

**T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEPEKTİNİZE EDİLMİŞ ŞEKER PANCARI KÜSPESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN  
KROM ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ**

**Ahmet ÖZER**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Tez Yöneticisi: Prof. Memnune BİLDİK**

**1995  
ELAZIĞ**

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEPEKTİNİZE EDİLMİŞ ŞEKER PANCARI KÜSPESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN  
KROM ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ

Ahmet ÖZER

DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez,..... Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği /  
Oyçokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman:

Prof. Memnune BİLDİK

**ÖZET****Doktora Tezi****Depektinize Edilmiş Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Çözeltilerden  
Krom Adsorpsiyon Özellikleri****Ahmet ÖZER****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı****1995, Sayfa: 126**

Krom metalik olarak ve bileşikleri halinde çok yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Kullanıldığı endüstrilerin atıklarından su kaynaklarına geçen krom sularda kirliliğe sebep olur. Krom sulu ortamda 3+ ve 6+ oksidasyon basamaklarında bulunur. 6+ oksidasyon basamağındaki krom daha toksik olup sularda bulunmasına müsaade edilen miktarı 0,05 mg/l ile sınırlandırılmıştır.

Sulu sistemlerden Cr(III)'ü uzaklaştırmak için kullanılan en genel metod kimyasal çöktürmedir. Cr(VI) uygun bir reaktif ile Cr(III)'e indirgendikten sonra takibeden bir çöktürme işlemi ile atıklardan uzaklaştırılabilir. Bunun yanında kromu sudan uzaklaştırmak için adsorpsiyon yöntemleri de yoğun olarak araştırılmaktadır. Son zamanlarda, metal iyonu içeren endüstriyel atık suların arıtılmasında tarımsal maddelerin adsorbent olarak araştırıldığı dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, şekeri alınmış şeker pancarı küspesinden pektin ekstrakte edildikten sonra kalan katı atık kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla, krom giderilmesi üzerine süre, ortam pH'sı ve sıcaklığı, krom konsantrasyonu ve adsorbent dozu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak izotermier elde edilmiş, termodinamik fonksiyonlar, adsorpsiyon hız sabitleri ve yüzey kütle transfer katsayıları hesaplanmıştır. Ayrıca krom adsorplamış küspe pülpünden desorpsiyonla kromun sulu ortama geçişi de bazı deneylerle araştırılmıştır.

20 g/l adsorbent dozunda, 10 mg/l başlangıç konsantrasyonundaki krom(VI) ve krom(III) adsorpsiyonu için optimum temas süresi 60 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda Cr(VI) için en etkin giderme pH 3,3'te ve 40 °C sıcaklıkta yaklaşık %55,0 olurken, Cr(III) için en etkin giderme pH 4,5 ve 20 °C sıcaklıkta %86,0 olarak bulunmuştur.

Krom(VI) adsorpsiyon prosesi için entalpi değişimi 1827,55 ve krom(III) için ise -6522,50 cal/gmol olarak bulunmuştur. Her iki proses için serbest enerji değişimi negatif işaretlidir. Krom(VI) için Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, ( $Q^0$ ), 20 °C' de 0,3957 ve 40 °C' de ise 0,4868 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıklarda krom(III) için tespit edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,9186 ve 1,5686 mg/g'dır. Cr(VI) adsorpsiyon prosesi için 20 ve 40 °C sıcaklık ve optimum şartlarda tespit edilen adsorpsiyon hız sabitleri sırasıyla 0,0443 ve 0,0621 dk<sup>-1</sup>, por difüzyon hız sabitleri 2,79x10<sup>-2</sup> ve 2,58x10<sup>-2</sup> mg g<sup>-1</sup>dk<sup>-1/2</sup>, yüzey kütle transfer katsayıları ise 9,49x10<sup>-4</sup> ve 1,00x10<sup>-4</sup> cm/dk'dır. Aynı sıcaklıklarda Cr(III) adsorpsiyonunda tespit edilen adsorpsiyon hız sabitleri 0,0471 ve 0,0445 dk<sup>-1</sup>, por difüzyon hız sabitleri 1,27x10<sup>-2</sup> ve 0,92x10<sup>-2</sup> mg g<sup>-1</sup>dk<sup>-1/2</sup>, yüzey kütle transfer katsayıları ise 2,48x10<sup>-3</sup> ve 1,28x10<sup>-3</sup> cm/dk'dır.

Krom(VI)' nin desorpsiyonu büyük ölçüde pH'ya bağlıdır ve pH 13,4' te bir gram küspenin içerdiği Cr(VI)'nin % 59,2'si desorplanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında elde edilen 0,430 mg-Cr(III) içeren bir gram küspe pülpünden optimum şartlarda krom(III)'ün % 27,4'ünün desorplandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cr(VI) ve Cr(III) uzaklaştırma, şeker pancarı küspesi, adsorpsiyon, termodinamik fonksiyonlar, desorpsiyon.



**SUMMARY**

PhD Thesis

**Chromium Adsorption from Aqueous Solutions  
by Depectinated Sugar Beet Pulp**

Ahmet ÖZER

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

1995, Page: 126

Metallic chromium and its compounds are extensively used in industrial applications. Chromium, introduced from wastewaters of related industries to water sources, causes pollution in aquatic systems. The chromium occurs in trivalent and hexavalent state in aquatic systems. Hexavalent chromium is more toxic than trivalent form and its concentration in water has been restricted as 0,05mg/l.

Chemical precipitation is the most common method for removing Cr(III) from aqueous solutions. Hexavalent chromium can be removed by reducing it to trivalent form followed by a precipitation process. Adsorption methods for removing chromium ions from aqueous systems have also been studied. In recent years, the use of agricultural wastes as an adsorbent in the treatment of industrial wastewaters containing metal ions is being considered.

In this study, the use of depectinated sugar beet pulp in the removal of Cr(VI) and Cr(III) from aqueous solutions have been investigated. For this purpose, the effects of adsorption parameters, such as contact time, pH and temperature of solution, initial concentration of chromium ions and adsorbent dosage on the removal of chromium have been studied. The applicability of Langmuir and Freundlich isotherms for the present systems were tested and the thermodynamic functions, rate constants and surface mass transfer coefficients at different temperatures were determined. In addition, desorption capability of chromium species from the chromium adsorbed sugar beet pulp into the aqueous phase have been examined.

The optimum contact time was found to be 60 minutes for initial concentration of 10 mg/l of chromium species at 20 g/l of adsorbent dosage. Under these conditions, the maximum removal of Cr(VI) by adsorption on depectinated sugar beet pulp was found to be approximately 55,0 % at pH 3,3 and 40 °C, and that of Cr(III) was 86,8 % at pH 4,5 and 20°C.

The enthalpy changes calculated for the adsorption of Cr(VI) and Cr(III) on depectinated sugar beet pulp were 1827,55 and -6522,50 cal/gmol, respectively. The values of calculated free energy change for the processes of Cr(VI) and Cr(III) had negative signs. The adsorption capacity, ( $Q^0$ ), determined from Langmuir equation for Cr(VI) was 0,3957 mg/g at 20 °C and 0,4868 mg/g at 40 °C. The adsorption capacities of Cr(III) for the above temperatures were 1,9186 and 1,5686 mg/g, respectively. The adsorption rate constants, pore diffusion rate constants and surface mass transfer coefficients for Cr(VI) adsorption process, at 20 and 40 °C were found to be 0,0443 and 0,0621 min<sup>-1</sup>,  $2,79 \times 10^{-2}$  and  $2,58 \times 10^{-2}$  mg g<sup>-1</sup>min<sup>-1/2</sup>,  $9,49 \times 10^{-4}$  and  $1,00 \times 10^{-4}$  cm/min, respectively. The same

values for Cr(III) process were  $0,0471$  and  $0,0445 \text{ min}^{-1}$ ,  $1,27 \times 10^{-2}$  and  $0,92 \times 10^{-2} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ,  $2,48 \times 10^{-3}$  and  $1,28 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$ , respectively.

It was determined that the desorption of Cr(VI) had an eminent pH dependency and, the results indicated that 59,2 % of Cr(VI) was removed from the surface of depectinated sugar beet pulp containing 0,225 mg/g of Cr(VI) at pH 13,4 and 20 °C. The desorption efficiency of Cr(III) was quite low. However, 27,4 % of Cr(III) could be eluted from sugar beet pulp containing 0,430 mg/g of Cr(III) at pH 1,85 and 20 °C.

**Key Words:** Cr(VI) and Cr(III) removal, sugar beet pulp, adsorption, thermodynamic functions, desorption.



**TEŞEKKÜR**

Tez çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, deneysel çalışmalarım için gerekli olan cihaz ve kimyasal maddelerin temini konusunda her türlü desteği sağlayan tez yöneticisi sayın hocam Prof. Memnune BİLDİK'e sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince elde edilen sonuçların tartışılmasında ve yorumlanmasında katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e şükranlarımı arz ederim.

Deneylerde kullanılan küspenin gözenekliliğinin tayini için yardımcı olan ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyelerinden Prof. Dr. Hayretin AYZ'a ve gözenekliliğinin tayini ile ilgili deneyleri yapan Arş Gör. Gökhan ŞENEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar analizleri sırasında yardımcı olan Laborant Atilla ASLAN'a da ayrıca teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	I
SUMMARY.....	IV
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER.....	XI
TABLolar.....	XIII
SİMGELER.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	5
2.1. Ağır Metaller.....	5
2.1.1. Ağır metallerin giderilmesi.....	7
2.1.1.1. Kimyasal çöktürme.....	8
2.2. Krom.....	13
2.2.1. Tabiatta bulunuşu ve özellikleri.....	13
2.2.2. Krom ve bileşiklerinin kullanıldığı yerler .....	15
2.2.3. Krom bileşikleri .....	18
2.2.4. Krom kirliliği.....	19
2.2.5. Kromun fizyolojisi.....	20
2.2.6. Kromun toksisitesi.....	22
2.3. Kromun Atık Sulardan Uzaklaştırılması.....	25
2.3.1. İndirgeme ve kimyasal çöktürme.....	25
2.3.1.1. Demir(II) sülfat ile indirgeme.....	26
2.3.1.2. Kükürt dioksit ve türevleri ile indirgeme.....	27
2.3.1.3. Krom(III)'ün çöktürülmesi.....	30
2.3.2. İyon değiştirme.....	30
2.3.3. Solvent ekstraksiyonu.....	31

2.3.4. Buharlaştırma ile kazanma.....	32
2.3.5. Ters osmoz.....	32
2.4. Krom Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar.....	33
2.5. Şeker Pancarı ve Küşpesi.....	42
2.5.1. Şeker pancarı küspesinin kullanım alanları.....	45
2.6. Adsorpsiyon.....	45
2.6.1. Genel tanımlar.....	45
2.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	46
2.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	47
2.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	47
2.6.3. Adsorpsiyon izotermi.....	49
2.6.3.1. Freundlich izotermi.....	51
2.6.3.2. Langmuir izotermi.....	52
2.6.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	54
2.6.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	55
2.7. Por Difüzyonu.....	57
3. MATERYAL ve METOD.....	58
3.1. Materyal.....	58
3.1.1. Şeker pancarı küspesinin temini ve hazırlanması.....	58
3.1.2. Şeker pancarı küspesinin depektinize edilmesi.....	58
3.1.3. Küspenin analizi.....	59
3.1.3.1. Nem tayini.....	59
3.1.3.2. Kül tayini.....	59
3.1.3.3. Kalori değerinin tayini.....	60
3.1.3.4. Ortalama tanecik büyüklüğünün tayini.....	61
3.1.3.5. Porozite ve yüzey alanı tayini.....	61
3.1.4. Çözeltilerin hazırlanması.....	62
3.2. Metod.....	63

3.2.1. Adsorpsiyon deneyleri.....	63
3.2.2. Desorpsiyon deneyleri.....	65
3.2.3. Çözeltilerin analizi.....	65
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	67
4.1. Küspenin Fiziksel Özellikleri.....	67
4.2. Krom Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi.....	68
4.2.1. pH'nın etkisi.....	68
4.2.2. Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi.....	72
4.2.3. Sıcaklığın etkisi.....	74
4.2.4. Adsorbent dozunun etkisi.....	76
4.2.5. Tane büyüklüğünün etkisi.....	77
4.3. Adsorpsiyon Dinamiği.....	78
4.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametreler.....	86
4.5. Ampirik Kinetik Model.....	93
4.6. Kromun Desorpsiyonu.....	95
4.7. Kromun Ham Küspe ile Adsorpsiyonu.....	99
5. SONUÇLAR.....	103
6. ÖNERİLER.....	107
7. KAYNAKLAR.....	109
8. EKLER.....	116

## ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bazı Metal Hidroksitlerinin Teorik Çökme Eğrileri.....	11
Şekil 2.2. Tipik bir Kireçle Çöktürme Prosesinin Akım Şeması.....	12
Şekil 2.3. Krom(VI)' nın Kükürt Dioksitle İndirgenmesi.....	29
Şekil 2.4. Krom(VI)' nın Sodyum Sülfid Çözeltisiyle İndirgenmesi.....	29
Şekil 2.5. Selülozun Yapısı.....	43
Şekil 2.6. Arabanın Yapısı.....	44
Şekil 2.7. Karakteristik Adsorpsiyon İzotermi.....	50
Şekil 4.1. Krom(VI) Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi .....	69
Şekil 4.2. Krom(VI) Türlerinin pH ile Değişimi .....	71
Şekil 4.3. Krom(III) Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi.....	71
Şekil 4.4. Başlangıç Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	73
Şekil 4.5. Başlangıç Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	73
Şekil 4.6. Sıcaklığın Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	75
Şekil 4.7. Sıcaklığın Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	75
Şekil 4.8. Adsorbent Dozunun Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	76
Şekil 4.9. Adsorbent Dozunun Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	77
Şekil 4.10. Tane Büyüklüğünün Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	78
Şekil 4.12. Lagergren Eşitliğinin Krom(VI) Adsorpsiyonuna Uygulanması .....	80
Şekil 4.13. Lagergren Eşitliğinin Krom(III) Adsorpsiyonuna Uygulanması.....	81
Şekil 4.14. Aktivasyon Enerjisi Grafiği.....	84
Şekil 4.15. Krom(VI) Giderilmesinde Por Diffüzyon Hızı Grafiği .....	84
Şekil 4.16. Krom(III) Giderilmesinde Por Diffüzyon Hızı Grafiği .....	85

Şekil 4.17. Krom(VI) Giderilmesinde Kütle Transfer Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi.....	85
Şekil 4.18. Krom(III) Giderilmesinde Kütle Transfer Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi .....	86
Şekil 4.19. Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi .....	89
Şekil 4.20. Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi .....	89
Şekil 4.21. Krom Adsorpsiyonunda $\ln b$ 'nin Sıcaklıkla Değişimi.....	90
Şekil 4.22. Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi .....	92
Şekil 4.23. Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi .....	93
Şekil 4.24. Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Kinetik Model Grafiği .....	94
Şekil 4.25. Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Kinetik Model Grafiği .....	95
Şekil 4.26. Krom(VI) Desorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi.....	97
Şekil 4.27. Krom(VI) Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi.....	97
Şekil 4.28. Krom(III) Desorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi.....	98
Şekil 4.29. Krom(III) Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi.....	98
Şekil 4.30. Ham Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi .....	100
Şekil 4.31. Ham Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonuna pH' nın Etkisi.....	100
Şekil 4.32. Ham Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi .....	101
Şekil 4.33. Ham Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonuna pH' nın Etkisi.....	102

## TABLOLAR

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Atıklarda Öngörülen Ağır Metal Konsantrasyonları.....	6
Tablo 2.2. İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları.....	7
Tablo 2.3. Kıtaiçi Sularında Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları.....	8
Tablo 2.4. Metal Hidroksit ve Sülfürlerinin Teorik Çözünürlükleri.....	10
Tablo 2.5. Kimyasal Çöktürmeyle Ulaşılabilen Konsantrasyon Seviyeleri.....	11
Tablo 2.6 . Kromun Başlıca Fiziksel Özellikleri.....	14
Tablo 2.7. Sodyum Dikromat ve Kromik Asidin Birim Kütlelerini İndirmek İçin Gerekli Reaktiflerin Teorik Miktarları.....	26
Tablo 2.8. Şeker Pancarı Küspesinin Yaklaşık Bileşimi.....	43
Tablo 2.9. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri .....	48
Tablo 3.1. Krom Tayini İçin Analiz Şartları.....	66
Tablo 4.1. Küspenin Fiziksel Özellikleri.....	67
Tablo 4.2. Krom Türleri İçin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.....	81
Tablo 4.3. Farklı Sıcaklıklardaki Por Diffüzyon Hız sabitleri ve Kütle Transfer Katsayıları.....	87
Tablo 4.4. Langmuir Sabitleri ve Termodinamik Parametreler.....	91
Tablo 4.5. Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich Sabitleri.....	92
Tablo 4.6. Farklı Başlangıç Konsantrasyonları İçin Hesaplanan Ampirik Kinetik Model Sabitleri.....	95

## SİMGELER

- A : Sabit
- b : Adsorpsiyon denge sabiti, ( $k_a/k_d$ ), ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg)
- $b_0$  : Adsorpsiyon enerjisi sabiti (l/mg)
- C : Adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/l); (2.44) ve (2.45) eşetliklerinde bir sabit
- $C_0, C_t$  : Kromun başlangıç ve dengedeki konsantrasyonu (mg/l)
- $C'$  : Henry sabiti
- $dp_m$  : Küspenin ortalama tanecik çapı (mm)
- $E_a$  : Aktivasyon enerjisi (cal/mol)
- $E_1, E_2$  : Birinci tabakanın, ikinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı (cal/mol)
- $H_k$  : Butirat kapsülünün yanma ısısı (cal/g)
- $H_s$  : Küspenin kalori değeri (cal/g)
- $H_t$  : Bakır-nikel telin yanma ısısı (cal/g)
- IS : Bomba kalorimetresinin ısı kapasitesi (cal/°C)
- K : Küspedeki kül miktarının kuru temel üzerinden ağırlık yüzdesi
- $K_a$  : Özgül yüzeyi belli olan bir madde ile tespit edilen bir sabit
- $k_a$  : Adsorpsiyon hız sabiti
- $k_{ads}$  : Birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
- $k_f$  : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)
- $K_L$  : Langmuir sabiti, ( $Q^0 \times b$ ), (l/g)



- $K_d$  : Por difüzyonu hız sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$ )
- $k_d$  : Desorpsiyon hız sabiti
- $K''$  : Sabit
- $m$  : Adsorbentin kütlesi (g) ; (4.7) eşitliğinde adsorbentin çözeltideki konsantrasyonu ( $\text{g/cm}^3$ )
- $m_0, m_1$  : Küspe örneğinin başlangıçtaki ağırlığı ve külün ağırlığı (g)
- $m_k$  : Butirat kapsülünün ağırlığı (g)
- $m_s$  : Küspe örneğinin ağırlığı (g)
- $N$  : Küspenin nem içeriği (%)
- $1/n$  : Freundlich sabiti
- $P, P_0$  : Adsorplanan gazın kısmi basıncı, belli bir sıcaklıkta adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı
- $q, q_e$  : Herhangi bir anda ve dengede bir gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )
- $q_s$  : Bir gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi ( $\text{mg/g}$ )
- $Q_t$  : Küspe örneğinin toplam ağırlığı (g)
- $Q^0$  : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir sabiti ( $\text{mg/g}$ )
- $R$  : İdeal gaz sabiti ( $\text{cal/mol K}$ ); (4.14) eşitliğinde boyutsuz ayırma sabiti
- $r_a$  : Adsorpsiyon hızı
- $r_d$  : Desorpsiyon hızı
- $S$  : Küspenin özgül yüzey alanı ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
- $S_s$  : Karışımın birim hacmindeki küspenin dış yüzey alanı ( $\text{cm}^{-1}$ )
- $T$  : Mutlak sıcaklık (K)
- $t$  : Süre (dk)
- $V$  : Belirli basınç ve sıcaklıkta adsorplanan gazın standart şartlara

göre hesaplanmış hacmi; (4.8) eşitliğinde krom çözeltisinin hacmi ( $\text{cm}^3$ )

- $V_m$  : Adsorbent yüzeyinin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi
- $W$  : Adsorbentin kütlesi (g)
- $x$  : Adsorplanan madde miktarı (mg)
- $x_i$  : Ortalama elek delik açıklığı (mm)
- $Z$  : Frekans faktörü
- $\beta_L$  : Yüzey kütle transfer katsayısı (cm/dk)
- $\Delta G_0$  : Depektinize küspe ile krom adsorpsiyonunda serbest enerji değişimi (kcal/mol)
- $\Delta H_0$  : Depektinize küspe ile krom adsorpsiyonunda entalpi değişimi (kcal/mol)
- $\Delta m_t$  : Bakır-nikel telin ilk ve son ağırlığı arasındaki fark (g)
- $\Delta Q$  : İki elek arasında kalan küспенin ağırlığı (g)
- $\Delta S_0$  : Depektinize küspe ile krom adsorpsiyonunda entropi değişimi (kcal/mol)
- $\epsilon$  : Küспенin gözenekliliği
- $\epsilon_v$  : Küспенin toplam gözenek hacmi
- $\mu$  : Havanın viskozitesi (g/cm s)
- $\mu_o, \mu_g$  : Gazın standart ve herhangi bir durumdaki kimyasal potansiyeli
- $\mu_s$  : Gazın adsorplanmış fazdaki kimyasal potansiyeli
- $\rho_a, \rho_g$  : Küспенin görünür ve gerçek yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ )
- $\theta$  : Adsorbent yüzeyinin adsorplanan madde ile kaplanan kesri

## 1. GİRİŞ

Nüfusun hızla artması, gittikçe artan çeşitli ihtiyaçları karşılamak üzere endüstrinin gelişmesi başta çevre kirlenmesi olmak üzere bir çok sorunu da beraberinde getirmiştir. İnsanoğlu endüstrileşmenin başlangıcından beri oluşan çevre kirlenmesini fark etmiş, ancak kirliliği yok etme gayretleri çevrenin giderek daha fazla kirlenmesini önleyememiştir. Konulan yaptırımlar beklenen faydayı sağlayamamıştır. Günümüzde, kurulan bir endüstriyel tesis veya hizmet tesisinde oluşan atıkların zararsız hale getirilmesi için gerekli arıtım tesislerinin kurulması ve işletilmesine de büyük harcamalar yapılmakta ve insana sağlanan faydalar giderek daha pahalıya malolmaktadır. Böylece insanoğlu çevreyi kirlatmenin cezasını manevi yönden olduğu gibi, her şeye daha fazla ödeyerek maddi yönden de çekmektedir.

Çevre kirlenmesinin önemli bir şekli su kirlenmesidir. Her türlü kirleticinin su kaynaklarına bilinçsiz bir şekilde atılması göllerin, nehirlerin ve sahil sularının lağım depoları haline dönüşmesine yol açmıştır. Buralardaki tabii biyolojik denge alt üst olmuş ve bazı durumlarda da tamamen yok olmuştur. Su ekosistemindeki tabii dengeyi bozan iki türlü madde ayrılabilir. Birinci gruptaki atık maddeler nütrientler (besin maddeleri) olup bunlar aşırı biyolojik gelişmeye yol açarak oksijen azalmasına neden olurlar. İkinci gruptaki maddeler çok yavaş degrade olan kimyasal maddelerdir. Bunların etkileri çok değişik ve daha ağırdır. Konunun uzmanları tabii sulara yaklaşık bir milyon kirleticinin girdiğini ifade etmektedirler. Bunlar içerisinde bir grup madde çok tehlikeli olmayıp, bunların bir çoğu sularda istenmeyen koku, tad ve görüntü oluştururlar. Ekosistemi kötü yönde etkilemelerine rağmen bu gruptaki maddeler insana doğrudan zarar vermezler ve degradasyonla basit ve zararsız bileşiklerine dönüşerek mineralize olurlar. Başta polisiklik aromatik bileşikler,

pestisidler, radyoaktif maddeler ve toksik metaller olmak üzere bazı atıklar ise doğrudan insan hayatını etkilerler. Bu maddelerden ağır metaller, organik kirleticilerin aksine su ekosisteminde tabii proseslerle elimine olmazlar ve sedimanlarda ve bazı canlı bünyelerinde zenginleşirler. Daha sonra şartların değişmesi sonucunda tür değiştiren bu maddeler mobilize olarak canlı organizmaya zarar vermeye devam ederler. Bunların bir çoğu canlı bünyede akut ve kronik hastalıklara yol açarlar. Başta civa, kadmiyum, kurşun, krom ve arsenik olmak üzere bir çok ağır metalin zihirlenmelere sebep olduğu bilinmektedir (Förstner ve Wittmann, 1983).

Metaller belirli bir seviyeye kadar canlı bünyede bulduklarında hayatsal faaliyetleri düzenleme gibi olumlu fonksiyonel etkilere sahiptir. Bu metallerin bir çoğunun canlı bünyedeki bulunma sınırları aşıldığında toksik etki yaratırlar. Çevre yönetmelikleri çeşitli tip suları kullanım amaçlarını dikkate alarak içerebilecekleri ağır metal konsantrasyonları yönünden sınırlandırmışlardır. Bu nedenle ağır metal içeren atık suların, metal konsantrasyonlarını standartlara uygun seviyelere düşürmek üzere arıtılmaları gerekir. Ağır metaller sularda hidrate iyonlar şeklinde bulunabildiği gibi bir çok organik ve inorganik maddelerle kompleks teşkil etmiş olarak da bulunabilirler. Ağır metallerin sularda değişik şekillerde bulunması toksisitesinin de değişik olmasına sebep olur.

Ağır metalleri içeren atıksuların arıtımı genel olarak metallerin çökebilir bir bileşiği halinde uzaklaştırılması esasına dayanır. Ortam özellikleri, metallerin türü ve kompleks halinde bulunup bulunmadığı durumuna göre değişiklikler arzeden çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Gerek metalin yeniden kazanılması için ve gerekse konvensiyonel çöktürme metodlarının bir tamamlayıcısı olarak adsorpsiyon, iyon değiştirme, sementasyon ve ters osmoz gibi yöntemlerin de bu alanda kullanılabilirliği için yoğun araştırmalar yapılmıştır.

Ağır metal kirliliği içerisinde kromdan kaynaklanan kirliliğin özel bir önemi vardır. Krom metallurji endüstrisinde, metal kaplamada, dericilikte, korozyon önlemede, alüminyum pasifleştirmede, boya tekstil, cam seramik, fotoğraf ve kimyasal proses endüstrileri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tabii jeolojik değişimlerle ve endüstri atıksularıyla su sistemlerine geçerek kirliliğe yol açan krom sularda başlıca 3+ ve 6+ oksidasyon basamaklarında bulunur. Kromun 6+ oksidasyon basamağındaki şekli çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı organizmalarda bozucu etkiler yaratır. Bu nedenle Cr(VI)'nin sularda bulunmasına müsaade edilen konsantrasyonu çok düşüktür.

Krom(III), hidroksit şeklinde bir oktrme ile sulu sistemlerden kolayca uzaklaştırılabildiği halde, kromun daha tehlikeli bir şekli olan krom(VI) zel yöntemler hariç konvensiyonel yöntemlerle verimli bir şekilde uzaklaştırlamaz. Bu nedenle krom(VI)'nin ya krom(III)'e indirgenmeyi izleyen klasik bir oktrme yöntemi ile veya adsorpsiyon yöntemleri uygulanarak giderilmesi gerekmektedir.

Sulu zltilerden kromun giderilmesinde kullanılan adsorbentler genellikle aktif karbon ve inorganik yapıdaki maddelerdir. Bu amaçla araştırılan inorganik adsorbentler demir (III) hidroksit, goethit kaolinit, uçucu kül ve kırmızı çamurdur. Son zamanlarda ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmasında organik esaslı adsorbentlerin araştırıldığı da dikkati çekmektedir. Bu tür adsorbentler arasında biosorbentler (Aksu ve Kutsal, 1987), şeker kamışı bağası, eltik kabuğu ve samanı, soğan ve sarmısak kabukları (Kumar and Dara, 1981), yosun (Coupal ve Lalancette,1976; Sharma ve Forster, 1993), fıstık kabuğu (Randal vd., 1978), am ağacı kabuğu (Margarida Alves vd.,1992) ve testere talaşı (Srivastava vd., 1986) bulunmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, şeker üretimi yan ürünü olan pancar küspesinden pektini ekstrakte edildikten sonra elde edilen katı artığın krom(VI) ve krom(III)' ü adsorplama özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla pH, temas süresi, kromun başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorbent dozu, tane büyüklüğü gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar izotermelere uygulanmıştır. Ayrıca prosesin termodinamik fonksiyonları, por difüzyonu hız sabiti ve yüzey kütle transfer katsayıları hesaplanarak bazı karakteristikleri belirlenmeye çalışılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİ

### 2.1. Ağır Metaller

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelen atıksularda bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunur. Metallerin büyük bir kısmı alıcı ortamlardaki canlı yaşam üzerinde, tür ve konsantrasyonlarına bağlı olarak toksik etki yaparlar. Eser miktarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli gurubu "ağır metaller" diye adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, U, V, ve Zn gibi elementler oluşturur. Özellikle kadmiyum, cıva, krom ve kurşun gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için bünyede birikir ve belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim sonucunda suda yaşayan canlılar ölebilir. Hatta, bünyelerinde ağır metal bulunan su ürünleriyle beslenen insanların sağlığı ve hayatı da tehlikeye girebilir (Anonim, 1991). Bu nedenle ağır metal içeren atık sular alıcı ortama verilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulurlar. Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıkların içerdiği maksimum ağır metal konsantrasyonları Tablo 2.1' de verilmiştir (Şengül vd.,1986).

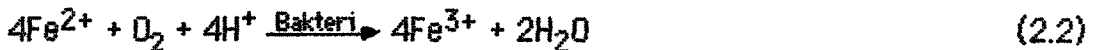
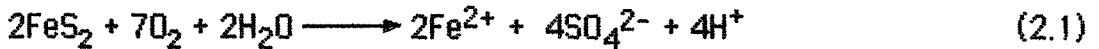
Çevre kirliliğine neden olan ağır metal kaynaklarını beş grupta toplamak mümkündür. Bunlar; Jeolojik değişimlerle ağır metallerin su kaynaklarına geçmesi, metal ve bileşiklerinin üretim prosesleri, metal ve metal bileşiklerinin kullanılması, katı atık ve çöp barajlarından metallerin çözünerek sızması ve ağır metal içeren insan ve hayvan atıklarıdır (Förstner ve Wittmann 1981).

Ağır metaller tabiatta büyük ölçüde sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunurlar. Bu tabii mineraller genellikle suda

**Tablo 2.1.** Atıklarda Öngörülen Ağır Metal Konsantrasyonları (Şengül vd., 1986).

Metal	Maksimum konsantrasyon (mg/kg)
Zn	2000
Cu	1000
Ni	200
Cd	15 veya Zn' in %1'i
Pb	1000
Hg	10
Cr	1000
B	100

çözünmezler, ancak kar ve yağmur suları, yeraltı suları ve havanın etkisi ile çok yavaş bir şekilde çözünerek alıcı ortamdaki metal konsantrasyonlarının yükselmesine sebep olurlar (Dean vd., 1972). Örneğin, havaya maruz kalan piritin içerdiği  $S_2^{2-}$  oksijen ve nem yardımıyla  $SO_4^{2-}$  iyonuna yükseltgenirken, demir de çözünerek  $Fe^{2+}$  haline geçer.  $Fe^{2+}$  iyonu asidik ortamda oksijenle  $Fe^{3+}$  'e yükseltgenebildiği gibi, oksijenin varlığında bakterilerin tesiriyle de yükseltgenebilir.



Diğer sülfürlü minerallerin de benzer şekilde çözünerek su kaynaklarında metal iyonlarının konsantrasyonlarını artırdığı düşünülebilir (Förstner ve Wittmann, 1983). Çözünmüş karbondioksit içeren yağmur sularının da peridotit gibi alkali kayalara tesir ederek bazı metallerin çözünmesine ve yeraltı sularına geçmesine neden olduğu belirtilmiştir (Dean vd., 1972)



İçme ve yüzey sularında bulunan ağır metallerden kaynaklanan zararları asgariye indirmek amacı ile bazı kuruluşlar tarafından bu metallerin sulara bulunabilecek konsantrasyonlarına belli sınırlamalar getirilmiştir (Tablo 2.2 ve Tablo 2.3). İçme suları için kalite standartları ilk defa 1914 yılında geliştirilmiştir. Nüfus artışı ve hızlı sanayileşmenin sonucu olarak içme suyu kaynağı olan yüzey sularında kirliliğin artması, 1960 yılında yüzey suları için de gerekli standartların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (Hammer, 1986).

**Tablo 2.2.** İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları.

Metal	Maksimum konsantrasyon (mg/l)			
	USPHS(a)	WHO(a)	EPA(b)	TSE(c)
Arsenik	0,01	0,05	0,05	0,05
Baryum	1,00	1,00	1,00	-
Kadmiyum	0,01	0,01	0,01	0,005
Krom	0,05	0,05	0,05	0,05
Bakır	1,00	0,05	-	1,50
Kurşun	0,05	0,10	0,05	0,05
Cıva	-	-	0,002	-
Selenyum	0,01	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05	0,05
Çinko	5,0	5,00	-	15,0

a - (Förstner ve Wittmann,1981); b - (Hammer,1986); c - (TS 266, 1986).

### 2.1.1 Ağır metallerin giderilmesi

Ağır metallerin büyük bir kısmı, metal kazanma prosesleri ve su arıtma prosesleri ile atık sistemlerinden uzaklaştırılabilirler. Bu arıtma prosesleri arasında kimyasal çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz ve iyon değiştirme sayılabilir (Dean vd.,1972).

**Tablo 2.3.** Kıtaçi Sularda Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları (Uslu ve Türkman,1987).

Metal	Maksimum Konsantrasyon( $\mu\text{g/l}$ )		
	Su Kalite Sınıfı		
	I	II	III
Arsenik	20	50	100
Baryum	1000	2000	2000
Kadmiyum	3	5	10
Krom(VI)	-	20	50
Bakır	20	50	200
Kurşun	10	20	50
Cıva	0,1	0,5	2
Selenyum	10	10	20
Çinko	200	500	2000
Mangan	100	500	3000
Kobalt	10	20	200
Nikel	20	50	200
Demir	300	1000	5000

Arıtmaya tabi tutulan katı atıkların içerdiği ağır metaller genellikle inorganik bileşikleri halindedir. Ancak tekstil ve boya endüstrisi atıklarındaki ağır metaller organik maddelerle kompleksleşmiş haldedir. Organik ve inorganik yapıda ağır metal içeren katı atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılma yöntemleri birbirinden farklıdır (Lanouette, 1977; Lanouette ve Paulson, 1976).

#### 2.1.1.1. Kimyasal çöktürme

Ağır metallerin sulu sistemlerden uzaklaştırılması için kullanılan en uygun metod kimyasal çöktürmedir. Ağır metaller genellikle, hidroksitleri, sülfürleri ve karbonatları halinde çöktürüldükten sonra filtrasyonla

uzaklaştırılabilirler (Eckenfelder,1989; Lanouette ve Paulson, 1976). Ancak, ağır metaller amonyak, siyanür ve benzeri kompleksleştirici maddelerle birlikte buldukları 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 (Lanouette,1977). Ağır metal sülfürlerinin çözünürlükleri hidroksitlerine oranla daha az olduğundan, sülfür halinde çöktürme ile daha iyi bir giderme sağlanabilir. Çeşitli metallerin hidroksit ve sülfürlerinin çözünürlükleri Tablo 2.4' de verilmiştir.

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 yükseltgenbilmesidir. Metal sülfatlar kolaylıkla çözünerek tekrar kirliliğe neden olurlar. Sülfür reaktifi olarak FeS kullanılarak geliştirilen bir proseste hidrojen sülfürün oluşumu engellenmiştir. Bu proseste, düşük çözünürlük çarpımına sahip metal sülfürlerinin çöktürülmesi için gerekli sülfür iyonunun FeS'ün çözünmesiyle oluştuğu belirtilmektedir. Ortamın pH'sı 8.5-9.0 arasında tutulduğu takdirde, FeS'ün çözünmesiyle serbest kalan demirin hidroksit halinde çökeceği belirtilmiştir (Lanouette, 1977).



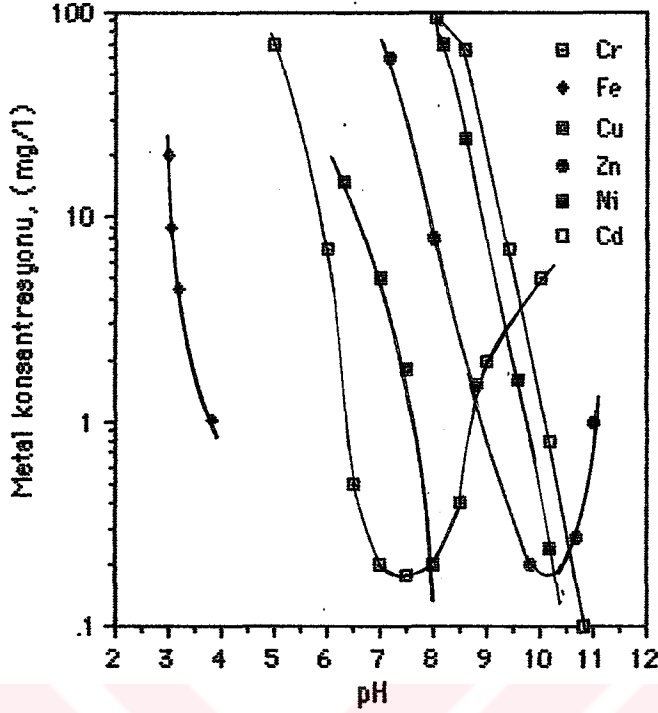
Kompleks bileşiklerin bulunmadığı ve metalin kazanılmasının dikkate alınmadığı durumlarda, ağır metal içeren bir atıksuyun arıtılması için uygulanan en uygun çöktürme yöntemi kireçle çöktürme prosesidir

**Tablo 2.4.** Metal Hidroksit ve Sülfürlerinin Teorik Çözünürlükleri (Lanouette, 1977).

Metal	Metal iyonlarının çözünürlüğü (mg/l)	
	Metal hidroksit	Metal sülfür
Kadmium ( $Cd^{2+}$ )	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-10}$
Krom ( $Cr^{3+}$ )	$8,4 \cdot 10^{-4}$	Çökmez
Kobalt ( $Co^{2+}$ )	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Bakır ( $Cu^{2+}$ )	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-18}$
Demir ( $Fe^{2+}$ )	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Kurşun ( $Pb^{2+}$ )	2,1	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Mangan ( $Mn^{2+}$ )	1,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Cıva ( $Hg^{2+}$ )	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-20}$
Nikel ( $Ni^{2+}$ )	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$
Gümüş ( $Ag^{2+}$ )	13,3	$7,4 \cdot 10^{-12}$
Kalay ( $Sn^{2+}$ )	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
Çinko ( $Zn^{2+}$ )	1,1	$2,3 \cdot 10^{-7}$

(Dean, 1972). Çöktürme işlemi için uygun pH, ortama kireç veya sodyum hidroksit ilavesiyle sağlanır (Eckenfelder, 1989; Lanouette, 1977). Metal hidroksitlerin teorik çökme eğrileri Şekil 2.1' de , tipik bir kireçle çöktürme tesisinin akım şeması ise Şekil 2.2' de verilmiştir. Bakır, çinko, mangan, nikel ve kobalt gibi ağır metaller hemen hemen tamamen çökerken kadmiyum, kurşun ve cıvanın çökmesi tamamlanmayabilir. Kurşunun çöktürülebilmesi için sodyum karbonat, kadmiyum ve cıvanın çöktürülmesi için ise sodyum sülfür ilavesini sağlayan ayrı bir ünite Şekil 2.2'deki akım şemasına ilave edilmelidir (Dean, 1972). Bu şekilde  $Pb(OH)_2$ 'nin çözünmesinden oluşan kurşun iyonları karbonat şeklinde, aynı şekilde oluşacak kadmiyum ve cıva iyonlarının da sülfür şeklinde çökmesi sağlanır.

Bir çöktürme prosesinde ağır metallerin ulaşılabilen minimum konsantrasyon seviyeleri (Tablo 2.5), ortamdaki metalin iyonik şekli,



Şekil 2.1. Bazı Metal Hidroksitlerinin Teorik Çökme Eğrileri (Eckenfelder, 1989).

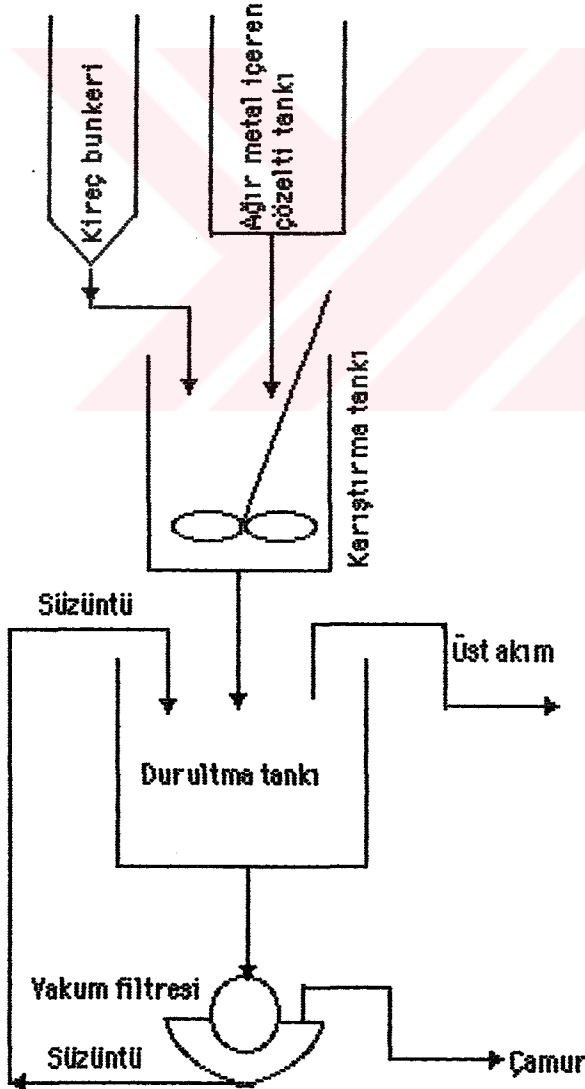
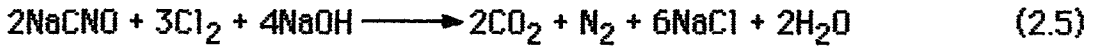
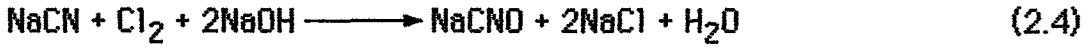
kullanılan çöktürme vasıtasının özellikleri, ortamın pH' sı ve kompleksleştirici maddelerin bulunup bulunmaması gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Lanouette, 1977; Lanouette ve Paulson 1976).

Ortamda bulunan kompleksleştirici maddeler metallerin çökmesini engellediklerinden, bu maddeler uygulanacak bir ön işleme

Table 2.5. Kimyasal Çöktürmeyle Ulaşılabilen Konsantrasyon Seviyeleri (Lanouette, 1977).

Ağır Metal	Son konsantrasyon (mg/l)	Muhtemel çöktürme vasıtaları
Kadmiyum	0,3	Soda
Krom (YI)	0,05	-
Toplam krom	0,5	Sodyum hidroksit, kireç
Bakır	0,5	Sodyum hidroksit, kireç
Demir	1,0	Sodyum hidroksit, kireç
Nikel	0,5	Soda
Çinko	0,5	Sodyum hidroksit, kireç

uzaklaştırılmalıdır. Siyanür ve amonyak bir çok metalle kompleks oluşturarak çökmeyi engeller. Bu nedenle kompleks teşkil eden iyonlar ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Siyanür alkali ortamda klorlama ve karbon üzerinde katalitik oksidasyon gibi proseslerle uzaklaştırılabilir. Klorlama prosesinde siyanür önce daha az toksik olan siyanata yükseltgenir, sonra karbon dioksit ve azota dönüştürülür.

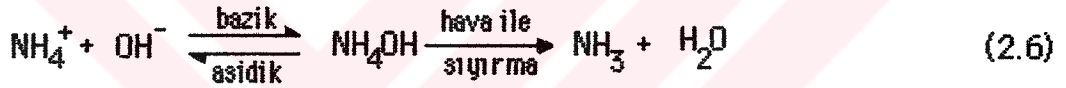


Şekil 2.2. Tipik bir Kireçle Çöktürme Prosesinin Akım Şeması.

Her iki reaksiyon da büyük ölçüde ortamın pH' sına bağlıdır. Birinci reaksiyonun olabilmesi için pH' nın 10,0' ın üzerinde, ikinci reaksiyon için pH' nın yaklaşık 8,0 olması gerekir (Gurnham,1965; Wentz,1989).

Nikel ve gümüş siyanür komplekslerinin reaksiyon hızları düşük olduğundan, nikel ve gümüş içeren siyanürlü atıkların klorlama prosesi ile arıtılmaları güçtür (Eckenfelder,1989).

Amonyak içeren atıklar arıtılmaya tabi tutulmadan önce, amonyak sıyırma, klorlama veya uygun bir yöntemle ortamdan uzaklaştırılmalıdır (Eckenfelder,1989; Hammer,1986). Amonyak pH 11,1' de aşağıdaki reaksiyon denklemine göre ortamdan uzaklaştırılır.



Amonyakın klorla reaksiyonu tam olarak tanımlanamamakla birlikte, reaksiyon sonunda muhtemelen azot gazı, nitroz oksit, nitrit ve nitratların oluştuğu belirtilmiştir. Klorlama prosesinin oldukça kolay kontrol edilebilir bir proses olması ve ilave edilen klorun klorür iyonuna dönüşmesi bir avantaj olarak değerlendirilmektedir (Hammer,1986).

## 2.2. Krom

### 2.2.1. Tabiatta bulunuşu ve özellikleri

İlk defa Fransız kimyageri Vaugelin tarafından 1797 yılında krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ) filizinde keşfedilen krom metali yer kabuğunda % 0,033 oranında bulunur. Bileşikleri renkli olduğundan eski Grekçede renk anlamına gelen krom adı verilmiştir (Kirk-Othmer, 1971).

Kararlı dört izotopu bulunan krom, kübik kristal yapıda mavi-beyaz

renkte çok sert bir metaldir. Krom metali tabiatta serbest halde bulunmaz, genellikle kromit ( $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ ) cevheri halinde bulunur. Kromit cevheri krom ve demirin dışında çeşitli oranlarda magnezyum, alüminyum ve silisyum oksitlerini de içermektedir. Kromun bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.6' da verilmiştir (Kirk-Othmer, 1971).

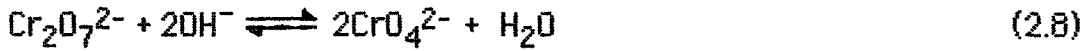
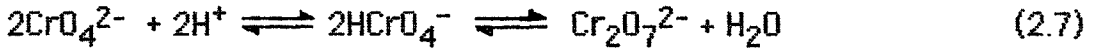
Krom metali havada oksitlenmez. Yüksek sıcaklıklarda çok az oksitlenir. Karbon dioksit atmosferinde krom (III) okside, hidrojen klorürde krom (II) klorüre yükseltgenir. Azot, karbon, silisyum ve borla doğrudan birleşir. Aktif halde iken seyreltik asitlerde hidrojen çıkışı ile krom (II) tuzu halinde çözünür. Mavi renkli olan krom (II) tuzu çözeltileri havada yeşil renkli krom (III) tuzlarına yükseltgenirler. Derişik nitrat asidi ve kromat asidi gibi yükseltgen asitler metali pasifleştirirler. Pasifleşmenin krom (III) oksit oluşumundan ileri geldiği sanılmaktadır (Remy, 1955; Ün, 1968).

**Tablo 2.6 . Kromun Başlıca Fiziksel Özellikleri**

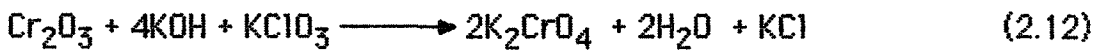
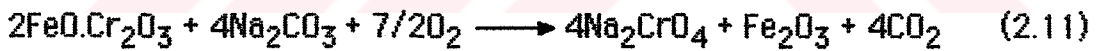
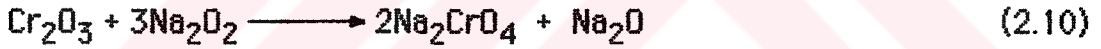
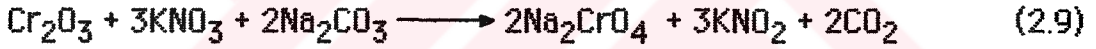
Atom ağırlığı	51,996
İzotopları (Kütle numarası)	50,52,53,54
Atom numarası	24
Kristal yapısı	Hacım merkezli küp
Yoğunluğu (20 °C' de , g/cm <sup>3</sup> )	7,19
Erime noktası( °C )	1875
Kaynama noktası ( °C )	2199
Erime ısısı (kcal/mol)	3,4
Buharlaşma gizli ısısı (kcal/mol)	76,635
Spesifik ısısı ( 25 °C' de, cal/mol)	5,5
Lineer genişleme katsayısı( 20 °C)	$6,2 \cdot 10^{-6}$
Termal iletkenliği (20 °C, cal/cm.hr.°C)	0,16
Elektriksel direnci( 20 °C' de, $\mu\Omega$ -cm)	2,9



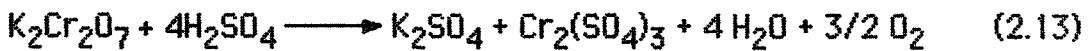
Kromat çözeltileri asitlendirildiğinde, pH'ya bağlı olarak  $\text{CrO}_4^{2-}$  iyonlarının büyük bir kısmı  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  iyonlarına dönüşür ve renk sarıdan kırmızıya döner. Dikromat çözeltisi de kalemilendirildiği zaman  $\text{CrO}_4^{2-}$  iyonlarına dönüşür.



Krom(III) bileşikleri bazik ortamda şiddetle yükseltgenerek kromatlara dönüştürülebilirler. Bu yükseltgenme en iyi, yükseltgen kalevi eritisi ile, yani bir alkali karbonat ve potasyum nitrat, potasyum klorat veya sodyum peroksit gibi katı bir yükseltgenden ibaret bir karışım ile eritilerek yapılır (Arndt ve Ergener, 1950; Baykut, 1967).



Asidik ortamda kromatlar ve dikromatlar kuvvetli yükseltgen olarak hareket eder ve bu arada +6 değerlikli krom +3 değerlikli kroma indirgenir (Arndt ve Ergener, 1950 ).



### 2.2.2. Krom ve bileşiklerinin kullanıldığı yerler

Kromun endüstride ilk defa kullanılmasına 1800' lü yıllarda Fransa, Almanya ve İngiltere' de boya pigmentlerinin üretilmesiyle başlanmıştır. Sonraki yıllarda krom bileşikleri tekstil, boya ve deri endüstrisinde

kullanılmaya başlanmıştır. 19'uncu asrın sonlarına doğru metallurji endüstrisinde önemli bir yere sahip olan fırınlar için refrakter yapımında kullanılmaya başlanmış ve 1910-1915 yılları arasında üretimi hızla artmıştır (Kirk-Othmer, 1971).

Metalik kromun başlıca kullanım alanı çelik endüstrisidir. Kromlu çelikler çok defa içerisine volfram veya nikel bazen de vanadyum gibi üçüncü bir metal ilave edilerek ıslah edilerler. Bir nikel-krom-demir alaşımı olan nikrom teli elektrik fırınlarında kullanılır. Tunç ve pirinç gibi diğer alaşımlar da krom ilavesiyle sertleştirilebilirler (Remy, 1955; Şeşbeş, 1949).

Metallurjik değere sahip kromit cevherinden elde edilen düşük ve yüksek karbonlu ferrokrom alaşımlarının bir kısmı paslanmaz ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı çeliklerin üretiminde kullanılmaktadır. Kromun alaşımlardaki miktarı çok küçük yüzdelerden % 35 oranına kadar değişebilmektedir. Orta ve yüksek karbonlu çeliklere % 2 krom ilavesi sertlik ve yorulmaya karşı dirençlerini artırır. Aynı oranda kromun dökme demirlere ilavesi sertlik, yorulmaya karşı dayanıklılık ve termal kararlılığı, düşük karbonlu yapı çeliklerinin ise düşük sıcaklıklarda darbeye karşı dayanıklılığını artırır. Yüksek hız çeliklerinde % 4, oksidasyona ve korozyona dayanıklı çeliklerde % 4' ten fazla krom bulunmaktadır. Bu nedenle % 4-6 krom içeren çelikler petrol rafinasyonu ekipmanlarının yapımında, % 12-18 krom içeren orta ve yüksek karbonlu çelikler metalik yemek takımları, bilyalı yatak, valf parçaları ve aşınmaya maruz kalan yüzeylerin yapımında kullanılmaktadır (Tulgar, 1974). Malzemenin yüksek sıcaklıklarda veya korozif şartlarda oksidasyonuna ve korozyona karşı direncini artırmak için krom miktarı % 20-30'a çıkarılabilmektedir (Granet, 1980 ;Tulgar, 1974 )

Krom endüstride kullanılan metaller arasında sertliği en yüksek olan

metaldir. Bu nedenle diğer metalleri ve özellikle de çeliği, dış etkilere karşı korumak için, kaplamaya çok elverişlidir. Bu işlem, yani metalin yüzeyinin kalın bir krom tabakasıyla kaplanması, elektrolitik yolla yapılır ve bir çok yerde nikel ve pirinçle kaplamaya tercih edilir.

Kromit cevheri kimyasal maddelere karşı kararlı ve nötral olduğundan kromitten yapılan refrakter malzemeler fırın astarı, asidik ve bazik tuğla yapımında tercih edilmektedir (Tulgar,1974). Bu tür refrakter malzemeler % 50'ye kadar krom (III) oksit ve değişik oranlarda demir, alüminyum, magnezyum ve silisyum oksit ihtiva ederler. Kromit ve magnezitten elde edilen refrakter malzemeler, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduklarından demir ve demir dışı metallerin üretildikleri fırınların astarlanmasında kullanılırlar (Herman,1988).

Krom metalinden başka, krom bileşikleri de endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom(II) tuzları indirgen özelliği nedeniyle küpe boyacılığında kullanılırlar. Krom(III) proteinler, selülozik maddeler, boyar maddeler ve bazı sentetik polimerlerde kararlı kompleksler oluşturduğundan, krom(III) tuzları deri endüstrisinde krom dibağlamasında, tekstil endüstrisinde basma boyacılığında şaplama işlerinde kullanılırlar. Ayrıca boya endüstrisinde renk düzenleyici, cam endüstrisinde renklendirici olarak, katalizör yapımında ve fotoğrafçılıkta da kullanılmaktadır (Kirk-Othmer,1971).

Günümüz endüstrisinde krom(III) bileşiklerinden daha fazla kullanılan krom(VI) bileşikleri metal kaplama, alüminyum pasifleştirme, boya, seramik, kağıt, pigment üretimi, krozyonu önleyici ve bazı katalizörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Çinko ve kurşun kromat matbaacılık ve lak sanayiinde, krom(VI) tuzlarını içeren bazı bileşikler kerestenin mantarlara ve haşaratlara karşı korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. (Kirk-Othmer, 1971; Tulgar, 1974).

Krom bileşiklerinden bir çoğu anorganik boya olarak kullanılır. Bunlar arasında krom sarısı (kurşun kromat), krom kırmızısı (bazik kurşun kromat), krom yeşili (krom-III-oksit), çinko sarısı (çinko kromat ile potasyum bikromatın çift tuzu) ve çinko yeşili (paris mavisi ile çinko sarısı karışımı) sayılabilir (Remy, 1955; Şeşbeş, 1949).

### 2.2.3. Krom bileşikleri

Krom bileşiklerinde +2, +3 ve +6 oksidasyon basamaklarında bulunur. Krom(II) bileşikleri bazik karakterde ve kararsızdırlar. Demir(II) bileşiklerine benzer özellikler gösterirler. Suda az çözünen bir bileşik olan krom (II) hidroksit havada kolayca krom (III) okside yükseltgenir (Ün, 1968).



En kararlı krom bileşikleri krom(III) bileşikleridir. Amfoter karakterde olup alüminyum bileşiklerine benzerler. Krom(III) bileşikleri kuvvetle kompleks oluşturma eğilimindedirler. Krom(III) iyonları sulu çözeltilerde daima hidrat şeklinde bulunurlar ve Brintzinger'e göre  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{15}]^{3+}$  şeklindedirler. Su moleküllerinden altısı kroma kuvvetle bağlıdır ve çözeltiden tuzla birlikte kristallenirler. Genel formülleri  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6].\text{X}_3$  şeklinde olan krom(III) tuzları çözeltileri gibi menekşe rengindedirler (Remy, 1955).

Krom (III) hidroksit, daha doğrusu krom (III) oksit hidrat ( $\text{Cr}_2\text{O}_3.\text{XH}_2\text{O}$ ) amfoter olup asitlerde ve bazlarda çözünür. Cr(III) iyonu koordinasyon sayısı altı olan çeşitli kompleks bileşikler oluşturur. Krom(III) tuzları şap karakterinde çift tuzlar oluştururlar ve suda alüminyum tuzları gibi hidroliz olurlar.

Krom(VI) tuzlarının esasını oluşturan krom trioksit bir asit

anhidrididir. Bundan türeyen ve yalnız sulu çözeltilerde tanınan kromat asidi ( $H_2CrO_4$ ) kondensasyona çok yatkındır. Kromat asidinden su çıkarılarak dikromat asidi ( $H_2Cr_2O_7$ ), trikromat asidi ( $H_2Cr_3O_{10}$ ) meydana gelebilir. Daha fazla su çıkarılarak polikromatlar meydana gelir ve bu arada krom trioksit de ayrılır. Bu asitlere tekabül eden tuzlardan kromatlar ve dikromatlar ortamda indirgenler bulunmadığı zaman adi sıcaklıkta oldukça kararlıdırlar (Remy,1955).

#### 2.2.4. Krom kirliliği

Bir kirletici olarak kromun sulara geçişine neden olan başlıca endüstriler arasında selüloz ve kağıt, petrokimya, klor alkali, inorganik kimyasal maddelerin üretimi, gübre, petrol rafinasyonu, çelik ve diğer metal alaşımlarının üretimi, motor, uçak, cam, çimento, asbest tekstil, deri endüstrisi ve güç santralleri sayılabilir (Dean vd.,1972). Bu endüstrilerin ürünleri ve atıkları çeşitli oranlarda krom içerirler. Gerek elde edilen atıkların doğrudan su kaynaklarına deşarjı ve gerekse curuf halinde atılan atıkların içerdiği kromun atmosferik etkileşimlerle çözünüp sızması sonucu su kaynaklarına ulaşması kirliliğe yol açmaktadır.

Elektrolitik kaplama, pikling ve asit banyosuna daldırma gibi metal işleme proseslerinin atıkları yüzey sularında krom birikiminin başlıca nedenidir. Bu proseslerin atıklarının kontrolsüz deşarjı sularda toksik olan krom(VI) konsantrasyonunun artmasına yol açar. Örneğin, Federal Almanya'da kaplama endüstrisi atıklarının doğrudan yüzey sularına ve belediye atıksularına deşarjı durumunda müsaade edilen maksimum toplam krom konsantrasyonu sırasıyla 2 ve 4 mg/l'dir. ABD'nde bu değerler daha da düşüktür. Kplama endüstrisi atıkları kromla birlikte diğer bir çok ağır metali de içerdiğinden evsel atıksuların biyolojik arıtımında bazı problemlere de yol açmaktadır (Förstner ve Wittmann, 1983). Su

sistemleri için diğer krom(VI) kaynakları arasında korozyon inhibitörü olarak kromatların kullanıldığı soğutma suları, temizlik malzemeleri ve hayvansal tutkal üretim atıkları sayılabilir. Krom(III)' ün su sistemlerinde birikmesine ise daha çok deri işleme ve tekstil endüstrisinden gelen sıvı atıklar yol açmaktadır (Moore ve Ramamoorthy,1984).

Krom cevherlerinin önemli bir kısmı paslanmaz ve östenitik çelikler ve değişik kimyasal maddelerin üretiminde kullanıldığı halde, hava kirliliği yönünden krom bileşikleri krom metali ve krom cevherlerinden daha önemlidir. Hava kirliliğini oluşturan krom kaynaklarının tamamı bilinmemekle birlikte, muhtemel kirleticiler kaynakları metallurji endüstrisi, kromat üreten endüstriler, krom kaplamacılığı, kömürün yanması, krom bileşiklerinin yakıt katkı maddesi olarak kullanılması ve refrakter tuğluların üretimidir ( Sittig,1973).

Fosil yakıtların yakılması sonucu amosfere yapılan krom emisyonunun yılda yaklaşık 1450 ton olduğu tahmin edilmektedir. Tabii ortamlarda havadaki krom konsantrasyonu  $10^{-6}$  mg/m<sup>3</sup> iken krom ve bileşiklerinin üretildiği tesisler civarında 1 mg/m<sup>3</sup>'ten fazla olabilir. Krom taşıyan partiküller rüzgarın etkisiyle daha uzak bölgelere taşınabildiği gibi, yağmur ve karın etkisiyle toprakta da birikebilir (Bertine ve Goldberg,1971: Moore ve Ramamoorthy,1984' den). Havadaki ince partiküllerin 3000 mg/kg' a kadar krom içerebildiği ve bu partiküllerin muhtemelen üst solunum yollarına da girdiği bildirilmektedir (Jaworski,1980: Moore ve Ramamoorthy,1984' ten).

### 2.2.5 Kromun fizyolojisi

Uzun yıllar boyunca fizyolojik yönden kroma duyulan ilgi kromun toksik özelliği ile sınırlı kalmıştır. Yağ asitleri ve kolesterol sentezinin krom iyonları varlığında daha yüksek verimle oluştüğünün belirlenmesi ve

siğirilerin karaciğerinde yüksek konsantrasyonda kromun tespit edilmesi, besin fizyolojisi çalışmalarına yeni bir boyut kazandırmıştır (Underwood,1971).

Kromun besin zinciriyle bitki, hayvan ve topraktan insanlara nasıl geçtiği konusunda çok az bilgi bulunmaktadır. Bitki dokusundaki krom konsantrasyonu 0,01-1,0 mg/kg arasında değişmektedir. Krom da, diğer iz elementler gibi, gelişme boyunca tahıl tohumlarının özünde ve kepek tabakasında birikir. Örneğin, tüm buğday türlerinde krom miktarı 1,7 mg/kg iken bu oran unda 0,14 mg/kg'a düşmektedir (Underwood,1971). Kahverengi şeker ve hayvansal yağların, özellikle tereyağının, kromca zengin besin kaynakları olduğu belirtilmiştir (Casarett,1975).

Yetişkin bir insan vücudunda toplam krom miktarının 6 mg' dan daha az olabileceği tahmin edilmektedir. Bir çok iz elementin aksine dokudaki krom miktarı yaşlanmayla azalır. İnsan ceninindeki krom konsantrasyonu gebelik boyunca artar fakat doğumdan sonra düşmeye başlar. Ölü doğan bebeklerin dokusundaki krom konsantrasyonu yetişkin bir insandakinden bir kaç kat daha fazladır. Yaşlanmayla kalp, karaciğer, böbrek ve dalakta krom miktarı azalırken akciğerde artma eğilimi göstermektedir (Underwood,1971; Casarett,1975).

Krom(III) hayvanlar için elzem bir element olup glikoz ve lipid metabolizmasında önemli rol oynar. Krom eksikliği şeker hastalığına benzer belirtiler gösterir ve farelerde aortta plakaların teşekkülüne yol açar. Krom alınması şeker hastalarında, yaşlı insanlarda ve yetersiz beslenmiş çocuklarda glikoz toleransını düzenler (Underwood,1971). Kromun lipidlerdeki glikozu uyarmadığı, ancak hücre zarı ile insülin molekülleri arasında köprüler oluşturarak insülinin hücre zarına tutunmasını kolaylaştırıp aktivitesini artırdığı belirtilmiştir. Ancak, kromun uyarıcı etkisinin dar bir konsantrasyon aralığında olduğu, aşırı miktarda krom

alınmasının insülin aktivitesini azalttığı tespit edilmiştir. Tüm bu bulgulara rağmen insanlarda kromun glikoz toleransı üzerindeki etkisinin hala net olmadığı ve bazı şeker hastalarında krom verilmesinin glikoz kullanımını düzenlediği ifade edilmiştir (Whol ve Goodhart, 1968). Ayrıca krom(III) eksikliğinin kurşunun toksik etkisini artırdığı belirtilmiştir (Casarett,1975). Kromun mikroorganizmalar ve enzimlerle, diğer geçiş elementlerinkine benzer şekilde reaksiyona girdiği belirtilmiştir (Whol ve Goodhart, 1968 ). Değişik türlerden izole edilen RNA' larda da krom tespit edilmiştir (Moore ve Ramamoorthy,1984 ; Whol ve Goodhart, 1968 ).

Yapılan çalışmalar alınan krom(VI)' nın krom(III)' ten daha fazla absorplandığını göstermiştir. Absorplanan krom(VI)'nın kırmızı kan hücrelerinin zarlarından geçerek ve hemoglobinin globin kısmına bağlandığı belirtilmiştir. Hemoglobinin % 96'sını globin proteini ve % 4'ünü protoporfirinin demir(II) tuzu olan hem teşkil etmektedir. Globine bağlanma özelliğinden dolayı radyoaktif krom izotopları eritrositler ve plazma proteinlerinin ömrünü tayin etmek için kullanılır. Krom(III) hücre zarlarını geçemeyerek plazma proteinlerinin  $\beta$ .globulin kısmı ile birleşerek deri, akciğer, kaslar ve yağlarda birikir (Casarett,1975; Underwood,1971; Whol ve Goodhart, 1968 ).

Vücuda giren kromun yaklaşık % 80' inin idrarla, bir kısmının ise safra ve dışkı ile atıldığı belirtilmiştir (Casarett,1975; Underwood,1971).

### **2.2.6 Kromun toksisitesi**

Kromun toksik etkisi kromun oksidasyon basamağına, krom bileşiklerinin türüne, konsantrasyona ve pH gibi faktörlere bağlıdır. Krom bileşiklerinin toksisitesiyle ilgili yapılan geniş kapsamlı araştırmalar çoğu krom(III) bileşiklerinin vücut dokusuna ciddi bir zarar vermediğini ve toksik etkinin krom(VI) bileşiklerine özgü bir özellik olduğunu ortaya



koymuştur (Kirk-Othmer,1971). Krom(VI)' nin bağırsaklardaki absorpsiyon hızının krom(III)' ünkinden daha yüksek olması krom(VI)' nin daha toksik olmasına neden olmaktadır. Tabii ortamlarda Krom(VI) kolayca krom(III)' e indirildiğinden toksik etki azalabilir (Casarett,1975; Moore ve Ramamoorthy,1984 ).

Kromat tozlarına veya kromik asit dumanlarına maruz kalınan yerlerde, günlük 8 saatlik çalışma süresi için kabul edilen maksimum kromat konsantrasyonu ( $CrO_3$  olarak)  $0,1 \text{ mg/m}^3$ -hava'dır. Ağızdan alınan 6-8 g potasyum dikromat öldürücü doz olarak kabul edilmiştir (Kirk-Othmer,1971).

Ayrıca kromik asit dumanları ve hava ile taşınan krom bileşiklerine (özellikle Cr(VI)) maruz kalan krom endüstrisi işçilerinde deri ve üst solunum yolları tahrişi, ülser, deri hastalıkları, burun bölmesinde delinmeler, üst solunum yolları kanseri gibi hastalıkların meydana geldiği gözlenmiştir. Kromat endüstrisinde çalışan işçilerde, beklenenden 28 kat daha fazla ölümlle sonuçlanan üst solunum bölgelerinde kanser vakalarına rastlanmaktadır (Sittig,1973). Akciğer kanseri riski ferrokrom, kromat ve krom pigmentleri işçileri arasında oldukça yüksektir. Önemli ölçüde çözülmüş krom(VI) tuzları, özellikle kalsiyum kromat oldukça kanserojendir ( Moore ve Ramamoorthy,1984 ). Ayrıca, çinko kromit, krom metali, paslanmaz çelikler, krom içeren diğer cisimler ve soğutma sularına korozyon inhibitörü olarak ilave edilen kromatların cilt hastalıklarına neden oldukları belirtilmiştir (Arnold vd.,1990).

Kromatlar, dikromatlar ve kromik asit deri üzerinde tahriş edici etkiye sahip oldukları için, bu tür bileşiklerin üretildiği endüstriyel işletmelerde meydana gelen toz ve dumanların çevreye yayılması, ancak tüm işlemlerin tamamen kapalı alanlarda ve vakum altında yürütülmesi ile önlenir (Kirk-Othmer,1971).

Krom(III) ve krom(VI)' nın suda yaşayan organizmalar üzerindeki toksik etkisi genellikle düşüktür. Bir çok durumda cıva, kadmiyum, bakır, kurşun ve nikel kromdan daha toksiktir. Sudaki 0,5-5 mg/l krom(VI) konsantrasyonunun bitkilerinin gelişmesini engellediği, ancak  $K_2Cr_2O_7$ ' ın bazı bitki türlerinin gelişmesini uyardığı belirtilmiştir. Bitkiler üzerindeki toksik etki ortamın pH' sına , ortamda bulunan serbest veya şelatlaşmış iyonların varlığına bağlı olarak değişir. Ortamda organik şelatlaştırıcılar, katyonlar, besinler ve diğer ağır metallerin bulunması gibi faktörler de kromun bitkiler üzerindeki toksisitesini etkiler (Moore ve Ramamoorthy, 1984 ).

Kromun tatlı suda yaşayan hayvansal organizmalar üzerindeki toksik etkisi oldukça değişkendir. Benoit (1976) tarafından krom(VI)' nın alabalıklar üzerindeki toksik etkisiyle ilgili yapılan bir çalışmada, bir haftalık tatlı su alabalıkları ile denizde yaşayan alabalıklar sırasıyla 0,76 ve 0,34 mg/l krom(VI) içeren sulara maruz bırakılmışlar ve üç ay sonunda tüm balıkların öldüğü tesbit edilmiştir. Aynı çalışmada daha yüksek krom konsantrasyonunda balıkların daha kısa sürede öldüğü ve deniz alabalıklarının tatlı su alabalıklarından çok daha hassas oldukları ortaya konmuştur.

Rehwoldt vd. (1973) yedi farklı balık türü ile yaptıkları 96 saatlik  $LC_{50}$  testi sonucunda krom(III)'ün 3-50 mg/l, krom(VI)' nın ise 0,1-20 mg/l aralığında toksik oluşunu ve ortamın pH' sı ve balıkların boyutunun da toksisiteyi önemli ölçüde etkilediğini tesbit etmişlerdir. pH' nın 7,8' den 6,5' e düşürülmesi alabalıklarda (rainbow trout) 96 saatlik  $LC_{50}$  değerinin 53 mg/l' den 16 mg/l' ye düşmesine sebep olmuştur. ( Van der Putte vd., 1981; Moore ve Ramamoorthy, 1984'den).

Sıcaklık değişimleri de balıkların toksisite hassasiyetlerini önemli

ölçüde etkiler. Smith ve Heath (1979) yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın 5 °C' den 30 °C ' ye çıkarılmasıyla kırmızı balıklar için 24 saatlik LC<sub>50</sub> değerinin 300 mg/l' den 110 mg/l' ye düştüğünü; alabalıklar için ise 20 mg/l' den 90 mg/l' ye çıktığını bulmuşlardır (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

### **2.3. Kromun Atıksulardan Uzaklaştırılması**

Endüstriyel atıksulardaki krom(VI)' yı uzaklaştırmak için kullanılan en yaygın metod krom(VI)'yı krom(III)' e indirgeyerek uygun bir alkali ile hidroksit halinde çöktürmektir. Bu nedenle krom(VI)' nın çöktürme ile uzaklaştırılması, indirgenme prosesi dışında krom(III) ile aynıdır (Bridgwater ve Mumford,1979; Lanouette,1977; Sittig,1973).

#### **2.3.1. İndirgeme ve kimyasal çöktürme**

Endüstriyel atıksularda krom(VI)' nın indirgenmesi, pH 2,0-3,0 arasında uygun bir indirgenin ilavesi ile yapılır. Gerekli asidite sülfürik veya hidroklorik asitle sağlanır ( Lanouette,1977; Sittig,1973).

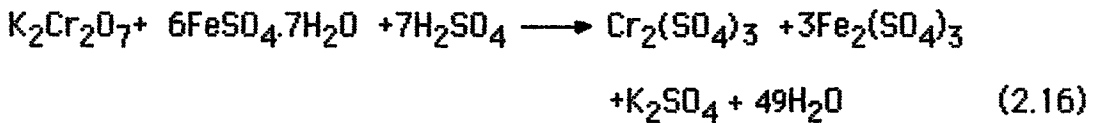
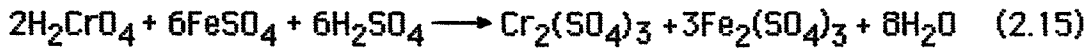
İndirgen olarak kükürt dioksit gazı, demir(II) sülfat ile sodyum metabisülfid, sülfid ve bisülfid tuzları kullanılır (Bridgwater ve Mumford,1979 ; Eckenfelder, 1989; Lanouette,1977; Sittig,1973). Krom(VI)'nın krom(III)' e indirgenme derecesi büyük ölçüde ortamın pH' sına, reaksiyon süresine, konsantrasyona ve seçilen indirgenin miktarına bağlıdır (Bridgwater ve Mumford,1979). Demir (II) sülfat ve yukarıda belirtilen sodyum bileşikleri kuru veya çözelti halinde kullanılırken, kükürt dioksit sisteme doğrudan difüzenir. İndirgenme asidik ortamda çok hızlı olduğundan, indirgenlerin asidik özelliklere sahip olması bir avantaj olarak değerlendirilmektedir ( Eckenfelder, 1989). Krom(VI)' yı indirgemek için kullanılan raktiflerin teorik miktarları Tablo 2.7' de verilmiştir.

**Table 2.7.** Sodyum Dikromat ve Kromik Asidin Birim Kütlelerini İndirmek İçin Gerekli Reaktiflerin Teorik Miktarları (Bridgwater ve Mumford, 1979).

Kullanılan Reaktif	Kromik asit		Sodyum dikromat
	CrO <sub>3</sub> olarak	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> olarak	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Kükürt dioksit , SO <sub>2</sub>	0,96	0,814	0,733
Sodyum sülfat , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,89	1,602	1,443
Sodyum bisülfat , NaHSO <sub>3</sub>	1,56	1,322	1,191
Sodyum metabisülfat , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,43	1,208	1,088
Demir (II) sülfat , FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	8,43	7,144	6,40
Demir (II)sülfat , FeSO <sub>4</sub>	4,56	3,864	3,47

### 2.3.1.1. Demir (II) sülfat ile indirgeme

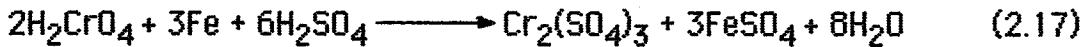
Bir çok prosesin yan ürünü olan demir (II) sülfat, muhtemelen en ucuz indirgendir. Demir (II) sülfatla indirgeme aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



Bu reaksiyonlar pH < 3,0 olan ortamlarda çok hızlı bir şekilde oluşur. Demir (II) sülfatın ucuz ve toksisitesinin düşük olması bir avantaj sağlamaktadır. Ancak, reaksiyon süresinin uzun olması, stokiometrik miktarın 2-2,5 katı indirgen kullanılması ve işlem sonunda ortama alkali ilave edilmesi sonucu bir kirletici olan demir (III) hidroksitin oluşması dezavantaj olarak görülmektedir (Eckenfelder, 1989; Bridgwater ve

Mumford, 1979). Demir (III) hidroksit içeren atığın uzaklaştırılması güç olduğu gibi, siyanür içeren atıklarda ferrosiyanür komplekslerinin oluşması demir (II) sülfatın indirgen olarak kullanılmasını engellemektedir (Bridgwater ve Mumford, 1979).

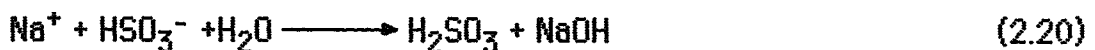
Krom(VI)'nın indirgenmesi için indirgen olarak hurda demir ve çelik kullanılmış ancak bu yöntem pek uygulama alanı bulamamıştır.



Bu reaksiyon da büyük ölçüde pH'ya bağlıdır ve en etkili pH 3,0'dır. Reaksiyon sonucunda meydana gelen  $\text{FeSO}_4$  da indirgemeye yardımcı olur. Reaksiyon süresi bir kaç saat olup, kullanılan hurda malzemenin yüzey alanına ve krom konsantrasyonuna bağlıdır. Ayrıca çinko tozu da bu amaçla kullanılabilir (Sittig, 1973).

### 2.3.1.2. Kükürt dioksit ve türevleri ile indirgeme

Kükürt dioksit ve türevleri aktif indirgenlerdir. Bu reaktifler daha az miktarda atık oluşturdıkları için yaygın olarak kullanılmaktadırlar.  $\text{SO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  kullanıldığında, indirgenme reaksiyon süresince oluşan  $\text{H}_2\text{SO}_3$  yardımıyla meydana gelir (Eckenfelder, 1989).  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  sulu ortamda  $\text{NaHSO}_3$ 'e dönüşür ve meydana gelen  $\text{NaHSO}_3$  hidroliz olarak  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 'i oluşturur (Şengül vd., 1986)

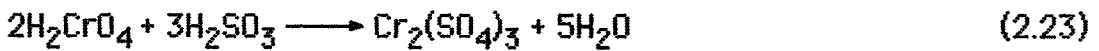
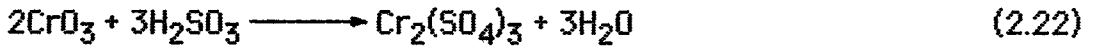


Meydana gelen NaOH' i nötralleştirmek için asit gereklidir. Reaksiyon büyük ölçüde pH'ya ve sıcaklığa bağlıdır.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 'ün dissosiasyon dengesi

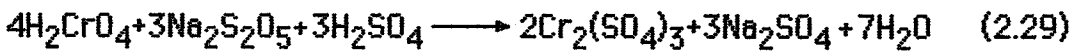
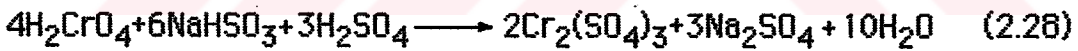
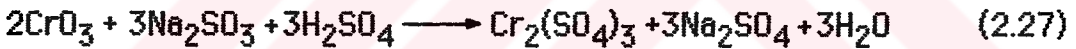
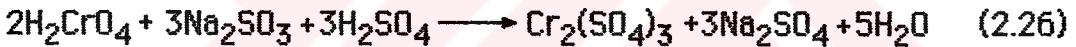
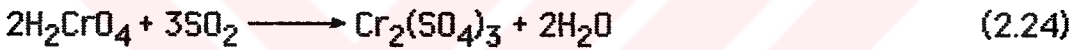
aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$K_{H_2SO_3} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,7 \times 10^{-2} \quad (2.21)$$

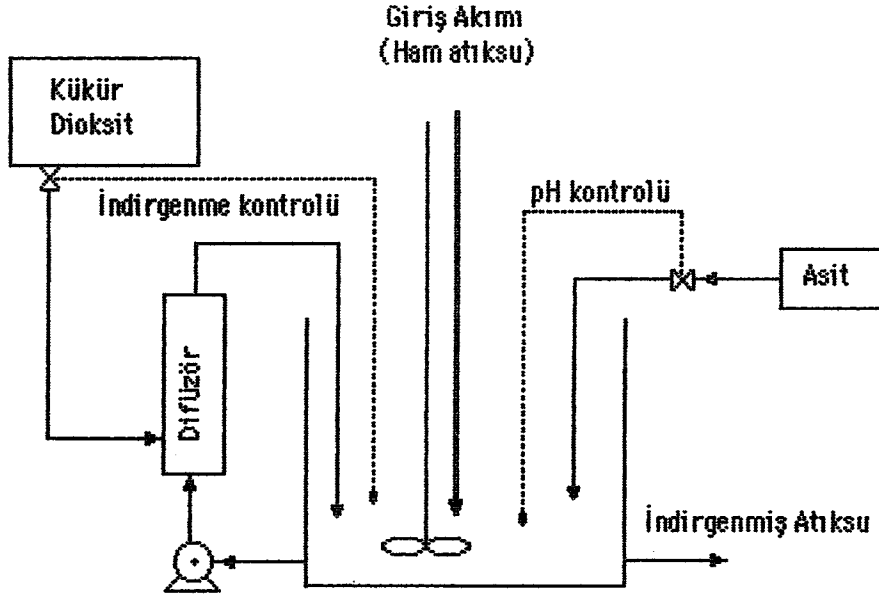
Meydana gelen  $H_2SO_3$  krom(VI) bileşiklerini indirger.



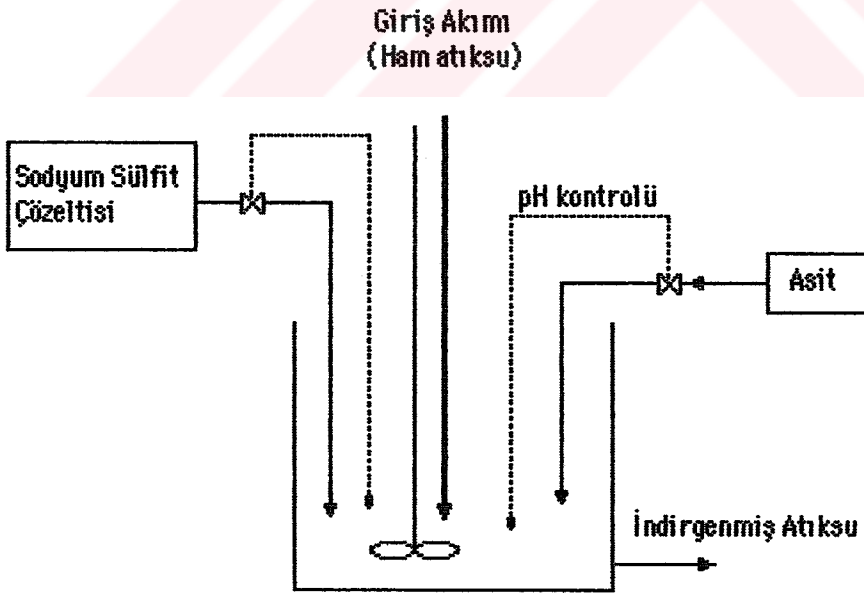
Toplam reaksiyonlar aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir (Bridgwater ve Mumford, 1979; Gurnham, 1965).



Büyük ölçekli arıtma tesislerinde indirgen olarak kükürt dioksit kullanılmaktadır. İndirgenme olayı büyük ölçüde pH' ya bağlıdır ve kromik asit içeren atıkların pH' sı reaksiyonun ilerlemesini sağlayacak ölçüde düşük olduğundan asit ilavesi gerekmez (Sittig, 1973). Optimum indirgenmenin sağlanabilmesi için pH 2,5 ve reaksiyon süresi 10-15 dakika olmalıdır. İndirgen olarak kükürt dioksidin kullanıldığı tipik bir prosesin akım şeması Şekil 2.3'te ve sodyum sülfidin kullanıldığı prosesin akım şeması ise Şekil 2.4'te verilmiştir.



**Şekil 2.3.** Krom(VI)' nin Kükürt Dioksitle İndirgenmesi (Bridgwater ve Mumford, 1979).



**Şekil 2.4.** Krom(VI)' nin Sodyum Sülfid Çözeltisiyle İndirgenmesi (Bridgwater ve Mumford, 1979).

### 2.3.1.3. Krom(III)'ün çöktürülmesi

İndirgenme işlemi tamamlandıktan sonra kireç veya sodyum hidroksit ilavesiyle ortamın pH'sı 7,5-8,5'e yükseltilir. Bu pH aralığında krom (III) hidroksidin çözünürlüğü minimum olduğundan, pH 7,0- 9,0 arasında sabit tutulmalıdır (Lanouette, 1977).



Çöktürme işlemi için genellikle kalsiyum oksit, dolamitik kireç (CaO.MgO) ve kalsiyum hidroksit kullanılır. Sodyum hidroksit hem katı hem de çözelti halinde kullanılabilir. Genellikle sodyum hidroksidin % 50' lik çözeltisi kullanılmaktadır (Lanouette, 1977).

### 2.3.2. İyon değişirme

İyon değişimi, katı madde yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik kuvvetlerle tutunan iyonların çözeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde meydana gelen reversibil bir reaksiyondur. İyon değiştiriciler, fonksiyonel grupları negatif yüklü olduğunda katyon değiştirici, pozitif yüklü olduğunda ise anyon değiştirici olarak hareket ederler (Eckenfelder, 1989; Förstner ve Wittmann; Wentz,1989)

İyon değişirme metodu atık akımlarından ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Metal kaplama proseslerinden meydana gelen atıkların içerdiği krom ve diğer ağır metalleri uzaklaştırmak için genellikle iyon değişimi metodu kullanılmaktadır (Bridgwater ve Mumford,1979; Eckenfelder, 1989;Gurnham,1965). Değişik metalleri kazanmak için farklı türden iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan reçineler doygunluğa eriştiği zaman, reçine yatağı bir



asit veya baz ile rejenere edilir (Lanouette, 1977). İyon değiştirmede kullanılan reĉineler organik maddeleri adsorbe etmeye meyilli olduklarından, sistemden organik maddeler uzaklaştırılmalıdır (Lanouette ve Paulson, 1976). Rejenerasyon çözeltisi atık akımından daha yüksek konsantrasyonda metal iyonu içerdiğinden, çözeltideki metaller zararsız hale getirilmeli veya uzaklaştırılmalıdır. İyon değiştirme yöntemi özellikle, rejenerasyon çözeltisinden metallerin kazanılabildiği veya çözeltinin tekrar kullanılmasının mümkün olduğu durumlarda ve diğer giderme yöntemlerinin etkili olmadığı hallerde uygulanabilir (Lanouette, 1977).

Katyon değiştirme krom(III)'ün kazanılmasında, anyon değiştirme ise endüstriyel atık sulardan kromat şeklindeki krom(VI)' nın uzaklaştırılmasında kullanılabilir (Bridgwater ve Mumford; 1979 Sittig,1973). Tükenmiş reĉine sodyum hidroksit ile rejenere edilerek sodyum kromat anyon değiştirici reĉineden sıyrılır. Saf kromik asidi kazanmak için sıyrılmış sodyum kromat çözeltisi hidrojen değiştirici reĉine üzerinden geçirilebilir. Kromik asitin kazanılmak istenmediği durumlarda elde edilen konsantre çözeltideki krom(VI) uygun bir reaktif ile krom(III)' e indirgenerek çöktürülmelidir (Sittig,1973).

### **2.3.3. Solvent ekstraksiyonu**

Solvent ekstraksiyonu sıvı fazda bir iyon değiştirme yöntemi olup bir organik reaktif ile metal içeren çözeltinin temasıyla gerçekleştirilir. Solvent ekstraksiyonu, çözeltiliye ilave edilen uygun bir reaktifin metal iyonu ile reaksiyona girerek organik bir çözücüde çözünebilen metal komplekslerinin oluşması esasına dayanır. Metal kompleksinin uygun bir organik reaktif fazına alınmasından sonra bu faz ayrılır. Metal komplekslerini içeren organik faz sulu asit ile çalkalanarak olay tersine

döndürülür ve metal iyonu sulu faza geçer. Asit strippingi de (sıyırma) denen bu işlemle metal iyonu safsızlıklardan arındırılarak su fazına alınır ve genel metodlarla kazanılabilir (Dean et,al., 1972)

Dougherty (1971) kromik asit içeren yıkama çözeltilerinden kromik asidi, yıkama prosesinin yan ürünlerinden ayırmak ve konsantre etmek için bir proses geliştirmiştir. Bu proseste aseton ekstraksiyonuyla su ve kromik asidin aseton fazına geçtiği ve ekstrakte edilen fazdan aseton uzaklaştırılarak yıkama çözeltisinin kromik asitçe konsantre edildiği belirtilmiştir (Sittig, 1973' ten).

#### **2.3.4. Buharlaştırma ile kazanma**

Bu işlem metal kaplama endüstrisi yıkama çözeltilerinin içerdiği kromik asit ve kromatları konsantre etmek için suyun buharlaştırılması esasına dayanır. Buharlaştırma ile elde edilen konsantre çözeltiler yeniden kullanılabilir. Culotte ve Swanson (1969)'un litresinde sadece bir kaç mg kromik asit bulunan kaplama endüstrisi atığı çözeltiden 900 mg/l ' nin üzerinde kromik asit içeren bir konsantre elde etikleri belirtilmiştir (Sittig, 1973).

#### **2.3.5. Ters osmoz**

Yarı geçirgen bir zardan çözücü moleküllerinin seyreltik çözeltiden derişik çözeltiye geçişine osmoz denir. Ancak, derişik çözeltiye çözücünün geçişini engelleyecek basınçtan daha fazla bir basınç uygulandığında çözücü derişik çözeltiden seyreltik çözeltiye akmaya başlar. Buna ters osmoz denir (Eckenfelder, 1989; Wentz, 1989). Ters osmoz ile atık çözeltiler içerdiği metallerce konsantre edilerek yeniden kullanılabilir (Dean,1972; Lanouette ve Paulson,1976).

Geinopolos (1971) bir atık akımındaki kromatı bir ön işlemle dikromata

dönüştürdükten sonra ters osmoza tabi tutmuştur. Dikromat iyonu içeren çözeltinin bazı proseslerde yeniden kullanılabilceği ve elde edilen atık akımındaki kromat iyonu konsantrasyonunun düşürülerek zararlı etkisinin ortadan kaldırılabileceği belirtilmiştir. (Sittig,1973'ten).

#### 2.4. Krom Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Ağır metallerin adsorpsiyonunda adsorbent olarak genellikle inorganik maddeler kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tarımsal ürünler ile atıkları, ve bunlardan elde edilen aktif kömürler ile biosorbentler gibi organik esaslı maddelerin adsorbent olarak kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Sulu çözeltilerden kromun giderilmesinde araştırılan adsorbentleri karbon esaslı maddeler, uçucu kül, tarımsal ürünler ile atıkları, demir esaslı maddeler ve killeri olarak sınıflandırmak mümkündür. Kromun giderilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Krom(VI)'nın adsorpsiyonu için 1480 °C' de kalsine edilmiş farklı boyutlardaki kok kömürünün kullanıldığı bir çalışmada asidik ortamda krom(VI)'nın etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı belirtilmiştir.  $10^{-4}$  M krom(VI) çözeltisinin 100 ml' sinin 1 gram kok (partikül yüküklüğü 0,11 mm) ile, pH 2,0 ve 20 °C'de 24 saat süre ile temas ettirilmesi sonucunda mevcut kromun tamamının giderildiği ve kromun başlangıç konsantrasyonunun artırılmasıyla giderilen krom yüzdesinin düştüğü belirlenmiştir. pH ayarlamaları için daha az miktarda asit gerektirdiğinden, kalsine edilmiş kokun özellikle krom içeren asidik atıklar için iyi bir adsorbent olduğu ifade edilmiştir (Huang ve Wu,1975).

Huang ve Wu (1977) sulu çözeltilerden krom(VI) ve krom(III) adsorplamak için adsorbent olarak aktif karbon ( calgon filtrosorp 400) kullanarak pH ve toplam krom konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir.

Araştırmacılar deneylerinde sürekli karıştırmalı kesikli bir sistemle farklı konsantrasyondaki krom zltileriyle aktif karbonu 10 g/l dozunda değişik pH' larda, 23 °C' de, 24 saat süreyle temas ettirmişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu 5,0 mM olan krom(VI) zltisinin 50 ml' si ile pH 6,0' da yapılan deneylerde adsorplanan kromun bir gram adsorbent için yaklaşık 0,5 mmol olduğunu tespit etmişler ve aynı pH'da elde edilen Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini 11,1 mmol/g olarak bulmuşlardır. Krom(VI) için en iyi gidermenin pH 5,0-6,0' da, krom(III) adsorpsiyonunun ise pH 2,8-6,0 arasında meydana geldiğini ve pH 5,0' de maksimuma ulaştığını gözlemişlerdir.

Krom(III)' n aktif karbonla (filtrosorb 400) adsorpsiyonu McKay vd. (1985) tarafından incelenmiştir. Sulu zltelerde krom(III)' n pH 5,0'ın üzerindeki ortamlarda çökmeye meyilli olduğunu ve daha yüksek pH' larda adsorpsiyonun büyük ölçüde çökmeye maskelendiğini ifade etmişlerdir. pH 5,0'te ve 18 °C' de elde edilen sonuçlardan hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 35 mg Cr(III)/ g adsorbent olarak bulunmuştur.

Srivastava vd., (1989) sıvı yakıtın yakılması sonucu meydana gelen artığı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmak amacıyla, çeşitli kimyasal işlemlere tabi tutarak adsorplama kabiliyeti yüksek bir materyal geliştirmişlerdir. Karbon içeriği yüksek olan bu materyalin özellikle düşük konsantrasyon ve pH'larda mevcut kromun tamamını adsorpladığını, ancak yüksek pH'larda kromun uzaklaştırılmasında kimyasal çöktürmenin daha etkili bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Kesikli ve sürekli çalışmalarda 27 °C'de 4 saatlik bir temas süresi sonucunda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla adsorbentin bir gramı için 640 ve 800 mg olarak verilmiştir.

Koagulasyon, öktürme, filtrasyon ve adsorpsiyon ünitelerinden meydana gelen bir pilot tesisle başlangıç metal konsantrasyonu 5 mg/l

olacak şekilde hazırlanan bir evsel atık sudan metallerin giderilmesine çalışılmıştır (Maruyama vd.,1975). Çalışmada koagulant olarak demir (III) sülfat, demir (III) sülfat-kireç ve yüksek dozda kireç, adsorbent olarak ise karbon kullanılmıştır. Her üç koagulantla çöktürme ve filtrasyon proseslerinin uygulanması sonucunda krom(III)'ün yaklaşık % 99'unun uzaklaştırıldığı, sisteme bir karbon adsorpsiyonu ünitesinin de ilavesiyle bu oranın % 99,9'a çıkarılabildiği ifade edilmiştir. Krom(VI)' nın uzaklaştırılmak istenen diğer metallere göre farklı davranışlar gösterdiğini ve demir (III) sülfatın koagulant olarak kullanıldığı proseste filtrasyon işlemi sonucunda % 63' lük bir giderme, karbon adsorpsiyonun da uygulanmasıyla % 98-99'luk bir uzaklaştırma tesbit etmişlerdir.

Lee vd. (1989) aktif çamur mikroorganizmalarının bulunduğu bir ortamda toz halindeki aktif karbonun (PAC) krom(VI)'nün uzaklaştırılmasına ve kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) üzerine etkisini incelemişlerdir. PAC ilavesiyle COD değerinin % 96 azaldığını ve Cr(VI)' nın % 41 oranında giderildiğini belirtmişlerdir. Sadece aktif çamur floklarıyla krom(VI)' nın ancak % 9' unun giderilebildiği ve PAC ile 30 dakikalık bir temas süresi sonucunda krom(VI) giderilmenin % 66' ya ulaştığını tespit etmişlerdir.

Panday vd. (1984) adsorbent olarak uçucu kül-wollastonite (1:1) karışımı kullanarak sulu ortamdan krom(VI)' nın uzaklaştırılmasını incelemişler ve en etkin gidermeyi 80 dakikalık temas süresi sonucunda, kromun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak, pH 2,0 ve 30 °C sıcaklıkta gözlemişlerdir.  $10^{-4}$  M konsantrasyonundaki 50 ml krom(VI) çözeltisinin 20 g/l dozunda adsorbentle temasını farklı pH' larda incileyerek pH değişiminin kromun adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. Örneğin, optimum şartlarda başlangıç konsantrasyonu  $10^{-4}$  M olan çözeltinin pH' sının 2,0' den 9,0' a yükseltilmesiyle bir gram adsorbent tarafından adsorplanan krom miktarının 0,2418 mg'dan 0,0575

mg'a düştüğünü gözlemişlerdir. Aynı çalışmada, 0,2418 mg krom adsorplamış olan bir gram adsorbent 50 ml deiyonize su ile 30 °C sıcaklıkta ve pH 2,0, 5,0 ve 9,5'ta çalkalanarak kromun desorpsiyonu incelenmiştir. pH 2,0' de 0,2418 mg kromun 0,0675 mg' ı desorbe olurken, pH 9,5' ta tamamının desorbe oluğu gözlenmiş ve desorpsiyon hızının büyük ölçüde pH'ya bağlı olduğu tespit edilmiştir.

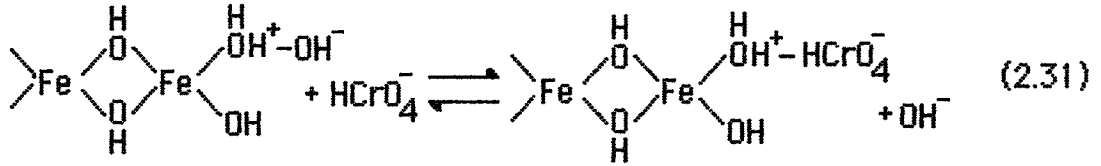
Viraraghavan ve Rao (1991) krom konsantrasyonu 1,145 mg/l olan bir evsel atık sudan uçucu kül kullanarak krom adsorpsiyonunun incelemişlerdir. 10 g uçucu kül ile 500 ml atık suyun 5 °C de ve pH 2,0-3,0 da üç saat süreyle temas ettirilmesi sonucunda mevcut kromun % 44' ünün uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Farklı sıcaklıklar için elde edilen Langmuir izotermelerinden uçucu kül ile krom adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu ifade edilmiştir.

Uçucu kül kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırıldığı bir çalışmada (Gongoli vd., 1974) krom(VI)' nın kısmen uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir. Krom(VI) adsorpsiyonunun uçucu külün bünyesinde bulunan alüminanın negatif yüklü kromat anyonu ile etkileşmesinden meydana gelen bir kemisorpsiyon olarak tanımlanabileceği ifade edilmiştir.

Esas itibariyle demir (III) oksit, alüminyum oksit ve silisyum dioksitten ibaret olan alüminyum endüstrisi atığı kırmızı çamurun asitle aktivasyonu sonucunda krom(VI) için iyi bir adsorbent haline geldiği belirtilmiştir (Tümen vd.,1987). Ağırlıkça % 25 hidroklorik asit ihtiva eden asit çözeltisiyle aktive edilmiş kırmızı çamurun, 5 g/l dozunda, pH 4,0' de, 10 mg-Cr(VI)/l konsantrasyondaki çözelti ile 30 dakika temas süresi sonucunda % 92 civarında krom(VI)'nın uzaklaştırıldığı ifade edilmiştir.

Diğer bir çalışmada, krom(VI) iyonları ile demir(III) iyonlarının birlikte

bulunduğu bir çözeltinin pH' sının yükseltilmesiyle oluşturulan demir (III) hidroksitle krom(VI) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir (Aoki ve Munomeri, 1982). Demir (III) hidroksitinin  $pH_{zpc}$  değerinin 8,5 olduğu ve bu pH değerinin altında yüzeyi pozitif yüklendiğinden aşağıdaki reaksiyon mekanizmasına göre anyon adsorpsiyonuna neden olduğu ileri sürülmüştür.



Çözeltideki demir iyonlarının konsantrasyonunun artırılmasıyla daha fazla krom giderildiği ifade edilmiştir. Başlangıçta krom(VI) konsantrasyonu 1,0 mM ve demir iyonları konsantrasyonu 10,0 mM olan bir çözeltiden pH 4,5'ta kromun % 99,9'unun giderildiği belirtilmektedir. Yüzey potansiyelinin doğrudan çözeltinin pH' sına bağlı olduğu ifade edilmiş ve bu nedenle pH' nın düşürülmesiyle demir (III) hidroksidin krom(VI)' yı adsorplama kabiliyetinin arttığı belirtilmiştir. Ancak  $pH_{zpc}$  değerinden yüksek pH'larda yüzey negatif yüklendiğinden gidermenin olmadığı vurgulanmıştır. Araştırmacılar Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) gibi metal iyonlarının varlığında krom(VI)' nın adsorpsiyonunun arttığını ifade etmişler ve bu durumu söz konusu metal iyonlarının hidroksitlerinin kısmen demir (III) hidroksit ile birlikte çökerek krom(VI) adsorpsiyonuna katkıda buldukları şeklinde açıklamışlardır.

Benzer bir çalışmada da (Hsia vd.,1992) demir (III) nitrattan hazırlanan çözeltiliye sodyum hidroksitinin ilave edilmesiyle elde edilen demir (III) hidroksitinin krom(VI)'yı adsorpsiyonu kesikli bir sistemde 25 °C ve azot atmosferinde pH' ya bağlı olarak incelenmiştir. Demir (III) hidroksitle adsorplanan krom(VI) yüzdesinin pH' nın ve toplam krom konsantrasyonunun azalmasıyla arttığı ifade edilmiştir. Başlangıç krom konsantrasyonu

$1 \times 10^{-4}$  M olan çözülden pH 4,0'de kromun % 95' inin adsorplandığı belirtilmiştir.

Zotter ve Licsko (1992) krom(VI) içeren yeraltı sularından  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve uygun bir koagulant yardımıyla krom(VI)' yı indirgeme-çöktürme prosesıyla gidermeye çalışmışlardır. Başlangıç krom konsantrasyonu 34,3 mg/l,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  konsantrasyonu 500 mg/l, koagulant (purfiloc A-23) konsantrasyonu 0,4 mg/l ve pH' si 10,8 olacak şekilde hazırlanan suda, işlem sonucunda krom konsantrasyonunun  $42 \mu\text{g/l}$ ' ye düştüğünü tespit etmişlerdir.

0,6 ile 0,85 mm çapındaki kum partiküllerinin yüzeyi demir (III) nitrat ve sodyum hidroksit çözeltisi yardımıyla demir oksit ile kaplanarak yeni bir adsorbent geliştirilmiştir (Bailey vd., 1992). Bu şekilde hazırlanan adsorbent ile bir kolon sisteminde 20 mg/l krom(VI) çözeltisindeki kromun % 99' unun giderildiği belirtilmiştir.

Ainsworth vd. (1989) kromat adsorpsiyonunda kullanılmak üzere değişik yöntemlerle yüzey alanları birbirinden farklı olan üç ayrı goethit örneği hazırlamışlardır. Yapılan çalışmada goethitle, düşük pH'larda kromatın %100'ü giderilirken, pH'ı 7,0' den büyük olan ortamlarda gidermede keskin bir azalmanın meydana geldiği kaydedilmiştir.

Zachara vd.(1988) kimyasal işlemlerle yüzeyi kromat adsorpsiyonu için uygun hale getirilen ve  $\text{NaClO}_4$  ile doyurulan kaoliniti kromat adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Kromat adsorpsiyonunun kaolinitin  $\text{pH}_{zpc}$  değerinin altındaki pH' larda arttığını ifade etmişler ve mekanizma olarak adsorpsiyona kaolinitin yüzeyindeki alüminyum ve silisyum oksitlerinin neden olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Büyük ölçüde lignin ve selülozdan ibaret bir tür yosun (peat moss) sulu



çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Coupal ve Lalancette, 1976). Bu maddeyi oluşturan bileşenler (özellikle lignin) sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderilmesinde metalleri kimyasal olarak bağlayan ve kompleks teşekkülüne sebep olan asit, aldehit, keton ve alkol gibi fonksiyonel guruplar içermektedir. Metalleri uzaklaştırmak amacıyla kurulan endüstriyel ölçekteki bir tesiste; atık suyun içerdiği metaller önce uygun yöntemlerle hidroksit ve sülfürleri halinde çöktürülerek katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Düşük metal konsantrasyonuna sahip çözelti yosunla temas ettirilerek metal konsantrasyonunun EPA limitlerinin altına düşürüldüğü belirtilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 36000 mg-Cr(VI)/l olan atık su, pH 7,0' de uygun oranlarda demir (III) klörür ve sodyum sülfid ile muamele edilerek kromun hidroksit halinde çöktürülmesi sağlanmıştır. Çözeltide kalan krom konsantrasyonunun, yosunla temas sonucunda 0,04 ppm' in altına düşürüldüğü belirtilmiştir (Coupal ve Lalancette, 1976)

Aynı adsorbent ile diğer bir çalışma Sharma ve Forster (1993) tarafından yapılmıştır. 10-100 mg-Cr/l başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiler 4 g/l dozunda yosunla 24 saat süreyle temas ettirilerek pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Asidik ortamda yosunun (sphagnum moss peat) etkili bir adsorbent olduğu ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmektedir. 25 °C ve pH 1,5' ta elde edilen Langmuir izotermi denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 119,0 mg/g iken, pH 10,0' daki adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 18 kat azalarak 6,5 mg/g' a düştüğü ifade edilmiştir. pH 1,5 ve 40 °C' deki adsorpsiyon kapasitesinin ise 135,2 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir.

Aynı araştırmada adsorpsiyon mekanizmasını teyit etmek amacıyla desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Krom içeriği yaklaşık 24 mg/g olan yosun saf su ile belli konsantrasyondaki sodyum hidroksit çözeltileriyle

25 °C'de 24 saat süreyle muamele edilerek kromun desorpsiyonuna çalışılmıştır. Bu çalışmada, saf su ve 0,01 M sodyum hidroksit çözeltileriyle yapılan deneylerde desorplanan krom miktarının çok düşük olduğu ve 0,1 ve 1,0 M sodyum hidroksit çözeltileriyle yapılan deneylerde ise mevcut kromun sırasıyla % 19 ve % 51'inin desorplandığı ifade edilmiştir.

Bir tür çam ağacı kabuğu (*pinus sylvestris* bark) sentetik olarak hazırlanmış dibeğlama atık suyundan krom(III)' ün adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, kabuk çeşitli ön işlemlere tabi tutulduktan sonra öğütülerek farklı fraksiyonlara ayrılmıştır. 5 ve 20 mg/l konsantrasyonunda krom(III) içeren çözeltinin pH 5,0'da sırasıyla 1 ve 2 g/l dozunda 50 mesh' in altındaki toz halindeki kabukla uzun süreli temasında % 90' ın üzerinde bir gidermenin sağlandığı belirtilmiştir (Margarida Alves, vd., 1993).

Bir çok tarımsal atıklar gibi tabii bir adsorbent ve iyon değiştirici özelliği olduğu ileri sürülen ham fıstık kabuğu da metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır (Randal, 1978). Ham fıstık kabuğunun su ile teması sırasında kırmızımsı bir renk oluşması ve uzun süreli temaslarda dağılma özelliği göstermesi gibi dezavantajları olduğu belirtilmiştir. Öğütölmüş ham fıstık kabuğunun sıcak ortamda asidik formaldehit çözeltisi ile muamele edilmesiyle daha kararlı bir adsorbent elde edildiği ifade edilmiştir. Bu adsorbent ile Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonları konsantrasyonlarının belirli standartların altına düşürüldüğü, ancak krom(VI) için iyi bir gidermenin sağlanamadığı belirtilmiştir.

Tan vd. (1993) hindistan cevizi kabuğunun lifleri ve preslenmiş hurma lifleri kullanarak sulu çözeltilerden krom(VI)' nın uzaklaştırılmasını kesikli sistemde ve kolonda sürekli sistemde incelemiştir. Yapılan çalışmada hindistan cevizi kabuğunun lifleri için en etkili gidermenin pH1,5

ile 5,0 ve preslenmiş hurma lifleri için ise 1,5 ile 3,0 arasında meydana geldiğini gözlemişlerdir. pH 2,05' te elde edilen izotermilerden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri hindistan cevizi kabuğunun lifleri için 29 mg-Cr(VI)/g ve preslenmiş hurma lifleri için 14 mg-Cr(VI)/g olarak verilmiştir.

Testere talaşıyla endüstriyel atık sulardan krom(VI)' nın giderilmesi Srivastava vd. (1985) tarafından incelenmiştir. 5 mg/l Cr(VI) çözeltisi 10 g/l dozunda testere talaşıyla farklı pH' larda üç saat süreyle temas ettirilerek deneyler yapılmıştır. İlk pH' sı 2,8 olan çözeltiden kromun giderilme etkinliğinin 0,415 mg/g olduğunu, pH 5,4 ve 6,35' te bu değer 0,379 mg/g 'a düştüğünü ifade ederek başlangıç pH'sının fazla etkili olmadığını belirtmişlerdir. Kromat iyonlarının adsorpsiyonunun büyük ölçüde adsorbent ve adsorplananın başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu tesbit etmişlerdir. Araştırmacılar testere talaşının bol bulunan ve maliyetli düşük bir materyal olmasını bir avantaj olarak değerlendirmişlerdir. Ancak, içerdiği lignin ve selülozun kısmen çözünerek atık çözeltinin COD değerini yükseltmesinin, bu amaçla kullanılması hususunda önemli bir dezavantaj olduğunu belirtmişlerdir.

Wing vd.(975) çapraz bağlanmış bazı nişasta ksantatlarını ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Araştırmacılar önce, nişastaları (53-91E,Vulca100, 10136-1) sodyum hidroksit ve karbon sülfür (CS<sub>2</sub>) ile ksantat haline getirmişlerdir. Bu ksantatlardan özellikle 53-91E'nin metal iyonlarının uzaklaştırılmasında iyi bir giderme sağladığını ifade etmişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu 26000 µg/l olan krom(III) çözeltisinin 50 ml' si ile farklı miktardaki nişasta ksantatlarının iki saat teması sonucunda krom(III) konsantrasyonunun 3 µg/l' ye kadar düşürülebildiği belirtilmiştir.

Yine Wing vd. (1974) nişasta ksantatları-polivinilbenzil trimetilamonyum klörürlü (PVBTMAC) ortamda ağır metal iyonlarının etil ksantatları şeklinde çöktürülerek giderilmesini incelemiştir. Araştırmacılar krom(III) konsantrasyonunun illinois eyaleti limitlerinin altına düşürüldüğünü ifade etmişlerdir.

## 2.5. Şeker Pancarı ve Küşpesi

Şeker pancarı (*Beta vulgaris*) iki yıllık bir bitkidir. Birinci yılda tohumdan kök ve yapraklar meydana gelir, ancak tohum vermez. İkinci yılda yapraklarla birlikte yüksekliği 1,5-2 m'yi bulan çiçek taşıyan saplar oluşur. İlk yılda meydana gelen kök kısmı şeker üretimi amacıyla kullanılır. Pancar bitkisi kuraklığa dayanıklıdır ve vejetasyon süresi iklime bağlı olarak 150-180 gün arasında değişmektedir.

İklim, toprağın yapısı, vejetasyon süresi, tohum vb. faktörlere bağlı olarak bileşimi belli sınırlar içerisinde değişebilen şeker pancarı % 92 usare (şeker ve şeker dışı maddelerin çözeltisi), % 5 mark olarak adlandırılan çözünmeyen katı maddeler ve % 3 bağılı sudan ibarettir. Usarede bulunan şeker dışı maddelerin % 44'ü azotlu organik bileşikler, % 36'sı azot içermeyen organik bileşikler ve % 20'si ise inorganik bileşiklerdir. Pancar markı ise selüloz, hemiselüloz, pektik maddeler, albumin, saponin ve külden meydana gelmektedir (Kirk-Othmer, 1971; Nouruzhan, 1955).

Pancar küspesi esas itibarıyla suda çözünmeyen selüloz, hemiselüloz ve pektin gibi karbonhidratlardan meydana gelmiştir. Bunun yanında küspenin % 3-5' ni ekstraksiyon işleminden sonra küspede kalan sakkaroz, % 2-4' ünü lignin ve % 8' ini ham protein teşkil etmektedir (Vogel, 1991). Tablo 2.8' de pancar küspesinin yaklaşık bileşimi verilmiştir. Küspenin çözünmeyen kısmı D. glukoz, L. arabinoz, ve D. galakturanik asit birimlerinden meydana

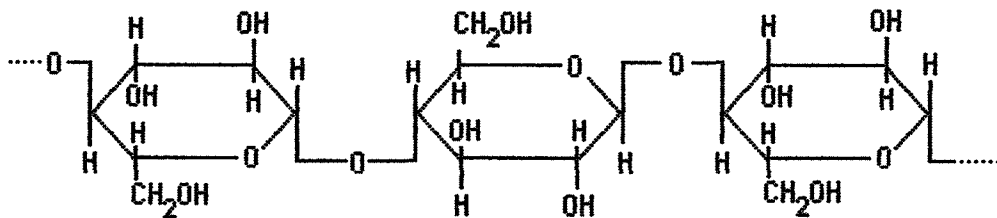
gelmiştir. L. ramnoz, D. mannoz ve D. kisiloz hem pektin hem de hemiselüloz kısmında bulunmaktadır.

Bir çok bitkide olduğu gibi pancarda da hücre kabuğunun bir kısmı selülozdan meydana gelmiştir. Selüloz, D.glukoz birimlerinin C-1 ve C-4 atomlarının  $\beta$ .glikozitler halinde birbirlerine bağlanarak meydana getirdiği düz zincirli bir polisakariddir (Şekil.2.5). Selüloz sıcak suda çözünmediği gibi seyreltik asit ve bazlardan da etkilenmez. Bu nedenle pancarın selüloz kısmı şeker ekstraksiyonu sırasında küspede kalmaktadır (Bozok vd.,1971)

**Tablo 2.8.** Şeker Pancarı Küspesinin Yaklaşık Bileşimi (Yogel,1991).

Bileşen	Çözünmeyen fraksiyon			Çözünen fraksiyon
	Selüloz	Hemiselüloz	Pektin	Sakkaroz
Ağırlıkça %	19-23	28-31	15-18	3-5
Yapı birimleri	D. Glukoz	L. Arabinoz	D. Galakturanik asit	Fruktoz
Ağırlıkça %		19-20	11-13	Glukoz

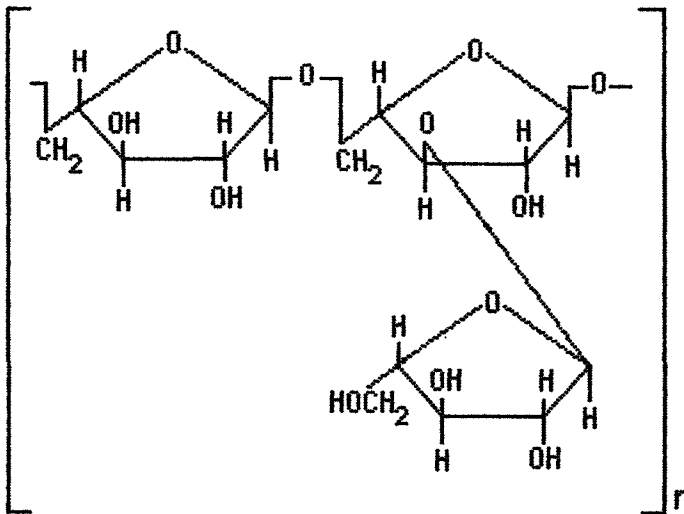
L. Ramnoz  
D.Mannoz  
D. Galaktoz  
D. Kisiloz  
D. Glukoz



**Şekil 2.5.** Selülozun Yapısı.

Bitkilerde bulunan ve D. galakturanik asit birimlerinden meydana gelen molekül ağırlığı yüksek maddelerin hepsi pektik maddeler olarak adlandırılır. Şeker pancarındaki pektik maddelerin büyük bir kısmı çözünmeyen ve hücre duvarında (markta) bulunan maddelerdir. Pektinin ana yapısı D. galakturanik asit birimlerinin  $\alpha$ -1,4 bağlarıyla meydana getirdiği homopolimer bir kısım ile heteropolimer bir kısımdan ibarettir. Heteropolimer kısım D.galakturanik asit ve L.ramnozun birleşerek meydana getirdiği ana zincir ve diğer şekerlerin L.ramnoza bağlanarak oluşturduğu yan zincirlerden meydana gelmiştir (Özbek vd.,1971; Vogel,1991)

Yüksek oranda L.arabinoz içerdiğinden, araban olarak bilinen hemiselüloz fraksiyonunun yapısı oldukça komplekstir. Araban molekülü çok dallanmıştır ve her üç arabinoz molekülünden biri zincir dışına çıkmıştır (Şekil 2.6). Arabanda, L.arabinozun  $\alpha$ -1,5 bağı ile birleşmesinden meydana gelen zincire ilave olarak, galakton ve pektin fraksiyonunda bulunan diğer karbonhidratlar yanında L.arabinoz içeren, farklı tipteki yan zincirler de bulunmaktadır (Bozok vd.,1971; McReady, 1965).



Şekil 2.6. Arabanın Yapısı.

### 2.5.1 Şeker pancarı küspesinin kullanım alanları

Şeker üretimi esnasında pancardan şeker ekstrakte edildikten sonra elde edilen pancar küspesi, ucuz ve besleyici olduğundan hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Tablo 2.8' de de görüldüğü gibi şeker pancarı küspesinin bileşimi, küspenin değişik amaçlarla kullanılabileceğini göstermektedir.

Kuru ağırlığının yaklaşık % 25' i anhidrogalakturanik asitten meydana gelen pancar küspesinin iyi bir pektin kaynağı olduğu belirtilmiştir (McCReady, 1966). Pektin içeriği yüksek olduğundan, bazı araştırmacılar pancar küspesini pektin ekstraksiyonu amacıyla değerlendirmişlerdir (Arslan, 1992; Michel, 1955; Phatak, 1988).

Hemiselülozun büyük bir kısmını meydana getiren arabandan, uygulama alanı geniş olan L.arabinoz üretilmektedir. L.arabinoz mikrobiyolojide teşhis amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca zincir uzatma yöntemiyle (Kiliani-Fischer metodu) L.glukoz, L.fruktoz ve L.mannoza, zincir kısaltma yöntemiyle (Whol yöntemi) L.ritrosa, indirgenme ile L.orbitole ve yükseltgenme ile L.arabonik aside dönüştürülebilmektedir.

Pancar küspesinin fermentasyonla zengin bir protein kaynağına dönüştürülebileceği ve fermentasyon sırasında meydana gelen gazların enerji amacıyla kullanılabileceği belirtilmiştir (Vogel, 1991).

## 2.6 Adsorpsiyon

### 2.6.1. Genel tanımlar

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı adsorbent yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir. (Sarıkaya, 1993; Treybal, 1981)

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. (Berkem ve Baykut, 1980; Gerd,1976).

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözülmüş maddenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyine çeken maddeye de adsorbent veya adsorplayıcı denir.

Uygulamada iki tür adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon diğeri ise kimyasal adsorpsiyondur.

#### **2.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen reversibil bir olaydır. Örneğin, gaz ile katı arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri gazın kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha büyük olduğunda gaz katı yüzeyinde yoğunlaşarak adsorplanır. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve reversibildir Adsorpsiyonda gazın yoğunlaşma gizli ısısından biraz daha fazla ısı açığa çıkar. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok



gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Gazın basıncı düşürülerek veya sıcaklık yükseltilerek adsorplanan gazın desorpsiyonu sağlanabilir. Fiziksel adsorpsiyonun bu özelliği sıvıların adsorpsiyonunda da meydana gelmektedir (Ruthven, 1984; Treybal, 1981).

### **2.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Bir çok halde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve irreversibildir. Kimyasal adsorpsiyona karbon monoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması örnek verilebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir (Berkem ve Baykut, 1980; Treybal, 1981). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki farklar Tablo 2.9' de özetlenmiştir.

### **2.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler**

Adsorpsiyonun büyüklüğü pH, adsorbentin yüzey özellikleri, sıcaklık ve adsorplanan ile çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur.

**Tablo 2.9.** Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri (Ruthven, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısı buharlaşma gizli ısılarından iki veya üç kat daha küçüktür.	Adsorpsiyon ısı buharlaşma gizli ısının yaklaşık üç katıdır.
Seçici değildir.	Yüksek derecede seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorplanan maddeler dissosiasyona uğramaz.	Dissosiasyon olabilir.
Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir.	Geniş bir sıcaklık aralığında olabilir.
Hızlı, aktiflenmemiş ve reversibildir.	Aktiflenmiş, yavaş ve irreversibildir.
Adsorbentte polarizasyon meydana gelse bile elektron transferi meydana gelmez.	Elektron transferiyle yüzey ve adsorbent arasında kimyasal bağlar oluşur.

Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH'larda adsorbent 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.

Adsorplanan madde miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Adsorbentlerin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktive edilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi adsorpsiyon prosesinin ekzoterm veya endoterm oluşuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermdir ve bu tür bir adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın

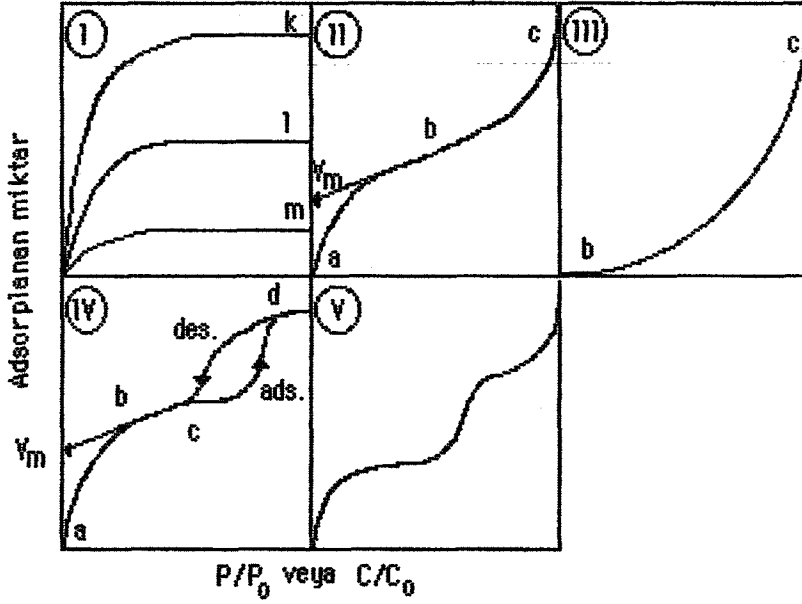
artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir.

Adsorplanan maddenin molekül hacmi, çözücüye karşı ilgisi ve polaritesi adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentın hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler. Adsorpsiyonda polaritenin etkisi ise "benzer benzeri çözer" prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar olmayan bir çözücünden polar bir çözünenin polar bir adsorbent tarafından adsorpsiyonu daha kolaydır.

### 2.6.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Deneysel yollarla belirlenen izoterm tipleri Şekil 2.7 'de şematik olarak gösterilmiştir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi denlerden bazıları çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki  $P/P_0$  bağıl denge basıncını,  $C/C_0$  ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izotermi den  $P/P_0$  yerine  $P$  denge basıncı,  $C/C_0$  yerine  $C$  denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir. Geliştirilen adsorpsiyon izotermi denlerinin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanması mümkün değildir (Ruthven, 1984; Sarıkaya 1993).

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi deni I nolu izotermdeki  $k$  ve  $m$  eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi  $k$  eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi  $m$  eğrisine yakındır. Mikro ve makro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak



**Şekil 2.7.** Karakteristik Adsorpsiyon İzotermi (Sarıkaya, 1993)

kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyondaki izotermi k, l ve m eğrilerinden birine benzer olarak çıkmaktadır (Sarıkaya, 1993).

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu izotermi II nolu eğriye benzemektedir. İzotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. II nolu izotermi en önemli özelliği izotermi b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından  $V_m$  tek tabaka kapasitesinin ve buna bağlı olarak adsorbent yüzey alanının bulunabilmesidir (Adamson, 1967; Berkem ve Baykut 1980).

III nolu izotermde, adsorpsiyon ısı adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısına eşit veya daha küçüktür. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır (Adamson, 1967).

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi IV numaralı eğriye uymaktadır. Şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesine " adsorpsiyon histerezisi " denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm eğrisi boyunca ab aralığında tek tabakalı adsorpsiyon, bc aralığında çok tabakalı adsorpsiyon ve cd aralığı boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir (Adamson, 1967; Sarıkaya, 1993; Treybal, 1981).

V nolu izoterm tipi basamaklı olup, mikrogözenekler yanında mezo gözenek gurupları içeren katılardaki adsorpsiyon bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon izotermilerini adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür (Gerd,1976). Adsorpsiyon izotermilerini matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir.

### 2.6.3.1 Freundlich izotermi

I. tip izotermelerde belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ( $x/m$ ), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. ( $x/m$ )' in basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$(x/m) = k_f P^{1/n} \quad (2.32)$$

$$(x/m) = k_f C^{1/n} \quad (2.33)$$

Burada  $x$  adsorplanan madde miktarını,  $m$  kullanılan adsorbentin kütlesini;  $P$  adsorplanan gazın kısmi basıncını;  $C$  ise adsorplananın çözeltideki konsantrasyonunu gösterir.  $k_f$  ve  $1/n$  sabitler olup şu şekilde tayin edilebilirler. (2.33) nolu eşitliğin logaritması alınırsa;

$$\ln(x/m) = \ln k_f + 1/n \ln C \quad (2.34)$$

eşitliği elde edilir.  $\ln C$  ile  $\ln(x/m)$  arasında çizilen grafik bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi  $1/n$ 'i, kayması da  $\ln k_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir, ancak bu uygulama dar bir aralık için sözkonusudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993)

### 2.6.3.2. Langmuir izotermi

Langmuir teorisinde adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetlerin kimyasal birleşmeye yol açan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre bir kristal yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorplanan atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın monomoleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir (Adamson 1967; Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984).

1. Adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabakadır.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir, yani bir  $dt$  zaman aralığında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.

3. Adsorpsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyle orantılıdır.

4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir.  $\theta$  kaplanmış yüzey kesrini göstermek üzere;

$$\text{Adsorpsiyon hızı, } r_a = k_a P(1 - \theta) \quad (2.35)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı, } r_d = k_d \theta \quad (2.36)$$

$$\text{Denge halinde } r_a = r_d \quad (2.37)$$

olduğundan,

$$\theta / (1 - \theta) = (k_a / k_d) P = bP \quad (2.38)$$

Bu eşitlikte  $b$  adsorpsiyon denge sabitidir. Eğer birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi  $q_s$  ise,  $\theta = (q/q_s)$  yazılabilir. Bu durumda (2.38) nolu denklem yeniden düzenlenirse;

$$\theta = (q/q_s) = bP / (1 + bP) \quad (2.39)$$

veya

$$q = q_s P / [(1/b) + P] \quad (2.40)$$

denklemini elde edilir. Çok düşük basınçlarda  $1/b \gg P$  olduğundan son eşitlik

$$q = q_s b P = C' P \quad (2.41)$$

şeklinde yazılabilir ve Langmuir eşitliği Henry izotermi haline gelir. Yüksek basınçlarda  $1/b \ll P$  olduğundan, (2.40) eşitliği  $q = q_s$  olarak yazılabilir (Gerd,1975; Ruthven 1984).

Denge sabitini sıcaklığa bağlayan ifade Vant Hoff eşitliği kullanılarak şu şekilde yazılabilir (Ruthven,1984).

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_0/RT) \quad (2.42)$$

(2.39) nolu denklemde P yerine C denge konsantrasyonu, q yerine (x/m) ve  $q_s$  yerine  $Q^0$  yazılır ve yeniden düzenlenirse,

$$C/(x/m) = 1/bQ^0 + C/Q^0 \quad (2.43)$$

eşitliği elde edilir.  $Q^0$ , (mg/g), adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir sabitidir. Son eşitlikte b ve  $Q^0$  sabitleri  $C/(x/m)$  ile C arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından bulunur.

### 2.6.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentin yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı adsorpsiyon için pratik olarak uygulanabilen bir izoterm denklemi geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır (Berkem ve Baykut, 1980; Gerd,1976; Ruthven, 1984).

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır.

1. Adsorbentin yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur.
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan herbiri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı,  $E_1$ , sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı,  $E_2$ , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilir.



Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır.

$$\frac{P/P_0}{V[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.44)$$

Bu eşitlikte  $V$ ,  $P$  basıncında ve  $T$  sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini;  $P_0$ ,  $T$  sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını;  $V_m$ , yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir.  $C$  ise verilen sıcaklıkta bir sabit olup şu şekilde tayin edilir.

$$C = \exp[(E_1 - E_2)/RT] \quad (2.45)$$

Bağıl denge basıncı  $P/P_0$  yerine bağıl denge konsantrasyonu  $C/C_0$  alınarak (2.44) eşitliği çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir (Sarıkaya, 1993).  $P/V[1-(P/P_0)]$  değerlerine karşı  $P/P_0$  değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından  $V_m$  ve  $C$  sabiti bulunur.  $V_m$  tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra, adsorbentın spesifik yüzöl alanı hesaplanabilir.

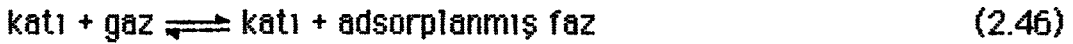
#### 2.6.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon olayını termodinamik olarak incelemek için, adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi ve serbest entalpi değişimi ile denge sabitini belirlemek gerekir (Sarıkaya, 1993)

Adsorpsiyon dengesini incelemek için öngörülen termodinamik yaklaşım herhangi bir faz dengesine uygulanan yaklaşımla aynıdır. Ancak faz sınırları kesin olarak belli olmasa bile adsorplanmış tabaka tek faz olarak kabul edilir. Yani adsorbent ile birlikte adsorplanan maddenin moleküllerini de

içeren yüzey tabakası çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak göz önüne alınabilir. Adsorbentin geometrik ve termodinamik özellikleri adsorplanmış moleküllerin konsantrasyonu ve gazın basıncı ile sıcaklığından bağımsız olarak kabul edilirse, adsorbent termodinamik açıdan inert olarak değerlendirilebilir (Ruthven, 1984).

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyon dengesi;



şeklinde yazılabilir (Sarıkaya,1993). Dengenin kurulabilmesi için adsorplanan maddenin adsorplanmış fazdaki kimyasal potansiyeli ( $\mu_s$ ) gazın kimyasal potansiyeline ( $\mu_g$ ) eşit olmalıdır.

$$\mu_s = \mu_g \quad (2.47)$$

$$\mu_g = \mu_0 + RT \ln(P/P_0) \quad (2.48)$$

olduğundan

$$\mu_s = \mu_0 + RT \ln(P/P_0) \quad (2.49)$$

Burada  $\mu_0$ ,  $P_0$  basıncındaki gazın standart kimyasal potansiyelidir. (2.49) denkleminin sabit adsorplanmış faz konsantrasyonunda ( $q$ ) Gibbs-Helmholtz denklemi

$$[\partial(\mu/T)/\partial T = -H'/T^2] \quad (2.50)$$

kullanılarak diferansiyeli alınırsa;

$$[\partial \ln P / \partial T]_q = (H'_0 - H'_s) / RT^2 = (H_g - H'_s) / RT^2 = -(\Delta H_0 / RT^2) \quad (2.51)$$

denklemi elde edilir. İdeal gaz fazının kısmi molar entalpisi ( $H'_0$ ) bileşimden bağımsız olup molar entalpi ( $H_g$ ) ile aynıdır. Buradaki  $\Delta H_0$  adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon

ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma gizli ısısı çıkarılarak bulunur (Sarıkaya, 1993; Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon serbest entalpisi ile adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (2.52)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur (Sarıkaya, 1993).

## 2.7. Por Difüzyonu

Difüzyon, fiziksel bir etki altında bir bileşenin karışım içerisindeki hareketi olarak tanımlanabilir. Gözenekli adsorbentlerde yüzeyden çok gözeneklerin madde transferine neden olduğu kabul edilir. Böyle durumlarda partikül içi taşınmayı (por difüzyonunu) dikkate almak daha uygun olur.

Por difüzyonu gözeneklerin boyutu, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve diğer şartlara bağlıdır. Gözenekleri çok küçük olan adsorbentlerde difüzleneren moleküller adsorbentin yüzeyindeki kuvvet alanlarından geçip gözeneklere giremez. Böyle durumlarda difüzyon katının yüzeyindeki aktif merkezlerde meydana gelir. Ancak, gözenekleri büyük olan katılarda difüzleneren moleküller yüzey kuvvetlerini yenerek gözeneklere girerler ve buna makropor difüzyonu denir. Por difüzyonunda sürücü güç konsantrasyon gradientinden çok kimyasal potansiyel gradientidir.

Makropor difüzyonu için dört farklı transfer mekanizması önerilmiştir. Bunlar moleküler difüzyon, Knudsen difüzyonu, Poiseuille akışı ve yüzey difüzyonudur. Bu mekanizmalarda rol oynayan kuvvetler; moleküller arası çarpışmalar, basınç, sıcaklık, moleküllerin ortalama serbest yolu ve fiziksel adsorpsiyondaki yüzey kuvvetleridir (Ruthven, 1984).

### **3. MATERYAL ve METOD**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Şeker pancarı küspesinin temini ve hazırlanması**

Şeker fabrikasyonunun bir yan ürünü olan şeker pancarı küspesi Elazığ Şeker Fabrikası'ndan temin edildi. Yaklaşık 45-50 kg ağırlığındaki şeker pancarı küspesi preslerin çıkışından alınarak kapalı bir odada naylon bir tabaka üzerine ince bir şekilde serilerek kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş şeker pancarı küspesinden uygun miktarlarda alınarak porselen kapsüller içerisinde 80 °C' de 24 saat süreyle kurutuldu ve kurutulmuş küspenin tamamı 50 mesh' lik eleğin altına geçecek şekilde öğütüldü. Pektin ekstraksiyonunda ve ham küspe ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde bu malzeme kullanıldı.

##### **3.1.2. Şeker pancarı küspesinin depektinize edilmesi**

Ham küspeden pektin ekstraksiyonu HCl ekstraksiyon yöntemiyle (Phatak vd., 1988) şu şekilde gerçekleştirildi.

Pektin ekstraksiyonu için kullanılan laboratuvar düzeneği mekanik olarak karıştırılan reaksiyon kapları ve termostatlı su banyosundan meydana gelmektedir. Reaksiyon kabı olarak bir litrelik erlenmayerler kullanıldı.

Öğütülmüş şeker pancarı küspesi bir litrelik erlenmayer içerisinde 1/100 oranında saf su ile karıştırılarak pH' sı hidroklorik asit ile 1,5' e ayarlandı ve 80 °C ' lik su banyosunda dört saat süreyle bekletildi. pH ölçümleri için Metler Delta 350 pH metre kullanıldı.

Pektin ekstraksiyonu süresince buharlaşma kayıplarının minimumda tutulmasını sağlamak için erlenmayerlerin ağzı mantarla kapatıldı. Pektinin çözeltiye geçişini kolaylaştırmak ve pancar küspesinin süspansiyon halinde kalmasını sağlamak için ekstraksiyon süresince karışım sık sık karıştırıldı. Bu şekilde pektin çözeltiye alınarak küspenin depektinasyonu sağlandı. Su trompu yardımıyla nuçede siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak katı faz çözelti fazından ayrıldı. Ancak pektin ekstraksiyonu aşırı asidik ortamda gerçekleştiğinden, depektinize edilmiş küspe fazla miktarda asit içermektedir. Krom adsorpsiyonu için daha stabil bir adsorbent elde etmek ve aşırı asitten meydana gelebilecek bir takım olumsuzlukları bertaraf etmek amacıyla, depektinize edilmiş küspenin üzerinden 100 ml saf su geçirildi ve süzüldü. Katı kısım 80 °C de 24 saat süreyle kurutuldu ve öğütüldü. Bu malzeme elenerek -50 mesh (ASTM) fraksiyonu elde edildi. Çalışma boyunca küspe örnekleri kapalı polietilen torbalar içerisinde desikatörde muhafaza edildi. Depektinize küspe ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde bu malzeme kullanıldı.

### **3.1.3. Küspenin analizi**

#### **3.1.3.1. Nem tayini**

80 °C' de kurutulmuş şeker pancarı küpesindeki nem tayini 105 °C sıcaklıkta sabit tartıma getirme yöntemiyle yapıldı (Zitko ve Bishop, 1965). Bu amaç için Mettler LJ 16 nem tayin cihazı kullanıldı.

#### **3.1.3.2. Kül tayini**

Deneylerde kullanılan küspenin kül içeriği, Phatak'ın (1988) küspeden pektin ekstraksiyonu çalışmasında yapıldığı gibi gerçekleştirildi. Bu amaçla 2 g civarındaki örnek sabit tartıma getirilmiş porselen kapsüle konarak bir kül fırınında 600 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar yakıldı ve küspedeki

kül oranı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$K = m_1(100/m_0) [100/(100-N)] \quad (3.1)$$

Burada,

K : Kül miktarının kuru temel üzerinden ağırlık yüzdesi

$m_1$ : Külün ağırlığı (g)

$m_0$ : Örneğin başlangıçtaki ağırlığı (g)

N : % nem

### 3.1.3.3. Kalori değerinin tayini

Küspenin kalori değeri Julius Peters-1 marka adyabatik kalorimetre cihazı ile tayin edildi. Yaklaşık 0,3 g ağırlığındaki örnek, ağırlığı ve yanma ısısı belli olan bir asetilbütirat kapsülü içerisinde oksijen atmosferinde kalorimetrede yakılarak meydana gelen sıcaklık değişimi tespit edildi. Kalorimetrenin ısı kapasitesi ve yanma ortamında bulunan yardımcı maddelerin (bütirat kapsülü ve bakır-nikel tel) yanma ısıları önceden bilindiğinden aşağıdaki eşitlik yardımıyla küspenin kalori değeri tayin edildi.

$$H_S = (IS \times \Delta T - m_K \times H_K - \Delta m_t \times H_t) / m_S \quad (3.2)$$

Burada,

$H_S$ : Küspenin kalori değeri (cal/g)

$\Delta T$ : Sıcaklık farkı (°C)

IS: Isı kapasitesi ( 2370,18 cal/°C)

$m_K$ : Butirat kapsülünün ağırlığı (g)

$H_K$ : Butirat kapsülünün yanma ısısı (4713 cal/g)

$\Delta m_t$ : Bakır-nikel telin ilk ve son ağırlığı arasındaki fark (g)

$H_t$ : Bakır-nikel telin yanma ısısı (577,3 cal/g)

$m_s$ : Örneğin ağırlığı (g)

### 3.1.3.4. Ortalama tanecik büyüklüğü tayini

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan küspenin ortalama partikül büyüklüğü elek analizi sonuçlarına göre belirlendi (Kunii ve Levenspiel, 1969). Ortalama partikül çapı aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplandı.

$$\frac{1}{d_{p_m}} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q}{Q_t x_i} \quad (3.3)$$

Burada,

$\Delta Q$ : İki elek arasında kalan örneğin ağırlığı (g)

$Q_t$ : Örneğin toplam ağırlığı (g)

$x_i$ : Ortalama delik açıklığı (mm)

$d_{p_m}$ : Küspenin ortalama tanecik çapı (mm)

### 3.1.3.5. Porozite ve yüzey alanı tayini

Küspenin porozitesini tayin edebilmek için, küspenin gerçek ve görünür yoğunluklarına ihtiyaç vardır. Ham ve depektinize edilmiş küspenin gerçek yoğunluğu,  $\rho_g$ , ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarındaki 1302 model Micromeritic Helyum-Hava Piknometrisiyle, görünen yoğunluğu,  $\rho_b$ , ise 9130 model Micromeritic Por Size (cıva porozimetresi) ile tayin edildi. Porozite (3.4) eşitliğinden, toplam gözenek hacmi ise (3.5) eşitliğinden hesaplandı.

$$\epsilon = 1 - (\rho_a / \rho_g) \quad (3.4)$$

$$\epsilon_v = (1/\rho_a) - (1/\rho_g) \quad (3.5)$$

Küspenin yüzey alanı tayini, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği Laboratuvarındaki Tonindustrie marka Blain özgül yüzey tayin cihazı ile yapıldı. Bu yöntem, içerisinde örnek bulunan hazneden havanın geçiş süresinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Geçiş süresi (t) tayin edildikten sonra, özgül yüzey aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$S = K_a(\sqrt{\epsilon^3} \sqrt{t}) / \rho_g(1 - \epsilon)\sqrt{\mu} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte,

S: Örneğin özgül yüzeyi ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\epsilon$ : Porozite

$\rho_g$ : Gerçek yoğunluk

$\mu$ : Deney şartlarında havanın viskozitesi ( $\text{g}/\text{cm s}$ )

$K_a$ : Özgül yüzeyi belli olan bir numune ile tesbit edilen alet sabitidir.

### 3.1.4. Çözeltilerinin hazırlanması

1000 ppm'lik stok Cr(VI) ve Cr(III) çözeltileri sırasıyla  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ve  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dan hazırlandı.

**Cr(III) Çözeltisi:** 7,962 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  tartılarak bir litrelik balon jodede bir miktar suda çözüldükten sonra saf su ile litreye tamamlandı.

**Cr(VI) Çözeltisi:** % 99,5 saflıkta 3,753 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  tartılarak bir litrelik bir balon jodede bir miktar su ile çözülerek litreye tamamlandı.

pH ayarlamaları için kullanılan sodyum hidroksit ve hidroklorik asit çözeltileri analitik amaçlara uygun saflıkta NaOH ve HCl' den hazırlandı. Adsorpsiyon deneylerinde çözeltilerin iyonik kuvvetini degelemek için



$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanan uygun konsantrasyonda  $\text{NaClO}_4$  çözeltisi kullanıldı.

### 3.2. Metod

Bu çalışmada yapılan deneylerde 80 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulmuş 50 mesh'in altındaki (0,3 mm' den küçük partiküller içeren) depektinize edilmiş şeker pancarı küspesi kullanıldı. Çözelti ortamından krom(VI) ve krom(III)' ün adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu, pH, temas süresi, sıcaklık, partikül büyüklüğü ve adsorbentin dozu gibi parametrelerin etkisi incelendi.

#### 3.2.1. Adsorpsiyon deneyleri

Deneyler sürekli karıştırılmalı kesikli bir sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla 12 adet erlenin birlikte çalkalanabildiği Stuart Scientific (SF1) marka bir erlen çalkalayıcı kullanıldı. Deneyleri sabit sıcaklıkta gerçekleştirmek için erlenler çalkalayıcıya bağlanarak termostatlı su banyosuna daldırıldı ve önceden belirlenen sürelerde 1100-1200 d/dk. hızla çalkalandı.

Başlangıç pH'sının etkisini incelemek amacıyla 50 ml'lik bir balon jojeye başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olacak şekilde krom çözeltisi kondu. Çözeltinin iyonik kuvvetini dengelemek amacıyla 10 ml 0,05 M sodyum perklorat ( $\text{NaClO}_4$ ) çözeltisi ve değişik başlangıç pH'ları elde etmek için uygun hacimde sodyum hidroksit veya hidroklorik asit çözeltisi ilave edilerek deiyonize su ile 50 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti, içerisinde 1 g depektinize edilmiş küspe bulunan 100 ml' lik erlemayere boşaltılı. Mümkün olan en kısa sürede başlangıç pH'sı ölçülerek çalkalayıcıya bağlandı ve 20°C sabit sıcaklıkta bir saat süreyle çalkalandı. Ancak, krom(III)

çözeltileri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH' nın etkisinin incelendiği deneyler ile pH ayarlamalarının gerektiği diğer deneylerde, krom(III)' ün hidrokisit halinde (bazik ortamda) çökmesine engel olmak amacıyla, çözeltinin toplam hacminde önemli bir değişiklik meydana getirmeden, pH ayarlamaları küspe içeren ortamda derişik sodyum hidrokisitle yapıldı. Deneylerden sonra karışımlar 10 dakika süreyle 10000 d/dak. hızla santrifüjlendi. Elde edilen berrak çözeltilerde krom analizi yapıldı.

Optimum pH belirlendikten sonra farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip krom çözeltileri 20 g/l dozunda depektinize edilmiş küspe ile sabit sıcaklıkta 5-240 dakika arasındaki sürelerde çalkalanarak başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin krom adsorpsiyonuna etkisi incelendi.

Sıcaklığın krom adsorpsiyonuna etkisi ise, aynı deneylerin 10 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve 1 saatlik temas süresi için farklı sıcaklıklarda tekrarlanmasıyla belirlendi. Sıcaklığın sabit tutulması için deneyler termostatlı su banyosunda gerçekleştirildi.

0,5-4,0 g arasında depektinize küspe 100 ml'lik erlenlerde başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olan krom çözeltilerinin 50 ml' si ile sabit sıcaklık ve pH' da 1 saat temas ettirilerek adsorbent dozunun etkisi incelendi. Aynı deneyler depektinize edilmiş küспенin üç ayrı fraksiyonu ile gerçekleştirilerek partikül büyüklüğünün krom adsorpsiyonuna etkisi belirlendi.

Ham küspe ile yapılan çalışmada, krom(VI) ve krom(III)'ün giderilmesine sadece temas süresi ve başlangıç pH' sının etkisi incelendi. Bu amaçla yapılan deneylerde krom konsantrasyonu 10 ppm, adsorbent dozu 20 g/l, sıcaklık 20 °C ve NaClO<sub>4</sub> konsantrasyonu 0,01 M olarak alındı.

### 3.2.2. Desorpsiyon deneyleri

Krom(VI) ve krom(III)' ü adsorbe etmiş depektinize küspenin desorpsiyon özellikleri, belli şartlardak adsorpsiyon deneylerinden elde edilen krom içerikli küspe örnekleri 50 ml saf suya konarak pH ayarlaması yapıldıktan sonra değişik sürelerde çalkalanarak incelendi.

Adsorpsiyon deneyleri optimum pH, 10 ppm' lik başlangıç krom konsantrasyonu, 20 °C sıcaklık, 20 g/l dozunda depektinize küspe ve 1 saatlik temas süresinde gerçekleştirildi. Bu işlemleri takiben süspansiyon santrifüjlendi ve çözelti fazının analiziyle adsorplanan krom miktarı tayin edildi. Geriye kalan katı kısım 100 ml' lik erlenlerde 50 ml saf su ile karıştırılıp pH ayarlaması yapılarak başlangıç pH' sı ölçüldü ve değişik sürelerde çalkalanarak desorpsiyon deneyleri yapıldı. Desorpsiyon sonunda karışım tekrar santrifüjlendi ve çözeltideki krom miktarı tayin edilerek desorpsiyonla ilgili hesaplamalar yapıldı.

### 3.2.3. Çözeltilerin analizi

Adsorpsiyon ve desorpsiyondan sonra elde edilen çözeltilerde krom analizi uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standart çözeltiler kullanılarak Perkin Elmer 370 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle (AAS) gerçekleştirildi (ASTM,1984). AAS ile krom tayini için analiz şartları Tablo 3.1' de verilmiştir. Bu şekilde ortamdaki toplam krom tayini AAS ile yapıldı. Cr(VI) ile yapılan çalışmalarda indirgenmeden kaynaklanan Cr(III)'ün tayin edilmek istendiği durumlarda, ortamdaki Cr(VI) difenil karbazit yöntemiyle tayin edildi (ASTM,1984; APHA-AWWA-WCPF,1975). Aradaki farktan da Cr(III) miktarı hesaplandı.

**Table 3.1.** Krom Tayini için Analiz Şartları.

Lineer tayin aralığı (mg/l)	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Kullanılan alev
1,0-5,0	357,9	0,7	Hava+asetilen

AAS ile standart çözeltilerin absorbansı okunarak konsantrasyon ile absorbans kalibrasyonu için lineer regresyon yapıldı. Her analiz için yeni bir kalibrasyon yapıldı. Konsantrasyonu bilinmeyen örneklerin analizi gerektiğinde seyreltme ile konsantrasyonu lineer tayin aralığına getirilerek okunan absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyonların bulunmasıyla gerçekleştirildi. Bu şekilde kromun çözeltideki konsantrasyonu belirlenerek adsorplanan veya desorplanan krom yüzdesi tayin edildi. Adsorplanan krom %' si (3.7) eşitliği ile, desorplanan krom %'si ise (3.8) eşitliğinden hesaplandı.

$$\text{Adsorplanan \% krom} = (C_0 - C_{\text{son}}) (100/C_0) \quad (3.7)$$

$$\text{Desorplanan \% krom} = (q_{\text{ad}} - q_{\text{son}}) (100/q_{\text{ad}}) \quad (3.8)$$

Burada,

$q_{\text{ad}}$ : adsorpsiyondan sonra küspenin içerdiği krom (mg-Cr/g küspe)

$q_{\text{son}}$ : desorpsiyondan sonra küspenin içerdiği krom (mg-Cr/g küspe)

miktarını göstermektedir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Küşenin Fiziksel Özellikleri

Deneylerde kullanılan şeker pancarı küspesinin tayin edilen fiziksel özellikleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Ham küspeden pektin ekstraksiyonu sonucu meydana gelen depektinize küspe ham küspeye nazaran daha yoğun ve yüzey alanı daha düşük olan bir malzeme haline gelmektedir. Buna paralel olarak depektinize küspenin toplam gözenek hacmi de azalmaktadır.

**Tablo 4.1.** Küşenin Fiziksel Özellikleri

	Sembol	Depektinize Küşpe	Ham Küşpe
Yüzey alanı ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	S	1607	2094
Porozite	$\epsilon$	0,200	0,236
Top. gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\epsilon_v$	0,159	0,209
Gerçek yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_g$	1,53	1,48
Görünür yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_a$	1,23	1,13
Ortalama tane çapı (mm)	$d_{p_m}$	0,0851	0,0962
% Nem	N	3,30	4,6
% Kül (kuru temel)	K	3,75	3,62
Kalori değeri (cal/g)	$H_s$	3730	3614

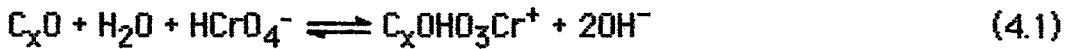
## 4.2. Krom Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi

### 4.2.2. pH' nın etkisi

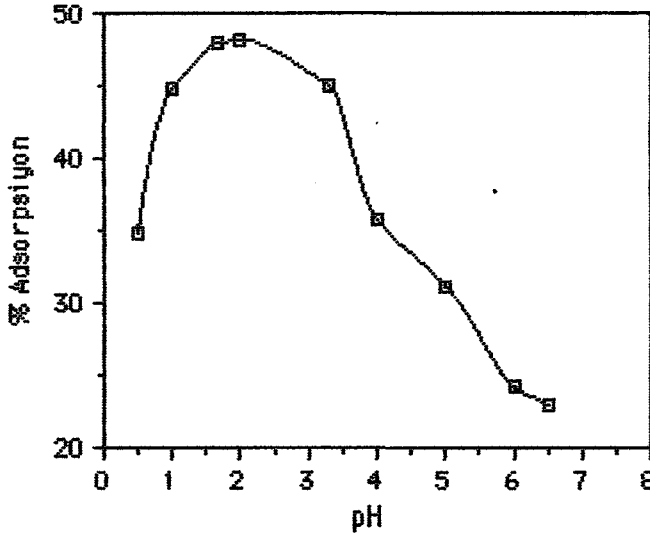
Krom (III) ve krom(VI)'nın depektinize küspe ile giderilmesinde yapılan ön denemelerle bir saatlik temas süresinin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde temas süresi bir saat olarak alınmıştır.

Krom(VI) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Şekil 4.1' te verilmiştir. pH'nın 0,5' ten itibaren artmasıyla krom(VI) adsorpsiyonu artarak pH 2,0'de en yüksek değere erişmekte ve bundan sonra düşmeye başlamaktadır. pH 2,0'da mevcut kromun % 48,2'si adsorplanırken, pH 6,5'ta kromun % 23,0' u adsorplanmıştır. pH'nın krom(VI) adsorpsiyonuna etkisi konusunda aktif karbon (Huang ve Wu,1977), hindistan cevizi kabuğu lifleri ile preslenmiş hurma lifleri (Tan vd., 1993) ve yosunla (sphagnum moss peat) (Sharma ve Forster,1993) yapılan krom(VI) adsorpsiyon çalışmalarında da benzer sonuçlar bulunmuştur.

Huang ve Wu (1975), Sharma ve Forster (1993) organik orjinli maddelerin kromat iyonu adsorplama reaksiyonunu aşağıdaki denklemle ifade etmişlerdir.



Yüksek oranda kromat iyonu adsorpsiyonu, hidroksil iyonlarının meydana gelmesine ve buna bağlı olarak çözeltinin pH' sının yükselmesine neden olmaktadır. Pektin ekstraksiyonu asidik ortamda gerçekleştiğinden deneylerde kullanılan küspe asidik özellik göstermektedir. Bu nedenle kromat konsantrasyonu düşük çözeltelerde meydana gelen OH<sup>-</sup> iyonları karışımın pH' sını yükseltmek için yeterli olmayabilir. Ancak, pH



**Şekil 4.1.** Krom(VI) Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, temas süresi 1 saat, sıcaklık 20 °C).

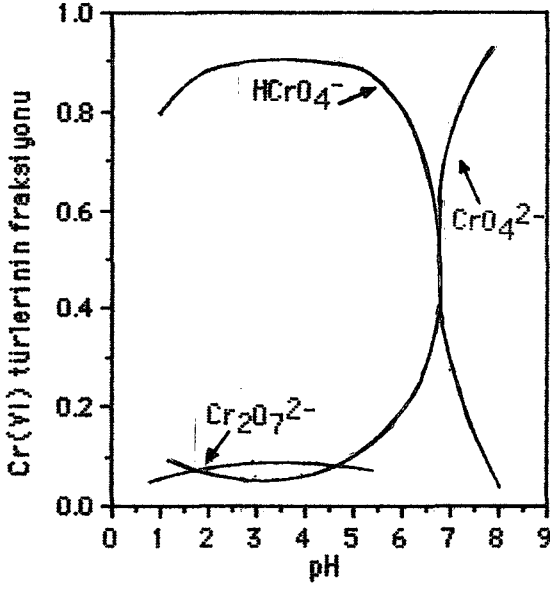
değişimi sadece (4.1) reaksiyonu sonucunda meydana gelen  $\text{OH}^-$  iyonlarına bağlı olmayıp adsorpsiyon süresince küspeden bazı asidik maddelerin çözeltiliye geçişi ile de değişebilir. Bu nedenle deneylerde başlangıç pH'ı olarak tarif edilen pH, ilk ayarlama yapıldıktan sonra çözelti ile adsorbentin temasını izleyen üç dakika içerisinde ölçülen değer olarak dikkate alınmıştır.

Krom(VI) adsorpsiyonunda en etkin giderme pH 2,0' de sağlanmasına rağmen, bu pH' da yapılan deneylerde adsorpsiyon izotermine uygun sonuçlar elde edilememiştir. Bu durum, ortamın aşırı asidik olması nedeniyle krom(VI)' nın kısmen de olsa krom(III)' e indirgenmesi ve bu pH da küспенin içerdiği bazı fonksiyonel grupların kromat iyonu ile reaksiyona girmesi sonucu küспенin yapısında da bazı değişikliklerin meydana gelmesinden kaynaklanabilir. pH 3,3'te yapılan deneylerin sonuçları adsorpsiyon izotermine uygulanabildiği halde, bu pH ve 20 °C'de yapılan deneylerin sonucunda çözelti ortamında tayin edilen Cr(III) miktarı başlangıçtaki Cr(VI)'nın yaklaşık % 20'si olarak tespit edilmiştir.

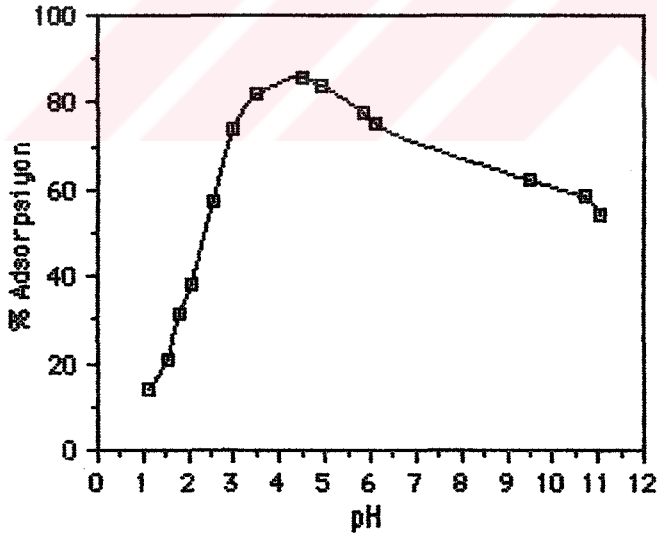
Meydana gelen Cr(III)'ün adsorplanması mümkün olabildiği gibi, ortam asiditesine bağlı olarak küspenin digestiyonu sonucu meydana gelebilecek küçük molekülü bazı organik bileşiklerle kompleks bileşikler oluşturması da beklenebilir. Amfoter özelliğinden dolayı değişik pH'larda mevcut Cr(III) iyonları hidratize iyonlar veya çökelti halinde de bulunabilirler. Ayrıca kuvvetli asidik ortamda  $CrO_4^{2-}$  iyonlarına göre daha büyük molekül yapısına sahip olan  $Cr_2O_7^{2-}$  iyonlarının bulunması da (Şekil 4.2) krom(VI) adsorpsiyonunu negatif yönde etkileyebilir. Çünkü daha büyük hacimli  $Cr_2O_7^{2-}$  iyonlarının adsorbentün gözeneklerine girebilmeleri,  $CrO_4^{2-}$  iyonlarına göre daha güçtür. Krom(VI) adsorpsiyonunu büyük ölçüde kompleks hale getiren bu olayların, kullanılan adsorbentün organik esaslı bir madde olmasından ileri geldiği sanılmaktadır. Krom(VI)'nın diğer organik esaslı adsorbentlerle giderilmesinde de benzer durumun meydana gelmesi kaçınılmaz görünmektedir. Belirtildiği gibi pH 3,3'te yapılan deneylerde adsorpsiyon izotermine uygun sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonra yapılan deneylerde başlangıç pH'sı 3,3 olarak alınmıştır.

Krom(III) adsorpsiyonuna pH' nın etkisi Şekil 4,3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi krom(III) adsorpsiyonu için en etkin pH 4,5 olmaktadır. Kuvvetli asidik ortama doğru adsorpsiyon etkinliği gitikçe düşmektedir. McKay vd. (1985)'nin aktif karbonla Cr(III)'ün adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, ortamın pH' sı 5,0 ve daha yukarıya çıkarıldığı zaman krom(III)' ün uzaklaştırılmasında çökmenin daha etkili bir mekanizma olduğunu ve adsorpsiyonun çökmeye maskelendiğini belirtmişlerdir. Huang ve Wu (1977) aktif karbonla krom(III)' ün adsorpsiyonunda en etkili gidermenin pH 2,8-6,0 arasında meydana geldiğini ve bu ortamlarda kararlı olan  $Cr(OH)^{2+}$  iyonunun etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bu bulgular mevcut çalışmanın sonuçları ile uyum içerisindedir.





Şekil 4.2. Krom(VI) Türlerinin pH ile Değişimi (Sillen ve Martel 1964' ten)



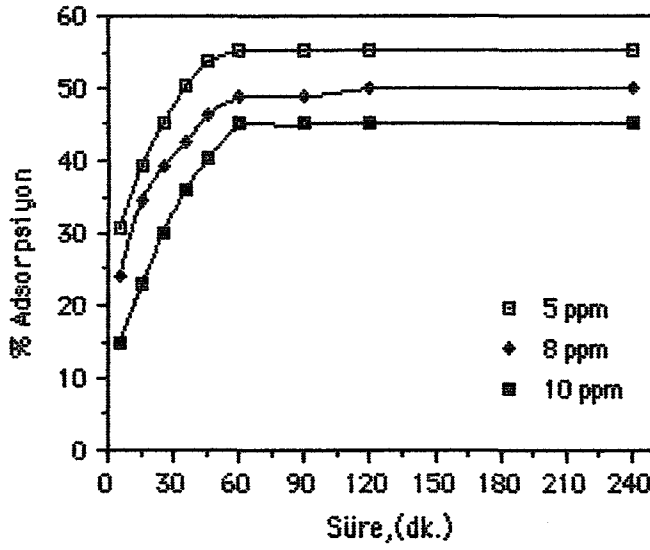
Şekil 4.3. Krom(III) Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, temas süresi 1 saat, sıcaklık 20 °C).

#### 4.2.2. Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi

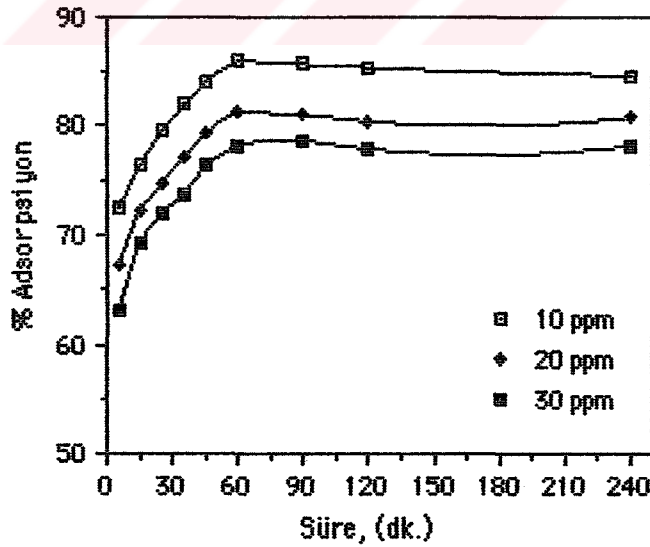
Krom(VI) ve krom(III)'ün depektinize edilmiş şeker pancarı küspesiyle adsorpsiyonunun farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresiyle değişimi sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5' de gösterilmiştir. Krom(VI) için başlangıç konsantrasyonu 5, 8 ve 10 ppm, krom(III) için ise 10, 20 ve 30 ppm olarak alınmıştır. Krom(VI) adsorpsiyonu düşük yüzdelerde gerçekleştiği için başlangıç konsantrasyonu düşük tutulmuştur. Ancak, krom(VI) ve krom(III)'ün adsorpsiyon yüzdeleri kıyaslanırken her iki krom iyonu için 10 ppm'lik başlangıç konsantrasyonları dikkate alınmıştır.

Başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olan krom(VI) çözeltisindeki kromun % 15,0' i ilk beş dakika içerisinde adsorplanırken, bu süre içerisinde aynı konsantrasyondaki krom(III) çözeltisindeki kromun % 72,4'ü adsorplanmıştır. 45 dakikalık temas süresi sonucunda ise krom(VI)'nın %40,2'si, krom(III)'ün % 84,1'i adsorplanmıştır. Görüldüğü gibi her iki krom iyonunun adsorpsiyonu ilk beş dakika içerisinde hızlı bir yükseliş göstermekte ve bir saat içerisinde dengeye ulaşmaktadır. Bir saatlik temas süresi sonucunda başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olan krom(VI) çözeltisindeki kromun %45,0' inin ve 10 ppm konsantrasyonundaki krom(III) çözeltisindeki kromun % 86,0' sının giderildiği tespit edilmiştir. Daha uzun süreli temas adsorpsiyonda etkili olmamaktadır. Bu nedenle daha sonra yapılan deneylerde temas süresi bir saat olarak alınmıştır.

Krom(VI)'nın depektinize küspe ile pH 3,30 ve 20 °C sıcaklıkta uzaklaştırılma yüzdesi başlangıç konsantrasyonunun 5 ppm' den 10 ppm' e çıkarılmasıyla % 55,1' den 45,0' e düşmüştür. Benzer davranış krom(III) adsorpsiyonu için de söz konusudur. Örneğin, başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olan krom(III) çözeltisinden bir saatlik bir temas



**Şekil 4.4.** Başlangıç Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30, sıcaklık 20 °C).



**Şekil 4.5.** Başlangıç Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50, sıcaklık 20 °C).

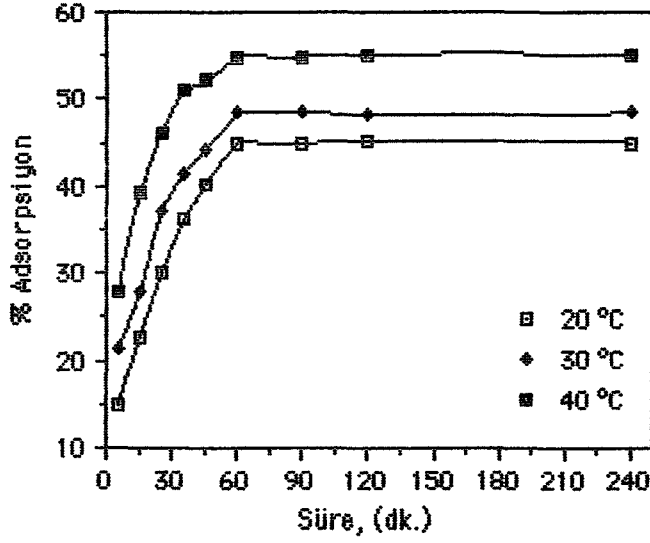
süresi sonucunda pH 4,5'da ve 20 °C'de krom(III)'ün % 86,0'sının, 30 ppm lik başlangıç krom(III) konsantrasyonunda ise krom(III)'ün % 76,2'sinin adsorplandığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak başlangıç konsantrasyonunun artırılmasıyla adsorplanan krom yüzdesi azalmaktadır. Ancak birim ağırlıktaki küspenin adsorpladığı krom miktarı konsantrasyonun artmasıyla artmaktadır.

### 4.2.3. Sıcaklığın Etkisi

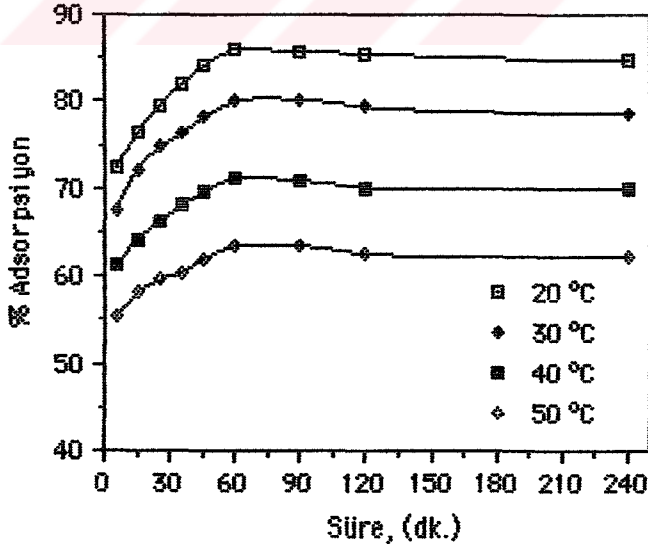
Her iki tür krom iyonunun adsorpsiyonunda sıcaklığın önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7' de sırasıyla krom(VI) ve krom(III)'ün farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak verilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri krom(VI) çözeltileri ile pH 3,3' te krom(III) çözeltileri ile ise pH 4,5' te yapılmıştır.

Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzoterm olmakla birlikte, krom(VI) adsorpsiyonunda küspenin adsorpsiyon etkinliği, sıcaklığın 20 °C' den 40°C'ye çıkarılmasıyla 0,225 mg/g' dan (%45,0) 0,275 mg/g' a (% 54,9) çıkmıştır. Krom(VI) adsorpsiyonu sıcaklıkla artmaktadır ve bu da prosesin endoterm olduğunu göstermektedir. Bazı araştırmacılar tarafından farklı adsorbentlerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon prosesinin endoterm olabileceği ifade edilmiştir (Bye vd., 1982; Panday vd., 1985; Tewari vd., 1952).

Weber (1967) diffüzyonun endoterm bir proses olduğunu ifade ederek, por diffüzyonun (partikül içi taşınım) hız sınırlayıcı basamak olduğu durumlarda sıcaklıkla adsorpsiyon hızının artacağını belirtmiştir (Knocke ve Hemphill, 1961). Bu durumda krom(VI)' nın küspe ile adsorpsiyonunda por diffüzyonun daha baskın olduğunu söylemek mümkündür. Ancak ortamda bulunan organik maddelerin Cr(VI)'yı indirgemesi söz konusu olabilir.



**Şekil 4.6.** Sıcaklığın Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).



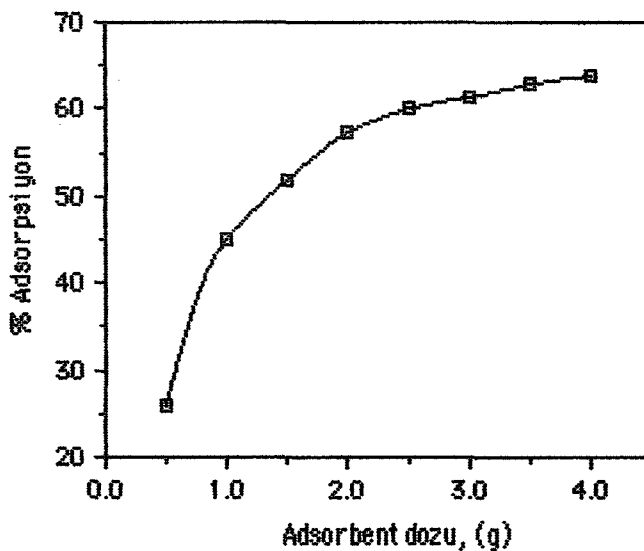
**Şekil 4.7.** Sıcaklığın Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50).

Sıcaklığın artmasıyla daha fazla krom(VI)'nın krom(III)'e indirgenmesi ve meydana gelen krom(III)'ün adsorplanması da görünürde adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığı izlenimini verebilir. Bu konu daha detaylı araştırılmadan Cr(VI)'nin adsorpsiyonu için özellikle sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon özelliklerindeki değişme konusunda kesin ve net bir sonuca ulaşmak mümkün görünmemektedir.

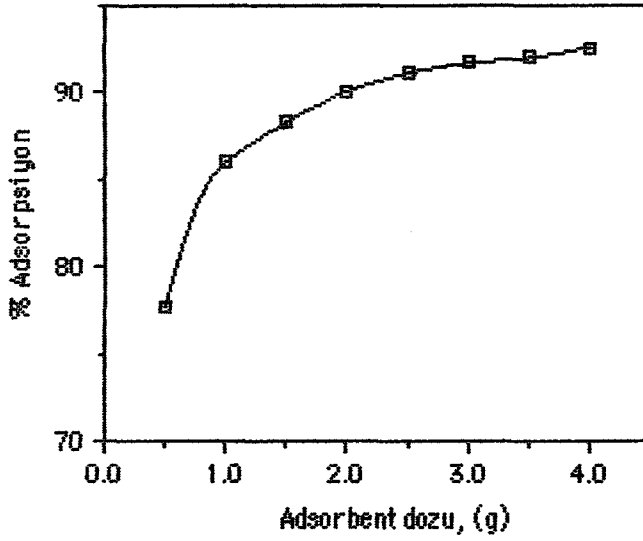
Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi depektinize küspe ile krom(III) adsorpsiyonu sıcaklıkla azalmaktadır. Sıcaklığın 20 °C' den 40 °C' ye yükseltilmesiyle küspenin adsorpsiyon etkinliği 0,430 mg/g' dan 0,356 mg/g' a düşmüştür. Krom(III) adsorpsiyon prosesinin ekzoterm olduğu ve büyük ölçüde sıcaklığa bağlı olduğu net olarak ifade edilebilir.

#### 4.2.4. Adsorbent dozunun etkisi

Adsorbent miktarı ile 10 mg-Cr/l başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerden krom(VI) ve krom(III)'ün giderilme yüzdesi arasındaki ilişki sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da verilmiştir.



**Şekil 4.8.** Adsorbent Dozunun Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(VI) çözeltisi, temas süresi 1 saat, pH 3,30, sıcaklık 20 °C).



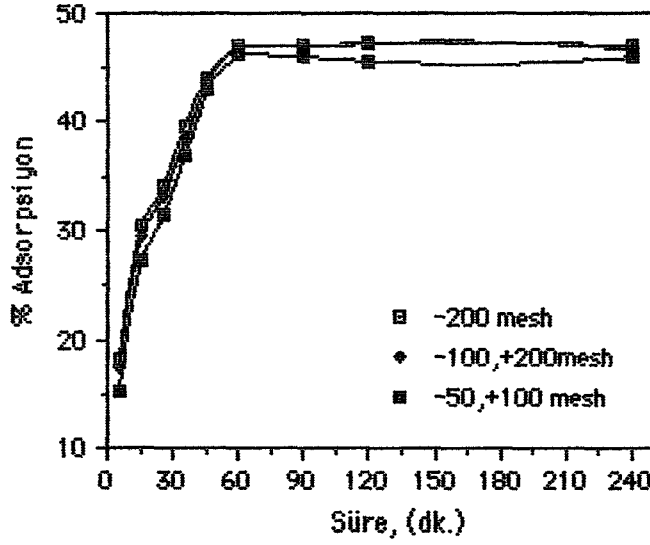
**Şekil 4.9.** Adsorbent Dozunun Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(III) çözeltisi, temas süresi 1 saat, pH 4,50, sıcaklık 20 °C).

uzaklaştırılırken, küspe dozunun 4 kat artırılmasıyla bu oran % 63,8' e çıkmaktadır. Krom(III)' ün aynı dozdaki depektinize küspe ile giderilme etkinliği krom(VI)' ya göre çok daha yüksektir. 20 g/l dozundaki depektinize küspe ile krom(III)' ün % 86,0' sı giderilirken, 80 g/l dozunda bu değer % 92,6' ya kadar çıkabilmektedir.

#### 4.2.5. Tane büyüklüğünün etkisi

Krom adsorpsiyonuna tane büyüklüğünün etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, ortalama tane büyüklüğü 0,225 mm ve 0,112 mm olan fraksiyonlar ile 0,075 mm' den küçük taneleri içeren bir fraksiyon kullanılmıştır.

Krom(VI) adsorpsiyonuna tane büyüklüğünün önemli bir etkisi olmamaktadır (Şekil 4.10). Başlangıç konsantrasyonu 10 mg-Cr(VI)/l olan çözeltinin 20 g/l dozunda 0,225 mm ortalama tane büyüklüğüne sahip depektinize küspe ile 1 saatlik teması sonucunda % 46,2' lik bir giderme sağlanmıştır. Aynı şartlarda 0,075 mm' den küçük (-200 mesh) partikülleri



**Şekil 4.10.** Tane Büyüklüğünün Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(VI) çözeltisi, farklı boyutlarda 1g depektinize küspe, pH 3,30, sıcaklık 20 °C).

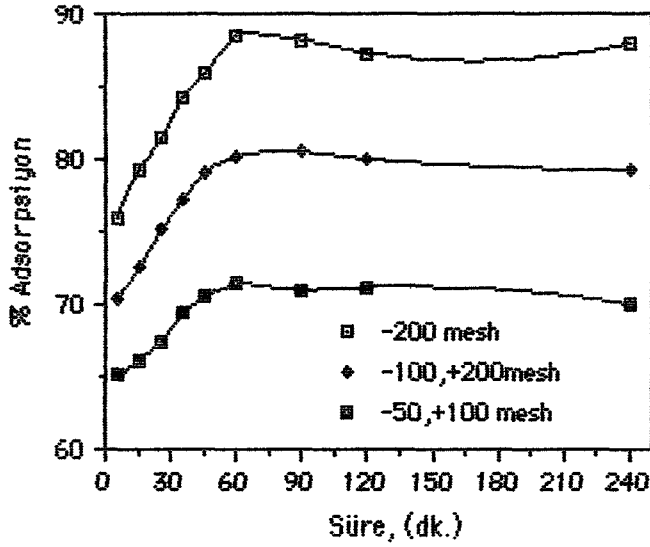
içeren depektinize küspe fraksiyonu ile krom(VI)'nın % 47,0'si uzaklaştırılmıştır.

Krom(III) adsorpsiyonuna tane büyüklüğünün etkisi krom(VI)'ya göre daha belirgindir ve tane boyutu küçüldükçe adsorplanan krom(III) miktarı artmaktadır (Şekil 4.11). Optimum şartlarda 20 g/l dozunda ortalama tane büyüklüğü 0,225 mm olan küspe ile % 71,4, tane büyüklüğü 0,112 mm olan küspe ile %80,2 ve 0,075 mm' den küçük taneler içeren küspe ile % 88,6' lık bir giderme sağlanmıştır.

### 4.3. Adsorpsiyon Dinamiği

Panday vd. (1984) krom(VI)'nın uçucu kül-wollastonit karışımı ile uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmalarında adsorpsiyon hızı ifadesini, krom(III)'e indirgenmeyi de dikkate alınarak aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir. Bu eşitlik krom(VI) için mevcut çalışmamıza da uygulanmıştır.





**Şekil 4.11.** Tane Büyüklüğünün Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm'lik krom(III) çözeltisi, farklı boyutlarda 1 g depektinize küspe, pH 4,50, sıcaklık 20 °C).

$$-d[Cr(VI)]/dt = (-d[Cr(VI)]/dt)_{ind.} + (-d[Cr(VI)]/dt)_{ads.} \quad (4.2)$$

Denklemin sağ tarafındaki ilk terim indirgenme hızını ifade etmektedir. İndirgenme işlemi adsorpsiyon işleminden daha hızlı olduğundan ve adsorpsiyon hız ifadesinin birinci mertebeden olduğu kabul edilerek 4.2 denklemini aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir.

$$-d[Cr(VI)]/dt = k_{ads} [Cr(VI)] \quad (4.3)$$

Bu denklemin integrali alınarak Lagergren eşitliği olarak bilinen hız ifadesi çıkarılır.

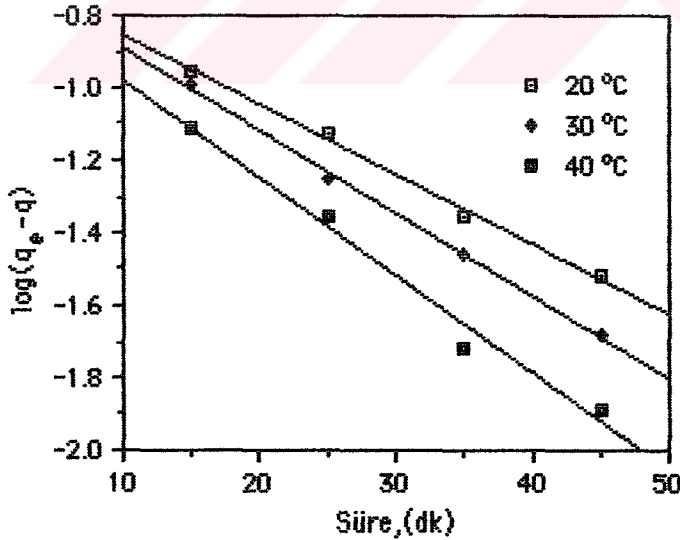
$$\log(q_e - q) = \log q_e - (k_{ads}/2,303)t \quad (4.4)$$

Burada,  $q$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanan krom miktarını (mg/g),  $q_e$  dengede adsorplanan krom miktarını ve  $k_{ads}$  ise adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir. Depektinize küspe ile krom(III) adsorpsiyon prosesi krom(VI)'ya göre daha net olduğundan (4.4) eşitliği krom(III)

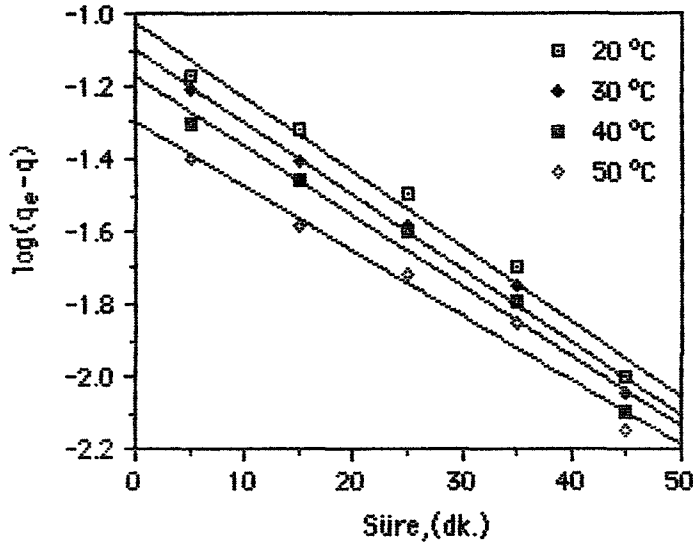
adsorpsiyonuna rahatlıkla uygulanabilir.

Her iki krom iyonunun adsorpsiyonu için sabit pH ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon hız sabitleri, Lagergren eşitliği kullanılarak zamana karşı  $\log(q_e - q)$ ' nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden hesaplandı (Şekil 4.12 ve 4.13). Hesaplanan hız sabitlerinin değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

Her iki krom iyonu için özellikle düşük sıcaklıklarda hesaplanan hız sabitleri oldukça birbirine yakındır. Ancak Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi krom(VI)'nın adsorpsiyon hız sabitleri sıcaklığın yükselmesiyle artarken, krom(III)' ünki azalmaktadır. Bu durum daha önce tartışılan krom(VI) giderme prosesinin endoterm, krom(III)' ünkinin ise ekzoterm oluşu ile uyum halindedir.



**Şekil 4.12.** Lagergren Eşitliğinin Krom(VI) Adsorpsiyonuna Uygulanması (50 ml 10 ppm'lik krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).



**Şekil 4.13.** Lagergren Eşitliğinin Krom(III) Adsorpsiyonuna Uygulanması (50 ml 10 ppm'lik krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50).

**Tablo 4.2.** Krom Türleri için Farklı Sıcaklıklarakı Adsorpsiyon Hz Sabitleri.

Sıcaklık (°C)	$k_{ads}$ (dk <sup>-1</sup> )	
	Cr(VI)	Cr(III)
20	0,0443	0,0471
30	0,0522	0,0463
40	0,0621	0,0445
50	-	0,0407

Krom(VI) ve krom(III)' ün adsorpsiyon reaksiyonu için aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemini kullanılarak hesaplandı (Knocke ve Hemphill, 1981).

$$k_{ads} = Z (e^{-E_a/RT}) \quad (4.5)$$

Burada,

$E_a$  : aktivasyon enerjisi (cal/gmol)

Z : frekans faktörü

R : ideal gaz sabiti (1,987 cal/gmol K)

T : sıcaklıktır (K).

(4.5) denkleminin logaritması alınarak  $1/T$ ' ye karşı  $\ln k_{ads}$  değerleri grafiğe geçirildi ve aktivasyon enerjisi hesaplandı (Şekil 4.14). Aktivasyon enerjisi krom(VI) adsorpsiyon reaksiyonu için 3087,26 ve krom(III) için ise -882,23 cal/gmol olarak bulunmuştur.

Ladin ağacı talaşıyla atık akımlarından asidik boyaların uzaklaştırılması ile ilgili yapılan bir çalışmada por difüzyon hız sabiti (4.6) eşitliği ile hesaplanmıştır (Weber vd., 1962: Poots vd., 1976' dan).

$$q = K_d \sqrt{t} \quad (4.6)$$

McKay vd. (1981) tarafından silika ile çözelti ortamından bazı boyaların uzaklaştırılması çalışmasında kütle transfer katsayısının hesaplanması için (4.7) eşitliğini türetmişlerdir.

$$\ln[(C_t/C_0) - 1/(1+mK_L)] = \ln[ mK_L / (1 + mK_L)] - [(1 + mK_L) / mK_L] \beta_L S_s t \quad (4.7)$$

Bu eşitliklerde,

$K_d$  : por difüzyon hız sabitini,

$C_0$  ve  $C_t$ : sırasıyla adsorplanan maddenin başlangıçtaki ve herhangi bir t anındaki konsantrasyonunu, (mg/l)

$\beta_L$ : yüzey kütle transfer katsayısını, (cm/dk)

$K_L$ : Langmuir sabitini, (l/g)

$S_s$ : karışımın birim hacmindeki adsorbent'in dış yüzeyini, (cm<sup>-1</sup>)

$W$  : adsorbent miktarını, (g)

$V$  : çözeltinin hacmini, ( $\text{cm}^3$ ), göstermektedir.

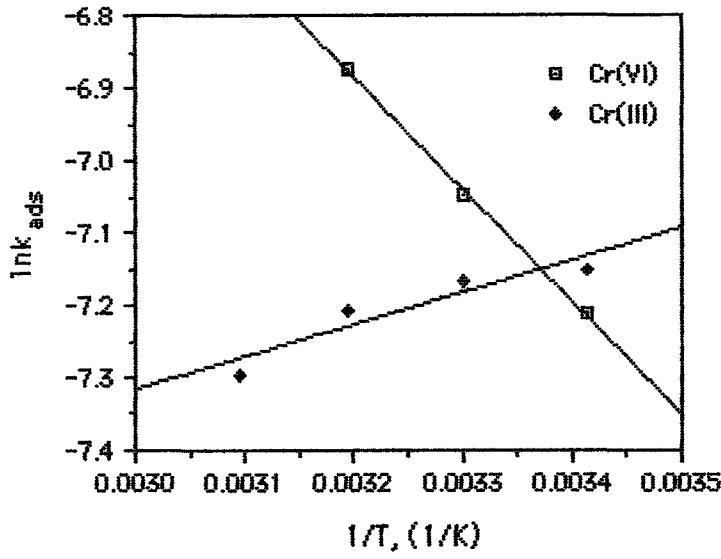
(4.6) ve (4.7) eşitlikleri kullanılarak krom iyonlarının depektinize küspe ile giderilmesinde por difüzyon hız sabiti ve kütle transfer katsayıları hesaplandı. Hesaplama işleminde adsorbentin krom çözeltisindeki konsantrasyonu  $0,02 \text{ g/cm}^3$  olarak alındı.  $K_L$  sabiti, farklı sıcaklıklar için çizilen Langmuir izotermelerinden hesaplanan  $b$  ve  $Q^0$  in çarpımından bulundu.  $m$  ve  $S_g$  ise aşağıdaki eşitliklerden hesaplandı.

$$m = W/V \quad (4.8)$$

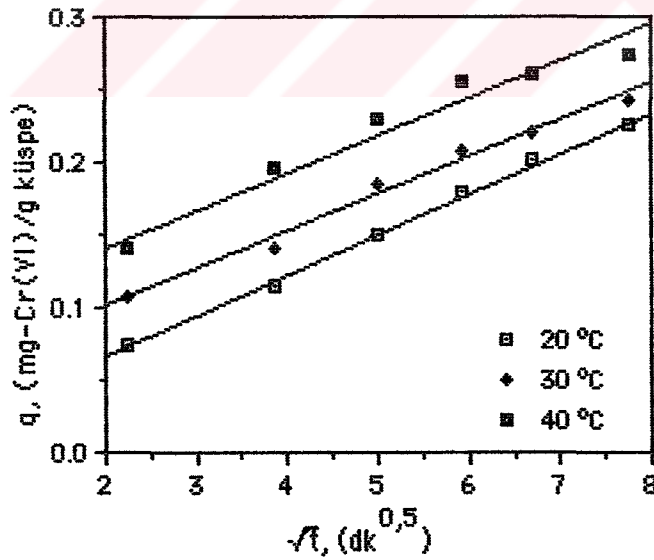
$$S_g = 6m/dp_m p_g (1 - \epsilon) \quad (4.9)$$

Farklı sıcaklıklarda adsorplanan krom miktarına karşı  $\sqrt{t}$ ' nin grafiğe geçirilmesi sonucu bulunan doğruların orjinden geçmediği görülmektedir (Şekil 4.15 ve 4.16). Benzeri durumu, Poots vd.(1978) adsorbent olarak ladin ağacı talaşıyla organik boyar maddelerin çözeltiden uzaklaştırılması konusunda yaptıkları çalışmada, boyar maddenin giderilmesinde por difüzyonunun yanında adsorpsiyonun da rol oynadığını belirterek açıklamışlardır. Bu durum krom adsorpsiyonu için de söz konusu olabilir. Krom(VI) adsorpsiyonu için bulunan  $K_d$  değerleri sıcaklıkla pek değişmediği halde krom(III) için hesaplanan  $K_d$  değerleri sıcaklıkla azalmaktadır (Tablo 4.3).

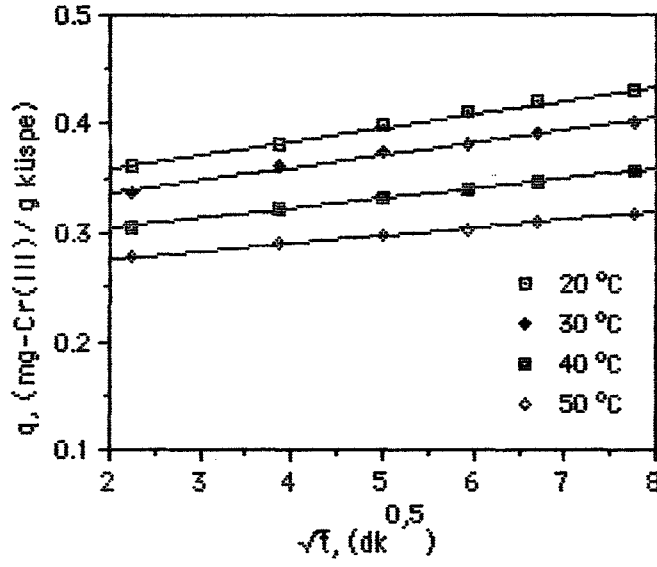
Kütle transfer katsayısını hesaplamak için temas süresi,  $\ln[(C_1/C_0) - 1/(1+mK_L)]$ ' ye karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.17 ve 4.18). Her iki krom iyonu için hesaplanan kütle transfer katsayısı ( $\beta_L$ ) değerleri Tablo 4.3' de verilmiştir.



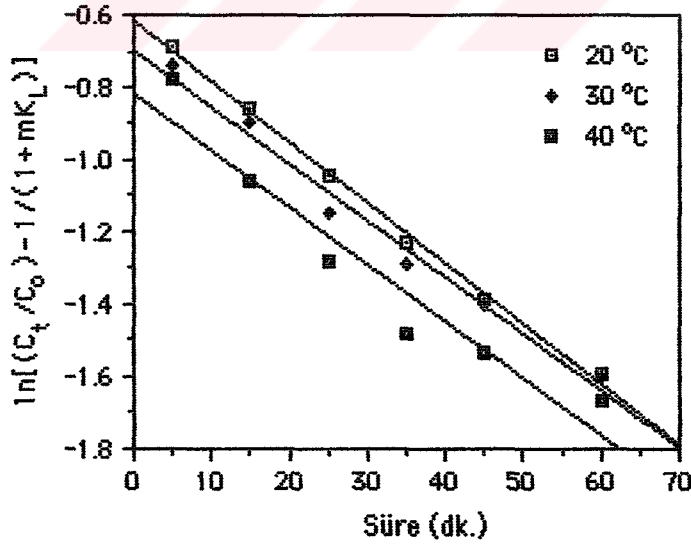
Şekil 4.14. Aktivasyon Enerjisi Grafiği.



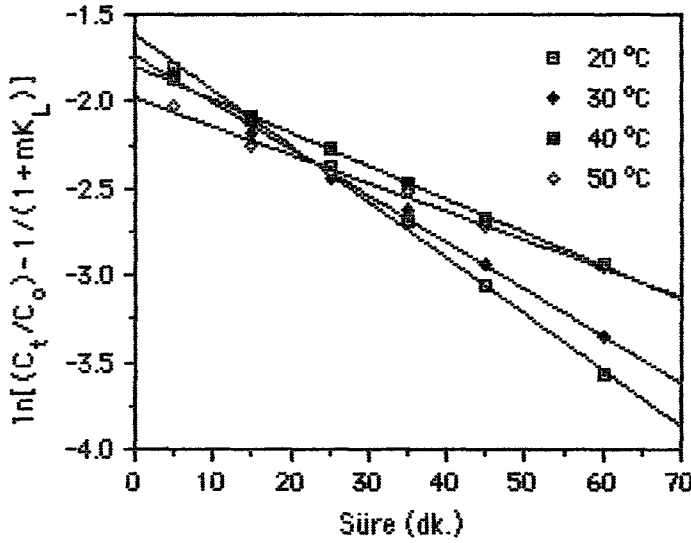
Şekil 4.15. Krom(VI) Giderilmesinde Por Diffüzyon Hızı Grafiği (50 ml 10 ppm'lik krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küsape, pH 3,30).



**Şekil 4.16.** Krom(III) Giderilmesinde Por Diffüzyon Hızı Grafiği (50 ml 10 ppm'lik krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50).



**Şekil 4.17.** Krom(VI) Giderilmesinde Kütle Transfer Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi (50 ml 10 ppm'lik krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).



**Şekil 4.18.** Krom(III) Giderilmesinde Kütle Transfer Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi (50 ml 10 ppm'lik krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).

Krom(VI) adsorpsiyon prosesi için hesaplanan kütle transfer katsayıları sıcaklıkla artmaktadır. Ancak bu artış çok belirgin değildir. Krom(III) için hesaplanan kütle transfer katsayıları sıcaklığın artmasıyla düzenli bir azalma göstermektedir. Uçucu kül-wollastonit karışımıyla krom(VI) giderilmesinde (Panday vd.,1984) bu sonuçlara yakın değerler bulunmuştur. Singh vd.(1988) hematitle sulu çözeltilerden As(III) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında da benzer sonuçlar bulmuşlardır.

#### 4.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametreler

Başlangıç konsantrasyonları farklı olan krom çözeltilerinin 1 g depektinize küspe ile optimum pH' da ve 1 saat süre ile temas ettirilmesi sonucu elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Değişik şekillerde ifade edilebilen Langmuir izotermi bu çalışmada aşağıdaki şekliyle kullanılmıştır.



**Tablo 4.3.** Farklı Sıcaklıklardaki Por Diffüzyon Hız sabitleri ve Kütle Transfer Katsayıları.

Sıcaklık (°C)	$K_d$ (mg/g dk <sup>-1/2</sup> )		$\beta_L$ (cm/dk)	
	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)
20	$2,79 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-2}$	$9,49 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-3}$
30	$2,54 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$9,59 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-3}$
40	$2,58 \times 10^{-2}$	$0,92 \times 10^{-2}$	$0,10 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$
50	-	$0,71 \times 10^{-2}$	-	$0,97 \times 10^{-3}$

$$C/(x/m) = 1/bQ^0 + C/Q^0 \quad (4.10)$$

Farklı sıcaklıklardaki krom(VI) adsorpsiyonu için elde edilen izotermier Şekil 4.19' da ve krom(III) için elde edilenler ise Şekil 4.20' de verilmiştir. Linear regresyon programıyla b ve  $Q^0$  değerleri hesaplanarak izoterm denklemleri çıkarılmıştır. 4.10 denklemini gereğince  $\ln b$  değerlerinin  $1/T$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon entalpisi hesaplanmıştır (Şekil 4.21). Krom(VI) ve krom(III) için entalpi değişimi ( $\Delta H_0$ ) sırasıyla 1827,55 ve -6522,50 cal/gmol olarak bulunmuştur.

$$\ln b = \ln b_0 - \Delta H_0/RT \quad (4.11)$$

Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon serbest entalpisi

$$\ln(1/b) = \Delta G_0/RT \quad (4.12)$$

eşitliğinden, entropi değişimi ise

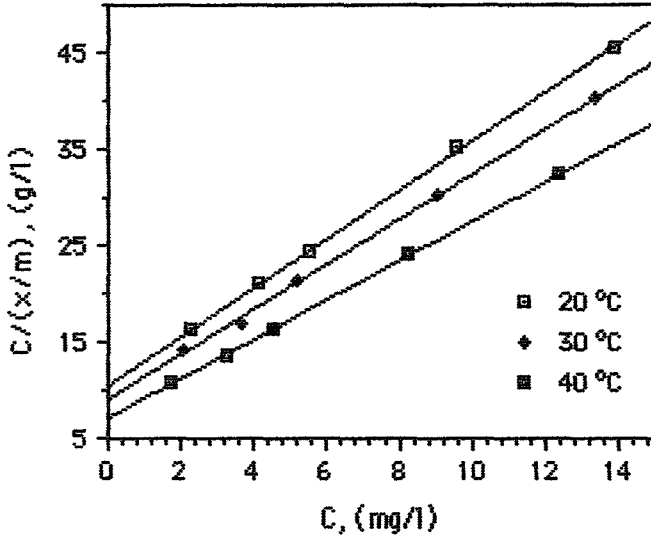
$$\Delta S_0 = (\Delta H_0 - \Delta G_0)/T \quad (4.13)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Hesaplanan Langmuir sabitleri ve termodinamik parametreler Tablo 4.4' verilmiştir.

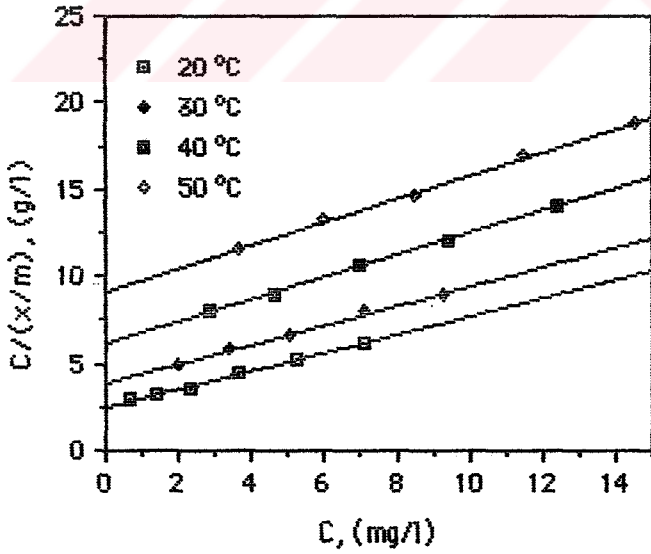
Krom(VI)'nın depektinize küspe ile adsorpsiyonu sıcaklıkla artarken, krom(III)'ün adsorpsiyonu sıcaklıkla azalmaktadır. Bu etkiyi Langmuir sabiti  $Q^0$  ve  $b'$  deki değişimden de görmek mümkündür.

Her iki adsorpsiyon prosesi için serbest enerji değişiminin işareti negatiftir. Ancak krom(VI) adsorpsiyonunda  $\Delta G_0$  değeri sıcaklıkla arttığı halde, krom(III) adsorpsiyonunda bir azalma gözlenmektedir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olan bir proses olduğunu göstermektedir.  $\Delta G_0$ 'ın sıcaklıkla artması prosesin yüksek sıcaklıkta uygulanabilirliğinin artacağını ifade etmektedir.

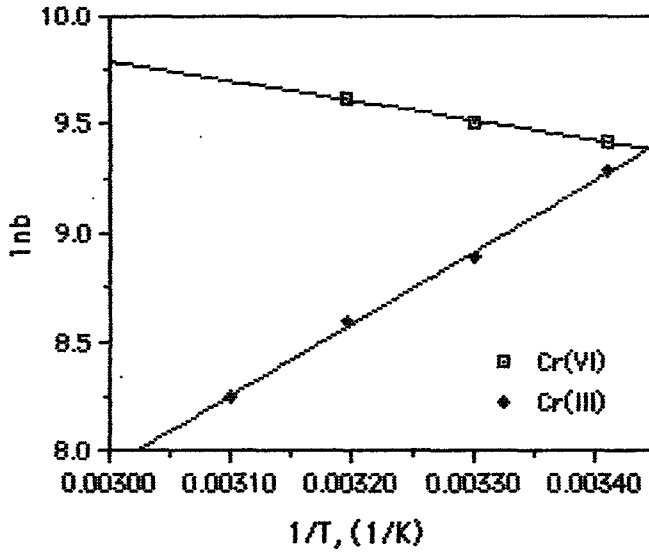
Krom(VI) adsorpsiyonundaki entropi değişiminin işareti pozitiftir. Panday vd. (1985) uçucu kül ile bakır(II) adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları bir çalışmada, pozitif entropi değişiminin adsorplanan ve adsorbentin yapısındaki bir takım değişikliklerden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Küspenin içerdiği bileşenlerin (özellikle selüloz) adsorpsiyon süresince depolimerizasyona uğramaları mümkündür. Bu suretle meydana gelebilecek küçük moleküllü bileşiklerin çözünmeleri küspenin yapısında muhtemel değişikliklere yol açabilir. Srivastava vd. (1989) sıvı yakıtın yakılmasından elde edilen karbon içeriği yüksek bir adsorbent ile metal iyonlarının ( $Cr^{6+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$  ve  $Cu^{2+}$ ) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, pozitif entropi değişiminin adsorbentin metal iyonlarını adsorplama eğiliminin sonucu olduğunu ifade etmişlerdir.



**Şekil 4.19.** Depektinize KÜSPE ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi (1 g depektinize kÜSPE, temas süresi 1 saat, pH 3,30).



**Şekil 4.20.** Depektinize KÜSPE ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi (1 g depektinize kÜSPE, temas süresi 1 saat, pH 4,50).



**Şekil 4.21.** Krom Adsorpsiyonunda  $\ln b$ 'nin Sıcaklıkla Değişimi.

Langmuir tipi adsorpsiyon proseslerinde izoterm şekli, boyutsuz ayırma sabiti faktörü veya denge parametresi olarak tarif edilen  $R$  cinsinden ifade edilebilir (Weber ve Chakravorti,1974; Poots vd.,1978 ve McKay,1982'den). Aşağıdaki eşitlikle ifade edilen  $R$ , adsorpsiyonun uygulanabilirliği hususunda fikir vermektedir.

$$R = 1/(1+bC_0) \quad (4.14)$$

Eğer  $R > 1$  ise uygulanabilir değil,

$R = 1$  ise izoterm tipi lineer,

$0 < R < 1$  ise uygulanabilir,

$R = 0$  ise irreversibildir.

20 °C ve 10 mg-Cr/l başlangıç konsantrasyonunda krom(VI) için hesaplanan  $R$  değerinin 0,296 ve krom(III) için hesaplanan değer ise 0,326 olduğu tespit edilmiştir. Her iki adsorpsiyon prosesi için hesaplanan  $R$  değerlerinin sıfırdan küçük olması adsorpsiyonun uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Krom(VI) adsorpsiyonu için  $R$  değerleri sıcaklıkla küçülürken, krom(III) adsorpsiyonu için daha da büyümektedir.

**Tablo 4.4.** Langmuir Sabitleri ve Termodinamik Parametreler.

Cr(VI) Adsorpsiyonu				
Sıcaklık (°C)	Langmuir sabitleri		Termodinamik parametreler	
	b(1/mg)	Q <sup>0</sup> (mg/g)	-ΔG <sub>0</sub> (kcal/gmol)	ΔS <sub>0</sub> (kcal/gmol K)
20	0,2373	0,3957	5,4845	2,496.10 <sup>-2</sup>
30	0,2584	0,4282	5,7230	2,492.10 <sup>-2</sup>
40	0,2894	0,4868	5,9824	2,495.10 <sup>-2</sup>
Cr(III) Adsorpsiyonu				
20	0,2059	1,9186	5,4019	-1,92.10 <sup>-3</sup>
30	0,1400	1,8136	5,3541	-1,94.10 <sup>-3</sup>
40	0,1037	1,5686	5,3441	-1,89.10 <sup>-3</sup>
50	0,0733	1,4930	5,2922	-1,91.10 <sup>-3</sup>

Her sıcaklık için elde edilen izoterm verileri lineer hale getirilen Freundlich denkleminde uygulanmıştır.

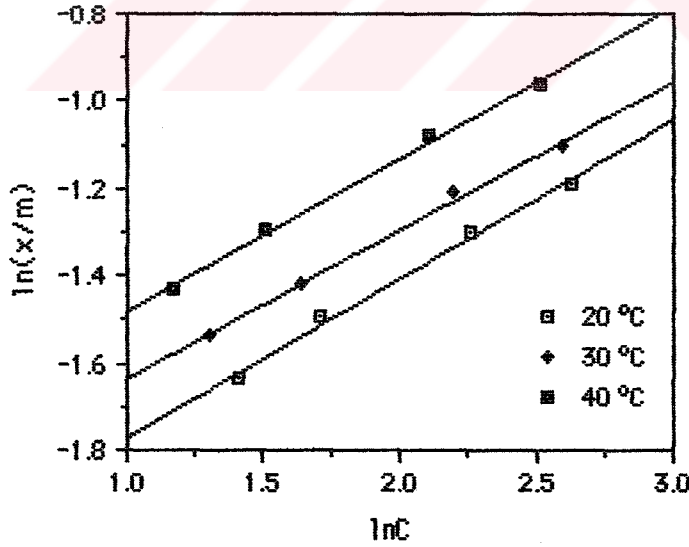
$$\ln(x/m) = \ln k_f + \ln C \quad (4.15)$$

Şekil 4.22 ve 4.23'de  $\ln(x/m)$ 'e karşı  $\ln C$  değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrular, sonuçların Freundlich eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen Freundlich sabitleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Freundlich sabiti  $k_f$ , (adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü) krom(VI) adsorpsiyonunda sıcaklıkla artmakta, buna karşılık krom(III) adsorpsiyonunda azalmaktadır. Krom(III) için 20 °C'deki  $k_f$  değeri aynı sıcaklıktaki krom(VI) adsorpsiyonu için hesaplanan  $k_f$  değerinden yaklaşık üç kat daha büyüktür. Tablodan da

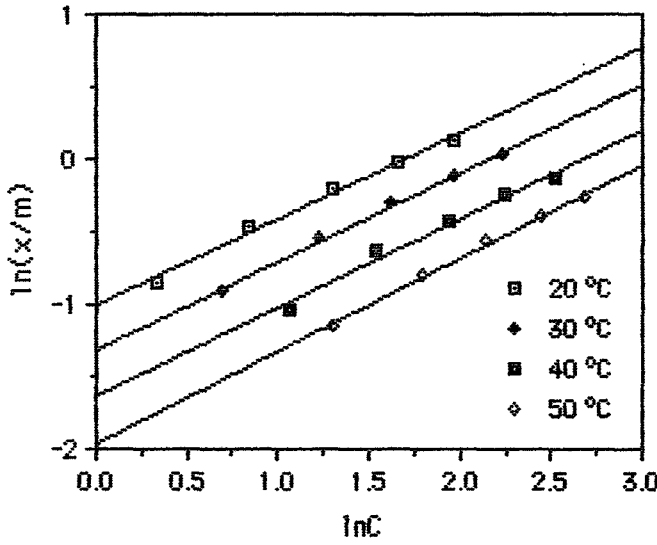
**Tablo 4.5.** Farklı Sıcaklıklardaki Freundlich Sabitleri.

Sıcaklık (°C)	Cr(VI) Adsorpsiyonu			Cr(III) Adsorpsiyonu		
	$k_f$ (mg/g)	1/n	n	$k_f$ (mg/g)	1/n	n
20	0,1191	0,3616	2,77	0,3686	0,5942	1,68
30	0,1390	0,3403	2,94	0,2686	0,6151	1,63
40	0,1614	0,3499	2,86	0,1950	0,6132	1,63
50	-	-	-	0,1400	0,6467	1,55

görüldüğü gibi her iki krom türü için hesaplanan n değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir değişim söz konusu değildir.



**Şekil 4.22.** Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi (1 g depektinize küspe, temas süresi 1 saat, pH 3,30).



**Şekil 4.23.** Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi (1 g depektinize küspe, temas süresi 1 saat, pH 4,50).

#### 4.5. Ampirik Kinetik Model

Prakash vd.(1987), adsorpsiyonla sulu çözeltilerden kadmium iyonlarını uzaklaştırmak için adsorpsiyon süresi ile çözeltide kalan kadmium iyonlarının konsantrasyonu arasındaki matematiksel ilişkiyi aşağıdaki eşitlikle ifade etmişlerdir.

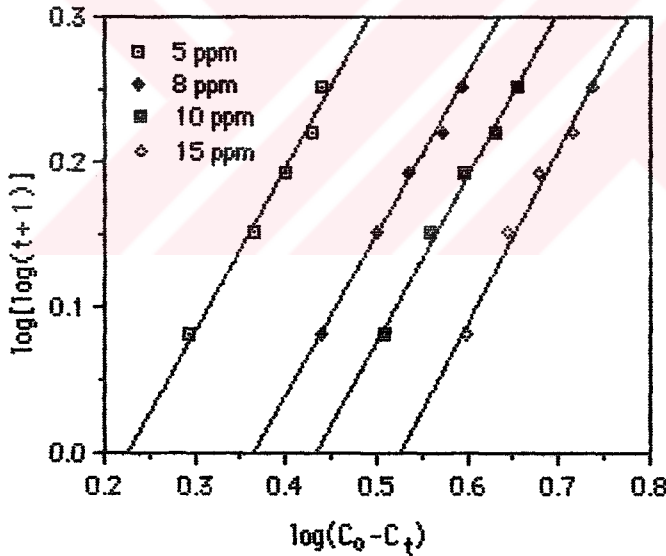
$$\log(t+1) = K'' (C_0 - C_t)^A \quad (4.16)$$

Burada,  $K''$  ve  $A$  başlangıç konsantrasyonu ve adsorplayıcının yapısına bağlı olarak değişen sabitlerdir. Bu eşitlik yaptığımız çalışmaya uygulanmıştır.

Farklı başlangıç konsantrasyonları için  $K''$  ve  $A$  sabitlerini tayin etmek üzere 4.16 eşitliğinin logaritması alınarak doğrusal hale getirildi.  $\log(C_0 - C_t)$ 'ye karşı  $\log[\log(t+1)]$  değerlerinin grafiğinden  $K''$  ve  $A$  sabitleri

bulundu (Şekil 4.24 ve 4.25). Farklı başlangıç konsantrasyonları için bulunan  $K''$  ve  $A'$  sabitlerinin değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Krom(VI) adsorpsiyonunda tayin edilen ampirik sabitlerden  $K''$ , başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla azalırken,  $A'$ 'nin değerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir. Krom(III) adsorpsiyonu için türetilen denklemlerden de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla  $K''$  değerlerinde önemli bir azalma meydana gelmektedir. Buna karşılık  $A'$ 'nin değerlerinde dikate değer ölçüde bir azalma gözlenmemektedir.

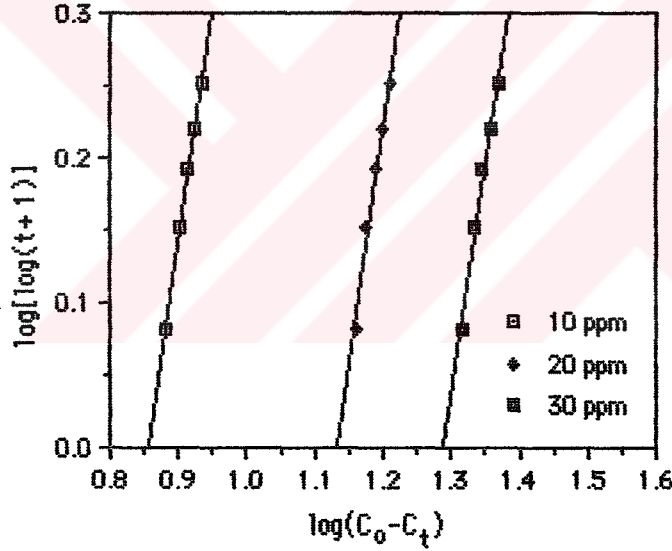


**Şekil 4.24.** Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu İçin Kinetik Model Grafiği (50 ml farklı başlangıç konsantrasyondaki krom(VI) çözelti, 1 g depektinize küspe, sıcaklık 20°C, pH 3,30).



**Tablo 4.6.** Farklı Başlangıç Konsantrasyonları İçin Hesaplanan Ampirik Kinetik Model Sabitleri.

Başlangıç kons. (mg/l)	Cr(VI) Adsorpsiyonu		Başlangıç kons. (mg/l)	Cr(III) Adsorpsiyonu	
	K <sup>n</sup>	A		K <sup>n</sup>	A
5	0,5562	1,126	10	$1,48 \times 10^{-3}$	3,301
8	0,3992	1,096	20	$2,10 \times 10^{-4}$	3,248
10	0,3175	1,150	30	$7,77 \times 10^{-5}$	3,188
15	0,2327	1,204			



**Şekil 4.25.** Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu İçin Kinetik Model Grafiği (50 ml farklı başlangıç konsantrasyondaki krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, sıcaklık 20°C, pH 4,50).

#### 4.6 Kromun Desorpsiyonu

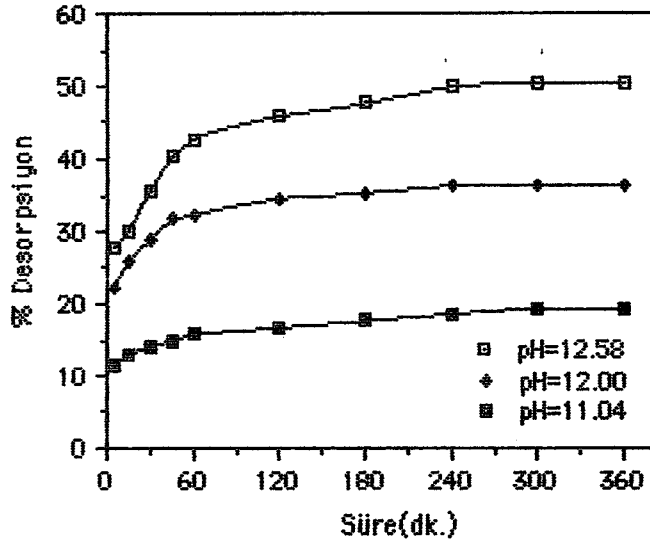
Adsorpsiyondan sonra 0,225 mg/g Cr(VI) içerdiği hesaplanan küspe 20°C'de ve farklı pH'lardaki su ile değişik sürelerde çalkalanarak

krom(VI)'nin desorpsiyonuna temas süresinin etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 4.26'da görülmektedir. Temas süresinin artmasıyla krom(VI)'nin desorpsiyonu artmaktadır, ancak 4 saatten daha uzun süreli bir temas kromun desorpsiyonunu fazlaca değiştirmemektedir.

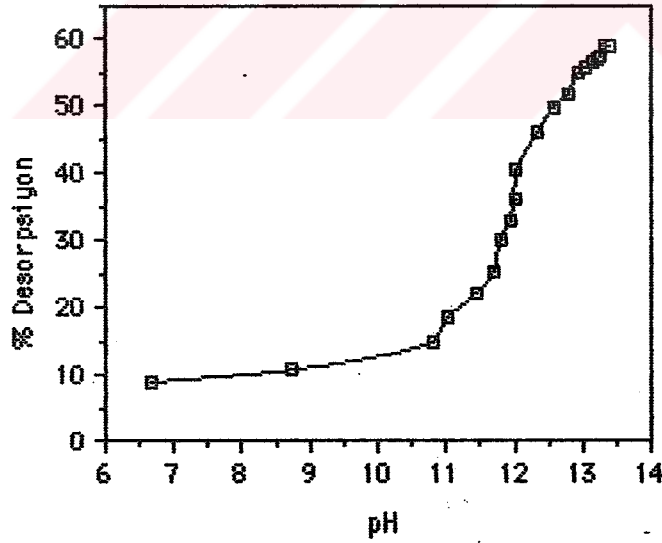
Krom(VI)'nin desorpsiyonunun pH'ya bağlı olarak incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Krom(VI) kromat anyonu halinde adsorplandığı için alkali ortamda desorpsiyon yüzdesinin yüksek olması beklenir. Şekilden de görüldüğü gibi pH 6,68 ile 10,8 arasında krom(VI)'nin desorpsiyon yüzdesi 15,0' i geçmemektedir. pH 11,0' den sonra desorpsiyon yüzdesinde keskin bir artış meydana gelmekte ve bu durum pH 13,0 civarına kadar devam etmektedir. Çok kuvvetli alkali ortamda (pH=13,4) krom(VI)'nin % 59,2' sinin desorplandığı tespit edilmiştir. Ancak desorpsiyonun fazla olduğu pH' larda meydana gelen renkli maddeler çözeltinin renginin koyu haverengi bir hal almasına neden olmaktadır.

Krom(III) adsorbe etmiş küspe ile pH 1,85, 20 °C ve farklı sürelerde gerçekleştirilen desorpsiyon deneylerinde temas süresinin etkin bir parametre olmadığı görülmektedir (Şekil 4.28). 0,430 mg-Cr(III) içeren küспенin yüzeyinden ilk 15 dakika içerisinde kromun % 23,2' si desorplanırken, 1 saatlik bir temas süresi sonucunda bu değer % 27,4' e ulaşmıştır.

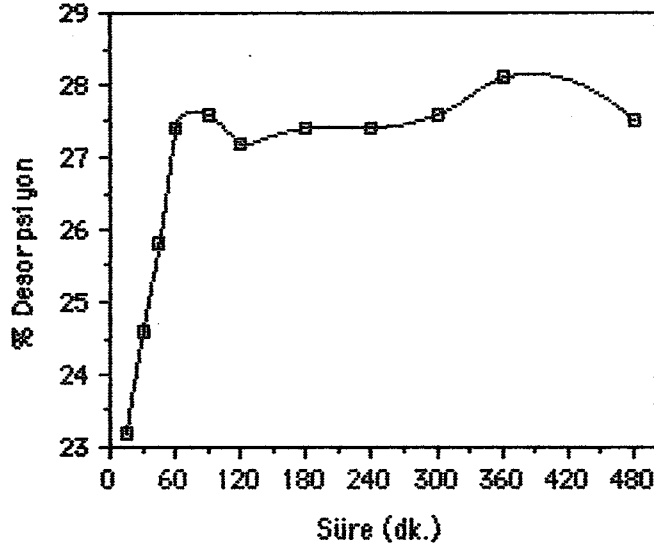
Şekil 4.29 krom(III) desorpsiyonuna pH' nın etkisini göstermektedir. Krom(III)' ün desorpsiyonu düşük oranlarda gerçekleşmekle birlikte, pH'nın önemli bir faktör olduğu görülmektedir. Kuvvetli asidik ortamda (pH 0,91-1,85) desorpsiyon yüzdesinde herhangi bir değişiklik olmamaktadır. Buna karşılık pH 3,5' in üzerinde hiç desorpsiyon meydana gelmemektedir ve pH 5,0' in üzerinde desorplanan krom(III) iyonlarının çökme ihtimali de



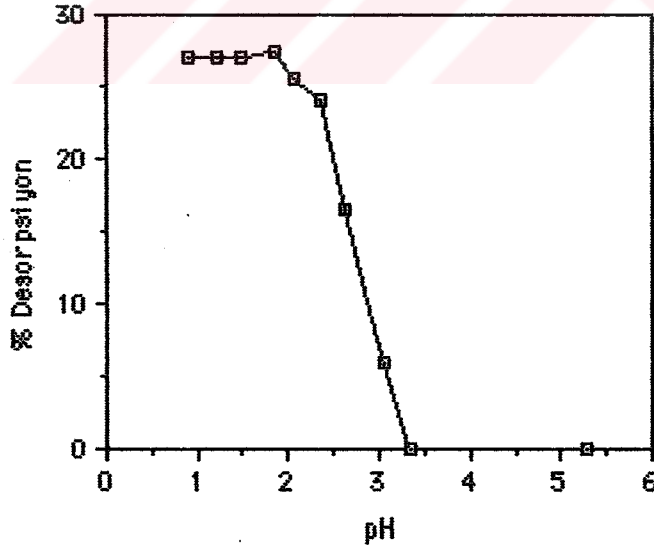
**Şekil 4.26.** Krom(VI) Desorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi  
(0,225 mg-Cr(VI)/g küspe, 50 ml saf su, sıcaklık 20 °C)



**Şekil 4.27.** Krom(VI) Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (0,225 mg-Cr(VI)/g küspe,  
50 ml saf su, temas süresi 4 saat, sıcaklık 20 °C)



**Şekil 4.28.** Krom(III) Desorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi (0,430 mg-Cr(III)/g küspe, pH' ısı 1,85 olan 50 ml saf su, sıcaklık 20 °C)



**Şekil 4.29.** Krom(III) Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (0,430 mg-Cr(III)/g küspe, 50 ml saf su, temas süresi 1 saat, sıcaklık 20 °C).

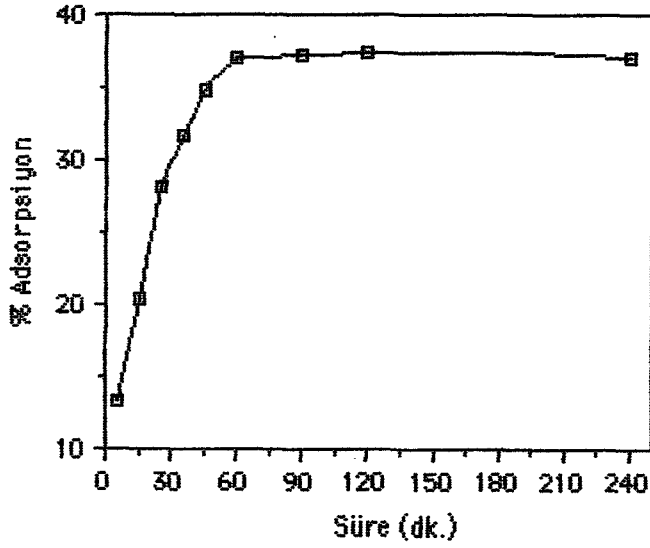
mevcuttur. Adsorplanan krom(III) iyonları ile depektinize küspe arasında meydana gelebilecek kuvvetli bağların krom(III)'ün desorpsiyonunu engellediği söylenebilir. Ancak zayıf bağlanan krom(III) iyonlarının az bir kısmı kuvvetli asidik ortamda desorpsiyona uğramaktadır. Cr(III)'ün amfoterliği nedeniyle mutedil pH'larda çökmesi mümkün olan  $Cr(OH)_3$ 'in çözünmesi de mümkündür.

Adsorpsiyon sonrası elde edilen küspe yakılarak içerdiği kromun çözeltiye alınması imkanları da araştırılmıştır. Bu amaçla elde edilen kül kral suyunda çözülerek kromun çözelti fazına alınması sağlanmıştır. Çözeltide krom analizi yapılarak adsorplanan krom miktarı ile karşılaştırılmıştır. Yapılan analizlerde küспенin yakılmasıyla elde edilen külden kromun tamamının çözelti fazına alınmasının mümkün olduğu gözlenmiştir.

#### **4.7. Kromun Ham Küspe ile Adsorpsiyonu**

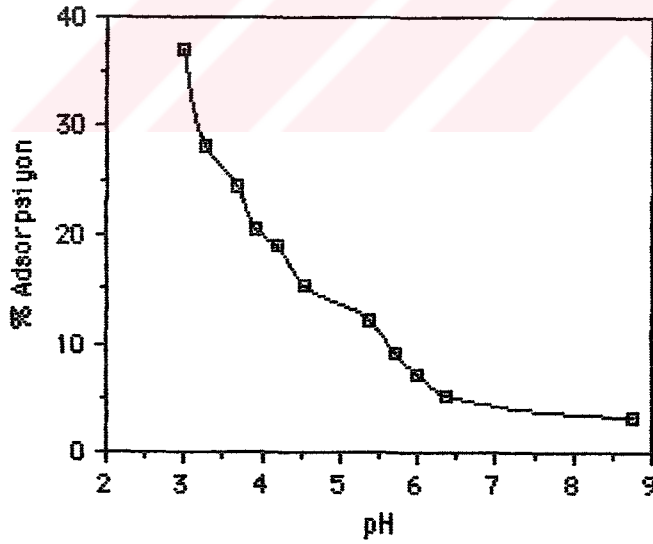
Ham küspe ile krom adsorpsiyonu temas süresi ve pH' nın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Şekil 4.30' da ham küspe ile krom(VI) adsorpsiyonunun zamanla değişimi verilmiştir. Bir saatlik bir temas süresi sonucunda krom(VI) adsorpsiyonu dengeye ulaşmıştır ve % 37,0'lık bir giderme sağlanmıştır. Krom(VI) adsorpsiyonu için ham küспенin pektini alınmış küspeye oranla daha zayıf bir asorplayıcı olduğu görülmektedir. Pektin ekstraksiyonu sırasında küспенin kısmen de olsa aktifleşmesi, depektinize küспенin adsorpsiyon kapasitesinin yükselmesine neden olabilir.

Krom(VI) nın ham küspe ile adsorpiyonunda pH' nın etkisi depektinize küspe ile adsorpsiyonundakine benzer özellikler taşımamaktadır (Şekil 4.31). Bu durumun pektin ekstraksiyonu sırasında küспенin



\*

**Şekil 4.30.** Ham Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi (50 ml 10 ppm Cr(VI) çözeltisi, 1 g ham küsper, sıcaklık 20 °C, pH 3,00).

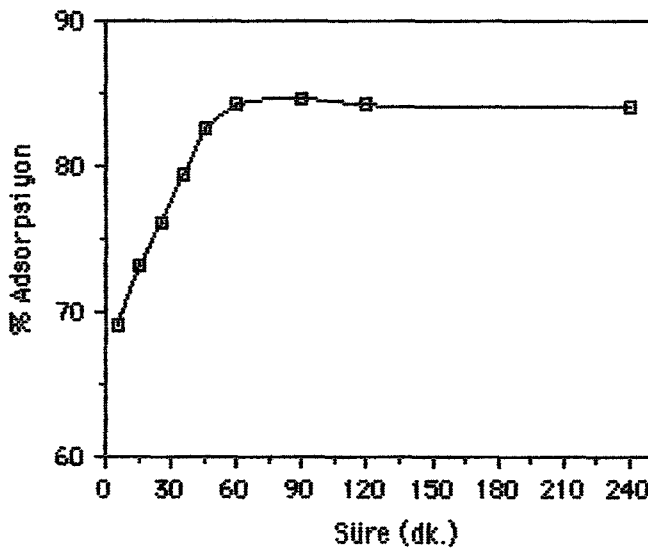


**Şekil 4.31.** Ham Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi (50 ml 10 ppm Cr(VI) çözeltisi, 1 g ham küsper, temas süresi 1 saat, sıcaklık 20 °C).

yapısındaki muhtemel değişikliklerden kaynaklandığı söylenebilir. En fazla giderme pH 3,0' da gözlenmiş olup, pH' nın artmasıyla giderme yüzdesi de düşmektedir.

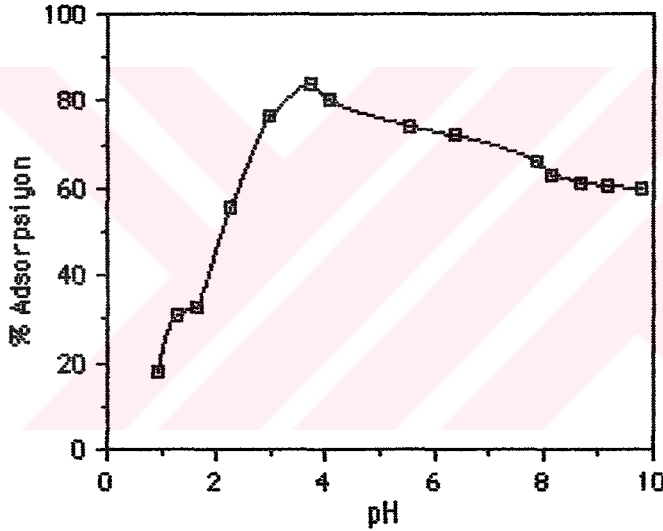
Ham küspe ile krom(III) adsorpsiyonunun incelendiği deney sonuçları Şekil 4.32 ve 4.33'de verilmiştir. Şekil 4.32' den de görüldüğü gibi ilk beş dakika içerisinde krom(III)'ün % 69,1' i giderilirken, bir saat sonra bu değer % 84,2' ye ulaşmaktadır. Krom(III) adsorpsiyonunda adsorbent olarak ham ve depektinize küsepenin kullanıldığı deneylerin sonucunda giderilen krom miktarı arasında çok az bir fark mevcuttur. Ancak ham küспенin adsorbent olarak kullanıldığı tüm deneylerde çok kısa süreli temaslarda dahi karışımın jelimsi bir yapı kazandığı gözlenmiştir. Bu nedenle, endüstriyel ölçekli bir tesiste böyle bir karışımın süzülmesi zor olacağından, ham küспенin adsorbent olarak kullanılması mümkün görünmemektedir.

Krom(III)' ün ham küspe ile adsorpsiyonunda pH'nın önemli bir faktör olduğu görülmektedir (Şekil 4.33). Kuvvetli asidik ortamda krom(III)' ün



**Şekil 4.32.** Ham Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi (50 ml 10 ppm Cr(III) çözeltisi, 1 g ham küspe, sıcaklık 20 °C, pH 3,70).

adsorplanma yüzdesi düşüktür, ancak pH'nın artırılmasıyla giderme yüzdesi artarak bir maksimumudan geçmektedir. Krom(III) için tespit edilen etkili pH 3,7 dir. pH 3,7' de bir saatlik bir karıştırma sonucunda krom(III)'ün % 84,2' si uzaklaştırılmıştır. pH 5,0' ten sonra Cr(III) giderilmesinde önemli değişme olmamaktadır. pH' nın 5,0 ve daha yüksek değerlerinde krom(III)'ün çökmesi mümkündür. Ancak pH 5,0'dan sonra krom(III) adsorpsiyonu biraz azalmakla birlikte devam etmektedir. Bu durum muhtemelen adsorpsiyon süresince krom(III)'ün küspenin içerdiği organik maddelerle kompleksler oluşturmasından ileri gelebilir.



**Şekil 4.33.** Ham Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi (50 ml 10 ppm Cr(III) çözeltisi, 1 g ham küspe, temas süresi 1 saat, sıcaklık 20 °C).



## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, şeker fabrikasyonu yan ürünü olan şeker pancarı küspesinden pektin ekstrakte edildikten sonra meydana gelen artığın, sulu çözeltilerden krom uzaklaştırma özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

1- Pektini ekstrakte edilmiş küspenin krom iyonlarını adsorplamasında ortam pH'sının etkili bir parametre olduğu bulunmuştur. Krom(VI)'nın giderilmesi pH 2,0'de daha yüksek değerler almaktadır. Ancak bu pH'da yapılan adsorpsiyon izotermine uygulama çalışmaları tutarsız sonuçlar vermiştir. Bu duruma, organik esaslı olan adsorbent krom(VI)'yu krom(III)'e indirgemesinin neden olabileceği düşünülerek daha sonraki çalışmalarda, izotermi uygun sonuçlar veren pH 3,3 esas alınmıştır. Krom(III) ile yapılan çalışmada en iyi gidermenin pH 4,5'de meydana geldiği bulunmuştur.

2- Pektini ekstrakte edilmiş küspe ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Cr(III) ve Cr(VI) için bir saatlik sürenin yeterli olduğu bulunmuştur. Diğer parametrelerin tümü sabit tutularak yapılan çalışmalarda, çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarının artırılmasıyla kromun adsorplanma oranının azaldığı tespit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olan 50 ml krom(III) çözeltilerinden 1 gram depektinize küspe kullanılarak optimum şartlarda adsorplanma etkinliğinin % 86,0 olduğu, pH hariç aynı şartlarda krom(VI) için bu değer % 45,0 olduğu bulunmuştur.

3- Değişik sıcaklıklar ve farklı başlangıç krom konsantrasyonlarındaki çözeltilerle yapılan izoterm çalışmalarında aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

a- 5-20 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltileri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermine uyum göstermektedir. Cr(III) durumunda ise 10-30 ppm başlangıç konsantrasyonları izotermine uymaktadır.

b- Adsorbentin organik esaslı olması, ortam asiditesinin uygun olması ve özellikle sıcaklığın artmasıyla krom(VI) artan bir şekilde kısmen krom(III)'e indirgenebilmektedir. Oluşan Cr(III)'ün de adsorplanması mümkün olduğundan Cr(VI) giderilmesinin sıcaklıkla değişimi için net bir sonuca varmak oldukça güçtür. Buna rağmen, sıcaklığın yükselmesiyle Cr(VI)'nın depektinize küspe ile uzaklaştırılma etkinliğinin arttığı ifade edilebilir. Cr(III) ile yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon etkinliğinin azaldığı bulunmuştur.

Krom(VI) için Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, ( $Q^0$ ), 20 °C'de 0,3957 mg/g, 40 °C'de ise 0,4868 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıklarda krom(III)'e ait değerler sırasıyla 1,9186 ve 1,5686 mg/g olarak tespit edilmiştir.

c- Çalışılan sıcaklık aralığında adsorpsiyon entalpisinin sıcaklıkla değişmediği kabul edilerek, Cr(VI) uzaklaştırma prosesi için 1827,55 cal/gmol, Cr(III) adsorpsiyonu için ise 6522,5 cal/gmol olduğu bulunmuştur.

d- Cr(VI) ve Cr(III)'ün depektinize küspe ile adsorpsiyon işlemlerinin serbest enerji değişimi negatif olarak hesaplanmıştır. Bu da uygulanan sıcaklıkta prosesin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Cr(VI) uzaklaştırma prosesinde serbest enerji değişimi sıcaklıkla artarken, Cr(III) adsorpsiyonunda azalmaktadır.

e- Deneylerde elde edilen sonuçlar birinci mertebeden hız ifadesine de

uygundur. Cr(VI) ve Cr(III)'ün depektinize küspeye adsorpsiyonunun 20°C'deki hız sabitleri birbirine oldukça yakındır. Cr(VI) için 20 ve 40°C'de bulunan hız sabitleri sırasıyla 0,0443 ve 0,0621 dk<sup>-1</sup>'dir. Aynı sıcaklıklarda Cr(III) için bulunan hız sabitlerinin değerleri sırasıyla 0,0471 ve 0,0407 dk<sup>-1</sup> dir.

f- Farklı sıcaklıklarda Cr(VI) ve Cr(III)'n depektinize küspe ile sulu czeltiilerden uzaklaştırılması prosesi için kütle transfer katsayıları ve por difüzyonu hız sabitleri hesaplanmıştır. Cr(VI) giderilme prosesi için hesaplanan kütle transfer katsayıları ve por difüzyonu hız sabitleri sıcaklığın artmasıyla artarken, Cr(III) için bu değerler azalmaktadır.

4- Adsorbent olarak kullanılan depektinize kспенin dozunun artırılmasıyla adsorplanan krom miktarının arttığı bulunmuştur. Bu artış Cr(III)'n adsorpsiyonunda daha belirgindir. 10 ppm başlangıç konsantrasyonundaki 50 ml Cr(VI) ve Cr(III) czeltileri için 4 gram depektinize küspe kullanıldığında Cr(VI)'nin % 63,8'i, Cr(III)'n ise % 92,6'sı uzaklaştırılmıştır.

5- Depektinize kспенin tane büyüklüğü Cr(VI)'nin uzaklaştırma etkinliğini hemen hemen etkilemezken, buna karşılık Cr(III) giderilmesinin tane boyutunun kclmesiyle önemli derecede arttığı bulunmuştur.

6- Kromu sulu czeltiden adsorbe etmiş depektinize kспенin desorpsiyon özellikleri de belirlenmiştir. Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen kromu bağlamış küspe ile yapılan desorpsiyon clışmalarında, kromun czeltiye geçiş süresinin (dengelenme süresi) yaklaşık 4 saat olduğu bulunmuştur. Değişik pH'larda sürdürülen desorpsiyon clışmaları sonucunda, pH'nın yükselmesi ile desorpsiyon yüzdesinin arttığı, pH 11'den itibaren keskin bir artışla yükseldiği bulunmuştur. pH 11'de % 18,5 olan desorpsiyon yüzdesi pH 12,6' da yaklaşık

 50 olmaktadır. Cr(III) için pH 1,0 ile 5,3 arasında yapılan desorpsiyon çalışmalarında Cr(III)'ün en fazla pH 1,85' de desorplandığı, ve bir saatlik bir temas süresi sonucunda Cr(III)'ün  27,4'ünün çözeltiye geçtiği tespit edilmiştir.

7- Pektini ekstrakte edilmemiş ham küspe ile sulu çözeltilerden Cr(VI) giderilmesinde en etkin pH'nın 3,0 olduğu ve bu pH'da başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olan çözeltinin bir gram küspe ile bir saatlik teması sonucunda  37,0 oranında bir giderme sağlandığı tespit edilmiştir. Cr(III) ile yapılan çalışmada ise en etkin pH'nın 3,7 olduğu ve 10 ppm Cr(III) çözeltisinden bir saatlik temas süresi sonunda  84,2 oranında Cr(III) adsorplandığı bulunmuştur. Ham küspe ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında karışımın jelatinimsi bir yapı kazandığı ve küспенin şişerek genişlediği tespit edilmiştir.

8- Kromu adsorplamış depektinize küспенin kurutulmasını takiben tayin edilen kalorifik değeri 3730 cal/g olarak bulunmuştur. Bu da, adsorpsiyon sonrası elde edilen krom yüklü küспенin yakılarak bundan enerji elde edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, küспенin yakılmasıyla elde edilecek külün çözünürleştirilmesi ile kromun kazanılabilmesi mümkündür.

Sonuç olarak şekeri alınmış şeker pancarı küspesi pektini de ekstrakte edilerek değerlendirildikten sonra elde edilen atık sulu çözeltilerden krom adsorpsiyonunda kullanılabilir.

## 6.ÖNERİLER

Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Cr(VI)'nın kısmen Cr(III)'e indirgenmesi ve Cr(VI) ile birlikte adsorplanması söz konusudur. Cr(III)'ün amfoter özelliği ve kompleksleşmeye yatkınlığı nedeniyle değişik pH'larda meydana gelebilecek hidrate  $Cr^{3+}$ , kompleksleşmiş  $Cr^{3+}$ ,  $Cr(OH)_3$  ve  $Cr(OH)_2O^-$  türleri ile Cr(VI)'dan pH'ya bağlı olarak  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$  ve  $CrO_4^{2-}$  iyonlarının oluşabilmesi olayı kompleks hale getirmektedir.

Nitekim krom(VI) ile yapılan deneylerde elde edilen çözeltilerde yapılan bazı tayinlerde ortamda krom(III)'ün de bulunduğu tespit edilmiştir. Örneğin, krom(VI) adsorpsiyonu ile ilgili izoterm çalışmasının yapıldığı deneylerde, pH'sı 3,3 ve başlangıç konsantrasyonu 10 ppm olan çözelti ile 1 gram küspenin bir saat süre ile temasından sonra elde edilen denge çözeltilerinde ortamdaki kromun yaklaşık % 33,0'ünün Cr(III) olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine deneylerden elde edilen çözeltilerde hem toplam krom hem de Cr(VI) tayin edilmiş, ancak değişik başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları ve değişik pH'larda yapılan tayinlerde tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle de bu ayrıntıdan vazgeçilmiştir. Ayrıca, Cr(VI) çözeltileri ile başlatılan çalışmalarda deney sonundaki çözelti ortamında indirgenme ile oluşan Cr(III) tayin edilse bile, adsorbent tarafından tutulan krom türleri tayin edilemediğinden, bunu değerlendirmek mümkün değildir. Bu durumun tüm organik esaslı adsorbentler ve biosorbentler için de sözkonusu olduğu kanaatindeyiz.

Buna göre, gerek adsorpsiyon süresince küspeden çözünen organik maddelerin ve gerekse küspeyi teşkil eden makromolekülerin uygun fonksiyonel gruplarının yol açmış olabileceği bu indirgenme olayı, spesifik ve ayrıntılı bazı çalışmalarla açıklanmalıdır.

Bu tür organik esaslı maddeleri kullanarak Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, takibeden çöktürme işlemleriyle bir krom giderme prosesi oluşturulabileceğinden, bundan esinlenerek,

a- Şeker fabrikasyonunda oluşan ve aşırı miktarda çözünmüş organik madde ihtiva eden ve kirlilik potansiyeli de oldukça yüksek olan küspe prese suyunun Cr(VI)'yı indirgeme özellikleri ve böylece örneğin, Cr(VI)'yı içeren bir kaplama endüstrisi atığı ile küspe suyunu içeren bir şeker fabrikası atığının birlikte arıtılması,

b- Gerek şekersiz ham küspe ve gerekse bundan pektin ekstrakte edildikten sonra elde edilen küspenin Cr(VI)'yı indirgeme özelliklerinin belirlenmesi, gibi konular tez konusunun devamı ve ileride araştırılacak konular olarak çalışma planına alınmıştır.

Ayrıca küspenin karbonizasyonu ile elde edilecek aktif malzemenin de sulu çözeltilerden ağır metal adsorplama özelliklerinin belirlenmesi incelenmeye değer bir konudur.

## 7. KAYNAKLAR

- ADAMSON, A.W., (1967). **Physical Chemistry of Surface**, 2th Ed., John Wiley and Sons, New York, London.
- AINSWORTH, C.C., GIRVIN, D.C., ZACHARA, J.M., ve SMITH, S.C., (1989). Chromate Adsorption on Goethite: Effects of Aluminum Substitution, **Soil Science Society of American Journal**, 53(2), 4211-418.
- AKSU, Z., ve KUTSAL, T., (1986). Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesinde Mikroorganizmaların Kullanılması, **Çevre**, 2, 5-10.
- ANONİM, (1991). **Türkiyenin Çevre Sorunları**, 5. Baskı, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, Önder Matbası.
- AOKI, T., ve MUNEMORI, M., (1982). Recovery of Chromium(VI) from Wastewaters with Iron (III) Hydroxide (I), Adsorption Mechanism of Chromium(VI) on Iron (III) Hydroxide, **Water Research**, 16, 793-796.
- APHA-AWWA-WCPF, (1975). **Standart Methods for Examination of Water and Wastewater**, 14th Ed., 192-194.
- ARNDT, F., ERGENER, L., (1950). **Anorganik Kimya Başlangıç Laboratuvarı**, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No:269, Kutulmuş Basımevi, İstanbul.
- ARNOLD, H.L., ODOM, R.B., ve JAMES, W.D., (1990). **Andrewes Disease of the Skin**, **Clinical Dermatology**, 104, Saunders PA, USA.
- ARSLAN, N., (1992). Şeker Pancarı Küspesinden Pektin İzolasyonu ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniv., Fen Bilimleri Ens., Elazığ.
- ASTM, (1984). **Standart Test Methods for Chromium in Water**, D.1687-84, 426-437.
- BAILEY, R.P., BENNETT, T., ve BENJAMIN, M.M., (1992). Sorption onto and Recovery of Cr(VI) Using Iron-Oxide-Coated Sand, **Water Science and Technology**, 26(5-6), 1239-1244.
- BAYKUT, F., (1967). **Anorganik Kimya Praktikum**, 2. Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 1236, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul.

- BENOIT, D.A., (1976). Toxic Effects of Hexavalent Chromium on Brook Trout (*Salvelinus Fontinalis*) and Rainbow Trout (*Salmo Gairdneri*), **Water Research**, 10, 497-500.
- BERKEM, A.R., ve BAYKUT, S., (1980). **Fizikokimya**, 787-816, Istanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası, Istanbul.
- BERTINE, K.K., GOLDBERG, E.D., (1972). Trace Elements in Clams, Mussels and Shrimp, **Limnology and Oceanography**, 17: 233-235. (Moore ve Ramamoorthy 1984'ten)
- BRIDGWATER, A.V., ve MUMFORD, C.J., (1979). **Waste Recycling and Pollution Control Handbook**, George Godwin Limited, London.
- BOZOK, O., GÖKDAĞ, C., OYMAN, E., ŞENDÖKMEN, N., TAYGUN, N., ÜÇÖK, O., (1971). (SCHNEIDER, F.' den çeviri), **Şekerin Teknolojisi-1**, Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayınları, Sayı:168, Ajans-Türk Matbaacılık Sanayii, Ankara.
- BYE, G.C., McEvoy, M., ve MALATI, M.A., (1982). Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solutions on Five Silica Samples, **J. Chem. Tech. Biotechnol**, 32, 781-789.
- CASARETT, L.J., (1975). **Toxicology, The Basic Science of Poisons**, 470-471, McMillan Puplicshig Co., New York.
- COUPAL, B., ve LALANCETTE, J.M., (1976). The Treatment of Waste Waters with Peat Moss, **Water Research**, 10, 1071-1076.
- DEAN, J.G., BOSQUI, F.L., ve LANQUETTE, K.H., (1972). Removing Heavy Metals from Wastewater, **Environmental Science and Technology**, 6(6), 518-52.
- DOUGHERTY, R.R., U.S. Patent 3,531,262; September 29, 1970; Assigned to Control Data Corp. (Sittig, 1973'ten).
- ECKENFELDER, W.W., (1989). **Industrial Water Pollution Control**, 2th Ed., McGraw-Hill Book Co., New York.
- FORSTNER, U., ve WITTMANN, G.T.W., (1981). **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, 2th Ed., Springer Verlag Co., Berlin.
- GEINOPOLOS, A., GUPTA, M.K., KATZ W.J., U.S. Patent 3,625,885; December 7, 1971; Assigned to Rex Chainbelt, Inc. (Sittig, 1973'ten).
- GERD, W., (1976). **Chemisorption: An Experimental Approach**, (KLEMPERER, D.F., Almandadan İngilizceye Tercüme), Butterworths, London.



- GONGOLI, N., MARKEY, D.C., ve THODOS, G., (1974). Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions with Fly Ash, **Proc. 3rd. Int. Ash Util Symp.**, 270-275, Pittsburgh.
- GRANET, I., (1980). **Modern Materials Science**, Reston PUBLISHING Company, Inc., A Prentice-Hall Company, Virginia.
- GURNMAM, C.F., (1965). **Industrial Wastewater Control**, A Textbook Reference Work, Academic Press, New York.
- HAMMER, M.J., (1986). **Water and Wastewater Technology**, 2th Ed., John Wiley and Sons, New York.
- HERMAN, W.P., (1988). **Materials Science and Metallurgy**, 4th Ed., A Reston Book, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- HSIA, T.H., LO, S.L., ve LIN, C.F., (1992). Interaction of Cr(VI) with Amorphous Iron Oxide: Adsorption Density and Surface Charge, **Water Science and Technology**, 26(1-2), 181-188.
- HUANG, C.P., ve WU, M.H., (1975). Chromium Removal by Carbon Adsorption, **J. Water Poll. Control Fed.**, 47, 2437-2446.
- HUANG, C.P., ve WU, M.H., (1977). The Removal of Chromium(VI) from Dilute Solution by Activated Carbon, **Water Research**, 11, 673-679.
- JAWORSKI, J.F., (1980). Effects of Chromium, Alkali Halides, Arsenic, Asbestos, Mercury, Cadmium in Canadian Environment, **National Research Council of Canada Publication**, No. NRCC. 17585 of Environmental Secretariat, 80 pp, Ottawa, Canada. (Moore ve Ramamoorthy 1984'ten)
- KIRK-OTHMER, (1971). **Encyclopedia of Chemical Technology**, 2th Edition, Interscience Publishers, Vol. 5: 451-472, Vol.19: 203-207, John Wiley, New York.
- KNOCKE, W.R., ve HEMPHILL, L.H., (1981). Mercury(II) Sorption by Waste Rubber, **Water Research**, 15, 275-282.
- KUMAR, P., ve DARA, S.S., (1981). Removal of Toxic Heavy Metal Ions from Wastewaters Using Modified Agricultural Waste Materials, **Water Science and Technology**, 13(7), 353-361.
- KUNII, D., ve LEVENSPIEL, O., (1969). **Fluidization Engineering**, 66-71, Robert E. Krieger Publishing Co., New York.
- LANQUETTE, K.H., (1977). Heavy Metals Removal, **Industrial Pollution Control Inc.**, 17, 73-77.

- LANQUETTE, K.H., ve PAULSON, E.G., (1976). Treatment Heavy Metals in Wastewater, **Pollution Engineering**, 8(10), 55-57.
- LEE, S.E., SHINK, H.S., ve PAIK, B.C., (1989). Treatment of Cr(VI)-Containing Wastewater by Addition of Powdered Activated Carbon to the Activated Sludge Process, **Water Research**, 23(1), 67-72.
- MARGARIDA ALVES, M., GONZALEZ BECA, C.G., GUEDES DE CARVALHO, R., CASTANHEIRA, J.M., SOL PEREIRA, M.C., ve VASCONCELOS, L.A.T., (1993). Chromium Removal in Tannery Wastewaters "Polishing" by Pinus Sylvestris Bark, **Water Research**, 27(8), 1333-1338.
- MARUYAMA, T., HANNAH, S.A., ve COHEN, J.M., (1975). Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes, **J. Water Poll. Control Fed.**, 47(5), 962-975.
- McCREADY, R.M., (1966). Polysaccharides of Sugar Beet Pulp, A Review of Their Chemistry, **Journal of American Sugar Beet Technology**, 14, 261-270.
- McKAY, G., (1982). Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies, **J. Chem. Tech. Biotechnol**, 32, 759-772.
- McKAY, G., BIND, M.J., ve ALTAMEMI, A.R., (1985). The Adsorption of Various Pollutants from Aqueous Solutions on to Activated Carbon, **Water Research**, 14, 277-282.
- McKAY, G., OTTERBURN, M.S., ve SWEENEY, A.G., (1981). Surface Mass Transfer Processes During Colour Removal from Effluent Using Silica, **Water Research**, 15, 327-331.
- MICHEL, F., THIBAUT, T.F., MERCIER, C., HEITZ, F., ve POUILLAUDE, F., (1985). Extraction and Characterization of Pectins from Sugar Beet Pulp, **Journal of Food Science**, 50(5), 1499-1502.
- MOORE, J.M., ve RAMAMOORTHY, S., (1984). **Heavy Metals in Natural Waters**, 58-76, Springer Verlag, New York.
- NOURUZHAN, H., (1955). (SILIN, M. P.'den çeviri), **Pancar Şekeri Fabrikasyonu Teknolojisi**, Cilt 1, Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayını, Sayı:31, Yıldız Matbaası, Ankara.
- ÖZBEK, A., NUH, C., TİTİZ, S., AKYAR, O.Ç., (1971). (VUKOV, K.'dan çeviri), **Şeker Pancarının Fizik ve Kimyası**, Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayınları, No:208, Mars Matbaası, Ankara.

- PANDAY, K.K., PRASAD, G., ve SINGH, V.N., (1985). Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash, **Water Research**, 19(7), 869-873.
- PANDAY, K.K., PRASAD, G., ve SINGH, V.N., (1984). Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution on Fly Ash-Wollastonite, **J. Chem. Tech. Biotechnol**, 34A,367-374.
- PHATAK, L., CHANG, K.G., ve BROWN, G.,(1988). Isolation and Characterization of Pectin in Sugar-beet Pulp, **Journal of Food Science**, 53(3), 830-833.
- PRAKASH, D., MEHROTRA, I., ve KUMAR, P., (1987). Removal of Cadmium from Water by Water Hyacinth, **Journal of Environmental Engineering.**, 113, 352-365.
- POOTS, V.J.P., MCKAY, G., ve HEALY, J.J., (1976). Removal of Acid Dye from Effluent Using Natural Adsorbents-II: Wood, **Water Research**, 10, 1 067-1070.
- POOTS, V.J.P., MCKAY, G., ve HEALY, J.J., (1978). Removal of Basic Dye from Effluent Using Wood as an Adsorbent, **J. Water Poll. Control Fed.**, 50, 926-935.
- RANDALL, M.J., HAUTALA, E., ve McDONALD, G., (1978). Binding of Heavy Metal Ions by Formaldehyde-Polymerized Peanut Skins, **J. Applied Polymer Science**, 22, 379-387.
- REMY, H., (1955). **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**, II. Band, Akademische Verlagsgesellschaft Geest-Portig K.-G., Leipzig.
- RUTHVEN, D.M., (1984). **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley and Sons, New York.
- SARIKAYA, Y., (1993). **Fizikokimya**, 633-653., Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- SHARMA, D.C., ve FORSTER, C.F., (1993). Removal Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat, **Water Research**, 27(7), 1201-1208.
- SILLEN, L.G., ve MARTEL, A.E., (1964). **Stability Constants of Metal-Ion Complexes**, Special Publ., No 17, London.
- SINGH, D.B., PRASAD, G., RUPAINWAR, D.C., ve SINGH, V.N., (1988). As(III) Removal from Aqueous Solution by Adsorption, **Water Air and Soil Pollution**, 42, 373-386.
- SITTIG, M., (1973). **Pollution Removal Handbook**, 117-135, Noyes Data Corporation, New Jersey.

- SRIVASTAVA, H.C.P., MATHUR, R.P., ve MEHROTRA, I., (1986). Removal of Chromium from Endustrial Effulents by Adsorption on Sawdust, **Science and Technology Letters**, 7, 55-63.
- SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., ve PANT, N., (1989). Adsorption of Heavy Metal Ions on Carbonaceous Material Developed from the Waste Slurry Generated in Local Fertilizer Plants, **Water Research**, 23(9), 1161-1165.
- ŞENGÜL, F., TÜRKMAN, A., ve FİLİBELİ, A., (1986). A Case Study on Chromium Wastes Treatment, **Environmental Mangement for Developing Countries**, Preprints of the Third Symp.,Envitek, Istanbul.
- ŞEŞBEŞ, T., (1949). **Metal Kimyası**, Istanbul Üniversitesi Yayınları, No:337, Kader Basımevi, Istanbul.
- TAN, W.T.,DOI, S.T., ve LEE, C.K., (1993). Removal of Chromium(VI) from Solutions by Cocount Husk and Palm Pressed Fibers, **Environmental Technology**, 14, 277-282.
- TEWARI, P.H., CAMPBELL, A.B., ve LEE, V., (1972). Adsorption of  $Co^{2+}$  by Oxides from Aqueous Solution, **Canadian Journal of Chemistry**, 50, 1642-1648.
- TREYBAL, R.E., (1981). **Mass Transfer Operation**, 3th Ed., McGraw-Hill, Singapore.
- TS 266, (1986). **İçme Suları**, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TULGAR, H.E., (1974). (DENNIS, W.H.'dan çeviri), **Demirden Gayri Metaller Metalurjisi**, Kısım II, Teknik Üniversite Matbaası, Istanbul.
- TÜMEN, F., ARSLAN, N., ve BİLDİK, M., (1987). Kırmızı Çamur Kullanarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması, **Çevre 87 Sempozyumu**, Tümen1-8, EBSO-İzmir.
- UNDERWOOD, E.J., (1971). **Trace Elements in Human and Animal Nutrition**. 3th Ed., 253-264. Academic Press, New York.
- USLU, O., TÜRKMAN, A., (1987). **Su Kirliliği ve Kontrolü**, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi, 1, İzmir.
- ÜN, R., (1968). **Metal Kimyası Dersleri**, Istanbul Üniversitesi Yayınları, No:1335, Şirketi Mürettebiye Basımevi, Istanbul.
- VAN DER PUTTE, I., BRINKHORST, M.A., KEOMAN, J.H., (1981). Effect of pH on the Acute Toxicity of Hexzavalent Chromium to Rainbow Trout, **Aquatic Toxicology**, 1:129-142. (Moore ve Ramamoorthy1984'ten)

- VIRARAGHAVAN, T., ve RAD, G.A.K.,(1991). Adsorption of Cadmium and Chromium from Wastewater by Fly Ash, **J. Environ. Sci. Health**, A26(5), 721-753.
- VOGEL, M., (1991). Alternative Utilization of Sugar Beet Pulp, **Zuckerindustrie**, 116(4), 266-270.
- WEBER, T.W., CHAKRAVORTI, R.K., (1974). Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers, **Amer. Inst. Chem. Eng. Jour.**, 20, 228. (Poots vd., 1978 ve McKay 1982'den)
- WEBER, W.J., MORRIS, C.F., (1962), **Proc. First Int. Conf. on Water Pollution Res.**, Vol 2, 231, Pergamon Press, New York. (Poots vd., 1976'dan).
- WENTZ, C.A., (1989). **Hazardous Waste Management**, 152-153, McGraw-Hill Co., New York.
- WHOL, M.G., (1968). **Modern Nutrition in Health and Disease**, Dietotherapy, Fourth Edition, 397-398, Lea and Febiger, Philadelphia.
- WING,R.E., DONE,W.M., ve RUSSELL,C.R., (1975). Insoluble Starch Xanthate: Use in Heavy Metal Removal, **J. Applied Polymer Science**, 19, 847-854.
- WING, R.E., SWANSON, C.L., DOANE, W.M., ve RUSSELL,C.R., (1974). Heavy Metal Removal with Starch Xanthate-Cationic Polymer Complex, **J. Water Poll. Cont. Fed.**,46(8), 2043-2047.
- ZACHARA, J.M., COWAN, C.E., SCHMIDT, R.L., ve AINSWORTH, C.C., (1988). Chromate Adsorption by Kaolinite, **Clays and Clay Minerals**, 34(4), 317-326.
- ZITKO, V., ve BISHOP,C.T., (1965). Fractination of Pectins from Sunflowers, Sugar Beets, Apples and Citrus Fruits, **Canadian Journal Chemistry**, 43, 3206-3214.
- ZOTTER, K., ve LICSKO, I., 1(992). Removal of Chromium(VI) and Other Heavy Metals from Groundwaters in Neutral and Alkaline Media, **Water Science and Technology**, 26(1-2), 207-216.

## Ø.EKLER

**Table 1.** Krom(VI) ve Krom(III) Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi (50 ml 10 ppm krom çözeltisi, 1 g depektinize küspe, sıcaklık 20 °C).

Krom(VI)		Krom(III)	
pH	% Adsorpsiyon	pH	% Adsorpsiyon
0,50	34,8	1,12	13,9
1,00	44,8	1,53	20,9
1,65	47,9	1,81	31,5
2,00	48,2	2,07	38,0
3,30	45,0	2,55	57,6
4,00	35,7	2,98	74,3
5,00	31,2	3,53	82,2
6,00	24,2	4,50	86,0
6,50	33,0	4,95	83,9
		5,84	77,8
		6,12	75,2
		9,51	62,2
		10,70	58,4
		11,07	54,3

**Table 2.** Başlangıç Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30, sıcaklık 20 °C).

Süre (dk.)	% Adsorpsiyon		
	C <sub>0</sub> = 5 ppm	C <sub>0</sub> = 8 ppm	C <sub>0</sub> = 10 ppm
5	30,8	24,1	15,0
15	39,4	34,4	22,8
25	46,3	39,4	30,0
35	50,2	42,7	36,1
45	53,6	46,3	40,2
60	55,1	48,8	45,0
90	55,3	48,8	45,0
120	55,3	50,0	45,2
240	55,1	50,0	45,0

**Tablo 3.** Başlangıç Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50, sıcaklık 20 °C).

Süre (dk.)	% Adsorpsiyon		
	C <sub>0</sub> =10 ppm	C <sub>0</sub> =20 ppm	C <sub>0</sub> =30 ppm
5	72,4	67,2	63,1
15	76,4	72,3	69,3
25	79,6	74,8	72,0
35	82,0	77,2	73,8
45	84,1	79,4	76,4
60	86,0	81,3	78,2
90	85,7	81,0	78,6
120	85,4	80,4	77,9
240	84,6	80,8	78,2

**Tablo 4.** Sıcaklığın Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).

Süre (dk.)	% Adsorpsiyon		
	20 °C	30 °C	40 °C
5	15,0	21,5	28,0
15	22,8	28,0	39,2
25	30,0	37,2	46,1
35	36,1	41,4	51,0
45	40,2	44,2	52,2
60	45,0	48,5	54,9
90	45,0	48,5	54,9
120	45,2	48,3	55,2
240	45,0	48,5	55,0

**Tablo 5.** Sıcaklığın Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm krom(III) çözeltisi, 1 g depektimize küspe, pH 4,50).

Süre (dk.)	% Adsorpsiyon			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
5	72,4	67,5	61,2	55,4
15	76,4	72,2	64,2	58,2
25	79,6	74,8	66,2	59,6
35	82,0	76,3	68,1	60,5
45	84,1	78,2	69,6	62,0
60	86,0	80,0	71,2	63,4
90	85,7	80,2	70,8	63,4
120	85,4	79,4	70,0	62,6
240	84,6	78,5	70,0	62,3

**Tablo 6.** Adsorbent Dozunun Krom Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm krom çözeltisi, 1 g depektimize küspe, Sıcaklık 20 °C).

Doz, (g)	Cr(VI) ads.(%)	Cr(III) ads.(%)
	(pH=3.30)	(pH=4.50)
0,5	25,8	77,7
1,0	45,0	86,0
1,5	51,9	88,3
2,0	57,3	90,1
2,5	60,0	91,1
3,0	61,4	91,7
3,5	62,8	92,0
4,0	63,8	92,6



**Tablo 7.** Partikül Büyüklüğünün Krom(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm krom(VI) çözeltisi, farklı boyutlarda 1 g depektinize küspe, pH 3,30).

Süre (dk.)	% Adsorpsiyon		
	-200 mesh	-100+200 mesh	-50+100 mesh
5	18,2	17,4	15,3
15	30,4	29,6	27,2
25	34,2	33,3	31,4
35	39,7	38,4	37,0
45	44,1	43,8	43,0
60	47,0	47,0	46,2
90	47,0	47,0	46,0
120	47,2	47,2	45,6
240	47,0	46,7	46,0

**Tablo 8.** Partikül Büyüklüğünün Krom(III) Adsorpsiyonuna Etkisi (50 ml 10 ppm krom(III) çözeltisi, farklı boyutlarda 1 g depektinize küspe, pH 4,50).

Süre (dk.)	% Adsorpsiyon		
	-200 mesh	-100+200 mesh	-50+100 mesh
5	76,4	70,4	65,1
15	79,3	72,5	66,2
25	81,4	75,1	67,4
35	84,2	77,2	69,4
45	86,0	79,1	70,5
60	88,6	80,2	71,4
90	88,2	80,5	71,0
120	87,3	80,0	71,2
240	88,0	79,2	70,0

**Tablo 9.** Lagergren Eşitliğinin Krom(VI) Adsorpsiyonuna Uygulanması (50 ml 10 ppm krom(VI)çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).

Süre (dk.)	$\log(q_e - q)$		
	20 °C ( $q_e=0,225$ )	30 °C ( $q_e=0,242$ )	40 °C ( $q_e=0,274$ )
15	-0,955	-0,991	-1,108
25	-1,125	-1,252	-1,357
35	-1,352	-1,456	-1,721
45	-1,520	-1,678	-1,886

**Tablo 10.** Lagergren Eşitliğinin Krom(III) Adsorpsiyonuna Uygulanması (50 ml 10 ppm krom(III)çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50).

Süre (dk.)	$\log(q_e - q)$			
	20 °C ( $q_e=0,430$ )	30 °C ( $q_e=0,400$ )	40 °C ( $q_e=0,356$ )	50 °C ( $q_e=0,317$ )
5	-1,167	-1,208	-1,301	-1,400
15	-1,319	-1,409	-1,456	-1,585
25	-1,495	-1,585	-1,602	-1,721
35	-1,700	-1,745	-1,796	-1,853
45	-2,000	-2,046	-2,097	-2,155

**Tablo 11.** Aktivasyon Enerjisi Grafiği İçin Data

1/T (1/K)	$\ln k_{ads}$	
	Cr(VI)	Cr(III)
$3,413 \times 10^{-3}$	-7,216	-7,150
$3,300 \times 10^{-3}$	-7,048	-7,167
$3,195 \times 10^{-3}$	-6,878	-7,206
$3,096 \times 10^{-3}$	-	-7,295

**Tablo 12.** Krom(VI) Giderilmesinde por Diffüzyon Hız Grafiği (50 ml 10 ppm krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).

$\sqrt{t}$ (dk <sup>0,5</sup> )	Q, (mg-Cr(VI)/g küspe)		
	20 °C	30 °C	40 °C
2,24	0,075	0,108	0,140
3,87	0,114	0,140	0,196
5,00	0,150	0,186	0,230
5,92	0,181	0,207	0,225
6,71	0,201	0,221	0,261
7,75	0,225	0,242	0,274

**Tablo 13.** Krom(III) Giderilmesinde Por Diffüzyon Hız Grafiği (50 ml 10 ppm krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50).

$\sqrt{t}$ (dk <sup>0,5</sup> )	Q, (mg-Cr(III)/g küspe)			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
2,24	0,362	0,338	0,306	0,227
3,87	0,382	0,361	0,321	0,291
5,00	0,398	0,374	0,331	0,298
5,92	0,410	0,382	0,340	0,303
6,71	0,420	0,391	0,348	0,310
7,75	0,430	0,400	0,356	0,317

**Tablo 14.** Krom(VI) Giderilmesinde Kütle Transfer Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi (50 ml 10 ppm krom(VI) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 3,30).

Süre (dk.)	$\ln[(C_t/C_0) - 1/(1+mK_L)]$		
	20 °C	30 °C	40 °C
5	-0,687	-0,744	-0,781
15	-0,856	-0,894	-1,061
25	-1,041	-1,149	-1,284
35	-1,231	-1,291	-1,478
45	-1,382	-1,398	-1,532
60	-1,595	-1,602	-1,666

**Tablo 15.** Krom(III) Giderilmesinde Kütle Transfer Katsayılarının Sıcaklıkla Değişimi (50 ml 10 ppm krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, pH 4,50).

Süre (dk.)	$\ln[(C_t/C_0)-1/(1+mK_L)]$			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
5	-1,808	-1,833	-1,877	-2,025
15	-2,087	-2,180	-2,096	-2,263
25	-2,386	-2,442	-2,273	-2,408
35	-2,688	-2,631	-2,477	-2,513
45	-3,058	-2,937	-2,674	-2,718
60	-3,575	-3,352	-2,937	-2,957

**Tablo 16.** Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi (1 g depektinize küspe, pH 3,30).

20 °C		30 °C		40 °C	
C (mg/l)	C/(x/m) (g/l)	C (mg/l)	C/(x/m) (g/l)	C (mg/l)	C/(x/m) (g/l)
2,24	16,3	2,07	14,2	1,74	10,7
4,10	21,0	3,68	17,0	3,22	13,5
5,50	24,4	5,15	21,3	4,51	16,5
9,57	35,2	9,02	30,2	8,21	24,1
13,9	45,6	13,36	40,2	12,36	32,4

**Tablo 17.** Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi (1 g depektinize küspe, pH 4,50).

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
C (mg/l)	C/(x/m) (g/l)	C (mg/l)	C/(x/m) (g/l)	C (mg/l)	C/(x/m) (g/l)	C (mg/l)	C/(x/m) (g/l)
0,64	2,91	-	-	-	-	-	-
1,40	3,26	2,00	5,00	2,88	8,09	3,66	11,55
2,30	3,61	3,38	5,81	4,64	8,95	5,97	13,20
3,68	4,51	5,02	6,70	6,96	10,67	8,48	14,72
5,22	5,28	7,12	7,97	9,40	12,05	11,50	17,04
7,11	6,22	9,30	8,99	12,42	14,12	14,52	18,76

**Tablo 18.** Krom Adsorpsiyonunda  $\ln b$ 'nin Sıcaklıkla Değişimi

1/T (1/K)	$\ln b$	
	Cr(VI)	Cr(III)
$3,413 \times 10^{-3}$	9,421	9,279
$3,300 \times 10^{-3}$	9,506	8,893
$3,195 \times 10^{-3}$	9,619	8,593
$3,096 \times 10^{-3}$	-	8,246

**Tablo 19.** Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi (1 g depektinize küspe, pH 3,30).

20 °C		30 °C		40 °C	
$\ln C$	$\ln(x/m)$	$\ln C$	$\ln(x/m)$	$\ln C$	$\ln(x/m)$
1,411	-1,635	1,303	-1,532	1,169	-1,431
1,705	-1,492	1,639	-1,419	1,506	-1,295
2,259	-1,302	2,199	-1,207	2,105	-1,079
2,632	-1,187	2,592	-1,102	2,514	-0,962

**Tablo 20.** Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi (1 g depektinize küspe, pH 4,50).

20 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
$\ln C$	$\ln(x/m)$	$\ln C$	$\ln(x/m)$	$\ln C$	$\ln(x/m)$	$\ln C$	$\ln(x/m)$
0,336	-0,844	0,693	-0,916	1,058	-1,033	1,298	-1,149
0,830	-0,454	1,216	-0,543	1,534	-0,658	1,787	-0,794
1,303	-0,203	1,613	-0,289	1,940	-0,428	2,138	-0,552
1,653	-0,011	1,964	-0,112	2,241	-0,248	2,442	-0,393
1,962	0,135	2,230	-0,034	2,519	-0,129	2,676	-0,256

**Tablo 21.** Depektinize Küspe ile Krom(VI) Adsorpsiyonu için Kinetik Model Grafiği (50 ml farklı başlangıç konsantrasyonundaki krom(VI) çözeltisi, 1depektinize küspe, sıcaklık 20 °C, pH 3,30).

t,(dk.)	$\log[\log(t+1)]$	<u>Co= 5 ppm</u>	<u>Co= 8 ppm</u>	<u>Co=10 ppm</u>	<u>Co=15 ppm</u>
		$\log(C_0-C_t)$	$\log(C_0-C_t)$	$\log(C_0-C_t)$	$\log(C_0-C_t)$
15	0,081	0,294	0,440	0,509	0,599
25	0,151	0,365	0,499	0,558	0,644
35	0,192	0,400	0,534	0,595	0,679
45	0,221	0,428	0,572	0,631	0,716
60	0,252	0,440	0,592	0,653	0,735

**Tablo 22.** Depektinize Küspe ile Krom(III) Adsorpsiyonu için Kinetik Model Grafiği (50 ml farklı başlangıç konsantrasyonundaki krom(III) çözeltisi, 1 g depektinize küspe, sıcaklık 20 °C, pH 4,50).

t,(dk.)	$\log[\log(t+1)]$	<u>Co= 10 ppm</u>	<u>Co= 20 ppm</u>	<u>Co= 30 ppm</u>
		$\log(C_0-C_t)$	$\log(C_0-C_t)$	$\log(C_0-C_t)$
15	0,081	0,883	1,160	1,318
25	0,151	0,901	1,175	1,334
35	0,192	0,914	1,189	1,345
45	0,221	0,925	1,201	1,360
60	0,252	0,934	1,211	1,370

**Tablo 23.** Krom(VI) ve Krom(III) Desorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi (0,225 mg Cr(VI)/ küsbe, 0,430 mg-Cr(III)/g küsbe,50 ml saf su, sıcaklık 20 °C)

Süre (dk.)	Cr(VI), % Desorp.			Cr(III),% Desorp.
	pH=11,04	pH=12,0	pH=12,58	pH=1,85
5	11,3	22,3	27,7	-
15	13,1	25,8	30,2	23,2
30	14,0	28,9	35,6	24,6
45	14,9	31,7	40,2	25,8
60	15,8	32,3	42,7	27,4
90	-	-	-	27,6
120	16,7	34,5	45,8	27,2
180	17,6	35,3	47,6	27,4
240	18,5	36,2	49,9	27,4
300	19,4	36,4	50,5	27,6
360	19,4	36,4	50,5	28,1
480	-	-	-	27,5

**Tablo 24.** Krom(VI) ve Krom(III) Desorpsiyonuna pH'nın Etkisi (50 ml saf su , sıcaklık 20 °C).

0,225 mg-Cr(VI)/g küsbe		0,430 mg-Cr(III)/g küsbe	
pH	% Desorpsiyon	pH	% Desorpsiyon
6,68	8,9	0,91	27,0
8,74	10,7	1,22	27,0
10,83	15,0	1,49	27,0
11,04	18,5	1,85	27,4
11,44	22,1	2,07	25,6
11,71	25,3	2,36	24,0
11,80	30,1	2,63	16,5
11,96	33,1	3,05	6,0
12,00	36,2	3,35	-
12,03	40,2	5,28	-
12,35	46,2		
12,58	49,9		
12,81	51,8		
12,93	54,9		
13,05	55,9		
13,15	56,4		
13,21	57,0		
13,27	57,6		
13,32	58,8		
13,37	59,0		
13,40	59,2		

**Tablo 25.** Ham Küspe ile Krom Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi (50 ml 10 ppm krom çözeltisi, 1 g ham küspe, sıcaklık 20 °C).

Süre (dk.)	Cr(VI), % Adsorp.		Cr(III), % Adsorp.	
	pH=3,00		pH=3,70	
5	13,3		69,1	
15	20,4		73,1	
25	28,2		76,2	
35	31,6		79,4	
45	34,3		82,5	
60	37,0		84,2	
90	37,2		84,6	
120	37,4		84,2	
240	37,2		84,0	

**Tablo 26.** Ham Küspe ile Krom Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi (50 ml 10 ppm krom çözeltisi, 1 g ham küspe, temas süresi 1 saat, sıcaklık 20 °C).

Krom(VI)		Krom(III)	
pH	% Adsorpsiyon	pH	% Adsorpsiyon
8,74	3,3	0,91	17,9
6,36	5,2	1,27	30,8
6,00	7,4	1,63	33,0
5,72	9,2	2,24	55,3
5,38	12,2	2,96	76,3
4,53	15,3	3,70	84,2
4,20	18,9	4,05	80,2
3,92	20,6	5,52	74,2
3,68	24,4	6,37	72,0
3,28	28,1	7,88	65,9
3,00	37,0	8,15	63,2
		8,67	61,4
		9,15	60,4
		9,77	60,0