

**YÜZEY MODİFİYELİ ŞEKER PANCARI KÜSPESİ
ADSORBENTLE
CR(VI) İYON ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ
SİSTEMLERDE İNCELENMESİ**

**EXAMINATION OF THE ADSORPTION OF CR(VI) IONS AT
BATCH AND CONTINUOUS SYSTEMS BY USING SURFACE
MODIFIED SUGAR BEET PULP ADSORBENT**

UĞURCAN KARSLI

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2019

UĞURCAN KARSLI' nın hazırladığı "Yüzey Modifiyeli Şeker Pancarı Küspesi Adsorbentle Cr(VI) İyon Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Başkan




Prof. Dr. Zümriye AKSU

Danışman



Prof. Dr. Deniz TANYOLAÇ

Üye



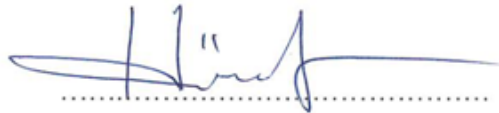
Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ

Üye



Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak / /..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

..... /...../ 2019



Uğurcan KARSLI

YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

..... / / 2019


Uğurcan KARSLI

ÖZET

YÜZEY MODİFİYELİ ŞEKER PANCARI KÜSPESİ ADSORBENTLE CR(VI) İYON ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ

Uğurcan KARSLI

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Zümriye AKSU

Mayıs 2019, 135 Sayfa

Bu tez çalışmasında kurutulmuş şeker pancarı küspesi (ŞPK) ve CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi (ŞPK) adsorbentlere krom(VI) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sistemlerde incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk kısmında kesikli karıştırmalı kapta her iki adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi 2.0-8.0 aralığında incelenmiş ve pH 2.0 de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Bu pH değerinde yapılan çalışmalarda her iki adsorbent için krom(VI) adsorpsiyonunda en uygun tanecik boyut aralığı 707-1000 µm olarak saptanmıştır. Her iki adsorbent için 1g/L adsorbent derişiminde başlangıç krom(VI) derişiminin 250 mg/L' ye kadar

artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu koşullarda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunun sırasıyla 66,8 mg/g ve 84,2 mg/g kapasiteyle gerçekleştiği, CTAB ile muamelenin ŞPK adsorbentin kapasitesini yaklaşık %20 arttırdığı görülmüştür.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında her iki adsorbentle pH 2' de, 707-1000 µm boyut aralığındaki adsorbent taneciklerle sürekli düzende çalışan dolgulu kolon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her iki adsorbent için en uygun bulunan 0,7 ml/dk akış hızında besleme krom(VI) derişiminin 250 mg/L' ye artırılmasıyla kolon kapasitesinin ve performansının arttığı gözlenmiştir. Bu koşullarda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunun sırasıyla 32,0 mg/g ve 37,2 mg/g kapasiteyle gerçekleştiği, CTAB ile muamelenin ŞPK adsorbentin kapasitesini yaklaşık %15 arttırdığı görülmüştür.

Çalışmaların son kısmında kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere kesikli karıştırmalı kap ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda krom (VI) adsorpsiyonlarının denge ve kinetik modellemeleri yapılmış ve model sabitleri bulunmuştur. Hem kesikli hem de sürekli sistemde her iki adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda dengenin Langmuir modeliyle daha iyi tanımlandığı gözlenmiştir. Yine kesikli sistemde her iki adsorbente krom(VI) adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele uyduğu saptanmıştır. Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda her iki adsorbent için farklı akış hızlarında ve farklı besleme derişimlerinde kırılma eğrilerinin tahmininde Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmış ve modellere ait kinetik sabitler bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Krom(VI), Adsorbent, Şeker Pancarı Küspesi, CTAB, Kesikli Karıştırmalı Kap, Sürekli Dolgulu Kolon

SUMMARY

EXAMINATION OF THE ADSORPTION CR(VI) IONS AT BATCH AND CONTINUOUS SYSTEMS BY USING SURFACE MODIFIED SUGAR BEET PULP ADSORBENT

Uğurcan KARSLI

Master Program, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Zümriye AKSU

May 2019, 135 pages

In this thesis, the adsorption of chromium (VI) cationic ions which are present in textile wastewater on to dried sugar beet pulp and modified sugar beet pulp by CTAB was studied in batch stirred and continuous packed bed column systems. The optimum starting pH values were calculated as 2 for both batch stirred and continuous packed bed column systems. The optimum particle size was found as 707-1000 μm for pH 2 for both systems also.

For both adsorbents, the adsorption capacity increased with the increase in the initial chromium (VI) concentration up to 250 mg/L at 1 g/L adsorbent concentration. Under these conditions, it was found that the adsorption of

chromium (VI) to dried and CTAB-modified SBP adsorbents was 66.8 mg/g and 84.2 mg/g, respectively. Treatment with CTAB was found to increase the capacity of the SBK adsorbent by about 20%.

In the second part of the experimental studies, packed bed column investigation with adsorbent particles in the size range of 707-1000 μm was carried out at pH 2 with both adsorbents. It was observed that the capacity and performance of the column were increased by increasing the feeding chromium (VI) concentration to 250 mg / L at a flow rate of 0.7 ml/min which is the most suitable for both adsorbents. In these conditions, it was observed that chromium (VI) adsorption to the dried and CTAB-modified SBP adsorbents was 32.0 mg / g and 37.2 mg / g, respectively, and the treatment with CTAB increased the capacity of the SBP adsorbent by about 15%.

In the last part of the studies, the equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) adsorption for the batch stirred and packed bed column systems were made and the model constants were found. It was observed that the balance was better defined with Langmuir model in both systems. It was determined that the adsorption kinetics of chromium (VI) adsorbed to both adsorbents matched the second order kinetic model in the batch system. Thomas and Yoon-Nelson models were used for estimating the breakthrough curves at different flow rates and different feed concentrations for both adsorbents in the packed bed column.

Keywords: Adsorption, Sugar Beet Pulp, Biosorption, Chromium(VI), Packed Bed Column, Surface Modification

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım ve tez çalışmalarım süresince tecrübesi ve bilgileriyle beni yönlendiren; büyük sabır ve özveriyle çalıştığımız, üzerimde çok büyük emeğe sahip olan tez danışmanım, çok değerli hocam Prof. Dr. Zümriye AKSU' ya,

Deney ve laboratuvar çalışmalarım süresince bana her zaman destek olan, güler yüzleri ve yardımseverlikleriyle güzel bir çalışma ortamı sağlayan Arş. Gör. Dr. S. Pınar KODAL ve Arş. Gör. Dr. Hande GÜNAN' a,

Yüksek lisans eğitimim süresince çalışmalarımı destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. İlkay KOÇER' e, Zeynep ACAR YAZGI' ya ve Korcan PERÇİN'e,

Yüksek eğitimim süresince bana geniş imkanlar sunan Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' ne,

Yaşamımın her evresinde olduğu gibi eğitim hayatımda da beni destekleyen, bu günü görmeyi ipe çeken ve hakları ödenemeyecek olan kıymetli annem Fatma KARSLI, babam Kasım KARSLI ve ağabeyim Dr. Onur KARSLI' ya,

Hiç bir zaman yardımlarını esirgemeyen çok değerli dostum, yol arkadaşım olan Cahit KILINÇEL'e,

Desteğini her zaman hissettiğim, iyi ve kötü günde hep yanımda olan biricik hayat arkadaşım Yağmur ARIKAN'a,

Katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ağır Metaller.....	3
2.1.1 Krom.....	3
2.2. Atıksular.....	4
2.2.1 Atıksuların Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	4
2.2.2 Atıksu Parametreleri.....	5
Fiziksel Parametreler.....	5
Kimyasal Parametreler.....	6
Biyolojik Parametreler.....	6
2.2.3 Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları.....	6
2.2.4 Atıksu Arıtım Yöntemleri.....	9
2.2.4.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri.....	9
2.2.4.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	9
2.2.4.3 Kimyasal Arıtma Prosesleri.....	10

2.2.5 Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular	10
2.2.5.1 Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	11
İyon Değişimi.....	14
Membran Filtrasyonu.....	14
Biyosorpsiyon	15
2.2.5.2 Krom (VI) Kirliliği İçeren Atıksular ve Atıksulardan Krom (VI) Giderim Yöntemleri.....	16
2.3. Adsorpsiyon	18
2.3.1. Adsorpsiyon Türleri	18
Fiziksel Adsorpsiyon.....	18
Kimyasal Adsorpsiyon	18
İyonik Adsorpsiyon	19
2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	19
pH.....	19
Sıcaklık.....	19
Adsorbent Özellikleri	19
Adsorbat ve Çözücü Özellikleri	19
Polarite	20
2.3.3 Adsorbentler	20
2.3.3.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Adsorbentler ve Özellikleri	21
Şeker Pancarından Elde Edilen Şeker Pancarı Küspesi	21
2.3.4 Adsorbentin Adsorpsiyon Kapasitesinin Arttırılması İçin Yapılan Ön İşlemler.....	23
Yüzey Aktif Maddeler ile Yapılan Ön İşlemler	24
Şeker Pancarı Küspesinin CTAB ile Ön Muamelesi	25

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	26
3.1 Kesikli Karıştırmalı Sistem.....	26
3.1.1. Adsorpsiyon Hızı	26
3.1.2. Adsorpsiyon Verimi	27
3.1.3 Denge Adsorpsiyon Kapasitesi	27
3.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi.....	27
Langmuir Modeli.....	28
Freundlich Modeli.....	28
3.1.5 Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi	29
Birinci Derece Kinetik Model	29
İkinci Derece Kinetik Model	30
3.2 Sürekli Düzende Çalışan Dolgulu Kolon	30
3.2.1 Kolon Denge Değerlerinin Tanımlanması.....	31
3.2.2. Kolon Performansının Belirlenmesi	32
3.2.3 Kırılma Eğrilerinin (Breakthrough Curves) Elde Edilmesi	32
3.2.2. Kolon Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi	33
Thomas Modeli.....	35
Yoon-Nelson Modeli.....	36
4. DENEY SİSTEMLERİ VE YÖNTEMLERİ	37
4.1. Adsorbentlerin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması.....	37
4.1.1 Kurutulmuş ŞPK Adsorbentin Hazırlanması	37
4.2. Krom (VI) Çözültisinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması	37
4.3. Deney Düzenekleri.....	37
4.4.1 Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları.....	38
4.4.2 Sürekli Sistem Dolgulu Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları	38

4.5 Analiz Yöntemleri	39
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	40
5.1 Kesikli Karıştırmalı Kap Çalışmaları	40
5.1.1 Kurutulmuş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbentiyle Yapılan Çalışmalar.40	
5.1.1.1 Başlangıç pH' ının Etkisi.....	40
5.1.1.2 Tanecik Boyut Aralığının Etkisi	41
5.1.1.3 Başlangıç Krom (VI) İyon Değişiminin Etkisi.....	42
5.1.1.4 Adsorbent Değişiminin Etkisi.....	43
5.1.2 CTAB ile Modifiye Edilmiş Ş.P.K Adsorbenti ile Yapılan Çalışmalar.....	44
5.1.2.1 Başlangıç pH' ının Etkisi	44
5.1.2.2 Tanecik Boyut Aralığının Etkisi	45
5.1.2.3 Başlangıç Krom (VI) İyon Değişiminin Etkisi.....	46
5.1.2.4 Adsorbent Değişiminin Etkisi.....	47
5.1.3 Kurutulmuş ve CTAB ile Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbentlerine Krom(IV) Adsorsiyon Dengesinin Modellenmesi	48
5.1.4 Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	51
5.1.4.1 Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği.....	51
5.1.4.2 İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği	54
5.2 Sürekli Düzende Dolgulu Kolon Çalışmaları.....	57
5.2.1 Kurutulmuş ŞPK Adsorbenti ile Yapılan Çalışmalar.....	57
5.2.1.1 Tanecik Boyut Aralığının Etkisi	57
5.2.1.2 Akış Hızının Etkisi.....	58
5.2.1.3 Farklı Akış Hızlarında Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması.....	60
Thomas Modeli.....	60
Yoon Nelson Modeli	61

5.2.1.4 Besleme Krom(VI) Derişiminin Etkisi	63
5.2.1.5 Farklı Besleme Krom(VI) Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması	66
Thomas Modeli.....	66
Yoon Nelson Modeli	67
5.2.1.6 Dolgulu Kolonda Kurutulmuş ŞPK Adsorbentine Krom (VI) Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermalarının Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Hesaplanması	70
5.2.2 CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbenti ile Yapılan Çalışmalar	73
5.2.2.1 Akış Hızının Etkisi.....	73
5.2.2.2 Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması	74
Thomas Modeli.....	74
Yoon Nelson Modeli	76
5.2.2.3 Besleme Krom(VI) Derişiminin Etkisi	77
5.2.2.4 Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması	80
Thomas Modeli.....	80
Yoon Nelson Modeli	82
5.2.2.5 Dolgulu Kolonda CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbentine Krom (VI) Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermalarının Elde Edilmesi	84
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	87
KAYNAKLAR DİZİNİ	102
EK1.A KromTayini.....	106
ORJİNALLİK RAPORU.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Kıta içi su rezervlerinin sınıflarına göre kriterleri.....	8
Çizelge 2.2	Bazı Endüstriyel Ağır Metal Kirlilik Kaynakları.....	11
Çizelge 2.3	İzinverilen en yüksek deşarj sınırları.....	11
Çizelge 2.4	Bazı ağır metal arıtım yöntemleri.....	13
Çizelge 2.5	Bazı işletmelerin atıksu çıkışı krom(VI) derişimleri.....	16
Çizelge 2.6	Şeker pancarını oluşturan bileşenler ve yüzdeleri.....	22
Çizelge 5.1	Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı, tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede adsorplanan krom(VI) miktarları ve yüzde giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C C _o =100 mg/L, X=1.0 g/L, K.H.= 120 rpm).....	42
Çizelge 5.2	Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C, X=1.0 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707 - 1000 µm Karıştırma hızı= 120 rpm).....	43
Çizelge 5.3	CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve yüzde giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C, C _o =100 mg/L, X=1.0 g/L, Karıştırma hızı= 120 rpm).....	46
Çizelge 5.4	CTAB ile modifiye edilen ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C, X=1.0 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707 - 1000 µm, Karıştırma hızı= 120 rpm).....	46
Çizelge 5.5	Kurutulmuş ŞPK ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen	

denge sabitleri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $X=1$ g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μm , K.H.= 120 rpm).....	48
Çizelge 5.6 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik q_{den} değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $X=1$ g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μm , K.H.= 120 rpm).....	50
Çizelge 5.7 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunda birinci derece kinetik modele göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin deneysel q_{den} değerleri ile lineer regresyon katsayıları verilerek karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $X=1$ g/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 μm).....	53
Çizelge 5.8 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunda ikinci derece kinetik modellere göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin deneysel q_{den} değerleri ile lineer regresyon katsayıları verilerek karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $X=1$ g/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 μm).....	56
Çizelge 5.9 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbente krom (VI) adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) iyon miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) iyon miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom (VI) iyon miktarları ($q_{\text{den,kolon}}$) ve % kolon performans değerleri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $W= 5,0$ gr, $C_F=100$ mg/L, $Q= 0,7$ mL/dk).....	58
Çizelge 5.10 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{\text{den,kolon}}$) ve kolon performansları ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $W= 4,5$ gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μm).....	59
Çizelge 5.11 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının	

karşılaştırılması (pH=2.0, T= 25°C, C _F =100 mg/L).....	60
Çizelge 5.12 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, C _F =100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm).....	62
Çizelge 5.13 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme krom(VI) derişimlerinde bulunan toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M _{top}), toplam adsorplanan krom(VI) miktarları (q _{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları (q _{den,kolon}), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri (C _{den,kolon}) ve kolon performans değerleri (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm).....	65
Çizelge 5.14 Sürekli düzende çalışan dolgulu kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (Q=0,7 ml/dk, T=25°C, W=4,5 gr, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm).....	66
Çizelge 5.15 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (Q= 0,7 ml/dk, T= 25°C, W= 4,5 gr, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm).....	68
Çizelge 5.16 Dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, T.B. Aralığı= 707-1000 µm).....	70
Çizelge 5.17 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q _{den,kolon} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik	

$q_{den,kolon}$ değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}C$, $W=4,5$ g, $Q= 0,7$ mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m).....72

Çizelge 5.18 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$) ve kolon performans değerleri ($T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m).....74

Çizelge 5.19 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik boyut aralığı=707-1000 μ m).....75

Çizelge 5.20 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m).....76

Çizelge 5.21 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme krom(VI) derişimlerinde bulunan toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri ($C_{den,kolon}$) ve kolon performans değerleri ($T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $Q= 0,7$ mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m).....78

Çizelge 5.22 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının

karşılaştırılması (Q= 0,7 ml/dk, T= 25°C, W= 4,5 gr, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm).....	80
Çizelge 5.23 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (Q= 0,7 ml/dk, T= 25°C, W= 4,5 gr, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm).....	82
Çizelge 5.24 Dolgulu kolonda CTAB ile modifiye ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, T.B.Aralığı= 707-1000 µm).....	84
Çizelge 5.25 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den,kolon}$ değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik $q_{den,kolon}$ değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (T= 25°C, W=4,5 g, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000µm).....	86
Çizelge 6.1 Kesikli sistemde kurutulmuş ŞPK ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom(VI) derişimlerinde elde edilen hız, adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması (pH= 2.0 , T=25°C, X=1 g/L, Karıştırma Hızı= 120 rpm).....	88
Çizelge 6.2 Kesikli sistemde pH 2.0'de kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm).....	89
Çizelge 6.3 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$) ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm).....	92
Çizelge 6.4 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış	

hızlarında Thomas ve Yoon Nelson modellerinden elde edilen kinetik sabitlerin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, C _F =100 mg/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 µm).....	93
Çizelge 6.5 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları (q _{den,kolon}), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri (C _{den,kolon}) ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm).....	94
Çizelge 6.6 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Thomas ve Yoon Nelson modellerinden elde edilen kinetik sabitlerin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, C _F =100 mg/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 µm)	95
Çizelge 6.7 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (pH=2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm).....	96
Çizelge 6.8 Literatürde kesikli sistemde krom(VI) adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmaların karşılaştırılması.....	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yüzey aktif maddelerin (Misellerin) temiz sudaki hali.....	24
Şekil 3.1 Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu.....	33
Şekil 5.1 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom (VI) miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi (T=25°C, C ₀ =100 mg/L, X=1.0 g/L, Tanecik Boyut Aralığı=707-1000µm, K.H.=120rpm).....	41
Şekil 5.2 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin adsorpsiyon hızına ve denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi (pH=2.0, T=25°C, C ₀ 100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm, K.H.=120 rpm).....	44
Şekil 5.3 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, başlangıç pH'ının adsorpsiyon hızına ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom (VI) miktarına etkisi (T=25°C, C ₀ =100 mg/L, X=1.0 g/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm).....	45
Şekil 5.4 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin adsorpsiyon hızı ve denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi (pH=2.0, T=25°C, C ₀ = 100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000µm).....	47
Şekil 5.5 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik değerlerle karşılaştırılması (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000µm, K.H.= 120 rpm).....	49
Şekil 5.6 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, K.H.= 120 rpm, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 µm).....	51

Şekil 5.7 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) iyon derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, K.H.= 120 rpm, Tanecik boyut aralığı = 707-1000µm).....	52
Şekil 5.8 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) iyon derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm)	54
Şekil 5.9 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm).....	55
Şekil 5.10 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 g, C _F =100 mg/L, Q= 0,7 mL/dk).....	57
Şekil 5.11 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 gr, C _F =100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm).....	59
Şekil 5.12 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, C _F =100 mg/L, W= 4,5 g, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm).....	61
Şekil 5.13 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen deneysel noktaların Yoon Nelson Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması. (T= 25°C, W= 4,5 gr, C _F =100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm).....	62
Şekil 5.14 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 g, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı = 707-	

1000 μm).....	64
Şekil 5.15 Sürekli düzende çalışan dolgulu kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (Q= 0,7 ml/dk, T= 25°C, W= 4,5 g, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 μm).....	67
Şekil 5.16 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Yoon Nelson Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (Q= 0,7 ml/dk, T= 25°C, W= 4,5 g, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 μm).....	69
Şekil 5.17 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik değerlerle karşılaştırılması (T= 25°C, W=4,5 g ,Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μm).....	71
Şekil 5.18 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 gr, C _F =100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 μm).....	73
Şekil 5.19 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, C _F =100 mg/L, W= 4,5 g, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 μm).....	75
Şekil 5.20 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen deneysel noktaların Yoon Nelson Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, C _F =100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 μm).....	77
Şekil 5.21 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme krom(VI)	

derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $W= 4,5 \text{ g}$, $Q= 0,7 \text{ mL/dk}$, Tanecik Boyut Aralığı = $707\text{-}1000 \mu\text{m}$).....	79
Şekil 5.22 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması ($Q= 0,7 \text{ ml/dk}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$, $W= 4,5 \text{ g}$, Tanecik Boyut Aralığı = $707\text{-}1000 \mu\text{m}$).....	81
Şekil 5.23 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Yoon Nelson Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması ($Q= 0,7 \text{ ml/dk}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$, $W= 4,5 \text{ g}$, Tanecik Boyut Aralığı = $707\text{-}1000 \mu\text{m}$).....	83
Şekil 5.24 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik değerlerle karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $W=4,5\text{g}$, $Q= 0,7 \text{ mL/dk}$, Tanecik Boyut Aralığı= $707\text{-}1000 \mu\text{m}$).....	85
Şekil 6.1 100 mg/L başlangıç krom(VI) derişiminden kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütesine adsorplanan krom(IV) miktarının zamanla değişim eğrileri ($\text{pH}= 2.0$, $T= 25^{\circ}\text{C}$, $K.H. = 120 \text{ rpm}$).....	91
Şekil 6.2 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda 25 ve 250 mg/L besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması ($\text{pH}=2.0$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $Q= 0,7 \text{ mL/dk}$, $W=4,5 \text{ g}$, Tanecik boyut aralığı= $707\text{-}1000 \mu\text{m}$).....	97
Şekil 6.3 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda 25 mg/L ve 250 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen eğrilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılması ($\text{pH}= 2.0$, $T= 25^{\circ}\text{C}$, $Q= 0,7 \text{ ml/dk}$, $W= 4,5 \text{ gr}$, Tanecik boyut aralığı = $707\text{-}1000 \mu\text{m}$).....	98

Şekil 6.4 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda 25 mg/L ve 250 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen eğrilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, Q= 0,7 ml/dk, W= 4,5 gr, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm).....99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

b	Dolgulu kolonda Langmuir modelinde adsorpsiyon entalpisi ile ilgili kirletici bileşenin adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren adsorpsiyon sabiti (L/mg)
C	Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
C _{den}	Dengede adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan çözültide kalan krom(VI) iyon derişimi (mg/L)
C _{den,kolon}	Dolgulu kolonda dengede adsorplanmadan çözültide kalan krom(VI) iyon derişimi (mg/L)
C _F	Besleme krom(VI) iyon derişimi (mg/L)
C _o	Başlangıç krom(VI) iyon derişimi (mg/L)
d _p	Tanecik boyutu (µm)
K _F	Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren Freundlich adsorpsiyon sabit mg/g (L/mg) ^{1/n}
k _{Th}	Thomas hız sabiti (mL/dk.mg)
k _{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk)
M _{top}	Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan krom(VI) iyon miktarı (mg)
n	Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon derecesini gösteren sabit
q	Adsorpsiyon ortamında herhangi bir zamanda birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) iyon miktarı (mg/g)

Q_{den}	Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) iyon miktarı (mg/g)
$Q_{den,kolon}$	Dolgulu kolonda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) iyon miktarı (mg/g)
$Q_{den, Thomas}$	Thomas modelinde dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) iyon miktarı (mg/g)
Q_{top}	Dolgulu kolonda toplam adsorplanan boyarmadde miktarı (mg)
Q	Besleme akış hızı (mL/dk)
Q_0	Dolgulu kolonda Langmuir adsorpsiyon modeline göre yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
r	Adsorpsiyon hızı (mg/L.dk)
R^2	Korelasyon katsayısı
t	Zaman (dk)
t_{den}	Dengeye ulaşma süresi (dk)
T	Sıcaklık ($^{\circ}C$)
τ	Dolgulu kolonda %50 adsorplama için gerekli zaman (dk)
T_{teo}	Dolgulu kolonda teorik olarak %50 adsorplama için gerekli zaman (dk)
X	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)
V	Dolgulu kolondan geçirilen toplam çözelti hacmi (akış hacmi) (mL)
%P	Yüzde Performans

Kısaltmalar

ŞPK	Şeker pancarı küspesi
CTAB	Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

1. GİRİŞ

Globalleşen dünya, teknolojinin hızla gelişmesinden ve buna bağlı olarak sanayileşmenin artmasından dolayı doğal kaynak rezervlerinin hızlıca azalmasına seyirci kalmaktadır. Bu durum doğal çevrimlere zarar vermekte ve çevresel kirliliklere sebep olmaktadır.

Çevre kirliliğinin en tehlikeli olan kısmı doğal su kaynaklarının kirliliğidir. Sanayi ve endüstrileşmeye bağlı olarak fabrika atıksularındaki ağır metaller, inorganik ve organik maddeler ve tuzlar, doğal su kaynaklarına deşarj edilmekte ve çevre kirliliğine büyük ölçüde sebep olmaktadır.

Ağır metal kirliliğinin büyük bölümünün kaplama, metal endüstrisi, otomotiv sanayi atıksularından kaynaklandığı bilinmektedir. Atıksuda bulunan ağır metallerin asidik karakterde olması insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Metal ve çelik sanayi, dericilik ve krom kaplama gibi endüstrilerin atıksularında istenmeyen derişimlerde bulunan Cr(VI) iyonlarının da insan ve çevre sağlığına oldukça zararlı olduğu bilinmektedir.

Ağır metallerin gideriminde kullanılan en yaygın yöntemlerden bazıları; çöktürme, iyon değiştirme, ters osmoz, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon olarak bilinmektedir. Bilinen bu yöntemlerin özellikle de ters osmoz gibi membranlı sistemlerde işletme maliyetinin fazla olması ve proses sırasında açığa çıkan atıksu ve filtratın gideriminin zor olması, bu yöntemlerin uygulanabilirliğini zorlaştırmaktadır.

Bu yöntemlerin içinde optimum verimi en düşük maliyetle veren yöntemlerin adsorpsiyon ve biyosorpsiyon olduğu söylenebilir. Günümüzde toprak mahsullerinden ve deniz ürünlerinden elde edilen doğal malzemelerin biyosorbent olarak kullanıldığı sistemlerin verimlilik çalışmaları sürdürülmektedir. Tarımsal atıkların, düşük maliyetli, doğada bozunabilmeleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları biyosorpsiyonun tercih edilmesine ve bu konudaki çalışmaların hızlanmasına neden olmaktadır. Bu tür adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır.

Bu tez kapsamında şeker üretimi için kullanılan şeker pancarından elde edilen bir atık olan şeker pancarı küspesi, kurutulmuş ve katyonik yapıda bir yüzey aktif madde olan cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) ile modifiye edilerek kesikli ve sürekli sistemde Cr(VI) giderimi çalışmalarında adsorbent olarak kullanılmıştır.

Kesikli sistemde hem kurutulmuş hem de CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspesi (ŞPK) adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, başlangıç pH'ı, tanecik boyut aralığı, başlangıç metal iyon derişimi ve adsorbent derişiminin adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve % krom(VI) giderimine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar sonunda elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu da araştırılmıştır.

Kesikli sistemde her iki adsorbentle belirlenen optimum pH değerinde sürekli düzende dolgulu kolon çalışmaları gerçekleştirilerek, tanecik boyut aralığı, akış hızı ve besleme krom (VI) iyon derişiminin kolon adsorpsiyon kapasitesi ve performansı üzerine etkileri araştırılmıştır. Kolon kırılma (breakthrough) eğrileri Thomas ve Yoon-Nelson Modellerine göre tahmin edilerek kolona ait kinetik sabitler bulunmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metaller

Çoğunlukla atom numarası 20' den büyük olan, doğada kolay bozunmayan, ekolojik çevreye büyük zararları olan toksik metallere ağır metal denir. Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten yüksek olan çoğu metale; krom, kurşun, çinko, kadmiyum, nikel, civa, kobalt şeklinde örnekler verilebilir.

İnsan sağlığı için ağır metaller önemli bir rol oynamaktadır. Ağır metaller çevrede konsantre olma özelliğine sahip olup insan vücuduna son derece zararlı ve yüksek derişimleri toksik etki oluşturmaktadır.

Sanayi atıksularında kullanılan maddelere göre deşarj edilen atıksularda çeşitli oranlarda ağır metallere rastlanmaktadır. Özellikle metal işleme ve madencilik gibi endüstriyel sektörlerin atıksularında yüksek derişimlerde ağır metal muhteviyatı görülmektedir.

2.1.1 Krom

“Cr” simgesi ile gösterilen bu ağır metal doğada +3 yüklüdür. Krom içerikli maddelerin kimyasal oksidasyonu ve fosil yakıtların, bazı ağaç ve kağıt ürünlerinin yanması sonucunda doğal ortamda +6 değerlikli krom oluşmaktadır. Krom toz formunda olup deri tabaklama sektöründe kullanılmakta ve deri ürünlerine dayanım özelliği kazandırmaktadır. Bazı alaşımların elde edilmesinde, çelik ürünlerinin sertleştirilmesinde ve paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır.

Oksitlenmiş krom hava ve su ortamında kararlıdır ve ekosistemdeki organik yapılarda, toprak, su gibi ortamlarda üç değerliğe tekrar redüklenir. Laboratuvar denemelerinde kromun kanserojen olduğu bulunmuştur ve bu da bronş sistemlerini etkilemektedir. Kromun atom numarası 24 ve atom ağırlığı 52' dir. Kaynama noktası 2671°C ve erime noktası ise 1907°C ' dir. Yoğunluğu ise 7.19 gcm^{-3} 'tür.

2.2. Atıksular

2.2.1 Atıksuların Özellikleri ve Sınıflandırılması

Büyüyen dünyamızda nüfusun artması, teknoloji ve sanayinin gelişmesi çevre kirliliği problemlerini de beraberinde getirmiştir.

Apartmanlar, büyük ölçekli sanayi işletmeleri, tüm enerji santralleri, tarım ve hayvancılık çalışmaları sonucunda oluşan ve içinde insan sağlığına zararlı kimyasal ve biyolojik kirlilikler bulunan sulara "atıksu" denmektedir.

Atıksularda kirlenmeye sebep olan organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, fenoller, pestisidler, ,siyanür, poliklorobifenil (PCB), aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, asbest, rafinerizasyon ve distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler, parçalanmaya dirençli deterjanlar), ağır metal bileşikleri (antimon, bor, arsenik, baryum, bakı çinko, nikel, krom, kalay, gümüş, kurşun, magnezyum, kobalt vb.) örnek gösterilebilir.

Bahsedilen kirlenme sadece su kaynaklarını kirletmekle kalmayıp besin zincirine de zarar vermektedir. Atıksuların kullanım amacına göre arıtımını yapmak ve ortama arıtılmış bir şekilde deşarj edilmelidir.

2.2.2 Atıksu Parametreleri

Atıksu parametreleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler olarak sıralanabilir.

Fiziksel Parametreler

Atıksuyun bazı fiziksel parametreleri; renk, pH, koku, bulanıklık, sıcaklık ve katı madde miktarıdır. Suda çözünen oksijen miktarını belirlemede en önemli rol oynayan iki faktör sıcaklık ve pH olarak bilinmektedir. Bu durum ise doğal yaşamda biyolojik hayatı etkilemektedir. Bu iki özellik, KOİ ve BOİ gibi önemli kalite parametrelerini de belirlemektedir.

Bulanıklık suda büyük bir oranla suyun içerisindeki katı madde konsantrasyonunu tayin etmede yardımcı olabilir. Türbidite yani bulanıklık derecesi, su içerisindeki katıların belirli düzeyde ışığı soğurma veya dağıtma derecesi olarak bilinmektedir. Genellikle sudaki koloidal katılar suya gri bir renk vermekte ve bulanık görülmektedir. Atıksuların bu rengin dışında farklı renklerde olması suyun kontamine olduğu ve diğer endüstriyel kimyasalların karıştığı anlamına gelmektedir. [1,7]

Koku ise atıksu için başka önemli bir parametredir. Atıksuların kokusundan, suyun kaynağını belirlemek mümkün olabilir. Küf kokusu içeren bir su, yeni kullanılıp deşarj edildiği anlamına gelmektedir. Başka kokular ise suya endüstriyel ve ya evsel atıkların karıştığını ifade etmektedir.

Atıksularda bulunan toplam katı maddeleri; çökebilir katılar, çözünmüş katılar ve askıda kalan katılar kapsamaktadır. Askıda kalan katı partiküller basit bir fiziksel ayırım yöntemi ile ayrılabilen, yer çekimi kuvveti sayesinde ise çökebilir katılar dibe çökmekte ve bir filtre yardımıyla temizlenebilmektedir. Su içerisinde çözünmüş katı maddeler, bir sediment filtre veya membran filtre içerisinde yüksek basınç ile geçirilerek filtre duvarına takılıp kalan partiküllerdir.

Kimyasal Parametreler

Atıksuyun kimyasal parametrelerini içerisinde çözülmüş organik tanecikler, toksik maddeler, fosfor ve azot içerikli maddeler belirlemektedir. Doğada bozunabilen organik maddeler; proteinler (molekül ağırlığı yüksek aminoasitler), karbohidratlar (şeker, selüloz, nişasta) ve yağlardır.

Atıksuyun içerdiği organik maddeler; toplam organik karbon, toplam oksijen ihtiyacı, kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyaçları gibi kimyasal değerler ile ifade edilir. Bu organik maddeler toksik olmamakla birlikte yüksek derişimleri zararlı bir etkiye sahiptir.

Atıksularda katı madde dışında çeşitli miktarlarda çözülmüş bazı gazlar da bulunmaktadır. Oksijen yüzeysel havalandırma esnasında suya geçmekte ve önemli bir kimyasal parametre olan çözülmüş oksijen miktarını oluşturmaktadır [6].

Biyolojik Parametreler

Biyolojik parametreler canlı hayatını ve insan sağlığını etkileyen en önemli değerlerdir. Atıksuyun arıtıldıktan sonra, içme ve kullanma suyu olarak kullanılmasında veya çevreye deşarj edilmesinde bir sakınca olup olmadığına bakteriyolojik testlerin sonunda karar verilmektedir. Atık sulardaki mikroorganizmalar suya biyolojik kirlilik verebilmektedir. Bahsedilen bazı testler ile sudaki patojenik bileşenlerin miktarı bulunarak su içerisindeki biyolojik kirlilik belirlenebilmektedir. En sık rastlanan bazı patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Bu patojenlerin suda bulunması insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen önemli bir durumdur [6,7].

2.2.3 Atıksu Kalite Kriterleri ve Standartları

Su arıtımında kalite değerleri ve standartları çok önemlidir. Kalite ve standart kavramları iki ayrı husus olup ayrıca incelenmesi gereken konulardır. Suyu kalitesini belirlemek için olan kriterler suyun hangi yönde kullanılacağı ve istenilen amaca yönelik olup olmadığı ile ilgilidir. Standart ise kullanım sonrası çevreye deşarj edilecek suyun özelliklerini belirtmektedir.

Endüstriyel üretim sonrası açığa çıkan atıksuların öncelikle arıtım sisteminden geçmesi daha sonra doğaya deşarj edilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte deşarj

edilen suyun standartlarının önceden belirlenmesi, karışacağı akarsu, göl veya denizdeki yaratacağı kirlilik oranını ve bu deşarj edilen suyun karıştığı kaynağın hangi amaçla kullanılacağını etkilediğinden önemli bir rol oynamaktadır.

Suyun kullanılacağı amaca göre kalite kriterleri belirlenmektedir. Bu kalite kriterlerini belirlemek için gerekli parametreler ve bunların alt ve üst limitleri oluşturulmaktadır. Atıksu standartları için belirtilebilecek en önemli parametreler; fenoller, sülfatlar, klor ve bileşikleri, metaller, doğal yollarla bozunabilen çözünmüş organik maddeler ve patojenik bakterilerdir [8,9].

Türkiye’de su kalite kontrolü ve su kirliliği yönetmeliği, yasal ve teknik düzenlemeleri ve esasları kapsamaktadır. Bütün yüzey ve yeraltı suları, denizlerle bağlantısı olan kaynaklarda ise, tatlı su bölgesine kadar olan sular kıta içi su kaynakları olarak tanımlanmaktadır. Bu yönetmelikte kıta içi su rezervlerinin kullanımına göre ayrılması ve her kalem için olması gerek su kalite parametreleri açıklanmıştır. Su kalitesi bu yönetmelikte de belirtildiği gibi 4 sınıfta incelenmektedir. Sırasıyla yüksek kaliteli su, az kirlenmiş su, kirli su ve çok kirlenmiş su olarak 1’den 4’ e kadar numaralandırılıp Çizelge 2.1’ de sunulmuştur.

Çizelge 2.1 Kıta içi su rezervlerinin sınıflarına göre kriterleri

Su kalite parametreleri	Su kalite sınıfları			
	I	II	III	IV
A. Genel fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler				
1. Sıcaklık (°C)	25	25	30	>30
2. pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3. Çözünmüş oksijen(mg O ₂ /L)	8	6	3	>3
4. Oksijen doygunluğu (%)	90	70	40	>40
5. Klorür iyonu (mg Cl ² /L)	200	200	400	>400
6. Sülfat iyonu (mg SO ₄ ² /L)	200	200	400	>400
7. Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/l)	0.2	1	2	>2
8. Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0.002	0.01	0.05	>0.05
9. Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	>50
10. Toplam fosfor (mg PO ₄ ³ -P/L)	0.02	0.16	0.65	>0.65
11. Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	>5000
12. Renk (Pt- Co standartı)	5	50	300	>300
13. Sodyum (mg/L)	125	125	250	>250
B. Organik parametreler				
1. KOI (mg/L)	25	50	70	>70
2. BOI ₅ (mg/L)	4	8	20	>20
3. Organik karbon (mg/L)	5	8	12	>12
4. Emülsifiye yağ ve gres (mg/L)	0.02	0.3	0.5	>0.5
5. Alkil benzen sülfonat (mg/L)	0.05	0.2	1	>1.5
C. İnorganik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Civa (µg/L)	0.1	0.5	2	>2
2. Kadmiyum (µg/L)	3	5	10	>10
3. Kurşun (µg/L)	10	20	50	>50
4. Arsenik (µg/L)	20	50	100	>100
5. Bakır (µg/L)	20	50	200	>200
6. Krom (toplam) (µg/L)	20	50	200	>200
7. Krom (+VI) (µg/L)	0	20	50	>50
8. Kobalt (µg/L)	10	20	200	>200
9. Nikel (µg/L)	20	50	200	>200
10. Çinko (µg/L)	200	500	2000	>2000
11. Siyanür (µg/L)	10	50	100	>100
12. Florür (µg/L)	1000	1500	2000	>2000
13. Serbest klor(µg/L)	10	10	50	>50
14. Sülfür (µg/L)	2	2	10	>10
15. Demir (µg/L)	300	1000	5000	>5000
16. Mangan (µg/L)	100	500	3000	>3000
D. Organik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	>0.1
2. Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0.02	0.1	0.5	>0.5
3. Toplam pestisid (mg/L)	0.001	0.01	0.1	>0.1
E. Biyolojik parametreler				
1. Fekal koliform/ 100 mL	10	2000	20000	>20000

2.2.4 Atıksu Arıtım Yöntemleri

Doğal kaynak sularının kullanımı sonucunda kaybedilen fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerini yeniden suya vermek ve deşarj edildiği ortamın ekolojik, fiziksel ve kimyasal spesifikasyonlarını etkilemeyecek hale getirmek için yapılan tüm giderim proseslerine atıksu arıtma denir.

Atıksuyun içeriğine göre uygulanacak giderim yöntemleri değişmektedir. Atıksular içerisinde çözünmüş organik maddelerin bakteriyolojik aktivitelerinin giderimi için biyolojik arıtma tesisleri, içinde çözünmüş veya askıda bulunan ve gravitasyon kuvveti ile çökelmeyen taneciklerin çöktürülerek giderimi için kimyasal arıtma tesisleri, su içerisinde hiç bir uygulamaya gerek kalmadan çökeltilen maddeler için ise fiziksel arıtma tesisleri tercih edilir.

2.2.4.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma, atıksuda bulunan askıda kalan bileşenler ve gravitasyon kuvveti ile çökeltilen katı taneciklerin arıtılması amacıyla yapılmaktadır. Tesislerde kullanılan ekipmanlar; yağ tutucuları, kum ve ızgaralardır. Fiziksel arıtma tesisleri genel olarak arıtılacak suyun biyolojik ve kimyasal arıtım işlemine hazırlanması için kullanılır. Bu sayede atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin birçoğu sudan arıtılacak ve bu sayede diğer işletmelerin kullanım ömürlerini uzatacaktır.

2.2.4.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtım işlemleri aerobik ve anaerobik giderimler olarak çeşitlendirilebilir. Hava bulunan ortamlarda yapılan giderime aerobik arıtma denmekte ve işletmede, biyofilm, aktif çamur, havalandırılmalı lagünler, stabilizasyon havuzları kullanılmaktadır. Havasız ortamda gerçekleştirilen arıtım ise anaerobik giderim işlemleridir. İşletmede akışkan yataklı sistemler, anaerobik filtreler ve sürekli karışımli reaktörler yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aktif çamur prosesi aerobik arıtım sınıfında yer almaktadır.

Aktif çamur prosesleri; havalandırma havuzları, ön çöktürme ve son çöktürme havuzları ve sterilizasyon ünitesinden oluşur.

2.2.4.3. Kimyasal Arıtma Prosesleri

Suda çözünmüş halde bulunan ve askıda katı taneciklerin çökmesini ve giderilmesini sağlayan kimyasal arıtma işletmelerinde, belirli pH aralıklarında atıksuya bazı kimyasal bileşenler eklenmektedir. Koagülant maddeler kimyasal arıtım süreçlerinde kullanılan kimyasal maddeler olarak bilinmektedir.

2.2.5 Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular

Her yıl çevreye insan kaynaklı çok yüksek miktarlarda organik ve inorganik maddeler bırakılmaktadır. Ağır metaller zararlı ve toksik etkileri sebebiyle çevre kirliliğini büyük ölçüde neden olmaktadır [10]. Ağır metallerin atıksularda bulunması tarım endüstrisini oldukça etkilemektedir. BOİ içeren düşük asidik sular ağır metal kirliliği içerir ve ağır metal kirliliği içeren endüstriyel atıksuların şehir kanalizasyon sistemlerine deşarj edilmemesine dikkat edilmelidir [11].

Metal kaplamacılığı, pil ve akümülatör üretimi, madencilik prosesleri, metal cilalama, metal prosesleri, termik santraller ağır metal kirliliğine oldukça sebep olmaktadır [12]. Atıksularda ağır metal bulunması ekosistem için ciddi bir tehdit olarak görülmektedir. Çizelge 2.2' de bazı endüstriyel ağır metal kirlilik kaynakları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı Endüstriyel Ağır Metal Kirlilik Kaynakları Alıcı ortam özelliklerine göre ağır metaller için mücadele edilen deşarj sınırları Çizelge 2.3' te verilmiştir.

Kaynak	Metal
Krom Sanayii	Krom(VI)
Ahşap Kaplama	Krom(VI), Kadmiyum(II)
Boya ve Pigment Sanayii	Krom(III), Bakır(II), Kurşun(II), Kadmiyum(II)
Pil Üretimi Kadmiyum,	Civa, Nikel(II)
Kağıt Sanayii	Kadmiyum(II)
Demir Ürünleri Sanayii	Kadmiyum(II)
Boru Üretimi	Kurşun(II)
Akü Üretimi	Kurşun(II)

Çizelge 2.3. İzin verilen en yüksek deşarj sınırları.

Ağır Metaller	Deniz, Kıyı ve Haliç Sularına
Kalay ve Bileşikleri	1,2 mg/L
Nikel ve Bileşikleri	0,1 mg/L
Kurşun ve Bileşikleri	0,1 mg/L
Bor	3 mg/L
Krom	0,1 mg/L
Demir	0,7 mg/L
Çinko	0,003 mg/L
Arsenik	0,1 mg/L
Vanadyum	-
Alüminyum	0,07 mg/L
Brom	1 mg/L
Alüminyum	0,07 mg/L
Bakır	0,01 mg/L
Baryum	5 mg/L
Berilyum	0,015 mg/L
Kobalt	1 mg/L

2.2.5.1 Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Su ortamında ve toprakta ağır metal kirliliğine sıkça rastlanmaktadır. Ağır metal içeren atıksuların gideriminin yapılması çevre kirliliğini azaltmak için büyük önem taşımaktadır.

Ağır metal içeren suların kirliliği önlemek adına yönetmeliklerde gösterilen uygun deşarj limitlerine göre arıtılmalı ve ortama öyle verilmelidir. Kimyasal çöktürme, nötralizasyon, ters ozmos, membran filtrasyon, iyon değişimi, indirgeme/yükseltgeme, buharlaştırma ve adsorpsiyon gibi arıtım yöntemler ağır metal içeren atıksuların arıtımında çokça kullanılmaktadır. Bazı ağır metal içeren atıksuların arıtım yöntemleri çizelge 2.4 ' de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Bazı ağır metal arıtım yöntemleri

Arıtma Metodu	Atık tipi	İşletme şekli	Arıtım derecesi	Yorum
İyon değişimi	Kaplama, nükleer	Reçine rejenerasyonlu sürekli filtrasyon	Demineralize su ve ürün geri kazanımı	Rejenerantta nötralizasyon ve katı madde giderimi
İndirgeme ve çöktürme	Kaplama, ağır metal	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Kesikli arıtma için 1 günlük kapasite; Sürekli arıtma için 3saat kalma zamanı; Çamur uzaklaştırma veya susuzlaştırma gerekebilir.
Koagülasyon	Karton, rafineri, kauçuk, boya,tekstil	Kesikli veya sürekli arıtım	Askıda koloidal maddelerin tam giderimi	Flokülasyon ve çöktürme tankı veya çamur (blanket) yatağı; pH kontrolü gerekebilir.
Adsorpsiyon	Toksik ve organikler, zor ayrışan bileşikler	Toz karbonlu granüle kolon	Birçok organikte tam arıtım	Toz karbon aktif çamur prosesinde kullanılır
Kimyasal oksidasyon	Toksik ve zor ayrışan bileşikler	Kesikli veya sürekli ozon veya katalizlenmiş hidrojen peroksit	Kısmi veya tam oksidasyon	Organiklerin daha çok biyolojik parçalanabilir olması için kısmi oksidasyon

Ağır metal kirliliğinin gideriminde kullanılan yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

İyon Değişimi

Arıtım sektöründe ağır metal iyonu giderimi yöntemlerinden bir tanesi, bazı özel reçineler yardımıyla yapılan iyon değiştirmedir. Bu reçine spesifik elemente uygun olarak üretilir ve kenetleme reçinesi (chelating resin) olarak tanımlanmaktadır. Ağır metal iyonu içeren atıksuların gideriminde iyon değiştiricilerin kullanımı sanayide tercih edilmemektedir. Bu sistemde atıksu reçine içeren tanktan geçer ve reçine doygunluğa ulaşıncaya kadar geçmeye devam eder. Bu sayede ağır metaller ve reçine üzerindeki iyonlar yer değiştirmektedir. Bu proseste adsorbent rejenere edilebilir ve tekrardan kullanılabilir. Bu sistemin en büyük handikapı işletme maliyetidir [13].

Membran Filtrasyonu

Membran filtasyonu ile ağır metal iyonlarının sürekli olarak gideriminin yapılması, konsantre hale getirilmesi ve atıksudan giderimi mümkün olmaktadır. Ters ozmos arıtma sisteminin en büyük özelliği sistemin sıcaklığına, kimyasal ve mikrobiyal aktivitelere karşı dayanıklı olmasıdır. Ters osmoz membranlarının gözenek çapının çok küçük olması sebebiyle toplam çözünmüş madde arıtımında yüksek derecede verim elde etmekte ve ayrıca kaliteli permeat kazanımı sağlamaktadır. Fakat ters ozmos sisteminin yüksek basınçta çalışması işletme zorluklarına yol açmaktadır. Ters ozmos membranlarının yüzeyleri negatif yüklerle doludur bu durum giderimde iyon seçiciliğine yol açmaktadır. Çok değerlikli anyonların tek değerlikli anyonlara göre daha çok adsorbe edildiği görülmektedir. Yapılan çalışmalar membran filtrasyonu ile atıksulardan yüksek oranda ağır metal gideriminin gerçekteştiğini göstermektedir [14]. Membran teknolojileri, atığın çok konsantre olması ve bertaraf sorunlarına neden olması, işletim giderlerinin fazlalığı, membranın çabuk tıkanması ve rejenerasyon gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [13].

Biyosorpsiyon

Herhangi bir çözücü içerisinde bulunan kirliliklerin mikroorganizmalar tarafından tutulması işlemine biyosorpsiyon denir. Ağır metal iyonu içeren atıksuların gideriminide adsorbent olarak ölü bakteriler, maya ve mantarlar kullanılabilir.

Ağır metallerin giderimi kullanılan mikroorganizmalar ve tutulması istenen ağır metal iyonları arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu giderim metal iyon miktarına, adsorpsiyon hızına ve kapasitesine, kullanılan mikroorganizmaların çeşitine bağlıdır. Toksik madde içeren ağır metal kirliliği biyosorpsiyon yöntemi ile kolayca giderilebilmektedir [13].

2.2.5.2 Krom (VI) Kirliliği İçeren Atıksular ve Atıksulardan Krom (VI) Giderim Yöntemleri

Krom(VI) kirliliği içeren atıksular çevreye verilmeden önce uygun arıtma teknikleri ile arıtılıp belirli standartlar sağlandıktan sonra alıcı ortama verilmelidir. Başlıca krom(VI) arıtma yöntemleri; krom indirgeme-çöktürme, iyon değişimi ve ters osmozdur.

Metal sanayi, deri sanayi, kimya sanayi, tekstil ve boya sanayi, madencilik işletmeleri kromu çok miktarda kullanmakta ve kullanılan krom kaynağını kromatlar oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu sektörlerin atıksularında krom kirliliğini kromatlar (CrO_4^{-2}) ve dikromatlar ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$)' in birlikte oluşturmaktadır. Bazı sektörlerin atıksularındaki krom (VI) derişimleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 Bazı işletmelerin atıksu çıkışı krom(VI) derişimleri

Kaynaklar	Krom(VI) Derişimi (mg/L)
Soğutma Kuleleri	10-60
Anot Durulama	30-100
Deri Tabaklama	40-45
Elektrokaplama	145-150
Kaplama	10 000-270 000
Anot Banyosu	15 000-52 000
Parlatma-Daldırma Banyosu	20 000-75 000

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, katı bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun arıtılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorbent denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- İyon değişimi

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van Der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbent yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbatın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez).

İyon değişimi, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbent yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon (1000 m²/g) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır.

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerden adsorpsiyonunda da aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyon, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki derişimine bağıdır [1].

2.3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğın bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı katı sistemde çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasındaki oran adsorpsiyon verimi açısından önem taşır [14].

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır.

Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorbentin geri kazanımı kolaydır. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 MJ/mol).

Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplayan ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Kimyasal bağıın uzunluğu değışebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki yapışma kuvveti fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorplanan maddenin desorpsiyonunda bir değışim geçirdiğı düşünölmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir ve aktivasyon enerjisi büyüktür (10-50 MJ/mol). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir.

İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [15].

2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir.

pH

Ortamın pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Adsorbent Özellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbentin geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

Adsorbat ve Çözücü Özellikleri

Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilir) yapıdaki adsorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilir) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır.

Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbenti tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücüden daha çok adsorplanacaktır.

2.3.3 Adsorbentler

Atıksu arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar aşağıda açıklanmıştır. Silikajel, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbentlerdir.

Aktifleştirilmiş killer; bentonit ve diğer killerdir. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen hidrate alüminyum oksitinin yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılu ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır. Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın $230^{\circ}C$ 'den $815^{\circ}C$ 'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. 5-5,5 Å'luk ($A^{\circ}=10-10m$) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehitleri ayırmada kullanılmaktadır.

Sentetik polimerik adsorbentler(reçineler); 0,5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 4-10 mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır [16].

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çökeltile jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir adsorbenttir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alümina silikatlarıdır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbentlerden farklıdır. Farklı zeolitler, 3-10 Å⁰ por boyutuna sahiptirler. Zeolitler, kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Aktif karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir adsorbenttir. Ortalama gözenek çapı, 10-60 Å⁰ yüzey alanı 300-1200 m²/g aralığında bulunan aktif karbon organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır [16].

2.3.3.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Adsorbentler ve Özellikleri

Şeker Pancarından Elde Edilen Şeker Pancarı Küşesi

Şeker pancarı ispanakgiller familyasının "*Beta vulgaris saccharifera*" adıyla bilinen iki yıllık bitkilerindendir. İlk yıl yalnızca kalın bir kök ile yaprak, ertesi yıl ise çiçek ve tohum oluştururlar. Yoğunluğu 0,65 – 0,82 g/cm³ aralığında değişen şeker pancarının %75' i sudan, geri kalan %25' i ise organik maddelerden oluşmaktadır. Sakkaroz, şeker pancarının yaklaşık %17,5' ini oluşturmaktadır. Şeker pancarının diğer kısımlarını oluşturan bileşenler, suda çözünen şeker içermeyen maddeler olarak şeker pancarının %2,7' sini, suda çözünmeyen maddelere %4,8'ini oluşturmaktadır. Toprak, gübreleme, iklim şartları, kullanılan tohum cinsi, hastalıklar, olgunluk derecesi, hasat edilmesi ve işlenmesi arasındaki süre ve koşullar gibi faktörler şeker pancarının bileşimini etkilemektedir. Suda çözünmeyen maddelere mark adı verilir. Mark, şerbet üretimi sırasında küspe adı verilen, şekeri ve suda çözünen bileşenleri ekstrakte edilerek alınmış pancar atığında toplanır. Çizelge 2.6' da şeker pancarını oluşturan bileşenler ve ortalama % değerleri verilmiştir [20].

Çizelge 2.6 Şeker pancarını oluşturan bileşenler ve yüzdeleri

Bileşenin Adı	Taze pancardaki miktarı (%)	Kuru maddedeki miktarı (%)
Su	76,5	-
Toplam Kuru Madde	23,5	100,0
Sakkaroz	16,5	70,2
Pektin	2,5	10,7
Selüloz	1,2	5,1
Azotlu Maddeler	1,1	4,6
Madensel Maddeler	1,7	7,2
Lipidler	0,1	0,4
Diğerleri	0,4	1,8

Dünya şeker üretiminde şeker kamışından sonra ikinci sırada yer alan şeker pancarı, şeker kamışından farklı olarak serin ve ılıman yerlerde üretilebilir. Türkiye’de en çok şeker pancarı üreten iller Konya, Eskişehir, Tokat, Afyonkarahisar, Amasya, Ankara, Sakarya ve Bursa’dır.

Melas ve küspe gibi şeker pancarı yan ürünleri, hayvanlara yedirilen enerjisi yüksek ana yem maddeleridir. Şeker pancarı küspesi yüksek lif (fiber) içeriği (kuru maddenin %25'ine kadar) geviş getiren hayvanların beslenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır.

Şeker üretim prosesinde, şeker pancarından sakkaroz, su ile ekstrakte edilerek kazanılır. İşleme öncesi pancarlar önce iyice yıkanır ve kıyılır. Kıyılan pancarlar 100 dakika boyunca 70- 75°C 'de su ile ekstraksiyona tabi tutulur. Bu sırada pancardaki şeker ve suda çözünen şeker dışı maddeler suya geçer. Kazanılan ham şerbet süt kireç ve karbondioksit ile muamele edilerek saflaştırılır. Ortaya çıkan üründen kireç filtreleme ile ayrıştırılarak karbonasyon kireci olarak preslenir. Filtre altında kalan sıvı ince şerbettir. İnce şerbetin çok fazla evaporasyon ve basınçla suyu uzaklaştırılarak koyu-konsantre şerbet elde edilir. Sonra santrifüjle daha fazla konsantre edilerek arıtılmış şeker elde edilir. Santrifüj sırasında şeker kristalleri şuruptan ayrılır. Kristaller kurutulur ve soğutulularak saklanır. Geriye kalan şuruba melas adı verilir. Melas ya hayvan yemi olarak doğrudan kullanılır veya şeker içeriği yüksek iyi bir enerji kaynağı olduğu için fermentasyon hammaddesi olarak kullanılır. Az da olsa bazı ülkelerde melastan şeker kazanımı yoluna gidilmektedir. Tüm bu uygulamaların sonucunda

geriye kalan ürünlere ıslak posa denilir. Posa preslenir ve kurutulduktan sonra genellikle peletlenir. Küspenin bileşiminde suda çözünmeyen; selüloz, lignin, hemiselüloz, galaktoz ve çözünmeyen pektik maddeler ve az miktarda sakkaroz bulunmaktadır.

Dünyada yaklaşık 8.6 milyon ton kurutulmuş seker pancarı küspesi (pelet ve dökme parça olarak) sığır beslemede doğrudan veya karma yemlere katılarak tüketilmektedir. Şeker Pancarı Küspesi peletini (ŞPKP) üreten başlıca ülkeler Almanya, Fransa, İngiltere, Ukrayna, ABD, Kanada, Japonya, Çin ve Şili'dir. Dünyada 600'ün üzerinde şeker fabrikası bulunmaktadır. Almanya, Fransa, İngiltere ve ABD sadece 96 fabrikada dünya toplam kuru pelet üretiminin %50'den fazlasını (yaklaşık 4.5 milyon ton) üretmektedir. [4,20]

2.3.4 Adsorbentin Adsorpsiyon Kapasitesinin Arttırılması İçin Yapılan Ön İşlemler

Suya kirlilik veren maddelerin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunda, adsorbente yapılan ön işlemler ile adsorbent yüzeyindeki aktif kısımlar arttırılarak bu kirleticilerin tutulması ve bu adsorpsiyonu engelleyebilecek çeşitli bileşenlerin ortadan kaldırılması sağlanabilmektedir. Bu ön işlemler sayesinde adsorpsiyon kapasitesi ve performansı arttırılabilmektedir. Ön işlemler fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana başlıkta incelenir.

Fiziksel ön işlemler aşağıda verildiği gibi kategorize edilebilir.

- Vakumlama ile kurutma
- Isıl işlem
- Boyutlarına Ayırma
- Otoklavlama işlemi

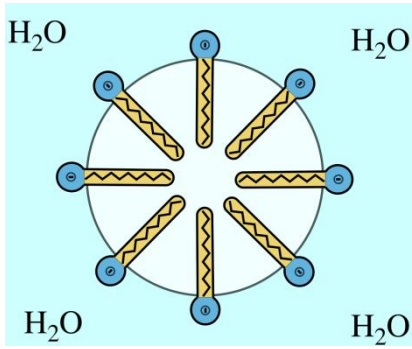
Kimyasal ön işlemler ise

- Yüzey aktif maddeler ile muamele,
- İnorganik maddeler ile muamele (H_2SO_4 , HNO_3 , $NaCl_2$)

- Organik maddeler (formaldehit, etanol, aseton vb.) muamele ile yapılabilir.

Yüzey Aktif Maddeler ile Yapılan Ön İşlemler

Yüzey aktif madde suda veya sulu bir çözeltide çözüldüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) bir kimyasal bileşiktir. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Su içerisinde kendi kendine "oto-organize" olabilen yüzey aktif maddeler suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kısımları şekil 2.4 de verilmiştir.



Şekil 2.1 Yüzey aktif maddelerin (Misellerin) temiz sudaki hali.

Yüzey aktif maddeler farklı sulu çözeltilerinde küresel yapıda olan miseller oluşturur. Yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısımları uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmaktadır. Bu kısımlar yüzey aktif maddenin karakterini belirlemede önemli rol oynar.

Yüzey aktif maddelerin en önemli özelliği hava ve sıvı ara yüzeyinde tutunarak yüzey gerilimini azaltmasıdır. Yüzey gerilimi basitçe sıvı ve gaz fazı arasındaki yüzey enerjisi olarak tanımlanabilir. Su molekülleri içerisinde çözülmüş her bir molekülü aynı kuvvetle çeker. Bu durumda her bir moleküle uygulanan net kuvvet sıfır iken yüzeydeki moleküller hava molekülleri tarafından suya göre daha az çekilir ve yüzeydeki net kuvvet sıfırdan farklı olur.

Yüzey aktif maddelerle modifiye edilen adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon uygulamalarında maksimum adsorpsiyon kapasitesinin büyük ölçüde arttığı görülmekte ve aynı zamanda uygulama şartlarını nötr pH değerlerine çekebilmektedir.

Bu da endüstriyel anlamda hem uygulama kolaylığı sağlamakta hem de maliyeti düşürebilmektedir [20].

Şeker Pancarı Küspesinin CTAB ile Ön Muamelesi

Cetyl Trimethylammonium Bromide (CTAB), molekül formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ molekül ağırlığı 364,45 g/mol, erime noktası 237–243 °C, IUPAC ismi hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide olan, altın nanopartiküllerin üretiminde ve saç bakım ürünlerinde sıklıkla kullanılan katyonik bir yüzey aktif maddedir. Tez çalışmasında negatif yüzey yüküne sahip şeker pancarı küspesinin CTAB ile yüzeyi pozitif olarak dönüştürülerek kromat anyonlarının küspeye adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Bu tez çalışmasında krom(VI) iyonlarının sabit sıcaklıkta kurutulmuş ve CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentlere Cr(VI) adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı sistemde ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenmiştir.

3.1 Kesikli Karıştırmalı Sistem

Kesikli karıştırmalı sistem, adsorpsiyon dengesinin ve mekanizmasının incelendiği, sisteme giriş ve çıkışın olmadığı, sabit sıcaklıkta ve belirli bir karıştırma hızında çalışan bir sistemdir. Küçük ölçekli adsorpsiyon uygulamaları için denge ve kinetik sabitler, adsorplanan bileşenin derişimindeki değişikliğin zamana göre ölçülmesiyle bulunabilmektedir.

3.1.1. Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarının zamanla değişimi grafiğinde çizilen eğrinin eğimidir. (eşitlik 3.1)

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)

t : Zaman (dak)

q : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g). Eşitlik 3.2' de tanımlanmıştır.

$$q = \frac{C_o - C}{X} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

C_o : Başlangıç metal iyon derişimi (mg/L)

C : Herhangi bir anda ortamda adsorplanmadan kalan metal iyon derişimi (mg/L)

X : Adsorbentin çözültideki miktarı (g/L)' dir.

3.1.2. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyonun dengeye geldiği anda adsorbentin adsorpladığı metal iyon derişiminin, başlangıç metal iyon derişimine oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.3).

$$\% Ad = \frac{C_o - C_{den}}{C_o} \times 100 \quad (3.3)$$

3.1.3 Denge Adsorpsiyon Kapasitesi

Denge adsorpsiyon kapasitesi denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan metal iyon miktarı olarak eşitlik 3.4' de tanımlanmıştır.

$$q_{den} = \frac{C_o - C_{den}}{X} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte;

q_{den} : Denge de birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyon miktarı (mg/g),

C_{den} : Denge anındaki çözültide kalan metal iyon derişimi (mg/L)'dir.

3.1.4. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta, dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarının değişimi izlenerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Çoğunlukla adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan madde miktarının artan derişimle artması beklenmektedir. Bu artış çoğu zaman doğrusal değildir. Genel olarak dengeyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Brunauer – Emmett – Teller (BET) gibi izoterm modelleri kullanılmaktadır.

Langmuir Modeli

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu ve adsorbent yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur. Langmuir modeli eşitlik 3.5 ile gösterilebilir.

$$q_{den} = \frac{Q^o b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte;

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbanın adsorbentle aralarındaki bağın kuvvetini gösteren bir sabit (L/mg),

Q^o : Yüzeyde tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesine adsorplanan metal iyon miktarını (mg/g) ifade eder. Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirtir.

Langmuir ifadesinin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.6 da gösterilmiştir;

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{Q^o b} + \frac{1}{Q^o} C_{den} \quad (3.6)$$

$\frac{C_{den}}{q_{den}}$ 'e karşı C_{den} grafiğinin eğimi $\frac{1}{Q^o}$, y eksenini kesim noktası $\frac{1}{Q^o b}$ 'yi verir. Q^o ve b değerlerinin yüksek olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [21].

Freundlich Modeli

Freundlich eşitliği adsorbent yüzeyinde adsorplanan adsorban miktarının üstel değiştiğini gösteren bir eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkündür. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin dağılımları

toplamı olarak düşünölebilmektedir. Gazın hacmi yerine çözünmüş maddenin derişimi yer alır ve eşitlik, sıvıdan katı yüzeye adsorpsiyon için düzenlenir.

Aşağıda Freundlich eşitliğı verilmiştir.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (3.7)$$

K_F = Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağılı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti. ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$)

n = Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

Eşitlik 3.7'nin doğrusallaştırılmasıyla eşitlik 3.8 elde edilir;

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (3.8)$$

$\ln q_{den}$ 'e karşı $\ln C_{den}$ grafiğinin eğimi $1/n$, y ekseninin kesim noktası ise $\ln K_F$ 'ı vermektedir. Yukarıdaki eşitlikte n , 1'den küçüktür ve bununla birlikte n ve K_F değerleri sıcaklıkla birlikte azalması beklenmektedir. n ve K_F değerlerinin yüksek olması adsorpsiyona uygun ve kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir. Freundlich izotermi bağlama yüzeyinin çözünen tarafından doyurulmasını öngörmez.

3.1.5 Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanmasında ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesinde rol alır. Adsorpsiyon mekanizması adsorbentin fiziksel veya kimyasal özelliklerine bağılıdır. Kesikli karıştırmalı bir sistemde adsorbent, herhangi bir çökelti içerisinde serbest tanecikler olarak kullanıldığı zaman, adsorbent yüzeyindeki tüm aktif bölgelere adsorplanacak bileşenler tutulabilmektedir. Bundan dolayı bu tür sistemlerin analizlerinde, adsorpsiyon hızına dış film difüzyonunun etkisi çok düşük olduğu varsayılarak ihmal edilmektedir [2].

Birinci Derece Kinetik Model

Lagergen tarafından geliştirilen birinci derece kinetik model Eşitlik 3.9 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad} (q_{den} - q) \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte $k_{1,ad}$ birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})'dir. $t=0$ $q=0$ ve $t=t'$ 'de $q=q$ sınır koşulları ile bu ifadenin integrasyonu sonucunda Eşitlik 3.10 elde edilir.

$$\log(q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (3.10)$$

$\log(q_{den}-q)$ değerlerine karşı t grafiğinin eğiminden $k_{1,ad}$, y eksenini kesim noktasından da q_{den} bulunur. Bu model, adsorpsiyon sürecinin tüm noktaları için kullanılmamakla birlikte adsorpsiyonun ilk evrelerine daha iyi uyum göstermektedir.

İkinci Derece Kinetik Model

İkinci derece kinetik model, katı fazın adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Bu model, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin eder ve hız kontrol basamağı olan adsorpsiyon mekanizmasıyla uyum halindedir. İkinci derece model Eşitlik 3.11 ile ifade edilir.

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} (q_{den} - q)^2 \quad (3.11)$$

Burada $k_{2,ad}$ ikinci derece adsorpsiyon sabitidir ($g/mg.dak$). Sınır koşulları $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t'$ 'de $q=q$ olacak şekilde integral alındığında Eşitlik 3.12 bulunur.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (3.12)$$

t/q ' ya karşı t doğrusu çizildiğinde, bu doğrunun eğiminden q_{den} , y eksenini kesim noktasından $k_{2,ad}$ bulunabilmektedir.

3.2 Sürekli Düzendeki Çalışan Dolgulu Kolon

İçerisine adsorbent taneciklerinin doldurulmasıyla elde edilen adsorpsiyon kolonları, sürekli düzendeki çalıştırılarak, gaz ve sıvılardan istenilen bileşen/bileşenleri adsorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Kesikli sisteme göre daha kompleks olan bu sistemin kontrolü daha kolaydır.

Dolgulu kolonda adsorpsiyon sırasında akışkan ve katı fazlardaki adsorplananın derişimi yatağın yüksekliğiyle değiştiği gibizamanla da değişir, ancak besleme akış hızı ve besleme metal iyon derişimi zamanla değişmez. Kolona ait kinetik sabitlerin hesaplanabilmesi kolon tasarımı için oldukça önemlidir. Bunun için de literatürde verilen modellerden yararlanılmaktadır.

3.2.1 Kolon Denge Değerlerinin Tanımlanması

Dolgulu kolonda dengede adsorplanan metal iyon miktarı ($q_{den,dk}$) toplam akış süresi sonunda adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan metal iyonu miktarı olarak eşitlik 3.13 ile ifade edilir [2].

$$q_{den,dk} = \frac{q_{top}}{W} \quad (3.13)$$

Burada;

$q_{den,dk}$: Denge kolon kapasitesi (mg/g),

q_{top} : Dolgulu kolonda toplam adsorplanan metal iyon miktarı (mg),

q_{top} ise eşitlik 3.14'de ifade edildiği şekilde bulunmaktadır.

$$q_{top} = A_{dk} Q / 1000 = \int_0^{t_{\infty}} C_{ad} Q dt / 1000 \quad (3.14)$$

Burada;

A_{dk} : Adsorpsiyon eğrisi (C_{ao} ya karşı çizilen t grafiği) altında kalan alan (mg.dk/L)'dir. A_{dk} ise eşitlik 3.15 kullanılarak bulunabilir.

$$A_{dk} = \int_0^{t_{\infty}} C_{ad} dt \quad (3.15)$$

Burada;

t_{∞} : Toplam akış süresi (dk),

C_{ad} : Toplan adsorplanan metal iyon derişimi (mg/L)'dir.

Dolgulu kolonda, dengede adsorplanmadan kalan metal iyon derişimi $C_{den,dk}$ (mg/L) eşitlik 3.16'da gösterilmiştir.

$$C_{den,dk} = \left(\frac{M_{top} - q_{top}}{V} \right) 1000 \quad (3.16)$$

Burada,

$C_{den,dk}$: Denge durumunda adsorplanmayan metal iyon derişimi (mg/L),

M_{Top} : toplam akış süresince gönderilen metal iyon miktarı (mg)'dır.

M_{Top} eşitlik 3.17 ile gösterilmiştir.

$$M_{top} = (C_0 Q t_{\infty}) / 1000 \quad (3.17)$$

3.2.2. Kolon Performansının Belirlenmesi

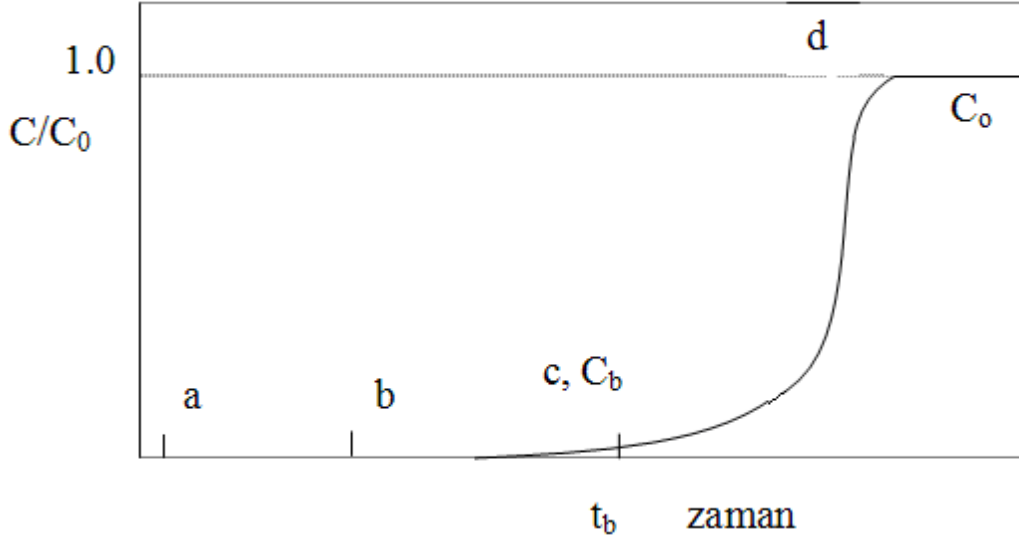
Kolon performansı adsorplanan toplam metal iyon miktarının, dolgulu kolona toplam akış süresince verilen toplam metal iyonu miktarına yüzde oranı olarak tanımlanmıştır.

$$(\% P) = \left(\frac{q_{top}}{M_{top}} \right) \times 100 = \left(\frac{\int_0^{t_{\infty}} C_{ad} dt}{C_0 t_{\infty}} \right) \times 100 \quad (3.18)$$

3.2.3 Kırılma Eğrilerinin (Breakthrough Curves) Elde Edilmesi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kırılma eğrisi, kolondan çıkan metal iyon derişiminin besleme metal iyon derişimine oranının (C/C_F), toplam akış zamanına (t) veya kolona gönderilen toplam çözelti hacmine (V) göre çizilen grafikte elde edilmektedir. Şekil 3.1'de dolgulu kolon adsorpsiyonunda bir kırılma eğrisinin oluşumu gösterilmiştir. Adsorpsiyon, dolgulu kolonun besleme metal çözeltisi girişinde başlamaktadır. Şekil 3.1.(a)'dan (C/C_F) oranının 0 olduğu bölgede, adsorplanmayan metal iyonu kalmaz. Çözelti akışı devam ettiğinde, zamanla alt kısımdan başlayarak adsorbent tanecikleri adsorplanan bileşenle doyararak, doymuş bölge kolon boyunca ilerler. Bir süre sonra Şekil 3.1.(b)'de gösterildiği üzere doymuş kısım yatağın bitimine yakın yere kadar gider ve çıkış çözeltisindeki derişim aniden yükselir. Bu nokta (C_b) kırılma noktası (breaking point) olarak tanımlanmaktadır. Daha sonra çıkan akımdaki kirlenici derişimi hızla artar ve (d) noktasından hemen sonra C_F değerine çok yaklaşır ($C/C_F=1$). Bu noktadan sonra kolon tamamen doymuşluğa erişmiştir ve besleme

çözeltisinin daha da yollanmasıyla adsorpsiyon gözlenmez. Kırılma eğrisi genellikle S şeklinde oluşur, daha dik ya da daha yatay gözlenebilir. Kırılma eğrisinin şekli ve kırılma noktasının görülme zamanı kolonun çalıştırılma yöntemini büyük ölçüde etkiler. Yatak uzunluğuna oranla kütle aktarım alanı darsa kırılma eğrisi daha dik, kütle aktarım alanı yatak kadar uzunsa kırılma eğrisi geniş S şeklinde olur. Dar kütle aktarım alanı kolon için istenilen bir durumdur.



Şekil 3.1 Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu

3.2.2. Kolon Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi

Dolgulu kolon tasarımında, adsorplanan bileşenin zamanla ve kolon boyunca değişiminin belirlenmesi ve dolgulu kolona özgü kinetik sabitlerin bulunması çok önemlidir. Bu değerlerin hesaplanmasında adsorplanan bileşenin adsorbent üzerinde ve çözeltide kalan derişiminin belirlenmesinde dolgulu kolon boyunca ve adsorbent için Eşitlik 3.19' de gösterilen kütle denkliklerinin çözülmesi gerekmektedir [2].

$$\varepsilon \frac{\partial C_b}{\partial t^2} + U_{0\partial} \frac{\partial C_b}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = (E \frac{\partial^2 C_b}{\partial^2 Z}) \quad (3.19)$$

$$(1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = r \quad (3.20)$$

Burada;

q : Kolonda adsorbentin adsorpladığı metal iyon derişimi (mg/L),

C_b : Kolon içindeki yığın metal iyon derişimi (mg/L),

Z : Kolon yüksekliği (cm),

U_o : Boş kule hızı (cm/dk),

ε : Kolon gözenekliliği (cm/dk),

E : Dağılım katsayısı (cm²/dk),

r : Adsorpsiyon hızı (mg/L.dk)'dir.

Kolon adsorpsiyon prosesinin yatışkın durumda olmamasından dolayı bu diferansiyel denkliklerin yazılması ve çözülmesi çok zordur. Kolon kırılma eğrilerinin elde edilmesinde bazı tahmin yöntemleri türetilmiştir. Bu modellerin en sık kullanılanları aşağıda açıklanmıştır.

Thomas Modeli

Thomas modeli dış taraf kütle transferi ve adsorpsiyon kinetiğinin toplam etkisinin gözlemlendiği, iç difüzyon etkilerinin ise ihmal edildiği durumlarda kullanılmaktadır ve Eşitlik 3.21 ile ifade edilir. Burada $q_{den,dkThomas}$ değerinin deneysel bulunan q_{den} değerine yakın bulunması, Thomas modelinin bu adsorpsiyona uygunluğunu gösterecektir.

$$\frac{C}{C_F} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q} (q_{den,Thomas} W - C_F V)\right)} \quad (3.21)$$

Burada;

k_{Th} : Thomas hız sabiti (mL/mg.dk),

$q_{den,dkThomas}$: Kolon denge kapasitesi (mg/g),

W : Kolondaki adsorbent miktarı (g),

Q : Hacimsel akış hızı (mL/dk),

V : Kolona gönderilen toplam çözelti hacmi (mL)'dir.

Eşitlik 3.21'in doğrusal şekli Eşitlik 3.22' de gösterilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_F}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 W}{Q} - \frac{k_{Th} C_F}{Q} V \quad (3.22)$$

$\ln((C_F/C)-1)$ ' ye karşı V grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden k_{Th} değeri, y eksenini kesim noktasından ise $q_{den,dkThomas}$ değeri bulunur.

Yoon-Nelson Modeli

Basit bir model olan Yoon-Nelson modelinin avantajı, adsorbent türüne, adsorpsiyon yatağının fiziksel özelliklerine ve adsorplanan maddenin özelliklerinebağlı olmadan kolon kırılma eğrisini tahmin edebilmesidir. Yoon Nelson modelinin doğrusal şekli Eşitlik 3.23 ile gösterilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C}{C_F - C}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (3.23)$$

Burada;

k_{YN} : Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk),

τ : Metal iyonlarının %50'sinin adsorplanması için geçen süre (dk),

t : Süre (dk)'dır.

In $(C/(C_F - C))$ değerine karşı t grafiği oluşturulduğunda elde edilen doğrunun eğiminden k_{YN} , y eksenini kesim noktasından ise τ değeri bulunabilmektedir.

4. DENEY SİSTEMLERİ VE YÖNTEMLERİ

4.1. Adsorbentlerin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda adsorbent olarak kurutulmuş ve belli boyuta getirilmiş şeker pancarı küspesi (ŞPK) doğrudan ya da CTAB ile muamele edilerek kullanılmıştır.

4.1.1 Kurutulmuş ŞPK Adsorbentin Hazırlanması

Ankara Şeker Fabrikası' ndan alınan şeker pancarı küspesi, saf su ile yıkanıp preslenerek fazla suyu alınmış ve 85°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş küspe değirmende öğütülmüş, boyutlandırılmış ve daha sonra ağzı kapaklı kaplarda saklanarak deneylere hazır hale getirilmiştir.

4.1.2. CTAB ile Muamele Edilmiş ŞPK Adsorbentin Hazırlanması

500-707µm, 707-1000µm, 1000-1190 µm boyut aralıklarındaki kurutulmuş küspelerden 1'er gram alınarak, Merck firmasından temin edilen ve 20 g/L derişiminde hazırlanan 100 ml CTAB çözeltilerine eklenmiş, karıştırmalı kaplarda 3 gün süreyle 150 rpm karıştırma hızında karıştırılıp, santrifüjlenip, iki faz birbirinden ayrıldıktan sonra yıkanıp süzölmüştür. Süzölen adsorbentler petri kaplarında 80°C sıcaklıkta tekrar kurutulmuştur. Kurutulmuş küspeler ağzı kapalı kaplarda muhafaza edilerek deneylere hazır hale getirilmiştir.

4.2. Krom (VI) Çözeltisinin Deneysel Çalışmalar için Hazırlanması

1 g/lit (1000 ppm) Cr(VI) derişimindeki stok çözelti analitik saflıktaki $K_2Cr_2O_7$ ' den 1,412 g tartılıp saf su içerisinde çözünmesiyle; istenilen derişimlerdeki çözeltiler ise bu stoktan seyreltilerek hazırlanmıştır.

4.3. Deney Düzenekleri

Deneysel çalışmalarkesikli karıştırmalı kaptave sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları istenilen pH ve derişimlerde hazırlanan 100 mL krom(VI) çözeltileri ile 250 mL' lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözeltilerin derişimlerini ve muhteviyatını korumak için erlenler parafilm ile kapatılmıştır. Bu erlenler 25°C sıcaklıkta ve 120 rpm çalkalama hızına ayarlanan karıştırmalı inkübatörlere yerleştirilmiştir. Çözeltilere 1 g/L olacak şekilde kurutulmuş veya CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentler eklenerek adsorpsiyon işlemi başlatılmış ve deneyler dengeye gelene kadar sürdürülmüştür. Adsorbentin çözeltiliye eklendiği ilk an t=0 olarak kabul edilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan örnekler ile çözeltide kalan Cr(VI) derişimleri UV spektrofotometrede tayin edilmiştir. Kesikli sistem çalışmaları her iki adsorbent türü ile 25°C' da tanecik boyutu 500-707µm, 707-1000µm, 1000-1190 µm aralığında, başlangıç pH 2.0-7.0 aralığında, başlangıç metal iyon derişimi 50-250 mg/L aralığında, adsorbent derişimi 0,5-2,5 g/L aralığında değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.

4.4.2 Sürekli Sistem Dolgulu Kolon Adsorpsiyon Çalışmaları

Sürekli sistem dolgulu kolon çalışmaları boyu 13 cm ve iç çapı 1,5 cm olan pyrex camdan imal edilmiş kolonda gerçekleştirilmiştir. 500-707µm, 707-1000µm, 1000-1190 µm boyut aralıklarında hazırlanmış kurutulmuş veya CTAB ile muamele edilmiş şeker pancarı küspeleri kolona yerleştirilmeden önce saf su ile muamele edilerek, suyun küspe tarafından emilmesi ve şişmesi beklenmiştir. Daha sonra 4,8 gr küspe kolona konulmuştur. Belirlenen pH ve besleme metal iyonu derişimlerinde hazırlanan krom(VI) çözeltileri, sisteme sürekli akışı sağlayabilecek bir peristaltik dijital pompa (MASTERFLEX C/L model) vasıtasıyla farklı akış hızlarında beslenmiştir. Dolgulu kolon çalışmaları her iki adsorbent türü ile 25°C' da, tanecik boyutu 500-700 µm , 700-1000 µm, 1000-1190µm aralığında, akış hızı 0,7-2,8 mL/dk aralığında ve besleme metal iyonu derişimi 50-250 mg/lt aralığında değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.

4.5 Analiz Yöntemleri

Adsorpsiyon çalışmalarında belirli zaman aralıklarında alınan örneklerden, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan krom(VI) iyon derişimi, gerektiğinde uygun oranda seyreltme yapılarak, krom(VI)' nın difenil karbazit ile verdiği mor renkli kompleksin 540 nm' de absorbandsının okunmasıyla spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Sularda kromat anyonu şeklinde bulunan krom(VI) iyonlarının negatif yüklü biyosorbentlere adsorpsiyonu ancak düşük pH'larda gerçekleşmektedir. Bu tez çalışmasının amacı, ŞPK adsorbentinin yüzey yükünün CTAB ile pozitif olarak dönüştürülerek krom(VI) adsorpsiyon veriminin artırılması ve adsorpsiyonun daha yüksek pH'lara kaydırılmasıdır. Tez çalışmasında kesikli karıştırmalı ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sistemler kullanılarak, kurutulmuş şeker pancarı küspesi ve CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Kesikli sistem çalışmalarına başlangıç pH' ı, başlangıç krom(IV) derişimi, adsorbent derişimi ve tanecik boyut aralığı gibi değişkenlerin her iki adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri üzerine etkileri incelenmiştir. Microsoft Office Excel 2010 programı yardımı ile adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu araştırılmıştır. Ayrıca başlangıç derişimine bağlı olarak adsorpsiyon kinetiği birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller ile açıklanmıştır.

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolon çalışmalarında ise krom(VI) iyonlarının kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kesikli sistemde bulunan optimum pH değerinde tanecik boyut aralığı, akış hızı ve besleme metal iyon derişiminin etkileri incelenerek, elde edilen kırılma eğrileri yardımıyla kolon kapasitesi ve performans değerleri bulunmuştur. Kolonda ayrıca deneysel kırılma eğrilerinin Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uyumu incelenerek, adsorpsiyonun kinetik sabitleri de hesaplanmıştır.

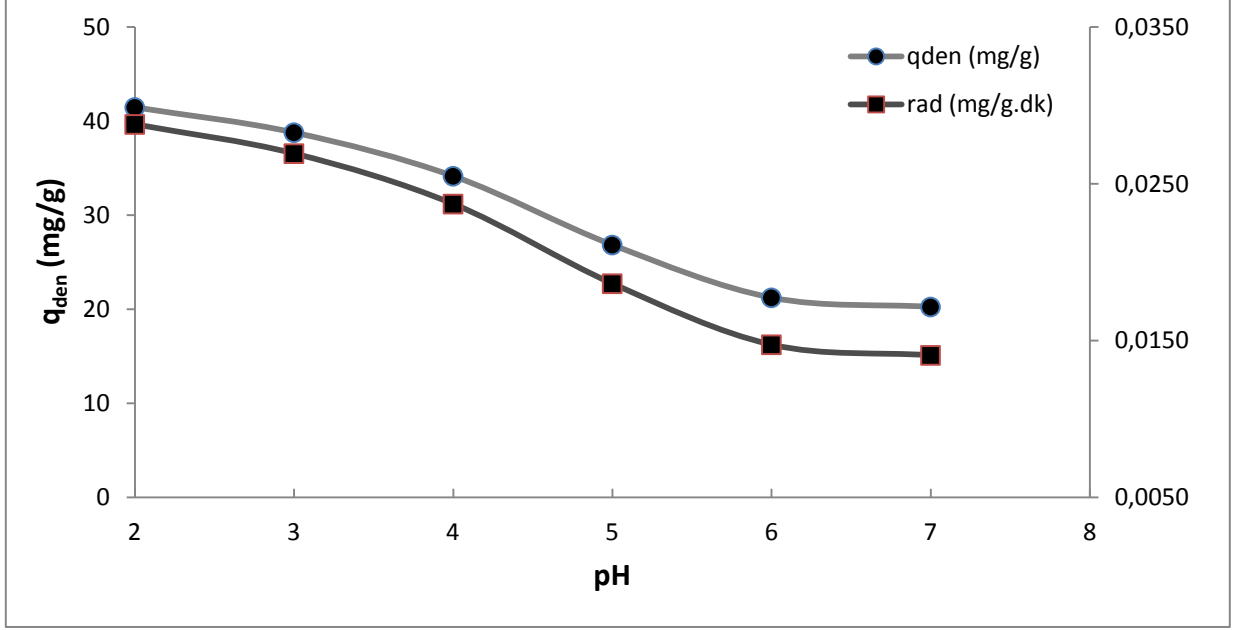
5.1 Kesikli Karıştırmalı Kap Çalışmaları

5.1.1 Kurutulmuş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbentiyle Yapılan Çalışmalar

5.1.1.1 Başlangıç pH' ının Etkisi

Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda başlangıç pH' ının etkisi, 700-1000 µm tanecik boyut aralığında, 100 mg/L başlangıç metal iyon derişiminde, pH 2.0-7.0 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.1' den dengede birim adsorbent kütlesi

başına adsorplanan metal iyonu miktarının ve adsorpsiyon hızının en yüksek pH 2.0 değerinde olduğu gözlenmektedir. Bundan sonraki tüm kesikli sistem deneyleri bu pH değerinde yapılmıştır.



Şekil 5.1 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom (VI) miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi (T=25°C, C_o=100 mg/L, X=1.0 g/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm)

5.1.1.2 Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda tanecik boyut aralığının etkisi 25°C' de, 100 mg/L başlangıç krom derişiminde ve pH 2.0' da incelenmiştir. Bulunan adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelgeden tanecik boyut aralığının artması ile adsorpsiyon hızının, dengede adsorplanan krom(VI) miktarının ve % giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Küçük tanecik boyut aralığında daha düşük hız ve verim değerlerinin elde edilmesi, taneciklerin topaklanmasıyla ve bu durumun adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemesiyle açıklanabilir. Bundan sonraki tüm kesikli karıştırmalı kap ve dolgulu kolon çalışmaları 700-1000 µm boyut aralığındaki tanecikler ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.1 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede adsorplanan krom(VI) miktarları ve yüzde giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C, C_o=100 mg/L, X=1.0 g/L, K.H. = 120 rpm)

Tanecik Aralığı (µm)	Boyut	r _{ad} (mg/g dak)	q _{den} (mg/g)	% Giderim
250-400		0,022	21,9	23,1
500-700		0,023	33,4	34,8
707-1000		0,032	41,5	42,1

5.1.1.3 Başlangıç Krom (VI) İyon Derişiminin Etkisi

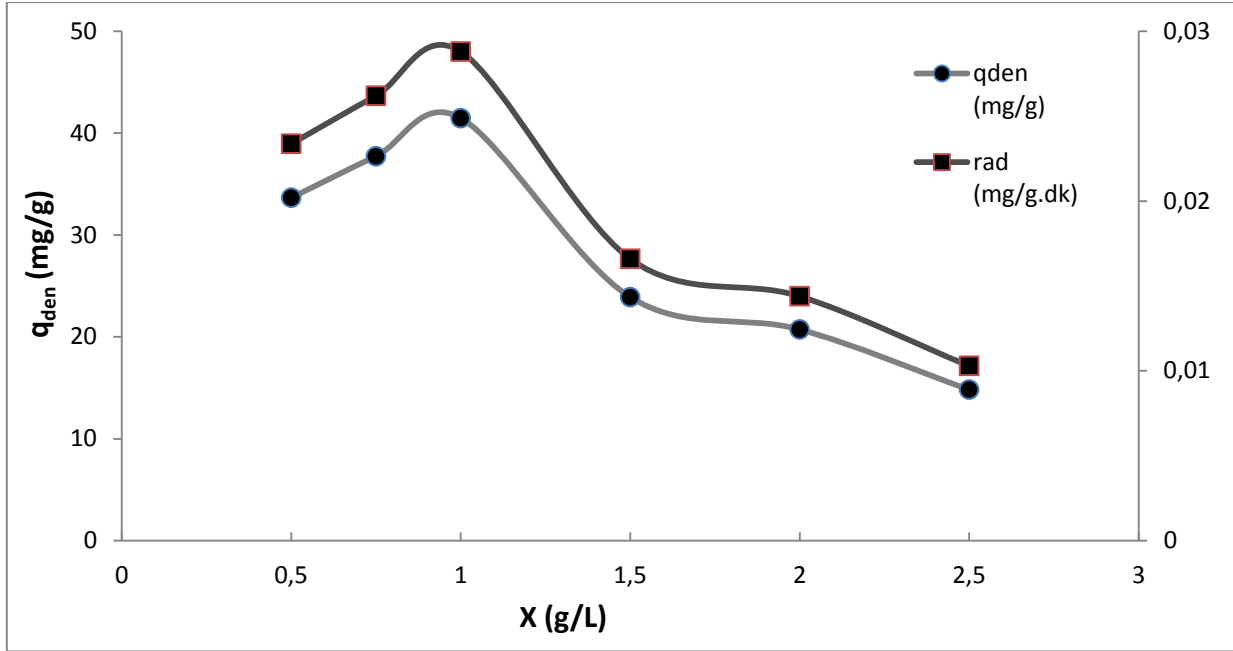
Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda başlangıç metal iyon derişiminin etkisi pH 2.0' de, 25°C' da ve 50-250 mg/L krom (VI) derişim aralığında incelenmiştir. Farklı başlangıç metal iyon derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri Çizelge 5.2' de verilmiştir. Çizelgeden başlangıç krom (VI) iyon derişimi arttıkça, adsorpsiyon hız ve kapasite değerlerinin arttığı, yüzde giderim değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. En yüksek krom (VI) giderimi 252,4 mg/L başlangıç metal iyon derişiminde 66,8 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.2 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C, X=1.0 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707 - 1000 µm K.H. = 120 rpm)

C_o (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
50,0	0,022	24,9	49,7
78,5	0,033	37,8	48,4
102,4	0,034	43,2	42,1
148,5	0,041	57,8	38,9
202,7	0,052	63,9	31,5
252,4	0,055	66,8	26,5

5.1.1.4 Adsorbent Derişiminin Etkisi

Adsorbent derişiminin etkisi 100 mg/L başlangıç metal iyon derişiminde, pH 2' de ve 25°C sıcaklıkta, 0,5-2,5 g/L adsorbent derişim aralığında incelenmiştir. Adsorbent derişiminin değişmesiyle elde edilen adsorpsiyon hızları ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları Şekil 5.2'de sunulmuştur. Şekilden en yüksek adsorpsiyon hızına ev dengede adsorplanan metal iyonu miktarına 1 g/L adsorbent derişiminde ulaşıldığı gözlenmektedir.

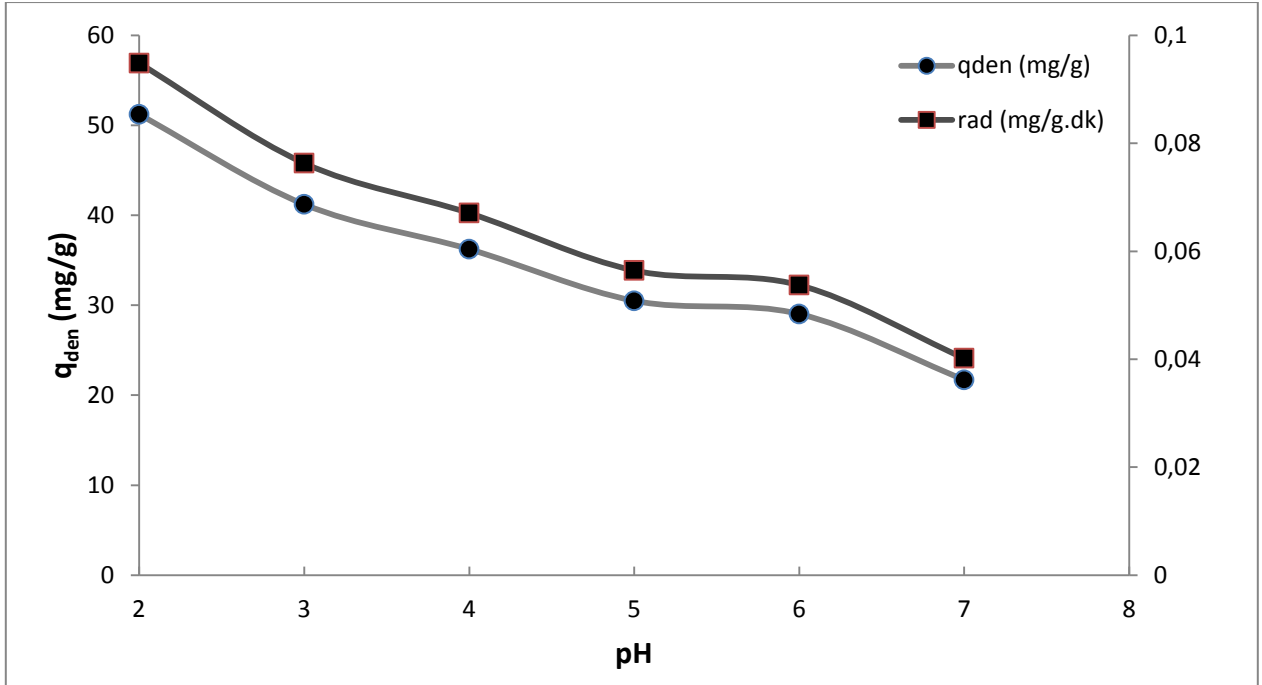


Şekil 5.2 Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin adsorpsiyon hızına ve denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi (pH=2.0, T=25°C, C_o 100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm, K.H.=120 rpm)

5.1.2 CTAB ile Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbenti ile Yapılan Çalışmalar

5.1.2.1 Başlangıç pH' ının Etkisi

CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi, 700-1000 µm tanecik boyut aralığında, 100 mg/L başlangıç metal iyon derişiminde, pH 2.0-7.0 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.3' den en yüksek başlangıç adsorpsiyon hızının ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan metal iyon miktarının elde edildiği pH değerinin yine 2.0 olduğu gözlenmektedir. CTAB ile muamelenin çalışma pH' ını değiştirmedeği, ancak daha yüksek hız ve kapasite değerlerinin elde edildiği görölmektedir. Bundan sonraki CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbenti çalışmaları yine bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, başlangıç pH'ının adsorpsiyon hızına ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom (VI) miktarına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=100\text{ mg/L}$, $X=1.0\text{ g/L}$, Tanecik Boyut Aralığı = $707\text{-}1000\ \mu\text{m}$, $K.H.=120\text{ rpm}$)

5.1.2.2 Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda tanecik boyut aralığının etkisi, pH 2.0' de, 25°C ' da ve 100 mg/L başlangıç krom(VI) derişiminde incelenmiştir. Elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri Çizelge 5.3' de sunulmuştur. Çizelgeden tanecik boyut aralığının artması ile adsorpsiyon hızının, dengede adsorplanan krom(VI) miktarının ve yüzde giderim veriminin arttığı görülmektedir. Küçük tanecik boyut aralığında daha düşük hız ve verim değerlerinin elde edilmesi, yine bu adsorbent taneciklerinin de topaklanması ve bu durumun adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemesiyle açıklanabilir.

Çizelge 5.3 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve yüzde giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C, C_o=100 mg/L, X=1.0 g/L, K.H. = 120 rpm)

Tanecik Aralığı (µm)	Boyut	r _{ad} (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Giderim
250-400		0,022	26,6	27,6
500-700		0,023	41,5	40,6
707-1000		0,041	51,7	51,3

5.1.2.3 Başlangıç Krom (VI) İyon Değişiminin Etkisi

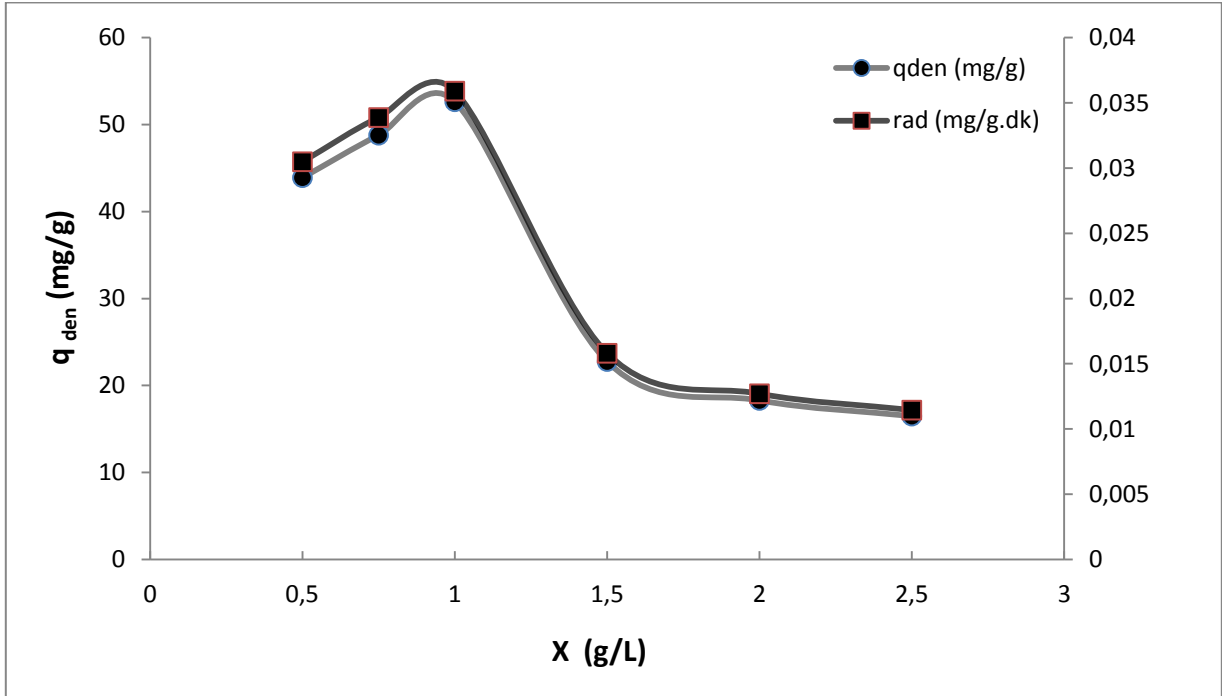
CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda başlangıç metal iyon değişiminin etkisi, pH 2.0' de, 25°C' da ve 50-250 mg/L krom (VI) değişim aralığında incelenmiştir. Farklı başlangıç metal iyon değişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri Çizelge 5.4' de verilmiştir. Çizelgeden başlangıç krom (VI) iyon değişimi arttıkça, adsorpsiyon hız ve kapasite değerlerinin yine arttığı, yüzde giderim değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. En yüksek krom (VI) giderimi 246,3 mg/L başlangıç metal iyon değişiminde 84,2 mg/g olarak bulunmuştur ve bu değer kurutulmuş ŞPK ile elde edilenden %20 daha fazladır.

Çizelge 5.4 CTAB ile modifiye edilen ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) değişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ve % giderim değerleri (pH=2.0, T=25°C, X=1.0 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707 - 1000 µm, K.H. = 120 rpm)

C _o (mg/L)	r _{ad} (mg/g.dk)	q _{den} (mg/g)	% Giderim
50,0	0,022	33,9	67,8
74,4	0,032	43,1	57,1
99,5	0,041	55,6	55,4
153,4	0,052	70,7	48,3
199,0	0,064	80,7	40,1
246,3	0,065	84,2	32,7

5.1.2.4 Adsorbent Derişiminin Etkisi

Adsorbent derişiminin etkisi 100 mg/L başlangıç metal iyon derişiminde, pH 2.0' de ve 25°C sıcaklıkta, 0,5-2,5 g/L adsorbent derişim aralığında incelenmiştir. Adsorbent derişiminin değişmesiyle elde edilen adsorpsiyon hızları ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları Şekil 5.4'de sunulmuştur. Şekilden en yüksek adsorpsiyon hızına dengede adsorplanan metal iyonu miktarına yine 1 g/L adsorbent derişiminde ulaşıldığı gözlenmektedir.



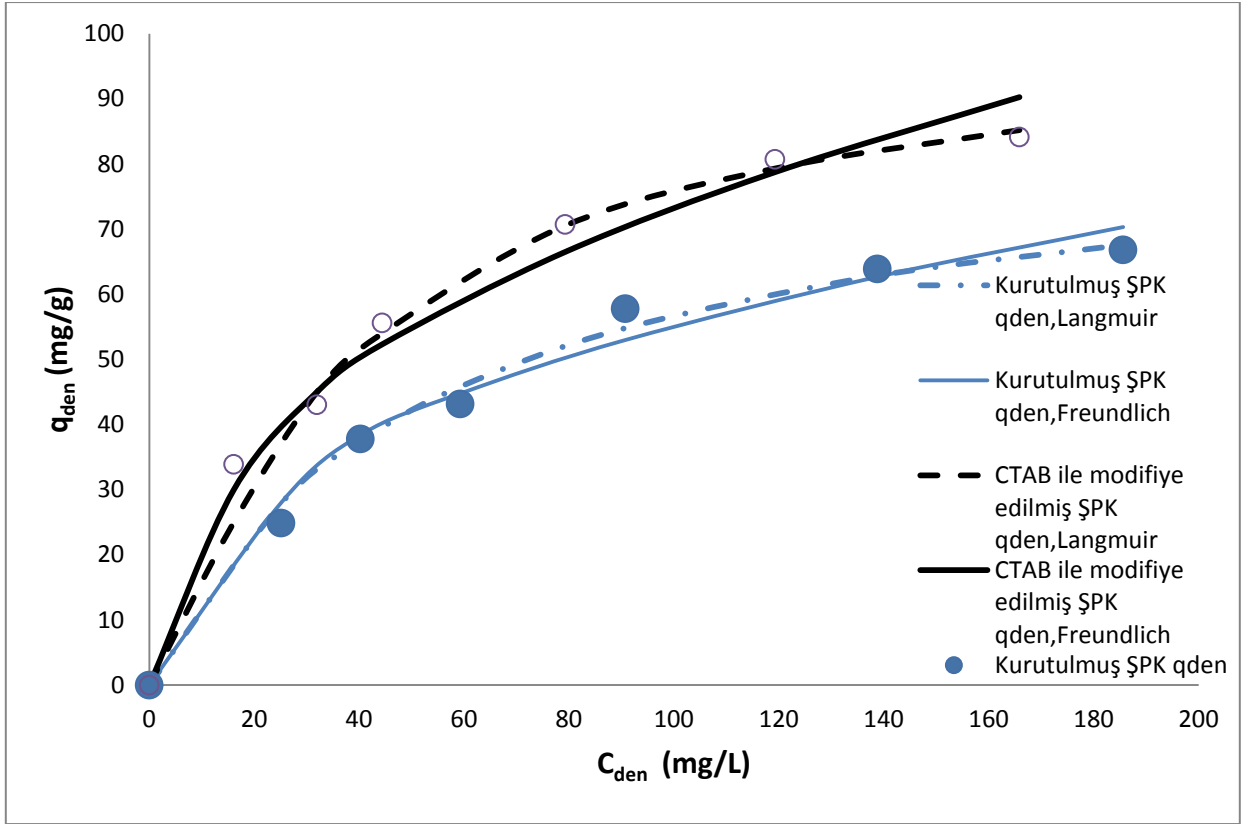
Şekil 5.4 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin adsorpsiyon hızı ve denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi (pH=2.0, T=25°C, C_o= 100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm, K.H.=120 rpm)

5.1.3 Kurutulmuş ve CTAB ile Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbentlerine Krom(IV) Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Model Sabitlerinin Bulunması

Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlesine adsorplanan krom(IV) miktarları (q_{den}) ile dengede çözeltide adsorplanmadan kalan krom(IV) derişimleri (C_{den}) arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyonun bu modellere uyumu Microsoft Office Excel programının çözücü eklentisindeki nonlinear regresyon yöntemi ile incelenmiş ve model sabitleri bulunarak Çizelge 5.5'de verilmiştir. Bulunan bu model sabitleri yardımıyla hesaplanan q_{den} değerleri, deneysel denge verileri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılarak Şekil 5.5'de sunulmuştur. Ayrıca modellerden elde edilen q_{den} değerleri deneysel q_{den} değerleri ile yüzde hata değerleri verilerek Çizelge 5.6' da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.5 Kurutulmuş ŞPK ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm)

Adsorbent Tipi	Langmuir Modeli	Freundlich Modeli
Kurutulmuş ŞPK Adsorbent	$Q^0 = 86,9 \text{ mg/g}$	$K_F = 8,91 \text{ mg/g(L/mg)}^{1/n}$
	$b = 0,019 \text{ L/mg}$	$n = 2,53$
	$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,952$
CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbent	$Q^0 = 105,2 \text{ mg/g}$	$K_F = 10,89 \text{ mg/g(L/mg)}^{1/n}$
	$b = 0,026 \text{ L/mg}$	$n = 2,42$
	$R^2 = 0,995$	$R^2 = 0,975$



Şekil 5.5 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik değerlerle karşılaştırılması (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000µm, K.H.= 120 rpm)

Çizelge 5.6 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik q_{den} değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m, K.H.= 120 rpm)

	$q_{den,deneysel}$ (mg/g)	$q_{den,teorik}$ Langmuir (mg/g)	%Hata	$q_{den,teorik}$ Freundlich (mg/g)	%Hata
Kurutulmuş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbenti	24,9	27,9	12,1	31,9	28,1
	37,8	37,5	0,9	38,4	1,6
	43,2	45,8	6,2	44,8	3,7
	57,8	54,8	5,2	53,0	8,3
	63,9	62,8	1,6	62,7	1,9
	66,8	67,6	1,1	70,3	5,3
	Ortalama %Hata		4,5		8,2
	CTAB ile Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi Adsorbenti	33,9	30,8	9,3	34,4
43,1		47,4	10,1	45,7	6,1
55,6		56,1	0,8	52,3	5,9
70,7		70,6	0,2	66,5	5,9
80,7		79,3	1,7	78,8	2,4
84,2		85,2	1,8	90,2	4,3
Ortalama %Hata			3,9		4,3

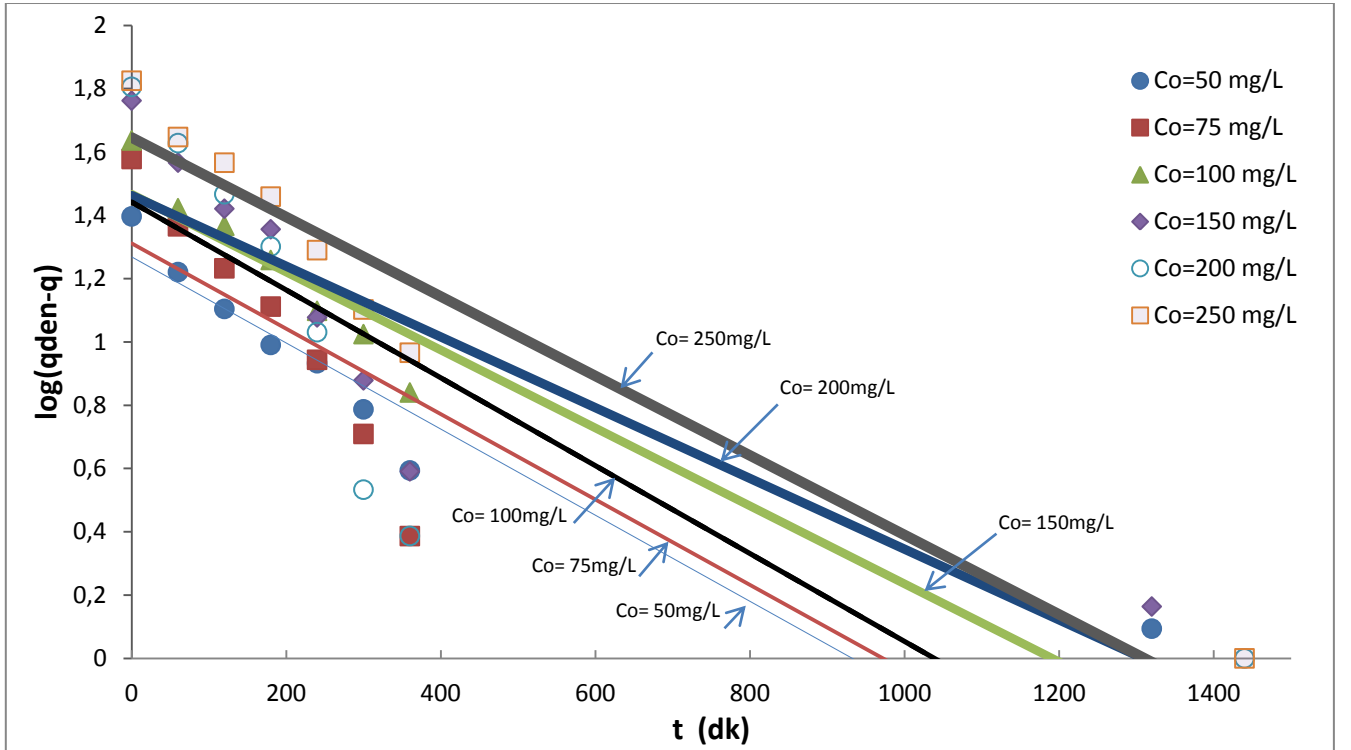
Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6 ile Şekil 5.5'den her iki adsorbente krom (VI) adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin Langmuir modeline daha iyi uyduğu ve CTAB ile muamele edilmiş ŞPK adsorbentinin krom(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

5.1.4 Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

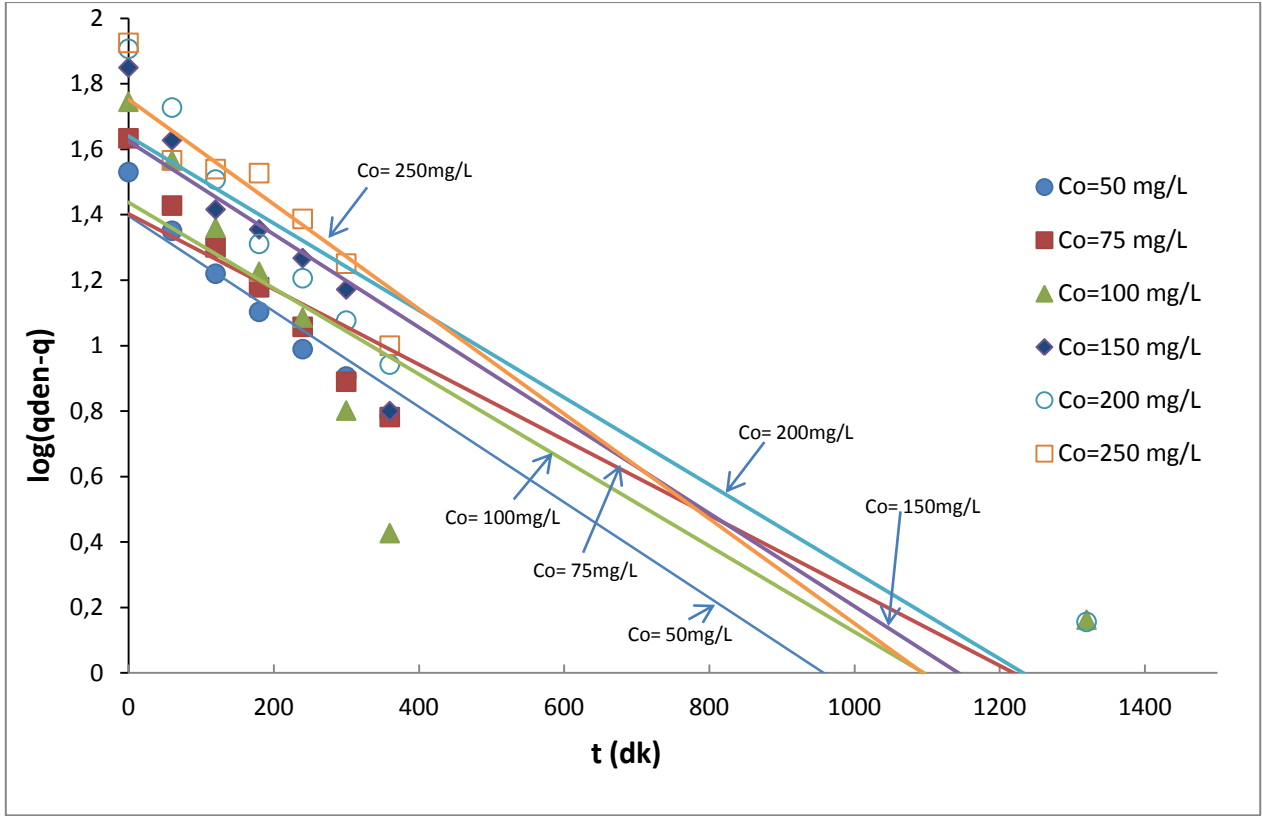
Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunun birinci ve ikinci derece kinetik modellere uyumu araştırılarak her bir modele ait kinetik sabitler bulunmuştur.

5.1.4.1 Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Her bir adsorbent için farklı başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin birinci derece kinetik modele uyumunu araştırmak üzere, $(\log q_{den} - q)$ ' ya karşı t doğrularından (şekil 5.6 ve şekil 5.7) birinci derece kinetik modele ait hız sabitleri ($k_{1,ad}$) bulunmuş ve bu hız sabitleri kullanılarak teorik q_{den} değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.7'de deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.



şekil 5.6 Kurutulmuş şPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 μ m, K.H.= 120 rpm)



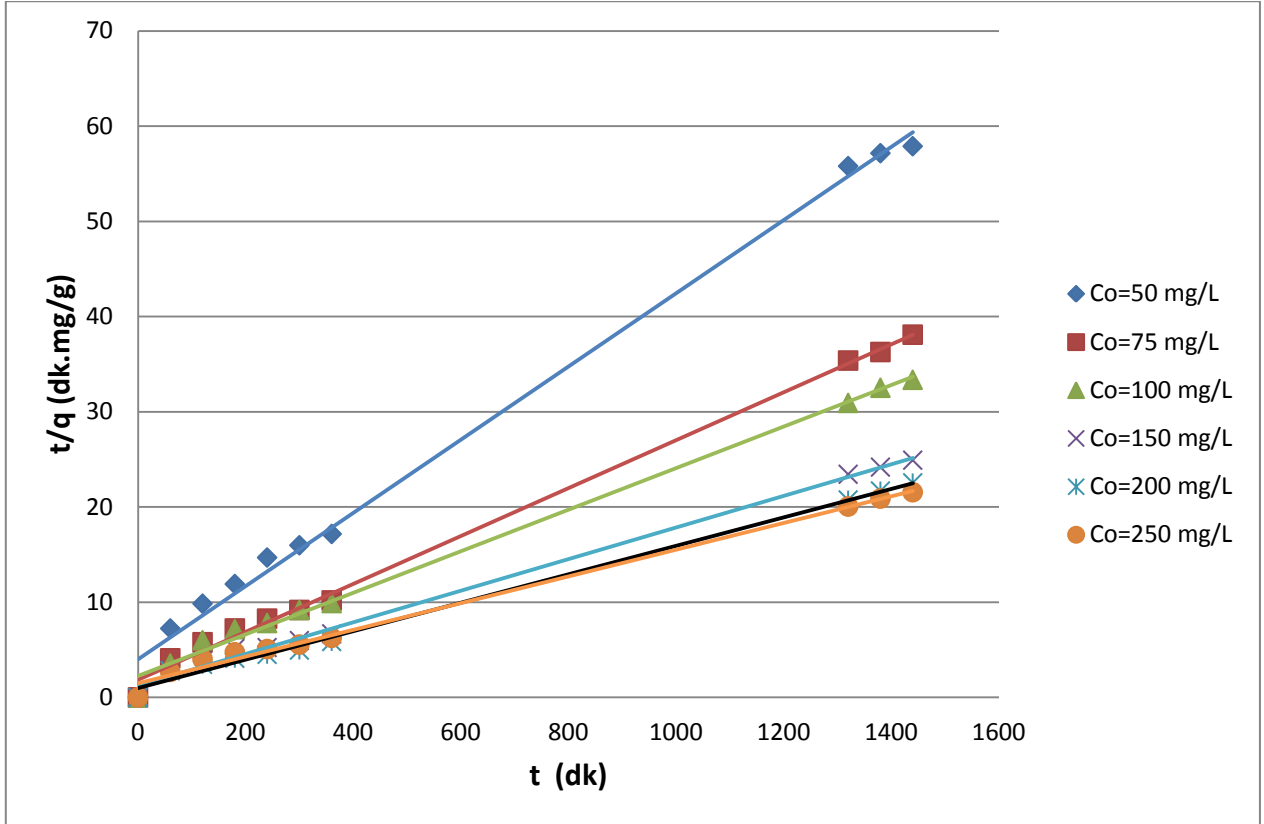
Şekil 5.7 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) iyon derişimlerinde elde edilen birinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, Tanecik boyut aralığı = 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm)

Çizelge 5.7 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunda birinci derece kinetik modele göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin deneysel q_{den} değerleri ile lineer regresyon katsayıları verilerek karşılaştırılması (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 μ m)

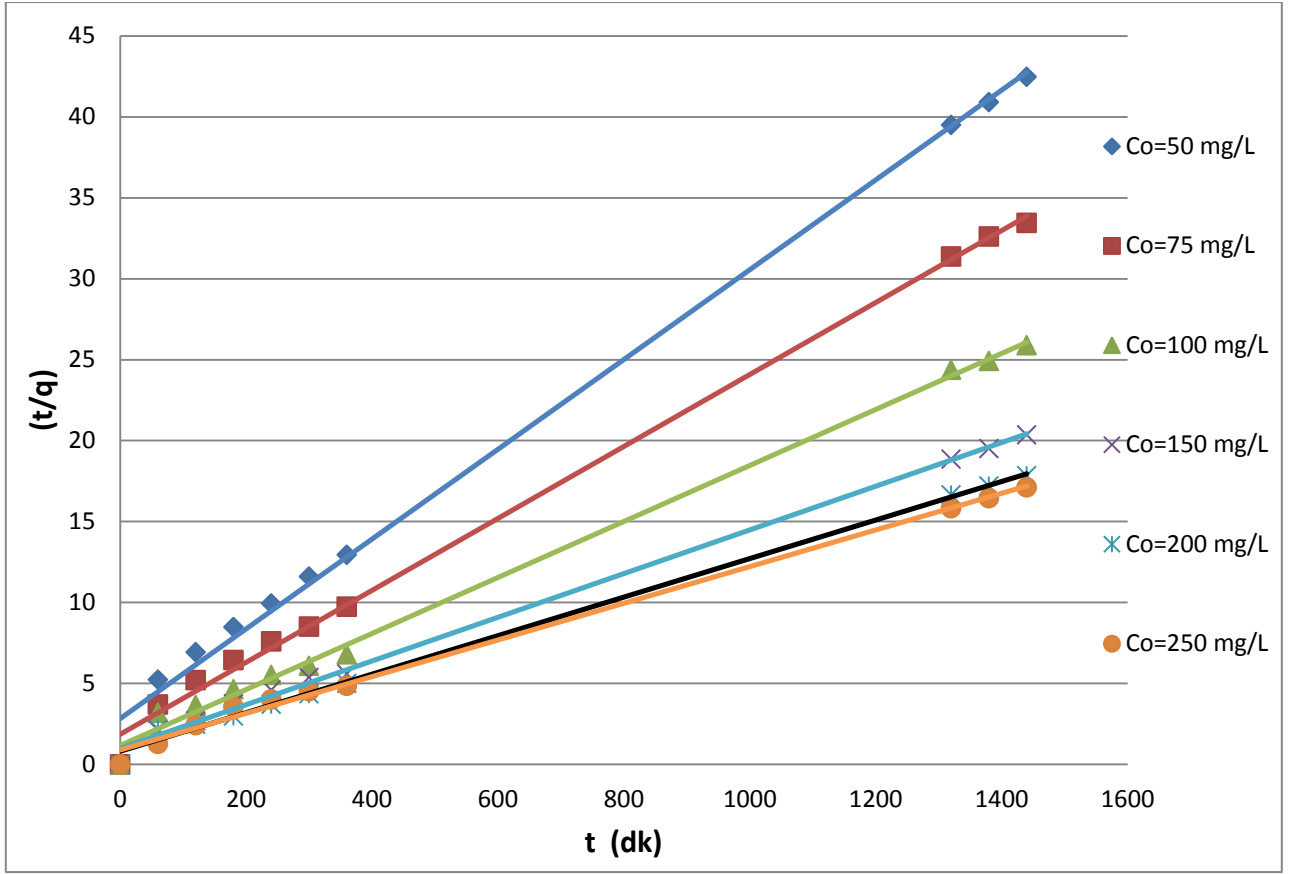
Birinci Derece Kinetik Model									
Kurutulmuş ŞPK Adsorbenti					CTAB ile Modifiye edilmiş ŞPK Adsorbenti				
C_0 (mg/L)	$q_{den,deneysel}$ (mg/g)	$q_{den,teorik}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ $\times 10^4$ (1/dk)	R^2	C_0 (mg/L)	$q_{den,deneysel}$ (mg/g)	$q_{den,teorik}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ $\times 10^4$ (1/dk)	R^2
50,0	24,9	18,5	3,2	0,912	50,0	33,9	24,9	3,5	0,902
78,1	37,8	20,4	2,9	0,886	74,4	43,1	25,3	2,7	0,855
102,4	43,2	29,2	2,7	0,852	99,5	55,6	27,4	2,9	0,876
148,5	57,8	30,0	2,5	0,891	153,4	70,7	42,4	3,2	0,915
202,7	63,9	37,1	3,2	0,913	199,0	80,7	43,6	2,9	0,876
252,4	66,8	44,2	2,9	0,899	246,3	84,2	56,4	3,7	0,923

5.1.4.2 İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği

Her bir adsorbent için farklı başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele uyumunu araştırmak üzere, t/q' ya karşı t doğrularından (şekil 5.8 ve şekil 5.9) ikinci derece kinetik modele ait hız sabitleri ($k_{2,ad}$) bulunmuş ve bu hız sabitleri kullanılarak teorik q_{den} değerleri hesaplanmış ve deneysel q_{den} değerleri ile Çizelge 5.8'de karşılaştırılmıştır.



şekil 5.8 Kurutulmuş şPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom (VI) iyon derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 μ m, K.H.= 120 rpm)



Şekil 5.9 CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen ikinci derece kinetik model doğruları (pH=2.0, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm)

Çizelge 5.8 Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunda ikinci derece kinetik modellere göre bulunan teorik q_{den} değerlerinin deneysel q_{den} değerleri ile lineer regresyon katsayıları verilerek karşılaştırılması (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 μ m)

İkinci Derece Kinetik Model									
Kurutulmuş ŞPK Adsorbenti					CTAB ile Modifiye edilmiş ŞPK Adsorbenti				
C_0 (mg/L)	$q_{den,deneysel}$ (mg/g)	$q_{den,teorik}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ $\times 10^4$ (1/dk)	R^2	C_0 (mg/L)	$q_{den,deneysel}$ (mg/g)	$q_{den,teorik}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ $\times 10^4$ (1/dk)	R^2
50,0	24,9	26,0	3,7	0,995	50,0	33,9	36,1	2,7	0,996
78,1	37,8	39,7	3,4	0,997	74,4	43,1	45,0	2,7	0,997
102,4	43,2	45,9	2,1	0,995	99,5	55,6	57,8	2,6	0,996
148,5	57,8	60,6	1,9	0,996	153,4	70,7	74,1	1,8	0,997
202,7	63,9	67,1	1,5	0,996	199,0	80,7	84,0	1,7	0,997
252,4	66,8	71,4	1,3	0,994	246,3	84,2	88,5	1,4	0,996

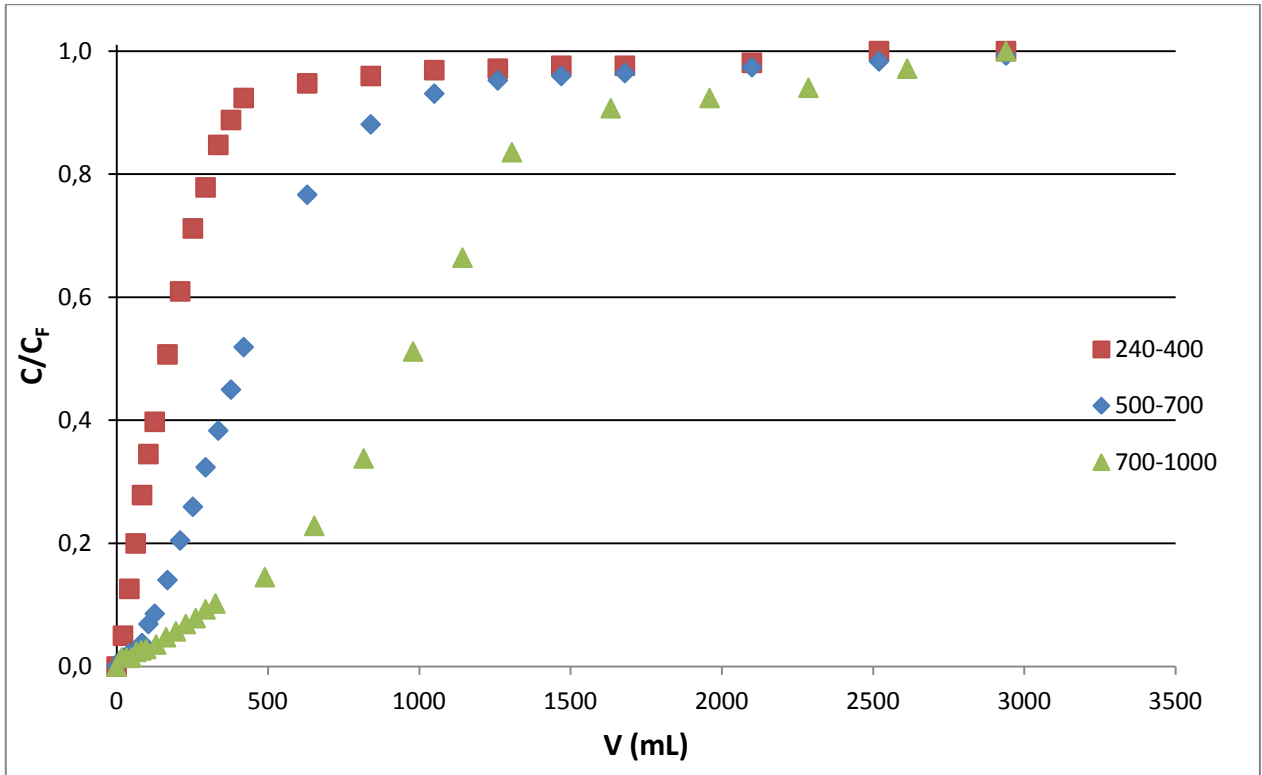
Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 ile Şekil 5.8 ve Şekil 5.9 Çizelge 5.8'le birlikte değerlendirildiğinde, ikinci derece kinetik modelin her bir adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunu oldukça iyi tanımladığını göstermektedir.

5.2 Sürekli Düzende Dolgulu Kolon Çalışmaları

5.2.1 Kurutulmuş ŞPK Adsorbenti ile Yapılan Çalışmalar

5.2.1.1 Tanecik Boyut Aralığının Etkisi

pH 2.0' de gerçekleştirilen dolgulu kolon çalışmalarında uygun tanecik boyutu aralığını belirlemek amacıyla, üç farklı boyut aralığında (250-400 μm , 500-700 μm , 707-1000 μm) hazırlanan adsorbent taneciklerle 100 mg/L besleme krom (VI) iyon derişiminde ve 0,7 mL/dk akış hızında çalışılmıştır. Her bir boyut aralığında elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.10'da, kırılma eğrilerinden yararlanılarak bulunan toplam kolona gönderilen krom (VI) iyon miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) iyon miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom (VI) iyon miktarları ($q_{\text{den,kolon}}$) ve % kolon performans değerleri ise Çizelge 5.9'da sunulmuştur.



Şekil 5.10 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 g, C_F=100 mg/L, Q= 0,7 mL/dk)

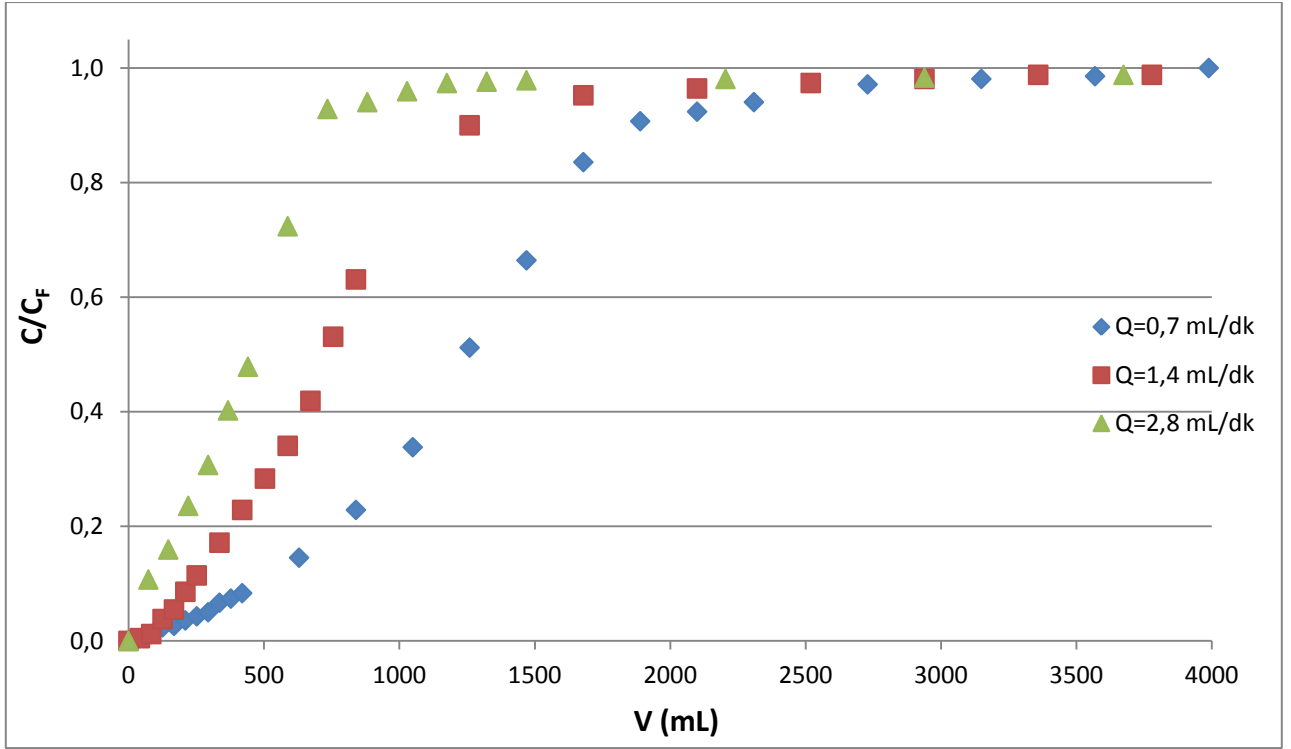
Çizelge 5.9 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbente krom (VI) adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) iyon miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) iyon miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom (VI) iyon miktarları ($q_{den,kolon}$) ve % kolon performans değerleri ($T= 25^{\circ}C$, $W= 5,0$ gr, $C_F=100$ mg/L, $Q= 0,7$ mL/dk)

Tanecik Boyutu Aralığı (μm)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	% P
250-400	294,0	43,5	9,7	14,8
500-700	336,0	52,1	11,6	15,5
707-1000	378,0	103,6	19,1	25,9

Şekil 5.10'dan tanecik boyut aralığı azaldıkça kırılma eğrilerinin dikleştiği ve dolaylı olarak kolon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Çizelge 5.9'dan ise tanecik boyut aralığı arttıkça denge kolon kapasitesinin ve % kolon performansının arttığı, 707-1000 μm tanecik boyut aralığında en yüksek kapasite ve performans değerlerine ulaşıldığı gözlenmektedir. Her iki adsorbentle gerçekleştirilen tüm kolon çalışmalarında bu boyut aralığındaki taneciklerle çalışılmıştır.

5.2.1.2 Akış Hızının Etkisi

Dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme krom(IV) iyon derişiminde, akış hızı 0,7-2,8 mL/dk aralığında değiştirilerek elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.11'de verilmiştir. Şekilden akış hızı arttıkça kırılma eğrilerinin dikleştiği, kolonun daha kısa sürede doyunluğa ulaştığı ve kolon kapasitesinin azaldığı gözlenmektedir. Bu kırılma eğrilerinden elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$) ve kolon performans değerleri Çizelge 5.10'da sunulmuştur. Çizelgeden de akış hızı arttıkça toplam ve dengede adsorplanan krom (VI) miktarlarının ve kolon performansının azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.11 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 gr, C_F=100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

Çizelge 5.10 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları (q_{den,kolon}) ve kolon performansları (T= 25°C, W= 4,5 gr, C_F=100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

Q (mL/dk)	M _{top} (mg)	q _{top} (mg)	q _{den,kolon} (mg/g)	% P
0,7	399,0	103,6	19,1	25,9
1,4	546,0	101,5	16,8	18,0
2,8	588,0	89,3	15,6	15,1

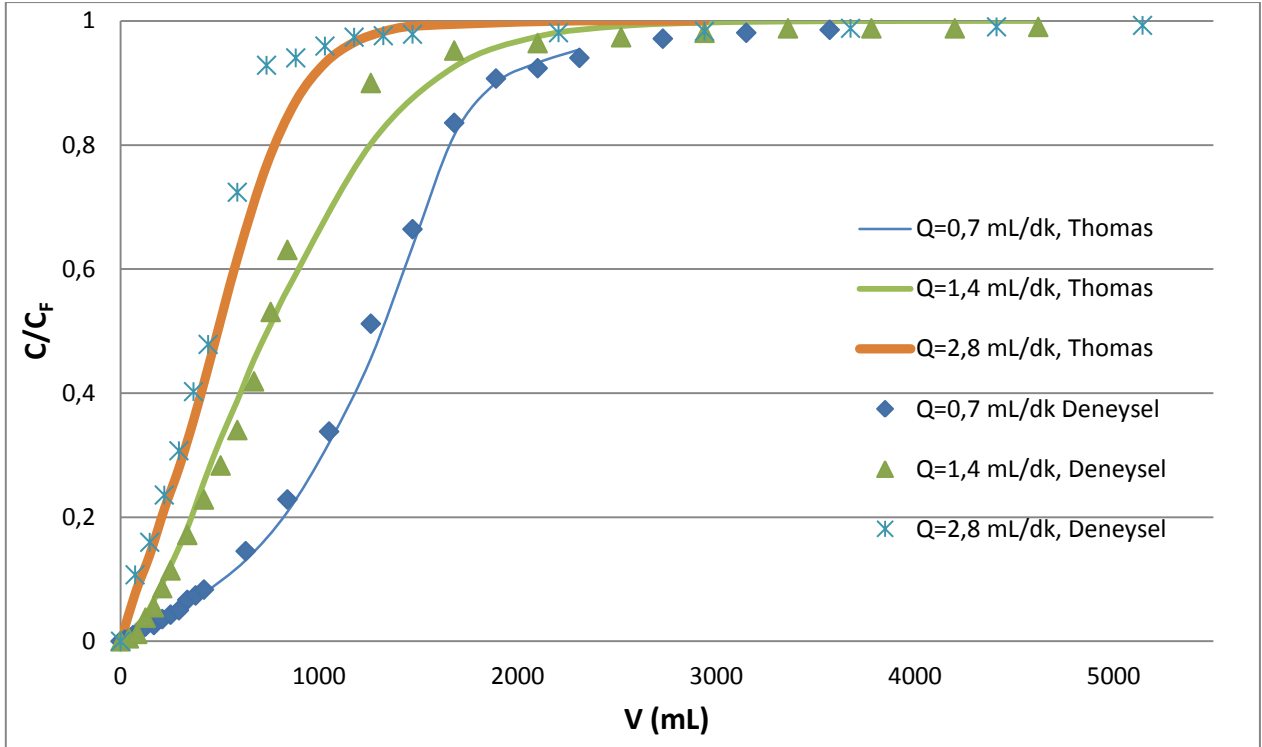
5.2.1.3 Farklı Akış Hızlarında Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Thomas Modeli

Farklı akış hızlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[(C_F/C)-1]$ 'e karşı V grafiklerinden hesaplanan Thomas model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.11.'de deneysel kolon kapasite değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Ayrıca bu model sabitleri kullanılarak elde edilen teorik kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.12.'de birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelge 5.11.'den akış hızı arttıkça k_{TH} değerlerinin arttığı, kolon kapasite değerlerinin ($q_{den,Thomas}$) değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik kolon kapasite değerlerinin de birbirine oldukça yakın çıktığı da saptanmıştır. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.11 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (pH=2.0, T= 25°C, $C_F=100$ mg/L,

Q (mL/dk)	C_F (mg/L)	$k_{TH} \times 10^2$ (mL/mg.dk)	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	R^2
0,7	101,4	3,50	21,1	19,1	0,958
1,4	101,7	4,68	16,9	16,8	0,941
2,8	101,9	14,6	13,2	15,6	0,973



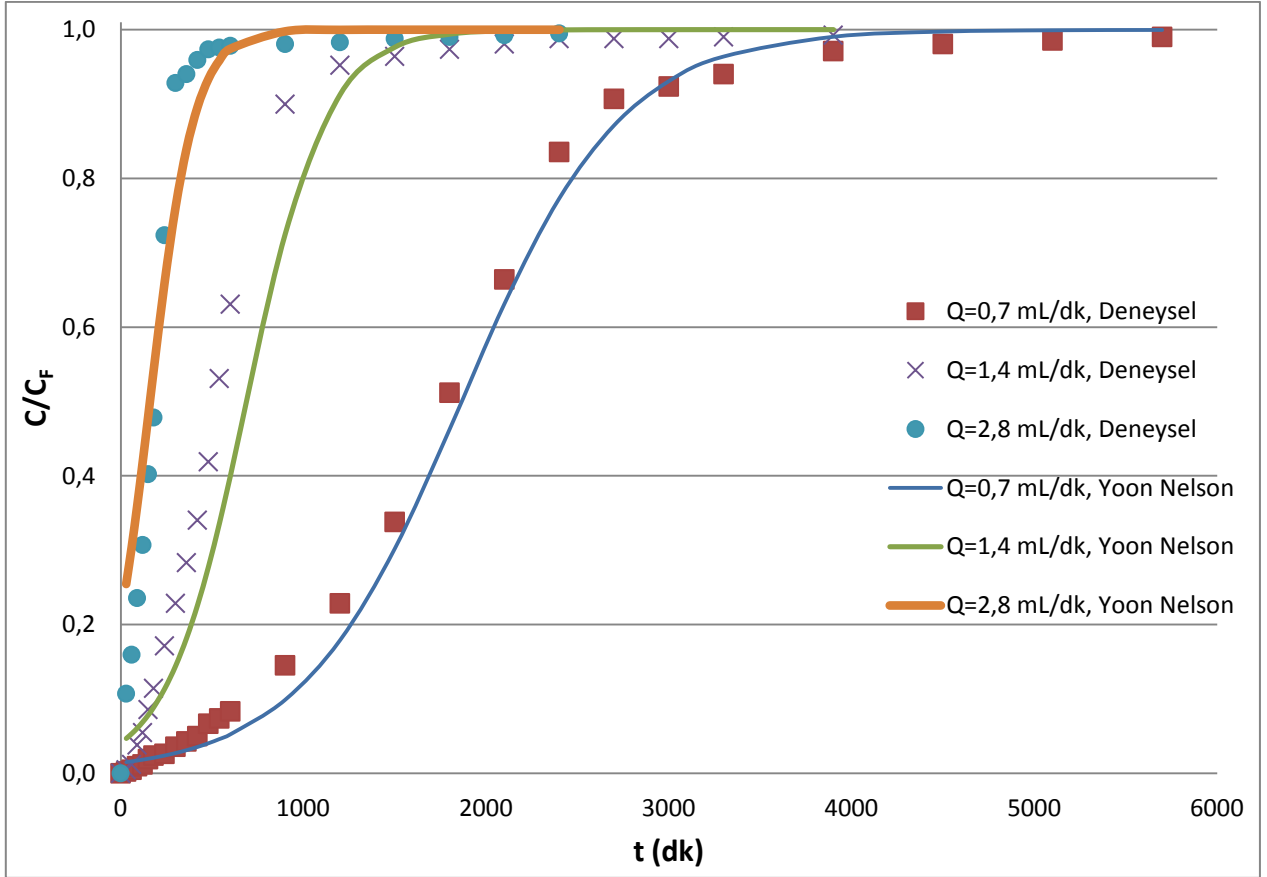
Şekil 5.12 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, C_F=100 mg/L, W= 4,5 g, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

Yoon Nelson Modeli

Farklı akış hızlarındaki deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[C/(C_F - C)]$ 'ye karşı t grafiklerinden hesaplanan Yoon-Nelson hız sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler karşılaştırılarak lineer regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 5.12.'de verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.13.'de birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelgeden akış hızı arttıkça k_{YN} değerlerinin arttığı, T_{te0} değerlerinin ise azaldığı ve deneysel ve teorik τ değerlerinin birbirlerine oldukça yakın çıktığı görülmektedir. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.12 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, C_F=100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

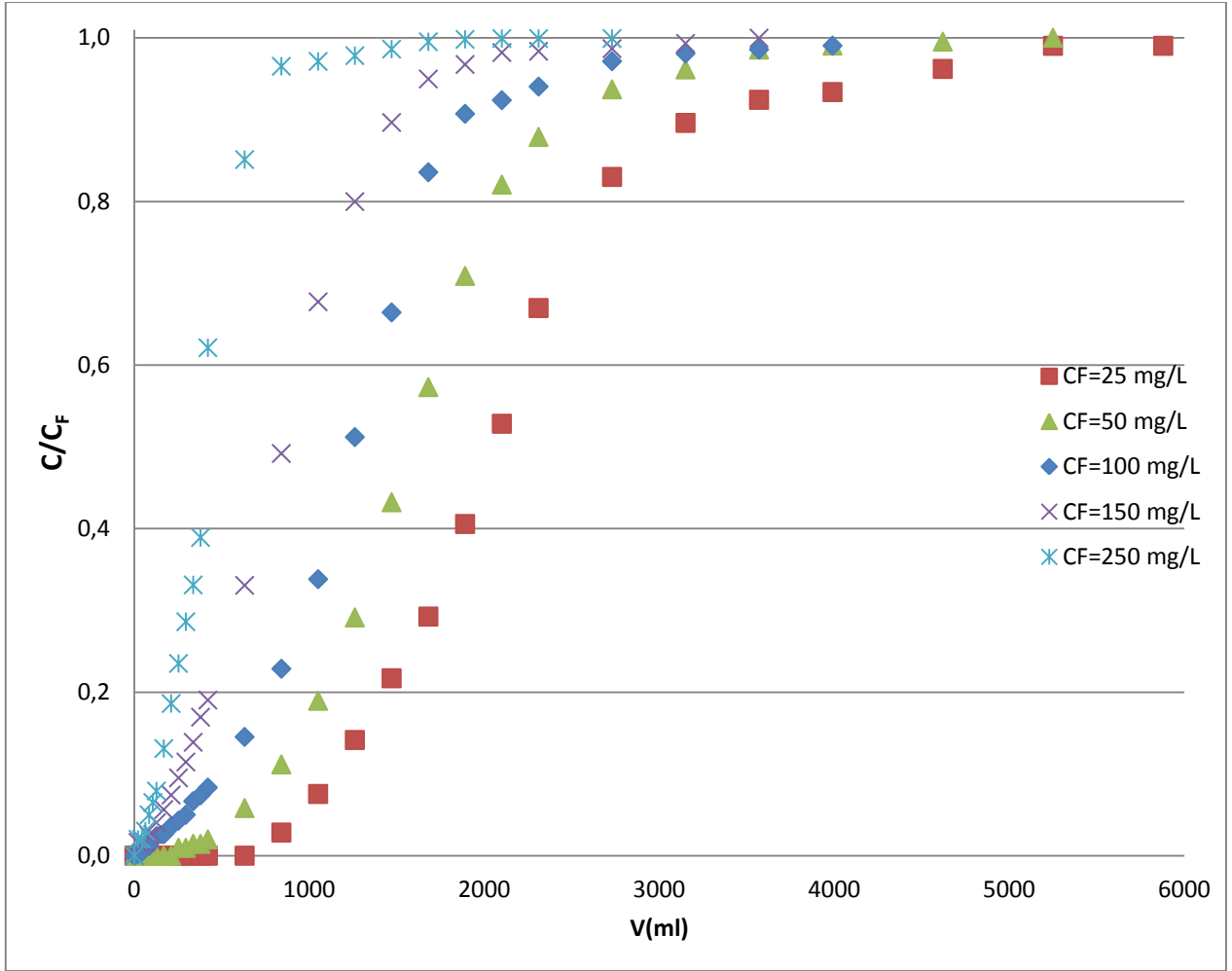
Q (mL/dk)	C _F (mg/L)	k _{YN} x 10 ³ (L/dk)	T _{teo} (dk)	T _{den} (dk)	R ²
0,7	101,4	2,3	1865	1800	0,950
1,4	101,7	4,6	688	540	0,941
2,8	101,9	8,3	160	180	0,972



Şekil 5.13 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen deneysel noktaların Yoon Nelson Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması. (T= 25°C, W= 4,5 gr, C_F=100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

5.2.1.4 Besleme Krom(VI) Derişiminin Etkisi

Kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda 0,7 mL/dk akış hızında besleme krom(VI) derişimi 25,0-250,0 mg/L aralığında değiştirilerek elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.14'de verilmiştir. Şekilden besleme krom(VI) iyonu derişimi arttıkça kırılma eğrilerinin dikleştii ve kolonun daha kısa sürede doğunluğa ulaştii gözlenmektedir. Farklı besleme metal iyonu derişimindeki kırılma eğrilerinden elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları (q_{den,kolon}), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri (C_{den,kolon}) ve kolon performans değerleri Çizelge 5.13'de sunulmuştur. Çizelgeden besleme krom(VI) iyon derişimi arttıkça toplam ve dengede adsorplanan krom(VI) miktarlarının ve dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimlerinin arttii, kolon performansının ise azaldii gözlenmektedir. 243,6 mg/L besleme krom(VI) derişiminde denge kolon kapasitesi 32,2 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 5.14 Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri ($T= 25^\circ\text{C}$, $W= 4,5 \text{ g}$, $Q= 0,7 \text{ mL/dk}$, Tanecik Boyut Aralığı = $707\text{-}1000 \text{ }\mu\text{m}$)

Çizelge 5.13 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme krom(VI) derişimlerinde bulunan toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom(VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri ($C_{den,kolon}$) ve kolon performans değerleri ($T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $Q= 0,7$ mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μm)

C_F (mg/L)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	$C_{den,kolon}$ (mg/L)	%P
25,6	147,0	49,1	10,9	16,7	33,4
50,2	262,5	81,6	16,1	34,5	31,1
101,5	399,0	103,6	19,2	70,9	25,9
151,2	535,5	123,3	27,4	115,5	23,0
243,6	682,5	143,9	32,0	197,3	21,1

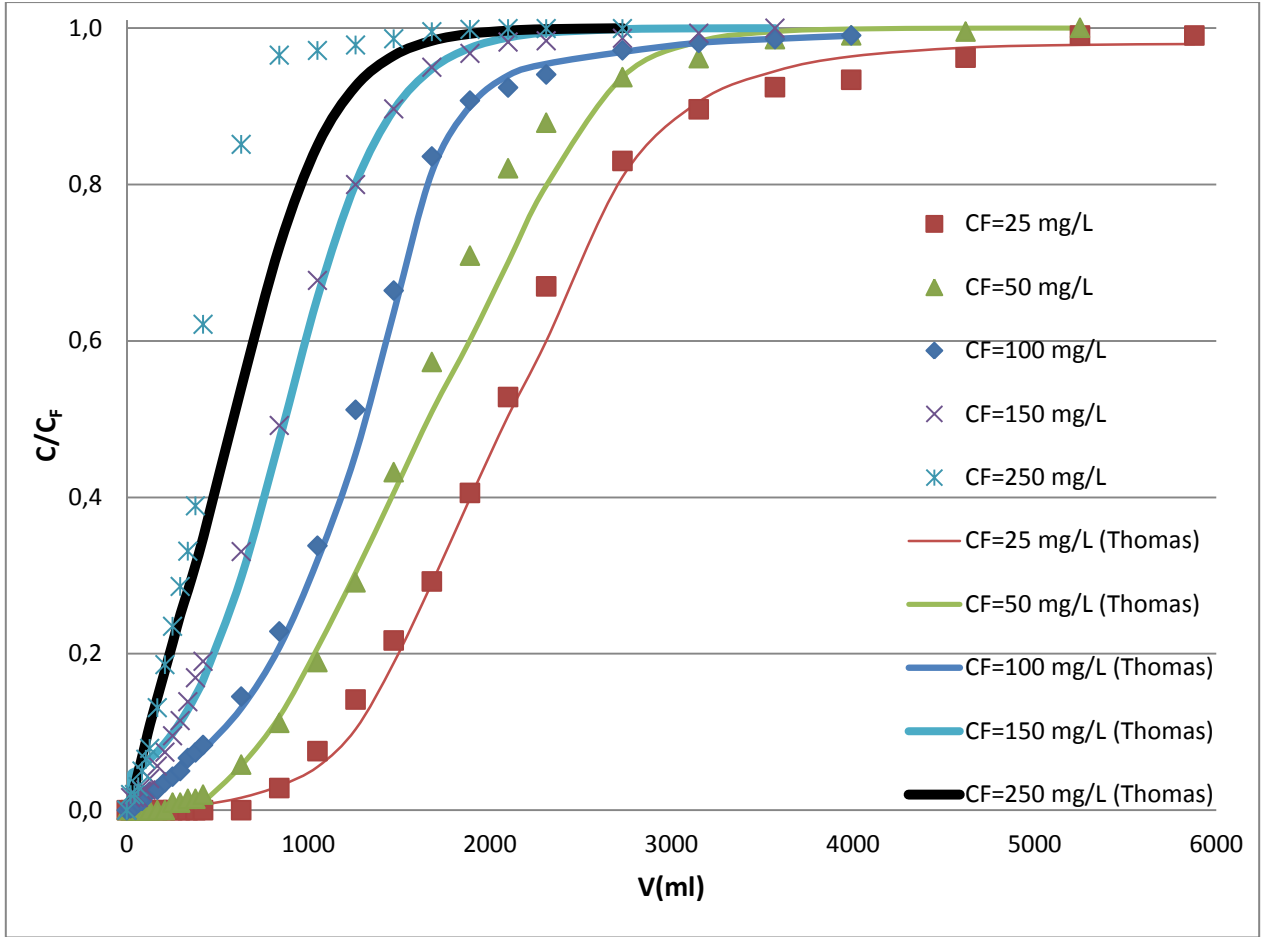
5.2.1.5 Farklı Besleme Krom(VI) Derişimlerinde Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Thomas Modeli

Dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[(C_F/C)-1]$ 'e karşı V grafiklerinden hesaplanan Thomas model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.14.'de deneysel kolon kapasite değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Ayrıca bu model sabitleri kullanılarak elde edilen teorik kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.15.'de birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelge 5.14.'den besleme derişimi arttıkça k_{TH} değerlerinin azaldığı, kolon kapasite ($q_{den,Thomas}$) değerlerinin ise arttığı gözlenmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik kolon kapasite değerlerinin de birbirine oldukça yakın çıktığı saptanmıştır. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.14 Sürekli düzende çalışan dolgulu kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T=25°C, W=4,5 gr, Q=0,7 ml/dk, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm)

C_F (mg/L)	$k_{TH} \times 10^2$ (mL/mg.dk)	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kolon,deneysel}$ (mg/g)	R^2
26,1	5,2	10,1	10,9	0,979
50,2	4,4	17,2	16,1	0,950
102,4	3,1	20,2	19,2	0,959
151,2	1,6	28,9	27,4	0,961
243,4	1,0	32,5	32,0	0,990



Şekil 5.15 Sürekli düzende çalışan dolgu kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 g, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

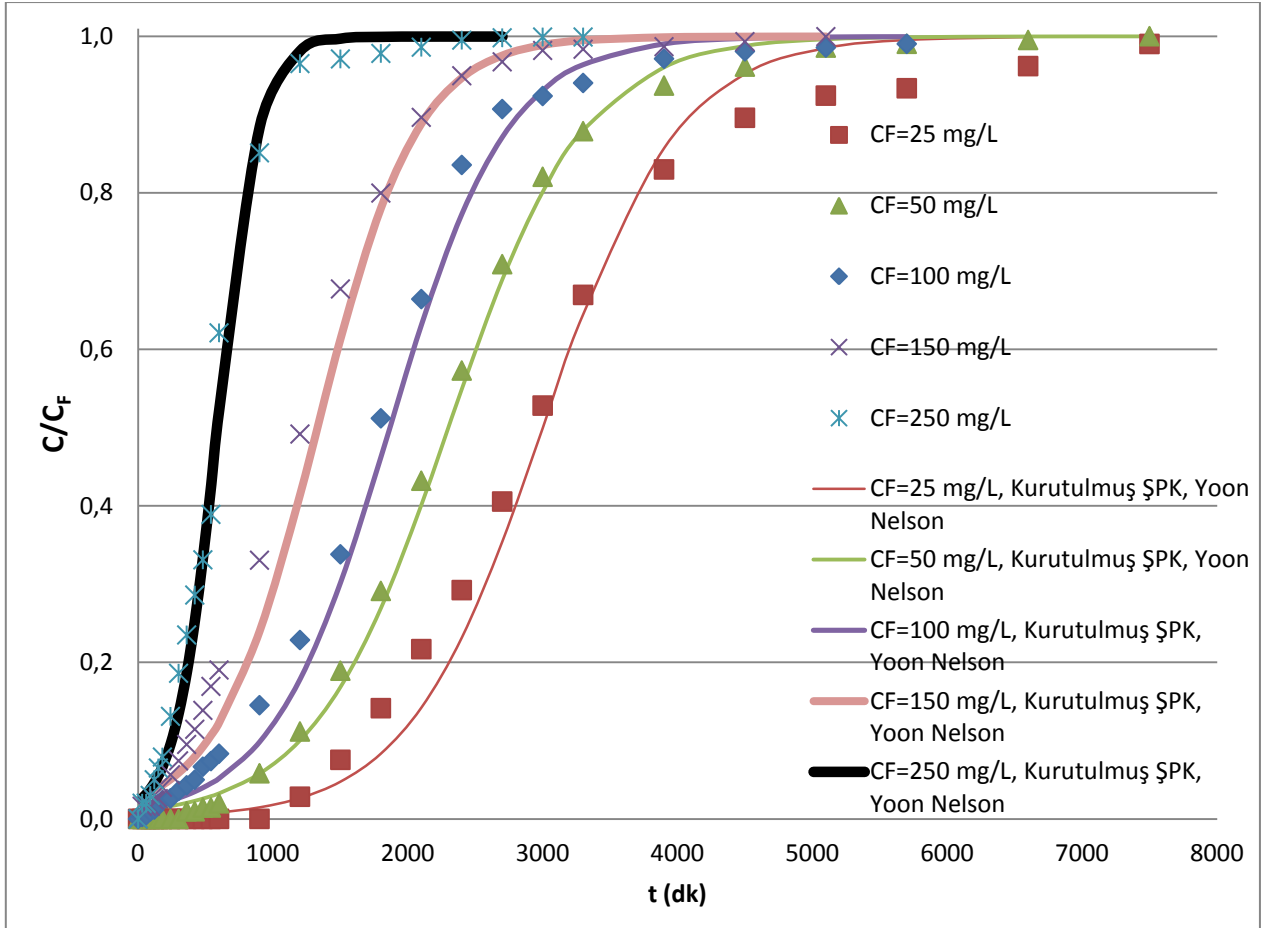
Yoon Nelson Modeli

Farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[C/(C_F-C)]$ 'ye karşı t grafiklerinden hesaplanan Yoon-Nelson hız sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler karşılaştırılarak lineer regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 5.15 'de verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.16.'da birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelgeden besleme derişimi arttıkça k_{YN} değerlerinin arttığı, T_{teo} değerlerinin ise azaldığı ve deneysel ve teorik τ değerlerinin birbirlerine oldukça yakın

çıkıldığı görülmektedir. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.15 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

C_F (mg/L)	k_{YN} X 10³ (L/dk)	T_{teo} (dk)	T_{den} (dk)	R²
26,1	1,3	3105	3000	0,942
50,2	1,9	2482	2400	0,977
102,4	2,3	1865	1800	0,950
151,2	2,7	1317	1200	0,980
243,4	6,5	585	600	0,967



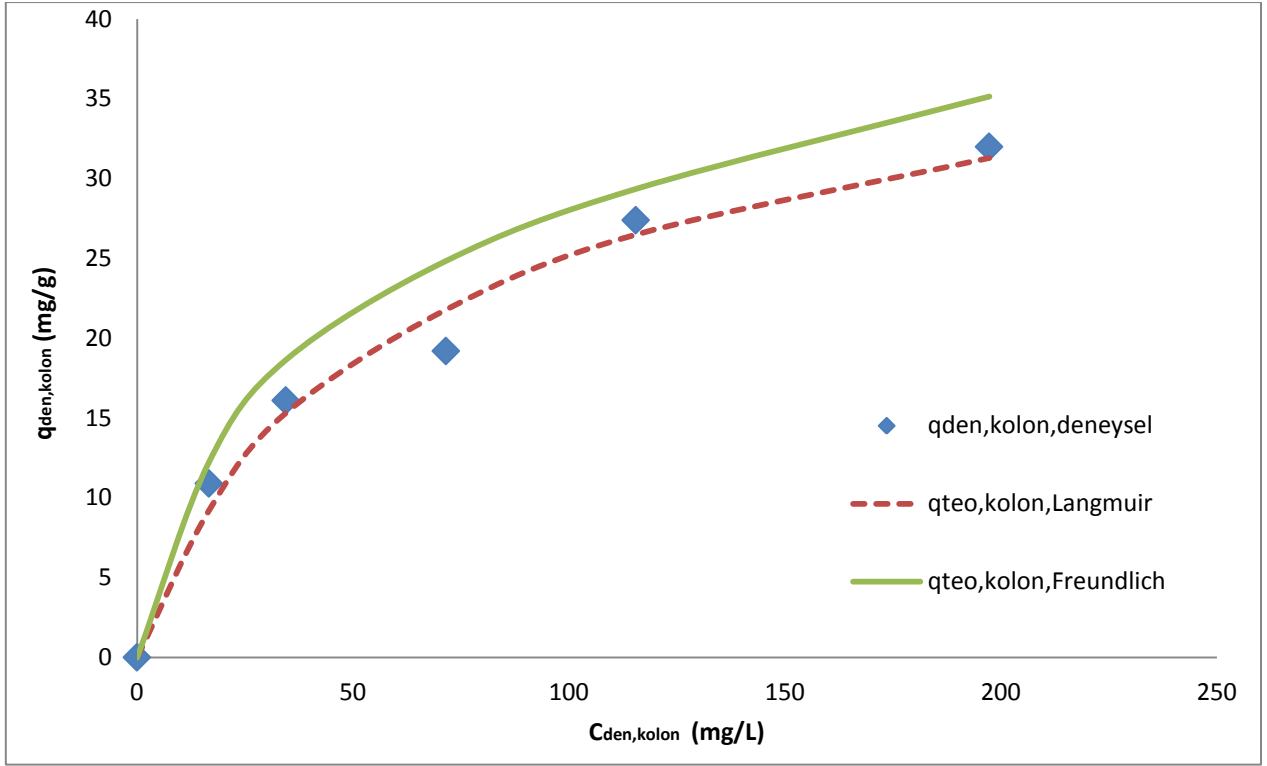
Şekil 5.16 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Yoon Nelson Modeli' nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $W= 4,5$ g, $Q= 0,7$ ml/d, Tanecik Boyut Aralığı = $707\text{-}1000$ μm)

5.2.1.6 Dolgulu Kolonda Kurutulmuş ŞPK Adsorbentine Krom (VI) Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Hesaplanması

0,7 ml/dk akış hızında sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı besleme krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarı ($q_{den,dk}$) ile dengede çözeltide adsorplanmadan kalan krom (VI) derişimi ($C_{den,dk}$) arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak tanımlamak için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyonun bu modellere uyumu Microsoft Office Excel programının çözücü eklentisindeki nonlinear regresyon yöntemi ile incelenmiş ve model sabitleri bulunarak Çizelge 5.16'de verilmiştir. Bulunan bu model sabitleri yardımıyla hesaplanan $q_{den,kolon}$ değerleri, deneysel denge verileri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılarak Şekil 5.17'de sunulmuştur. Ayrıca modellerden elde edilen $q_{den,kolon}$ değerleri deneysel $q_{den,kolon}$ değerleri ile yüzde hata değerleri verilerek Çizelge 5.16' de karşılaştırılmıştır. Langmuir modeline göre maksimum kolon kapasitesi pH 2.0'de 38,1 mg/g olarak bulunmuştur. Şekil 5.17, Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17' den Langmuir modelinin dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.16 Dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

Langmuir Modeli	Freundlich Modeli
$Q^o_{kolon} = 38,1 \text{ mg/g}$	$K_{F,kolon} = 3,2 \text{ mg/g(L/mg)}^{1/n}$
$B_{kolon} = 0,018 \text{ L/mg}$	$N_{kolon} = 2,3$
$R^2 = 0,980$	$R^2 = 0,946$



Şekil 5.17 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik değerlerle karşılaştırılması (T= 25°C, W=4,5 g ,Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

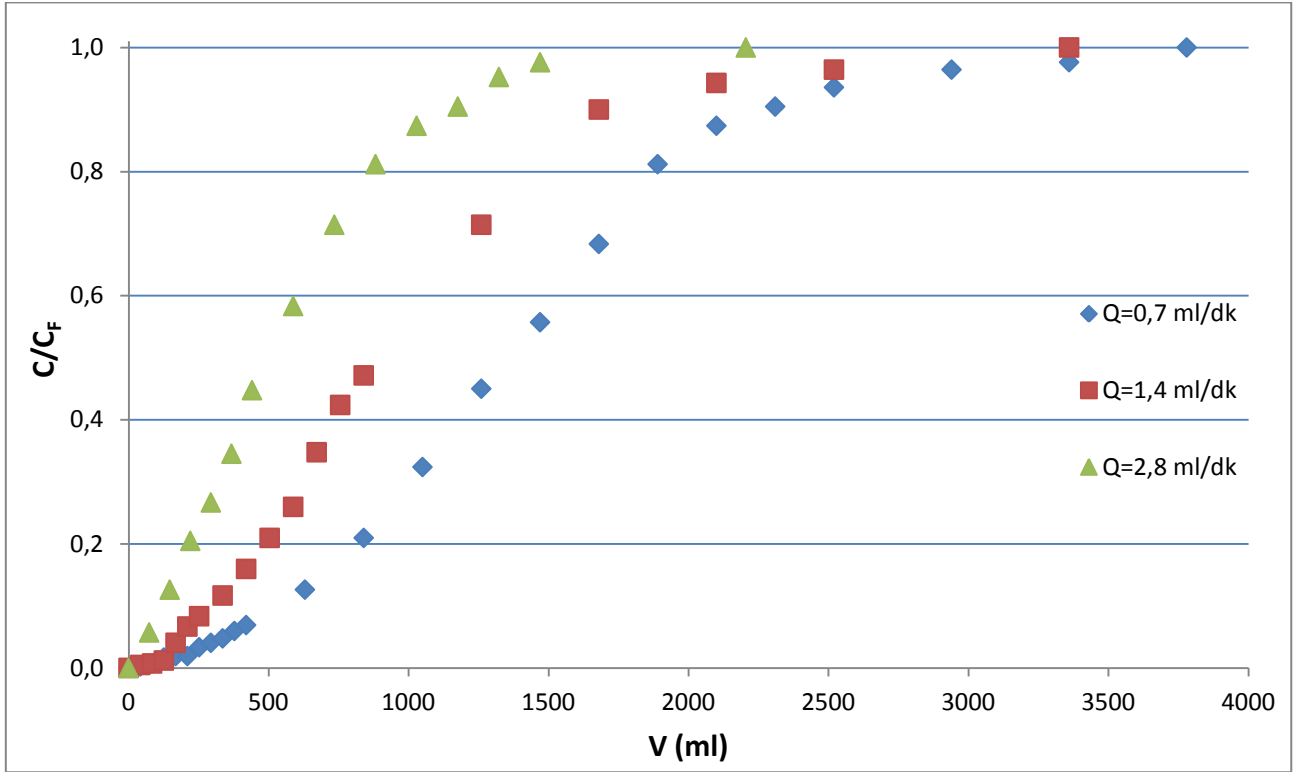
Çizelge 5.17 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den,kolon}$ değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik $q_{den,kolon}$ değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (T= 25°C, W=4,5 g, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m)

$q_{den,kolon,deneysel}$ (mg/g)	$q_{den,kolon,teo,Langmuir}$ (mg/g)	%Hata	$q_{den,kolon,teo,Freundlich}$ (mg/g)	%Hata
10,9	9,2	15,3	12,2	12,4
16,1	15,3	4,8	18,6	15,8
19,2	21,8	13,5	24,8	29,4
27,4	26,5	3,3	29,3	7,1
32,0	31,3	2,2	35,1	10,3
Ortalama Hata	%	7,8		14,9

5.2.2 CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbenti ile Yapılan Çalışmalar

5.2.2.1 Akış Hızının Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, 100 mg/L besleme krom(IV) iyon derişiminde, akış hızı 0,7-2,8 mL/dk aralığında değiştirilerek elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.18’de verilmiştir. Şekilden akış hızı arttıkça kırılma eğrilerinin dikleştiği, kolonun daha kısa sürede doygunluğa ulaştığı ve kolon kapasitesinin azaldığı gözlenmektedir. Bu kırılma eğrilerinden elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$) ve kolon performans değerleri Çizelge 5.18’de sunulmuştur. Çizelgeden de akış hızı arttıkça toplam ve dengede adsorplanan krom (VI) miktarlarının ve kolon performansının azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.18 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 gr, C_F=100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

Çizelge 5.18 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$) ve kolon performans değerleri ($T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μm).

Q (mL/dk)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	%P
0,7	378,0	126,6	26,8	33,1
1,4	504,0	111,6	24,8	22,1
2,8	588,0	102,3	22,7	17,4

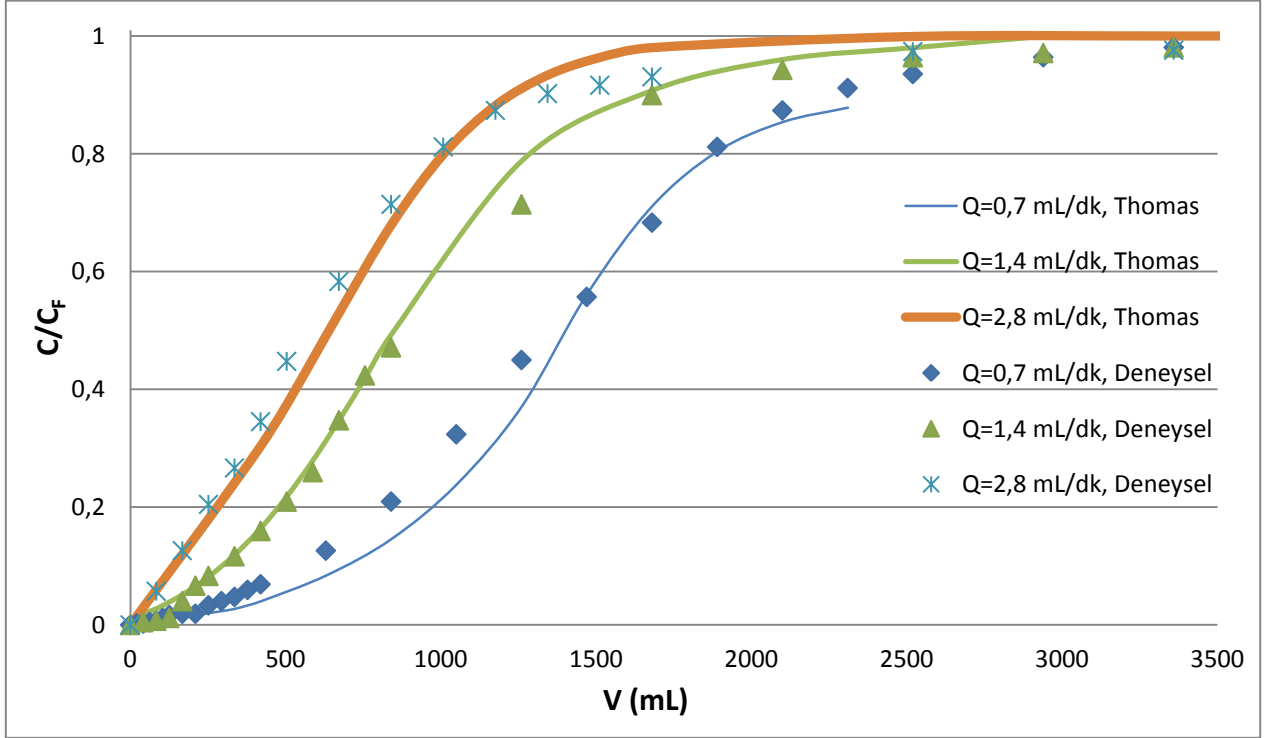
5.2.2.2 Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Thomas Modeli

Dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[(C_F/C)-1]$ 'e karşı V grafiklerinden hesaplanan Thomas model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.19 'da deneysel kolon kapasite değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Ayrıca bu model sabitleri kullanılarak elde edilen teorik kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.19 'da birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelge 5.19 'dan akış hızı arttıkça k_{TH} değerlerinin arttığı, kolon kapasite ($q_{den,Thomas}$) değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik kolon kapasite değerlerinin de birbirine oldukça yakın çıktığı saptanmıştır. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.19 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T= 25°C, C_F=100 mg/L, W= 4,5 gr, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm)

Q (mL/dk)	C _F (mg/L)	k _{TH} x 10 ² (mL/mg.dk)	q _{den,Thomas} (mg/g)	q _{den,kolon,deneysel} (mg/g)	R ²
0,7	101,5	2,6	29,4	26,8	0,957
1,4	101,2	4,3	27,0	24,8	0,980
2,8	100,7	6,8	23,9	22,7	0,964



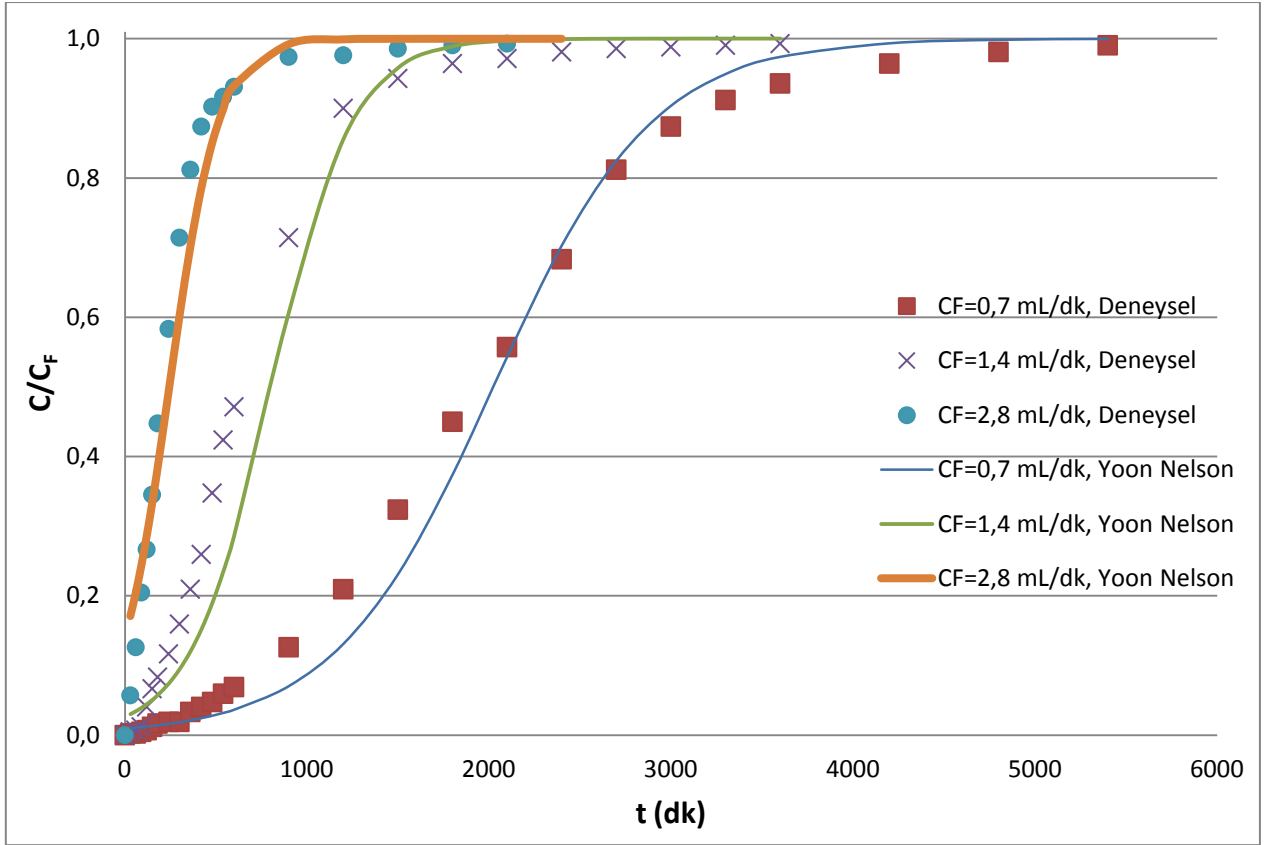
Şekil 5.19 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı akış hızlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 g, C_F=100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

Yoon Nelson Modeli

Farklı akış hızlarında elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[C/(C_F-C)]$ 'ye karşı t grafiklerinden hesaplanan Yoon-Nelson hız sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler karşılaştırılarak lineer regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 5.20 'de verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.20 'de birlikte sunulurken, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelgeden akış hızı arttıkça k_{YN} değerlerinin arttığı, T_{teo} değerlerinin ise azaldığı ve deneysel ve teorik τ değerlerinin birbirlerine oldukça yakın çıktığı görülmektedir. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.20 Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m)

Q (mL/dk)	C_F (mg/L)	$k_{YN} \times 10^3$ (L/dk)	T_{teo} (dk)	T_{den} (dk)	R^2
0,7	101,5	2,3	2024	1850	0,941
1,4	101,2	4,5	803	600	0,873
2,8	100,7	8,3	244	200	0,899



Şekil 5.20 Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen deneysel noktaların Yoon Nelson Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, C_F=100 mg/L, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

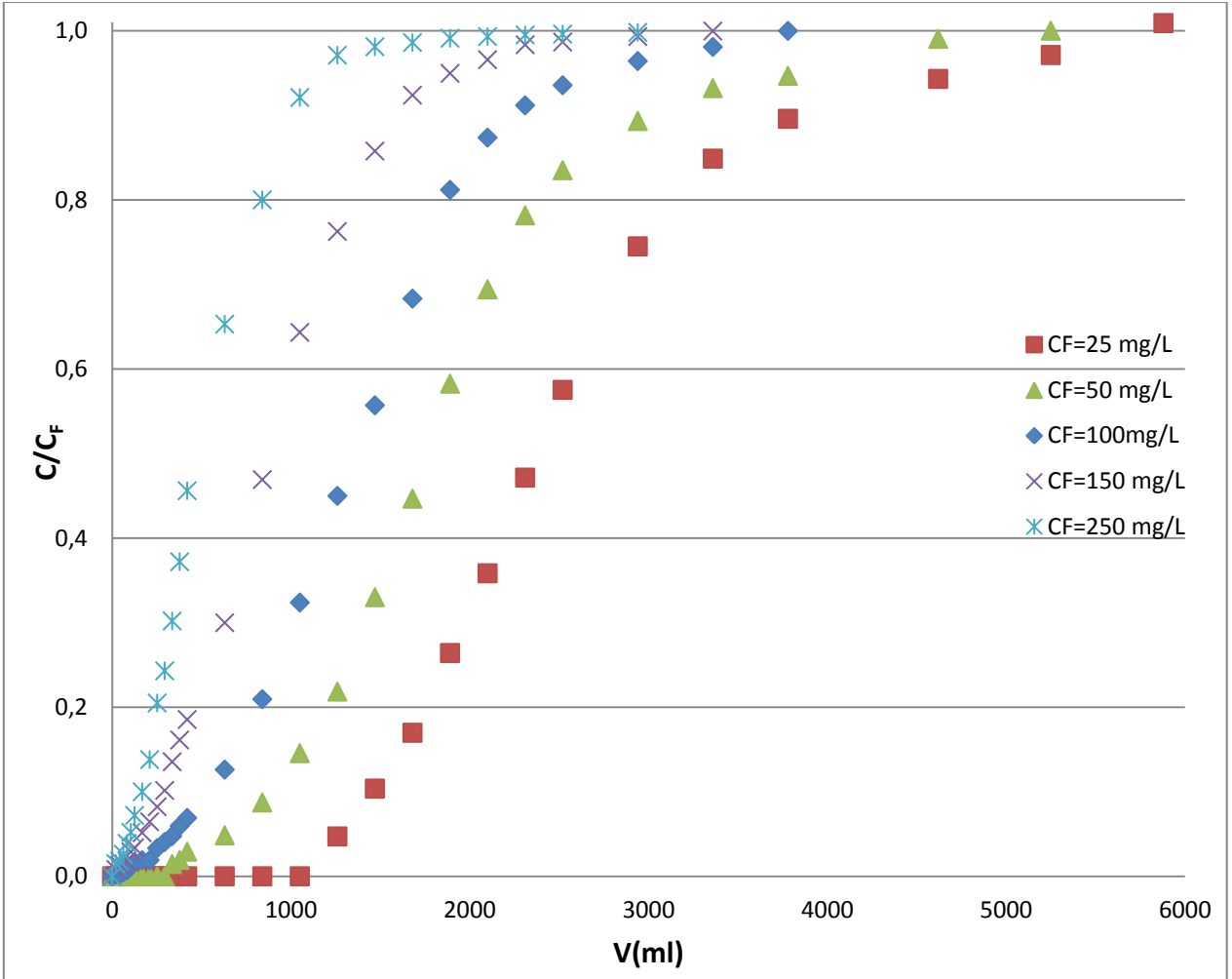
5.2.2.3 Besleme Krom(VI) Derişiminin Etkisi

CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda 0,7 mL/dk akış hızında besleme krom(VI) derişimi 25,0-250,0 mg/L aralığında değiştirilerek elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.21'de verilmiştir. Şekilden besleme krom(VI) iyonu derişimi arttıkça kırılma eğrilerinin dikleştiiği ve kolonun daha kısa sürede doğunluğa ulaştiiğı gözlenmektedir. Farklı besleme metal iyonu derişimindeki kırılma eğrilerinden elde edilen toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları (q_{den,kolon}), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri (C_{den,kolon}) ve kolon performans değerleri Çizelge 5.21' de sunulmuştur. Çizelgeden besleme krom(VI) iyon derişimi arttıkça toplam ve dengede adsorplanan

krom (VI) miktarlarının ve dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimlerinin arttığı, kolon performansının ise azaldığı gözlenmektedir. 243,4 mg/L besleme krom(VI) derişiminde denge kolon kapasitesi 37,3 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.21 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme krom(VI) derişimlerinde bulunan toplam kolona gönderilen krom (VI) miktarları (M_{top}), toplam adsorplanan krom (VI) miktarları (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri ($C_{den,kolon}$) ve kolon performans değerleri (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m)

C_F (mg/L)	M_{top} (mg)	q_{top} (mg)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	$C_{den,kolon}$ (mg/L)	% P
25,3	147,0	56,0	12,4	17,3	38,1
50,3	262,5	97,8	21,7	31,4	37,3
101,4	378,0	126,0	26,8	69,9	33,3
151,2	504,0	145,3	32,3	106,7	28,8
243,4	735,0	167,9	37,3	225,1	22,8



Şekil 5.21 Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri (T= 25°C, W= 4,5 g, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

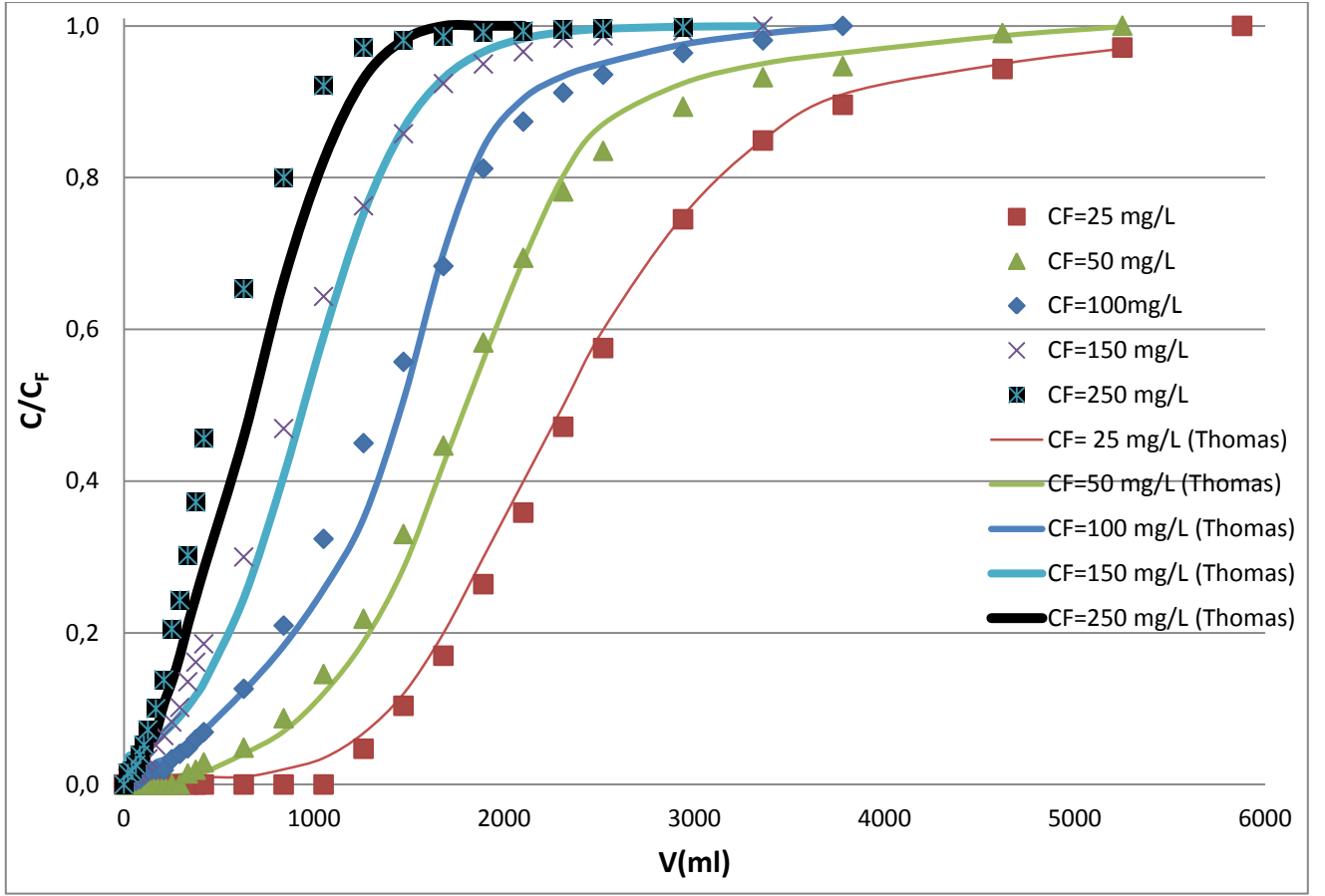
5.2.2.4 Kırılma Eğrilerinin Tahmin Edilmesi ve Kolon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Thomas Modeli

Dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[(C_F/C)-1]$ 'e karşı V grafiklerinden hesaplanan Thomas model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları Çizelge 5.22.'de deneysel kolon kapasite değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Ayrıca bu model sabitleri kullanılarak elde edilen teorik kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.22.'de birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelge 5.22.'den besleme derişimi arttıkça k_{TH} değerlerinin azaldığı, kolon kapasite ($q_{den,Thomas}$) değerlerinin ise arttığı gözlenmektedir. Çizelgeden deneysel ve teorik kolon kapasite değerlerinin de birbirine oldukça yakın çıktığı saptanmıştır. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.22 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Thomas Modeli'nden elde edilen kinetik hız sabiti ve Thomas kolon kapasite değerleri ile deneysel kolon kapasite değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm)

C_F (mg/L)	$k_{TH} \times 10^2$ (mL/mg.dk)	$q_{den,Thomas}$ (mg/g)	$q_{den,kolon,deneysel}$ (mg/g)	R^2
26,1	3,8	13,4	12,4	0,985
50,2	3,7	23,6	21,7	0,973
102,4	2,9	27,3	26,8	0,978
151,2	1,7	31,5	32,3	0,967
243,4	1,1	36,9	37,3	0,905



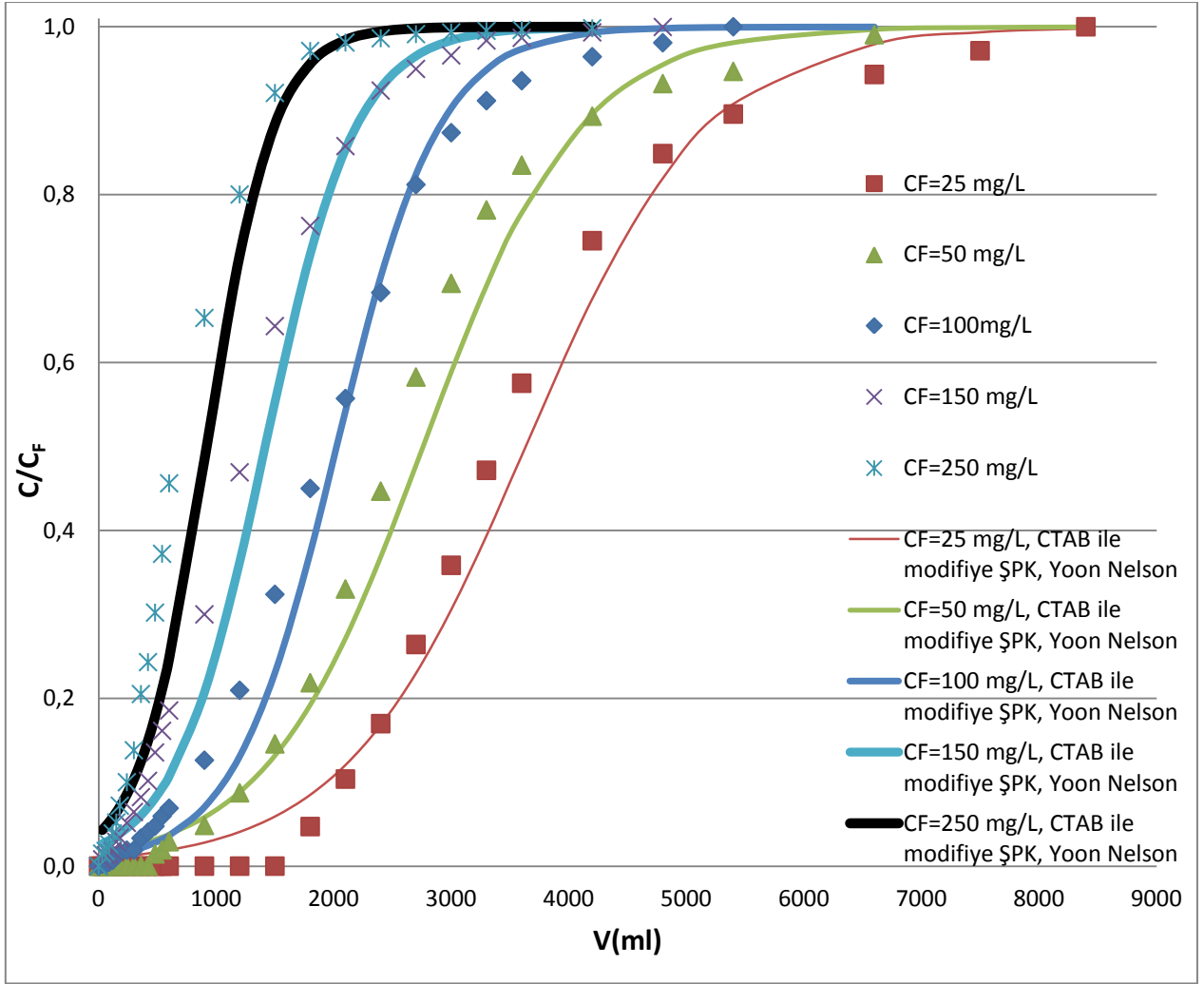
Şekil 5.22 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Thomas Modeli'nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 g, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 µm)

Yoon Nelson Modeli

Farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi verileri kullanılarak çizilen $\ln[C/(C_F-C)]$ 'ye karşı t grafiklerinden hesaplanan Yoon-Nelson hız sabitleri, %50 adsorpsiyon için geçen deneysel ve Yoon-Nelson modelinden bulunan teorik süreler karşılaştırılarak lineer regresyon katsayıları ile birlikte Çizelge 5.23 'de verilmiştir. Bu model sabitleri kullanılarak elde edilen kırılma eğrileri deneysel noktalarla Şekil 5.23 'de birlikte sunularak, modelin deneysel verilerle uyumu da araştırılmıştır. Çizelgeden besleme derişimi arttıkça k_{YN} değerlerinin arttığı, T_{teo} değerlerinin ise azaldığı ve deneysel ve teorik τ değerlerinin birbirlerine oldukça yakın çıktığı görülmektedir. Şekilden de deneysel kırılma eğrisi verilerinin teorik kırılma eğrileriyle büyük ölçüde örtüştüğü de görülmektedir.

Çizelge 5.23 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Yoon Nelson modelinden elde edilen kinetik hız sabiti ve %50 adsorpsiyon için geçen teorik süre değerleri ile %50 adsorpsiyon için geçen deneysel süre değerleri ve lineer regresyon katsayılarının karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m)

C_F (mg/L)	$k_{YN} \times 10^3$ (L/dk)	T_{teo} (dk)	T_{den} (dk)	R^2
26,1	1,3	3631	3600	0,971
50,2	1,5	2758	2700	0,972
102,4	2,3	2024	1850	0,941
151,2	2,6	1417	1500	0,967
243,4	3,5	917	900	0,980



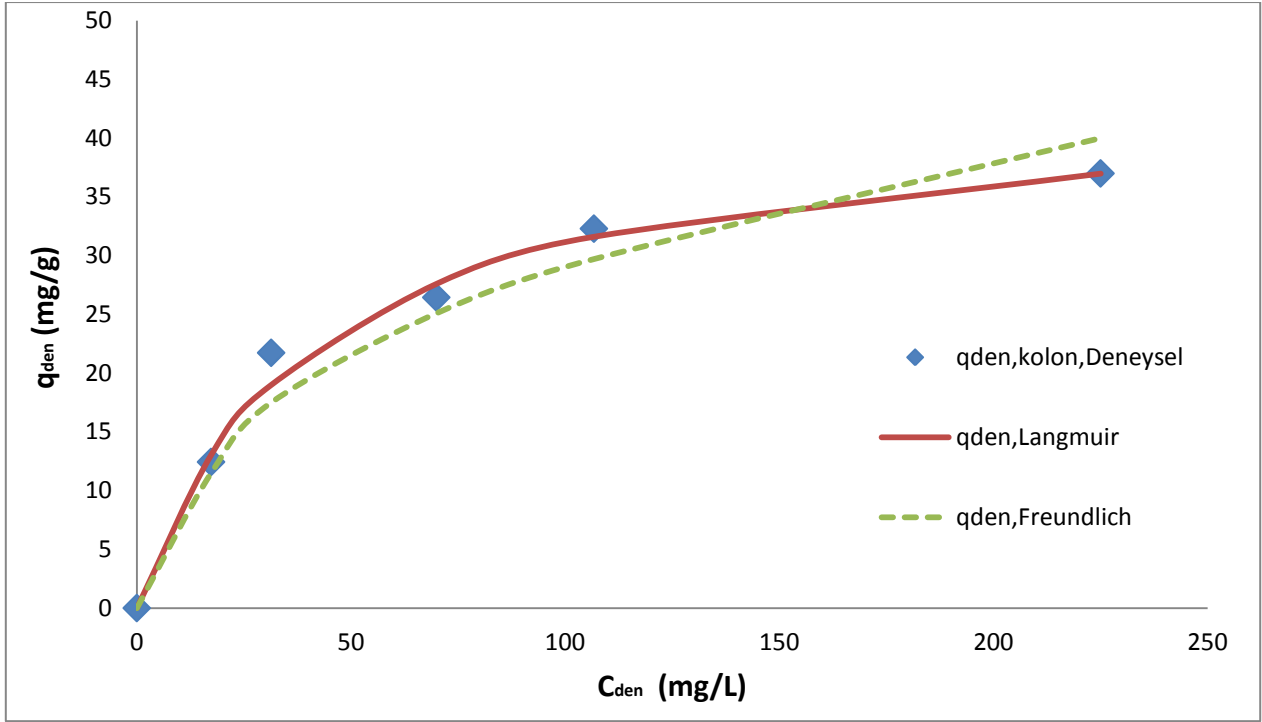
Şekil 5.23 Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme derişimlerinde elde edilen deneysel kırılma eğrisi noktalarının Yoon Nelson Modeli' nden bulunan teorik kırılma eğrileri ile karşılaştırılması (T= 25°C, W= 4,5 g, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik Boyut Aralığı = 707-1000 μ m)

5.2.2.5 Dolgulu Kolonda CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbentine Krom (VI) Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve İzoterm Sabitlerinin Hesaplanması

0,7 ml/dk akış hızında sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda farklı besleme krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarı ($q_{den,kolon}$) ile dengede çözeltide adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimi ($C_{den,kolon}$) arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak tanımlamak için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyonun bu modellere uyumu Microsoft Office Excel programının çözücü eklentisindeki nonlinear regresyon yöntemi ile incelenmiş ve model sabitleri bulunarak Çizelge 5.24’de verilmiştir. Bulunan bu model sabitleri yardımıyla hesaplanan $q_{den,kolon}$ değerleri, deneysel denge verileri ile aynı grafik üzerinde karşılaştırılarak Şekil 5.24’de sunulmuştur. Ayrıca modellerden elde edilen $q_{den,kolon}$ değerleri deneysel $q_{den,kolon}$ değerleri ile yüzde hata değerleri verilerek Çizelge 5.25’ de karşılaştırılmıştır. Langmuir modeline göre maksimum kolon kapasitesi pH 2.0’de 43,7 mg/g olarak bulunmuştur. Şekil 5.24, Çizelge 5.24 ve Çizelge 5.25’ den Langmuir modelinin dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı söylenebilir.

Çizelge 5.24 Dolgulu kolonda CTAB ile modifiye ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

<i>Langmuir Modeli</i>	<i>Freundlich Modeli</i>
$Q^0_{kolon} = 43,7$ (mg/g)	$K_{F,kolon} = 4,6$ (mg/g(L/mg) ^{1/n})
$b_{kolon} = 0,024$ (L/mg)	$n_{kolon} = 2,49$
$R^2 = 0,992$	$R^2 = 0,910$



Şekil 5.24 Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik değerlerle karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}\text{C}$, $W=4,5\text{g}$, $Q= 0,7\text{ mL/dk}$, Tanecik Boyut Aralığı= $707\text{-}1000\ \mu\text{m}$)

Çizelge 5.25 Sürekli düzende çalışan dolgu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom (VI) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel $q_{den,kolon}$ değerlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinden bulunan teorik $q_{den,kolon}$ değerleri ile % hata değerleri verilerek karşılaştırılması (T= 25°C, W=4,5 g, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μ m)

$q_{den,kolon,deneysel}$ (mg/g)	$q_{den,kolon,teo, Langmuir}$ (mg/g)	%Hata	$q_{den,kolon,teo,Freundlich}$ (mg/g)	%Hata
12,4	13,0	4,8	14,4	15,5
21,7	19,0	12,6	18,2	16,2
26,8	27,6	2,9	25,1	6,4
32,3	31,6	2,1	29,7	8,0
37,0	37,0	0,1	40,0	8,1
Ortalama Hata	%	3,7		9,0

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında şeker pancarından elde edilen kurutulmuş ŞPK ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom(VI) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sistemlerinde incelenmiş, sonuçlar hız, kapasite ve performans açısından değerlendirilmiştir. Her bir sistemin matematiksel modellemesi yapılarak sisteme ait denge ve kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda her iki adsorbent için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 2.0' de gözlenmiştir. Sulu çözeltilerinde krom(VI), kromik asit ($H_2Cr_2O_7$) ve onun tuzları; dikromat($Cr_2O_7^{2-}$) şeklinde bulunur. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunur. Ortamın asitliğinin artmasıyla H^+ iyonları biyokütlenin negatif yüklü adsorpsiyon merkezlerini pozitif yükle doldurur. Dolayısıyla ortamda $Cr_2O_7^{2-}$ şeklinde bulunan krom(VI) iyonları biyokütlenin pozitif yüklenmiş adsorpsiyon merkezlerine kolayca adsorbe olur. pH' ın artmasıyla ortamdaki OH^- iyonları artar ve krom(VI) iyonlarının adsorbe olmasını engeller ve toplam krom(VI) adsorpsiyonunu düşürür. Ayrıca yüksek pH' larda krom(VI), krom(III) şeklinde indirgenir ve ortamda toplam krom(VI) iyon miktarı azalır [22]. pH 2'de krom(VI) adsorpsiyon kapasitesi kurutulmuş ŞPK adsorbentiyle 66,8 mg/g iken, CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentiyle 84,2 mg/g olarak bulunmuştur. Düşük pH değerlerinde kurutulmuş ŞPK adsorbentin CTAB ile modifiyesinin adsorbent yüzeyinin pozitif yükünü daha da arttırmasıyla, bu adsorbentle daha yüksek krom(VI) adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Kesikli sistemde gerek kurutulmuş ŞPK gerek modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerle krom(VI) adsorpsiyonunda tanecik boyut aralığının etkisi incelendiğinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 707-1000 μm boyut aralığındaki taneciklerle olduğu belirlenmiştir. Kesikli sistemdeki diğer tüm çalışmalar bu tanecik boyut aralığında gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç krom(VI) derişiminin her iki adsorbentin krom(VI) adsorpsiyon hız ve kapasitesine etkisi incelendiğinde ise, Çizelge 6.1'den de görüldüğü üzere başlangıç krom(VI) derişiminin 250,0 mg/L'ye kadar artmasıyla, sürücü güç ΔC ' deki artışa bağlı olarak her iki adsorbent için de krom(VI) adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Çizelgeden ayrıca CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunun yaklaşık %20 daha yüksek kapasite ile gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 6.1 Kesikli sistemde kurutulmuş ŞPK ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda farklı başlangıç krom(VI) derişimlerinde elde edilen hız, adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim değerlerinin karşılaştırılması (pH= 2.0 , T=25°C, X=1 g/L, K.H= 120 rpm)

Kurutulmuş ŞPK Adsorbenti				CTAB ile Modifiye edilmiş ŞPK Adsorbenti			
C_0 (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% Giderim	C_0 (mg/L)	r_{ad} (mg/g.dk)	q_{den} (mg/g)	% Giderim
50,0	0,022	24,9	49,7	50,0	0,022	33,9	67,8
78,1	0,033	37,8	48,4	74,4	0,032	43,1	57,1
102,4	0,034	43,2	42,1	99,5	0,041	55,6	55,4
148,5	0,041	57,8	38,9	153,4	0,052	70,7	48,3
202,7	0,052	63,9	31,5	199,0	0,064	80,7	40,1
252,4	0,055	66,8	26,5	246,3	0,065	84,2	32,7

Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin etkisi incelendiğinde, her iki adsorbent için de adsorbent derişiminin 1 g/L'ye kadar artmasıyla aktif merkez sayısının artmasıyla adsorpsiyon hız ve kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

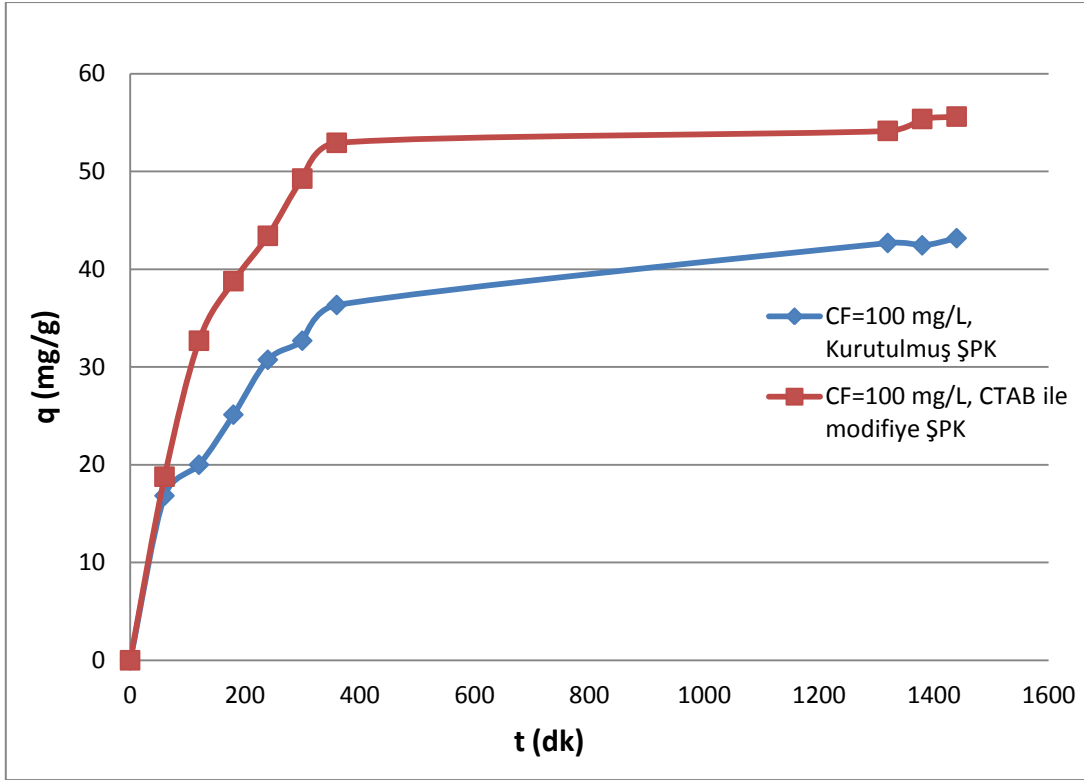
Kesikli sistemde kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak ifade edilmesinde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Langmuir adsorpsiyon modeli belli sayıdaki aktif merkeze bağılı olarak tek tabakalı adsorpsiyonu öneren ve yüzey doygunluğa ulaştıktan sonra metal iyon derişiminin artmasıyla daha fazla adsorpsiyonun gözlenmediği teorik bir modeldir. Langmuir sabitlerinden biri olan Q^0 , adsorbentin birim kütlesi başına adsorpladığı maksimum kirletici miktarını gösteren tek teorik ifadedir. Langmuir modelinin diğere sabiti ise adsorpsiyon entalpisi ile ilişkilendirilmiş bir sabittir. Freundlich modelinde ise metal iyon derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan metal iyon miktarı artar ve adsorpsiyon heterojen yüzeylerde gerçekleşir. Freundlich modelinin K_f ve n sabitleri sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin ve şiddetinin bir ölçüsü olarak bilinmektedir. n sabitinin 1' den büyük olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerle pH 2.0' de gerçekleştirilen krom(VI) adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modeli sabitleri Çizelge 6.2' de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden Langmuir modelinin her iki adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı görülmektedir. Ayrıca yine aynı çizelgeden CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunun kurutulmuş ŞPK adsorbentinden %20 daha fazla kapasiteyle gerçekleştiği de gözlenmektedir.

Çizelge 6.2 Kesikli sistemde pH 2.0'de kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (T= 25°C, X=1 g/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm, K.H.= 120 rpm)

Adsorbent Türü	Langmuir Modeli	Freundlich Modeli
Kurutulmuş ŞPK Adsorbent	$Q^0 = 86,9 \text{ mg/g}$	$K_F = 8,91 \text{ mg/g(L/mg)}^{1/2,53}$
	$b = 0,019 \text{ L/mg}$	$n = 2,53$
	$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,952$
CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbent	$Q^0 = 105,2 \text{ mg/g}$	$K_F = 10,89 \text{ mg/g(L/mg)}^{1/2,42}$
	$b = 0,026 \text{ L/mg}$	$n = 2,42$
	$R^2 = 0,995$	$R^2 = 0,975$

Kesikli sistemde kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunun birinci ve ikinci dereceden kinetik modellere uyumluluğu araştırılmış ve her bir modele ait kinetik sabitler bulunmuştur. Sonuçlar ikinci derece kinetik modelin her bir adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunu oldukça iyi tanımladığını göstermiştir.

100 mg/L başlangıç krom(VI) derişiminden kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(IV) miktarının zamanla değişim eğrileri Şekil 6.1' de sunulmuştur. Şekilden CTAB ile modifiye ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunun daha hızlı ve yüksek kapasiteyle gerçekleştiği, her iki adsorbent içinde dengeye 24 saatte ulaşıldığı gözlenmektedir.



Şekil 6.1 100 mg/L başlangıç krom(VI) derişiminden kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda dengede birim adsorbent kütesine adsorplanan krom(IV) miktarının zamanla değişim eğrileri (pH= 2.0, T= 25°C, K.H. = 120 rpm)

Sürekli dolgulu kolon çalışmaları kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş adsorbentlerle krom(VI) adsorpsiyon çalışmaları pH 2.0'de ve 707-1000 µm boyut aralığındaki adsorbent tanecikleriyle gerçekleştirilmiştir.

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş adsorbentlerle krom(VI) adsorpsiyonunda 100 mg/L besleme metal iyon derişiminde akış hızının kolon adsorpsiyon kapasitesi ve kolon performansına etkisi incelendiğinde izelge 6.3 görüldüğü üzere, her iki adsorbent için de akış hızının artmasıyla kolon kapasitesi ve kolon performans değerlerinin yetersiz alıkonma süresine bağlı olarak azaldığı görülmektedir. En düşük 0,7 mL/dk akış hızında, kurutulmuş ŞPK adsorbentin kolon krom(VI) adsorpsiyon kapasitesi 19,1 mg/g olarak tespit edilmişken, CTAB ile modifiyeli ŞPK adsorbentin krom(VI) adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %25 fazlasıyla 26,8 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.3 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$) ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması ($T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 μm).

Q (mL/dk)	Kurutulmuş ŞPK Adsorbenti		CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbenti	
	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	% P	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	%P
0,7	19,1	25,9	26,8	33,1
1,4	16,8	18,0	24,8	22,1
2,8	15,6	15,1	22,7	17,4

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında kırılma eğrilerinin tahmin edilmesi ve sisteme ait kinetik sabitlerin bulunması için Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmış ve bulunan kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 6.4'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden Thomas modelinin dolgulu kolonda her iki adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı görülmektedir.

Çizelge 6.4 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom (VI) adsorpsiyonunda farklı akış hızlarında Thomas ve Yoon Nelson modellerinden elde edilen kinetik sabitlerin ve korelasyon katsayılarının karşılaştırılması ($pH= 2.0$, $T= 25^{\circ}C$, $W= 4,5$ gr, $C_F=100$ mg/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 μm)

Thomas Modeli						
Kurutulmuş ŞPK	Q (mL/dk)	C _F (mg/L)	k _{TH} x 10 ² (mL/mg.dk)	q _{den,Thomas} (mg/g)	q _{den,kolon, deneysel} (mg/g)	R ²
	0,7	101,4	3,50	21,1	19,1	0,958
	1,4	101,7	4,68	16,9	16,8	0,941
	2,8	101,9	14,6	13,2	15,6	0,973
CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK	Q (mL/dk)	C _F (mg/L)	k _{TH} x 10 ² (mL/mg.dk)	q _{den,Thomas} (mg/g)	q _{den,kolon, deneysel} (mg/g)	R ²
	0,7	101,5	2,6	29,4	26,8	0,957
	1,4	101,2	4,3	27,0	24,8	0,980
	2,8	100,7	6,8	23,9	22,7	0,964
Yoon Nelson Modeli						
Kurutulmuş ŞPK	Q (mL/dk)	C _F (mg/L)	k _{YN} x 10 ³ (L/dk)	T _{teo} (dk)	T _{den} (dk)	R ²
	0,7	101,4	2,3	1865	1800	0,950
	1,4	101,7	4,6	688	540	0,941
	2,8	101,9	8,3	160	180	0,972
CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK	Q (mL/dk)	C _F (mg/L)	k _{YN} x 10 ³ (L/dk)	T _{teo} (dk)	T _{den} (dk)	R ²
	0,7	101,5	2,3	2024	1850	0,941
	1,4	101,2	4,5	803	600	0,873
	2,8	100,7	8,3	244	200	0,899

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları (q_{den,kolon}), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri (C_{den,kolon}) ve kolon performans değerleri Çizelge 6.5' de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden her iki adsorbent için de besleme derişimi arttıkça kolon kapasitesinin arttığı, performans değerlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. 250 mg/L besleme metal iyon derişiminde kurutulmuş ŞPK adsorbentle 32,0 mg/g kolon kapasitesi elde edilmişken, CTAB ile modifiye edilen ŞPK adsorbentin kolon kapasite değeri 37,3 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.5 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda, farklı besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan krom(VI) miktarları ($q_{den,kolon}$), dengede adsorplanmadan kalan krom(VI) derişimleri ($C_{den,kolon}$) ve kolon performans değerlerinin karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

Kurutulmuş ŞPK Adsorbenti				CTAB ile Modifiye edilmiş ŞPK Adsorbenti			
C_F (mg/L)	$C_{den,kolon}$ (mg/L)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	% P	C_F (mg/L)	$C_{den,kolon}$ (mg/L)	$q_{den,kolon}$ (mg/g)	% P
25,6	16,7	10,9	33,4	25,3	17,3	12,4	38,1
50,2	34,5	16,1	31,1	50,3	31,4	21,7	37,3
101,5	70,9	19,1	25,9	101,4	69,9	26,8	33,3
151,2	115,5	27,4	23,0	151,2	106,7	32,3	28,8
243,6	197,3	32,0	21,1	243,4	225,1	37,3	22,8

Farklı krom(VI) besleme derişimlerinde kırılma eğrilerinin tahmin edilmesi ve sisteme ait kinetik sabitlerin bulunması için Thomas ve Yoon-Nelson modelleri kullanılmış ve bulunan kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 6.6'da karşılaştırılmıştır. Çizelgeden düşük derişimlerde Thomas modelinin dolgulu kolonda her iki adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı görülmektedir.

Çizelge 6.6 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerine krom (VI) adsorpsiyonunda farklı besleme derişimlerinde Thomas ve Yoon Nelson modellerinden elde edilen kinetik sabitlerin ve

korelasyon katsayılarının karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, C_F=100 mg/L, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 µm)

Thomas Modeli					
Kurutulmuş ŞPK	C_F (mg/L)	k_{TH} x 10² (mL/mg.dk)	q_{den,Thomas} (mg/g)	q_{den,kolon,} deneysel (mg/g)	R²
	26,1	3,8	13,4	10,9	0,985
	50,2	3,7	23,6	16,1	0,973
	102,4	2,9	27,3	19,2	0,957
	151,2	1,7	31,5	27,4	0,967
	243,4	1,1	36,9	32,0	0,925
CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK	C_F (mg/L)	k_{TH} x 10² (mL/mg.dk)	q_{den,Thomas} (mg/g)	q_{den,kolon,deneysel} (mg/g)	R²
	26,1	3,8	13,4	12,4	0,985
	50,2	3,7	23,6	21,7	0,973
	102,4	2,9	27,3	26,8	0,957
	151,2	1,7	31,5	32,3	0,967
	243,4	1,1	36,9	37,0	0,905
Yoon Nelson Modeli					
Kurutulmuş ŞPK	C_F (mg/L)	k_{YN} x 10³ (L/dk)	T_{teo} (dk)	T_{den} (dk)	R²
	26,1	1,3	3105	3000	0,942
	50,2	1,9	2482	2400	0,977
	102,4	2,3	1865	1800	0,950
	151,2	2,7	1317	1200	0,980
	243,4	6,5	585	600	0,967
CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK	C_F (mg/L)	k_{YN} x 10³ (L/dk)	T_{teo} (dk)	T_{den} (dk)	R²
	26,1	1,3	3631	3600	0,971
	50,2	1,5	2758	2700	0,972
	102,4	2,3	2024	1850	0,941
	151,2	2,6	1417	1500	0,967
	243,4	3,5	917	900	0,920

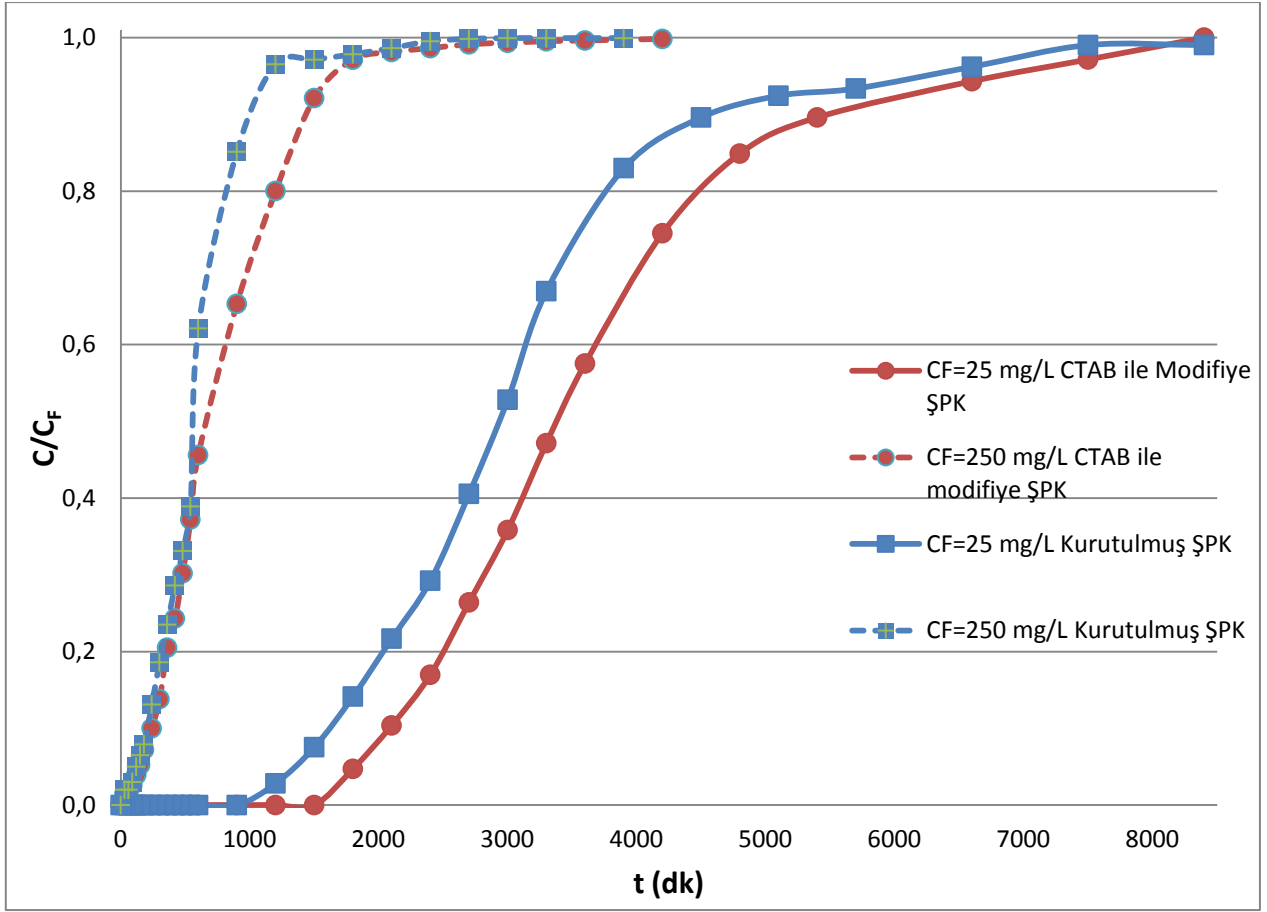
Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak ifade edilmesinde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır.

Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri Çizelge 6.7' de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden Langmuir modelinin her iki adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunu daha iyi tanımladığı görülmektedir. Ayrıca yine aynı çizelgeden CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunun kurutulmuş ŞPK adsorbentinden %15 daha fazla kapasiteyle gerçekleştiği de gözlenmektedir.

Çizelge 6.7 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen denge sabitleri (pH=2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik Boyut Aralığı= 707-1000 µm)

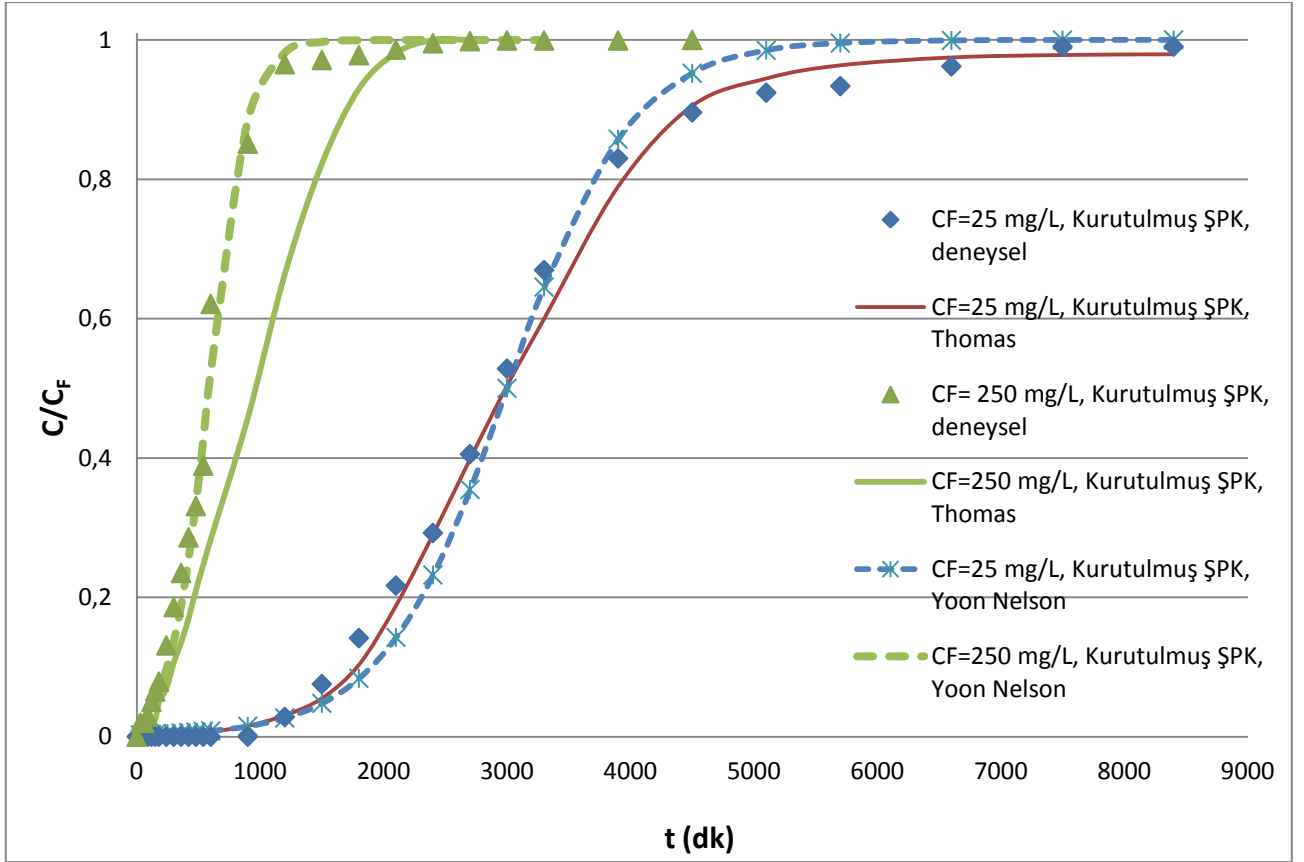
	Langmuir Modeli			Freundlich Modeli		
	Q ⁰ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _F mg/g(L/mg) ^{1/n}	n	R ²
Kurutulmuş ŞPK Adsorbent	38,1	0,027	0,998	3,8	2,4	0,938
CTAB ile Modifiye Edilmiş ŞPK Adsorbent	43,7	0,024	0,992	4,6	2,5	0,910

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda 25 ve 250 mg/L besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen kırılma eğrileri Şekil 6.2' de karşılaştırılmıştır. Şekilden her iki adsorbent için de 25 mg/L besleme krom(VI) derişiminde elde edilen kırılma eğrilerinin S şeklinde elde edildiği ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentine krom(VI) adsorpsiyonunun daha yüksek kapasite ile gerçekleştiği görülmektedir. Yine aynı şekilden besleme derişimi 250 mg/L' ye çıkartıldığında her iki adsorbent için de kolonun daha çabuk doyunluğa ulaştığı, CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentin kolon adsorpsiyon kapasitesinin ise biraz daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

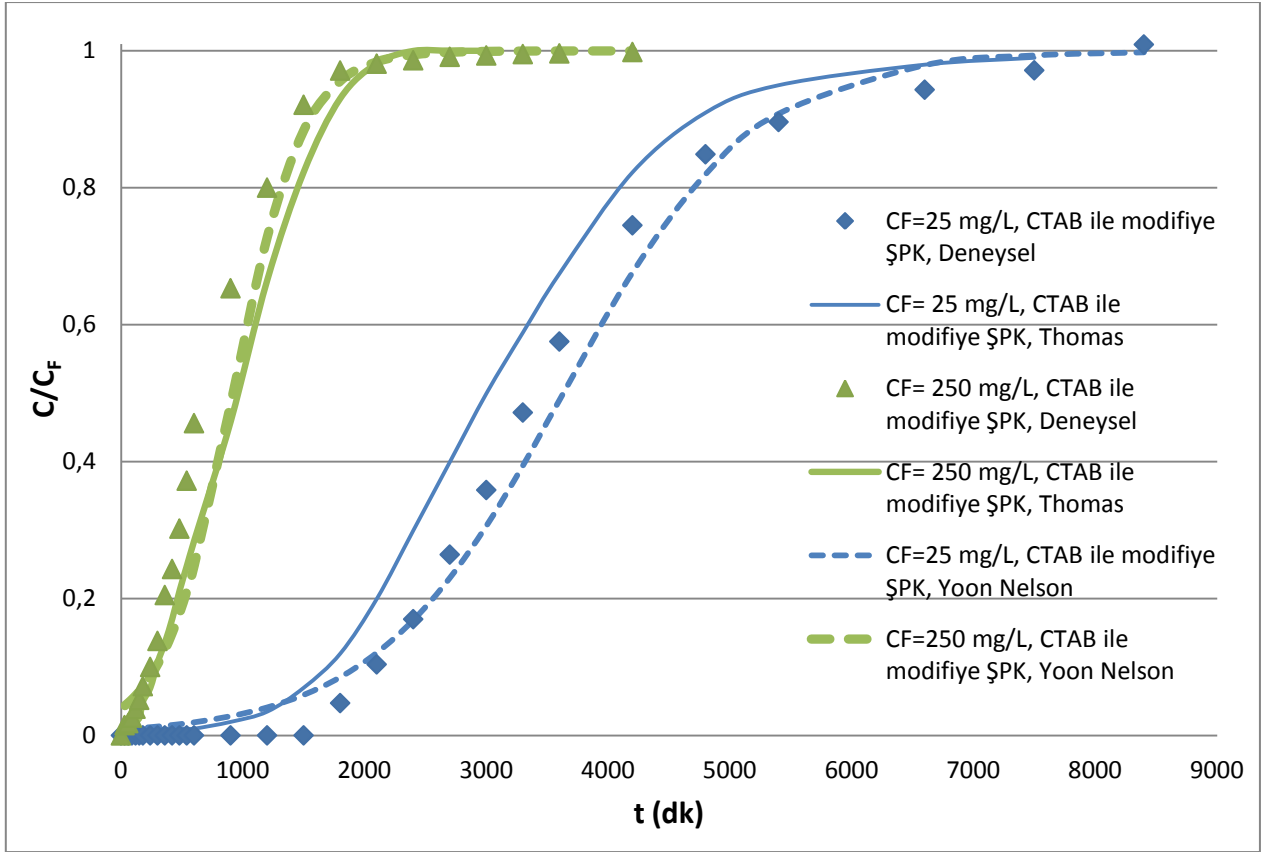


Şekil 6.2 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda 25 ve 250 mg/L besleme krom(VI) derişimlerinde elde edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması (pH=2.0, T=25⁰C, W=4,5 g, Q= 0,7 mL/dk, Tanecik boyut aralığı= 707-1000 µm)

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlere krom(VI) adsorpsiyonunda 25 mg/L ve 250 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel veriler Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen eğriler ile aynı grafik üzerinde Şekil 6.3 ve 6.4' de karşılaştırılmıştır. Her iki şekilden iki adsorbent için de benzer olarak düşük krom(VI) besleme derişiminde Thomas modelinin, yüksek krom(VI) besleme derişiminde ise Yoon-Nelson modelinin kırılma eğrilerini daha iyi tanımladığı görülmektedir.



Şekil 6.3 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ŞPK adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda 25 mg/L ve 250 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen eğrilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm)



Şekil 6.4 Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbente krom(VI) adsorpsiyonunda 25 mg/L ve 250 mg/L besleme derişimlerinde elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modellerinden elde edilen eğrilerle aynı grafik üzerinde karşılaştırılması (pH= 2.0, T= 25°C, W= 4,5 gr, Q= 0,7 ml/dk, Tanecik boyut aralığı=707-1000 µm)

Literatürde kesikli ve sürekli dolgulu kolon sistemlerde çeşitli adsorbentlere/biyosorbentlere krom(VI) adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar Çizelge 6.8'de sunulmuştur. Çizelgeden değişik adsorbentlerin/biyosorbentlerin krom(VI) adsorpsiyon kapasiteleri ile bu tezde kullanılan kurutulmuş ŞPK ve CTAB ile modifiye ŞPK adsorbentlerin krom(VI) adsorpsiyon kapasiteleriyle karşılaştırıldığında, özellikle kesikli sistemde her iki adsorbentin de oldukça yüksek krom(VI) adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.8 Literatürde kesikli sistemde krom(VI) adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmaların karşılaştırılması

Çalışma Grubu ve yılı	Sistem	Adsorbent	Modifikasyon Yöntemi	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Yurtseven et.all;	Kesikli	Klinoptilolit	---	3,34 - 4,22
Parlayıcı	Kesikli	Buğday Samanı Antep Fıstığı Kabuğu	--- Sitrik Asit	28,9 - 21,14 81,9 - 64,3
Kar	Kesikli	<i>Styrax officinalis</i> (L. yağlı tohumu)	Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Oluşumu	6,28
Ziagova et.all; 2006	Kesikli	<i>S. xylosus</i> <i>Pseudomonas</i> sp.	--- ---	143,0 95,0
Srinath	Kesikli	<i>Bacillus circulans</i> <i>Bacillus megaterium</i>	--- ---	32,4 32,0
Gupta	Kesikli	<i>Spirogyra</i> yeşil algi	---	14,7
Ucun	Kesikli	<i>Pinus sylvestris</i>	---	50,0
Bu Tez Çalışması	Kesikli Karıştırmalı Kap	Kurutulmuş ŞPK	--- CTAB ile Modifikasyon	86,9 105,0
	Sürekli Dolgulu Kolon	Kurutulmuş ŞPK	--- CTAB ile Modifikasyon	36,8 43,7

Yapılan bu tez çalışmasında gerek kesikli karıştırmalı kapta gerek sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kurutulmuş ve CTAB ile modifiye edilmiş ŞPK adsorbentlerin oldukça yüksek kapasite ile krom(VI) iyonlarını adsorpladıkları gözlenmiştir. Kurutulmuş ŞPK adsorbentin CTAB ile modifikasyonunun krom(VI) adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık %20 civarında arttırdığı görülmüştür. Ancak CTAB ile modifiye edilen ŞPK adsorbent ile en yüksek adsorpsiyonun gözlemlendiği pH 2.0 değerinin daha yüksek pH' lara kaydırılmadığı da tespit edilmiştir.

Çok yüksek hacimdeki atık suların arıtımı için sürekli düzende çalışan dolgulu kolonların kullanılması gerekmektedir. Bulunan sonuçlar her iki adsorbentin de bu amaç için uygun olduğunu göstermektedir. Şeker pancarı küspesinin teminin kolay olması ve fiyatının ucuzluğu bu adsorbentin endüstriyel anlamda kullanılabileceğini gösterir.

KAYNAKLAR

- [1] Aksu, Z., Gönen, F., Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves, Separation and Purification Technol., 49, 205-216, **2006**.
- [2] Aksu, Z., Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems in wastewater treatment with algae, Landes Bioscience Publishers, Germany, **1998**.
- [3] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., and Demircan, Z., Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to Rhizopus arrhizus: Application of the adsorption isotherms, Process Biochem, 34, 483-495, **1999**.
- [4] Aksu, Z., İšođlu A., Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, B137, 418-430, **2006**.
- [5] Aksu, Z., Gülen, H., Binary biosorption of iron (III) and iron (III)-cyanide complex ions on Rhizopus arrhizus: modelling of synergistic interaction, Process Biochemistry, 38, 161-173, **2002**.
- [6] Gönen, F., Endüstriyel atıksulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının, granüler aktif karbon ve mikroorganizma sistemlerine adsorpsiyonunun dolgulu kolon reaktörde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2000**.
- [7] Özbelge, T., , Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Bölüm 1, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayınları, 1-28, Ankara, **1992**.

- [8] Sundstrom, D. W., Klei, H. E., Wastewater Treatment, Prentice Hall., Inc. U.S.A, **1979**.
- [9] Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, Fifth Edition, VHCVerlagsgesellschaft, Weinheim, Federal Republic of Germany, A7, 11, Germany, **1987**.
- [10] Omgbu, J.A., Kokogbo, M.A., Determination of Zn, Pb, Cu and Hg in soils of Ekpan, Environment International, 19, 611-612, Nigeria, **1993**.
- [11] Atımtay, A., Yetiş, Ü., Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Bölüm 3, 67-83, Ankara, **1992**.
- [12] Rether A., Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthio harnstoff funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Almanya, **2002**.
- [13] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative Bioresource Technol, **2001**.
- [14] McKay G., Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press, New York, **1996**.
- [15] Bach A.L, Lee J.W., Noll B.C., Olmstead M.M., *Journal of American Chemical Society*, **1992**.
- [16] Özer, A., Mersin Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları, **2004**.
- [17] Dronnet V.M., Renard C.M.G.C., Axelos M.A.V., Thibault J.-F., Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp, Carbohydr. Polym, **1997**.
- [18] Baran, A., Bıçak, E., Hamarat-Baysal, S., Önal, S., , Comparative studies on the adsorptions of Cr(VI) ions on to various sorbents, Bioresource Technol., 98:661-665, **2006**.

- [19] Dakiky, M., Khamis, M.A., Mer'eb, M.M., Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6:533-540, **2002**.
- [20] Kodal, S. P., Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2010**.
- [21] Keller, J., Staudt, R., *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms*, Springer Science & Business Media, 422 s, **2005**.
- [22] Korngold, E., Belayev, N., Aranov, L., Removal of chromates from drinking water by anion exchangers, *Separation and Purification Technology*, 33:179-187, **2003**.
- [23] Low, K.S., Lee, C.K., Ng, A.Y., Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls, *Biosource Technology*, 68:205-208, **1998**.
- [24] Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N., Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chlorid, *Chemical Engineering Science*, 60:3049-3059, **2003**.
- [25] Motomizu, S., Jitmance, K., Oshima, M., On-line collection / concentration of trace metals for spectroscopic detection via use of small-sized thin solid phase (STSP) column resin reactors, Application to speciation of Cr(III) and Cr(VI), *Analytica Chimica Acta*, 499:149-155, **2003**.
- [26] Noll, K.E., Gaunaris, V., Hau, W.S., *Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers INC., 348 s., Michigan, USA, **1992**.
- [27] Özdemir, G., Ceyhan, N., Öztürk, T., Akırmak, F., Cosar, T., Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18, *Chemical Engineering Journal*, 102:249-253, **2004**.

- [28] Rajeshwarisivaraj, S.S., Senthilkumr, P., Subburam, V., Carbon from CassavaPeel, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyesand Metal Ions from Aqueous Solutions, *Bioresource Technology*, 80:233-235, **2001**.
- [29] Ruotolo, L.A.M., Gubulin, J.C., Chromium(VI) reduction using conducting polymer films, *Reactive & Functional Polymers*, 62:141-145, **2004**.
- [30] Sarin, V., Pant, K.K., Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresource Technology*, 97:15–20, **2006**.
- [31] Selvaraj, K., Manonmani, S., Pattabhi, S., Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresource Technology*, 89: 207-211, **2004**.
- [32] Treybal, R.E., *Mass-Transfer Operations*, McGraw-Hill Int. Ed., Chemical Engineering Series, 784 s, **1980**.
- [33] Uzun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresource Technology*, 85:155-158, **2002**.

EKLER

EK1. KROM(VI) TAYİNİ

Cr(VI) analizinde kullanılan difenil karbazit çözültisi toz difenil karbazitin saf alkolde çözümlenmesiyle hazırlanmıştır. Alınan örnek ile 1 ml difenil karbazit çözültisi karıştırılıp 100 ml saf su ile seyreltilmiştir. 15 dakika bekledikten sonra oluşan mor renkli çözülti UV spektrofotometresinde 540 nm dalga boyunda adsorbans ölçümü yapıp adsorbans derişim grafiğinden örnek içerisinde kalan Cr(VI) miktarı tespit edilmiştir.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 27/05/2019

Tez Başlığı / Konusu: YÜZEY MODİFİYELİ ŞEKER PANCARI KÜSPESİ ADSORBENTLE CR(VI) İYON ADSORPSİYONUNUN KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMLERDE İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 100 sayfalık kısmına ilişkin, 27/05/2019 tarihinde ~~sağam~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9' dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: UĞURCAN KARSLI
Öğrenci No: N12120235
Anabilim Dalı: KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
Programı: YÜKSEK LİSANS
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

27 105/2019

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Zümrüye AKSU

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Uğurcan KARSLI
Doğum yeri : ADANA
Doğum tarihi : 02.10.1989
Medeni hali : Bekar
Yazışma adresi : Cumhuriyet mah. 1409 sok. altınay 2 apt. d:14 Alanya
Telefon : 05347050196
Elektronik posta adresi : uckarsli@gmail.com
Yabancı dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Lisans : Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD
Doktora :
İş Tecrübesi : AQUAMAB su arıtma sistemleri 2013-2014