

**BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF  
KARBONLAR İLE SULU ÇÖZELTİDEN AĞIR  
METAL VE BOYARMADDE GİDERİMİ**

Muhammed ERYILDIZ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak – 2010

## **JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI**

**Muhammed Eryıldız'ın Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonlar ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal ve Boyarmadde Giderimi** başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 31.12.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

|                            | <b>Adı-Soyadı</b>                  | <b>İmza</b> |
|----------------------------|------------------------------------|-------------|
| <b>Üye (Tez Danışmanı)</b> | <b>: Yard.Doç.Dr. ÖZGÜL GERÇEL</b> | .....       |
| <b>Üye</b>                 | <b>: Doç.Dr. BERRİN BOZAN</b>      | .....       |
| <b>Üye</b>                 | <b>: Doç.Dr. YUSUF YAVUZ</b>       | .....       |

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLAR İLE SULU ÇÖZELTİDEN AĞIR METAL VE BOYARMADDE GİDERİMİ

Muhammed ERYILDIZ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Özgül GERÇEL

2010, 77 sayfa

Bu çalışmada sulu çözeltiden ağır metal ve boyarmaddenin aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Aktif karbonların hazırlanmasında *Euphorbia rigida*'nın çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile kimyasal aktivasyonu ve zeytin çekirdeğinin potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) ile kimyasal aktivasyonu kullanılmıştır. Ağır metal olarak  $Pb^{+2}$  iyonu seçilmiş, boyarmadde olarak ise Burasit Turuncu II kullanılmıştır. Başlangıç derişiminin, adsorpsiyon süresinin ve sıcaklığın giderim üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda  $Pb^{+2}$  iyonu gideriminde % 98, Burasit Turuncu II gideriminde ise %94 oranlarına ulaşılmıştır. Kurşun iyonu ve boyarmaddenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu sistemi için, izoterm araştırması yapılmış ve elde edilen adsorpsiyon sabitleri yardımıyla sistem termodinamiği incelenmiştir. Ayrıca dört farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yapılarak, kinetik hız ifadeleri incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, Aktif karbon, Adsorpsiyon, Ağır metal, Boyarmadde

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **REMOVAL OF HEAVY METAL AND DYE FROM AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED CARBONS OBTAINED FROM BIOMASS**

**Muhammed ERYILDIZ**

**Anadolu University**

**Graduate School of Sciences**

**Environmental Engineering Program**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Özgül GERÇEL**

**2010, 77 pages**

In this study, removal of heavy metal and dye from aqueous solution by adsorption with activated carbons were investigated. *Euphorbia rigida* was used to prepare activated carbon by chemical activation with zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ) for heavy metal removal and olive seeds were used to prepare activated carbon by chemical activation with potassium carbonate ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) for dye removal.  $\text{Pb}^{+2}$  ion was chosen as heavy metal and Buracid Orange II was used as dyestuff. In the studies in which the effect of initial concentration, adsorption time and temperature on removal were investigated, the percent removal was found up to % 98 for  $\text{Pb}^{+2}$  ions and %94 for Buracid Orange II. The isotherm studies were conducted for the adsorption system of lead (II) ions and dyestuff on the activated carbon, and the system thermodynamics were investigated by means of the coefficients obtained. Besides, the system kinetics are investigated by doing experimental studies at different initial concentrations in four different temperature conditions.

**Keywords:** Biomass, Activated carbon, Adsorption, Heavy metal, Dye

## TEŞEKKÜR

‘Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonlar ile Sulu Çözeltiden Ağır Metal ve Boyarmadde Giderimi’ isimli bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmam süresince yardımını ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Yard. Doç. Dr. Özgül GERÇEL’e, deneysel çalışmalarım sırasında fikir ve yardımlarından azami derecede istifade ettiğim sayın Doç. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL’e ve desteğini gördüğüm herkese teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan anne ve babama, bu çalışmanın tamamlanmasına destek veren eşime ve tüm yakınlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Muhammed ERYILDIZ

Ocak, 2010

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET.....                                                                               | i   |
| ABSTRACT .....                                                                          | ii  |
| TEŞEKKÜR .....                                                                          | iii |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                       | iv  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                   | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                 | ix  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                    | x   |
| 1. GİRİŞ.....                                                                           | 1   |
| 2. AĞIR METALLER VE BOYARMADDELER .....                                                 | 4   |
| 2.1. Ağır Metaller ve Çevre.....                                                        | 4   |
| 2.2. Kurşun .....                                                                       | 5   |
| 2.3. Boyarmaddeler .....                                                                | 6   |
| 2.3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....                                           | 7   |
| 2.3.1.1. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler .....                                  | 7   |
| 2.3.1.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler .....                                      | 8   |
| 2.3.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler .....                                   | 8   |
| 3. ATIKSULARDAN AĞIR METAL İYONLARINI VE<br>BOYARMADDELERİ UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ..... | 9   |
| 3.1. Kimyasal Çöktürme .....                                                            | 12  |
| 3.2. İyon Değiştirme .....                                                              | 14  |
| 3.3. Ters Osmoz .....                                                                   | 14  |
| 3.4. Yükseltgeme .....                                                                  | 15  |

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.5. Biyolojik Arıtım .....                                        | 16        |
| <b>4. ADSORPSİYON KAVRAMI .....</b>                                | <b>17</b> |
| 4.1. Temel Kavramlar .....                                         | 17        |
| 4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....                                    | 18        |
| 4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....                        | 21        |
| 4.3.1. Adsorbanın Yüzey Alanı .....                                | 21        |
| 4.3.2. Adsorbanın Partikül Boyutu ve Dozu.....                     | 22        |
| 4.3.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekülünün Boyutu .....   | 22        |
| 4.3.4. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Çözünürlüğü.....           | 23        |
| 4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri.....                        | 23        |
| 4.3.6. Karıştırma Hızı .....                                       | 24        |
| 4.3.7. Adsorpsiyon Sıcaklığı.....                                  | 25        |
| 4.4. Adsorpsiyon Mekanizmaları .....                               | 25        |
| 4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....                                     | 26        |
| 4.5.1. Langmuir İzotermi .....                                     | 27        |
| 4.5.2. Freundlich İzotermi .....                                   | 29        |
| 4.5.3. B.E.T. ( Branuer-Emmet-Teller ) İzotermi.....               | 31        |
| 4.6. Adsorban Maddeler .....                                       | 32        |
| 4.6.1. Düşük Maliyetli Adsorbanlar .....                           | 32        |
| 4.7. Aktif Karbon .....                                            | 35        |
| 4.7.1. Aktif Karbonun Kullanıldığı Alanlar .....                   | 36        |
| 4.7.2. Aktif Karbonun Yapısı ve Özellikleri .....                  | 37        |
| 4.7.3. Aktif Karbonun Hazırlanması .....                           | 40        |
| <b>5. LİTERATÜR TARAMASI .....</b>                                 | <b>43</b> |
| 5.1. Aktif Karbon ile Yapılan Ağır Metal Giderim Çalışmaları ..... | 43        |
| 5.2. Aktif Karbon ile Yapılan Boyarmadde Giderim Çalışmaları ..... | 45        |
| <b>6. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>                                 | <b>50</b> |
| 6.1. Adsorbanların Hazırlanması.....                               | 50        |
| 6.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....                                | 51        |
| 6.3. Deney Düzeneği .....                                          | 51        |

|                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.4. Deneylerin Yapılışı .....                                                                     | 52        |
| <b>7. DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>                                                                  | <b>53</b> |
| 7.1. Sulu Çözeltiden $Pb^{+2}$ iyonunun Aktif Karbon (AK1) ile Giderimi.....                       | 53        |
| 7.1.1. Başlangıç $Pb^{+2}$ İyonu Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine ve %<br>Giderime Etkisi..... | 53        |
| 7.1.2. Çözelti Sıcaklığının ve Karıştırma Süresinin Etkisi.....                                    | 54        |
| 7.1.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi .....                                                   | 55        |
| 7.1.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....                                                        | 55        |
| 7.1.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....                                                     | 57        |
| 7.1.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi .....                                                   | 58        |
| 7.2. Boyarmaddenin AK2 Aktif Karbonuna Adsorpsiyonu.....                                           | 59        |
| 7.2.1. Başlangıç BT Derişiminin Etkisi.....                                                        | 59        |
| 7.2.2. Çözelti Sıcaklığının ve Karıştırma Süresinin Etkisi.....                                    | 60        |
| 7.2.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi .....                                                   | 62        |
| 7.2.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....                                                        | 62        |
| 7.2.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....                                                     | 63        |
| 7.2.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi .....                                                   | 64        |
| <b>8. TARTIŞMA, SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                     | <b>67</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                             | <b>71</b> |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri .....                                                                                                               | 18 |
| 4.2. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.....                                                                                                        | 28 |
| 4.3. Çözünen maddenin katı yüzeyinde adsorpsiyonu .....                                                                                                                         | 30 |
| 4.4. Aktif karbonun yüzey yapısı .....                                                                                                                                          | 39 |
| 4.5. Aktif karbonda bulunan gözeneklerin dağılımı.....                                                                                                                          | 39 |
| 4.6. Aktif karbonun gözenek yapısı .....                                                                                                                                        | 40 |
| 6.1. Euphorbia rigida bitkisinin doğadaki görünümü.....                                                                                                                         | 50 |
| 7.1. $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için 50 °C’de, farklı başlangıç derişimlerinde<br>adsorpsiyon kapasitesinin ve % giderim veriminin değişimi (0,8 g/l<br>karbon derişimi)..... | 54 |
| 7.2. $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için 200 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon<br>kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,8 g/l karbon<br>derişimi).....  | 55 |
| 7.3. $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli<br>izoterm grafiği .....                                                                               | 56 |
| 7.4. $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli<br>izoterm grafiği .....                                                                             | 57 |
| 7.5. 200 mg/l derişime sahip $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için sözde ikinci<br>mertebe kinetik modeline göre elde edilen grafik .....                                           | 59 |
| 7.6. BT adsorpsiyonu için 50 °C’de, farklı başlangıç derişimlerinde<br>adsorpsiyon kapasitesinin ve % giderim veriminin değişimi (0,4 g/l<br>aktif karbon derişimi) .....       | 60 |
| 7.7. BT adsorpsiyonu için 350 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon<br>kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,4 g/l aktif<br>karbon derişimi).....         | 61 |
| 7.8. BT adsorpsiyonu için 200 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon<br>kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,4 g/l aktif<br>karbon derişimi).....         | 61 |
| 7.9. BT adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği....                                                                                                 | 63 |

|                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.10. BT adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği.....                                                                                 | 64 |
| 7.11. 350 mg/l derişime sahip BT adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen grafik .....                                              | 65 |
| 7.12. 200 mg/l derişime sahip BT adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen grafik .....                                              | 65 |
| 7.13. 50 °C’de, 200 mg/l ve 350 mg/l derişimlere sahip BT adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen grafiklerin karşılaştırması..... | 66 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler.....                                                                        | 10 |
| 4.1. Aktif karbon üretimi için kullanılan bazı hammaddeler .....                                                                           | 41 |
| 7.1. $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri .....     | 56 |
| 7.2. $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri .....   | 57 |
| 7.3. $Pb^{+2}$ iyonu adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen sabitler .....                               | 59 |
| 7.4. BT adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri .....                  | 63 |
| 7.5. 200 mg/l ve 350 mg/l başlangıç derişiminde BT adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen sabitler ..... | 66 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|        |                                                                               |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------|
| A      | : Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit. |
| AB     | : Asit mavisi                                                                 |
| AK1    | : Deneysel çalışmalarda ağır metal gideriminde kullanılan aktif karbon        |
| AK2    | : Deneysel çalışmalarda boyarmadde gideriminde kullanılan aktif karbon        |
| AR     | : Asit kırmızısı                                                              |
| AY     | : Asit sarısı                                                                 |
| B.E.T  | : Brunauer – Emmett – Teller                                                  |
| BT     | : Burasit Turuncu II boyarmaddesi                                             |
| $C_e$  | : Çözeltideki maddenin denge derişimi                                         |
| $C_s$  | : Çözeltideki adsorbanın doygunluk derişimi                                   |
| EC     | : Avrupa Topluluğu                                                            |
| EPA    | : Amerikan Çevre Koruma Ajansı                                                |
| İTASHY | : İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik                             |
| $K_F$  | : Freundlich izotermi sabiti                                                  |
| $K_L$  | : Langmuir adsorpsiyon sabiti                                                 |
| M      | : Karbon miktarı                                                              |
| M.Ö.   | : Milattan önce                                                               |
| n      | : Freundlich izotermi sabiti                                                  |
| $q_m$  | : Langmuir adsorpsiyon sabiti                                                 |
| $q_e$  | : Birim adsorban üzerinde biriken madde miktarı                               |
| SCF    | : Yüzey kompleks oluşum modeli                                                |
| $x_m$  | : Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı           |
| x      | : Adsorplanan madde miktarı                                                   |
| y.y.   | : Yüz yıl                                                                     |

## 1. GİRİŞ

Çevre kirliliğinin bir parçası olan su kirliliği, alıcı su ortamlarının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen derecede bozulması olarak tanımlanır. Bu kirlenme insanların bulundukları çeşitli yerlerden gelen atıklar ile çeşitli üretim ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanır [1].

Sulardaki ağır metal kirliliği ve boyar madde kirliliği, çeşitli endüstri faaliyetleri sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Metal kaplama, kimyasal üretimi, maden işleme, pil üretimi ve benzeri çeşitli endüstriyel aktivitelerden kaynaklanan ağır metal kirliliği, tüm dünya üzerinde önemli bir çevre problemi oluşturmaktadır. Söz konusu endüstrilerden kaynaklanan ağır metal deşarjları; hem su yaşamını hem de toplum sağlığını olumsuz yönde etkileyen içilebilir suların veya toprağın kirlenmesi neticesini verirler. Su ve toprak ortamlarına karışan ağır metaller; çeşitli bitkiler, mikroorganizmalar ve diğer hayvanlar vasıtasıyla yiyeceklerimize taşınırlar. Bu ağır metaller tolerans limitlerini aştıklarında yaşayan organizmalar için zehirli olabilirler ve insanlarda önemli hastalık ve problemlere neden olabilirler. Zehirli etkilerinden dolayı doğal suların, içme amaçlı kullanımını imkansız hale getirirler. Su hayat için son derece önemli olduğundan, su kaynaklarından ağır metallerin giderilmesi amacıyla prosesler geliştirmek son derece gerekli hale gelmektedir [2-4].

Kurşun oldukça zehirli olan metallerdendir [5,6]. Kurşun bileşikleri insan sağlığı için tehlikelidir. Kurşun zehirlenmesi sinir sistemine ve böbrek, karaciğer ve beyin gibi iç organlara zarar verebilir. Çözünmeyen bir ağır metal olan kurşun organizmalarda birikime neden olur. Pil ve akü üretimi, metal kaplama, patlayıcı üretimi gibi endüstrilerin deşarjlarından kaynaklanan kurşun tatlı ve tuzlu suları kirletir. Çevreye olan tehditlerinden dolayı atıksulardaki kurşun sınır değerleri aşmamalıdır. İçme suları için Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) maksimum kurşun derişimini 15 µg /l olarak belirlemiştir [7-9]. Avrupa Birliği'nde ise bu değer 10 µg/l olarak tespit edilmiştir [10]. 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik

(İTASHY)'te ise içme ve kullanma suları için kurşun derişimi limit değeri 31 Aralık 2012 tarihine kadar 25 µg/l, bu tarihten itibaren ise 10 µg/l olarak tespit edilmiştir [11].

Düzenlemelere uymak için deşarj etmeden önce, atıksulardaki ağır metallerin derişimini kabul edilebilir bir düzeye indirmek gereklidir [8]. Atıksulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için çeşitli metotlar kullanılmıştır. Kimyasal çöktürme, filtrasyon, iyon değıştirme, indirgeme, buharlaştırma ve adsorpsiyon bu metotlardan yaygın olanlarıdır. Ancak bu metotların çoğı; yüksek kurulum ve işletme maliyetleri, sınırlı metal giderimi ve bertaraf edilmeyi gerektiren diğier atık ürünler ortaya çıkarmaları gibi dezavantajlara sahiptirler. Diğier taraftan adsorpsiyon ise, atıksulardan ağır metal giderimi için ekonomik ve verimli bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Çeşitli adsorban materyaller arasında en yaygın ve verimli olanı; geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon miktar ve oranı ve spesifik yüzey gerilimine sahip olan aktif karbondur [7, 12-14].

Boyarmaddeler ise genellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanır. Materyallerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere “boyarmadde” denir. Daha ziyade tekstil boyamada kullanılan renk verici maddelerdir. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek materyalin yüzeyini yapı bakımından değıştirirler. Genellikle boyarmadde, materyalin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Boyarmaddeler doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler. Sentetik olan boyarmaddeler ise kimyasal reaksiyonlar ile elde edilirler [15].

Dünya’da 100.000 çeşitten fazla boya, günlük  $7 \times 10^5$  tonun üzerinde bir miktarda tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Boya üretim tesislerinden günlük %2, tekstil ve benzeri endüstrilerden ise %10 gibi yüksek miktarlarda atık olarak çevreye verilmektedir. Su ortamına verilen boyar maddenin çok yönlü çevresel etkiye neden olduğu bilinmektedir [15].

Tekstil endüstrisi atıksuları, içerdiği boyarmaddelerin alıcı ortamlardaki ışık geçirgenliğini azaltmaları nedeniyle, bu ortamdaki bitkilerin fotosentez hızlarının ve dolayısıyla doğal yoldan oksijen üretiminin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca boyarmaddeler belirli derişimlerin üzerinde içerdikleri metal iyonları ve klorürler nedeniyle suda yaşayan canlılara toksik etki de yapmaktadırlar. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmadan çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem açısından tehlikelidir [1]. İçme sularında renk limit değerini EPA ulusal ikincil limit değeri olarak 15 renk birimi, Avrupa Birliği ve Türk Mevzuatı ise içme sularında renk parametresini analizi yapılması gereken parametreler listesine dahil ederek tüketicilerce kabul edilebilir ve herhangi bir anormal değışim olmaması standardını getirmiştir [10, 11].

Reaktif ve asit boyarmaddeleri tekstil boyalarının önemli iki sınıfıdır. Atık sudan bu boyarmaddelerin giderimi için kullanılan adsorpsiyon, koagülasyon-floküasyon, filtrasyon, yükseltgeme, ozonlama, elektrokimyasal gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması nedeniyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevre kirlilemeyen yeni yöntemlerin getirilmesi önem kazanmaktadır.

Aktif karbon boyarmadde adsorpsiyonunda, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla etkin olarak kullanılan bir adsorbandır [1].

Bu çalışmanın amacı, yukarıda çevresel etkileri belirtilmiş olan ağır metal ve boyarmaddenin sulu çözeltiden, biyokütleden elde edilen aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimini incelemektir. Aktif karbonların hazırlanmasında biyokütle olarak tarıma elverişli olmayan alanlarda ve kıraç arazilerde kendiliğinden bol miktarda yetişmekte olan sütleğen bitkisi ile ülkemizin, üretiminde dünyada ilk sıralarda geldiğı zeytin meyvesinin çekirdeğı kullanılmıştır.

## **2. AĞIR METALLER VE BOYARMADDELER**

### **2.1. Ağır Metaller ve Çevre**

Teknolojinin hızlı gelişmesi, hızlı sanayileşme ve nüfus artışı çevre kirliliğine neden olmaktadır. Endüstriyel atık suların birçoğu çeşitli su standartlarına göre istenmeyen oranlarda ağır metal iyonları içermektedir. Arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metaller kirliliğe neden olmaktadır [16]. Metaller ve diğer artıklardan oluşan kirleticiler çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, yaygın kirlenme nedeni oluşturmaları, çevre koşullarına dayanıklı olmaları, daima biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar [17].

Ağır metaller, insan faaliyetleri sonucu veya doğal kaynaklardan çevreye yayılırlar. Ham sulara eser miktarda bulunsalar da endüstriyel faaliyetler sonucu atık sulardaki derişimleri artar [18]. Sanayi atıklarından kaynaklanan ağır metallerin su kirlenmesinde oynadıkları rol büyüktür. Bu metallerin bitki, hayvan ve insan hayatı için tehlike arzettiği yapılan araştırmalarla ortaya çıkmış bulunmaktadır [19]. Metallerin büyük bir bölümü canlılarda birikim yapar. Birikim sonucu canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu elementler, etkili dozlara ulaştıklarında, ciddi hastalıklara hatta ölümlere sebep olabilirler. Sucul ortamda bir organizma için toksisite, metalin tür ve derişimine, organizmanın türüne, suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişir [18].

Ağır metallerin su ve organizmalardaki dağılımının incelenmesi, çevresel kirliliği gösteren kriterlerden biridir. Kentsel ve endüstriyel atıkların sulara karışması, bu toksik maddelerin ekosisteme girmesine neden olmaktadır [20].

Suyun kalitesi, potansiyel kullanımın belirlenmesinde temel kuraldır. Günümüzde suyun başlıca kullanım yerleri tarım ve endüstri alanlarıyla evsel gereksinimlerdir. Evlerde kullanılan su, sağlığa zararlı olan pestisitleri, hastalık yapan ajanları ve ağır metal gibi maddeleri içermemeli, tadı ve kokusu güzel olmalı, ayrıca su tesisatlarına ve ev aletlerine zarar vermeyecek şekilde olmalıdır.

Suların kirlenme sorunu, hiç şüphesiz çağdaş medeniyetin doğal ortamı bozmasının en fazla endişe verici sorunlarından birini oluşturmaktadır. Eğer insan



faaliyeti kısa ve uzun vadede, kirlilik etkenlerinin tamamını engelleyemezse, yakın bir zamanda kara ve okyanus sularının kirliliği çağdaş bir sorun olarak karşımıza çıkacaktır. Su krizi zaten dünyanın en önemli sorunlarından biridir. Su azlığı sanayileşmiş ve kurak iklime sahip olan üçüncü dünya ülkelerini ve buralardaki tarım ürünlerini oldukça etkilemektedir.

Su, başta günlük ihtiyacımız olan temizlik, yemek ve ısınma yanında enerji elde etme bakımından da çok önemlidir. Deniz ve okyanuslar çok miktarda su içermesine rağmen tuzlu olması nedeniyle yararlanma olanakları sınırlıdır [4].

Yapılan araştırmalar, selenyum, demir, mangan, kobalt gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını, magnezyum, potasyum, kalsiyum elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup, hava ortamına denizlerden geçtiğini, buna karşılık çinko, bakır, kadmiyum, cıva, antimon, gümüş, arsenik, kurşun, krom, ve selenyum gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin insan faaliyetleri sonucunda oluşup, atmosfere ve alıcı ortamlara ulaştıklarını ortaya koymaktadır [18].

## **2.2. Kurşun**

Kurşun kullanımının tarihçesi eski Romalılara kadar uzanır. Günümüzde boya, pil, seramik, porselen, kauçuk sanayi, benzin katkı maddesi, oyuncak yapımında ve matbaacılıkta kullanılmaktadır [17].

Kurşun gri-beyaz renkli, saf halde parlak görünümlü, nemli havada kolayca oksitlenerek yüzey kısmında mat bir tabaka oluşturan, kolayca eğilip bükülecek kadar yumuşak ve oldukça ağır ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de  $11,3\text{ g/cm}^3$ ) bir metaldir [21].

Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atıkların su yoluyla taşınması sonucu denizlerde ve buradaki canlılarda da kurşun bulaşısına rastlanmaktadır [20]. Okyanus yüzeylerinin çok geniş olmasına rağmen bu suların kurşunla kirlenme izlerine rastlanması oldukça ilginçtir. Okyanuslara yılda 25,000 ton kurşun taşındığı tahmin edilmektedir. Bu da alkil kurşunun anti patlayıcı olarak kullanılmasından ileri gelmektedir.

Bugün artık, ileri derecede kurşuna maruziyetin insan sağlığını olumsuz yönde etkilediği kesinlikle bilinmektedir. Bu ağır metalin toksik etkileri, en çok hematolojik (kan bozuklukları ile ilgili) ve nörolojik sistemlerde olmak üzere; böbrek, mide-bağırsak, kalp-damar ve üreme sistemleri üzerinde görülmektedir. Ayrıca, kurşunun mutajenik (mutagenic) ve karsinogenik (carcinogenic) etkileri olduğunu bildiren yayınlar da vardır [21].

Kurşunun vücutta toksik etki yaratabilmesi için kanda veya yumuşak dokularda belli bir düzeye kadar birikmesi gerekir. Yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi bir çok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için 40-80 µg Pb /100 ml toksik belirtilerin görülebileceği, 80 µg Pb /100 ml kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeydir. Saçlar, kemikler ve dişlerdeki kurşun miktarı muhtemel kurşun zehirlenmeleri hakkında bilgi vermektedir [20].

En belirgin toksik etkiler çocuklarda ve fetüste izlenir. Erişkinlerde genellikle mesleki maruziyet durumlarında sinir sistemi bozukluğu şeklinde ortaya çıkar. Ayrıca hemoglobin metabolizmasında aksamalar ve anemi belirlenen diğer önemli bozukluklardır. Bunlardan başka etkilenen diğer sistemler arasında gastrointestinal sistem (kusma, kolik, abdominal ağrı, ishal) ve reproduktif sistemdir (gebelerde ölü doğumlar). Kronik olaylarda koyu gri renkte ‘Burton çizgisi’ olarak isimlendirilen çizgiler oluşur. Çevrede bulunan ve gıdalara yansıyan kurşun bileşiklerinin tamamı inorganik yapıdadır [17].

EPA standartlarına göre içme sularında kurşun derişiminin sınır değeri 0,015 mg/l olarak belirtilmiştir [8]. İTASHY’te ise içme ve kullanma suları için kurşun derişimi limit değeri 31 Aralık 2012 tarihine kadar 25 µg/L, bu tarihten itibaren ise 10 µg/L olarak tespit edilmiştir [11].

### **2.3. Boyarmaddeler**

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ‘boya’ denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Boyalar uygulandıkları

yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Boyalar genellikle inorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise ‘boyarmadde’ denir. Genellikle çözelti veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz [22].

### **2.3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada boyama özellikleri, çözünürlük, kimyasal yapı, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir [22].

#### **2.3.1.1. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler**

Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler, boya yapılarına bağlanan fonksiyonel gruplara bağlı olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar [15].

- Bazik (katyonik) boyarmaddeler
- Asit boyarmaddeleri
- Direkt boyarmaddeler.
- Mordan boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Küpe boyarmaddeler
- İnkişaf boyarmaddeleri
- Metal kompleks boyarmaddeler
- Dispersiyon boyarmaddeleri
- Pigment boyarmaddeler
- Sülfür boyarmaddeler

### **2.3.1.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler**

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılmaktadırlar [1].

Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır [22]:

- a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
- b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
- c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri ise aşağıda belirtilen çeşitli gruplara ayırmak mümkündür [22]:

- a) Substratta çözünen boyarmaddeler
- b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri
- e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
- f) Pigmentler

### **2.3.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler**

Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler aşağıda verilmiştir:

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza(18) Annulen boyarmaddeleri
- Karbonil boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri

### **3. ATIKSULARDAN AĞIR METAL İYONLARINI VE BOYARMADDELERİ UZAKLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ**

Atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasıyla ilgili çeşitli metotlar söz konusudur. Ağır metallerin ve boyarmaddelerin atıksulardan giderilmesinde kimyasal, fiziksel ve biyolojik giderim metotları geleneksel olarak kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemlerin birbirlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları söz konusudur [15].

Genel olarak değerlendirildiğinde ağır metaller, biyolojik olarak çözünmeyen bir yapıdadır ve yaşayan organizmalarda birikme eğiliminde olup, bu canlılarda çeşitli rahatsızlık ve hastalıklara neden olurlar [23]. Ağır metallerden kaynaklanan çevre kirliliği ciddi ve kompleks bir problem olagelmiş ve hala olmakta; dolayısıyla tüm dünyada dikkatlerin üzerinde odaklandığı bir konu olarak güncelliğini korumaktadır. Bu nedenle toksik ağır metal kirleticilerinin atık su ortamlarından uzaklaştırılması; halihazırda araştırılan en önemli çevre meselelerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır [3].

Bu mesele üzerinde uzun yıllar çalışmalar yapılmış olmasına karşın, etkili ve verimli arıtma seçenekleri hala sınırlıdır. Çözünmüş ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal çöktürme, kimyasal yükseltgeme ve indirgeme, iyon değişimi, filtrasyon, elektro-kimyasal yöntemler ve buharlaştırma metotlarını içermektedir. Ancak bu ileri teknoloji proseslerinin; sınırlı metal giderimi, pahalı ekipman ve izleme sistemleri gereksinimi, fazla çözücü veya enerji gereksinimleri, bertaraf edilmesi gereken toksik çamur üretimi veya diğer atık ürünler ortaya çıkarması gibi önemli dezavantajları vardır. Ağır metal derişimlerini uygun maliyetlerle, kabul edilebilir oranlara indirgeyecek yeni teknolojilere ihtiyaç vardır [25].

Boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler Çizelge 3.1’de verilmektedir [15].

**Çizelge 3.1.** Boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılan temel prosesler [15]

| TEKNOLOJİ                      |                              | AVANTAJLARI                                                                                 | DEZAVANTAJLARI                                                                                                                                      |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Geleneksel Arıtma Prosesleri   | Koagulasyon Flokulasyon      | Basit, kolaylıkla yapılabilir.                                                              | Yüksek çamur üretimi, taşıma ve yönetim problemleri.                                                                                                |
|                                | Biyolojik Bozunma            | Ekonomik, kabul edilebilir arıtım.                                                          | Yavaş proses, bakım ve besleme ihtiyaçları.                                                                                                         |
|                                | Aktif Karbona Adsorpsiyon    | En verimli adsorban, yüksek kapasite, yüksek kalitede arıtılmış atık su.                    | Disperse ve vat boyalara karşı etkisiz kalma, rejenerasyonun pahalı olması ve adsorban kaybı ile sonuçlanması, %100 giderimin sağlanamadığı proses. |
| Yerleşmiş Geri Alma Prosesleri | Membran Ayırma               | Tüm boya tiplerini giderme, yüksek kalitede arıtılmış atık su.                              | Yüksek basınç, masraflı, yüksek hacimleri arıtma yetersizliği.                                                                                      |
|                                | İyon Değişim                 | Rejenerasyonda sorban kaybı olmaz, verimli.                                                 | Ekonomik kısıtlamalar, dispers boyalar için verimli olmama.                                                                                         |
|                                | Yükseltgeme                  | Hızlı ve etkili proses.                                                                     | Yüksek enerji maliyeti, kimyasal ihtiyacı.                                                                                                          |
| İleri Uzaklaştırma Prosesleri  | İleri Yükseltgeme Prosesleri | Çamur üretimi olmaz, kimyasal tüketimi az veya yok, zor boyalarda etkili.                   | Ekonomik gerçekleştirilemez, teknik kısıtlamalar.                                                                                                   |
|                                | Seçmeli Biyoadsorbantlar     | Ekonomik, rejenerasyon gerektirmez, yüksek seçicilik.                                       | Kimyasal modifikasyon ihtiyacı, %100 giderimin sağlanamadığı proses.                                                                                |
|                                | Biyokütle                    | Düşük işletme maliyeti, iyi etki ve seçicilik, mikroorganizmalar üzerine toksik etkisi yok. | Yavaş proses, performansın bazı dış faktörlere bağlı olması (ph, tuz).                                                                              |

Kimyasal yöntemlerin tekstil atıksularında uygulanmasının en büyük avantajı, bazı değişikliklere izin verilebilmesidir. Bu sayede, atıksu kalitesinde meydana gelen değişiklikler kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolerans gösterebilmektedir [1].

Kimyasal metotlar genellikle pahalıdır ve konsantre çamur birikimi, elden çıkarma problemlerine yol açmaktadır. Birde aşırı miktarda kimyasal kullanımından dolayı ikinci bir kirlilik probleminin ortaya çıkması mümkün olmaktadır. Son zamanlarda, ileri yükseltgeme prosesleri olarak bilinen hidroksil radikalleri gibi oldukça güçlü oksitleyici ajanların üretimi üzerine kurulu diğer ortaya çıkan teknikler, kirleticileri ayrıştırmada başarı sağlamışlardır. Bu metotlar kirleticiler tarafından kontamine olmuş suların arıtılmasında verimli olmasına rağmen oldukça masraflıdır ve ticari cazibesi yoktur. Yüksek elektrik enerjisi ihtiyacı ve kimyasal madde tüketimi genel problemleridir [15].

Yaygın olarak kullanılan membran-filtrasyon prosesleri (nanofiltrasyon, ters ozmoz, elektrodializ v.s.) ve adsorpsiyon teknikleri ise fiziksel metotlardır.

Membran proseslerinin temel dezavantajı prosesin ekonomik olmamasıdır. Ancak birçok literatür verileri uyarınca, sıvı faz adsorpsiyonu atık sudan kirleticilerin giderilmesinde en popüler metotlardan biridir. Bu proses özellikle, eğer sorbant ucuz ve uygulama öncesi ilave ön arıtım içermiyorsa kirli suların arıtımı için uygun alternatif sağlamaktadır. Adsorpsiyon iyi bilinen bir denge ayırma prosesi ve suların dekontaminasyon uygulamaları için verimli bir metottur. Sonuç olarak adsorpsiyon prosesi tehlikeli ürünlerin oluşumuna neden olmaz [15].

Biyolojik arıtım ise, fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerine göre kıyaslandığında en ekonomik arıtım alternatifidir. Mantar renksizleştirme, mikrobiyal bozunma, mikrobiyal kütle üzerine adsorpsiyon ve biyoyileştirme (bioremediation) sistemleri gibi biyolojik bozunma metotları gibi birçok mikroorganizmaların bakteri, maya, suyunu gibi farklı kirleticileri biriktirme ve ayrıştırma kabiliyetlerinden dolayı çoğunlukla endüstriyel kirliliklerin arıtılmasında kullanılmaktadır. Fakat bu sistemlerin uygulamaları çoğunlukla teknik kısıtlamalardan dolayı sınırlıdır. Bununla birlikte bazı organik bileşikler bozunmalarına rağmen diğer bir çoğu kompleks kimyasal yapısından ve sentetik organik orijini nedeniyle bozunmaya karşı aşırı dirençlidir. Güncel biyolojik

bozunma prosesleriyle biyolojik arıtım tatmin edici renk giderimini sağlamada yetersiz kalmaktadır. Özellikle azo boyarmaddeler ksenebiyotik yapısından dolayı tamamıyla ayrıştırılamazlar [15].

Günümüzde, atık suların kompleks yapısından dolayı yeterli arıtımı sağlayacak kabiliyette tek bir proses mevcut değildir. Pratikte, farklı proseslerin kombinasyonları istenen su kalitesini en ekonomik yolla yakalamak için kullanılmaktadır. Son yıllardaki araştırmalar, boyarmaddelerin biyolojik bozunumunu geliştirmek ve çamur üretimini minimize etmek amacı ile kombine adsorpsiyon-biyolojik arıtım sistemleri üzerine yoğunlaşmaktadır [15].

Adsorpsiyon prosesi evsel ve endüstriyel atık suların arıtılması için kabul gören, güçlü bir tekniktir [12]. Sıvı faz adsorpsiyonu renk, koku, organik ve inorganik kirleticilerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan en etkili metotlardan birisini teşkil etmektedir [23]. Adsorpsiyona dayalı yöntemlerin en önemli avantajı, büyük hacimli çözeltilerden eser miktardaki elementlerin ayrılabilmesidir [26].

Atıksulardan ağır metal ve boyarmadde giderme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlarına aşağıda değinilmiştir.

### **3.1. Kimyasal Çöktürme**

Kimyasal çöktürme hem ağır metallerin hem de boyarmaddelerin gideriminde kullanılan bir yöntemdir.

Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın metot kimyasal çöktürmedir. Ağır metaller genellikle, hidroksitleri, sülfürleri ve karbonatları halinde çöktürüldükten sonra filtrasyonla uzaklaştırılabilirler. Ancak, ağır metaller amonyak, siyanür ve benzeri kompleksleştirici maddelerle birlikte bulundukları zaman hidroksit şeklinde çöktürülmeleri yeterli bir sonuç vermeyebilir. Bu gibi durumlarda metaller doğrudan sülfürleri şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılabilirler. Ayrıca hidroksit şeklinde çöktürme sonucu çözeltide kalan ağır metaller de sülfürleri halinde ikinci bir çöktürmeyle uzaklaştırılabilirler. Ağır metal sülfürlerinin çözünürlükleri hidroksitlerine oranla daha az olduğundan, sülfür halinde çöktürme ile daha iyi bir giderme sağlanabilir.



Ağır metallerin atık sulardan, hidroksitleri halinde çöktürülmeleri yoluyla uzaklaştırılması, yaygın bir yöntemdir. Normalde bu proses çözelti pH'ını minimum çözünabilirlik noktasına getirebilmek için çözeltiye kostik soda veya kireç eklenmesini içerir. Arta kalan metal derişimi pH'ın kompleks bir fonksiyonu olup; en düşük arta kalan metal derişimine optimum pH değerlerinde ulaşılır. Optimum değerin altına inildiği veya üzerine çıkıldığı zaman arta kalan metal derişimi artacaktır.

Hidroksitler halinde çöktürme basit, etkili ve kullanılagelmiş bir yöntem olmakla birlikte; bazı metal hidroksitlerinin yüksek çözünürlüğe sahip olması ve amfoterik özelliklerinden dolayı bu yöntemin kullanım kısıtlamaları söz konusudur. Amfoterik metaller hem asit hem baz gibi hareket ederler ve aşırı asit ve baz çözeltilerinde yeniden çözünürler. Bu nedenlerden dolayı, diğer arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Ağır metallerin, sülfürleri halinde çöktürme metoduyla uzaklaştırılması; hidroksitler halinde çöktürmenin mümkün olmadığı durumlarda alternatif bir çöktürme yöntemidir [28].

Sülfürlü bileşiklerle yapılan çöktürme işlemi sonucunda meydana gelen en önemli problemlerden biri, çöktürme reaktifinin aşırı miktarda kullanılmasının önemli bir kirletici olan hidrojen sülfür oluşmasına sebep olmasıdır. Diğer bir problem de, çöktürülen metal sülfürlerin havaya maruz kaldıklarında metal sülfatlara yükseltgenebilmesidir. Metal sülfatlar kolaylıkla çözünerek tekrar kirliliğe neden olurlar [27].

Boyarmadde gideriminde de flokülasyon ve çöktürme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler aracılığı ile oluşan floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürmede uygun kimyasal madde miktarıyla, orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar arasında  $Al_3(SO)_4$ 'ın daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşa masraflarından ziyade, işletme masrafları önem taşımaktadır. Giderin önemli bir kısmını, flokülasyonu sağlayan maddeler ile meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi oluşturmaktadır [1].

### 3.2. İyon Değiştirme

İyon değiştirme yöntemi ağır metal ve boyarmadde gideriminde kullanılabilen bir metot olmakla birlikte özellikle boyarmadde gideriminde ekonomik ve kullanışlı olmayan bir yöntemdir [29]. İyon değiştirme prosesi; atıksuyun, bir reçine içinden geçtiği bir sistem olup; esas olarak adsorpsiyon sistemine benzer [28].

Ağır metal gideriminde; reaktif (adsorpsiyon) alanları için, bağlı gruptan daha güçlü çekime sahip metal iyonları, bu bağlı grupla yer değiştirir ve dolayısıyla ağır metal iyonlarının atıksudan uzaklaştırılması sağlanır. Metal yüklü reçine, sodyum klorit gibi yoğunlaştırılmış bir iyon çözeltisi kullanılarak periyodik olarak yenilenmelidir. Bu işlemde metaller reçineden ayrılır. Ayrılan metallerin yüklü olduğu sıvı arıtılmalı veya bertaraf edilmelidir.

İyon değiştirme sisteminin verim ve performansı genelde pH, sıcaklık ve kirletici derişimine bağlıdır. Bu sistemler, iyon değiştirme reçinelerini tıkama eğiliminde olan askıda katıların derişimlerini azaltmak için genelde belli oranlarda önarıtım gerektirirler.

İyon değiştirme teknolojisinin uygulaması, maliyet ve reçine değiştirme kapasitesi yönünden, 500 mg/l veya daha az toplam çözünmüş katı içeren suların arıtılması ile sınırlıdır. İyon değiştirme prosesinin oldukça yüksek işletme ve bakım masrafları vardır [28].

### 3.3. Ters Osmoz

Osmoz, bir çözücünün bir çözeltiden daha yoğun bir çözeltiye yarı geçirgen bir membrandan kendiliğinden geçişi şeklinde tanımlanır. Proses yarı geçirgen membran materyallerini ve basıncı kullanarak, seçilen iyonların geçişini yavaşlatır veya durdurur. Ters osmozda, atıksuya basınç uygulanır ve temiz suyun membrandan geçmesi sağlanır. Ters osmoz atıksuyu iki bileşime ayırır: Membrandan geçen kısım – ki yeniden kullanma, geri dönüştürme veya deşarj etmeye uygundur- ve kalan derişik çözelti [28].

Ters osmoz yöntemiyle metal uzaklaştırma; yüksek kurulum maliyetleri, bakımının zorluğu ve yüksek enerji gereksinimi nedenleriyle limitli bir kullanıma

sahipken; atık sudan boyarmadde uzaklaştırılmasında membran sistemlerinin, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır [28, 30].

Ağır metal gideriminde ters osmoz, çeşitlilik gösteren giriş şartlarına uyum sağlayamayan hassas bir prosestir. Örneğin kalsiyum, manganez, demir gibi iyonların bulunması membranları tıkayabilir. Sonuç itibarıyla, genellikle önarıtım gerekmektedir. Verim oranının ve membran ömrünün uzun olması için ters osmos yöntemi kullanılmadan önce atıksudaki pH, sıcaklık ve askıda katı oranı istenen seviyeye getirilmelidir [28].

### 3.4. Yükseltgeme

Gerek ağır metaller, gerekse boyarmaddelerin gideriminde kullanılan ve serbest radikallerin oluşumuna dayanan yükseltgeme yöntemleri, kirliliğe neden olan molekülleri tamamen mineralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincir bileşikler haline getirmek için kullanılan yöntemlerdir.  $H_2O_2$  ve Fenton ayırıcı ile yükseltgeme, ozon ile yükseltgeme, fotokatalitik yükseltgeme, NaOCI ile yükseltgeme ve elektrokimyasal yöntemler başlıca yükseltgeme yöntemleri olmaktadır [1].

Elektro-kimyasal prosesler; bir atık suda kimyasal yükseltgeme-indirgeme reaksiyonlarının başlatılması amacıyla iki elektrot arasında uygulanan direk elektrik akımını kullanır. Tarihi seyri içinde elektro-kimyasal prosesler ham metallerin saflaştırılması veya sıvı solüsyonlardan değerli metallerin kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Artı yüklü metal iyonları eksi yüklü elektrot (katot) tarafından çekilerek burada indirgenmesini sağlarlar. İndirgenen metaller katot yüzeyinde metalik bir tabaka oluşturur. Eksi yüklü iyonlar artı yüklü elektrot (anot) tarafından çekilerek yükseltgenirler.

Elektro-kimyasal prosesler çözünmüş metaller için kullanılabilir. Çözünmüş metaller ya katot üzerinde bir tabaka oluşturur ya da çözelti içinde çöker. Çökelen kısım arıtılması veya bertaraf edilmesi gereken inorganik bir çamur oluşturur. Elektrot üzerinde oluşan tabakanın uzaklaştırılmasında kullanılan asit çözeltisi ise uygun bir arıtım ve bertaraf gerektirir [31].

### 3.5. Biyolojik Arıtım

Ağır metallerin gideriminde biyolojik arıtım sistemleri proses atıksularından ağır metal ve askıda katıların, bakterilerin ortama ilavesiyle biyosorpsiyonun sağlanmasına dayanır. Çöktürme, yükseltgeme/indirgeme, filtrasyon ve biyoakümüülasyon gibi mekanizmalar, çeşitli tiplerde biyolojik arıtma tiplerine dahil edilebilir.

Biyolojik arıtım prosesleri, kimyasal arıtım metodlarına göre maliyetinin düşük olması, düşük slaç üretimi, esnek dizayn karakteristikleri, alıcı ortama uyumu ve arıtım performansı gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, deşarj limitlerini sağlamak için ilave arıtmalara ve biyolojik prosesler sıcaklık ve diğer mevsimsel salınımlara duyarlı olduklarından önarıtıma ihtiyaç duyulabilir [28].

Boyarmadde gideriminde başvuru olan biyolojik yöntemler ise biyolojik bozunma, biyobirikim ve biyosorpsiyondur.

Biyolojik bozunmada akkaz, mangan peroksidaz, lignin enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül fungusların aerobik ortamda tekstil boyarmaddelerini biyolojik bozunmaya uğratmaları sağlanmaktadır. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin ise anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır.

Biyobirikim tekstil endüstrisi atıksularında yer alan ve klasik yöntemlerle arıtılamayan boyarmaddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle arıtım, yaygın besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atıksularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi arttırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar.

Biyosorpsiyon ise, tekstil boyarmaddelerinin gideriminde kullanılan yeni bir yöntemdir. Fermantasyon proseslerinden çıkan atık biyokütle, biyolojik arıtım proseslerinde fazlası atılan aktif çamur gibi biyolojik malzemeler hızlı, verimli, ekonomik ve güvenli olarak hemen hemen her çeşit boyarmadde içeren atıksuların arıtımında başarıyla kullanılmaktadır [1].

#### 4. ADSORPSİYON KAVRAMI

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemidir. Granüler ya da toz haldeki aktif karbonlar, tekstil endüstrisi atıksularının gideriminde en çok kullanılan adsorbanlardır ve bu adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucu yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve jenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbanların kullanılabilirliği artırılmaktadır [1].

Karbon adsorpsiyonunda atıksu, aktif karbon içeren kanallar boyunca pompalanır. Metaller karbon üzerinde adsorplanır [28]. Adsorpsiyon yönteminde kirleticiler yok edilmez. Sadece atıksudan ayrılarak karbon üzerine taşınır. Kullanımdan sonra, kullanılan karbon ya yeniden reaktif hale getirilir, ya yenisiyle değiştirilir, ya da bertaraf edilir [31].

##### 4.1. Temel Kavramlar

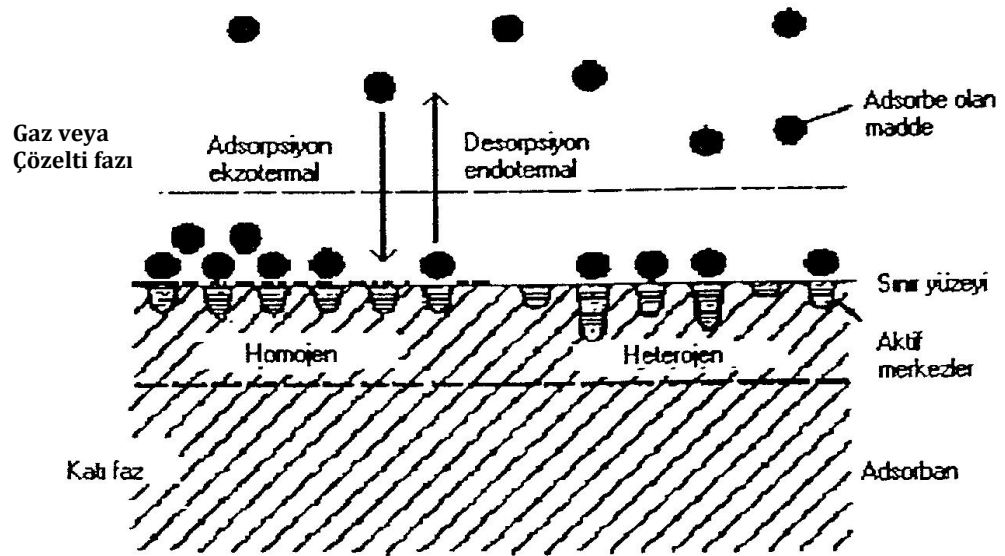
Adsorpsiyon gaz veya sıvılardaki çözünabilir maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Adsorpsiyon olayı katı yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda meydana gelir [32]. Adsorpsiyon işleminde deriştirilen madde ‘adsorbat’, adsorplayıcı katı ise ‘adsorban’ olarak adlandırılır [33]. Adsorpsiyonda adsorplanan madde (adsorbat) katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine nüfuz ediyorsa olay ‘absorpsiyon’dur. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç ‘sorpsiyon’ olarak adlandırılır [34].

Gözenekli bir katı madde ile temas ettirilen bir çözeltide, iyon veya moleküllerin adsorpsiyonu nedeniyle bir derişim azalması meydana gelir. Buna karşın, bu çözeltide iyon ya da moleküllerin derişiminin yeniden artması ise, adsorplanan maddelerin geri bırakıldığını veya diğer bir deyişle ‘desorpsiyon’ olayının meydana geldiğini gösterir. Çözünmüş iyon ya da moleküllerin ortamda

bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir [26]:

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin taşınması,
2. Dış yüzey hariç, iyon ya da moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu.

Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri Şekil 4.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri [26]

## 4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon mekanizması temelde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır [35].

**Fiziksel Adsorpsiyon:** Eğer adsorpsiyon, bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon denge konumunda cereyan eder. Adsorpsiyon ısısı düşük olup; adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır [26].

**Kimyasal Adsorpsiyon:** Yüzey moleküllerinin sahip oldukları değerlik kuvvetleri nedeniyle, yüzey üzerinde adsorplanan molekül tabakasıyla bir kimyasal

etkileşim oluşturmamasından kaynaklanır. Bu tip adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve adsorpsiyon bir bağ oluşumu seviyesindedir. Ayrıca adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, sadece aktif merkezlerde tutulan tek tabaka şeklinde kendini gösterir. Sıcaklığın fazlaca yükseltildiği durumlarda fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir [26].

Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır:

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır [35].
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur [35]. Zira adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlıdır ve doğal olarak adsorbanın yüzeyinde hareket edemez. Buna ‘lokalize adsorpsiyon’ denir. Fiziksel adsorpsiyonda hem lokalize adsorpsiyon, hem de lokalize olmayan adsorpsiyon gerçekleşebilir. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşmaları gerekir. Halbuki, böyle engeller eğer yeteri kadar büyükse aşılamaz. Elbette, lokalize fiziksel adsorpsiyon sıcaklık yükselmesiyle, moleküllerin kinetik enerjisindeki artış ve potansiyel engeli aşma kapasitesindeki artış ile lokalize olmayan duruma geçebilir [34].
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda,

adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorban noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar [35].

- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol'den büyüktür [35].
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir [35].
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir [35]. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etmeye eğilimlidir, fakat bu desorpsiyon ile engellenmiştir. Desorpsiyon, adsorpsiyon karşıtı bir süreçtir. Her adsorplanan derişimi için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumu vardır. Elbette, daha yüksek adsorplanan derişimi daha fazla miktarda adsorpsiyon demektir. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve açıktır ki; daha yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon daha küçüktür [34].
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır [35].
- Genellikle fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir. Desorpsiyon hızı da adsorpsiyon tipine karar verilmesinde yol gösterir [34].

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağılı olarak gerçekleşmektedir. Derişim farkına bağılı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir [35]:

- Film Difüzyonu: Adsorban (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorban yüzeyine difüzyonu.



- Por Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağılı olarak adsorban yüzeydeki gözeneklerin içersine doğru difüzyonu.

Difüzyon olayından başka, adhezyon olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışırlar. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak, film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon olayları ile üç şekilde gerçekleşir. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; por sayısı, toplam por alanı ve por çapları dağılımına bağılıdır [35].

### **4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyon olayını incelerken, adsorplanan türlerin cinsi ve adsorpsiyon dereceleri, kullanılan adsorbanların türü ve hazırlanması, kullanılan metodoloji ve etkin adsorpsiyon mekanizmasının tahmin edilmesi, adsorplanan iyon ya da moleküllerin tür ve miktarlarının kıyaslanması ve sonuçların yorumlanmasında çeşitli güçlükler ve belirsizliklerle karşılaşmaktadır. Adsorpsiyon olayından mümkün olan en yüksek faydanın elde edilmesi ve elde edilen sonuçlarla yorumların tekrar edilebilir olması için adsorpsiyona etki eden faktörlerin ve kullanılacak en uygun koşulların belirlenmesi gerekmektedir [26].

Aşağıda adsorpsiyon olayına etki eden faktörler sıralanmıştır.

#### **4.3.1. Adsorbanın Yüzey Alanı**

Toplam adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın toplam yüzey alanına bağılıdır [36]. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey akımı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbanın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbanın birim yüzey ağırlığı ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır [37].

#### **4.3.2. Adsorbanın Partikül Boyutu ve Dozu**

Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür [37].

Kullanılacak olan katı adsorban miktarı (dozu) ise işlem koşullarına göre deneysel olarak belirlenir. Kullanılan adsorbanın miktarı artırıldıkça metallerin tutunacağı yüzey alanının ve fonksiyonel grupların sayısının artması nedeniyle, adsorplanan metal miktarı da doğal olarak artacaktır [26]. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık derişiminde büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık derişimindeki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir [37].

#### **4.3.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekülünün Boyutu**

Moleküller adsorplanmak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda büyük bir rol oynar. Yapılan araştırmalar alifatik asitler, aldehitler veya alkoller gibi bileşiklerle yapılan adsorpsiyonda, molekül boyutunun artmasıyla, adsorpsiyonun arttığını göstermiştir. Bu kısmen, karbon ve bir molekül arasındaki çekim kuvvetlerinin büyüklüğünün, molekül boyutunun gözenek boyutunun büyüklüğüne yaklaştıkça artmasıyla açıklanabilir.

Bir çok atık su farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmelerini engelleme tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önler. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlar [27].

#### **4.3.4. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Çözünürlüğü**

Adsorpsiyonun olabilmesi için, bir molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbanın üzerine yapışabilmesi gerekmektedir [27].

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük; adsorpsiyonla arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağın kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür.

Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel kural; polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen bir çok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar [37]. Ancak çok kolay çözünen bileşikler de bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler [27].

#### **4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri**

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonudur [27]. Genel olarak bu iyonlar karbon üzerinde güçlü bir şekilde adsorplanır [33]. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir [27].

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden oldukça önemlidir. Metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH değerine bağımlılığı, kısmen metal iyonlarının sulu çözelti kimyasından, kısmen de adsorbanın çözelti içerisinde bulunduğu yapıdan kaynaklanır. Metal iyonlarının çökmesi ve hidrolizi sonucu çözünen türlerinin derişimi değışeğinden adsorpsiyon derecesi de değışir.

Çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorplanan iyon miktarı genel olarak artmakla birlikte, belirli bir değerden sonra azalmaktadır. Bunun nedeni, çözeltideki adsorplanan iyonların ve adsorban yüzey atom veya moleküllerinin, pH değışimiyle oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Bu durumda adsorplanan iyonlar kompleks iyonlara dönüşmekte ve adsorban yüzeyi yeni oluşan kompleks iyonlarla etkileşerek bu iyonları tercih etmeleri sonucunda adsorpsiyon azalmaktadır.

Yapılan tüm çalışmalarda, adsorbanın doğal adsorplama kapasitesinin çözeltinin pH değeri ile ilgili olduğu konusunda görüş birliğı vardır. Metal iyonlarıyla hidrojen iyonlarının yer değıştirebilmesi için  $pH > 3$  olması gerekmektedir. Cr (VI) istisna olmak üzere,  $pH = 3-3,5$  değerinin altında, çözeltiden metal iyonlarının uzaklaştırılması süreci durur. Cr (VI) için optimum pH değeri 1,5-3 iken, diğeri metal iyonları için optimum pH değerleri farklıdır. Genel bir tahminle, iki değerlikli iyonların katı adsorban üzerine adsorpsiyonu için pH değerinin 3-8 arasında olması beklenirken, deneysel optimum pH aralığı 3,5-6,5 arasında gözlenir [26].

#### **4.3.6. Karıştırma Hızı**

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağılı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir [37].

#### 4.3.7. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir [24].

#### 4.4. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Çeşitli adsorbanların sulu çözeltide adsorpsiyonu bir çok mekanizma ile gerçekleşebilir. Bu mekanizmalardan bazıları [36]:

1. İyon Değişimi: Adsorban tarafından adsorplanmış zıt yüklü iyonların benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde oluşur.
2. İyon Çiftleşmesi: Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbanın yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere çözeltide bulunan diğer iyonların adsorbe olmasıdır.
3. Hidrojen Bağı: Adsorban ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile adsorpsiyon.
4.  $\pi$  Bağı Elektronlarının Polarizasyonu ile Adsorpsiyon: Bu mekanizma ile adsorpsiyon, adsorbat elektronca zengin aromatik bir çekirdek içerdiği ve adsorban kuvvetlice pozitif merkezler ihtiva ettiğinde mümkündür.
5. Dispersiyon Kuvvetleri ile Adsorpsiyon: London-Van der Waals dispersiyon kuvvetleri adsorban ve adsorbat arasında etkili olduklarında ortaya çıkan bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma ile adsorpsiyon, genellikle adsorbatın molar kütlelerinin artması ile artar ve sadece bağımsız bir mekanizma olarak değil aynı zamanda diğer tüm mekanizma tiplerinde yardımcı bir mekanizma olması açısından önemlidir.

6. Hidrofobik Bağlanma: Bu mekanizma, adsorbat moleküllerinin sulu ortamdan kaçma eğilimlerinin olması ve bu durumun adsorbatın yapısında bulunan hidrofobik grupların agrega olmak suretiyle katı adsorban üzerine adsorplanmalarına yetecek kadar büyük olduğu zaman işlerlik kazanır.

#### 4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorban ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden bir çok model izoterm eşitliği ortaya konulmuştur [37].

Adsorpsiyon dengesi, klasik deneysel adsorpsiyon izotermi (Linear, Langmuir, Freundlich ve Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T)) kullanılarak veya yüzey kompleks oluşum modelleri (SCF) gibi mekanistik modeller uygulanarak belirlenebilir [26].

Adsorpsiyon izotermi çevre mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksularda kirleticilerin, adsorpsiyon davranışını tanımlamakta kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi; adsorbanın verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbanın adsorbe edeceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbanın ömrünü tahmin etmede kullanılır.

İzoterm çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı derişimlerdeki atıksuyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fiziko-kimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir.

Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı derişimle artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak zor olduğundan, küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir [37].

Adsorpsiyon izoterminin kullanılma nedenleri şöyle sıralanabilir [33]:

- Adsorbatın atıksuda bulunan kirleticileri nasıl etkili bir şekilde adsorplayacağı hakkında genel bilgi verir.
- Adsorbanın verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmadığını anlamak için çizilir.
- Adsorbanın adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını belirler.
- Adsorbanın ömrünü tahmin etmede kullanılır.
- Bir adsorbanın kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılır.

İzoterm, karbon adsorpsiyon sistemlerinin dizaynında çok önemli bir role sahiptir. Karbon adsorpsiyon modelleri, anlık kinetikleri kabul eden en basit modellerden, çeşitli kütle transfer basamakları ve çok bileşenli sistemlerdeki adsorpsiyon olaylarını dikkate alan modellere kadar çok geniş bir aralıkta değişmektedirler [36].

Adsorpsiyonda adsorplayıcı olarak zeolit, poroz alumina, silikajel veya silisalumina gibi polar (hidrofil) adsorbanlar ve karbon, polimer adsorbanlar ve silisalumina gibi non - polar (hidrofob) adsorbanlar kullanılır.

İzoterm, en yaygın olanları Langmuir, Freundlich ve Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T) eşitlikleridir [36].

#### **4.5.1. Langmuir İzotermi**

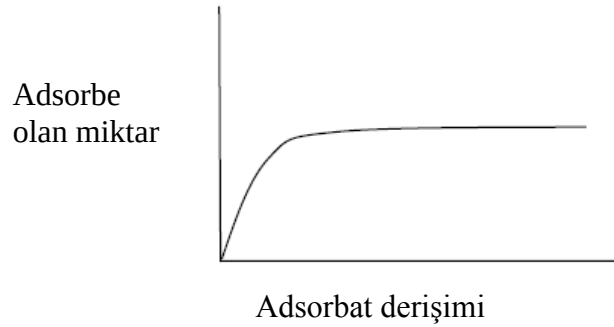
Bu izoterm Irving Langmuir (1918) tarafından çeşitli varsayımlar yapılarak geliştirilmiştir [26].

Langmuir adsorpsiyon izotermi başlıca şu kabuller üzerinde kurulmuştur [38]:

1. Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanırlar. Yani adsorpsiyon monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.
3. Yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır.
4. Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur.

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı ile sabit kalmaktadır (Şekil 4.2.). Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat derişimi ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [35].



**Şekil 4.2.** Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı [35]

Langmuir biyosorpsiyon modeli tek tabakalı adsorpsiyonu tarif eder. Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve biyokütle üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmediğini kabul eder. Biyokütleyi tek tabaka olarak düşünüp bunun doygunluğa ermesiyle maksimum biyosorpsiyonun olacağını kabul eder [39].

Langmuir izotermi şu şekilde verilebilir [40].

$$q_e = \frac{x}{M} = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$



Burada;

- $q_e$ : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
- $x$ : Adsorplanan madde miktarı (mg)
- $M$ : Karbon miktarı (g)
- $C_e$ : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/l)
- $K_L$  ve  $q_m$ : Langmuir adsorpsiyon sabitleri

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa  $1/(x/M)$  değerine karşı  $1/c$  değerleri noktalandığında bir doğru elde edilir. Buradan da sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenin kesim noktası elde edilir [35].

Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliği lineer hale getirilecek olursa oluşacak eşitlik;

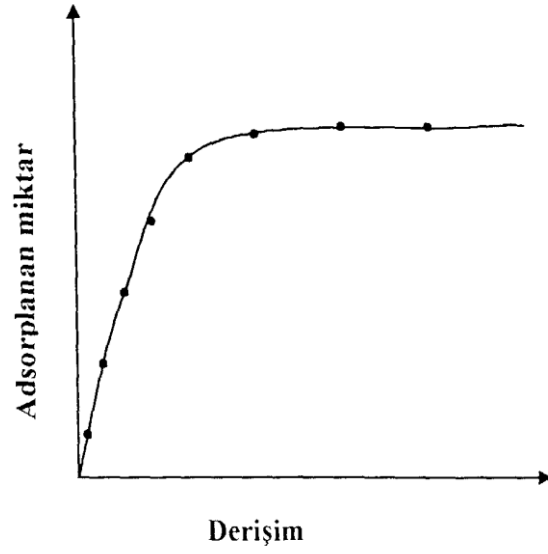
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.2)$$

olacaktır. Oluşturulacak  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafiklerinden  $K_L$  ve  $q_m$  sabitleri hesaplanabilir.

#### 4.5.2. Freundlich İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon verileri çoğunlukla Freundlich adsorpsiyon izotermine uyar. Başlangıçta adsorban tarafından adsorplanan iyon ya da molekül miktarı hızla artarken, adsorban yüzeyinin kaplanması nedeniyle artışta bir yavaşlama gözlenecek ve çözeltideki iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu Şekil 4.3'te verildiği gibi olacaktır [26].

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir [35].



**Şekil 4.3.** Çözünen maddenin katı yüzeyinde adsorpsiyonu [26]

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir [40].

$$q_e = \frac{x}{M} = K_F C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

- $q_e$ : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
- $x$ : Adsorplanan madde miktarı (mg)
- $M$ : Karbon miktarı (g)
- $K_F$ : Freundlich izotermi sabiti
- $C_e$ : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/l)
- $n$ : Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa, denklem;

$$\log q_e = \log (x/M) = \log K + (1/n) \log C_e \quad (4.4)$$

şekline girer [40].

Böylece,  $\log (x/M)$ ' e karşı  $\log C$  noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa bir doğru elde edilir. Buradan da sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenin kesim noktası elde edilir. Eksenler logaritmik ölçektir [35].

#### 4.5.3.B.E.T. ( Branuer-Emmet-Teller ) İzotermi

Branuer, Emet, Teller 1938 yılında adsorbanın yüzeyinde tek tabakadan daha kalın adsorbe olabileceği kabulüne dayalı olan bir adsorpsiyon izotermi türetmişlerdir. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorban yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır [35].

Bu adsorpsiyon izotermi genellikle çok tabakalı olan fiziksel adsorpsiyona uygulanmaktadır [38].

Bet izotermi;

$$\frac{x}{m} = \frac{ACx_m}{(C_s-C)[1+(A-1)C/C_s]} \quad (4.5)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Burada;

- $x$  = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
- $m$  = Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)
- $A$  = Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit.
- $C$  = Denge halindeki çözeltide adsorban derişimi (mg/1 veya mol/L)
- $x_m$  = Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)
- $C_s$  = Çözeltideki adsorbanın doygunluk derişimi (mg/l veya mol/L)

$$\frac{C}{[(C_s-C)x/m]} = \left[ \frac{1}{A(x_m)} \right] - \left[ \frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (4.6)$$

elde edilir.

Buradan hareketle  $C/C_s$  değerlerine karşılık  $C/[(C_s-C)x/m]$  değerleri noktalandığında eğimi  $(A-1)/Ax_m$  olan ve kesim noktası  $1/A(x_m)$  olan bir doğru elde edilir.

Langmuir, Freundlich ve BET izotermalarının tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır. Genelde, Langmuir ve BET denklemleri karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemindeki kadar iyi uygulanamazlar. Böylece Freundlich denkleminin Çevre Mühendisliğindeki uygulamaları daha geniş yer bulmaktadır. Uygulamada ise hangi izotermin uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir [35].

#### **4.6. Adsorban Maddeler**

Su arıtımında kullanılan adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alumina, silikajel, fuller toprağı, bazik makroporoz iyon değiştirici reçineler, aktif silikajel ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Bunların yanında ağaç kabuğu, mısır koçanı, ayçiçek kabukları, mangal kömürü, aktifleştirilmiş kil gibi daha ucuz materyallerin de adsorpsiyon yetenekleri incelenmiştir. Bu materyaller ağır metaller, boyalar, pestisitler, fosfat, virüs ve sülfatları da tutabilmektedir ve bununla birlikte kullanıldıktan sonra ucuz olduklarından rejenerasyon sorunu olmaksızın yakılarak bertaraf edilebilmektedir.

Pahalı olmasına rağmen endüstriyel kirliliğin kontrolünde aktif karbon oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Çünkü yüksek maliyetine karşın adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine göre oldukça yüksektir [33].

Günümüzde adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan aktif karbonun daha ekonomik eldesine çalışılmakta; bu çalışmalar da bizi düşük maliyetli adsorban arayışına götürmektedir.

##### **4.6.1. Düşük Maliyetli Adsorbanlar**

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atıklar ucuz (low-cost) adsorban olarak görülebilir. Bunlar ucuz maliyete sahip bol miktarda bulunan genellikle verimli ve etkili bir şekilde değerlendirilmeyen atıklardır. Maliyet,

adsorban maddelerin tercihi için önemli bir parametredir. Bununla beraber, genellikle farklı endüstri kollarından ortaya çıkan atık maddeler, yan ürünler ve ayrıca doğada bol miktarlarda bulunan maddeler düşük maliyetli adsorbanlar olarak kabul edilebilir. Sorpsiyon kapasitesindeki gelişmeler bu gelişmelerden kaynaklanan ek işletme maliyetlerini karşılayabilir [37].

Ağır metal ve boyarmadde gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbanlar aşağıda sıralanmıştır.

### **Tarımsal Kökenli Maddeler**

Tarımsal yan ürünler iki şekilde adsorbant olarak hizmet vermektedir: İlki tarımsal atıkların herhangi bir işleme maruz bırakılmadan kullanımı, ikincisi ise karbonizasyon/aktivasyon işlemlerinden geçirildikten sonra kullanımı [15].

Ağaç kabukları, pirinç kabuğu atıkları, fındık ve ceviz kabuğu atıkları, tanin ve lignince zengin materyallerin adsorban olarak kullanılmaları üzerinde yapılan çalışmalar tarımsal kökenli maddelerle yapılan çalışmalara örnek olarak gösterilebilir.

Bu konuda değişik çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alındığı gözlenmiştir. Örneğin; palmye ağaçlarından yağ elde edilmesi neticesinde ortaya çıkan odun atıkları değerlendirilerek bunların adsorban olarak kullanımı incelenmiş ve 65 °C’de 49,9 mg/g kurşun giderimi elde edilmiş [9], kaysı çekirdeği aktive edilerek yapılan boyarmadde giderimi çalışmasında 40 °C’de % 79,28 ve 90,5 mg/g metilen mavisi giderimi sağlanmış [41], palmye yağı fiberleri ile hazırlanan aktif karbonla yapılan boyarmadde giderim çalışmalarında ise metilen mavisi için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 30 °C’de 277,78 mg/g olduğu bulunmuş [42], muz ağacı gövdesi adsorban olarak kullanılmış ve % 99’lara varan Pb (II) giderimi sağlanmış [6], pirinç kepeğinin adsorban olarak kullanılması incelenerek belli oranlarda ağır metal giderimi sağlanmış [13], çeşitli ağaçlara ait talaşlar adsorban olarak kullanılmış ve yüksek oranlarda giderim verimi elde edilmiştir [25].

### **Killer**

Kayaçların kimyasal ve mekanik değişimi ile oluşan killer mezo gözenekli (20 – 500 Å arası çapa sahip) yapıdaki hidratlaşmış alüminyum silikatlarıdır.

İnorganik ve organik molekül ya da iyonları adsorplama ve değiştirme güçleri yanında katalitik etkinlikleri de yüksek olan killeri 100'ü aşkın alanda endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Kaolinit, montmorillonit, illit, vermukilit, halloysit, klorit, attapulgit ve sepiolit gibi kil minerallerinin bir veya birkaçı ile magnezit, dolomit, kalsit, kuvars, pirit ve korandum gibi kil dışı minerallerin bir veya birkaçının karışımı olan killeri ender olarak saf halde bulunurlar.

Kaolinit, montmorillonit, illit ve klorit gibi çoğu kil mineralleri tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum silikatlar olduğu halde, attapulgit ve sepiolit gibi kil mineralleri lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlardır.

Ana kil mineralleri montmorillonit ya da smektit grubunun bir başka elemanı olan killere özel olarak “bentonit” adı verilmiştir. Petrol sondajlarında, baraj inşaatlarında, döküm kalıbı hazırlanmasında ve demir filizlerinin paletlenmesinde bazı bentonitler doğrudan kullanılmaktadır. Asit, baz ve tuzlarla işlenerek bentonitlerin kullanım alanları yaygınlaştırılmaktadır. Asit ile aktiflenen şişmeyen bentonitler yemeklik yağ ve makine yağlarının ağartılması yanında, sabun, ilaç, kozmetik, boya ve katalizör üretiminde kullanılmaktadır.

Herhangi bir kil mineralinin belirli bir amaç için kullanılabilirliği o mineralin mineralojik yapısı ve diğer bazı karakteristik özellikleri ile yakından ilgilidir. Bu nedenle killerin mineralojik bileşimi, gözenek yapısı, özgül yüzey alanı, iyon değiştirme kapasitesi ve kimyasal bileşimlerinin bilinmesi gereklidir [34].

Kaolinit ve zeolit in adsorban olarak kullanılmasının incelendiği çalışmalarda da ümit verici sonuçlar elde edilmiştir [43,44].

### **Uçucu Küller**

Linyit ve taş kömürünün yanmasından ortaya çıkan uçucu küllerin yapısındaki minerallerden dolayı adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir. Atık su arıtımı için bir adsorban olarak özellikle dikkate alınması gerekir. Uçucu küllerin yaklaşık % 40-50'si  $\text{SiO}_2$ , %20-35'i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve % 5-12'si  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ten oluşmaktadır. Aynı zamanda uçucu külün % 12-30'luk bir kısmını karbon ve diğer inorganik mineraller içermektedir [37].

Yapılan bazı çalışmaları; uçucu küllerin ağır metal gideriminde aktif karbon kadar verimli olmadığını ortaya koymaktadır [2]. Ayrıca uçucu küllerin, ağır

metallerin yanı sıra birçok radyoaktif element içerdiği düşünüldüğünde adsorban olarak kullanımında dikkatli olunması gerektiği sonucu ortaya çıkmaktadır [37].

Bununla birlikte diğer bir araştırmada; uçucu kül – kireç taşı karışımının çok etkili ve aktif karbona oranla 40-60 kat daha ucuz bir adsorban olduğu belirtilmiştir. Özellikle bu adsorban karışımının tekstil atıksularından boya giderimi için çok iyi sonuçlar vermesinden dolayı uygulama alanı bulduğu ifade edilmiştir [24].

### **Kitosan ve Deniz Ürünleri Atıkları**

Adsorbe edebilme özelliği gösteren diğer bir madde kitin'dir. Kitin konserve endüstrisinin bir üretim atığıdır. Onsoyan ve Skaugrud tarafından kabuklu su hayvanlarının avlanmasından yıllık 40,000 ton'dan daha fazla kitin elde edildiği belirtilmiştir [37].

Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda distilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşmektedir [1]. Kitosan biyolojik olarak çözünebilen ve toksik olmayan bir biyopolimer olup amino grubu mevcudiyeti dolayısıyla verimli bir adsorbandır [45]. Adsorbe etme kapasitesini artırmak için biyopolimerin yüzey alanı ve porozitesi artırılabilir [46]. Mevcut çalışmalar kitosanın verimli bir adsorban olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

### **Deniz Yosunu ve Alginate**

Yosun, metal adsorplayan biyokütlenin önemli bir kaynağıdır. Ancak yüksek adsorplama kapasitelerine rağmen, şişme ve parçalanmaya meyilli olduğundan adsorpsiyon kolonlarında etkili kullanımları engellenebilmektedir. Bu nedenle alglerin mekaniksel özellikleri ve stabilitesi birleştirme gibi işlemlerle artırılmalıdır [37].

## **4.7. Aktif Karbon**

Aktif karbon en eski ve en yaygın olan adsorbanlardan biridir [48]. İlk kullanımı M.Ö. 16.y.y.'a kadar uzanan aktif karbonda bugün ileri arıtmada yararlanılmaktadır. 1. Dünya Savaşı'nda, gaz maskelerinde adsorplayıcı madde

olarak kullanılması ile tanınmıştır [33]. Sıvı çözeltilerde ise XIX. yüzyılın başlangıcında şeker çözeltilerinin rengini açmak amacıyla kullanılmıştır [47].

Aktif karbonun kullanımında ticari bir yükselme eğilimi vardır. Bu belki turba, linyit, ağaç, Hindistan cevizi kabuğu ve diğer karbon içeren maddeler gibi doğal kaynak sahasında veya kömürden yapılmış olan aktif karbonun kullanımı ve üretime yönelen yaygın ilgi ile meydana gelmiş olabilir [48].

Aktif karbon, çok gelişmiş iç yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip ve bundan dolayı da gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi yüksek bir grup maddeyi tanımlamaktadır. Bu nedenle aktif karbon, endüstride su arıtmadan gaz adsorpsiyonuna kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir [49].

Adsorpsiyonda, bir atık su arıtım prosesinde adsorban seçimi çok önemlidir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorban seçilirken büyük bir yüzey alanına, basınca dayanıklılık, yeniden kullanılabilir olması (rejenere edilebilmesi), ekonomik olması ve üretim için kullanılan hammaddelerin miktarı göz önüne alınmalıdır. Aktif karbon çekirdekler (fındık, ceviz gibi), kömür, petrol ve bitki gibi diğer materyallerden granül ve toz şeklinde üretilebilir. Yüzey alanı arttırıldığında, taneciklerin çapı küçüldüğünde yani toz şeklinde kullanılması halinde geri kazanılması zordur. Toz formdaki aktif karbon geri kazanılmaz. Bundan dolayı endüstriyel uygulamalarda özellikle adsorpsiyon yataklarında granül şekilde kullanımı daha uygundur. Sonuçta geri kazanımı da mümkündür [48].

#### **4.7.1. Aktif Karbonun Kullanıldığı Alanlar**

Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbonun ticari uygulaması ilk olarak 1794 yılında şeker rafinasyonunda odun kömürü filtrelerinin kullanılmasıyla başlamıştır.

16.y.y.'da birçok aktif karbon üretim prosesi için patentler alınmıştır ve bunların çoğu günümüzde endüstriyel aktif karbon üretim proseslerinin temelleridir [47].

Aktif karbon, endüstride çok yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan biridir. Kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanım, metal madeni uygulamaları ve atık gibi bir çok alanda düşünülebilir. İçme suyu



standartlarında EC standardı sulardaki kirlilik sınırlarına kesin şartlar koyar. Bir çok su otoritesi, aktif karbonu kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak kullanır. Toz aktif karbon ve granül karbon tat, koku ve rengi düzenlemek için kullanılır [37].

Aktif karbon; koku, tat, renk giderimi yanı sıra çözünmemiş organik ve organik olmayan kirliliklerin de giderilmesinde kullanılan ana maddedir. Amonyak ve hidrojen sülfür giderilmesinde, klor giderilmesinde, atık suların arıtımında, bitkisel ve hayvansal yağların arıtılmasında, organik olmayan süt, tuz ve bazlarda, elektroliz havuzlarında, maddelerin ayrıştırılmasında, uygulanan arıtım proseslerinin vazgeçilmez bir elemanıdır. Aktif karbon mineralinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan hammaddeler; hindistancevizi kabuğu, kömür, odun ve petrol artıklarıdır. Aktifleştirme işleminde kullanılan hammaddelerin çoğu, işlenmemiş halde 10 – 15 m<sup>2</sup>/g iç yüzey alanına sahiptirler. Hammadde yüksek sıcaklıkta buharla aktif hale getirilerek, absorpsiyon iç yüzey alanı artırılır [33].

Aktif karbon sularda bulunan organik kökenli maddelerin pek çoğunu büyük verimlerde giderebilmektedir. Bu nedenle diğer arıtma sistemlerine üstünlük sağlamaktadır. Özellikle günümüzde kullanımı yaygınlaşan pestisitler, herbisitler gibi zehirli maddelerin nehir, deniz ve göllere karışarak oluşturduğu kirliliğin önlenmesi için aktif karbon gelecekte daha da önem kazanacak bir malzemedir. Aktif karbon sadece organik maddelerin uzaklaştırılmasında değil, birçok inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Aktif karbon 37 °C’de pratik olarak herhangi bir organik solventi adsorplamakta ve 120 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığı zaman adsorpladığı maddeyi bırakmaktadır [33].

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon; içme suyu uygulamalarında yer altı suyu iyileştirmelerinde endüstriyel ve evsel atık suların arıtılması işlemlerinde renk gideriminde ve çeşitli kimyasal proseslerde kullanılmaktadır [49].

#### **4.7.2. Aktif Karbonun Yapısı ve Özellikleri**

Aktif karbonun fiziksel yapısı sonsuz sayıda altıgen tabakalardan meydana gelmiştir. Bu tabakalar içinde karbon atomlarının üç elektronu kovalent bağ yapmakta, dördüncü elektronlar ise çeşitli valanslar ve bağlar arasında oynamaktadır. Tabakalar arasında ise zayıf Van der Waals kuvvetleri vardır.

Hammaddelerin karbonizasyonu sırasında aktif karbon atomlarının altıgen tabakalarını içeren mikro kristaller gibi küçük aromatik çekirdekler meydana gelir. Her ne kadar mikro kristallerin yapısı grafitin bir benzeri ise de bir çok şekilde farklılıklar gösterirler. Düz yüzeylerin sonunda halka yapısında mikro kristalleşme oluşması nedeniyle genellikle farklılaşmış heterosiklik yapılar gözlenir. Heterosikliklik iki şeye etki etme eğilimindedir [33]:

1. Komşu düz yüzeylerin birbirinden ayrılma mesafesine
2. Sorptiv özelliğine (Adsorpsiyon ve işlemleri için kullanılan genel ad)

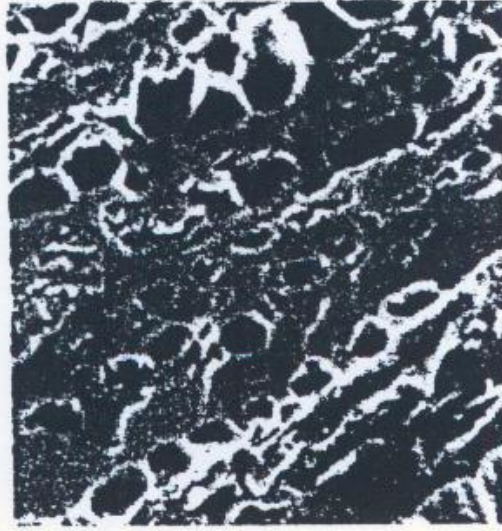
Aktif karbon, karbon esaslı hammaddelerden üretilen  $400 - 1600 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına ve  $30 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 'dan daha fazla boşluk hacmine sahip çok gözenekli bir malzemedir [47].

Elektron mikroskobunda tespit edilmiş aktif karbon yüzeyinin yapısı Şekil 4.4'te görülmektedir.

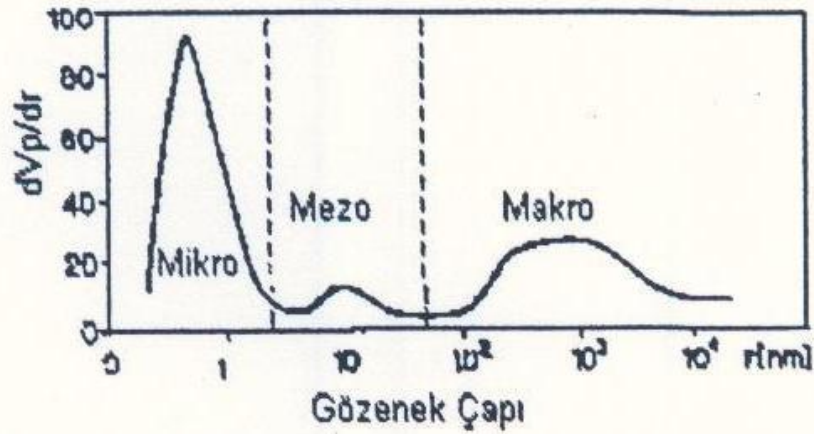
Aktif karbonun yapısında bulunan boşluklar, makro, mezo ve mikro gözenekler olarak üç gruba ayrılır.

Konvansiyonel bir aktif karbondaki gözenek dağılımı Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi yükseklikleri birbirinden farklı üç maksimum nokta mevcuttur. Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi büyük ölçüde piroliz ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 4.4. Aktif karbonun yüzey yapısı [47]



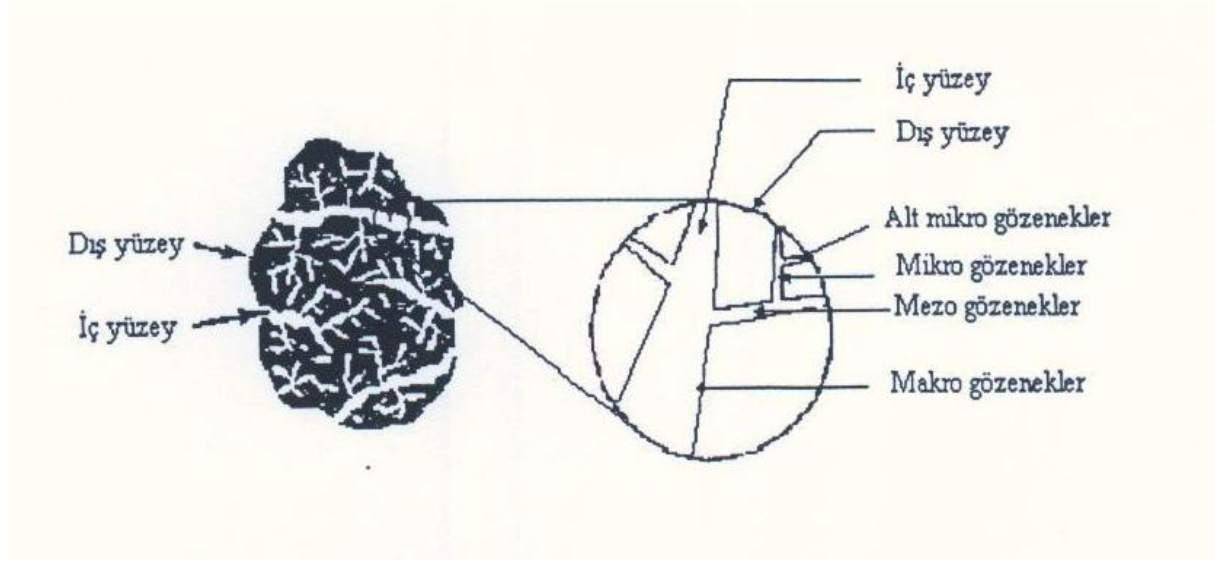
Şekil 4.5. Aktif karbonda bulunan gözeneklerin dağılımı [47]

Mikro gözenekler, çapları genel olarak 18 – 20 Å ve daha küçük olan gözeneklerdir. Mikro gözenekler karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık % 95'ini oluşturur. Mikro gözenekler adsorpsiyon işlemlerinde büyük öneme sahiptirler. Kapiler kondenzasyonun meydana geldiği gözenekler mezo gözenek gruplarını oluştururlar. Bu gözeneklerin çapları 20 – 500 Å arasında değişmekte ve toplam yüzey alanının ancak % 5'ini oluşturmaktadırlar. Çapları 500 Å'dan daha büyük olan gözenekler kapiler kondenzasyonla doldurulamayacak kadar büyük olup makro gözenek olarak isimlendirilmiştir. Makro gözenekler büyük boşluklara sahip olduğundan dolayı difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak maddenin, karbonun

mezo ve mikro gözeneklerine ulaşmasını sağlar. Bununla beraber, granüle aktif karbonların mukavemetini azaltır.

Şekil 4.6'da aktif karbonun yapısında bulunan gözenekler şematik olarak gösterilmektedir.

Bazı kaynaklarda boşluk yarıçapı 4 Å'dan daha küçük gözenekler alt mikro gözenek olarak adlandırılmaktadır [47].



Şekil 4.6. Aktif karbonun gözenek yapısı [47]

#### 4.7.3. Aktif Karbonun Hazırlanması

Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan hammaddeler odun, Hindistan cevizi kabuğu gibi botanik orijinli maddeler (biyokütle) ve kömürleşmiş veya bozunabilen (yer kömürü, linyit, kömürün bütün türleri) fosil esaslı maddelerdir [49]. Ekonomik nedenler ve üretim prosesleri göz önüne alındığında genellikle bitkisel esaslı odundan, tarımsal atıklardan, mineral orijinli olarak ise linyitten, sert ve yumuşak kömürden üretilmektedir [47].

Çizelge 4.1.'de aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler görülmektedir.

Yapısında karbon bulunduran maddelerden aktif karbon elde etmek için karbon içermeyen kısımların uzaklaştırılması gerekir. Piroliz esnasında karbon içeren kısmı da bir miktar yanar, böylece karbon içeriği ve porözitesi yüksek bir

karbonizasyon ürünü elde edilir. Aktif karbon üretiminde sadece karbonizasyon işlemi yeterli olmadığı için üretim bir aktifleştirme işlemi ile tamamlanır. Aktifleştirme işlemi iki metotla yapılabilir:

1. Kimyasal aktifleştirme
2. Gaz veya su buharı ile aktifleştirme.

**Çizelge 4.1.** Aktif karbon üretimi için kullanılan bazı hammaddeler [47]

|                        |                   |                       |
|------------------------|-------------------|-----------------------|
| Üzüm ve pancar posası  | Meyve çekirdeği   | Şehirsel katı atıklar |
| Küspe                  | Kakao kabuğu      | Lastik atıkları       |
| Kan                    | Odun parçaları    | Ay çekirdeği kabuğu   |
| Kemik                  | Yapraklar         | Pirinç kabuğu         |
| Karbon hidrat          | Tarımsal atıklar  | Deniz yosunu          |
| Kömür                  | Deri atıkları     | Baca tozları          |
| Hububat atıkları       | Melas             | Şist yağı             |
| Hindistan cevizi       | Fındık kabuğu     | Badem kabuğu          |
| Mısır koçanı           | Şeftali çekirdeği | Grafit                |
| Pamuk çekirdeği kabuğu | Kauçuk atıkları   | Petrol asidi çamuru   |

Uygulanacak metot istenilen aktif karbonun kalitesine, başlangıç maddesinin türüne ve kullanım amacına göre farklılık göstermektedir. Sıvı faz için kullanılan aktif karbon düşük yoğunlukta maddelerden yapılır (odun atıkları, bitki atıkları gibi). Gaz faz için kullanılan aktif karbonlar granüle ve pelet halinde yoğun maddelerden (fındık kabuğu, maden kömürü gibi) yapılır [47].

Aktifleştirme fiziksel bir değişikliktir; bu işlem ile nisbeten inert olan karbon yüzeylerinden hidrokarbonların giderilmesi fazla miktarda genişletilmiş ve elde edilen kömüre çok büyük bir adsorplama özelliği kazandırılmış olur.

Kimyasal maddelerle aktifleştirilme işleminde ham maddeye, çinko klorür veya fosfat asidi gibi aktifleştirici kimyasal çözeltiler emdirilir ve bu inert bir atmosferde 600 – 850 °C’de karbonize edilir; soğutulan katı kalıntı, su veya asitlerle ekstakte edilir, kurutulur ve böylece iç ve dış yüzey alanı arttırılmış olur. Kimyasal emdirme maddeleri kullanılarak uygulanan yöntemde de karbonizasyon esnasında karbon gözeneklerinde hidrokarbonların birikmesi, yığılması önlenmiş olur. Ham

madde olan odun talaşı veya turbo kömürü, çinko çözeltisi veya fosfat asidi ile karıştırılır, hamur haline getirilip bir süre beklerilir, sonra kurutulur ve 850 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda karbonize edilir; işlem tamamlandıktan sonra soğutulur ve kömürdeki çinko tuzları veya metafosfat asidi gibi emdirme maddeleri veya kalıntıların giderilmesi için su ile bir yıkama yapılır. Bu yöntemle elde edilen ürün bazen, daha önceki yöntemdeki gibi ayrıca su buharı ile daha fazla aktifleştirilir ve kömüre bazı ek özellikler kazandırılır. Kimyasal emdirme vasıtasıyla yapılan aktifleştirme, ham materyale doğrudan uygulanır. Halbuki, su buharıyla yapılan aktifleştirmede bir ön-karbonizasyon işlemi gerekmektedir. Her iki yöntemde de gaye kömürün iç ve dış yüzey alanını arttırmaktır.

Gazlarda yükseltgeme yoluyla aktifleştirme işleminde, antrasit, briket kömür, hindistan cevizi kabuğu v.b. gibi ham materyale önce uçucu konstituentlerin çoğunu giderecek yeterlilikte yüksek bir sıcaklıkta (500 – 900 °C) karbonize edilir. Bunda sonra karbonize edilmiş maddeden 800 – 1000 °C'de su buharı veya karbondioksit geçirilir. İşlem sonunda karbonize edilmiş maddenin gözeneklerinde ve yüzeylerinde adsorplanmış hidrokarbonların bütünü ve hatta karbonun da bir kısmı giderilerek uygun bir aktifleştirme derecesine varılarak (genellikle %30–70'lik bir ağırlık kaybına kadar) ayarlanır ve böylece kömürdeki yüzeylerin artması sağlanmış olur [38].

Aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan kimyasal aktivatörler  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $K_2S$ 'dir. Besin maddeleri doymuş bir çözeltideki bir katalizörle doyurulup kurutulduktan sonra karbonlaştırılır ve farklı iki sıcaklık kullanılarak sonra karbonlaştırılır ve farklı iki sıcaklık kullanılarak aktifleştirilir. Son aktivasyon uygulaması, müteakip kullanımlar için düzeltilebilen atık katalizörlerin ayrımını gerektirmektedir. Kimyasal aktivasyon 400–800 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışır ve odundan karbon yapımında kullanılır. Son ürünün gözenek ölçüsü baştaki doygunluğun derecesinin bir fonksiyonu olarak büyüdükçe dağılır. Aktif karbonları fiziksel ve kimyasal bir karşılaştırması aktivasyonun farklı mekanizmalarının farklı şekil ve ölçülerde tamamen anlaşılamamıştır [48].

## 5. LİTERATÜR TARAMASI

### 5.1. Aktif Karbon ile Yapılan Ağır Metal Giderim Çalışmaları

Koby ve ark. [50], kayısı çekirdeklerini 24 saat boyunca (1:1) sülfürik asitle muamele ederek aktifleştirmişler ve daha sonra aktifleşen bu materyali 200 °C'de karbonlaştırmışlardır ve nihai ürünü sulu çözeltilerden ağır metalleri gidermek için yapılan adsorpsiyon deneylerinde kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbon üzerinde pH'ın etkisini incelemek için pH=1-6 aralığında kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun çözelti pH'ına bağlı olduğu bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyonun Cr(VI) için pH=1-2 aralığında, Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(III) için pH=3-6 aralığında meydana geldiği görülmüştür. Bu metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri ise şöyledir: Cr(VI)> Cd(II)> Co(II)> Cr(III)> Ni(II)> Cu(II)> Pb(II).

Wilson ve ark. [51], bakır ( $\text{Cu}^{2+}$ ), kadmiyum ( $\text{Cd}^{2+}$ ), kurşun ( $\text{Pb}^{2+}$ ), nikel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ve çinko ( $\text{Zn}^{2+}$ ) gibi metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmak üzere yarfıstığı kabuklarını aktif karbonlara dönüştürmeyi amaçlamışlardır. Bunun için parçalanmış olan yarfıstığı kabukları azot gazıyla piroliz edilmiş ve sonra farklı aktivasyon sürelerinde buharla aktifleştirilmiştir. Piroliz ve aktivasyonun hemen ardından karbonlar hava oksidasyonuna maruz bırakılmış ve hazırlanan karbonlar hem adsorpsiyon verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada metal adsorpsiyonu için DARCO 12x20, NORIT C GRAN ve MINOTAUR gibi üç farklı ticari karbon kullanılmış ve sonuçlar yarfıstığından elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak yarfıstığı aktif karbonlarının NORIT C GRAN ve MINOTAUR ticari aktif karbonlarından daha yüksek ve DARCO 12x20 aktif karbonuna ise yakın bir adsorpsiyon verimine sahip olduğu görülmüştür.

Kadirvelu ve ark. [52] tarafından yapılan bir çalışmada; hindistan cevizi lifinden hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cu(II), Hg(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylerde kullanılan ağır metal içerikli atıksular nikel kaplama, bakır kaplama ve radyatör işleme endüstrilerinden sağlanmıştır. Çalışma sonucunda, adsorpsiyon yüzdesinin pH artışı ile arttığı ve adsorpsiyonun pH 10'da sabitlendiği belirtilmiştir. Elde edilen maksimum giderme verimlerinin ise,

Cu(II) için pH 5'te %73; Pb(II) için pH 4'te %100; Ni(II) için pH 3,5'ta %92; Hg(II) için pH 3,5'ta %100 ve Cd(II) için pH 4'te %100 olduğu ifade edilmiştir.

Rao ve ark. [53], sulu çözeltiden Cr (VI) ve Ni (II)'nin uzaklaştırılması için küspe ve uçucu kül kullanmışlardır. Adsorpsiyon yöntemini kullanmışlardır ve adsorban olarak kullandıkları ham küspeyi şeker değirmeninden atık olarak, uçucu külü ise yine aynı şekilde kazanlardan atık olarak temin etmişlerdir. Bu düşük maliyetli adsorbanlar krom ve nikelin sulu çözeltiden adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada; hidrojen iyonları derişimi, temas süresi, sorbent dozajı, adsorbat ve adsorbanın başlangıç derişimleri ve partikül boyutlarının krom ve nikelin adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Bhattacharya ve Venkobachar adsorpsiyon modelleri ile değerlendirilmiştir. Yaklaşık olarak krom ve nikel için uzaklaştıma yüzdeleri %56,2 ile %96,2 ve %83,6 ile %100 arasında bulunmuştur. Bu değerler optimum pH, temas süresi, sorbent dozajı, 100 mg/L adsorbat derişimi ve 0,075 ile 4,75 mm'lik adsorban partikül boyutunda elde edilmiştir.

Bir diğer çalışmada çam yongaları ve kozalaklarının 375 °C sıcaklıkta karbonizasyonu ile elde edilen karbonizasyon ürünü 675 °C'de  $ZnCl_2$  ve  $NH_4Cl$  ile aktifleştirelerek aktif karbon elde edilmiştir.  $ZnCl_2$  ile yapılan aktifleştirme sonucu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin daha geniş yüzey alanına sahip olduğu ifade edilmektedir [54].

Ferro-Garcia ve ark. [55] tarafından yapılan bir çalışmada; öğütülmüş zeytin ve şeftali çekirdeklerinin 850 °C'de 5 saat süre ile karbondioksit akımında karbonize edilmesi ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanları gaz fazında karbondioksit adsorpsiyonu ile tayin edilmiştir. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının 1316 m<sup>2</sup>/g, şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının ise 876 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur.

Bingöl ve ark. [56] tarafından yapılan bir çalışmada ise, fındık kabuklarından aktif karbon elde edilerek fosfat adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Fındık kabukları karbonizasyon işlemine tabi tutulmadan önce aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Aktifleştirici olarak  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NH_4Cl$  ve  $Al_2(SO_4)_3 + NH_4Cl$  (Karışık tuz) kullanılmıştır. Öğütülmüş fındık kabukları her bir tuz için farklı emdirme oranlarında karıştırıldıktan sonra 80 °C sıcaklıkta 60 dakika suyu buharlaşmaya kadar işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra aktifleştirilen materyal 103 °C sıcaklıkta



etüvde kurutulmuş ve daha sonra 700 °C sıcaklıkta karbonlaştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar fosfat adsorpsiyonunda kullanılmıştır.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tuzları ile yapılan deneylerde emdirme oranı arttıkça fosfat adsorplama kapasitesinin azaldığı bulunmuştur.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  tuzu ile 0,5 emdirme oranında en yüksek 11.04 mgP/g(adsorplayıcı) fosfat adsorpladığı tespit edilmiştir. Karışık tuz çözeltisinde ise emdirme oranı arttıkça adsorplama kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Emdirme oranı 2 olduğu durumda adsorplama kapasitesinin 13.49 mgP/g adsorplayıcı olarak belirlenmiştir.

## 5.2. Aktif Karbon ile Yapılan Boyarmadde Giderim Çalışmaları

Gürses ve ark. [57], bitkisel çay fabrikasından sağladıkları atık kuşburnu çekirdeklerini  $\text{ZnCl}_2$  ile kimyasal aktivasyon yaparak aktifleştirilmiş karbon üretmiştir. Bu çalışmada, üretilen aktifleştirilmiş karbonların BET yüzey alanları 270 ile 800  $\text{m}^2/\text{g}$  arasında değişmektedir. En yüksek yüzey alanına sahip olan aktifleştirilmiş karbon metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Bu aktifleştirilmiş karbonun 20 °C’de metilen mavisi için adsorpsiyon kapasitesi 47,2 mg/g olarak bulunmuştur.

Ahmad ve ark. [58], yaptıkları çalışmada direct blue 71’in gideriminde  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile aktive edilmiş palmye ağacı külü kullanmışlardır. 50 ve 600 ppm arasında farklı derişimlerde boya çözeltileri hazırlamışlardır. Boya çözeltilerinden 200 ml alınarak üzerlerine 150  $\mu\text{m}$  parçacık boyutuna sahip 0,3 g aktif karbon ilave etmişlerdir. 30-40-50 °C’lerde karıştırılan boya çözeltilerinin Adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir. Direct blue için 30,40 ve 50 °C’deki Adsorpsiyon kapasitelerinin 400,01, 416,66 ve 434,71 mg/g olduğu görülmüştür.

Tan ve ark. [42] yaptıkları çalışmada palmye yağı fiberleri ile hazırlanan aktif karbon kullanmışlardır. Metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi kesikli testlerle belirlenmiştir. Temas zamanı metilen mavisinin pH 6,5 çözeltilerine başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Her üç parametrenin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 30 °C’de 277,78 mg/g olduğu bulunmuştur. Sonuçlar palmye yağı fiberlerinden hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi sulu çözeltisinin gideriminde kullanılabilirliğini göstermiştir.

Grabowska [59] yaptığı çalışmada Kongo kırmızısı boyasının bitümlü kömür kullanılarak hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Aktif karbon farklı yüzey alanı, por hacim dağılımı ve yüzeye yükleme özelliklerine göre kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri pH'ı 7,8 - 8,3 olan boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. 10 ile 50 nm parçacık boyutu arasındaki mezoporların daha kısa zamanda dengeye geldiği bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Mezopor hacminin ve gözenekli yapının arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Attia ve ark. [60], yaptıkları çalışmada asit derişimleri % 30-70 arasında değiştirilerek şeftali çekirdeklerinden elde edilen çeşitli aktif karbonlar kullanmışlardır. 150-200 ppm derişimindeki metilen mavisini çözeltilerinin en iyi gideriminin %70'lik asit derişimi ile hazırlanan aktif karbon ile sağlandığı bulunmuştur.

Attia ve ark. [60] yaptıkları çalışmada adsorban olarak aktif karbon kullanmışlardır. Kullanılan boyalar asit kırmızısı 73 (AR), asit mavisini 74 (AB) ve asit sarısı 23'tür (AY). Farklı derişimlerdeki boya çözeltileri 0,1g karbon ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca sabit hızda karıştırılmıştır. Örnekler daha sonra filtre edilmiştir ve absorban değerleri okunmuştur. Adsorban olarak araştırmada 400 ve 600 °C'de 2 saat ısıtılma maruz kalmış aktif karbon kullanılmıştır. Termal işlem sonucunda mikrogözeneklerin porozite karakterlerinde artışa neden olurken yüzey kimyasal özelliklerinde ihmal edilebilecek değişikliklere yol açmıştır. 400 °C'de termal işlem gören aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi AB için 174 mg/g, 600 °C'de termal işlem gören aktif karbon için 190 mg/g olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon verilerinden Langmuir ve Dubinin-Radushkevich lineer eşitliklerine uyduğu gözlemlenmiştir.

Hameed ve ark. [61], yaptıkları çalışmada metilen mavisinin bambu ağacından elde edilen aktif karbona adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Derişimleri 100-500 arasında 200 ml boya çözeltisi kullanılmıştır. Boya çözeltilerine 150 µm parçacık boyutunda 0,2 g aktif karbon eklenmiştir ve adsorpsiyon dengeye ulaşana kadar 30 °C'de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneylerin sonucunda geniş bir derişim aralığında metilen mavisinin gideriminde bambudan elde edilen aktif karbonun etkili bir biçimde kullanılabileceği, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 454,2 mg/g

olduğu hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Önal [41] yaptığı çalışmada gümüş klorür ile aktive edilmiş kayısı çekirdeğini (WA112n5) kullanarak metilen mavisi, malahit yeşili, kristal viyole sulu çözeltileriyle kesikli sistemde belirli zaman ve sıcaklıkta çalışmıştır. Önal bu çalışmasında 50 ppm ve 400 ppm arasında hazırladığı boya çözeltileri için 30°C ve 40 °C’de ayrı ayrı deneyler yapmış, 250 ppm başlangıç derişimi için methylene blue ve malachit green boyalarının giderimi ile gr karbon için adsorplanan boya miktarlarına bakmıştır. Metilen mavisi için giderim 40 °C’de %79,28 ve 90,5 mg/g; 30 °C için %59 ve 79,30 mg/g olduğunu bulmuştur. Malahit yeşili için ise bu değerler 40 °C’ de %90 giderim ve 111,6 mg/g; 30 °C için %59 giderim ve 88,75 mg/g olduğunu tespit etmiştir. Aynı değerler kristal viyole için %80 giderim ve 63,53 mg/g değerine 40 °C’de ulaşmış ve 30 °C’de ise %60 giderim ve 52,86 mg/g değerleri bulmuştur. Tüm boyaların WA112n5 kullanılarak yapılan adsorpsiyonun sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir.

Kumar ve ark. [62], yaptıkları çalışmada bismark kahverengisi boyasına; farklı aktivasyon zamanı, aktivasyon sıcaklığı, parçacık boyutuna sahip aktif karbonların etkisini incelemişlerdir. En iyi adsorpsiyon yapan aktif karbonun 1 saatlik aktivasyon süresi 750 °C deki aktivasyon sıcaklığı ile üretildiği ve kullanılan partikül boyutunun ise 0,46 mm olduğu sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi 1250 mg/g olarak bulunmuştur.

Malik [63], maun ağacı talaşı ve pirinç kabuklarının aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonu asit boyaların adsorpsiyonunda kullanmıştır. Boya çözeltileri %70 saflıkta AY 36’dan hazırlanmıştır. Asit boyanın adsorpsiyonu için en uygun pH 3 olarak belirlenmiştir. 50 ml lik boya çözeltisi 30 °C’de ısıtıcılı karıştırıcıda 150 rpm’de karıştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda izoterm verilerini Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile tanımlamışlardır. Talaş karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin pirinç kabuğu karbonunun adsorpsiyon kapasitesinden daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Talaş için Adsorpsiyon kapasitesi 183,8 mg/g, pirinç kabuğu için 86,9 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonun karıştırma süresine ve adsorbanın yapılışına ve pH’a bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Optimum pH 3 olarak bulunmuştur.

Singh ve ark. [64], yaptıkları çalışmada adsorban olarak hindistancevizi fiberlerinin  $H_2SO_4$  aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon kullanmışlardır. Kesikli sorpsiyon çalışmasında, farklı sıcaklıklar, parçacık boyutları ve adsorbanın yapılışının giderim üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 30, 40, 50 °C’lerde giderim miktarlarına bakılmıştır. Sıcaklığı artışı ile birlikte giderim miktarının arttığı gözlemlenmiştir. pH’ın etkisini belirlemek için pH 2-10 aralığında çalışılmış ve en ideal pH’ ın 3 olduğu belirlenmiştir. Metil turuncu için adsorpsiyon kapasitesi  $2.88 \times 10^{-5}$  mol/g, metilen mavisi için ise  $5.24 \times 10^{-5}$  mol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich uyarlanmıştır. Bu sonuca göre adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğu gözlemlenmiştir.

Tsai ve ark. [65], yaptıkları çalışmada asidik boyanın tarımsal atık olan şeker kamışı kırıklarının  $ZnCl_2$  ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir yüzey alanı ve toplam por hacmi kullanılarak karbon ürününün ortalama por çapı hesaplanmıştır. Yüzey alanı ve por hacminin değerleri doyurma oranının artması ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Her deneyde 50 mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirli miktarda alınarak termostatik, karıştırıcılı banyoda 20 °C ve 40 °C’lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuştur ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik  $ZnCl_2$  ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20 °C’de 2.34 mg/g, 40 °C’de 3.16 mg/g olarak bulunmuştur. 100% lük  $ZnCl_2$  ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20 °C’de 4.86 mg/g, 40 °C’de 5.78 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Choy ve ark. [66], yaptıkları çalışmada AR 114, polar sarı ve polar mavi RAWL boyaalarının aktif karbon üzerinde sorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge izotermi her üç komponent için tek tek (AB, AR, AY) ve bir de ikili sistem (AB+AY) için ölçülmüştür. Bu izotermi bulunurken parçacık boyutu 500 -700 µm olan 0,05 g karbon, başlangıç derişimi 10 ile 250 ppm arasında değişen çözeltilerden 0,05 dm<sup>3</sup> boya çözeltilisine ilave edilmiştir. Sabit sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırıcı su banyosu kullanılarak 21 gün karıştırılmıştır. Dataların analizi tek komponent analizleri ve çoklu komponentlerin analizi olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Tek komponent analizlerinde, deneysel izoterm verilerinin analizi Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin ve Dubinin-Radushkevich

eşitlikleri her bir boya için kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin sonucunda her izotermin karakteristik parametreleri bulunmuş deneysel ve teorik veriler arasında düzeltme faktörleri hesaplanmıştır. Çoklu komponentlerin analizinde, bir ikili sistemin yapılmış analizi kullanılarak Langmuir eşitliğiyle genişletilmiştir.

## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

### 6.1. Adsorbanların Hazırlanması

Deneyisel çalışmaların ilk grubunu oluşturan sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  iyonu giderimi çalışmalarında kullanılan aktif karbonun üretimi için *Euphorbia rigida* bitkisi kullanılmıştır. Aktif karbon eldesinde biyokütle olarak kullanılan ve taksonomik ismi *Euphorbia rigida* olan bitkinin yaygın olarak kullanılan ismi sütlegendir. Tabiatta bol miktarda bulunmakta olup ticari olarak bir değeri bulunmamaktadır. Bitkinin doğadaki görünümü Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. *Euphorbia rigida* bitkisinin doğadaki görünümü

Sulu çözeltiden ağır metal giderimi deneylerinde adsorban olarak kullanılan aktif karbon, *Euphorbia rigida* bitkisinin kimyasal aktivasyonu işlemi ve akabinde karbonizasyon işlemine tabi tutulması yoluyla elde edilmiştir. Talaş halindeki bitki kütlece 1:1 oranında çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile karıştırılmış ve 24 saat bekletilmiştir. 24 saatlik aktivasyon süresinin ardından karışımdan sıvı kısım süzöldükten sonra katı kısım kül fırınına konulmuş ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'de 30 dakika boyunca bekletilmiştir (AK1).

Boyarmaddenin sulu çözeltiden uzaklaştırılması çalışmanın ikinci grubunu oluşturmaktadır. Sulu çözeltiden boyarmadde giderimi çalışmasında kullanılan aktif karbon için hammadde zeytin çekirdeği olarak seçilmiştir. Ülkemizde yıllık ortalama bir milyon tonun üzerinde zeytin üretimi gerçekleştirilmektedir. Zeytin çekirdekleri bir

salamura zeytin işletmesinden temin edilmiştir. Bu grup çalışmada adsorban olarak kullanılan aktif karbon, zeytin çekirdeğinin  $K_2CO_3$  kullanılarak kimyasal aktivasyonu ve akabinde karbonizasyonu ile elde edilmiştir. Öncesinde zeytin çekirdekleri saf su ile yıkanmış ve 105 °C’de kurutulmuştur. Sonrasında öğütülen çekirdekler kütlece 1:1 oranında potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) ile karıştırılmış ve 12 saat aktivasyona maruz bırakılmıştır. 12 saatlik aktivasyon süresinin ardından karışım kül fırınına konulmuş ve 850 °C’de 2 saat boyunca ortama azot gazı ilavesi de yapılarak bekletilmiştir (AK2).

Elde edilen her iki karbon da soğumaya bırakılarak sonrasında saf su ile yıkanmış ve etüvde 105 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan her iki aktif karbon öğütülerek ve elenerek tanecik boyutlarına göre sınıflanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatöre konulmuştur. Ağır metal giderimi için kullanılan karbon AK1, boyarmadde giderimi amacıyla kullanılan aktif karbon AK2 olarak isimlendirilmiştir.

## **6.2. Çözeltilerin Hazırlanması**

Sulu çözeltiden ağır metal giderimi çalışmasında ağır metal olarak  $Pb^{+2}$  iyonu seçilmiştir.  $Pb^{+2}$  iyonu çözeltisinin hazırlanmasında  $Pb(NO_3)_2$  kullanılmıştır.  $Pb(NO_3)_2$  ekstra saf özellikte Merck firmasından temin edilmiştir. Gerekli miktar alınarak 1000 mg/l’lik stok çözelti hazırlanmıştır. Çalışmanın ikinci grubunda boyarmadde olarak Burasit Turuncu II (BT) kullanılmıştır. Burasit Turuncu II (BT) boyarmaddesi tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan bir boyarmaddedir. Boyarmadde tekstil boyaları üreten Burboya (Bursa) firmasından temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. Bu çalışmada Burasit Turuncu II boyarmaddesi BT olarak isimlendirilmiştir. Her iki grup çalışmada kullanılan çözeltiler, stok çözeltinin gereken miktarlarda seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

## **6.3. Deney Düzenegi**

Adsorpsiyon deneyleri, çoklu manyetik karıştırıcıların kullanıldığı kesikli süreçte gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı olarak kapaklı erlenler kullanılmıştır. Deneyler sabit karıştırma hızı ve sıcaklığın sağlandığı sirkülasyonlu su banyosunda yürütülmüştür. Sıcaklık kontrolü termostatlarla sağlanmıştır.

#### 6.4. Deneylerin Yapılışı

Çalışmada denge derişimlerini elde etmek için ağır metal ve boyarmadde için ayrı ayrı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, belli derişimlerde ağır metal ve boyarmadde içeren, pH'ı ayarlanmış/belirlenmiş belli hacimlerde ve derişimlerdeki çözeltilere belli miktarlarda ilgili deneyde kullanılacak olan AK1 ve AK2 aktif karbonları eklenmiştir. Derişimler ve adsorban miktarları adsorpsiyon deneylerine başlanmadan önce tayin edilmiştir. Adsorbanların çözeltiliye eklendiği an,  $t=0$  anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından itibaren, belirli zaman aralıklarında otomatik pipetlerle  $\mu\text{l}$  düzeylerinde örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan ağır metal ve boyarmadde miktarını tespit etmek üzere analiz yapılmıştır.

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan ağır metal derişimleri Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan hava asetilen alevli Varian AA 250 Plus Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi cihazında okunarak tayin edilmiştir. Adsorplanmadan ortamda kalan boyarmadde derişimleri ise Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarlarındaki Shimadzu UV-2101 PC spektrofotometre cihazında okunarak tayin edilmiştir. UV spektrofotometre cihazında standart çalışma doğrusu denklemi,  $Y$  absorbans ve  $X$  derişimi göstermek üzere,  $Y=0,0403X+0,017$  olarak tespit edilmiştir.



## 7. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada öncelikle *Euphorbia rigida* bitkisinden elde edilen AK1 aktif karbonu ile  $Pb^{+2}$  iyonu ve daha sonra zeytin çekirdeğinden elde edilen AK2 aktif karbonu ile tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan Burasit Turuncu II (BT) boyarmaddesinin giderimi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ( $q$ ,  $q_e$ ) ve adsorplanmadan kalan madde derişimi ( $C$ ,  $C_e$ ) cinsinden verilmiştir.

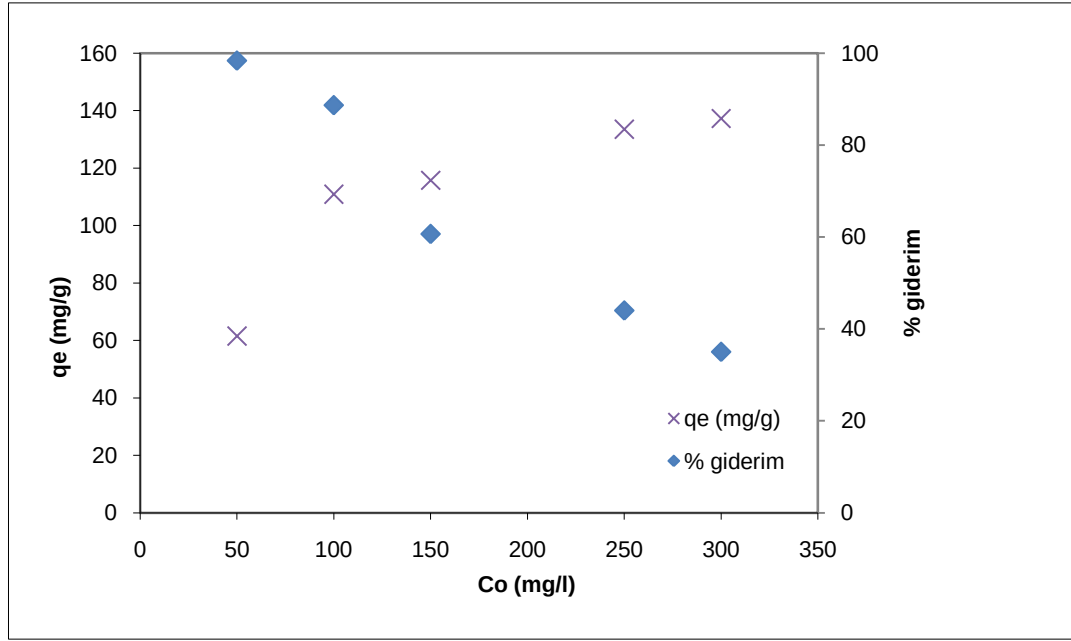
Her iki çalışmada elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca,  $Pb^{+2}$  iyonu ve boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiği modellenerek, derişim ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik sabitler hesaplanmıştır.

### 7.1.Sulu Çözeltiden $Pb^{+2}$ iyonunun Aktif Karbon (AK1) ile Giderimi

#### 7.1.1.Başlangıç $Pb^{+2}$ İyonu Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine ve % Giderime Etkisi

Bu grup çalışmada başlangıç  $Pb^{+2}$  iyonu derişimlerinin sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonuna ve % giderimine etkisi incelenmiştir. Deneyler 50-300 mg/l aralığında seçilen başlangıç derişimlerinde, 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda, 0,8 g/l aktif karbon derişiminde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 7.1’de görülmektedir.

Şekil 7.1’deki grafikten de görüldüğü gibi düşük derişimlerde tutulacak  $Pb^{+2}$  iyonu miktarı da düşük olduğundan adsorpsiyon kapasitesi düşük seyretmiş; 250 mg/l derişiminde 133,5 mg/g değeri ile en yüksek düzeye ulaşmış ve derişimin daha da arttırılmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde çok az bir artış görülmüştür. 50 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesi ise 61,5 mg/g olarak gerçekleşmiştir. % giderim verileri değerlendirildiğinde düşük başlangıç derişimlerinde yüksek giderim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. 50 mg/l başlangıç derişiminde %98 giderim verimine ulaşılmıştır. 300 mg/l başlangıç derişiminde bu değer %35 düzeyinde gerçekleşmiştir.

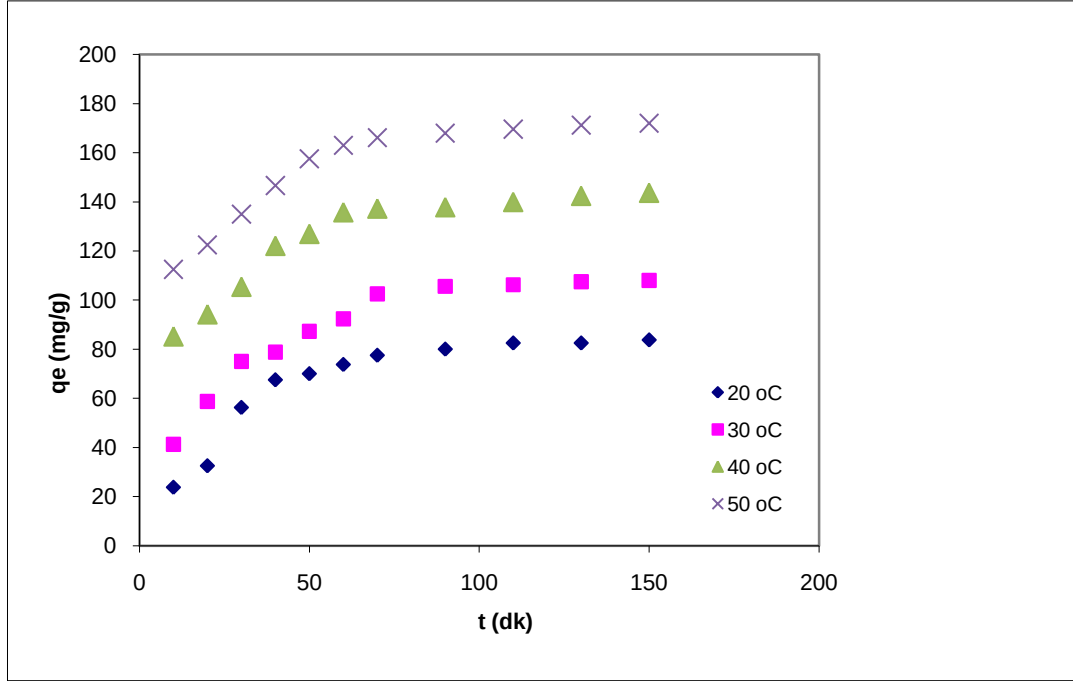


**Şekil 7.1.**  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonu için 50 °C’de, farklı başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon kapasitesinin ve % giderim veriminin değışimi (0,8 g/l karbon derişimi)

### 7.1.2. Çözelti Sıcaklığının ve Karıştırma Süresinin Etkisi

Çözelti sıcaklığının ve karıştırma süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği bu çalışmada 200 mg/l başlangıç  $Pb^{+2}$  iyonu derişiminde farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değışimi Şekil 7.2’de verilmiştir.

Grafikten de görülebileceği gibi zamanla adsorpsiyon kapasitesi dengeye ulaşmakta, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerleri de artmakta ve son olarak 50 °C için 172 mg/g değerine ulaştığı görülmektedir. Bu çalışmada AK1 üzerinde  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği görülmektedir.  $Pb^{+2}$  iyonu tutunmasının büyük bir bölümü ilk 50 dakika içinde gerçekleşmektedir. 50 °C’de 50. dakikada 157,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ve % 63 giderim verimine ulaşılmıştır. Aynı sıcaklıkta 150. dakika sonunda adsorpsiyon kapasitesi 172 mg/g ve giderim verimi %68,8 olarak gerçekleşmiştir. 20 °C için 50. dakikada 70 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %28 giderim verimi sağlanırken; 150. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 83 mg/g ve giderim verimi % 33,5 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler, sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimini artırdığını göstermektedir.



**Şekil 7.2.** Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için 200 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değışimi (0,8 g/l karbon derişimi)

### 7.1.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

*Euphorbia rigida* bitkisinden ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon (AK1) üzerinde Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonunda, birim aktif karbon miktarı başına adsorplanan Pb<sup>2+</sup> iyonu miktarıyla (q<sub>e</sub>) çözeltide adsorplanmadan kalan Pb<sup>2+</sup> iyonu miktarı (C<sub>e</sub>) arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır.

Çalışmalar 20, 30, 40, 50 °C sıcaklık, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/l başlangıç Pb<sup>2+</sup> iyonu derişimleri ve 0,8 g/l AK1 aktif karbonu derişimi şartlarında gerçekleştirilmiştir.

#### 7.1.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Bu bölümde elde edilen verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla (4.2) eşitliği kullanılmıştır.

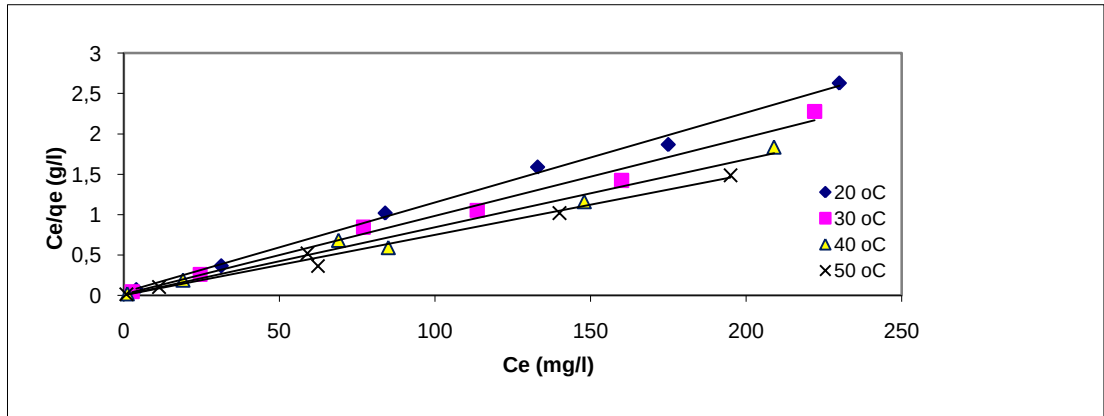
Şekil 7.3'te görüldüğü gibi C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub>'ye karşılık C<sub>e</sub> grafiğı çizilerek elde edilen doğrular için tespit edilen doğru denkleminde; doğru eğimi 1/q<sub>m</sub> değeri verirken kesim noktası değeri de 1/ K<sub>L</sub>q<sub>m</sub> değeri verecektir.

AK1 kullanılarak  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunda, 20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 7.3'te; hesaplanmış adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Bir Langmuir izoterminin temel karakteristiği, denge parametresinin boyutsuz ayırma faktörüne bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7.1)$$

Bu eşitlikte  $K_L$  Langmuir sabitini,  $C_0$  başlangıç kirletici derişimini ifade etmektedir.  $R_L$  değerlerinin 0 ile 1 aralığında bulunması adsorpsiyonun uygunluğunun göstergesi olarak kabul edilmektedir [67].



Şekil 7.3.  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

Çizelge 7.1.  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

| T(°C) | $q_m$ (mg/g) | $K_L$ (l/mg) | $R_L$ | $R^2$ |
|-------|--------------|--------------|-------|-------|
| 20    | 90,09        | 0,29         | 0,065 | 0,995 |
| 30    | 103,09       | 0,86         | 0,023 | 0,987 |
| 40    | 119,05       | 14           | 0,001 | 0,982 |
| 50    | 133,33       | 37,5         | 0,001 | 0,988 |

Elde edilen değerlerden de görülebileceği gibi sıcaklıklardaki artışa bağlı olarak  $q_m$  ve  $K_L$  değerleri de artmaktadır. Buna ilaveten korelasyon değerleri de adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu desteklemektedir.

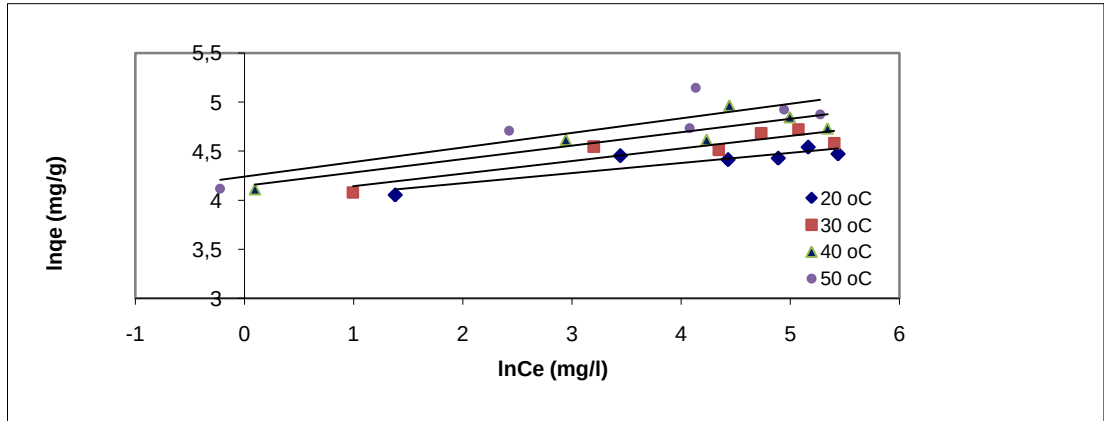
### 7.1.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  iyonunun AK1 kullanılarak adsorpsiyonunda elde edilen verilere, ayrıca Freundlich izoterminin uygunluğu da araştırılmıştır. Freundlich izoterm sabitlerinin belirlenebilmesi amacıyla (4.4) eşitliğinden yola çıkılarak aşağıdaki;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

denklemini kullanılmıştır. Şekil 7.4'te görüldüğü gibi  $\ln q_e$ 'ye karşılık  $\ln C_e$  grafiği çizilirse, elde edilen doğru denkleminde eğim  $1/n$ , kesim noktası ise  $\ln K_F$  değerini verecektir.

AK1 aktif karbonuna  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunda, 20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 7.4'te; hesaplanan adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.4.  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

Çizelge 7.2.  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

| T(°C) | $K_F (l^{1/n} mg^{1-1/n}/g)$ | n    | $R^2$ |
|-------|------------------------------|------|-------|
| 20    | 52,86                        | 9,69 | 0,818 |
| 30    | 55,38                        | 7,81 | 0,829 |
| 40    | 63,17                        | 7,29 | 0,806 |
| 50    | 69,46                        | 6,73 | 0,765 |

Bütün sıcaklıklarda, Langmuir adsorpsiyon izotermine göre çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayılarının 0.982 ile 0.995 arasında değerler

olarak bulunması; buna karşılık Freundlich izotermi için belirlenen korelasyon değerlerinin daha düşük bulunması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermektedir.

#### 7.1.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

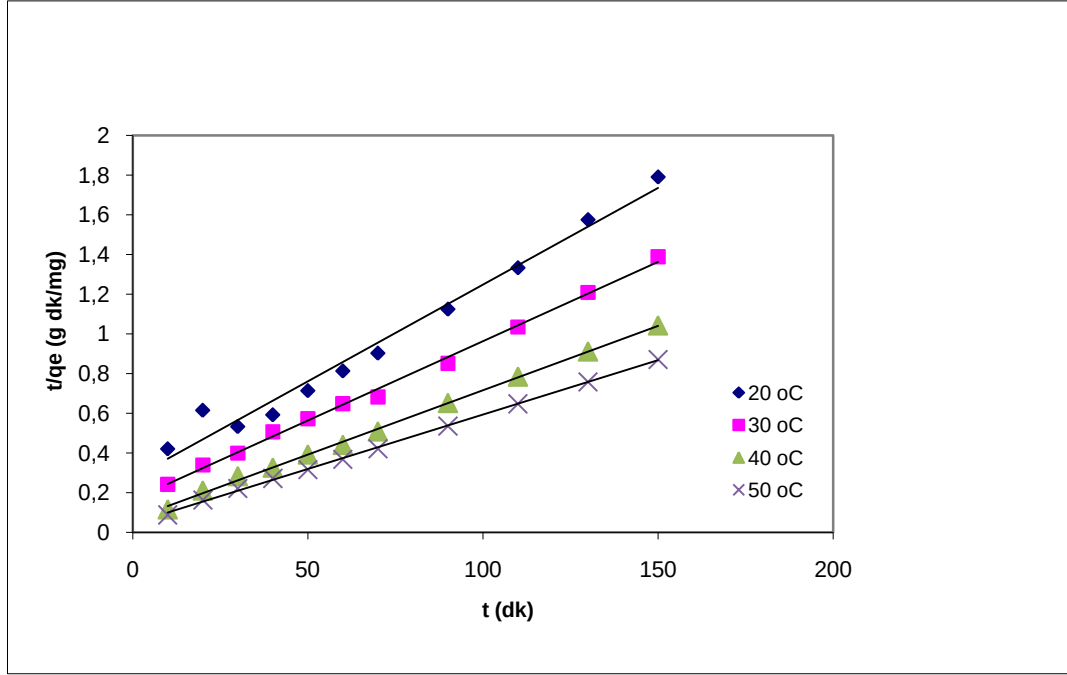
*Euphorbia rigida* bitkisinden  $ZnCl_2$  aktivasyonu ile elde edilen AK1 aktif karbonunun üzerinde  $Pb^{+2}$  iyonunun tutunmasının sıcaklıkla ve zamanla değişimi Şekil 7.2.'de gösterilmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde 20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıkları seçilmiştir. Deneyler 150 dk karıştırma süresi, 200 mg/l başlangıç  $Pb^{+2}$  iyonu derişimi ve 0,8 g/l karbon derişimi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi değişimi incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin zamanla artış gösterdiği ve bir süre sonra dengeye ulaştığı gözlemlenmektedir. Aynı şekilde sıcaklıkla beraber bir artış söz konusudur. Bu durum ise, sıcaklık artışının adsorpsiyon sistemi üzerinde olumlu bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıklarında AK1 aktif karbonu üzerine  $Pb^{+2}$  iyonunun sulu çözeltiden adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak çizilen  $t'$ 'ye karşı  $t/q_e$  grafiklerinden (bkz. Şekil 7.5.) elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından bulunan  $q_2$  ve  $k_2$  değerleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 7.3.'te verilmektedir. Sözde ikinci mertebeden hız ifadesi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmaktadır [68]:

$$t/q_e = 1/k_2 q_2^2 + t/q_2 \quad (7.2)$$

Burada  $q_2$  maksimum adsorpsiyon kapasitesini,  $k_2$  ise denge sabitini ifade etmektedir. Çizilen  $t/q_e$ 'ye karşı  $t$  grafiklerinden bu değerler hesaplanabilir.



**Şekil 7.5.** 200 mg/l derişime sahip Pb<sup>+2</sup> iyonu adsorpsiyonu için sözde ikinci mertbe kinetik modeline göre elde edilen grafik

**Çizelge 7.3.** Pb<sup>+2</sup> iyonu adsorpsiyonu için sözde ikinci mertbe kinetik modeline göre elde edilen sabitler

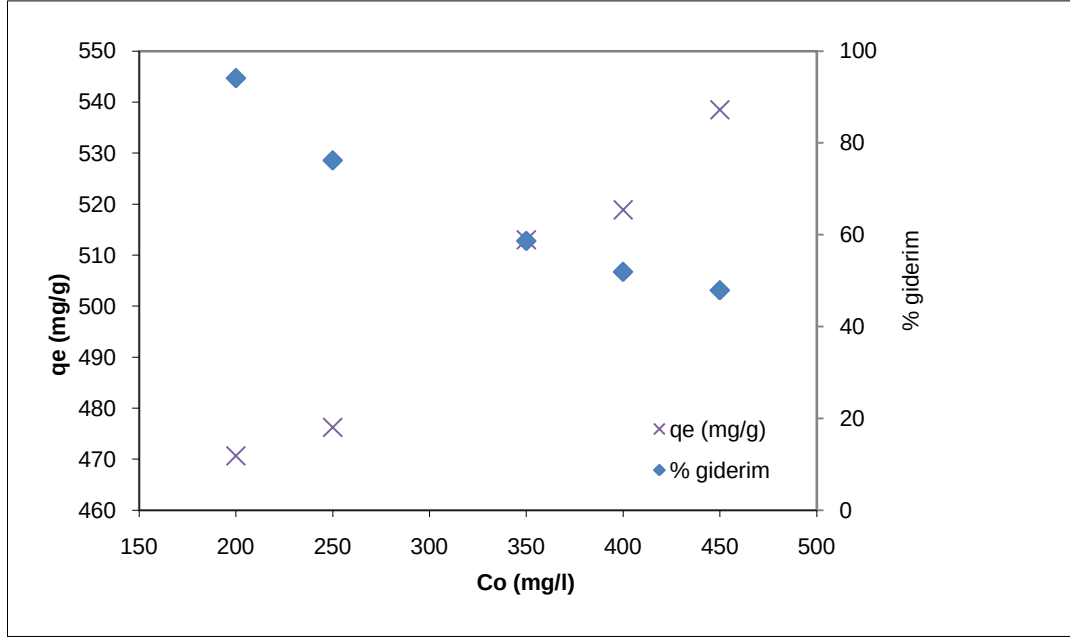
| T(°C) | q <sub>2</sub> (mg/g) | k <sub>2</sub> (g/mg.dk) | R <sup>2</sup> |
|-------|-----------------------|--------------------------|----------------|
| 20    | 103,09                | 3,44 x 10 <sup>-4</sup>  | 0,979          |
| 30    | 125                   | 3,89 x 10 <sup>-4</sup>  | 0,997          |
| 40    | 153,85                | 6,16 x 10 <sup>-4</sup>  | 0,998          |
| 50    | 181,82                | 6,62 x 10 <sup>-4</sup>  | 0,999          |

Çizelge 7.3. incelendiğinde sıcaklık artışlarına paralel olarak q<sub>2</sub> ve k<sub>2</sub> değerlerinin de artış gösterdiği görülmektedir. Ayrıca yüksek korelasyon katsayıları da adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertbeden olduğunu desteklemektedir.

## 7.2. Boyarmaddenin AK2 Aktif Karbonuna Adsorpsiyonu

### 7.2.1. Başlangıç BT Derişiminin Etkisi

Çalışmanın ikinci grubunu oluşturan deneylerin bu bölümünde Burasit Turuncu II (BT) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişiminde 20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıklarında ve 0,4 g/l aktif karbon derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin ve giderim veriminin değişimi incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 7.6'da verilmiştir.



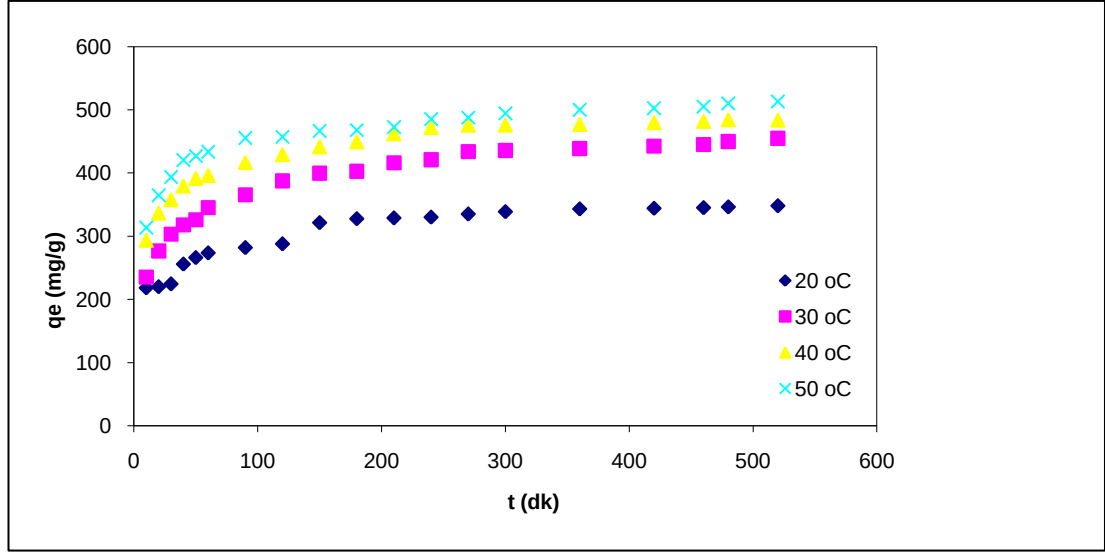
**Şekil 7.6.** BT adsorpsiyonu için 50 °C’de, farklı başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon kapasitesinin ve % giderim veriminin değışimi (0,4 g/l aktif karbon derişimi)

Grafikten de görüldüğü gibi düşük derişimlerde adsorbe edilecek BT miktarı da düşük olduğundan adsorpsiyon kapasitesi düşük seyretmiş; 400-450 mg/l derişimlerde en yüksek düzeye ulaşmıştır. 200 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesi 470 mg/g iken, 450 mg/l başlangıç derişiminde bu değer 538,5 mg/g seviyesinde gerçekleşmiştir. % giderim verileri değerlendirildiğinde düşük başlangıç derişimlerinde yüksek giderim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. 200 mg/l başlangıç derişiminde %94 giderim verimine ulaşılmıştır. 450 mg/l başlangıç derişiminde bu değer % 48 civarındadır.

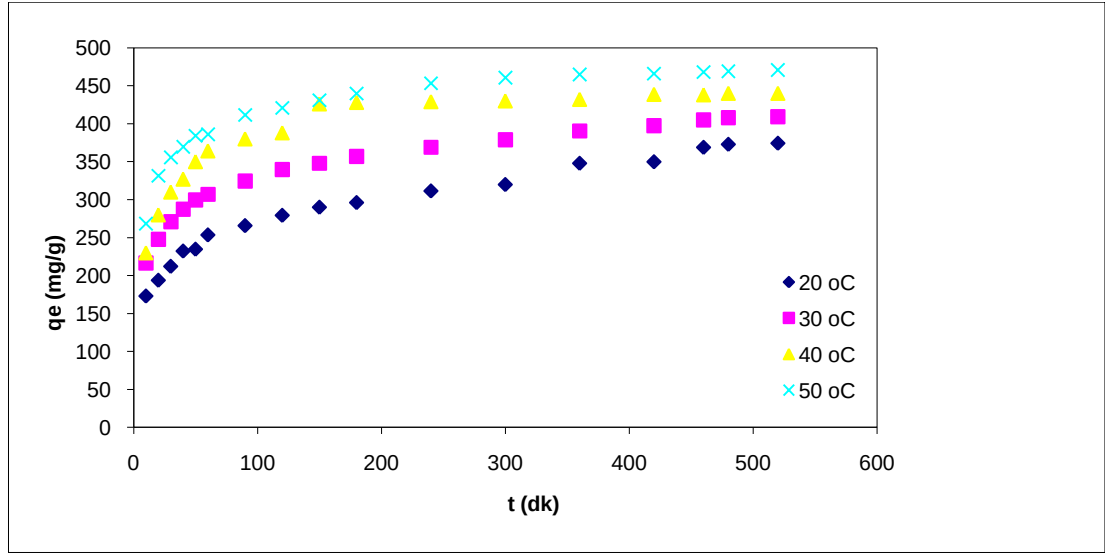
### 7.2.2. Çözelti Sıcaklığının ve Karıştırma Süresinin Etkisi

Çözelti sıcaklığının ve karıştırma süresinin BT adsorpsiyonu kapasitesine etkisinin incelendiği bu çalışmada, deneyler 20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıklarında ve 520 dakika karıştırma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 350 mg/l başlangıç derişiminde zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değışimi Şekil 7.7’de; 200 mg/l başlangıç derişiminde zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değışimi ise Şekil 7.8’de verilmiştir.





**Şekil 7.7.** BT adsorpsiyonu için 350 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,4 g/l aktif karbon derişimi)



**Şekil 7.8.** BT adsorpsiyonu için 200 mg/l başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi (0,4 g/l aktif karbon derişimi)

Şekil 7.7 ve 7.8'deki grafiklerden de görülebileceği gibi zamanla adsorpsiyon kapasitesi dengeye ulaşmakta, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerleri de artmaktadır. Bu çalışmada her iki başlangıç derişiminde de AK2 üzerinde BT adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği görülmektedir. BT tutunmasının büyük bir bölümü ilk 60 dakika içinde gerçekleşmektedir.

350 mg/l başlangıç çözelti derişimi ile gerçekleştirilen çalışmada 50 °C'de 60. dakikada 433 mg/g; 520. dakikada 513 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Aynı başlangıç derişiminde 20 °C çözeltili sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilen çalışmada 60. dakikada 273,5 mg/g; 520. dakikada 348 mg/g adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. 200 mg/l başlangıç çözeltili derişimi ile gerçekleştirilen çalışmada 50 °C’de 60. dakikada 386 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 520. dakikada ise 471 mg/g değerine ulaşılmıştır. 20 °C için 60. dakikada 253 mg/g civarında adsorpsiyon kapasitesi sağlanırken; 520. dakikada adsorpsiyon kapasitesi 374 mg/g düzeyinde gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler, sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimini artırdığını göstermektedir.

### **7.2.3. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi**

Zeytin çekirdeğinden elde edilen AK2 aktif karbonuna BT adsorpsiyonunda, birim aktif karbon miktarı başına adsorplanan BT miktarıyla ( $q_e$ ), çözeltilde adsorplanmadan kalan BT miktarı ( $C_e$ ) arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır.

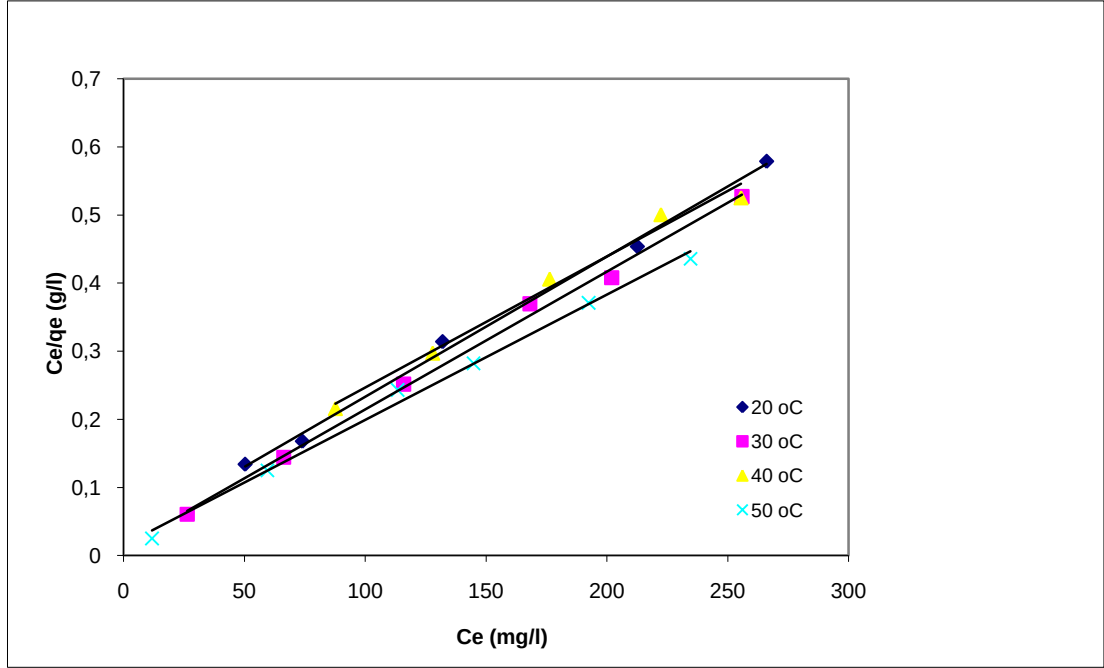
Çalışmalar 20, 30, 40, 50 °C sıcaklık, 200, 250, 300, 350, 400, 450 mg/l başlangıç BT derişimleri ve 0,4 g/l AK2 aktif karbonu derişimi şartlarında gerçekleştirilmiştir.

#### **7.2.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi**

Bu bölümde elde edilen verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla Bu amaçla (4.2) eşitliği kullanılmıştır.

AK2 kullanılarak BT adsorpsiyonunda, 20, 30, 40 ve 50 °C çözeltili sıcaklıklarında elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 7.9’da; hesaplanmış adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 7.4’te verilmiştir.

$R_L$  değerleri eşitlik 7.1’de tanımlanan denklem kullanılarak hesaplanmıştır.



**Şekil 7.9.** BT adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

**Çizelge 7.4.** BT adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

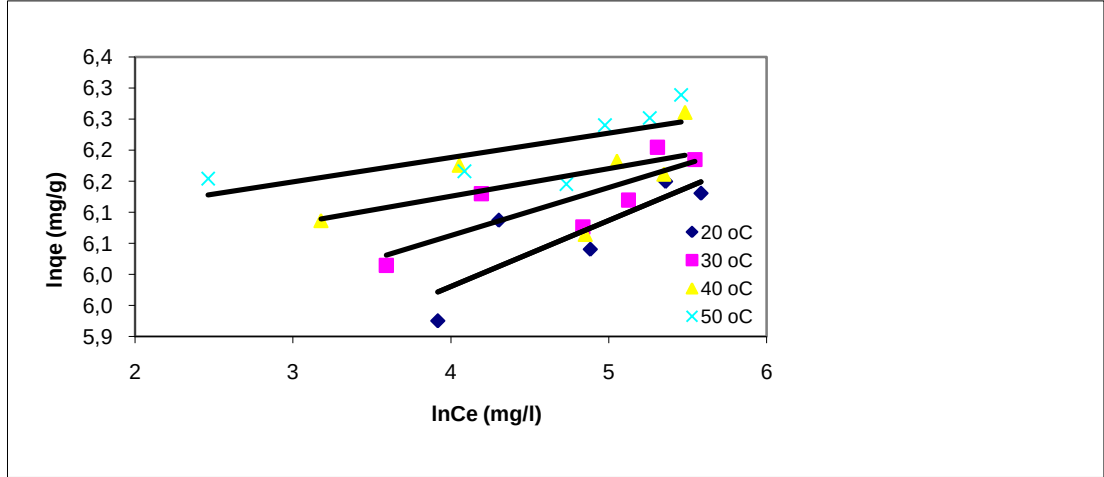
| T(°C) | $q_m$ (mg/g) | $K_L$ (l/mg) | $R_L$ | $R^2$ |
|-------|--------------|--------------|-------|-------|
| 20    | 476,19       | 0,077        | 0,06  | 0,996 |
| 30    | 500          | 0,094        | 0,03  | 0,994 |
| 40    | 526,32       | 0,108        | 0,11  | 0,985 |
| 50    | 555,56       | 0,120        | 0,04  | 0,995 |

Elde edilen değerlerden de görülebileceği gibi sıcaklıklardaki artışa bağlı olarak  $q_m$  ve  $K_L$  değerleri de artmaktadır.  $R_L$  değerlerinin 0 ile 1 aralığında bulunması adsorpsiyonun uygunluğunu göstermektedir. Ayrıca korelasyon değerleri de adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu desteklemektedir.

### 7.2.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Sulu çözeltiden BT'nin AK2 kullanılarak adsorpsiyonunda elde edilen verilere, ayrıca Freundlich izotermine uygunluğu da araştırılmıştır.

AK2 aktif karbonuna BT adsorpsiyonunda, 20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıklarında elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 7.10'da görülmektedir.



**Şekil 7.10.** BT adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

Bu adsorpsiyon sistemine ait Freundlich adsorpsiyon sabitleri hesaplanmış ancak anlamlı sonuçlar elde edilememiş ve bu nedenle burada verilmemiştir. Korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) sırasıyla 20 °C için 0,695, 30 °C için 0,666, 40 °C için 0,305 ve 50 °C için 0,516 olarak hesaplanmıştır.

Bütün sıcaklıklarda, Langmuir adsorpsiyon izotermine ait  $R^2$  değerleri 0.986 ile 0.996 arasında değerlerdir ve bu adsorpsiyon sisteminin Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uyumlu olduğu söylenebilir.

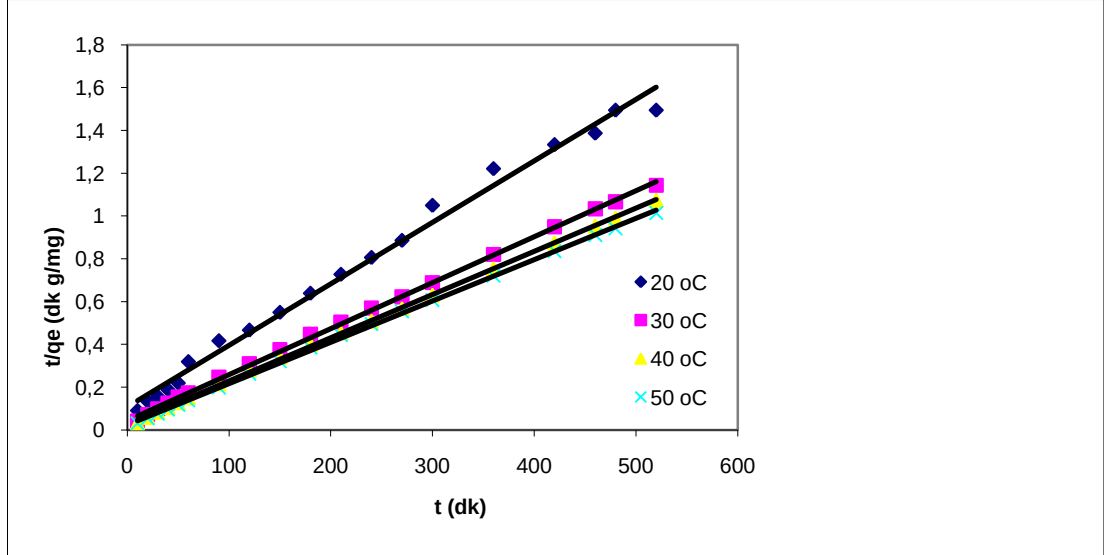
#### 7.2.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Zeytin çekirdeğinden kimyasal aktivasyon ile elde edilen AK2 aktif karbonu üzerinde 350 mg/l ve 200 mg/l başlangıç derişimlerinde BT'nin tutulmasının sıcaklık ve zamanla değişimi Şekil 7.7. ve Şekil 7.8.'de gösterilmiştir.

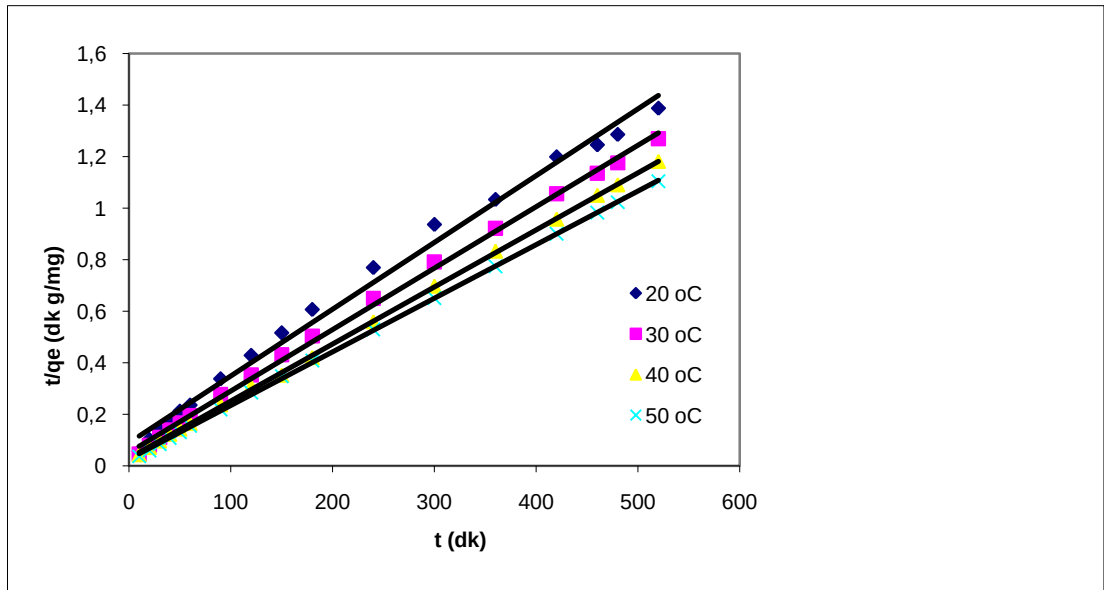
Çalışmanın bu bölümünde 20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıkları seçilmiş; deneyler 520 dk karıştırma süresi, 350 mg/l ve 200 mg/l başlangıç BT derişimleri ve 0,4 g/l karbon derişimi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi değişimi incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin zamanla artış gösterdiği ve bir süre sonra dengeye ulaştığı gözlemlenmektedir. Aynı şekilde sıcaklıkla beraber bir artış söz konusudur. Bu durum ise, sıcaklık artışının adsorpsiyon sistemi üzerinde olumlu bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

20, 30, 40 ve 50 °C çözelti sıcaklıklarında AK2 aktif karbonu üzerine 350 mg/l ve 200 mg/l başlangıç derişimlerindeki BT'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak Şekil 7.11 ve 7.12'de görüldüğü gibi çizilen  $t$ 'ye karşı  $t/q_e$

grafiklerinden elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından bulunan  $q_2$  ve  $k_2$  değerleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 7.5.'te verilmektedir.



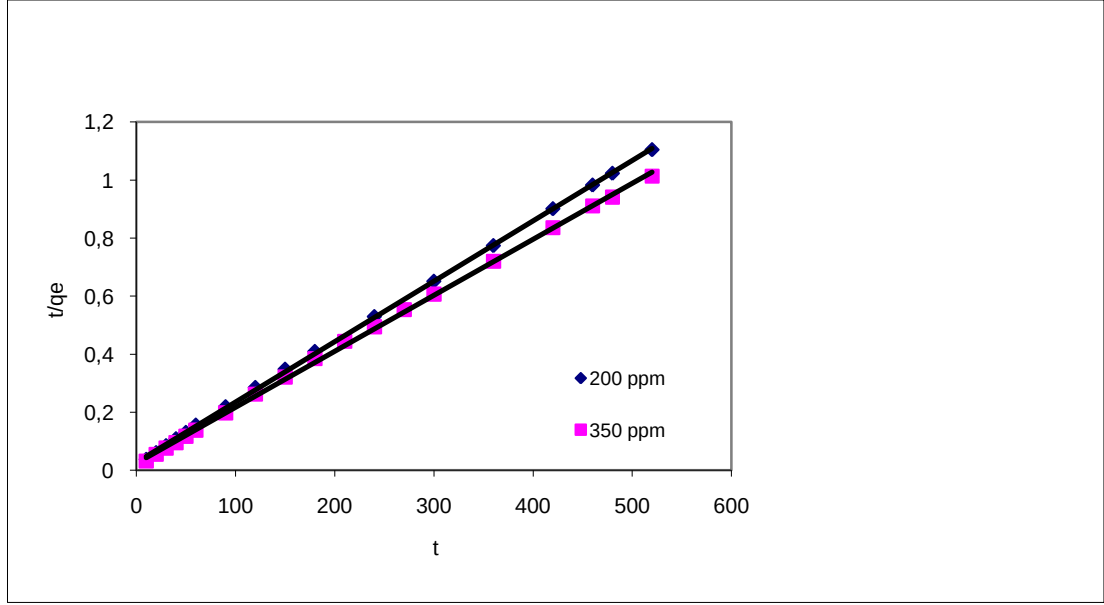
**Şekil 7.11.** 350 mg/l derişime sahip BT adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen grafik



**Şekil 7.12.** 200 mg/l derişime sahip BT adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen grafik

**Çizelge 7.5.** 200 mg/l ve 350 mg/l başlangıç derişiminde BT adsorpsiyonu için sözde ikinci merteye kinetik modeline göre elde edilen sabitler

| T(°C) | 350 mg/l              |                          |                | 200 mg/l              |                           |                |
|-------|-----------------------|--------------------------|----------------|-----------------------|---------------------------|----------------|
|       | q <sub>2</sub> (mg/g) | k <sub>2</sub> (g/mg.dk) | R <sup>2</sup> | q <sub>2</sub> (mg/g) | k <sub>2</sub> (g/mg.dk)  | R <sup>2</sup> |
| 20    | 333,333               | 8,31 x 10 <sup>-5</sup>  | 0,991          | 384,615               | 7,4696 x 10 <sup>-5</sup> | 0,993          |
| 30    | 476,19                | 1,01 x 10 <sup>-4</sup>  | 0,999          | 416,667               | 1,0930 x 10 <sup>-4</sup> | 0,998          |
| 40    | 500                   | 1,47 x 10 <sup>-4</sup>  | 0,999          | 454,545               | 1,6080 x 10 <sup>-4</sup> | 0,999          |
| 50    | 526,316               | 1,47 x 10 <sup>-4</sup>  | 0,999          | 476,19                | 1,6333 x 10 <sup>-4</sup> | 0,999          |



**Şekil 7.13.** 50 °C’de, 200 mg/l ve 350 mg/l derişimlere sahip BT adsorpsiyonu için sözde ikinci merteye kinetik modeline göre elde edilen grafiklerin karşılaştırması

## 8. TARTIŞMA, SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Temiz su kaynaklarına olan ihtiyacın sürekli arttığı günümüzde, gerek endüstriyel faaliyetler sonucu kirlenen suların tekrar kazanılmaya çalışılması; gerekse kirlenen suların diğer su kaynaklarını kirletmesinin önlenmesi amacıyla bu suların belirli düzeylerde arıtıma tabi tutulması bir gereklilik haline gelmiştir. Atıksuların arıtılması amacıyla geliştirilmiş yöntemlerden birisi de aktif karbon adsorpsiyonu sistemidir. Atıksu arıtımında maliyetlerin ön plana çıkması, araştırmacıları düşük maliyetli adsorban arayışına itmektedir.

Bu çalışmada doğada bol miktarda bulunan ve ticari bir değeri bulunmayan *Euphorbia rigida*'nın çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon (AK1) kullanılarak bir ağır metal olan kurşun iyonunun ( $Pb^{+2}$ ) giderimi ile zeytin çekirdeklerinin potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon (AK2) kullanılarak asidik bir boyarmadde olan Burasit Turuncu II (BT)'nin giderimi incelenmiştir.

Çalışmada başlangıç kirletici derişiminin, sıcaklığın ve karıştırma süresinin giderim (%) üzerine etkisi araştırılmış; izoterm modellerinin incelenmesinde sistemin Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu ve sistemin adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  iyonu gideriminde, başlangıç  $Pb^{+2}$  iyonu derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalarda deneyler 50-300 mg/l başlangıç derişimlerinde, 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda, 0,8 g/l aktif karbon derişiminde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada 50 °C'de 50 ppm başlangıç derişiminde 61,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %98 giderim verimine ulaşılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılmış olan çalışma sonuçları değerlendirildiğinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim oranlarında da artış olduğu görülmektedir. Başlangıç  $Pb^{+2}$  iyonu derişiminin artması ile adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır.

Sulu çözeltiden BT gideriminde; 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda, başlangıç BT derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalarda deneyler 200 - 450 mg/l başlangıç derişimlerinde, 0,4 g/l aktif karbon derişiminde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada 50 °C'de 200 mg/l başlangıç derişiminde 470 mg/g adsorpsiyon ve %94 giderim verimine ulaşılmıştır. Farklı sıcaklıklarda

yapılmış olan çalışma sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi ve giderim oranlarının da en yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir.

Çözelti sıcaklığının etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçlarına göre  $Pb^{+2}$  iyonu gideriminde adsorplama kapasitesi 20 °C'de 83 mg/g, 30 °C'de 108 mg/g, 40 °C'de 143 mg/g ve 50 °C'de 172 mg/g değerlerinde gerçekleşmiş; giderim verimleri ise 20 °C'de %33,5, 30 °C'de %43, 40 °C'de %57,5 ve 50 °C'de %68,8 olarak gerçekleşmiştir. Çalışma sonuçları sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin de arttığını göstermektedir. Başlangıçta adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminde hızlı bir artış gözlenirken, zamanla dengeye ulaşılmaya başlamış ve sistem dengeye erişim yönünde eğilim göstermiştir. BT gideriminde ise 200 ve 350 mg/l başlangıç derişimlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiş; 200 mg/l başlangıç BT derişiminde 20 °C'de 374 mg/g, 30 °C'de 409 mg/g, 40 °C'de 440 mg/g ve 50 °C'de 471 mg/g değerlerinde adsorplama kapasitesi elde edilmiştir. 350 mg/l başlangıç BT derişimi ile başlanan çalışma sonuçlarına göre ise adsorplama kapasitesi 20 °C'de 348 mg/g, 30 °C'de 454 mg/g, 40 °C'de 484 mg/g ve 50 °C'de 513 mg/g değerlerinde gerçekleşmiştir. Sonuçlardan görülebileceği gibi sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.

Karıştırma süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalarda, AK1 üzerinde  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunun da, AK2 üzerinde BT adsorpsiyonunun da çok hızlı gerçekleştiği görülmüştür.  $Pb^{+2}$  iyonu tutunmasının büyük bir bölümü ilk 50 dakikada gerçekleşirken, BT tutunmasının büyük bir bölümü ilk 60 dakikada gerçekleşmiştir. Karıştırma süresinin artmasıyla birlikte her iki çalışmada da adsorpsiyon kapasitesi dengeye ulaşmaktadır. AK1 üzerinde  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında 50 °C'de 50. dakikada 157,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ve % 63 giderim verimine ulaşılmış, aynı sıcaklıkta 150. dakika sonunda adsorpsiyon kapasitesi 172 mg/g ve giderim verimi %68,8 olarak gerçekleşmiştir. AK2 üzerinde 350 mg/l başlangıç derişimindeki BT adsorpsiyonu çalışmalarında 50 °C'de 60. dakikada 433 mg/g, 520. dakikada ise 513 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Gerek sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  iyonu, gerekse BT giderimi için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, her iki grup çalışmanın da Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Langmuir



denge modeli sabitleri tespit edilmiştir.  $q_m$  sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. 50 °C’de  $Pb^{+2}$  iyonu giderimi çalışmalarında  $q_m$  değeri 133 mg/g; BT giderimi çalışmalarında 555,5 mg/l olarak hesaplanmıştır.  $R_L$  değerleri çalışılan tüm sıcaklıklarda 0 ile 1 arasında değerler olarak tespit edilmiştir.

20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  iyonunun AK1 ve BT’nin AK2 aktif karbonu üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişiminden yararlanılarak, sistemin sözde ikinci mertebe hız ifadesine uygunluğu gösterilmiştir. Her iki grup çalışmada elde edilen korelasyon katsayıları bu uygunluğu desteklemiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklıkla artış göstermiştir. Sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  iyonu giderimi çalışmalarında 200 mg/l başlangıç derişiminde, 50 °C’de  $q_2$  değeri 181 mg/g hesaplanmıştır. Sulu çözeltiden BT giderimi çalışmalarında 200 mg/l başlangıç çözelti derişiminde  $q_2$  değeri 476 mg/g; 350 mg/l başlangıç çözelti derişiminde 526 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Konu ile ilgili daha önce yapılmış olan çalışmalar ile bu çalışma karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların ümit verici olduğu görülmektedir. Taty-Costodes ve ark. [69] odun talaşı ile kurşun iyonu giderimi çalışmalarında 1,25-2 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Ho ve ark. [9] palmiye çekirdeği lifleri üzerine kurşun iyonu sorpsiyonu çalışmalarında Langmuir adsorpsiyon izotermine göre hesapladıkları kurşun iyonu adsorpsiyonu kapasitesini 65 °C’de 49,9 mg/g olarak hesaplamışlardır. Zulkali ve ark. [7] pirinç kabuğu üzerine ağır metal adsorpsiyonu çalışmalarında 50 mg/l başlangıç çözelti derişimi, 60 °C sıcaklık, 0,2 g adsorban şartlarında gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesini 8,60 mg/g civarlarında hesaplamışlardır. *Euphorbia rigida* bitkisinin aktivasyonu ile elde edilen AK1 aktif karbonu ile ağır metal giderimi deneylerinin yapıldığı bu çalışmada ise 50 mg/l başlangıç çözelti derişimi ve 50 °C sıcaklıkta 61,5 mg/g; aynı sıcaklıkta 200 mg/l başlangıç derişiminde 172 mg/g kurşun iyonu adsorplama kapasitesi elde edilmiştir. Ahmad ve ark. [58]  $H_2SO_4$  ile aktive edilmiş palmiye ağacı külünü direk mavi 71 gideriminde kullanmışlar, 50 °C’de 434,71 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Tan ve ark [42] palmiye yağı fiberleri ile hazırlanan aktif karbonları kullanarak metilen mavisini giderimi çalışması yapmışlar ve 30 °C’de 277,78 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Hameed ve ark. [61] metilen mavisinin bambu ağacından elde edilen aktif karbona adsorpsiyonunu incelemişler ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 454,2 mg/g olarak hesaplamışlardır. Sulu

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde sulu çözeltilerden  $Pb^{+2}$  iyonunun gideriminde *Euphorbia rigida* (sütleg en) bitkisinin kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun kullanımı ile sulu    zeltilerden BT'nin gideriminde zeytin  ekirde inin kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun kullanımı uygun olmaktadır. Bu  alışmadakine benzer şekilde do ada bol ve ucuz olarak bulunabilen maddelerden d ş  k maliyetlerle aktif karbon eldesi; atıksu arıtımında aktif karbon sistemlerinin kullanılabilirli ine ve yaygınlaşmasına katkıda bulunacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] ERKUT, E., *Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2008)
- [2] BAYAT, B., Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes; II. The case of chromium (VI) and cadmium (II), *Journal of Hazardous Materials*, **B95**, 275-290 (2002)
- [3] LAO, C., ZELEDÓN, Z., GAMISANS, X. ve SOLÉ, M., Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite), *Separation and Purification Technology*, **45**, 79-85 (2005)
- [4] AKMAN, Y., KETENOĞLU, O., EVREN, H., KURT, L. ve DÜZENLİ, S., *Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi)*, Palme Yayıncılık, Ankara, Türkiye (2000)
- [5] KHEZAMI, A.L. ve CAPART, R., Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, **B123**, 223-231 (2005)
- [6] NOELINE, B.F., MANOHAR, D.M. ve ANIRUDHAN, T.S., Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Separation and Purification Technology*, **45**, 131-140 (2005)
- [7] ZULKALI, M.M.D., AHMAD, A.L. ve NORULAKMAL, N.H., *Oryza sativa L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution*, *Bioresource Technology*, **97**, 21-25 (2006)
- [8] GOEL, J., KADIRVELU, K., RAJAGOPAL, C. ve GARG, V.K., Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, **B125**, 211-220 (2005)
- [9] HO, Y.S. ve OFOMAJA, A.E., Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution, *Process Biochemistry*, **40**, 3455-3461 (2005)
- [10] Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Adopted by the Council, on 3 November 1998
- [11] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete Sayısı: 25730, Resmi Gazete Tarihi: 17/02/2005

- [12] AKSU, Z., GÖNEN, F. ve DEMIRCAN, Z., Biosorption of chromium(VI) ions by Movital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon, *Process Biochemistry*, **38**, 175-186 (2002)
- [13] OLIVEIRA, E.A., MONTANHER, S.F., ANDRADE, A.D., NÓBREGA, J.A. ve ROLLEMBERG, M.C., Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran, *Process Biochemistry*, **40**, 3485-3490 (2005)
- [14] PARK, S.J. ve JANG, Y.S., Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI), *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, 458-463, (2002)
- [15] TANTEKİN, T., Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye (2006)
- [16] KIVANÇ, M., KARAKAŞ, N. ve PLATİN, S., Atık Sulardaki Krom İyonlarının Giderilmesinde "Bacillus Subtilis"ın Kullanılması, *Ekoloji Dergisi*, **20**, 1996
- [17] BAŞ, A.L. ve DEMET, Ö., Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller, *Ekoloji Dergisi*, **5**, 1992
- [18] GİRAY KAYNAK, A. ve TAŞDEMİR, Y. Anaerobik Stabilizasyon Havuzlarında Ağır Metal Giderimi: Bursa Örneği, *Ekoloji Dergisi*, **46**, 2003
- [19] GÜL, R., Atık Sulardaki Ağır Metallerin Killi Topraklarla Giderilmesi, *Ekoloji Dergisi*, **4**, 1992
- [20] VURAL, H., Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler, *Ekoloji Dergisi*, **8**, 1993
- [21] ARAS, N.K. ve TARKAN, N., Kurşundan Etkilenmenin Denetlenmesi, Milli Produktivite Merkezi Yayınları, Ankara, Türkiye, 1989
- [22] BAŞER, İ. ve İNANICI, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 1990.
- [23] WANG, Y.H., LIN, S.H. ve JUANG, R.S., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Various Low-cost Adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **B102**, 291-302 (2003)

- [24] ŞEKER, A.F., Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye (2007)
- [25] TATY-COSTODES, V.C., FAUDUET, H., PORTE, C., HO, Y.S., Removal of Lead (II) Ions from Synthetic and Real Effluents Using Immobilized Pinus Sylvestris Sawdust: Adsorption on a Fixed-bed Column, Journal of Hazardous Materials, **B123**, 135-144 (2005)
- [26] ÖZAŞIK ÜÇER, A., Aktif Kömür Üzerinde Ağır Metal ve Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanik Asitin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye (2002)
- [27] DEMİREL, S., Antep Fıstığı Kabuğu ile Kurşun (II)'nin Adsorplanma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye (2002)
- [28] EPA Region 10 with the technical assistance of Science Applications International Corporation, EPA and Hardrock Mining: A Source Book for Industry in the Northwest and Alaska, Washington, USA (2003)
- [29] KAYKIOĞLU, G. ve DEBİK, E., Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes, Sigma, 4 (2006)
- [30] Balkaya, N., Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri, Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Editörler: ATLI, V., Belenli, İ., 22-24 Haziran 1998, Kayseri, 310-316 (1998).
- [31] U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response, Presumptive Response Strategy And Ex-Situ Treatment Technologies for Contaminated Ground Water at Cercla Sites, Final Guidance, Washington, USA (1996)
- [32] ZEYTİNBAS, G., Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Killerin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003)
- [33] GÜNEYSU, S., Prinanın Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2003)

- [34] ALBAYRAK, F., Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1990)
- [35] BEYHAN, M., Atık Çamurlar Ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2003)
- [36] YILDIZ, G., Çeşitli Aktif Karbonlar Kullanılarak Atık Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye (2001)
- [37] GÜL, T., Fındık Kabuklarından Üretilen Aktif Karbon ile Metal Kaplama Atıksularından Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye (2001)
- [38] KUL, A.R., Çözelti Ortamında Bulunan Bazı Organik Maddelerin Ticari Aktif Karbon Ve Çeşitli Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbonlar Üzerindeki Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye (1999)
- [39] İLERİ, R., SÜMER, B. ve ŞENGÖRÜR, B., Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermilerinin Araştırılması, Ekoloji Dergisi, **7**, (1993)
- [40] COONEY, D.O., Adsorption Design for Wastewater Treatment, Lewis Publishers, Florida, USA (1998)
- [41] ÖNAL, Y., Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot”, Journal of Hazardous Materials, **B137**, 1719-1728 (2006)
- [42] TAN, I.A.W., HAMEED, B.H. ve AHMAD, A.L., Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon, Chemical Engineering Journal, **127**, 111-119 (2007)
- [43] COVARRUBÍAS, C., GARCIA, R., ARRÍAGADA, R., YANEZ, J. ve GARLAND, M.T., Cr(III) Exchange on Zeolites Obtained From Kaolin and Natural Mordenite, Microporous and Mesoporous Materials, **88**, 220–231 (2006)

- [44] SRIVASTAVA, P., SINGH, B. ve ANGOVE, M., Competitive Adsorption Behavior of Heavy Metals on Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **290**, 28–38 (2005)
- [45] YANG, T.C., ZALL, R.R., Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 168-172 (1984)
- [46] JEON, C., HÖLL, W.H., Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal, *Water Res.*, **37**, 4770-4780 (2003)
- [47] TANYILDIZI, M.Ş., Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye (1999)
- [48] ÖZKAN, T., Düşük Maliyetli Adsorbentlerle Atıksulardan krom (VI) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye (2003)
- [49] AYGÜN, A., Yerli Doğal Hammeddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2002)
- [50] KOBYA, M., DEMİRBAŞ, E., ŞENTÜRK, E. ve İNCE, M., Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone, *Bioresource Technology*, **96**, 1518-1521 (2005)
- [51] WILSON, K., YANG, H., SEO, C.W. ve MARSHALL, W. E., Select Metal Adsorption by Activated Carbon Made from Peanut Shells, *Bioresource Technology*, **97**, 2266–2270 (2006)
- [52] KADIRVELU, K., THAMARAISELVI, K. ve NAMASIVAYAM, C., Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste, *Bioresource Technology*, **76**, 63-65 (2001)
- [53] RAO, M., PARWATE, A.V. ve BHOLE, A.G., Removal of Cr (VI) and Ni (II) from Aqueous Solution Using Bagasse and Fly Ash, *Waste Management*, **22**, 821–830 (2002)

- [54] EKINCI, H., KABA, N., YÜKSEL, M. ve SAĞLAM, M., Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerdeki Cd(II) İyonlarının Giderilmesinde Kullanılması, İstanbul Teknik Üniversitesi 2. UKMK, İstanbul, Türkiye (1996)
- [55] FERRO-GARCIA, M. A., RIVERA-ULTRA, J., RODRIGUEZ-GORDILLO, J. ve BAUSTITA-TOLEDO, I., Adsorption of Zinc, Cadmium and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultural by-Products, Carbon, **26** (3), 363-373 (1988)
- [56] BİNGÜL, Z., DEMİRCİOĞLU, N., İRDEMEZ, Ş., YILDIZ, Y. Ş., Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü I. Ulusal Çevre Kongresi (13-15 Ekim 2004) Bildiriler Kitabı, 467-473, Sivas, Türkiye (2004)
- [57] GÜRSER, A., DOĞAR, C., KARACA, S., AÇIKYILDIZ, M., ve BAYRAK, R., Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye, Journal of Hazardous Materials, **131**, 254-259 (2006)
- [58] AHMAD, A.A., HAMEED, B.H. ve AZİZ, N., Adsorption of Direct Dye on Palm Ash: Kinetic and Equilibrium Modeling, Journal of Hazardous Materials, **141**, 70-76 (2007)
- [59] GRABOWSKA, E.L. ve GRYGLEWICZ, G., Adsorption Characteristics of Congo Red on Coal-Based Mesoporous Activated Carbon, Dyes and Pigments, **74**, 34-40 (2007)
- [60] ATTIA, A.A., RASHWAN, W. E. ve KHEDR, S.A., Capacity of Activated Carbon in the Removal of Acid Dyes Subsequent to Its Thermal Treatment, Dyes and Pigments, **69**, 128-136 (2006)
- [61] HAMEED, B.H., DIN, A.T.M. ve AHMAD, A.L., Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies, Journal of Hazardous Materials, **141**, 819-825 (2007)
- [62] KUMAR, B.G.P., SHIVAKAMY, K., MIRANDA, L.R. ve VELAN, M., Preparation of Steam Activated Carbon from Rubberwood Sawdust (Hevea Brasiliensis) and Its Adsorption Kinetics, Journal of Hazardous Materials, **B136**, 922-929 (2006)



- [63] MALIK, P.K., Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36, Dyes and Pigments, **56**, 239-249 (2003)
- [64] SINGH, K.P., MOHAN, D., SINHA, S., TONDON, G.S. ve GOSH, D., Color Removal from Wastewater Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Waste Material, Ind. Eng. Chem. Res., **42**, 1965-1976 (2003)
- [65] TSAI, W.T., CHANG, C.Y., LIN, M.C., CHIEN, S.F, SUN, H.F. ve HSIEH, M.F., Adsorption of Acid Dye onto Activated Carbons Prepared from Agricultural Waste Bagasse by  $ZnCl_2$  Activation, Chemosphere, 51-58 (2001)
- [66] CHOY, K.K.H., MCKAY, G. ve PORTER, J.F., Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon, Resources Conservation and Recycling, **27**, 57-71 (1999)
- [67] HALL, K.R., EAGLETON, L.C., ACRIVOS, A., VERMEULEN, T., Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng. Chem. Fundam., **5**, 212-223 (1966)
- [68] HO, Y.S., MCKAY, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem. Eng. J., **70** (2), 115-124, (1998)
- [69] TATY-COSTODES, V.C., Removal of lead ions from synthetic and real effluents using immobilized Pinus sylvestris sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, Journal of Hazardous Materials, **B123**, 135-144 (2005)