonu pH değeri 2 ve altında çok çabuk gerçekleşir. İndirgeyici olarak Fe^{2+} kullanmak yerine kükürt dioksit (SO_2) ya da sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kimyasalları da kullanılabilir. Bütün bu üç indirgen kimyasal madde de oldukça etkilidir. Ancak Fe^{2+} kullanılması halinde sitokiyometrik miktarın yaklaşık olarak 21/2 katı kadar fazlasını kullanması gerekir. O zaman nötralizasyon sonrası çok miktarda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuru ortamda kalacağından küçük sistemlerde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımı seçilir. Daha büyük sürekli ve kesikli sistemlerde ise SO_2 kullanılır. SO_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 'nin hidrolizi esnasında asit açığa çıktığından pH ayarı yapılırken asidin eklenmesine gerek kalmayabilir.

Genel olarak en çok kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi sonucunda çok büyük hacimlerde atık çamur açığa çıkar ve bu çamurun sızdırmaz bir halde depolanması gerekmektedir. Bunun yanı sıra bu proses çok düşük konsantrasyonlarda başarı sağlamaz. İyon değiştiriciler ise yüksek konsantrasyonlarda organik kirleticiler barındıran sularda kullanıldığında çok daha kısa sürede tıkanırlar. Düşük konsantrasyonda iyon değişim prosesinin nispeten kirli suların arıtımında kullanımı daha uygun olduğunu kabul edilir.

Adsorpsiyon sürecinde ise çeşitli aktif karbonlar, mineral oksitler veya polimer reçineler kullanılmaktadır. Aktif karbon kirli su arıtımında fazla kullanılan etkin bir adsorbandır (Liu ve Liptak, 1999).

5.2. Nikel

5.2.1. Nikel ve Özellikleri

Periyodik tabloda VIII B grubunda bulunan nikel bir geçiş metalidir. Atom ağırlığı 58.71 ve atom numarası 28'dir. Şu an bilinen 7 radyoizotopu vardır. Nikel toprak-bitki çalışmalarında sıkça kullanılır ve izotopu ^{63}Ni 'dir. Nikelin yarılanma ömrü 92 yıldır ve genellikle sülfat ve oksitler şeklinde bulunup yeryüzünde olma sıklığı 24. sırada olan nikel ortalama konsantrasyonu % 0.008'dir. Genel olarak toplam rezerv 130×10^6 ton olabileceği düşünülmektedir (Habashi, 1997).

Gümüüşümsü parlak sert bir ferro manyetik özelliğı olan nikel, sülfürik asitte çok az miktarda çözünebilmekte, amonyakta veya soğuk-sıcak su ise hiç bir çözünlülük göstermemektedir. Nikelin kükürt, klor, ve oksijenle yaptığı bileşiklerin geneli suda kolayca çözünür ve karakteristik olarak rengi yeşildir. Nikel ve oluşturduğu bileşikler, karakteristik koku ve tada sahip değildir (Demiralay, 2007). Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlar, elektrik fişleri, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır (Habashi, 1997).

5.2.2. Kullanım Alanları

Nikelin dış etkilere karşı dayanıklı olmasının sebebi paramanyetik özelliğı sahip olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı nikel aşınmaya karşı dirençli alaşımları elde ederken, eşyaların elektrolitik kaplanması, bazı özel çelik ve madeni para yapımında sıkça kullanılır. Bunun yanı sıra cama yeşil renk vermesi için, akü ve pil yapımında, hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak da kullanılır (URL-3, 2017).

5.2.3. Nikelin Çevreye ve Canlılara Etkisi

Nikelin canlılar üzerindeki etkisi tam olarak bilinmese de canlılara olumsuz etkileri bulunmaktadır. İnsanlara soluma yoluyla ya da sulu yiyeceklerden geçebilmektedir. Nikelin, insanlar üzerinde saptanabilen en belirgin etkisi deri yangısıdır buna nikel alerjisi de denilmektedir (Denkhaus ve Salnikow, 2002). Mücevher ve saat gibi nikelden yapılmış bazı eşyalar nikel alerjisine neden olabilir. Sürekli nikel maruz kalan insanlarda ise, vücutta birikmesiyle böbrekler, cilt, akciğer ve kalp hasar görür. Nikel rafinasyonda çalışan insanlar üzerinde yapılan bir araştırmada akciğer ve mide kanserine yakalanma oranı diğer insanlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Çokadar vd., 2003). Hayvanlar üzerinde çalışmalar yapıldığında nikel bileşiklerinin bazıları tümöre yol açtığı tespit

edilmiştir (URL-3, 2017). Belirli bitki türlerinde yararlı olan nikel elementi doz aşımında (0.18-5 ppm) zehirli olduğu görülmüştür (Akçin, 2004).

5.2.4. Nikel Giderimi

Atık sulardan nikel metalini gidermek için, diğer ağır metal iyonlarının gideriminde olduğu gibi çoğunlukla adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır. Bunun dışında, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal indirgeme, iyon değişimi, ters osmoz, ultra filtrasyon, membran ayırma, biyosorpsiyon vb. yöntemlerin kullanıldığı da görülmüştür (Sud vd., 2008).



6. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Literatürde, tarımsal ve organik birçok atıktan aktif karbon üretilerek kesikli sistemlerde sulu çözeltilerden ağır metal giderimi üzerine yapılmış çalışmalar vardır. Bu bölümde ise yine aktif karbon ve atık kullanılarak sabit yataklı sürekli kolonda Cr(VI) ve Ni(II) adsorpsiyonu üzerine yapılmış çalışmalar yer almaktadır.

Chen vd. (2012) içi çapı 2.2 cm uzunluğu 29 cm olan sabit yataklı bir kolonda adsorbent olarak modifiye edilmiş mısır sapı kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada yatak yüksekliği (1.4, 2.2 ve 2.9 cm), akış hızı (5,10 ve 15 mL/ dk), Cr(VI) konsantrasyonu (100, 200 ve 300 mg/L) ve çözelti pH'sı (2.66, 4.91 ve 5.66) gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Yatak yüksekliğinin artması, akış hızı ve konsantrasyonun azalması ile çıkış zamanının arttığı görülmüştür. Farklı deneysel koşullar altında breakthrough eğrilerini tahmin etmek ve sabit yataklı kolonun model parametrelerini değerlendirmek için adsorpsiyona Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmıştır. Bu üç modelden Thomas ve Yoon-Nelson modellerinin deney verileri ile iyi uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, modifiye edilmiş mısır sapı kullanarak yapılan kolon çalışmasının sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi değerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Baral vd. (2009) yaptıkları kolon çalışması ile atık sulardan Cr(VI) giderilmesinde termal olarak aktive edilmiş tatlı su otu (Water weed) kullanılmasının fizibilitesini değerlendirmişlerdir. Aktive edilmiş su otunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine akış hızı, yatak yüksekliği ve Cr(VI) konsantrasyonu etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesinin akış hızı ve yatak yüksekliğindeki azalma ile arttığını; ancak başlangıç Cr(VI) konsantrasyonundaki artış ile arttığını belirlediler. Adams-Bohart, Bed Depth Service Time (BDST), Thomas ve Yoon-Nelson modelleri gibi dört farklı kinetik model breakthrough eğrisini tahmin etmek ve büyük ölçekli kolon çalışmalarının tasarımında gerekli olan kolon karakteristik parametrelerini belirlemek için deneysel verilere uygulanmıştır. Deneysel verilerin Adams-Bohart modeline daha iyi uygunluk gösterdiği görülmüştür. Adsorbentin performansını belirlemek için sürekli adsorpsiyon-desorpsiyon

alışmaları yapılarak üç defa tekrarlanan kullanım için oldukça kararlı olduğu bulunmuştur.

Bhaumik vd. (2013) iç çapı 2 cm yüksekliği 30 cm olan sürekli akışlı bir sabit yataklı kolonda polipiröl/Fe₃O₄ nanokompozit adsorbent maddesi kullanarak Cr(VI) 'nın adsorpsiyonuna nanokompozit bileşiminin, adsorbent kütlesinin (2,4 ve 6g), Cr(VI) konsantrasyonunun (50,100 ve 150 mg/L) ve akış hızının (3, 5 ve 7 mL/dk) etkisini pH 2'de araştırdılar. Deneysel sonuçlar, nanokompozitin kütlesi daha az olduğunda ve Cr(VI) 'nın akış hızları ve başlangıç konsantrasyonu yüksek olduğunda kırılma noktasına daha hızlı ulaşıldığını ve daha az Cr(VI) giderme olduğunu ortaya koymuştur. Lineer regresyon analizi kullanarak breakthrough eğrilerini tahmin etmek ve proses tasarımı için yararlı olan kolonun karakteristik parametrelerini belirlemek için deneysel verilere Yoon-Nelson, Thomas ve Adams-Bohart gibi üç kinetik model uygulanmıştır. Adams-Bohart modelinin yalnızca breakthrough eğrilerinin başlangıç bölümü için uygun iken, breakthrough eğrilerinin tamamı için Yoon-Nelson ve Thomas modellerinin uygun olduğu bulunmuştur. Çevresel su kullanılarak yapılan deneylerde, sadece 2 g adsorbent kullanarak başlangıç 76,59 mg/L Cr(VI) konsantrasyonuyla 5.04 L su işleyerek, adsorbentin Cr(VI) giderme işleminde etkinliğinin kabul edilebilir seviyenin altına düşürdüğü görülmüştür. Bu nedenle, polipiröl/Fe₃O₄ ortamının, Cr(VI) ile kirletilmiş suyun iyileştirilmesi için alternatif bir çözüm sağladığı sonucuna varılmıştır.

Sharma ve Singh (2013) yaptıkları çalışmada, sabit yataklı bir kolonda tarımsal bir biyomalzeme olan ve modifiye edilmiş (0,1 M NaOH) pirinç samanını kullanarak sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarını uzaklaştırma kabiliyetini araştırmışlar. Deneysel breakthrough eğrilerini elde etmek için 500 µL/dk akış hızında farklı yatak yükseklikleri (1,5 ve 2,0 cm) ve farklı Ni(II) konsantrasyonlarında (50, 75 ve 100 mg/L) deneyler gerçekleştirilmiştir. Pirinç samanının 2 cm yatak yüksekliğinde ve 75 mg/L akış konsantrasyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 43 mg/L olarak bulunmuştur. Kolon performansını analiz etmek için Adams-Bohart, Thomas ve Yoon ve Nelson kinetik modelleri kullanılmıştır. Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri için hız sabiti değerleri çözelti konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı, yatak derinliğinin artmasıyla arttığı, Thomas modeli için ise hız sabiti değerinin Ni(II) iyon konsantrasyonu ile arttığı, yatak derinliğinde artışla da azaldığı bulunmuştur.

Malkoç ve Nuhuğlu (2006) sabit yataklı kolonda meşe palamudu atığı kullanarak Cr(VI) adsorpsiyonuna akış hızı, çözelti pH'sı ve adsorbent partikül boyutu gibi önemli tasarım parametrelerinin etkisini incelediler. Adsorbent partikül boyutu ve akış hızındaki azalma ile daha iyi bir yatak kapasitesi elde edilmiş ve en yüksek yatak kapasitesine pH 2.0'de ulaşılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modeline uygunluğu araştırılmış ve tahmin edilen breakthrough eğrileri ile deney sonuçları arasında iyi bir uyum gözlemlenmiştir.

Banerjee vd. (2017) aşağı akışlı sabit yataklı sürekli kolonda (iç çapı 2.0 cm ve uzunluğu 33 cm) adsorbent olarak yer fıstığı ve badem kabukları kullanarak Cr(VI) giderimi için kolon yatak yüksekliği (5-10 cm), akışkan akış hızı (10-22 ml/dk) ve Cr(VI) konsantrasyonu (10-20 mg/L) gibi çeşitli işletme parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinin yatak yüksekliğinin artmasıyla arttığını fakat akış hızı ve Cr(VI) konsantrasyonu artışı ile azaldığı görülmüştür. Dengede Cr(VI) adsorpsiyonu için sabit yataklı kolon işlemi Langmuir izotermi ile gösterilmiş ve gerekli parametreler hesaplanmıştır. Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson, Woolborska, Yan ve ark., modifiye edilmiş doz yanıt ve BDST (the bed depth service time) modeli gibi bilinen matematiksel modeller yatak dinamiklerini açıklamak ve en uygun modeli tanımlamak için deneysel verilere uygulanmıştır. Yan ve ark. kinetik modeli her iki adsorbentin yatak dinamiğinin tahmini için daha uygun bulunmuştur. Gradyan alçalması ve Levenberg-Marquardt algoritmaları ile çok katmanlı algılayıcı yapay sinir ağı (ANN) modeli Cr(VI)'nın yüzde giderimini tahmin etmek için denenmiş ve TF1 ve 18 prosese tabi elemanlar yüzde giderim için daha iyi tahmin edilebilirlik vermiştir. Badem kabuğunun hem kırılma süresi hem de tükenme süresi fıstık kabuğundan daha uzun olduğu için daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Malkoç ve Nuhuğlu (2006) sabit yataklı kolonda çay fabrikası atığı kullanarak Cr(VI) adsorpsiyonuna sıvı akış hızı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, partikül boyutu, pH ve yatak yüksekliğinin etkisini incelediler. Yatak kapasitesinin akış hızı ve partikül boyutundaki azalma ile arttığı bulunmuştur. 5, 10 ve 20 ml/dk akış hızları için maksimum yatak kapasiteleri 55.65, 40.41 ve 33.71 mg/g olarak, 50, 75, 100 ve 200 başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L'den 200 mg/L'e yükseltildiğinde adsorbsiyon kapasitesi 27.67'den 43.67 mg/g'a yükseldiği görülmüştür. En uzun breakthrough zamanı ve maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu incelenen en düşük pH=2'de elde edilmiştir. Partikül boyutunun azaltılması,

işlem hacmi, breakthrough zamanı ve yatak kapasitesinde önemli artışa neden olmuştur. Yatak yüksekliği 5 cm'den 30 cm arttırıldığında, işlem hacminin de 4200 ml'den 11 800 ml'ye arttığı gözlenmiştir. Breakthrough eğrilerini tahmin etmek için elde edilen deneysel verilere Thomas modeli uygulanmış ve tahmin edilen breakthrough eğrileri ile deney sonuçları arasında iyi bir uyum gözlemlenmiştir.

Demarchi vd. (2015) sabit yataklı kolonda dinamik koşullar altında sulu ortamdan Cr(VI) 'nın adsorpsiyonu için çapraz bağlanmış kitosan-Fe(III) kompleksinin (Ch-Fe) performansını, çözelti pH, kolon yatağı yüksekliği, giriş Cr(VI) konsantrasyonu ve akışkan akış hızı gibi farklı parametreler için incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan adsorbentin Cr(VI) için önemli adsorpsiyon kapasitesine (148.4 mg/g) sahip olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen breakthrough verilerinin Thomas ve Clark modelleri tarafından daha iyi tanımlandığını ve Cr(VI) adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir tipi sorpsiyon ve yalancı ikinci dereceden kinetik tek katmanlı kimyasal sorpsiyona uyduğunu gözlemlemişlerdir. Ch-Fe kompleksinin yüksek Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ve yenilenme verimi nedeni ile endüstriyel atık sularda bulunan kromat iyonlarının uzaklaştırılmasında uygulanabilirliğini ortaya koymuştur.

Sukumar vd. (2017) sabit yataklı kolonda aktive karbon ve *Bacillus subtilis* kullanılarak hazırlanmış CI boncukları kullanarak sulu çözeltiden Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (100, 150 ve 200 mg/L), akış hızı (3, 9 ve 15 mL/dk) ve yatak yüksekliği (10, 15 ve 20 cm) gibi çeşitli parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Cr(VI) konsantrasyonu ve akış hızındaki azalma ve yatak yüksekliğinde artış ile kırılma noktası zamanının arttığı bulunmuştur. 20 cm yatak yüksekliği, 3 mL/dk akış hızı ve 100 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu optimum şartlar olaral belirlenmiştir. Cr(VI) giderimi için elde edilen breakthrough verilerinin, yüksek korelasyon katsayılarına sahip ($R^2=0.982$) Thomas modeli tarafından daha iyi tanımlandığı gözlemlenmiştir.

Chauhan ve Sankararamakrishnan (2011) sabit yataklı kolonda adsorbent olarak çapraz bağlı ksantatlı kitosan kullanarak sulu çözeltiden Cr(VI) giderimini yatak yüksekliği ve akış hızı için incelediler. 20 cm'lik bir yatak yüksekliği ve 5 ml/dk'lık akış hızında krom (VI) giderim kapasitesi ksantatlı kitosan ve sade kitosan için sırasıyla 202.5 ve 130.12 mg/g olarak bulunmuştur yani sade kitosanın, ksantat grubu ile kimyasal modifikasyonunun sorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlemlenmiştir. Deneysel verileri

analiz etmek için BDST (the bed depth service time) modeli kullanılarak bu modele ait sabitler bulunmuş ayrıca farklı akış hızlarında kolon verileri için Thomas modeli başarıyla uygulanmıştır. Akış hızı deneylerindeki sonuçlar sade ve ksantatlı kitosanın metal giderme kapasitesinin ve verimliliğinin artan akış hızıyla azaldığını doğrulamıştır. Kolonun ve mevcut adsorbentin, elektro kaplama atık suyundan Cr(VI) giderilmesi için başarıyla kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmıştır.

Han vd. (2009) sulu çözeltiden Cu(II)'nin giderimi için sabit yataklı kolonda yeni kompozit bir adsorbent olarak demir oksit kaplı zeoliti (IOCZ) karakterize edip kullanmışlardır. Elde edilen adsorbenti karakterize etmek için taramalı elektron mikroskopu (SEM), FTIR, X-ışını kırınımı spektrumu (XRD) ve BET analizleri yapılmıştır. Akış hızı, başlangıç metal konsantrasyonu ve yatak yüksekliği gibi çeşitli deneysel koşulların etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesine ait dinamikler Adams-Bohart ve Thomas modeli için uygulanmıştır. Kolonun başlangıcı için Adams-Bohart modeli iyi sonuç verirken tüm breakthrough eğrisinin tanımlanması için Thomas modeli uygun bulunmuştur. Akış hızı ve başlangıç konsantrasyonu ile işlem sürelerinin tahmin edilmesi için BDST (the bed depth service time) modeli kullanılmıştır. Deneysel breakthrough verileri ile teorik breakthrough verileri arasında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. Doyurulmuş adsorbentin 1mol/L HCl çözeltisi ile rejenere edilerek Cu(II) gideriminde yeniden kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Zhou vd. (2004) sabit yataklı kolonda sulu çözeltiden Pb (II) iyonlarını gidermek için yüksek mekanik özelliklere sahip çevre dostu selüloz/kitin taneciklerini kullanmışlardır. Kolon dizaynı için pH, akış hızı, yatak yüksekliği, tanecik boyutu, iyonik güç ve çözelti konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen breakthrough eğrileri, başlangıç Pb(II) konsantrasyonu, iyonik güç, akış hızı ve tanecik boyutunun azalması kolon performansını geliştirdiğini ayrıca pH ve yatak yüksekliğine bağımlı olduğunu göstermiştir. BDST (the bed depth service time) modelinde elde edilen teorik veriler ile deneysel veriler iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur. Adsorbentin 0.1 M HCl çözeltisi ile rejenere edilerek tekrar kullanılabileceği görülmüştür.

Yin vd. (2009) sabit yataklı kolonda sulu çözeltiden Ni(II) ve Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorbent olarak işlem görmemiş ve polietilenimin (PEI) emdirilmiş (Ağırlıkça % 8.41 ve % 16.68) palmye kabuğu ile elde edilmiş aktif karbon kullanılarak

incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar dikey aşağı akışlı pleksiglas bir kolonda ve çözelti pH 5 olan her iki çözeltide 1 mmol/L konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 8.41 PEI emdirilmiş aktif karbonun işlem görmemiş aktif karbona göre breakthrough hacmini ve servis süresini arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca PEI emdirme işleminin, aktif karbonun Ni(II) ve Cu (II) adsorplama kapasitesini arttırdığı bulunmuştur. Elde edilen verilere BDST (the bed depth service time), Thomas ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmıştır. Cu (II) adsorpsiyonu için, BDST, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri ile elde edilen eğriler deneysel eğrilerle çok iyi bir uyum gösterirken, Ni(II) adsorpsiyonu için modelden elde edilen eğrilerin çokta uyumlu olmadığı görülmüştür.

Maheshwari ve Gupta (2016) Sulu ortamdan Cu ve Zn iyonları ile birlikte Cr(VI) 'nın giderimi için adsorbent olarak yeni geliştirilmiş düşük maliyetli aktive edilmiş neem ağacı kabuğu (ANB) kullanarak sabit yataklı sürekli kolonda adsorpsiyon deneyleri ve breakthrough eğrisine başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, adsorbent kütlesi ve akış hızının etkisini araştırmışlardır. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50 mg/L'den 100 mg/L'ye, adsorbent kütlesi 25 g'dan 175 g ve akış hızı 5 mg/L'den 15 mg/L'ye artması ile breakthrough süresi sırasıyla 24.78'den 13.875 saate, 9.25'den 111.66 saate ve 35.09'dan 8.26 saate düştüğü gözlenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu için ANB'nin performansı ayrıca Cu ve Zn varlığında incelenmiş ve breakthrough süresi besleme akımında Cu ve Zn varlığında daha önce elde edilmiştir. Doygunluk yükleme kapasitesi, breakthrough süresi, Cr(VI)'nın toplam uzaklaştırılma yüzdesi, kullanılmayan yatak uzunluğu fraksiyonu, adsorpsiyon tükenme hızı ve boş yatak kalış süresi gibi sabit yataklı adsorpsiyon prosesi parametreleri farklı deneysel şartları için hesaplanmıştır. Elde edilen deney sonuçlarına Yoon-Nelson ve Yan kinetik modelleri uygulanarak her iki model için de kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Martín-Lara vd. (2010) iç çapı 1,5 cm ve uzunluğu 23 cm olan zeytin çekirdeği parçacıklarıyla dolu ceketli bir cam kolonda yatak yüksekliği 13.4 cm (15 g) ve 2 mL/dk akış hızında sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırma yeteneğini araştırmışlardır. Deneyler pH'2 de gerçekleştirilmiş ve Cr(VI) 'nın yaklaşık % 50'sinin biosorplandığı diğer % 50'si Cr (III)' e indirgendiğinden biosorpsiyon prosesi 2 kademeli olarak gerçekleştirilmiş ve 2.ci kolonda ise tekrar Cr (III)'ün (pH 2,3,4) etkili biosorpsiyonu sağlanmıştır. Breakthrough eğrilerini tahmin etmek ve proses dizaynı için yararlı olan kolonun karakteristik özelliklerini belirlemek için deneysel verilere Adams-Bohart,

Thomas, Yoon-Nelson ve Dose-Response kinetik modelleri uygulanmıştır. Breakthrough eğrisinin başlangıç kısmını Adams-Bohart modelinin, breakthrough eğrisinin tamamını ise Dose-Response modelinin daha iyi temsil ettiği bulunmuştur.

Rao vd. (2014) adsorbent olarak kolaylıkla temin edilebilen ve daha az maliyetli talaş kullanarak iç çapı 7 cm, yüksekliği 50 cm ve yatak yüksekliği 40 cm olan bir cam kolonda sabit akış hızında (1 L/dk) ve farklı talaş boyutlarında sulu çözeltiden Cr(VI)'nın giderimini incelemişler. Cr(VI) iyonu giderim yüzdesi başlangıçta az iken, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonundaki azalma ile arttığı görülmüş. Farklı boyutlardaki talaşın Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi: 0.353 mm > 0.767mm > 1.379 mm şeklinde bulunmuştur. Artan temas süresi ile Cr(VI) giderim yüzdesinin % 95'e ulaştığı ve talaşın endüstriyel atıklardan Cr(VI)'yı gidermek için verimli bir adsorbent olduğu gözlenmiştir.

Debnath vd. (2010) sabit yataklı kolonda (iç çapı 0.7 cm uzunluğu 25 cm) adsorbent olarak aglomere sulu titanyum (IV) oksit (NHTO) nanopartikülleri kullanarak yatak yüksekliği (2.0, 4.0 ve 6.0 cm), akış hızı (1, 2 ve 4 mL/dk) ve çözelti konsantrasyonu (8, 16 ve 32 mg/L) gibi farklı parametrelerin etkisini sulu çözeltiden Ni(II) ve Cr(VI) giderimi için incelemişlerdir. Kullanılan adsorbentin Ni(II) giderim performansının Cr(VI)'ya göre daha iyi olduğu belirlenmiş. Elde edilen breakthrough verilerinin Adams-Bohart modelinden daha çok ($R^2 = 0.844-0.982$) Thomas ($R^2 = 0.983-0.999$) ve BDST ($R^2 = 0.992-0.998$) (the bed depth service time) modelleriyle daha iyi tanımlandığını göstermiştir. Ni(II) için Thomas modeli kolon kapasitesi (q_0), Cr(VI) kolon kapasitesinden daha fazla olduğu ve BDST modeline ait breakthrough süresi (t_b)'nin yatak yüksekliği artışı ile arttığı bulunmuştur.

Futalan vd. (2011) 1.2 cm iç çapa ve 55 cm uzunluğuna sahip sabit yataklı kolonda adsorbent olarak kitosan bağlı bentonit (CHB) kullanarak sulu çözeltiden Ni(II) 'nin giderimini araştırmışlardır. Yatak yüksekliği (1.3-4.3 cm), akış hızı (0.2-0.6 mL/dk) ve başlangıç konsantrasyonu (500-1500 mg/L) gibi çeşitli deneysel parametrelerinin CHB yatağının servis süresi ve breakthrough eğrisinin şekli üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yatak yüksekliğindeki azalma, akış hızı ve başlangıç konsantrasyonu artışı ile breakthrough eğrileri daha kısa sürede doygunluğa ulaştığı ve yatak servisi süresinin daha kısa olduğu gözlenmiştir. 4.3 cm yatak yüksekliği, 0.2 mL/dk akış hızı ve 500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda breakthrough noktasındaki (q_B) ve doygunluk noktasındaki

(q_E) maksimum alım kapasitesi sırasıyla 15 ve 17 mg/g olarak ve toplam Ni(II) giderim yüzdesi ise yaklaşık % 88'e ulaştığı belirlenmiştir. Farklı akış hızı ve başlangıç konsantrasyonlarındaki breakthrough sürelerini tahmin etmek için BDST (the bed depth service time) modeli kullanılmış ve düşük akış hızı ve düşük başlangıç konsantrasyonundaki breakthrough sürelerinin teorik ve deneysel değerleri arasında iyi bir uyum olduğu gözlemlenmiştir.

Dwivedi ve Agarwal (2014) yaptıkları çalışmada sabit yataklı kolonda (40x0.5 cm) aktif karbonun yerini alabilecek alternatif adsorbent olarak çelik fabrikası atığı cüruf kullanmışlardır. Farklı yatak yüksekliği ve akış hızlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve breakthrough eğrilerini tayin etmek için BDST (the bed depth service time) modeli kullanılmıştır. Kırılma noktasında, sulu çözeltiden Ni(II) giderimi için kolonun fraksiyonel kapasitesi (f) 0.84, doygunluk yüzdesi % 50.09 olarak bulunmuştur. Deneysel verilere BDST (the bed depth service time) modeli uygunluk göstermiştir. Sonuç olarak kolonun düşük besleme konsantrasyonu ve akış hızında, yüksek yatak yüksekliğinde daha iyi performans gösterdiği ve breakthrough kapasitesinin 66.0 mg/g olduğu belirlenmiştir.

7. MATERYAL VE METOT

7.1. Kullanılan Adsorbent

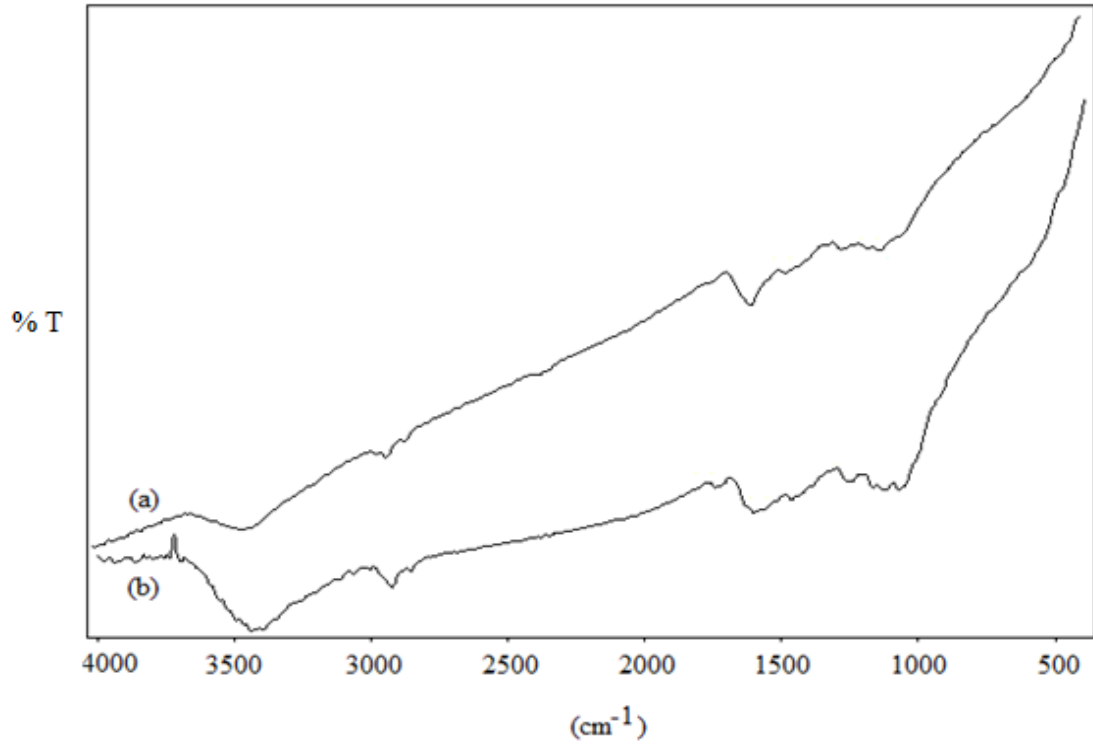
Bu tez çalışmasında daha önce yapılan bir çalışma kapsamında aktifleştirme ajanı olarak çinko klorür kullanılarak kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu 1:1:1 oranındaki karışımından elde edilmiş olan ve 1125.73 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon (Akçakal, 2017) kullanılarak sulu ortamlardan katyonik Cr(VI) ve anyonik Ni(II) yapılı kirleticilerin giderimi incelenmiştir.

7.2 Kullanılan Adsorbentin Karakterizasyonu

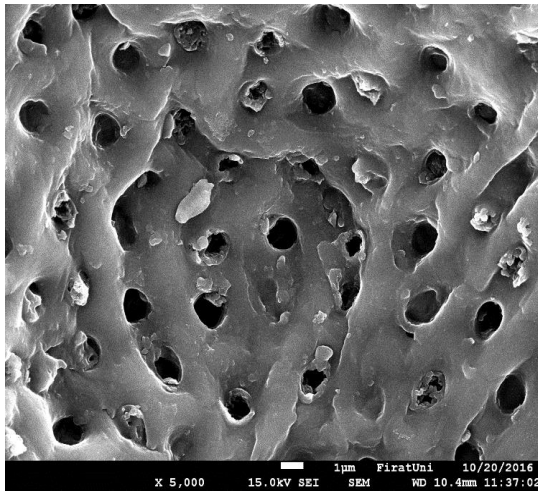
Deneyisel çalışmalarda adsorbent olarak kullandığımız ve daha önceden hazırlanmış aktif karbon'a (kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu karışımından hazırlanmış) ait özellikler Tablo 7.1'de verilmektedir. Aktif karbonun karakterizasyonu ise FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum One) ve JEOL JSM-6510 LV marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Aktif karbonun adsorpsiyon öncesi 1(a) ve adsorpsiyon sonrası 1(b) spektrumları Şekil 7.1'de, SEM görüntüleri ise Şekil 7.2'de adsorpsiyon öncesi (2a) ve adsorpsiyon sonrası (2b) verilmektedir. Adsorbentin gözenek ve yüzeylerinin adsorpsiyon sonrası Cr(VI) ile kaplandığı açıkça görülmektedir (Şekil 7.2, b).

Tablo 7.1. Deneylerde kullanılan aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

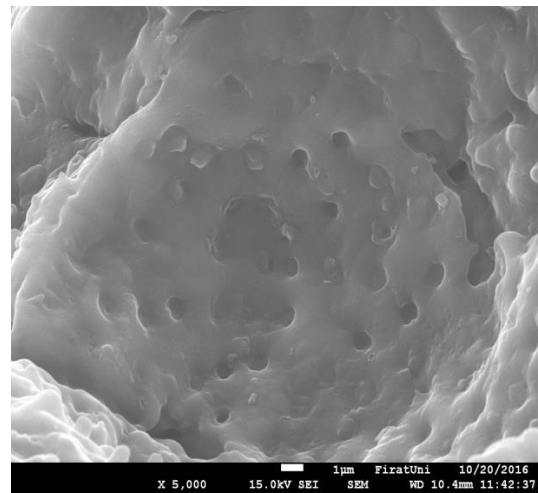
Özellikler	Değerler
Kül, %	0.03
BET yüzey alanı, m ² /g	1125.73
Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g	0.5498
Ortalama gözenek çapı, nm	1.953
pH _{pzc}	6.59



Şekil 7.1. Aktif karbonun (a) Cr(VI) adsorpsiyonundan önce FT-IR spektrumu (b) Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra FT-IR spektrumu



(a)



(b)

Şekil 7.2. Aktif karbonun (a) Cr(VI) adsorpsiyonundan önce SEM görüntüsü (b) Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra SEM görüntüsü

7.3. Çözeltilerin Hazırlanması

7.3.1. Cr(VI) Çözeltisinin Hazırlanması

Analizlerde kullanılan Cr(VI) çözeltileri 1000 ppm'lik konsantrasyona sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 99.5 saflıktaki K_2CrO_4 tuzundan hazırlandı. Bunun için K_2CrO_4 tuzundan 3.753 g tartılıp 1000 ml'lik balon jojede bir miktar destile su ile çözüldükten sonra yine destile su ile 1000 ml'ye tamamlandı.

7.3.2. Ni(II) Çözeltisinin Hazırlanması

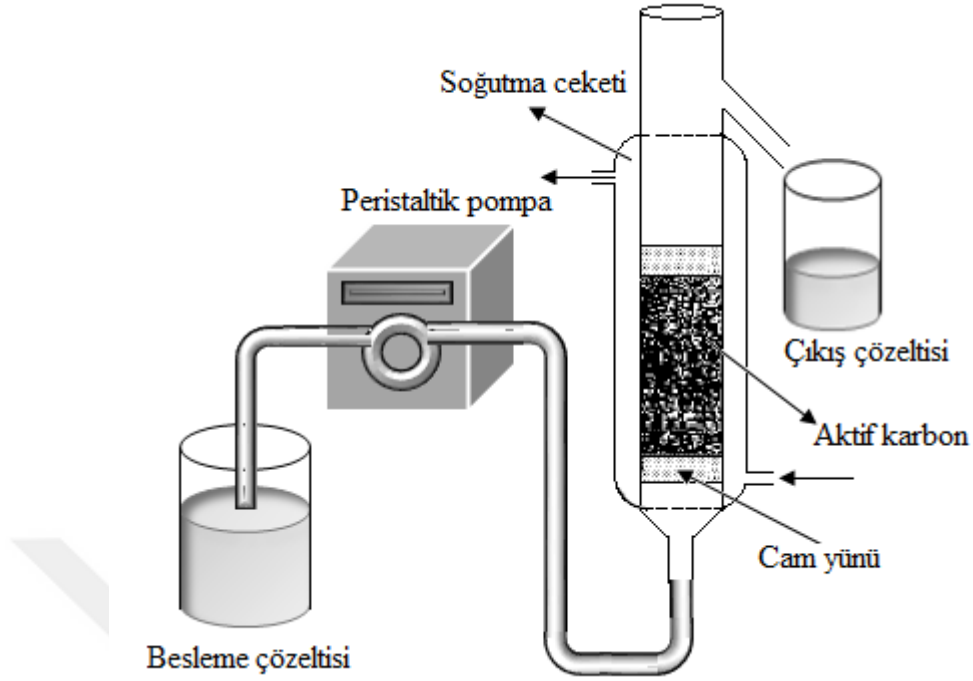
Analizlerde kullanılan Ni(II) çözeltileri 1000 ppm'lik konsantrasyona sahip standart stok çözeltisinden uygun oranlarda seyreltilmesi sonucu hazırlandı. Bu stok çözelti % 98 saflıktaki $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzundan hazırlandı. Bunun için $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzundan 1,264 g tartılıp 1000 ml'lik balon jojede bir miktar destile su ile çözüldükten sonra yine destile su ile 1000 ml'ye tamamlandı.

7.4. Sabit Yataklı Kolon Sistemi

Sabit yataklı kolon deneyleri iç çapı 0.8 cm ve uzunluğu 22 cm olan soğutma ceketli bir cam kolon içerisinde gerçekleştirildi ve şematik diyagramı Şekil 7.3'de gösterilmektedir. Aktif karbon üstten ve alttan cam yünü ile destekli bir şekilde kolona yerleştirildi. Farklı konsantrasyonlardaki Ni(II) ve Cr(VI) çözeltilerini kolonun altından farklı akış hızlarında (2-4 mL/dk) beslemek için Watson Marlow 205S model peristaltik pompa kullanıldı. Çözeltilerin pH'sı Adwa 1030 Model pH metre kullanılarak ölçüldü.

7.5. Kolon Verilerinin Analizi

Sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyonun performansı genellikle breakthrough eğrisi ifadesi ile açıklanmaktadır ki bu eğri yatak yüksekliği için zaman veya çıkış hacminin fonksiyonu olarak çıkış metal konsantrasyonunun giriş metal konsantrasyonuna oranı (C_t / C_0) ile ifade edilir. Çıkış hacmi (V_{eff}) Eşitlik 7.1 kullanılarak hesaplanır.



Şekil 7.3. Sabit yataklı kolon sistemi

$$V_{eff} = Q \cdot t_{toplam} \quad (7.1)$$

Burada, Q ve t_{toplam} sırası ile hacimsel akış hızı (mL/dk) ve toplam akış zamanıdır(dk). t 'ye karşı adsorplanan konsantrasyon (C_{ad} ; mg/L) miktarı grafiğe geçirilerek breakthrough eğrisi elde edilir ve bu eğrinin altında kalan alan (A), toplam adsorbe edilmiş adsorbat miktarını (maksimum kolon kapasitesi) verir. Verilen besleme konsantrasyonu ve akış hızı için kolonda toplam adsorplanan kirletici miktarı (adsorbat) (q_{toplam} ; mg) ise Eşitlik 7.2 yardımı ile hesaplanır:

$$q_{toplam} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} C_{ad} dt \quad (7.2)$$

Kolona gönderilen toplam adsorbat miktarı (m_{top}) ise Eşitlik 7.3'ten hesaplanır.

$$m_{\text{toplam}} = \frac{C_o Q t_{\text{toplam}}}{1000} \quad (7.3)$$

Akış hacmine göre adsorbatın toplam giderim yüzdesi (veya kolon performansı), toplam adsorplanan adsorbat miktarının (q_{toplam}) kolona beslenen toplam adsorbat miktarına (m_{toplam}) oranından Eşitlik 7.4'deki gibi hesaplanır.

$$\text{Toplam Giderim \%} = \frac{q_{\text{toplam}}}{m_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (7.4)$$

Adsorpsiyon, atıksu arıtımında bilinen en iyi denge ayırma prosesidir. Adsorpsiyonda denge çalışmalarının amacı ise, adsorbentin kapasitesi veya deneysel çalışmalarda kullanılan kirleticinin gramı başına giderilmesi gereken miktar hakkında bilgi vermektedir. Kesikli adsorpsiyon işlemlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi sürekli kolon çalışmalarındaki adsorpsiyon dengesini temsil etmediği için, deneysel çalışmalardan elde edilen verilere uygun modellerin uygulanması gerekmektedir. Sürekli kolonda, denge anında giderilen adsorbat miktarı (q_{den} ; mg/g) (veya maximum kolon kapasitesi) Eşitlik 5.6 yardımı ile hesaplanır.

$$q_{\text{den}} = \frac{q_{\text{toplam}}}{m} \quad (7.5)$$

Burada m (g) kolondaki adsorbentin toplam kuru ağırlığıdır.

Boş yatak temas süresi EBCT ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\text{EBCT(dk)} = \text{adsorbent yatağının hacmi (mL)} / \text{sıvı akış hızı (mL/dk)} \quad (7.6)$$

7.6 Aktif Karbonun Rejenerasyonu

Sabit yataklı kolonun tekrar kullanımını sağlamak amacıyla, her bir adsorpsiyon sonrasında kolon dolgusunun adsorplanmış olduğu kromu uzaklaştırmak için rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan aktif karbon her bir deneyin sonunda doygunluğa ulaştıktan sonra saf su ve farklı derişimlerde HNO_3 çözeltisi ile 1 mL/dk akış hızında Cr(VI) konsantrasyonu 1 mg/L'nin altına düşene kadar yıkanmıştır. Yıkama işlemleri sonrasında adsorplanan krom miktarı ile rejenerasyon çözeltisine geçen krom

miktarları karşılaştırılarak kolonun hangi şartlarda rejenere olduğu tespit edilmiştir. Yapılan denemelerde adsorplanmış olan kromun saf su ile desorbe olmadığı yani kolonun saf suyla yıkanarak rejenere edilemediği tespit edilmiştir. Bu nedenle etkin rejenerasyon için farklı derişimlerde HNO_3 çözeltisi ile aynı akış hızında rejenerasyon deneyleri yapılmış ve kolonun rejenerasyonu için 2 M HNO_3 çözeltisinin en uygun rejenerasyon çözeltisi olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan deneyler sonrasında; kolon dolgusunun adsorplamış olduğu toplam kromun önce 2 M HNO_3 çözeltisi ile 1 mg/L akış hızında, daha sonra ise yıkama suyu pH'sının 5-6 arasına yükselinceye kadar saf suyla yıkanmasıyla % 98 oranında desorbe olduğu tespit edilmiştir. Ancak üç rejenerasyon süresi sonunda aktif karbonun muhtemelen HNO_3 'in yükseltgen bir asit olması nedeniyle yapısal olarak değiştiği ve buna bağlı olarak tekrarlanabilirliğinin azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle sentezlenmiş olan aktif karbonla dolgulu kolonda krom adsorpsiyonu için en fazla üç rejenerasyonun uygun olduğu söylenebilir. Bu bilgiler ışığında kolon dolgusu her üç denemeden sonra yenilenmiştir.

7.7. Çözeltilerin Analizi

Çözeltilerde Ni(II) analizleri ile Cr(VI)'nın çalışma şartlarında indirgenip indirgenmediğini belirlemek amacıyla toplam Cr analizleri Perkin Elmer AAnalyst 800 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile gerçekleştirildi. Çözeltilerdeki Cr(VI) analizi ise difenil karbazit yöntemiyle yapıldı (APPA-AWWA-WPCF, 1998). Yöntem, Cr(VI)'nın 1.5-difenil karbazit ile asidik ortamda meydana getirdiği renkli kompleksin spektrofotometre ile ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için 0.5 g difenil karbazit 100 ml asetonda çözündürülerek elde edilen difenil karbazit çözeltisi ve 6 N H_2SO_4 çözeltisi reaktif olarak kullanıldı. Cr(VI) çözeltilerini analiz etmek için önce 2 ml 6 N H_2SO_4 ve 1 ml difenil karbazit çözeltisi 50 ml'lik bir balon jöjeye konuldu daha sonra bunun üzerine tayini yapılacak çözeltilerden uygun miktar alınarak karışım saf suyla 50 ml'ye tamamlandı. Elde edilen renkli kompleksin analizi ise, Shimadzu UV-1201V marka spektrofotometre kullanılarak 540 nm dalga boyunda absorbands değeri ölçülerek gerçekleştirildi. 0.1-1.0 mg-Cr(VI)/L lineer aralığındaki standartların okunan absorbands değerleri ile konsantrasyonları arasında lineer ilişki kuruldu ve bilinmeyen örneğin absorbandsı bu ilişkiden yararlanarak konsantrasyon değerlerine dönüştürüldü.

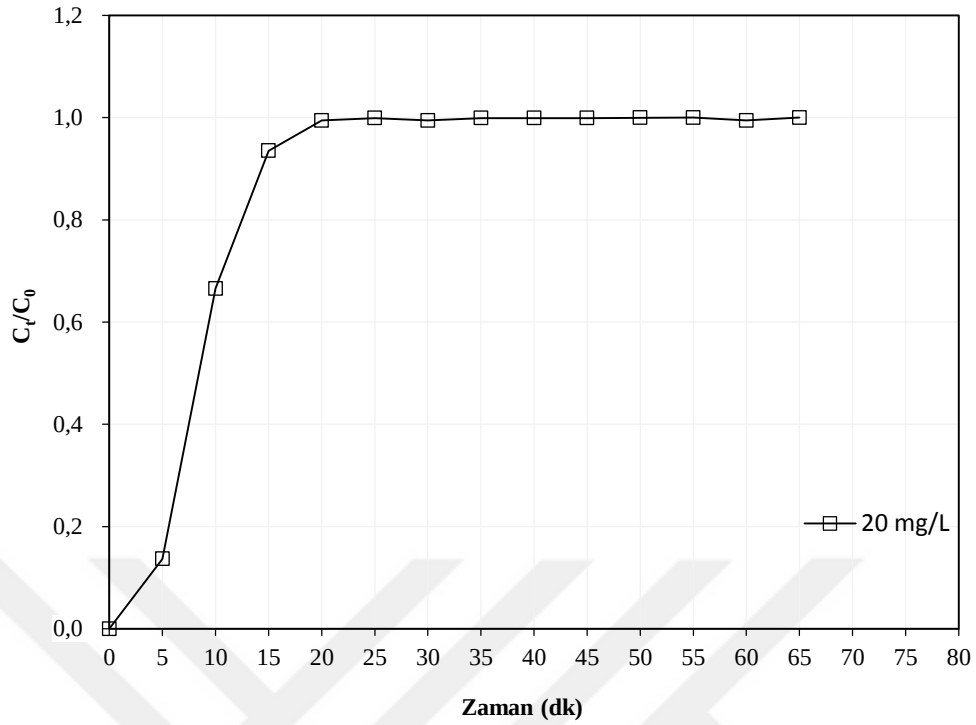
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

Aktif karbonun adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumu (Şekil 7.1a) ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu (Şekil 7.1b) bant yoğunluğunda meydana gelen farklılıklar adsorbent yüzeyi üzerindeki Cr(VI) iyonlarının fonksiyonel gruplarla etkileşimine bağlanabilir. 3432.69 cm^{-1} çevresindeki geniş absorpsiyon bandı O-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Simha vd., 2016). 2850 ve 2950 cm^{-1} arasındaki bantlar alifatik C-H grubunun varlığını göstermektedir. 1741.69 cm^{-1} 'de pik C = O gerilme titreşimine karşılık gelir. 1610 ve 1460 cm^{-1} arasında görülen pikler aromatik halka bantlarındaki C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen pikler alkol gruplarının ve karboksilik asitlerin C-O gerilme titreşimlerinin varlığını göstermektedir (Li vd., 2009; Gupta vd., 2010; Tofan vd., 2015).

8.2. Ni(II) Adsorpsiyonu

Kayısı çekirdeği ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu karışımından daha önce hazırlanmış aktif karbon kullanarak (0.75 gr veya 2.5 cm yatak yüksekliğinde) sabit yataklı kolonda Ni(II) metalinin adsorpsiyonu için 25°C sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L Ni(II) çözeltisi ve 2 mL/dk akış hızında deneyler gerçekleştirildi. Giderim mekanizmasının bir adsorpsiyonla gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek için Ni(II) iyonunun çökme pH'sının altında çalışmanın zorunlu olduğu ve bu nedenle de başlangıç konsantrasyonu olan 20 mg/L için pH 5'in altında çalışmak gerekliliği zorunlu olmuştur. Ayrıca nikel içerikli metal kaplama atıksularının yaklaşık 2 civarında olan pH değeri de dikkate alınarak çözelti doğal pH'sı olan pH=3.5'de yapıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.1'de gösterildi. Şekilden, mevcut aktif karbonun pozitif yüklü katyonik Ni(II) metalini çok fazla adsorplamadığı ve 20. dk'dan sonra kolondan çıkan çözeltideki Ni(II) miktarının başlangıç çözelti konsantrasyonu ile aynı olduğu yani kısa sürede dengeye ulaştığı görülmüştür. Hesaplamalar sonucunda aktif karbon tarafından adsorbe edilen Ni(II) iyonu miktarı 0.27 mg olarak bulundu. Dengedeki yani 1 gr adsorbent başına adsorplanan Ni(II) miktarı ise 0.32 mg gibi küçük bir değer



Şekil 8.1. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Ni(II)'nin adsorpsiyonu. Deneysel şartlar: yatak yüksekliği 2.5 cm; Ni(II) konsantrasyonu 20 mg/L; T= 25°C; akış hızı 2 mL/dk

olarak bulundu. Bulunan sonuçları teyit etmek için dengeye ulaşmış aktif karbon % 2'lik HNO₃ çözeltisi ile Ni(II) miktarı sıfıra düşene kadar önce desorbe edildi sonra saf su ile pH değeri 5-6 oluncaya kadar yıkandı ve aynı şartlarda deney tekrar edildi. İlk deneydeki gibi benzer sonuçlar yani düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edildi. İki deney sonucunda kullanılan aktif karbonun Ni(II) metalinin adsorpsiyonu için yeterli adsorpsiyon kapasitesine uygun olmadığına karar verildi. Bu nedenle Ni(II) metalinin adsorpsiyonu için farklı konsantrasyon ve diğer parametreler incelenmeden Cr(VI) adsorpsiyon deneylerine geçildi.

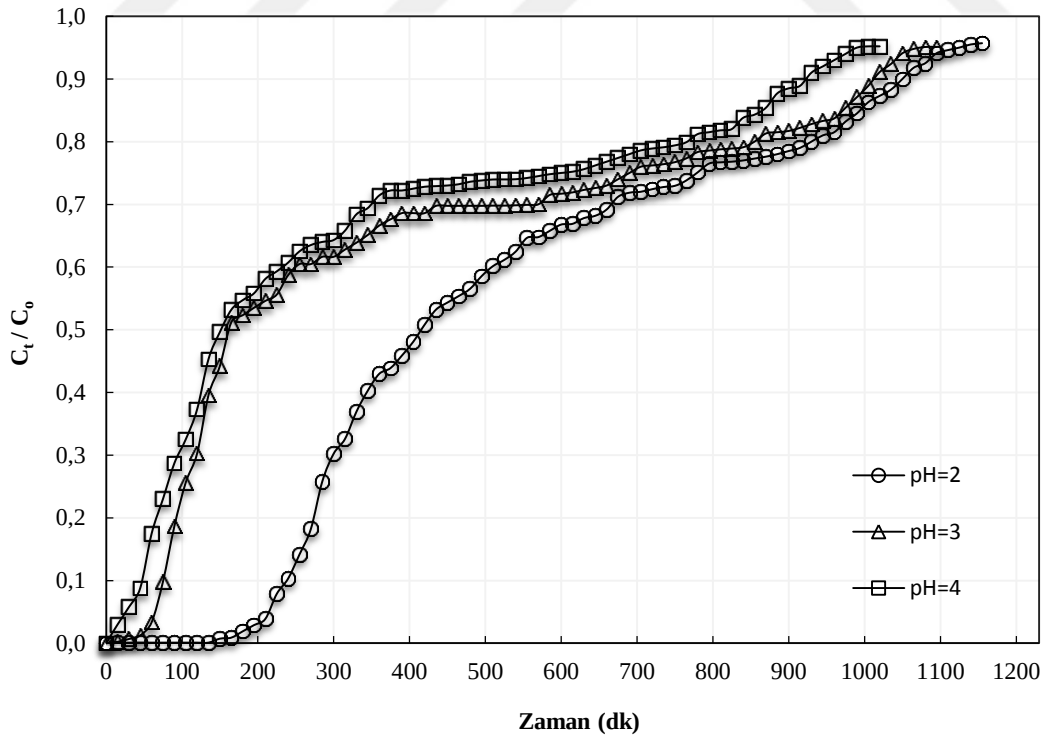
8.3. Cr(VI) Adsorpsiyonu

8.3.1. Çözelti pH'nın Etkisi

Adsorpsiyon ortamının pH değeri, adsorpsiyon prosesinde metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde etkili olan önemli parametrelerden birisidir. Metal iyonlarının katı adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esas itibarı ile çözelti pH'sı ile kuvvetli bir şekilde ilişkili

olan ve aynı anda adsorbent yüzeyi üzerinde meydana gelen adsorpsiyon ve indirgeme ile metal iyonu konsantrasyonuna bağlıdır (Gupta ve Babu, 2009). pH değeri çözeltideki metallerin spesifikasyonunu (metal iyonu çözünürlüğü) ve metal bağlamada yer alan fonksiyonel grupların iyonik durumunu etkiler. Adsorbentin sıfır yük noktasındaki (pH_{pzc}) pH değerinde adsorbent yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grubun iyonik durumunu etkiler. pH_{pzc} 'nin altındaki pH değerinde adsorbentin yüzey yükü pozitif, üstündeki pH değerinde ise yüzey yükü negatif hale gelir. Böylece, ortamın pH değerinin pH_{pzc} 'den daha düşük olması, adsorbentin anyonik formdaki Cr(VI) 'yı gidermesi için daha elverişli olur. Deneylerde kullandığımız aktif karbonun pH_{pzc} değeri 6.59 olarak bulunduğu için bu değerin altındaki pH değerlerinde Cr(VI) giderilmesi beklenen bir durumdur.

Kayısı çekirdeği ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu karışımından daha önce hazırlanmış aktif karbon kullanarak sabit yataklı kolonda Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna çözelti pH'sının etkisi 2 - 4 pH aralığında ve 2 mL/dk sabit akış hızında deneyler gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.2'de gösterildi. Şekil 8.2'de görüldüğü gibi, çözelti pH'sındaki azalma ile birlikte breakthrough eğrileri soldan sağa doğru kaymıştır ve



Şekil 8.2. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine pH'ın etkisi. Deneysel şartlar: yatak yüksekliği 2.5 cm; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 10 mg/L; T= 25°C; akış hızı 2 mL/dk

en uzun kırılma noktası ve breakthrough eğrisi süresi pH 2’de elde edilmiştir. Ayrıca pH 2’den 4’e yükseltildiğinde adsorpsiyon kapasitesi azalma göstermiştir ve adsorplanan Cr(VI) iyonlarının miktarı 14.18 mg/g’den 8.58 mg/g’a düşmüştür (Tablo 8.1).

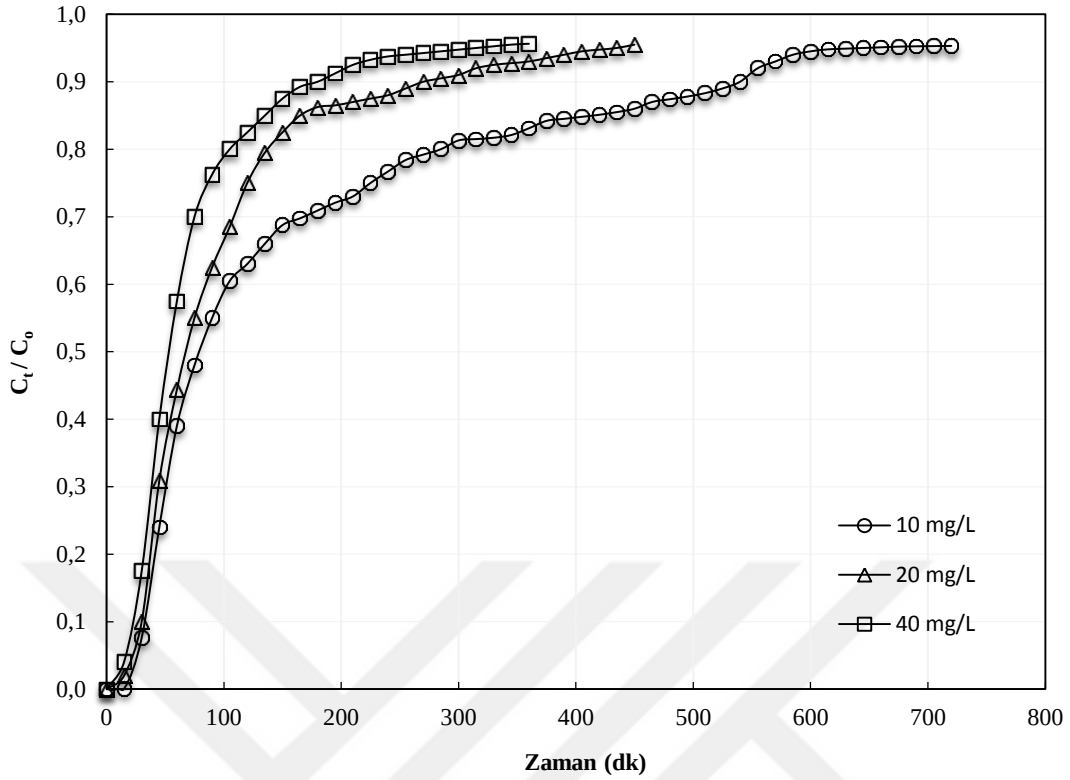
Asidik ortamlarda yani düşük pH değerlerinde Cr(VI), Cr (III)' e indirgemektedir ve bu düşük pH aralığında Cr (III) zayıf adsorbe edilir (Rengaraj vd., 2003). Bu çalışmada Cr(VI) adsorpsiyon verimi pH’ın azalması ile artmış olsa da özellikle pH 2’de Cr(VI), Cr (III) oksidasyon basamağına indirgemeye başlamış ve Cr(VI) konsantrasyonunda azalma görülse bile toplam krom konsantrasyonu artmıştır. Bu nedenle, Cr(VI)’nın adsorpsiyonu için pH=3 en uygun pH olarak seçilmiştir.

8.3.2. Breakthrough Eğrisi Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

Breakthrough eğrisi üzerine başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere deneyler 3 mL/dk sabit akış hızı, pH=3, 2.5 cm yatak yüksekliği (0.75 gr adsorbent) ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında (10, 20 ve 40 mg/L) gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.3’de gösterildi. Konsantrasyon çalışmasında adsorpsiyon işleminin doygunluğa daha hızlı ulaştığı ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun artması ile

Tablo 8.1. Farklı deneysel çalışma şartları altında elde edilen sonuçlar.

C ₀ (mg/L)	Q (mL/dk)	H (cm)	pH	Sıcaklık (°C)	t _{toplam} (dk)	m _{toplam} (mg)	q _{toplam} (mg)	q _{denge} (mg/g)	V _{eff} (mL)	ε (%)	EBCT
10	2	2,5	2	25	1155	23.10	10.64	14.18	2310	46.06	0.628
10	2	2,5	3	25	1095	21.90	7.46	9.95	2190	34.06	0.628
10	2	2,5	4	25	1020	20.40	6.44	8.58	2040	31.57	0.628
10	2	2,5	3	25	1095	21.90	7.46	9.95	2190	34.06	0.628
10	3	2,5	3	25	720	21.60	5.00	6.67	2160	23.15	0.418
10	4	2,5	3	25	510	20.40	4.62	6.16	2040	22.65	0.314
10	3	2,5	3	25	720	21.60	5.00	6.67	2160	23.15	0.418
10	3	2,5	3	40	525	15.75	2.87	3.83	1575	18.22	0.418
10	3	2,5	3	55	435	13.05	2.36	3.15	1305	18.08	0.418
10	3	2,5	3	25	720	21.60	5.00	6.67	2160	23.15	0.418
20	3	2,5	3	25	450	27.00	6.04	8.05	1350	22.37	0.418
40	3	2,5	3	25	360	43.20	8.83	11.77	1080	20.44	0.418
10	3	1,5	3	25	405	12.15	2.62	5.24	1215	21.56	0.251
10	3	2,5	3	25	720	21.60	5.00	6.67	2160	23.15	0.418
10	3	3,5	3	25	1050	31.50	13.31	13.31	3150	42.25	0.586



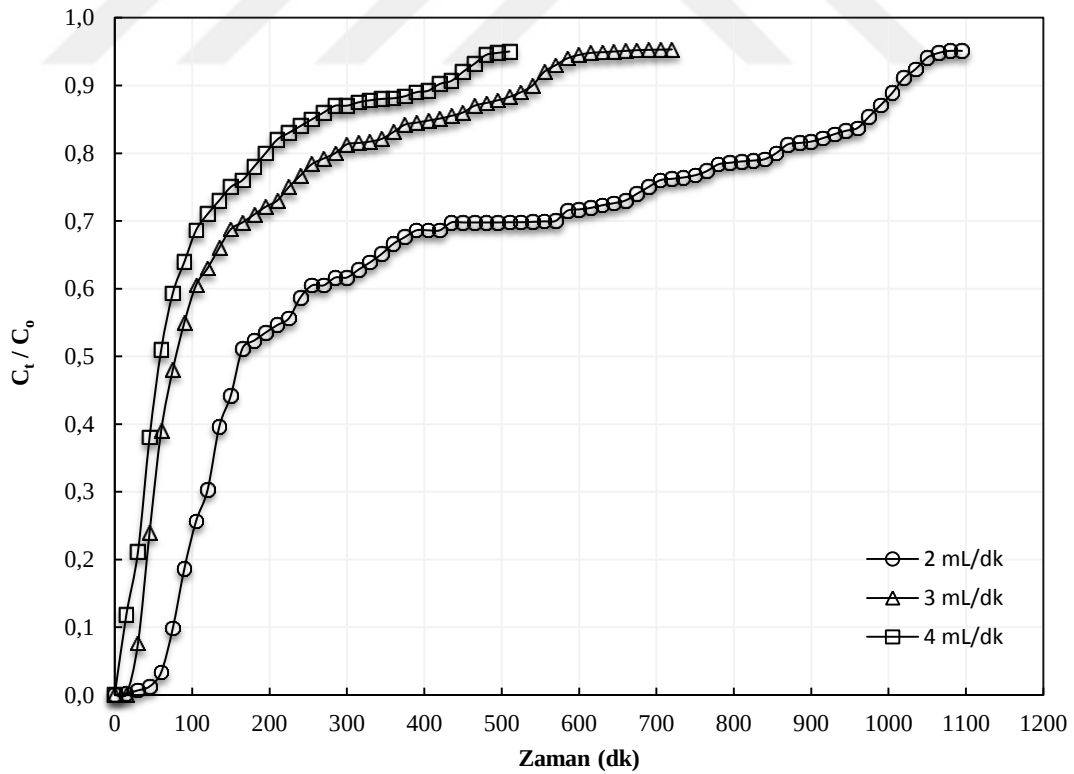
Şekil 8.3. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine başlangıç konsantrasyonunun etkisi. DeneySEL şartlar: yatak yüksekliği 2.5 cm; pH=3; T= 25°C; akış hızı 3 mL/dk

breakthrough eğrisinin oluşma süresinin azaldığı görülmektedir. Şekil 8.3'den görüldüğü gibi başlangıçtaki Cr(VI) konsantrasyonundaki azalma ile breakthrough eğrisinin oluşma süresinde artış gözlemlendi ve dolayısı ile işlem hacmi, 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda daha fazla bulundu. Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg/L'den 40 mg/L'ye yükselmesiyle dengede uzaklaştırılan Cr(VI) miktarı 6.67 mg/g dan 11.77 mg/g'a yükselmiştir (Tablo 8.1). En yüksek Cr(VI) giderim verimi ($\epsilon = \% 23.15$) 10 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda elde edilmiştir. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun artışına bağlı olarak doygunluğa ulaşma süresinde bir azalma gözlemlenmiştir yani konsantrasyon 10 mg/L'den 40 mg/L'ye yükseltildiğinde Cr(VI) çözeltisi için adsorbentin tükenme süresi (the time of the exhaustion point) 720 dk'dan 360 dk'ya düşmüştür. Bu sonuçlar, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun yüksek olmasının (40 mg/L gibi) kütle transferi için daha yüksek bir itici güç oluşturmaya ve dolayısıyla adsorbentin doygunluğa daha çabuk ulaşmasına ve bunun sonucunda tükenme süresinin ve adsorpsiyon bölgesinin daha kısa sürmesine neden olduğunu göstermektedir (Baral vd., 2009, Malkoç ve Nuhoglu, 2006). Benzer sonuçlar

diğer araştırmacılar tarafından elde edilenlerle uyum içerisinde (Chen vd., 2012; Demarchi vd., 2015).

8.3.3. Breakthrough Eğrisi Üzerine Akış Hızının Etkisi

Cr(VI) adsorpsiyonuna çözelti akış hızının etkisini belirlemek amacı ile 2.5 cm yatak yüksekliği (0.75 gr adsorbent), pH = 3, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 10 mg/L olmak üzere üç farklı akış hızında (2, 3 ve 4 mL/dk) deneyler gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.4'de verilmektedir. Şekilden, akış hızının artması ile kırılma noktasına ulaşmak için gerekli sürenin azaldığı görülmektedir. Akış hızını 2 ml/dk'dan 4 mL/dk'ya çıkardığımızda boş yatak temas süresi olan EBCT, 0.628 dk'dan 0.314 dk'ya ve adsorbentin doygunluğa ulaşması için gerekli olan sürede 1095 dk'dan 510 dk'ya düşmüştür. Akış hızındaki artış ile breakthrough eğrisinin oluşma süresindeki azalmanın nedeni, görsel olarak daha dik bir breakthrough eğrisinin oluşmasına neden olan ve daha

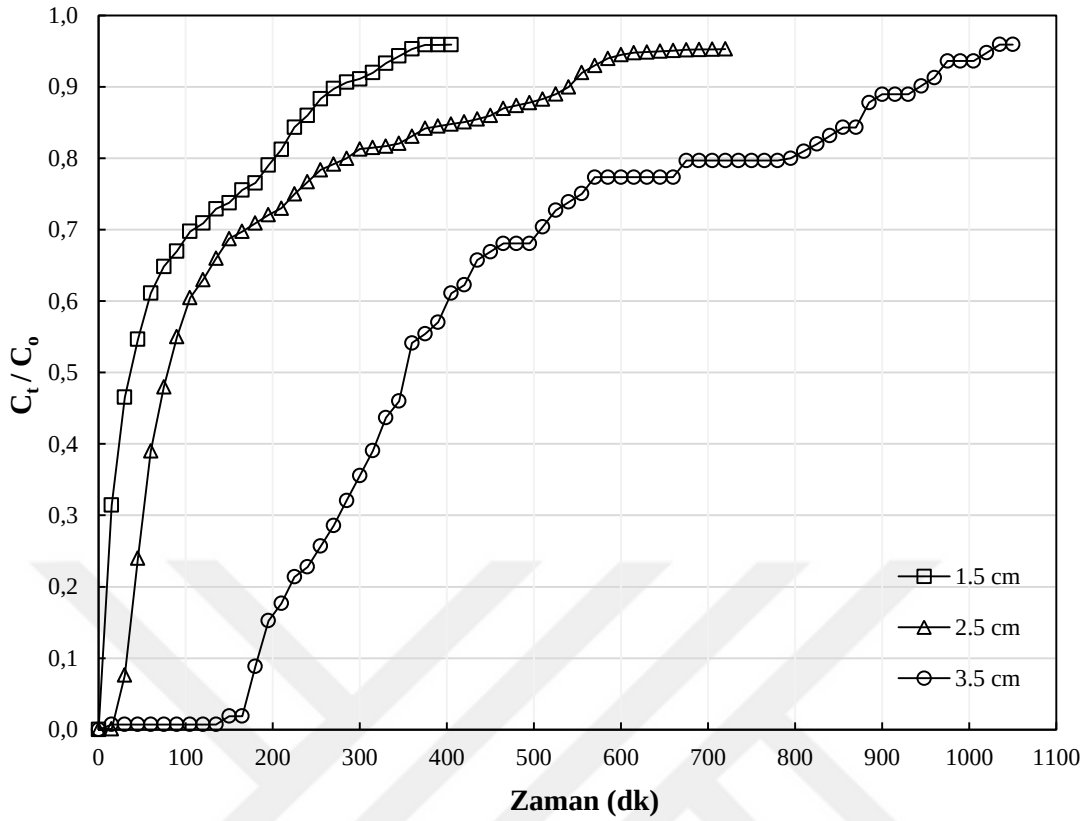


Şekil 8.4. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine akış hızının etkisi. DeneySEL şartlar: yatak yüksekliği 2.5 cm; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 10 mg/L; T= 25°C; pH=3

yüksek çözelti akış hızında (4 ml/dk) Cr(VI) iyonları ve adsorbent arasında daha kısa bir temas süresinin olması ile açıklanabilir. Ayrıca adsorbent yüzeyindeki dış film direnci azalma eğilimi gösterir ve kalış süresi azalır. Böylece hem adsorbent daha kısa sürede doygunluğa ulaşır hem de daha düşük bir giderim verimi elde edilmiş olur (Han vd., 2009). Akış hızı 2, 3 ve 4 mL/dk'da dengede uzaklaştırılan Cr(VI) miktarı (q_{den}) sırasıyla 9.95, 6.67 ve 6.16 mg/g olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda da akış hızının artışıyla dengedeki metal giderim kapasitesinde bir azalma olduğu görülmüştür (Chen vd., 2012; Bhaumik vd., 2013; Nazari vd., 2016).

8.3.4 Breakthrough Eğrisi Üzerine Yatak Yüksekliğinin Etkisi

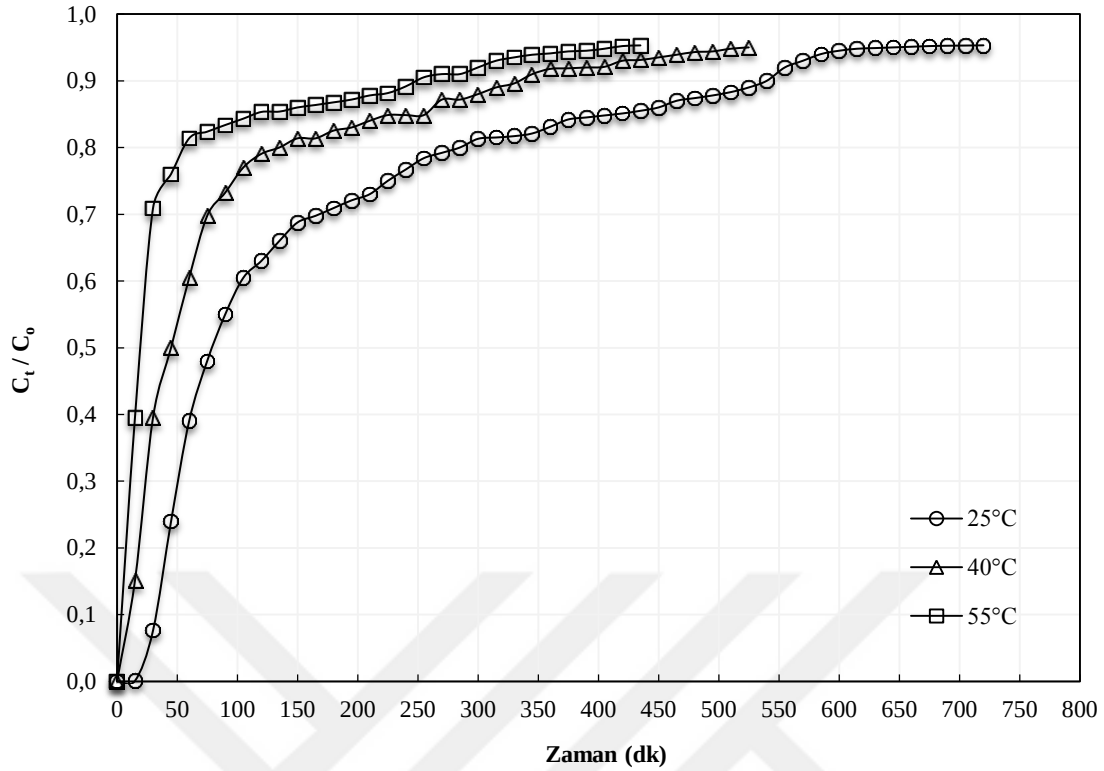
Adsorpsiyon prosesi, sorpsiyon için mevcut aktif alanların sayısını belirlediğinden dolayı adsorbent yatağının yüksekliğine bağlıdır (Bhaumik vd., 2013). Yatak yüksekliğinin etkisini incelemek için 0.5, 0.75 ve 1.0 g adsorbent (karşılık gelen yatak yüksekliği sırası ile 1.5, 2.5 ve 3.5 cm) ile dolu kolonda 3 mL/dk sabit akış hızı, pH=3, 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda deneyler gerçekleştirildi ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen breakthrough eğrileri Şekil 8.5'de verilmektedir. Şekil 8.5'den görüldüğü gibi 0.5 g adsorbent içeren yatak yüksekliğinde (1.5 cm) breakthrough eğrisinin daha önce oluştuğu ve yatak yüksekliği 1.5 cm'den 3.5 cm'e çıkarıldığında hem adsorbentin hem de işlem hacminin (V_{eff}) arttığı gözlemlendi. İşlem hacmi 1215 mL'den 3150 mL'ye, doygunluğa ulaşma süresi ise 405 dk'dan 1050 dk'ya artmıştır. Bunun nedeni, adsorbent miktarının artması ile daha fazla temas etme süresine bağlı olabilir (Baral vd., 2009). Ayrıca yatak derinliğindeki artış hem toplam adsorplanan Cr(VI) miktarının hem de maksimum adsorpsiyon yatak kapasitesinin artmasına neden olmuştur (Tablo 8.1). 1.5, 2.5 ve 3.5 cm yatak yükseklikleri için maksimum kolon kapasitesi sırasıyla 5.24, 6.67 ve 13.31 mg/g olarak bulunmuştur. Sabit yataklı kolonda artan yatak derinliği ile Cr(VI) alım kapasitesindeki artış, adsorbentin daha fazla bağlayıcı bölgelerin oluşmasına yol açan spesifik yüzeyindeki artışa bağlı olabilir (Baral vd., 2009). Artan yatak derinliği ile breakthrough eğrilerinin eğimindeki artış, kütle transfer bölgesinin artmasına neden olmuştur (Lodeiro vd., 2006). Böylece, yüksek yatak derinliğinde daha fazla atık suyun hacmi işlenebilir dolayısı ile Cr(VI) giderim yüzdesi artmış olur.



Şekil 8.5. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine yatak yüksekliğinin etkisi. Deneysel şartlar: akış hızı 3 mL/dk; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 10 mg/L; T= 25°C; pH=3

8.3.5 Breakthrough Eğrisi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon işlemlerini etkileyen faktörlerden biride sıcaklıktır. Sıcaklığın breakthrough eğrisi üzerindeki etkisini araştırmak için deneyler üç farklı sıcaklıkta (25, 40 ve 55°C), 10 mg/L sabit başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sabit yatak yüksekliği (2.5 cm), sabit akış hızı (3 mL/dk) ve pH = 3'de gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.6'da gösterilmektedir. Şekil 8.6'dan görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile breakthrough eğrisi daha kısa sürede elde edildi ve toplam adsorplanan Cr(VI) miktarının değeri 5 mg'dan 2.36 mg'a düşmüştür. Breakthrough eğrisinin sıcaklığa bağlı olarak gösterdiği değişim literatürde belirtilmiştir ve benzer sonuçlar bildirilmiştir (Marinovic vd., 2005; Afzal vd., 2010). Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olduğu için, yüksek sıcaklığın fiziksel adsorpsiyon üzerine olumsuz etkisi vardır fakat kimyasal adsorpsiyonu artıracaktır. Bu nedenle sıcaklıktaki artış maksimum adsorbent kapasitesinin azalmasına neden olur (Afzal vd., 2010).



Şekil 8.6. Sabit yataklı kolonda aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için breakthrough eğrisine sıcaklığın etkisi. Deneysel şartlar: yatak yüksekliği 2.5 cm; akış hızı 3 mL/dk; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 10 mg/L; pH=3.

8.4. Sabit Yataklı Kolonda Model Çalışmaları

Sabit yataklı kolonlarda kullanılan matematiksel modeller, laboratuvar ortamında yapılan küçük ölçekteki deneysel çalışmaların endüstriyel ölçeğe uygulanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Sabit yataklı kolon için uygun modellerin kullanılması; prosese ait mekanizmayı ifade etmek, deneysel verileri açıklamak ve analiz etmek, prosesleri optimize etmek ve değişen deneysel şartlar için tahmini değerleri belirlemede yardımcı olur (McKay vd., 1999). Sabit yataklı kolonlarda adsorbentin performansını karakterize etmek için daha çok Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmıştır.

Deneysel değerlerle model kullanılarak elde edilen değerlerin uyumlu olup olmadığını ve uygulanabilir modeli bulmak için standart hata değerleri (SE) aşağıdaki denklemle hesaplandı:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (y_d - y_h)^2}{N}} \quad (8.1)$$

Burada, y_h ; tahmini değerler, y_d ; deneysel değerler ve N deneysel verilerin sayısıdır. Elde edilen istatistiksel parametreler göz önüne alındığında, en yüksek korelasyon katsayısı (R^2 değeri 1.0'e yakın) ve en düşük standart hata değerlerini (SE) dikkate alarak uygun model belirlendi.

8.4.1. Adams-Bohart Modelinin Uygulanması

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda, kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem, kabuğu karışımından elde edilmiş olan adsorbent ile Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında kolona gönderilen besleme çözeltisinin konsantrasyonu, yatak yüksekliği, akış hızı ve pH gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Daha sonra bu parametreler için Adams-Bohart modeli sabitleri (k_{AB} , N_0), Eşitlik 4.1 kullanılarak bulunmuş ve Tablo 8.2'de verilmiştir. Tablo 8.2'de görüldüğü gibi, 2.5 cm yatak yüksekliğindeki değer hariç yatak yüksekliği ve akış hızı artışı ile k_{AB} değerlerinin arttığı ancak Cr(VI) konsantrasyonu ve pH'ın (pH=3 hariç) artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bu durum, toplam sistem kinetiklerinin, sabit yataklı kolondaki adsorpsiyonun başlangıç kısmında dış kütle transferinin hakim olduğunu göstermektedir (Aksu ve Gönen, 2004). Regrasyon katsayısı Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson modelinde aşağı yukarı yakın değerler olarak bulundu. Hata değerleri (SE) açısından ise Adams-Bohart ve Thomas modellerine ait değerler, Yoon-Nelson modeline göre daha fazla sifıra yakın değerler olarak bulunmuştur. Bu durumda Breakthrough eğrilerinin başlangıç (% 50) kısmı için Adams-Bohart modelinin uygun model olduğu söylenebilir.

8.4.2. Thomas Modelinin Uygulanması

Thomas modeli sabitleri (K_{Th} ve q_0) farklı deneysel şartlarda Eşitlik 4.2 yardımı ile t'ye karşı $\ln [(C_0/C_t)-1]$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından hesaplandı ve değerler Tablo 8.3'de verilmektedir. Tablo 8.3'te görüldüğü gibi akış hızı arttıkça k_{Th} değerleri artarken q_0 değerleri azalmıştır. Bu sonuç, akış hızı artışıyla çözelti ve

Tablo 8.2. Farklı deneysel şartlarda Adams-Bohart modeli parametreleri

C _o (mg/L)	Q (mL/dk)	H (cm)	pH	Adams-Bohart		R ²	SE
				k _{AB} × 10 ³ (L/mg dk)	N ₀ (mg/L)		
10	3	2,5	3	3.00	2490.00	0.84	0.391
20	3	2,5	3	2.70	3711.13	0.87	0.563
40	3	2,5	3	1.46	6250.00	0.92	0.101
10	2	2,5	3	2.40	3306.67	0.79	0.800
10	3	2,5	3	3.00	2490.00	0.84	0.180
10	4	2,5	3	3.31	2484.00	0.97	0.378
10	3	1,5	3	1.44	3594.44	0.91	0.077
10	3	2,5	3	3.00	2490.00	0.84	0.868
10	3	3,5	3	1.57	6415.00	0.89	0.266
10	2	2,5	2	1.91	6693.19	0.89	0.430
10	2	2,5	3	2.40	3306.67	0.80	0.317
10	2	2,5	4	1.50	3210.67	0.85	0.126

Tablo 8.3. Farklı deneysel şartlarda Thomas modeli parametreleri

C _o (mg/L)	Q (mL/dk)	H (cm)	pH	Thomas		R ²	SE
				k _{Th} × 10 ⁴ (L/mg dk)	q _o (mg/g)		
10	3	2,5	3	5.30	3.17	0.86	0.095
20	3	2,5	3	5.00	5.20	0.79	0.107
40	3	2,5	3	4.42	8.33	0.86	0.090
10	2	2,5	3	2.60	5.85	0.86	0.109
10	3	2,5	3	5.30	3.17	0.86	0.095
10	4	2,5	3	6.80	2.62	0.82	0.087
10	3	1,5	3	9.00	2.10	0.97	0.035
10	3	2,5	3	5.30	3.17	0.86	0.095
10	3	3,5	3	4.60	12.20	0.91	0.096
10	2	2,5	2	4.50	14.22	0.87	0.087
10	2	2,5	3	2.60	5.86	0.86	0.109
10	2	2,5	4	3.20	5.83	0.84	0.089

Tablo 8.4. Farklı deneysel şartlarda Yoon–Nelson modeli parametreleri

C _o (mg/L)	Q (mL/dk)	H (cm)	pH	Yoon-Nelson		R ²	SE
				k _{YN} × 10 ³ (1/dk)	τ (dk)		
10	3	2,5	3	5.30	79.30	0.86	2.226
20	3	2,5	3	11.60	67.58	0.80	19.357
40	3	2,5	3	17.70	51.75	0.86	64.265
10	2	2,5	3	2.60	218.00	0.86	2.287
10	3	2,5	3	5.30	79.30	0.86	2.226
10	4	2,5	3	6.80	49.18	0.82	1.868
10	3	1,5	3	9.00	35.11	0.97	1.067
10	3	2,5	3	5.30	79.30	0.86	2.226
10	3	3,5	3	4.30	388.00	0.88	1.566
10	2	2,5	2	4.20	490.47	0.91	1.582
10	2	2,5	3	2.60	218.07	0.86	2.287
10	2	2,5	4	3.00	193.33	0.87	2.052

adsorbent arasındaki temas süresinin azalmasına bağlanabilir. Diğer taraftan hem adsorbent yatak yüksekliği hem de Cr(VI) konsantrasyonu artışıyla k_{Th} değerleri azalırken q_0 değerlerinin arttığı, pH değerlerinin artışında ise hem k_{Th} değerleri (pH 4 hariç) hem de q_0 değerlerinin azaldığı görülmektedir. Regrasyon katsayısı 3 model içinde yaklaşık olarak yakın değerler olarak bulunmasına rağmen, Hata değerleri (SE) açısından ise sıfıra yakınlık Adams-Bohart ve Thomas modellerinde bulunmuştu. Uygun model olarak Breakthrough eğrilerinin başlangıç kısmı için değil tamamını dikkate aldığımızda Thomas modelinin uygun model olduğunu söyleyebiliriz.

8.4.3. Yoon-Nelson Modelinin Uygulanması

Eşitlik 4.3'den t' 'ye karşı $\ln [(C_t)/(C_0-C_t)]$ arasında çizilen grafikte doğrunun kesim noktasından τ ve eğiminden ise k_{YN} değerleri hesaplanarak Tablo 8.4'de verilmiştir. Tablo 8.4'den görüldüğü gibi hem akış hızı hem de başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun artmasıyla k_{YN} değerleri artarken τ değerleri azalmıştır. Öte yandan, adsorbentin yatak yüksekliği arttıkça τ değerleri artarken k_{YN} değerlerinin azaldığı, pH değerleri arttıkça τ ve k_{YN} değerlerinin (pH 4 hariç) azaldığı gözlenmektedir. Yoon-Nelson modelinde hata değerleri sıfırdan oldukça fazla değer olarak bulunduğundan yani deneysel verilerle hesaplanan veriler arasında büyük fark oluştuğundan bu modelin bizim deneysel verilere uygun model olmadığını söyleyebiliriz.

9. SONUÇLAR

Bu çalışmada kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu karışımından elde edilmiş olan aktif karbonun sabit yataklı kolonda sulu çözeltilerden Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ni(II) için adsorpsiyon kapasitesi düşük olduğundan tüm parametreler incelenmemekle birlikte Cr(VI) adsorpsiyonuna çözelti pH'sı, adsorbent yatak yüksekliği, çözelti akış hızı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığı gibi parameterlerin etkileri incelenmiştir.

Ni(II) iyonu adsorpsiyonu 0.75 gr adsorbent varlığında, 20 mg/L Ni(II) çözeltisi, 25°C sıcaklık ve 2 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda kullanılan aktif karbonun pozitif yüklü katyonik Ni(II) metalini çok fazla adsorplamadığı ve 20. dk'da dengeye ulaştığı görülmüştür. Aktif karbon tarafından adsorplanan Ni(II) iyonu miktarı 0.27 mg olarak ve dengedeki yani 1 gr adsorbent başına adsorplanan Ni(II) miktarı ise 0.32 mg gibi küçük bir değer olarak bulunmuştur. Ni(II) metali için düşük adsorpsiyon kapasitesi nedeni ile diğer parametreler incelenmemiştir.

Cr(VI) adsorpsiyonu için pH'ın etkisini belirlemek için pH = 2,3 ve 4 olmak üzere üç farklı pH'da deneyler gerçekleştirilmiştir. pH=2'de daha uzun sürede doygunluğa ulaşmış ve adsorpsiyon kapasitesi 14.18 mg/g (pH=3 için 9.95 mg/g) olarak bulunmuştur. Fakat pH 2'de Cr(VI), Cr (III) oksidasyon basamağına indirgemeye başlamış ve Cr(VI) konsantrasyonunda azalma görülse bile toplam krom konsantrasyonu artmıştır. Bu nedenle, Cr(VI)'nın adsorpsiyonu için pH=3 en uygun pH olarak seçilmiştir.

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisini görmek için üç farklı başlangıç konsantrasyonunda (10, 20 ve 40 mg / L) deneyler gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon artışına bağlı olarak 40 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda breakthrough eğrisinin oluşma süresi (360 dk) azalmış ancak uzaklaştırılan Cr(VI) miktarının (11.77 mg/g) ise 10 mg/L konsantrasyondaki giderim değerine (6.67 mg/g) göre daha yüksek çıktığı görülmüştür.

Cr(VI) adsorpsiyonuna çözelti akış hızının etkisi için üç farklı akış hızında (2, 3 ve 4 mL/dk) yapılan deneyler sonucunda akış hızını 2 mL/dk'dan 4 mL/dk'ya çıkardığımızda hem adsorbentin doygunluğa ulaşması için gerekli olan süre 1095 dk'dan 510 dk'ya hem de dengede uzaklaştırılan Cr(VI) miktarı (q_{den}) 9.95 mg/g'dan 6.16 mg/g'a düşmüştür.

Yatak yüksekliğinin etkisini incelemek için 0.5, 0.75 ve 1.0 g adsorbent (karşılık gelen yatak yüksekliği sırası ile 1.5, 2.5 ve 3.5 cm) kullanılarak yapılan deneyler sonucunda yatak yüksekliği 1.5 cm'den 3.5 cm'e çıkarıldığında doygunluğa ulaşma süresi 405 dk'dan 1050 dk'ya, toplam adsorplanan Cr(VI) miktarı ise sırasıyla 5.24, 6.67 ve 13.31 mg/g olarak bulunmuştur.

Sıcaklığın breakthrough eğrisi üzerindeki etkisini araştırmak için deneyler üç farklı sıcaklıkta (25, 40 ve 55 ° C) gerçekleştirilmiş ve sıcaklık artışı ile toplam adsorplanan Cr(VI) miktarının değeri 6.67 mg/g'dan 3.15 mg/g'a düşmüştür.

Genel olarak adsorpsiyon kapasitesinin yatak yüksekliği ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ancak akış hızı, pH ve çalışma sıcaklığının artmasıyla azaldığını veya bir başka ifade ile üçlü karışımdan (kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu) hazırlanmış aktif karbon ile sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu için çalışılan parametreler içerisinde daha yüksek başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, daha düşük akış hızı ve daha yüksek adsorbent yatak yüksekliği ile daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir.

Breakthrough eğrilerini tahmin etmek ve kolonun kinetik parametrelerini belirlemek için Adams-Bohart, Thomas ve Yoon-Nelson gibi üç farklı kinetik model kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Adams-Bohart modelinin sadece başlangıç bölgesi için ($C_t/C_0 < 0.5$ değeri) uygun olduğu, breakthrough eğrilerinin tamamı için ise Thomas modelinin deneysel verilere daha uygu olduğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbon doygunluğa ulaşır ulaşmaz adsorpsiyon işleminde tekrar kullanılması için mevcut aktif karbonun 2 M HNO₃ çözeltisi ile rejenere olabildiği, ancak üç rejenerasyon işlemi sonrasında mevcut aktif karbonun yapısal olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlardan kayısı ve şeftali çekirdeği kabuğu ile badem kabuğu karışımından elde edilmiş olan aktif karbonun çeşitli endüstrilerdeki atıksularda bulunan Ni(II) iyonu için uygun adsorbent olmadığı fakat Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için etkili ve evre dostu bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmıştır.



KAYNAKLAR

- Afzal, S., Rahimi, A., Ehsani, M.R., Tavakoli, H., 2010. Experimental study of hydrogen fluoride adsorption on sodium flüoride, *J. of Ind. and Eng. Chem.* **16**, 147-151.
- Akçakal, Ö., 2017. Badem Kabuğu ile Kayısı ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Ligno-Selülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Akçin, N., 2004. Su Matrikslerinde Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Yeni Bir Metod Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksu, Z., Gonen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem.* **39**, 599-613.
- APHA, WEF ve AWWA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., APHA, Washington, DC, USA.
- Avcı, A.Ö., 2008. Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Banerjee, S.S., Jayaram, R.V. and Joshi, M.V., 2003. Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, *Sep. Sci. Technol.*, **38(5)**, 1015–1032.
- Banerjee, M., Bar, N., Basu, R.K., Das, S.K., 2017. Comparative study of adsorptive removal of Cr(VI) ion from aqueous solution in fixed bed column by peanut shell and almond shell using empirical models and ANN. *Environ Sci Pollut. Res.* **24**, 10604-10620.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., 1988. Active Carbon, Marcel Dekker, Inc. New York,
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated carbon adsorption, CRC Press Taylor & Francis Group, USA,
- Baral, S.S., Das, N., Ramulu, T.S., Sahoo, S.K., Das, S.N., Chaudhury, G.R., 2009. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **161**, 1427–1435.
- Bhaumik, M., Setshedi, K., Maity, A., Onyango, M.S., 2013. Chromium(VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. *Separation and Purification Technol.* **110**, 11-19.

- Bielicka A., Bojanowska I. ve Wiśniewski A.,** 2005. Two Faces of Chromium-Pollutant and Bioelement, *Polish J. Environ. Stud.* **14 (1)**, 5–10.
- Bohart, G.S., Adams, E.Q.,** 1920. Behavior of charcoal towards chlorine. *J. Chem. Soc.* **42**, 523-529.
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Martín-Lara, M.A.,** 2009. Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **171**, 886–893.
- Chauhan, D., Sankararamakrishnan, N.,** 2011. Modeling and evaluation on removal of hexavalent chromium from aqueous systems using fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials*, **185**: 55-62.
- Chen,S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X.,Fu., K.,** 2012, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, **113**, 114–120.
- Cheremisinoff , P.N., Ellerbusch F.,** Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York, 1978.
- Clark, R.M.,** 1987. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems, *Environ Sci. Technol.*, **21**: 573-580.
- Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., Ezgi, B.,** 2003, “Nikel(II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi” *Çev-Kur*, **44(2)**, 38.
- Debnath, S., Biswas, K., Ghosh, U.C.,** 2010. Removal of Ni(II) and Cr(VI) with Titanium(IV) Oxide Nanoparticle Agglomerates in Fixed-Bed Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2031-2039.
- Demarchi, C.A., Debrassi, A., Magro, J.D., Nedelko, N., et al.** 2015. Adsorption of Cr(VI) on crosslinked chitosan–Fe(III) complex in fixed-bed systems. *J. of Water Process Eng.* **7**, 141-152.
- Demir, E. ve Yalçın, H.,** 2014. “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, **7 (2)**, 70-79.
- Demiralay,E.,** 2007. Nikel baskılanmış monolitik kolonlar, Süleyman Demirel Üniversitesi, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Isparta.
- Denkhaus, E., Salnikow, K.,** 2002, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, **42**, 35-56.
- Downing J.H., Deeley P.D. ve Fichte R.,** 2000. Chromium and Chromium Alloys. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

- Döşemen Y.**, 2009. Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Duranoğlu, G. D.**, 2008. Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, İstanbul.
- Dwivedi, M.K., Agarwal, R.**, 2014. Fixed Bed Column Study for Ni(II) Removal from Aqueous Solution by Slag, *Am. J. Pharm. Health Res.*, **2(3)**, 73-79.
- EPA**, 2000. In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Teknik rapor: EPA/625/R-00/005, Washington.
- Filiz E.**, 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Freundlich, H.M.F.**, 1906, Over The Adsorption in solution, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **57A**, 385-470.
- Futalan, C.M., Kan, C.C., Dalida, M.L.P., Pascua, C., Hsien, K.J., Wan, M.W.**, 2011. Nickel removal from aqueous solution in fixed bed using chitosan-coated bentonite. *Sustain. Environ. Res.*, **21(6)**, 361-367.
- Gupta, V.K., Rastogi, A., Nayak, A.**, 2010. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *J. Colloid Interface Sci.* **342**, 135-141.
- Gupta, S., Babu, B.V.**, 2009. Modeling, simulation, and experimental validation for continuous Cr(VI) removal from aqueous solutions using sawdust as an adsorbent. *Bioresour. Technol.* **100**, 5633-5640.
- Gündüzoğlu, G.**, 2008. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, E.O.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir.
- Habashi, F.**, Handbook of Extractive Metallurgy, Cilt:2, WILEYVCH, Germany, 1997.
- Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., Wang, Y.**, 2009. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, **149**, 123-131.
- Hassler, J.W.**, 1974. Purification with Activated Carbon, Second Ed., *Chemical Publishing Co. Inc.* 169-199, New York.
- Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Kartal, G., Timur, S.**, 1996. Metallerin Çevresel Etkileri-I-II-III, *Metallurji Dergisi*, sayı :136-138.

- Kirk, O.**, 1971, Encyclopedia of Chemical Technology, Mercel Decker Inc., Cilt II, 880-920.
- Klass, D.L.**, 1988. Biomass For Renewable Energy, Fuels And Chemicals, *Academic Pres*, California- USA.
- Kratochvil, D., Volesky, B.**, 1998. Advances in biosorption of heavy metals, *Trends Biotechnol.*, **16**, 291–300.
- Langmuir, I.**, 1918, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica Platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1361-1403.
- Li, J., Lin, Q., Zhang, X., Yan, Y.**, 2009. Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass, *J. Colloid Interface Sci.* **333**, 71-77.
- Liu, D.H.F. ve Liptak, B.G.**, 1999, Environmental Engineers' Handbook, CRC Press, New Jersey.
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vincente, M.E.**, 2006. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *J. Hazard. Mater.* **B137**, 1649-1655.
- Maheshwari, U., Gupta, S.**, 2016. Removal of Cr(VI) from wastewater using activated neem bark in a fixed-bed column: interference of other ions and kinetic modelling studies. *Journal Desalination and Water Treatment*, **57**, (18): 8514-8525.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y.**, 2006. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. *Chem. Eng. J.*, **119**, 61-68.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y.**, 2006. Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 4363-4372.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal N.K.**, 2006. "Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash –kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Dyes and Pigments*, **69**, 210-223.
- Marinovic, V., Ristic, M., and Dostanic, M.**, 2005. Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, **B. 117**, 121-128.
- Martín-Lara, M. A., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., Calero, M.**, 2010. Sorption of Cr(VI) onto Olive Stone in a Packed Bed Column: Prediction of Kinetic Parameters and Breakthrough Curves. *J. Environ. Eng.*, **136(12)**, 1389-1397.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F.**, 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *J. Hazard. Mater.* **180**, 1–19.

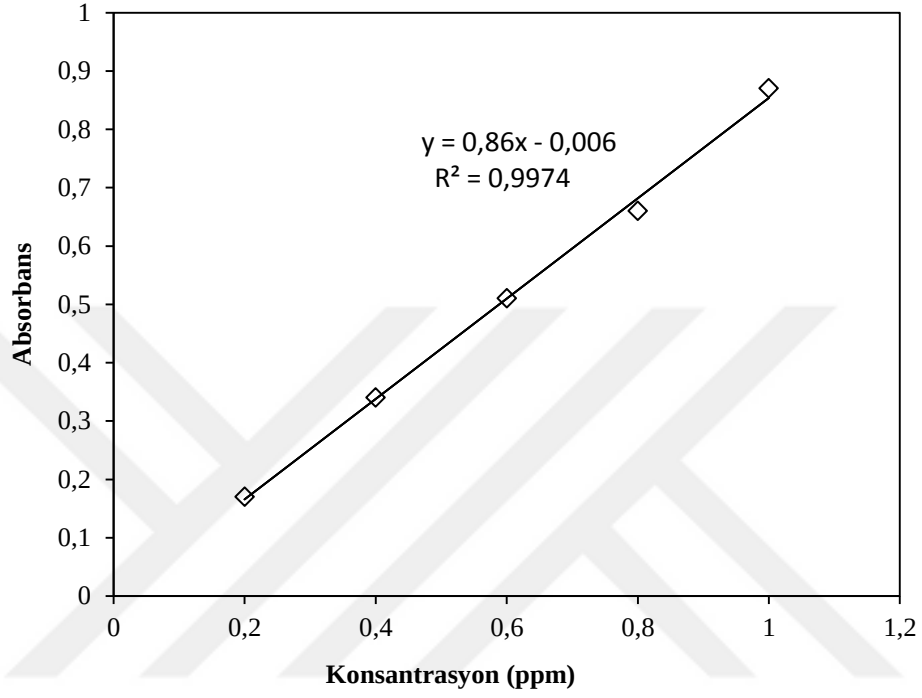
- Mc Dougall, G.J.**, 1991. The physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of South African Institute Mining and Metallurgy*, **91-4**, 109–120.
- McKay G., Porter J.F., Prasad G.R.**, 1999. The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials, *Water Air and Soil Pollution*, **114**: 423-438.
- Mohan, D. ve Pittman, U.**, 2006. “Activated Carbons and Low Cost Adsorbents For Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water”, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 762-811.
- Nazari, G., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Pouya, E.S.**, 2016. Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. *Applied Surface Science*. **375**, 144-153.
- Özer, A.** 2014. Adsorpsiyon Ders Notları, Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ.
- Papp J.F.**, 2004. Chromium Use by Market in the United States, in: 10th International Ferroalloys Congress, Cape Town, South Africa, February 1-4, Proc: Marshalltown, South Africa, *The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 770–778.
- Patrick, P.J.**, 1995. Porosity in Carbons”, Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 209-253, Great Britain.
- Prego, R., Cobelo-Garcia, A.**, 2003. Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias, (NW Iberian Peninsula), *Environ. Pollut.*, **121**, 425–452.
- Ramnani, S.P., Sabharwal, S.**, 2006. Adsorption behavior of Cr(VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI), *React. Funct. Polym.* **66**, 902–909.
- Rao, B.N., Latha, D., Kumar, C.P., Venkatesh, K., Srinivas, R.S.**, 2014. Studies on hexavalent chromium removal from aqueous solution in a fixed column using saw dust as an adsorbent, *Environmental Science An Indian Journal*, **9(2)**, 54-59.
- Saha, B., Orvig, C.**, 2010. Biosorbents for Hexavalent Chromium Elimination From Industrial and Municipal Effluents, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2959–2972.
- Setshedi, K.Z., Bhaumik, M., Onyango, M.S., Maity, A.**, 2014. Breakthrough studies for Cr(VI) sorption from aqueous solution using exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite, *J. Ind.Eng. Chem.* **20**, 2208–2216.
- Sharma, R., Singh, B.**, 2013. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed bed column, *Bioresource Technology* **146**, 519–524.

- Simha, P., Mathew, M., Ganesapillai, M.,** 2016. Empirical modeling of drying kinetics and microwave assisted extraction of bioactive compounds from *Adathoda vasica* and *Cymbopogon citrates*. *Alexand. Eng. J.* **55**, 141-150.
- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P.,** 2008. Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent For Sequestering Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions-A Review. *Bioresource Technology*, **99**, 6017-6027.
- Sukumar, C., Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Kamala-Kannan, S., Shanthi, K.** 2017. Removal of Cr(VI) using co-immobilized activated carbon and *Bacillus subtilis*: fixed bed column study, *Clean Techn Environ Policy*, **19**, 251-258.
- Şamdan, C.A.,** 2013. Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi, E.O.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir.
- T.C. Resmi Gazete,** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 13.02.2008 tarih ve 26786 Sayılı Yönetmelik, 2008, Ankara.
- T.C. Resmi Gazete,** Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 31.12.2005 Tarih ve 26040 Sayılı (76/464/AB) Yönetmelik, 2005, Ankara.
- Thomas, H.C.,** 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1466-1664.
- Tofan, L., Paduraru, C., Teodosiu, C., Toma, O.,** 2015. Fixed-bed Column Study on The Removal of Chromium (III) Ions from Aqueous Solutions by Using Hemp Fibers With Improved Sorption Performance. *Cellulose Chem. Technol.* **49** (2), 219-229.
- TS-266,** 2017. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Standardı, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- URL-1,** <http://biyokure.org/adsorpsiyon-izotermeleri/6499/-02.05.2017>
- URL-2,** <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/chromium.cfm> 03.05.2017
- URL-3,** www.kimyaevi.org 10.05.2017
- Wass, U. ve Wahlberg, J.E.,** 1991, “Chromated Steel and Contact Allergy Recommendation Concerning a Streshold Limit Value for the Release of Hexavalent Chromium”, *Contact Dermatitis*, **24**, 114-118.
- Weber, W.J.,** 1972. Physicochemical Processes: For Water Quality Control, *Wiley Interscience*, NY. pp.199-255.

- Weiner, E.R.**, 2000. Applications of Environmental Chemistry, A Practical Guide For Environmental Professionals, CRC Press, Florida.
- Woods, A.L.**, 1998. Kinetics of Chromium (VI) Reduction by Ferrous Ion, Teknik rapor:ANRCP-1998-13, Texas.
- Yang, R.T.**, 2003. Fundamentals And Applications, A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey.
- Yin, C. Y., Aroua, M.K., Daud, W. M. A. W.**, 2009. Fixed-bed adsorption of metal ions from aqueous solution on polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **148**, 8-14.
- Yoon, Y.H., Nelson, J.H.**, 1984. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **45**, 509-516.
- Yüce, A.**, 1998. Türkiye kurşun envanteri. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, s:28, İstanbul.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., Guo, S.**, 2004. Development of a Fixed-Bed Column with Cellulose/Chitin Beads to Remove Heavy-Metal Ions. *Journal of Applied Polymer Science*, **94**: 684-691.
- Zulfadhly Z., Mashitah M.D., Bhatia S.**, 2001. Heavy Metals Removal in Fixed-Bed Column by the Macro Fungus *Pycnoporus sanguineus*, *Environmental Pollution*, **112**, 463-470.

EKLER

Ek 1. Cr(VI) Analizi için Kalibrasyon Eğrisi



Ek Şekil 1. 1. Cr(VI) Analizi için kalibrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

23.01.1992 de doğan Şeyma YÜKSEL, ilk öğretimini Elazığ Namık Kemal İlk Öğretim okulunda, lise öğrenimini Elazığ Mehmet Akif Ersoy Lisesinde, lisans öğrenimini de Elazığ Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde 2010-2014 yılları arasında tamamlamıştır. Mezun olduktan sonra Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programında yüksek lisans öğrenimine 2015 yılında başlamıştır.2017 yılında İstanbul Silivri’de bulunan İnterplast Kimya’da Arge Mühendisi olarak çalışmaya başlamıştır.

