

4599

ATIK SULARDAKİ AĞIR METAL İYONLARININ YEŞİL ALGLERDEN
Chlorella vulgaris'E BİYOSORBSİYONUNUN KESİKLİ
DÜZENDE KARIŞTIRMALI VE AKIŞKAN YATAK TEPKİME
KAPLARINDA İNCELENMESİ

Zümriye AKSU

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

ANKARA
Şubat-1988

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

İşbu çalışma, jürümüz tarafından, KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

T. Kutsal
Başkan : Doc. Dr. Tülin Kutsal

G. Doğan
Üye : Prof. Dr. Gülsen Doğan

A. Tanyolcu
Üye : Y. Doç. Dr. Abdurrahman Tanyolcu

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait
olduğunu onaylarım. / / 1988

Acar Işın
Prof. Dr. Acar Işın

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖZET

Bu çalışmada ağır metal kirliliği içeren atık sularda yer alan bakır(II), çinko(II), demir(II), krom(VI) ve kurşun(II) iyonlarının yeşil alglerden Chlorella vulgaris'e biyosorbsiyon kinetiği kesikli karıştırmalı ve akışkan yatak reaktörlerde incelenmiştir. Önce mikroorganizmanın üreme parametreleri saptanmış, sonra adsorbsiyon çalışmalarına geçilerek uygun çalışma koşulları araştırılarak kinetik parametreler belirlenmiştir.

Mikroorganizmanın iyi üremesi için optimal sıcaklık 25°C , optimal başlangıç pH'ı 6.5-7.0, başlangıç glukoz derişimi ise 15-20 g/l olarak bulunmuştur. Bu optimum koşullarda maksimum özgül üreme hızı (μ_{max}), 0.057 sa^{-1} , substrat için doygunluk derişimi (K_s) 1.47 g G./l, üreme verimi (Y_{X_m/S_0}) ise 0.0498 g mo./g G. dur. Havalandırma ve karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme hızı üzerine büyük bir etkisi gözlenmemiştir.

Kesikli düzende çalışan karıştırmalı tepkime kabında bakır(II) çinko(II), demir(II), krom(VI) ve kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda ise optimal çalışma sıcaklıkları sırasıyla 25°C , 35°C , 35°C , $35-50^{\circ}\text{C}$ ve 25°C , uygun çalışma pH'ları da 4.0, 4.0, 1.5-2.0, 1.5-2.0 ve 5.0 olarak bulunmuştur. Hemen bütün metal iyonları için başlangıç metal iyonu derişimi 200 mg/l ye ulaştığında maksimum adsorbsiyon hızları gözlenmiştir. Her bir metal iyonu için farklı sıcaklık ve pH'larda elde edilen Freundlich adsorbsiyon izotermlerinden, Freundlich adsorbsiyon sabitleri ve adsorbsiyon dereceleri, ayrıca kabul edilen adsorbsiyon hız modelinden yararlanarak gerçek ve görünür hız sabitleri de saptanmıştır. Çalışmaların bir kısmı akışkan yatak tepkime kabında da tekrarlanarak, bulunan sonuçlar kar-

şılaştırılmıştır. En yüksek adsorbsiyon hızına ve algin metal alma etkinlik değerlerine kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda ulaşılmış, en yavaş adsorbsiyon hızı da demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda gözlenmiştir. Uygun sıcaklık ve pH'larda elde edilen izotermlerden yine en yüksek adsorbsiyon kapasitesine kurşun(II) iyonlarının sahip olduğu saptanmış, en büyük adsorbsiyon derecesi ise bakır(II), iyonlarının adsorbsiyonundan bulunmuştur.

C. vulgaris'in üretildiği besin ortamına 25 ve 50 mg/l derişimde her bir metal iyonu ayrı ayrı eklenerek mikroorganizmanın büyümesine metal iyonlarının etkisi incelenmiş ve krom (VI) iyonlarının inhibisyon yaparak mikroorganizmanın çoğalmasını engellediği, diğer metal iyonlarının ise büyümede geciktirici etkisinin olduğu ve özgül üreme hızını azalttığı tesbit edilmiştir. Bu arada çok az miktarda çinko(II) iyonunun alg tarafından adsorblandığı görülmüştür.

Çalışmaların son kısmında farklı metal iyonları farklı bileşimlerde bir arada kullanılarak atık su örnekleri hazırlanmış ve C. vulgaris'in karışım içinde metal iyonunu seçiciliği araştırılmıştır. Eğer karışımındaki metal iyonlarının uygun çalışma pH'ları birbirine yakınsa algin iki iyonu da adsorbladığı, pH'lar birbirinden farklı ise ayarlanan ilk pH'a göre seçici davrandığı gözlenmiştir.

SUMMARY

The kinetics of biosorption copper(II), zinc(II), iron(II), chromium(VI) and lead(II) ions existing in waste water to Chlorella vulgaris, a green algae, was investigated in stirred batch tank and fluidized bed reactors. Firstly, growth parameters of microorganism were obtained, followed by optimum operating conditions' investigations with adsorption studies and kinetic parameters were determined.

Optimum temperature, initial pH and initial glucose concentration values for high growth yield of microorganism were experienced as 25°C, 6.5-7.0 and 15-20 g/l respectively. Maximum specific growth rate of microorganism (μ_{max}), the saturation concentration for the substrate (K_s) and growth yield (Y_{X_m}/S_0) were determined as 0.057 hr⁻¹, 1.47 gG./l and 0.498 g mo./gG., respectively. The effect of aeration and agitating rates on specific growth rate of microorganism was observed to be minor.

For adsorption studied of Cu⁺², Zn²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺ and Pb²⁺ ions in stirred batch tank reactors, optimum adsorption temperatures and initial pH values for each ion were determined as 25°C, 35°C, 35°C, 35°C-50°C, 25°C and 4.0, 4.0, 1.5-2.0, 1.5-2.0 and 5.0 respectively. For most metal ions, initial metal ion concentrations of 200 mg/l gave the highest adsorption rates. Corresponding Freundlich adsorption constants and adsorption degrees were found from Freundlich adsorption isotherms obtained at different temperatures and pH values. Additionally, global and intrinsic reaction rate constants were calculated according to the assumed adsorption rate model. Some parts of studies were repeated in fluidized bed reactor and the results were compared with each other. The

highest adsorption rates and metal uptake efficiencies of algae were observed in the adsorption of Pb^{2+} ions and the slowest adsorption rates were found for Fe^{2+} ions. From the isotherms obtained at optimum temperature and pH values, the adsorption of Pb^{2+} ions depicted the highest adsorption capacity while the greatest adsorption degree was for Cu^{2+} ions.

The effect of metal ions on the specific growth rate of microorganism was also searched by adding every metal ion as 25 and 50 mg/l concentrations into the growth medium of microorganism. It was found that chromium(VI) ions had a certain inhibition effect on microorganism's growth and others decreased the specific growth rate, respectively. During exponential growth, little amount of zinc(II) ion was adsorbed by algae.

In the last part of the studies, waste water samples in different compositions containing different metal ions were prepared and the adsorption selectivity of metal ions by C.vulgaris was experimented, If the optimum operating pH values of metal ions were equal, both of them were adsorbed. But if different, the microorganism was selective in adsorption according to the first pH adjustment.

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçiminde, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük yardımlarını gördüğüm tez hocam Sayın Doç.Dr. Tülin KUTSAL'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Abdurrahman TANYOLAÇ'a da teşekkür ederim.

Bu çalışma Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nün sağladığı olanaklarla tamamlandı. Bölüm'üme teşekkürü bir borç bilirim.

Sağladığı maddi destek için Türkiye Ticaret, Sanayi, Deniz Ticaret Borsaları ve Ticaret Borsaları Birliği'ne teşekkürlerim sonsuzdur.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
2. MİKROORGANİZMALAR	4
2.1. Genel	4
2.2. Algler	5
2.2.1. Alglerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	5
2.2.2. Alglerin Sınıflandırılmaları	8
2.2.2.a. <u>Chlorella vulgaris</u> ve Özellikleri	8
3. ATIK SULAR	10
3.1. Genel	10
3.2. Atık Suların Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması	10
3.2.1. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Sular ve Arıtılması	15
3.2.1.a. Bakır(II) Kirliliği İçeren Atık Sular	20
3.2.1.b. Çinko(II) Kirliliği İçeren Atık Sular	21
3.2.1.c. Demir(II) Kirliliği İçeren Atık Sular	21
3.2.1.d. Krom(VI) Kirliliği İçeren Atık Sular	22
3.2.1.e. Kurşun(II) Kirliliği İçeren Atık Sular	23
3.2.2. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık Suların Arıtılmasında mikroorganizmaların Kullanılması ...	24
4. ADSORBSİYON	26
4.1. Genel	26
4.2. Adsorbsiyon Mekanizması ve Türleri	26
4.3. Adsorbsiyon Dengesi	28
4.4. Adsorbsiyonu Etkileyen Faktörler	31
4.5. Metal İyonlarının Mikroorganizmalara Adsorbsiyonu	32

	<u>Sayfa</u>
5. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	35
5.1. Genel	35
5.2. Kesikli Düzendeki Mikroorganizmanın Büyüme Kinetiği	36
5.3. Kesikli Düzendeki Mikroorganizmanın Büyümediği Durumda Metal Adsorbsiyonu	37
5.3.1. Çözeltiden Uzaklaştırılmak İstenen Metal İyonu Derişiminin "Çözelti Hacmi/Alg Miktarı-V ₀ /X ₀ " Oranına Bağlılığı	37
5.3.2. Adsorbsiyon Denge ve Hız Eşitliğinin Çıkartılması	39
5.3.3. Dış Difüzyon (Film Difüzyonu) Etkileri	42
5.3.4. Dış Etkinlik Katsayısının Bulunması	44
5.3.5. Tanecik Yüzeyinde Adsorbsiyon Hızının Bulunması	45
6. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ	48
6.1. Mikroorganizma	48
6.1.1. Mikroorganizmanın Üretimi ve Üretim Parametrelerinin Saptanması için Kullanılan Deney Düzenekleri	49
6.2. Algin ve Metal İyonlarının Adsorbsiyon için Hazırlanması	50
6.2.1. Kesikli, Karıştırmalı Tepkime Kabında Adsorbsiyon	51
6.2.2. Kesikli Düzendeki Adsorbsiyon Çalışmaları için Kullanılan Deney Düzenegi	52
6.2.3. Akışkan yataklı Tepkime Kabında Adsorbsiyon	52
6.2.4. Akışkan Yataklı Tepkime Kabındaki Adsorbsiyon Çalışmaları için Kullanılan Deney Düzenegi	52
6.3. Analiz Yöntemleri	55
6.3.1. Mikroorganizma Derişimi	55
6.3.2. Metal İyonu Derişimleri	55
6.3.2.a. Bakır(II) İyonu Derişimi	55
6.3.2.b. Çinko(II) İyonu Derişimi	55
6.3.2.c. Demir(II) İyonu derişimi	55
6.3.2.d. Krom(VI) İyonu Derişimi	56
6.3.2.e. Kurşun(II) İyonu Derişimi	56

	<u>Sayfa</u>
6.3.3. Glukoz Derişimi	56
7.- DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI	57
7.1. Genel	57
7.2. <u>Chlorella vulgaris</u> 'in Üreme Koşullarının Saptanması için Yapılan Çalışmalar	58
7.2.1. En Uygun Ortam Bileşimi	58
7.2.2. Başlangıç pH'ının Etkisi	59
7.2.3. Sıcaklığın Etkisi	59
7.2.4. Başlangıç Glukoz Derişiminin Etkisi	59
7.2.5. Karıştırma Hızı Etkisi	61
7.2.6. Havalandırma Hızı Etkisi	64
7.2.7. Substrat, Mikroorganizma ve pH Eğrileri	64
7.2.8. Değişik Şekerlerin (Substratların) Etkisi	66
7.3. Kesikli Düzendeki Kurutulmuş Mikroorganizma ile Metal Adsorbsiyon (Biyosorbsiyon) Parametreleri ..	68
7.3.1. Karıştırmalı Kaptaki Bakır(II) İyonlarının Adsorbsiyon Parametreleri	68
7.3.1.a. Başlangıç pH'ının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH'larında Adsorbsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi	68
7.3.1.b. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorbsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi	70
7.3.1.c. Başlangıç Bakır(II) İyon Derişiminin Etkisi ..	72
7.3.1.d. Karıştırma Hızının Etkisi	73
7.3.1.e. Alg Derişimi Değişiminin Etkisi	73
7.3.1.f. 50, 100 ve 200 mg/l Başlangıç Bakır(II) İyon Derişimlerinin Adsorbsiyon Eğrileri	77
7.3.3. Kurutulmamış Mikroorganizma ile Yapılan Adsorbsiyon Çalışmaları	77
7.3.4. Akışkan Yataklı Tepkime Kabında Başlangıç Bakır(II) İyon Derişiminin Etkisi	78
7.3.5. Karıştırmalı Kaptaki Çinko(II) İyonlarının Adsorbsiyon Parametreleri	82
7.3.5.a. Başlangıç pH'ının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH'larında Adsorbsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi	82

	<u>Sayfa</u>
7.3.5.b. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorbsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	82
7.3.5.c. Başlangıç Çinko(II) İyon Derişiminin Etkisi .	86
7.3.5.d. Karıştırma Hızının Etkisi	86
7.3.5.e. Alg Derişimi Değişiminin Etkisi	88
7.3.5.f. 50, 100 ve 200 mg/l Başlangıç Çinko(II) İyon Derişimlerinin Adsorbsiyon Eğrileri	90
7.3.7. Kurutulmamış Mikroorganizma ile Yapılan Adsorbsiyon Çalışmaları	90
7.3.8. Akışkan Yataklı Tepkime Kabında Başlangıç Çinko (II) İyon Derişiminin Etkisi	92
7.3.9. Karıştırmalı Kapta Demir(II) İyonlarının Adsorbsiyon Parametreleri	94
7.3.9.a. Başlangıç pH'ının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH'larında Adsorbsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	94
7.3.9.b. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorbsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	94
7.3.9.c. Başlangıç Demir(II) İyon Derişiminin Etkisi .	96
7.3.9.d. Karıştırma Hızının Etkisi	98
7.3.9.e. Alg Derişimi Değişiminin Etkisi	98
7.3.9.f. 50, 100 ve 200 mg/l Başlangıç Demir(II) İyon Derişimlerinin Adsorbsiyon Eğrileri	101
7.3.11. Kurutulmamış Mikroorganizma ile Yapılan Adsorbsiyon Çalışmaları	101
7.3.12. Akışkan Yataklı Tepkime Kabında Başlangıç Demir(II) İyon Derişiminin Etkisi	103
7.3.13. Karıştırmalı Kapta Krom(VI) İyonlarının Adsorbsiyon Parametreleri	106
7.3.13.a. Başlangıç pH'ının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH'larında Adsorbsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	106
7.3.13.b. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorbsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ...	106
7.3.13.c. Başlangıç Krom(VI) İyon Derişiminin Etkisi .	108
7.3.13.d. Karıştırma Hızının Etkisi	110

	<u>Sayfa</u>
7.3.13.e. Alg Derişimi Değişiminin Etkisi	110
7.3.13.f. 50, 100 ve 200 mg/l Başlangıç Krom(VI) İyon Derişimlerinin Adsorbsiyon Eğrileri	114
7.3.15. Kurutulmamış Mikroorganizma ile Yapılan Adsorb- siyon alışmaları	114
7.3.16. Akışkan Yataklı Tepkime Kabında Krom(VI) İyon Derişiminin Etkisi	116
7.3.17. Karıştırmalı Kapta Kurşun(II) İyonlarının Adsorbsiyon Parametreleri	118
7.3.17.a. Başlangıç pH'ının Etkisi ve Farklı Başlangıç pH'larında Adsorbsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	118
7.3.17.b. Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorbsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ...	118
7.3.17.c. Başlangıç Kurşun(II) İyon Derişiminin Etkisi	120
7.3.17.d. Karıştırma Hızının Etkisi	122
7.3.17.e. Alg Derişimi Değişiminin Etkisi	124
7.3.17.f. 50, 100 ve 200 mg/l Başlangıç Kurşun(II) İyonlarının Adsorbsiyon Eğrileri	126
7.3.19. Kurutulmamış Mikroorganizma ile Yapılan Adsorb- siyon alışmaları	126
7.3.20. Akışkan Yataklı Tepkime Kabında Kurşun(II) İyon Derişiminin Etkisi	128
7.3.21. Karıştırmalı Kapta Mikroorganizma Büyürken Metal Adsorbsiyon alışmaları	130
7.3.22. Farklı Bileşimlerde Hazırlanmış İki veya Daha Fazla Ağır Metal İyonu Kirliliği İçeren Atık Su Örneklerinde Adsorbsiyon alışmaları	131
8. SONUÇLAR VE TARTIşMA	134
9. ELEşTİRİ VE ÖNERİLER	145
DEğİNİLEN BELGELER DİZİNİ	150
EK AÇIKLAMALAR	
A. MİKROORGANİZMA DERİşİMİNİN TAYİNİ	159
B. GLUKOZ TAYİNİ	162
C. BAKIR(II) İYON DERİşİMİNİN TAYİNİ	163

	<u>Sayfa</u>
D. DEMİR(II) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ	164
E. ÇİNKO(II) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ	165
F. KROM(VI) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ	166
G. KURŞUN(II) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ	167
H. MİKROORGANİZMANIN ÖZGÜL ÜREME HIZININ BULUNMASI ...	168
I. METAL ADSORBSİYON HIZININ BULUNMASI	169
J. ADSORBSİYON İZOTERMLERİNİN ELDE EDİLMESİNDE KULLANILAN ADSORBSİYON EŞİTLİĞİNİN SEÇİMİ	170
K. HÜCRE YÜZEY ALANININ HESAPLANMASI	172
L. KESİKLİ DÜZENDE KARIŞTIRMA HIZININ KARIŞTIRICI REYNOLDS SAYISINA BAĞLANMASI	174
M. KÜTLE AKTARIM KATSAYISI k_1 'NİN HESAPLANMASI	179
N. BAKIR(II) İYONLARININ ADSORBSİYONUNDA GÖZLENEN ADSORBSİYON HIZ SABİTİ, GÖZLENEN ADSORBSİYON SABİTİ GERÇEK ADSORBSİYON HIZ SABİTİ ve DIŞ ETKİNLİK KATSAYISININ HESAPLANMASI	182
P. EŞİTLİK 5.37'NİN ÇÖZÜMÜ	184
R. AKIŞKAN YATAK TEPKİME KABİNİN TANIMLANMASI	187
S. HER METAL İYONU İÇİN KARIŞTIRMALI KAPTA 50, 100 ve 200 mg/l BAŞLANGIÇ METAL İYONU DERİŞİMLERİNDE ELDE EDİLEN DENEYSEL VERİLER ve DEĞERLENDİRİLMESİ	190

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Kesikli karıştırmalı kapta adsorbsiyon denge eğrisi ve işletme doğrusunun gösterilmesi	38
6.1. Mikroorganizmanın üretimi için kullanılan deney düzenegi	50
6.2. Kesikli karıştırmalı kapta adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzenegi	53
6.3. Akışkan yataklı tepkime kabında adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzenegi ...	54
7.1. Başlangıç pH'ının mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi	60
7.2. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi	60
7.3. Başlangıç glukoz derişiminin mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi	62
7.4. (1/µ, sa) değerlerinin (1/S ₀ , 1/g G.) değerleriyle değişimi	62
7.5. Maksimum mikroorganizma derişiminin başlangıç glukoz derişimi ile değişimi	63
7.6. Karıştırmalı kapta karıştırıcı Reynolds sayısındaki artışın mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi	63
7.7. Havalandırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme hızını etkisi	65
7.8. Karıştırmalı tepkime kabında havalandırmalı ve havalandırmaz ortamalarda mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi	65
7.9. 10 g/l başlangıç glukoz derişimli besin ortamında mikroorganizma, glukoz ve PH eğrileri ...	67
7.10. Değişik substratlar için mikroorganizma eğrileri	67
7.11. Başlangıç PH'ının bakır(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	69

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.12. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri	69
7.13. Sıcaklığın bakır(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	71
7.14. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri	71
7.15. Başlangıç bakır(II) iyonu derişimindeki değişimin gözlenen adsorbsiyon hızı üzerine etkisi	71
7.16. Karıştırmalı kaptaki karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi	74
7.17. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç bakır(II) iyon derişimine bağlı etkisi	75
7.18. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözültide kalan bakır(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri	79
7.19. 7.5 g/l yaş hücre ile 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinin adsorbsiyonunda çözültideki serbest bakır(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri	79
7.20. Başlangıç bakır(II) iyon derişimi değişiminin gözlenen metal adsorbsiyon hızına etkisi	80
7.21. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç bakır(II) iyon derişiminin gözlenen adsorbsiyon hızına etkisi	80
7.22. Kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak reaktörlerde elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri	81
7.23. Başlangıç pH'ının çinko(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	83
7.24. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri.	83
7.25. Sıcaklığın çinko(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.26. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri	85
7.27. Başlangıç çinko(II) iyonu derişimindeki değişimin gözlenen adsorbsiyon hızı üzerine etkisi .	87
7.28. Biyosorbsiyon ortamında karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi	87
7.29. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç çinko(II) iyon derişimine bağlı etkisi	88
7.30. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltide kalan çinko(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri	91
7.31. Başlangıç çinko(II) iyon derişimi değişiminin gözlenen metal adsorbsiyon hızına etkisi	91
7.32. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç çinko(II) iyon derişiminin gözlenen adsorbsiyon hızına etkisi	93
7.33. Kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak reaktörlerde elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri	93
7.34. Başlangıç pH'nın demir(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	95
7.35. Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri	95
7.36. Sıcaklığın demir(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	97
7.37. Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izoterm-leri	97
7.38. Başlangıç demir(II) iyonu derişimindeki değişimin gözlenen adsorbsiyon hızı üzerine etkisi	99
7.39. Karışma ortamındaki karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi	99
7.40. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç demir(II) iyon derişimine bağlı etkisi	102

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.41. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç demir(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltilde adsorblanmadan kalan demir(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri .	102
7.42. Başlangıç demir(II) iyon derişimi değişiminin gözlenen metal adsorbsiyon hızına etkisi	104
7.43. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç demir(II) iyon derişiminin gözlenen adsorbsiyon hızına etkisi	104
7.44. Kesikli düzende, karıştırmalı ve akışkan yataklı tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon izotermi	105
7.45. Başlangıç pH'ının krom(VI) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	107
7.46. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi	107
7.47. Sıcaklığın krom(VI) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	109
7.48. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi	109
7.49. Başlangıç krom(VI) iyonu derişimindeki değişimin gözlenen adsorbsiyon hızı üzerine etkisi .	111
7.50. Karıştırmalı kapta karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi	111
7.51. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç krom(VI) iyon derişimine bağlı etkisi	112
7.52. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç krom(VI) iyon derişiminin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltilde adsorblanmadan kalan krom(VI) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri	115
7.53. Başlangıç krom(VI) iyon derişimi değişiminin gözlenen metal adsorbsiyon hızına etkisi	115
7.54. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç krom(VI) iyonu derişiminin gözlenen adsorbsiyon hızına etkisi	117

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.55. Kesikli düzende, karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon izotermi	117
7.56. Başlangıç pH'ının kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	119
7.57. Parklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi.	119
7.58. Sıcaklığın kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi	121
7.59. Parklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi	121
7.60. Başlangıç kurşun(II) iyonu derişimindeki değişimin gözlenen adsorbsiyon hızı üzerine etkisi	123
7.61. Karıştırmalı kapta karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi	123
7.62. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç kurşun(II) iyon derişimine bağlı etkisi	124
7.63. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç kurşun(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltide adsorblanmadan kalan kurşun(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri	127
7.64. Başlangıç kurşun(II) iyon derişimi değişiminin gözlenen metal adsorbsiyon hızına etkisi	127
7.65. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç kurşun(II) iyon derişiminin gözlenen adsorbsiyon hızına etkisi	129
7.66. Kesikli düzende, karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon izotermi	129
7.67. Çinko(II) iyonu ilave edilen besin ortamında mikroorganizma büyüme ve çinko(II) iyon derişiminin değişim eğrileri	130
7.68. 6.3 mg/l Cu^{+2} ve 39.2 mg/l Zn^{+2} iyonu içeren atık sý örneęinin <i>C. vulgaris</i> 'le adsorbsiyonunda Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının zamanla deęişim eęrileri	132

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.1. Bakır(II), çinko(II), demir(II), krom(VI) ve kurşun(II) iyonları için 25°C ve her bir metal iyonunun optimal çalışma pH'ında elde edilen denge eğrilerinin karşılaştırılması	139
A.1. Glukozlu besin ortamında mikroorganizma çalışma doğrusu	159
A.2. Yağ ve kuru mikroorganizma ağırlıkları arasındaki ilişki	160
A.3. Sakkarozlu besin ortamında mikroorganizma çalışma doğrusu	161
A.4. Fruktozlu besin ortamında mikroorganizma çalışma doğrusu	161
B.1. Glukoz çalışma doğrusu	162
C.1. Bakır(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu	163
D.1. Demir(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu	164
E.1. Çinko(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu	165
F.1. Krom(VI) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu	166
G.1. Kurşun(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu	167
H.1. $\ln X$ değerlerinin $t(sa)$ ile değişimi	168
I.1. Adsorblanan bakır(II) iyon derişiminin zamanla la değişimi	169
J.1. Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorbsiyon izotermi	170
J.2. Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorbsiyon izotermi	171
N.1. $1/r_g - 1/C_o$ eğrisi	182

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Değişik kullanım amaçlı sular için sınır değerleri	12
3.2.a. İngiltere'de akarsulara akıtılan atık sular için sınır değerleri	13
3.2.b. İngiltere'de kanalizasyona akıtılacak sular için sınır değerleri	13
3.3.a. MKE Kırıkkale Piring Fabrikası atık suyu karakteristikleri	16
3.3.b. MKE Kırıkkale Mühimmat Fabrikası atık suyu karakteristikleri	17
3.4. THY Yeşilköy Metal Kaplama Tesisi atık suyu ..	17
3.5. Yedi kuruluşta elde edilen metal kaplama atık suları analizleri	18
3.6. Kromlu atık suların karakteristikleri	18
6.1. C.vulgaris'in üretiminde kullanılan en uygun sıvı besin ortamı	48
7.1. Farklı miktar ve oranlarda kullanılan maya özütü, pepton ve tripton ile elde edilen özgül üreme hızı ve mikroorganizma verim değerleri	58
7.2. Çeşitli başlangıç glukoz derişimlerinde elde edilen maksimum kuru mikroorganizma derişimleri ve mikroorganizma verimleri	61
7.3. Bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermierinden yararlanarak bulunan K_n adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri ..	68
7.4. Farklı sıcaklıklarda 24 saat sonunda ortamda adsorblanmadan kalan bakır(II) iyon derişimleri ve geri bırakma yüzdeleri	70
7.5. Bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermierinden yararlanarak bulunan K_n adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri	72

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.6. Çeşitli başlangıç bakır(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	73
7.7. Yaklaşık aynı başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde farklı V_0/X_0 oranlarına göre deneysel ve hesaplanan $C_{x,den}$ ve C_{den} değerlerinin karşılaştırılması	76
7.8. 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışmasında farklı başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	78
7.9. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç bakır(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	78
7.10. Çinko(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermilerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri ...	82
7.11. 35°C izotermi için kullanılan çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinde 48 saat sonunda adsorblanmış metal iyonu derişimleri	84
7.12. Çinko(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermilerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri	84
7.13. Çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	86
7.14. Yaklaşık aynı başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinde farklı V_0/X_0 oranlarına göre deneysel bulunan ve hesaplanan $C_{x,den}$ ve C_{den} değerlerinin karşılaştırılması	89

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.15. 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimleri için elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	90
7.16. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	92
7.17. Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri ...	94
7.18. Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri	96
7.19. Çeşitli başlangıç demir(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	98
7.20. Yaklaşık aynı başlangıç demir(II) iyon derişimlerinde farklı V_0/X_0 oranlarına göre deneysel ve hesaplanan C_x den ve C_0 den değerlerinin karşılaştırılması	100
7.21. Demir(II) iyonlarının 7.5 g/l yaş hücreyle yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç demir(II) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	101
7.22. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç demir(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	103
7.23. Krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri ...	106

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.24. Krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermlelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri	108
7.25. Çeşitli başlangıç krom(VI) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri ...	110
7.26. Yaklaşık aynı başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde farklı V_0/X_0 oranlarına göre deneysel bulunan ve hesaplanan C_x den ve C_0 den değerlerinin karşılaştırılması	113
7.27. 7.5 g/l yaş hücreyle yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	114
7.28. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç krom(VI) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	116
7.29. Kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermlelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri ...	118
7.30. Kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermlelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri	120
7.31. Çeşitli başlangıç kurşun(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri	122
7.32. Yaklaşık aynı başlangıç kurşun(II) iyon derişimlerinde farklı V_0/X_0 oranlarına göre deneysel bulunan ve hesaplanan C_x den ve C_0 den değerlerinin karşılaştırılması	125

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.33. 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç kurşun(II) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve etkinlik değerleri	126
7.34. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç kurşun(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri ...	128
7.35. Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+6} ve Pb^{+2} iyonlarının 25 ve 50 şer mg/l derişimlerinde <u>C.vulgaris</u> 'in besin ortamına eklendiğinde gözlenen sonuçlar ...	131
7.36. Farklı kuruluşların atık sularında yer alan ağır metal iyonlarının derişimlerine göre hazırlanmış atık su örneklerinin <u>C.vulgaris</u> 'le adsorbsiyon çalışma sonuçları	133
8.1. Her bir metal iyonu için saptanan optimal koşullarında elde edilen adsorbsiyon hız, denge ve etkinlik değerlerinin karşılaştırılması	136
8.2. Her bir metal iyonu için 25°C ve optimal başlangıç pH'larında çizilen adsorbsiyon izoterm-lerinden elde edilen K_p adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri	138
8.3. Her metal iyonu için karıştırmalı kapta gözlenen adsorbsiyon hız sabitleri, gözlenen adsorbsiyon sabitleri, gerçek adsorbsiyon hız sabitleri, dış etkinlik katsayıları ve Dam köhler sayılarının karşılaştırılması	140
8.4. Her bir metal iyonu için kuru ve yaş hücrelerle elde edilen adsorbsiyon hız ve verim değerlerinin farklı iki başlangıç metal iyonu derişimi için karşılaştırılması	142
8.5. Her bir metal iyonu için akışkan yatak tepkime kabında bulunan gözlenen adsorbsiyon hız sabitleri, gözlenen adsorbsiyon sabitleri, gerçek adsorbsiyon hız sabitleri, dış etkinlik katsayıları ve Damköhler sayılarının karşılaştırılması	143

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
8.6. Kesikli düzende, karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon hız ve etkinlik değerlerinin her metal iyonu için farklı iki başlangıç metal iyonu derişiminde karşılaştırılması	143
J.1. Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon eşitliklerinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen $1/q_{den} - 1/C_{den}$ ile $lnq_{den} - lnC_{den}$ değerlerinin standart sapmalarının karşılaştırılması	171

SİNGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış, fakat tez metni içinde açıklanmamış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	: Absorbans
A_x	: Birim kuru hücrenin yüzey alanı (cm^2/g)
a	: Katı taneciğin ara yüzey alanı (m^2/m^3)
B	: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten sabit
C, C_0	: Yığın metal iyonu derişimi (mg/l)
C_{den}	: Adsorblayıcı yüzeyindeki metal iyonu ile dengede olan çözeltideki metal iyonu derişimi (mg/l)
C_G	: Glukoz derişimi (mg glukoz/l)
C_s	: Adsorblayıcı yüzeyindeki metal iyonu derişimi (mg/l)
C_o	: Başlangıç metal iyonu derişimi (mg/l)
$C_{x, den}$: Çözeltideki metal iyonu derişimi ile dengede olan adsorblayıcı yüzey üzerindeki metal iyonu derişimi (mg/l)
$C_{x, max}$: Adsorblayıcı yüzey üzerindeki maksimum adsorblanan metal iyonu derişimi (mg/l)
D	: Diffüzyon katsayısı (cm^2/sn)
D_t	: Tank çapı (cm)
d_k	: Karıştırıcı pervane çapı (cm)
d_p	: Adsorblayıcı tanecik-alg hücresi-çapı (cm)
g	: Yerçekimi ivmesi (cm/sn^2)
K	: Adsorbsiyon sabiti (l/mg)
K_F	: Freundlich adsorbsiyon sabiti
K_g	: Görünür adsorbsiyon sabiti (l/mg)
K_s	: Monod sabiti (g/l)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
k_a	: Adsorbsiyon hız sabiti (l/g-dk)
$k_{a,g}$: Görünür adsorbsiyon hız sabiti (l/g-dk)
k_d	: Desorbsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
k_l	: Sıvı film kütle aktarım katsayısı (cm/dk)
m	: Adsorblayıcının çözeltideki derişimi (g/l)
n	: Karıştırmalı kaptaki pervanenin devir sayısı (rpm)
n	: Adsorbsiyon derecesi
p	: Karıştırmalı kaptaki ve akışkan yataktaki gerekli güç miktarı (g-cm/sn, watt)
$(\Delta P)_G$: Akışkan yatak reaktörde gaz evre için birim kolon boyundaki basınç düşmesi (Pa/m)
Q^0	: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için sorbentin birim ağırlığında adsorblanan çözünen miktarı (mg/g)
q	: Birim alg ağırlığı başına adsorblanan metal iyonu miktarı (mg Me iyonu/g kuru alg)
q_{den}	: Çözeltideki metal iyonu derişimi ile dengede olan alg yüzeyindeki metal iyonu miktarı (mg Me iyonu/g kuru alg)
q_{max}	: Alg yüzeyi üzerinde adsorblanmış maksimum metal iyonu miktarı (mg Me iyonu/g kuru alg)
q_0	: Başlangıçta alg yüzeyi üzerinde adsorblanmış olan metal iyonu miktarı (mg Me iyonu/g kuru alg)
R	: Algal hücrenin yarıçapı (cm)
r_{ad}	: Gerçek adsorbsiyon hızı (mg Me/g alg-dk)
r_{de}	: Gerçek desorbsiyon hızı (mg Me/g alg-dk)
r_{dif}	: Kütle aktarım hızı (mg Me/g alg-dk)
r_g	: Gözlenen adsorbsiyon hızı (mg Me/g alg-dk)
r_{max}	: Gözlenen maksimum adsorbsiyon hızı (mg Me/g alg-dk)
S	: Substrat derişimi (g/l)
S_0	: Başlangıç substrat derişimi (g/l)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Simgeler	Açıklama
t	: Zaman (sn, dk, sa)
t_{ik}	: Mikroorganizmanın ikilenme süresi (sa)
u_g	: Gazın boş kule hızı (m/sn)
u_t	: Parçacıkların serbest çökme hızı (cm/sn)
V_l, V_m	: Sıvı hacmi, süspansiyon hacmi (cm^3)
V_o	: Tepkime kabındaki çözelti hacmi (l)
X	: Kuru ağırlık olarak mikroorganizma derişimi (g/l)
X_m	: Kuru ağırlık olarak maksimum mikroorganizma derişimi (g/l)
X_y, X_{y0}	: Yaş ağırlık olarak mikroorganizma derişimi (g/l)
X_o	: Tepkime kabına konun adsorblayıcının-kuru alg çözeltideki derişimi (g/l)
Y_{qmax}/C_o	: Algin metal alma etkinliği (gram kuru alg başına maksimum adsorblanan mg metal iyonu/Başlangıçta çözeltide bulunan metal iyonu derişimi) (mg Me/g kuru alg)/(mg Me/l çöz)
Y_{Xm}/S_o	: Maksimum mikroorganizma verimi (g mo./g substrat)
Z	: Karıştırılmalı kap içindeki sıvının yüksekliği (cm)
Δ	: En küçük kareler yöntemine göre hesaplanmış doğrusallıktan sapma miktarı
ϵ	: Boş hacim kesri
ϵ_g	: Gaz hacim kesri
ϵ_l	: Süspansiyondaki sıvının hacim kesri
ϵ_s	: Katı hacim kesri
η	: Dış etkinlik katsayısı
μ	: Mikroorganizmanın özgül büyüme hızı (sa^{-1})
μ_{max}	: Mikroorganizmanın maksimum özgül büyüme hızı (sa^{-1})
μ_l	: Sıvının viskozitesi (g/cm-sn)
$\rho_g, \rho_l, \rho_m, \rho_p$: Gaz (hava) yoğunluğu, sıvı yoğunluğu, süspansiyon yoğunluğu, tanecik (alg) yoğunluğu (g/cm^3)
δ	: Film kalınlığı (cm)
θ	: Adsorblayıcı yüzeyin metal iyonu ile kaplı kesri

<u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
F.	Fruktoz
G.	Glukoz
H.H.	Havalandırma hızı (vvm)
K.H.	Karıştırma hızı (rpm)
Me.	Metal iyonu
mo.	Mikroorganizma
rpm.	Karıştırıcının dakikadaki devir sayısı
S.	Sakkaroz
vvm.	Havalandırma hızı (ml/dk)
N_{Da}	Damköhler sayısı
$N_{Re,k}$	Karıştırıcıya bağlı Reynolds sayısı
$N_{Re,p}$	Karıştırmalı kap içindeki taneciğin Reynolds sayısı
N_{Po}	Güç sayısı
N_{Sh}	Sherwood sayısı
N_{Sc}	Schmidt sayısı

1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşme, nüfustaki hızlı artış ve kentleşme, yetersiz alt yapı ve sanayi kuruluşlarının pek çoğunda atık arıtım tesisinin bulunmamasına paralel olarak çevre kirliliği oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atık sular BOI (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtılmada etkin mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan arsenik, civa, krom, kadmiyum, nikel, kurşun, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonlarıdır.

Ağır metal kirliliği içeren atık suların kullanım amacına göre çeşitli su standartlarına uygunluk açısından kontrolünün yapılması ve metal iyonu içeriklerinin istenilen düzeye düşürülmesi gerekmektedir.

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisi ve karakteristiklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanır. Daha ileri arıtmalar için aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, ters ozmoz gibi farklı fizikokimyasal yöntemler kullanılır. Metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bu klasik yöntemler, gerek tesis, gerek ekipman ve malzeme açısından pratik ve ekonomik olmaktan uzak olup ayrıca metal kirliliği yönünden de arıtmanın çok verimli olduğu söylenemez. Bu duruma bir çözüm getirmesi amacıyla mikroorganizmaların metal iyonlarını adsorblama yeteneğinden faydalanarak atık su arıtımında kullanılmaları düşünül-

müştür.

Konu ile ilgili çalışmalar son yıllarda ortaya çıkmış ve bazı mikroorganizma türleri çeşitli metal iyonlarının adsorbsiyonunda kullanılmaya başlanmıştır. Ağır metal iyonlarını iyi adsorblama özelliği gösteren mikroorganizmaların bir türü de alglerdir. Deniz ve tatlı sularda yaşayan kırmızı, kahverengi ve yeşil algler ağır metal iyonlarının adsorbsiyonunda başarıyla kullanılmaktadır. Bu araştırmada yeşil alglerden Chlorella vulgaris'in optimal üreme koşulları saptandıktan sonra bol miktarda üretilerek kurutulmuş alge Cu^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+6} , ve Pb^{+2} iyonlarının adsorbsiyonu çalışmalarına geçilmiştir. Kesikli düzende karıştırmalı tepkime kaplarında her bir metal iyonu için başlangıç pH'ının, sıcaklığın, başlangıç metal iyonu derişiminin, alg derişiminin ve karıştırma hızının adsorbsiyon hızı ve algin metal alma etkinliğine etkisi araştırılmış ve en uygun değerler saptanmıştır. Ayrıca farklı başlangıç pH'larında ve farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorbsiyon modeline göre adsorbsiyon izotermi elde edilmiş ve Freundlich sabitleri bulunmuştur. Ayrıca başlangıç metal iyonu derişiminin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi her bir metal iyonu için akışkan yataklı tepkime kabında da incelenmiş, her iki tepkime kabı hız ve etkinlik açısından karşılaştırılmıştır. Adsorbsiyon için kesikli kaptaki bir matematiksel model geliştirilerek görünür ve gerçek adsorbsiyon hız sabitleri, kütle aktarım katsayısı ve dış etkinlik katsayıları hesaplanmıştır.

Kurutulmamış alg ile de metal adsorbsiyon çalışmaları yapılmış, kuru alg ile yapılan çalışmalarla verimlilik açısından karşılaştırılmıştır. Bunun için C. vulgaris'in üretildiği besin ortamına çeşitli derişimlerde metal iyonu da eklenmiş ve mikroorganizmanın büyüme kinetiği ile metal adsorbsiyon

kinetiği birleştirilmiştir.

Bulunan sonuçlardan yararlanılarak Türkiye'deki bazı sanayi kuruluşlarının ağır metal kirliliği içeren atık suları örnek alınarak, çeşitli karışımlar hazırlanmış ve bu metal iyonu karışımlarının C.vulgaris'e adsorbsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar tek metal iyonu ile yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

2. MİKROORGANİZMALAR

2.1. Genel

Canlılar alemi genel olarak üç grupta incelenebilir.

1. Protista

Bu gruptaki canlılar da iki sınıfa ayrılır.

- a. Bakteriler ve mavi-yeşil alglerden oluşan prokaryotlar sınıfı: Bunlar en ilkel, tek hücreli canlılardır.
- b. Mantarlar (şapkalı mantarlar, küfler ve mayalar), algler ve protozoalardan oluşan ökaryotlar sınıfı: Prokaryotlardan daha gelişmiş canlılar grubudur. Hücre yapılarında bazı farklılıklar oluşmuştur.

2. Bitkiler

3. Hayvanlar

İkinci ve üçüncü gruptakiler gelişmiş canlılardır. Birinci gruptakiler mikroorganizmalar ya da biomass olarak adlandırılır ve biyokimya mühendisliğinde oldukça önem taşırlar. Mikroorganizmalar ancak mikroskopla görülebilirler ve genellikle tek hücrelidirler. Doğada geniş ölçüde yayılmış olup, toprakta, suda, havada, çeşitli gıda maddelerinde, insan ve hayvanların cilt, deri ve barsaklarında, çürüten organik maddelerde, hemen her yerde bulunurlar.

Yapılarında virüsler hariç % 80 su içerirler. Bakteri, maya ve tek hücreli alglerin kuru ağırlıklarınının % 50'si proteindir. Mantarlar gibi daha karmaşık mikroorganizmaların hücre duvarını oluşturan inert polisakkarid bileşikler kuru ağırlığın büyük bir oranını oluştururlar. Yine virüsler hariç bütün mikroorganizmaların diğer bir önemli bileşeni de lipidlere'dir.

Mikroorganizmalar uygun koşullarda büyür ve çoğalırlar. Uygun olmayan koşullarda ise üreyemezler, ya ölürlere ya da bu koşullara dayanacak şekiller oluştururlar. Sıcaklık, basınç, ortam pH'ı, nemlilik, oksijen ve çeşitli kimyasalların mikroorganizmaların üreme ve çalışmaları üzerine çok ve çeşitli etkileri bulunmaktadır (Aiba, et al., 1973; Bailey and Ollis, 1977; Pekin, 1980).

2.2. Algler

2.2.1. alglerin özellikleri ve kullanım alanları

Dünyanın hemen her yerinde, kutuplardan sıcak su kaynaklarına (90°C'a) kadar geniş bir alan için de alglere rastlanır. Deniz, göl, akarsu, bataklık gibi sularda ve bazı türleri de kara koşullarında yaşayabilmektedir. Güneş ışığına olan ihtiyaçları alglerin suların derinliklerinde bulunmasını engeller.

Alglerin büyüklük ve şekilleri de farklıdır. Bir çok türü tek hücreli küresel, çomak veya sarmal şeklindedir. Bazı türleri ise çok hücreli koloniler oluşturur ki, bu kolonileri oluşturan hücreler, basit, tek hücreden veya belirli görevleri üzerine almış birbirinden farklı hücrelerden meydana gelmektedir. Bu koloniler oldukça karışık bir yapı gösterirler. Görünüş itibarıyla da yüksek bitkilere benzerler. Ototrof olanlar içerdikleri klorofil, havanın karbondioksiti ve ışık katalizörlüğünde fotosentez yaparak kendi besinlerini sağlarlar. Bazıları ise heterotroftur ve çevrelerindeki organik karbonlu ve azotlu maddelere ihtiyaçları vardır.

Alglerde genel olarak 3 tür üreme görülür:

- 1) Vejetatif üreme: Bu tip üremede vücut hücrelerindeki bölünmeler ve kopmalar ile ayrılan kısımlar yeniden büyür.

Bütün alg gruplarında görülür.

- ii) Eşeysiz üreme: Eşeysiz üreme hücreleri (spor) ile çoğalma görülür. Sporlar sporangiyum adını alan özelleşmiş hücreler de veya herhangi bir vücut hücresinde oluşurlar.
- iii) Eşeyli üreme: Gamet adı verilen üreme hücreleri ile üreme sağlanır.

Algler protein, karbonhidrat, lipid, vitamin, boya, tuz gibi birçok faydalı ürünün kaynağıdır ve bunların elde edilmesinde kullanılabilirler. Kahverengi alglerden ekstraksiyonla elde edilen aljinik asit ve aljinatlar koagülasyona uğraması, tadı ve kokusunun olmaması, yapıştırıcı ve plastik özellikleri nedeniyle kaynak elektrodlarının yapımında, boya, tekstil, kağıt, plastik, kauçuk, metalurji ve deri sanayiinde apre edici, emülsiyon sağlayıcı, geçirgenliği engelleyici ve parlaklık verici olarak geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Kırmızı alglerden elde edilen karragen, agar ve jelatinden jelleştirici, yoğunlaştırıcı, süspansiyon hale getirici özelliklerinden dolayı pasta, reçel, marmelat yapımında jöle oluşturucu, dondurmacılıkta kristal oluşumunu engelleyici olarak yararlanılır. Agar gıda sanayiinden başka mobilyacılık, deri ve film endüstrisinde de kullanım alanı bulmaktadır. Karragen ise sabun ve deterjan sanayiinin temel maddelerinden biridir. Bu üçünden dişçilik ve eczacılıkta da yararlanılmaktadır.

Alglerden ayrıca lamunarin, fuscoidin, galakton, xylan, mannan gibi birçok polisakkaridin üretimi de yapılmaktadır. Nişasta ve benzeri maddelerde büyük miktarlarda olmanakla beraber üretilmektedir.

Algler potasyum, iyot ve soda için de yüksek verimli kaynaklardır. İçerdikleri değişik pigmentlerden dolayı birçok boyanın üretiminde de kullanılmaktadır.

Diyatomeler yüksek oranda silika depolarlar, bunların fosilleşmiş silisli kabukları öğütülerek toz haline getirilir ve butoz dinamit yapımında, termik izolatörlerde ve metallerin parlattırılmasında kullanılır.

Dünyada nüfusun hızla arttığı, açlık sorununun büyüdüğü günümüzde alglerin bir kısmı doğrudan besin olarak kullanılmakta, bazı kültürleri de protein ve vitamin kaynağı olarak üretilmektedir. Algler ayrıca atık su arıtımında oksidasyon ve havalandırma için gerekli oksijen üretiminde ve deniz suyu ve tatlı sularda iz element kirliliğinin biyolojik indikatörü olarak da kullanılmaktadır.

Alglerin oldukça önem kazanan bir kullanım alanı da i) Deniz suyundan ve çeşitli metalleri içeren endüstriyel atık sulardan ağır metal ve nadir metallerin deriştirilmesi ve ekstraksiyonu (geri kazanılması), ii) Nükleer reaktörlerin ve nükleer yakıt elementlerinin çıkarıldığı madenlerin ve öğütme proseslerinin atık sularındaki radyoaktivitenin bulaşmasını önlemek ve radyoaktif elementlerin geri kazanımıdır.

Alglerin üretiminde pH, sıcaklık, suyun tuzluluğu, ışık yoğunluğu, mevsimsel değişiklikler, metal derişimi, besin (Şeker, fosfat, azot, vitamin, iz element gibi) istekleri, algin cinsi, yapısı, yaşı, büyüme hızı gibi parametreler önemlidir (Ralph, 1967; Volesky , et al.,1970; Dodge, 1973; Aksu ve Kutsal, 1986)

2.2.2. alglerin sınıflandırılmaları

Prokaryotlar sınıfına dahil olan mavi-yeşil algler (Cyanophyta), tek hücreli, çok basit yapıya sahip, klorofil içeren bitkilerdendir.

Ökaryotlar içinde yer alan algler ise;

Rhodophyta (Kırmızı algler)

Cryptophyta

Pyrrophyta

Bacillariophyta (Diyatomeler)

Phaeophyta (Kahverengi algler)

Chrysophyta

Xanthophyta

Euglenophyta

Charophyta

Chlorophyta (Yeşil algler)

olmak üzere 10 bölümdür.

Chlorophyta (yeşil algler) hareketli veya hareketsiz, tek hücreli veya koloni, dallanmış veya dallanmamış, iplikli, yassı, yapraklı, şerit, tüpsü, çok dallanmış çalı gibi görünüşlü şekillerde olabilen bir kısmı mikroskopik, bir kısmı makroskopik alglerdir. Yapılarında oldukça yüksek oranda protein içerirler (Ralph, 1967)

2.2.2.a. Chlorella vulgaris ve özellikleri

Yeşil alglerin "Chlorellaaceae" ailesinin "Chlorella" grubu içinde yer alan Chlorella vulgaris tek hücreli, yaklaşık 10 µm çapında, küresel, bölünme ile çoğalan bir alg türüdür. Ağaç kabuklarında, nemli duvarlarda ve topraklarda bu alg türüne rastlanır. % 50 gibi yüksek oranda protein ve % 25 karbonhidrat içeren mikroorganizmanın hücre zarının ana ya-

pım malzemesi de yüksek derişimde sabit anyonlar içeren pektin ve oldukça fazla miktarda fosfat grupları içeren selülozdan oluşan polisakkaridler ve bir kısım proteinlerdir. Nişasta ve yağ depolayan hücrelerde B1, B2, B6, B12 ve C vitaminleri gibi vitaminler de önemli miktarlarda bulunmaktadır.

Mikroorganizma karbondioksiti ve/veya çözeltideki bikorbonatları karbon kaynağı olarak kullanarak içerdii klorofil a ve b pigmentleri katalizörlüünde güneş enerjisini biyokimyasal olarak büyüme ve sentez için faydalı enerjiye dönüştürmektedir. Glukoz ve sakkaroz gibi organik kökenli karbon kaynaklarını da özellikle karanlıkta solunum, çoğalma ve enerji sağlamak için kullanmak zorunda kalmaktadır. Metabolizma ürünleri arasında başta laktik asit olmak üzere etil alkol ve karbondioksit de sayılabilir. Mikroorganizma yüksek sıcaklıklara dayanıklı değildir. 20-25°C en uygun üreme sıcaklığıdır. Ayrıca besin ortamına fosfatların, amonyak, nitrit veya nitrat gibi azot sağlayıcı bileşiklerin, B12 ve tiyamin gibi vitaminlerin, demir, magnezyum gibi elementlerin eser miktarda eklenmesi de gerekmektedir. (Ralph, 1967; Volesky, et al., 1970; Livansky, et al., 1973; Khum-mongkol, et al., 1982).

3. ATIK SULAR

3.1. Genel

Modern hayatın en önemli problemlerinden biri de çevre kirliliği ve kontrolüdür. Türkiye'de görülen hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kanalizasyon yetersizliği birçok sorunu da ortaya çıkarmakta ve çözüm bulunmasını veya önlemler alınmasını gerektirmektedir.

Devlet ve özel sektör sanayi kuruluşlarının pek çoğunda atık arıtım tesisi yoktur ve bunlar atıklarını havaya ve/veya yakınındaki bir akarsuya, denize, göle veya kanalizasyona atmaktadır. Daha yeni olarak bu atıkların bir ön arıttımdan geçirilerek atılması üzerinde çalışmalar başlamıştır ve devam etmektedir. Bugün için her sanayii dalının nasıl ve ne kadar bir kirlilik yükü verebileceği, nasıl bir önlemlerle bunun giderilebileceği hakkında türkçe bilgiler azdır.

3.2. Atık Suların Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması

Su kirlenmesinde en genel tanım su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklinde verilebilir. Çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları, kentsel artık ve kanalizasyon suları deniz, göl, akarsu gibi yüzeysel suları kirleten en önemli kaynaklardır. Atık sular fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kökenli kirlilik gösterebilir. Fiziksel kirliliği renk, bulanıklılık ve asıltı maddeler, sıcaklık, tat, koku ve köpük gibi etkenler yaratır.

Suları kirleten kimyasal kirleticiler durumlarına göre üç grupta toplanabilir:

i. Durumunu değiştirmeyenler: Zamanla bir değişikliğe uğramayan klorür ve bunun gibi inorganik bileşiklerdir. Bu

maddelerde kimyasal ve biyolojik parçalanma olmaz. Derişimleri alıcı suya döküldüğünde artar, yağmur suları ile azalır.

- ii. Değişebilenler: Başlıca biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerdir. Mikroorganizmalar tarafından bozularak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.
- iii. Kalıcılar: Bunlar, zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, deterjanlar ve tarım ilaçları gibi organik maddelerdir. Uzun yarı ömürlü birçok radyoaktif madde de nispeten kalıcıdır. Varsa bile parçalanma çok az olduğundan bu kirleticilerin derişimleri alıcı suya akan ilavelerle gittikçe artar ve bu maddeler gıda zincirine girer ve canlıların vücutlarında birikirler.

Su kaynakları organik atıkların etkisiyle üreyen alg, küfler ve bakterilerle de biyolojik olarak kirlenir (Clark, et al., 1971; Patterson, 1977; Pekin, 1983).

Kirlenmeyi önleme açısından su standartlarının yapılması önemli ve gereklidir. Yüzey suları ve yeraltı suları için su kalitesi ve standartları kullanım amaçlarına göre düzenlenir. İçmesuyu ve gıda sanayiinde kullanılan sular, su ürünleri yetişen sular, su sporları, tarımsal sulama ve hayvan sulaması için kullanılan sular, sanayiide kullanılan soğutma ve proses suları, içme suyunda ve gıda sanayiinde kullanılan yeraltı suları ve bunların haricinde diğer kullanma alanlarına elverişli yeraltı suları gibi Çizelge 3.1. de içme suyu, su ürünleri yetişen sular ve tarımsal ve hayvansal sulama için kullanılan suların Türk standartlarına göre genel özellikleri ve içerebilecekleri maksimum zararlı ve zehirli bileşenlerin derişimleri sunulmuştur (T.S.E., 1972; D.S.İ., 1978; D.S.İ. 1980; D.S.İ., 1984).

Çizelge 3.1. Değişik kullanım amaçlı sular için sınır değerleri

Su kalitesi	İçme suyu		Su ürünleri Yetiştirilen sular	Tarımsal	
	Max.değ.	İstenen değ.		Çiftçilik	Sulama
Bulanıklık		0	Çok az		
Sıcaklık	29	29	28-35(6 sa)		13-29
pH	6.0-8.5		6.0-9.0	6.0-8.5	4.5-9.0
Koliform sayısı/100 ml	2000	20			4000
Alkalinite (CaCO ₃), ppm	30-500	30-500	>20		
Sertlik, (CaCO ₃), ppm	300-500	60-120			
Toplam çözünmüş mad.	500	200		500-5000	5000
Çözünmüş oksijen, ppm	>3.0	Doygunluğa yakın	>4.0		
β radyoaktivitesi(μR/l)	1000	100	1000	1000	1000
Cl ⁻ , ppm	250	25	<250		
F ⁻ , ppm	1.5	1.0			
NO ₃ ⁻ , ppm	10.0	0	4.3 <	45.0	
SO ₄ ⁻ , ppm	250	50			
CN ⁻ , ppm	0.2	-		0.2	
Fenol, ppm	0.002	0			-
Cr ⁺⁶ , ppm	0.05	-	0.05 <	0.05	5.20
Cu ⁺² , ppm	1.0	-	0.02 <	1.0	0.2-5.0
Fe ^{+2,+3} , ppm	0.3	-	0.7 <	0.3	2.0
Mn ⁺² , ppm	0.05	-	1.0 <	0.05	2.0-20.0
As ⁺³ , ppm	0.05	-	0.05 <		1.0
Cd ⁺² , ppm	0.01	-			0.005
Pb ⁺² , ppm	0.05	-	0.1 <		5.0
Hg ⁺² , ppm	0.001	-			-
Cu ⁺² , ppm	1.5	1.0			
Zn ⁺² , ppm	15.0	5.0	0.03 <		1.0
Se ⁺² , ppm	0.01	-	0.05 <		
Pestisit, ppm	0.001-0.1	-	0.1 <		

Atık suların akarsu veya kanalizasyonlara akıtılmadan önce yine belirli limitlere göre arıtılması gerekmektedir. Türkiye'de bu limit değerler belli değildir. İngiltere için verilen değerler ise Çizelge 3.2.a ve b de gösterilmiştir. (D.S.İ., 1980).

Çizelge 3.2.a. İngiltere'de akarsulara akıtılan atık sular için sınır değerleri

Su kalitesi	Maksimum değer
pH	5 - 9
Sıcaklık	32,5 °C
Süspanse maddeler	30 ppm
BOD	20 ppm
Yağlı maddeler	4 ppm
CN	0,2 ppm
Tek tek veya toplam olarak fenol, formaldehit, H ₂ S, serbest klor	1 ppm
Toplam olarak veya tek tek zehirli maddeler (Krom, çinko, bakır, civa kurşun, kalay, nikel)	0,5 ppm
Toplam demir	40 ppm
İnsektisid maddeler	0 ppm
Deterjan	2 ppm
α ışın yayıcılar	1 µµc/l
β ışın yayıcılar	10 µµc/l

Çizelge 3.2.b. Kanalizasyona akıtılacak sular için sınır değerler

Su kalitesi	Maksimum değer
pH	6
Sıcaklık	60°C
Süspanse maddeler	400 ppm
BOD	300 ppm
Yağ, gözle görünür derecede	olmayacak
CN ⁻	10 ppm
Krom, çinko, bakır, kalay, kurşun, nikel gibi zehirli metallere çözülmüş halde tek tek	10
Toplam olarak	30
Birikime neden olan büyük parçalar	giderilecek

Su kirliliğinin önlenmesi için iyi bir arıtma sağlanması şarttır. Atık sulara uygulanması gereken işlemlerin seçiminde i) Atık suyun özellikleri (içerdiği katı parçacıkların büyüklüğü, zehirli maddelerin bulunup bulunmaması, pH, BOD değeri gibi) ii) İşlem sonunda elde edilen suyun kalitesi, iii) Arazi büyüklüğü ve fiyatı önem kazanmaktadır. Şimdiye kadar uygulanan klasik atık su arıtma yöntemleri sırasıyla 3 grupta incelenebilir.

i) Mekanik yöntemler: Bu yöntemler yumaklaştırma (flokulasyon), pıhtılaştırma (koagülasyon), durultma (sedimentasyon), yüzdürme (flotasyon) gibi mekanik işlemleri içerir.

ii) Biyolojik yöntemler: Kendi ağırlığı ile çökemeyen asılı ya da kolloidal taneciklerle, çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar ile giderilmesini kapsar. Mikroorganizmalar genellikle aerobik koşullarda bu maddeleri besin ve enerji kaynağı olarak kullanırlar. Biyolojik arıtma için atık su ortamında bu canlıların üreme ve çoğalmasını engelleyecek zehir etkisi yapan maddelerin olmaması veya çok az olması gerekmektedir. Ayrıca sıcaklık ve pH kontrolü ve gerekirse bazı besin maddelerince takviye de şarttır.

iii) Kimyasal yöntemler: Kendi kendine çökemeyen asılı taneciklerle, kolloidlerin ve inorganik iyonların çökelmeleri ve koagüle olmaları için uygulanan yöntemlerdir.

Suların daha ileri düzeyde arıtılmaları amacıyla kullanılan fizikokimyasal yöntemler ise aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değiştiriciler, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz ve elektrodializdir (Gurnham, 1965; Clark, et al., 1971; Weber, 1972; Zogorski, et al., 1976; Patterson; 1977, Pekin, 1983; Oğuz, 1986)

3.2.1. ağır metal kirliliği içeren atık sular ve arıtılması

Kimyasal yönden suların kirliliği organik veya inorganik olabilir. İnorganik kirlilik organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı yoktur, seyrelme ve çökme olmadığı sürece çok zehirli boyutlara ulaşabilir. Ağır metal kirliliği içeren atık sular BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etkin mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sularlardır. Kirliliği yapan arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonlarıdır. Metal kirliliğinin başka bir türü ise radyoaktif bulaşmadır. Nükleer silahların denenmesi, nükleer endüstri atıkları ve atmosferde oluşan radyoizotoplar bu tür kirliliğin kaynaklarıdır. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli miktarlar besin zincirine girmektedir. Ayrıca bu metaller ileride teknolojik olarak önem kazandıkça ilk üretim yerleri olan maden ocakları talebi karşılazada yetersiz kalacak, o zaman maden ve öğütme atık suları veya diğer endüstriyel atık sularla atılan metallerin ekonomik olarak geri kazanılması ikincil bir kaynak olarak düşünülecektir.

Metal kirliliği içeren atık su kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları ve işletmeleri bunlardan biridir. Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için maddeden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları yüksek derişimlerde Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} , düşük derişimlerde

de Al^{+3} , Mn^{+2} ve diğ er ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurş un, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır. Örneğ in çinko cevherinin çıkarıldığı bir işletmenin drenajında 1500 ppm'e yakın çinko, 800 ppm'e yakın demir iyonu gözlenmiştir.

Metal kirliliğ i yaratan ikinci grup, metal endüstrileridir. Demir-çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko endüstrileri çeş itli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanır ve atık sularında bu iyonları içerirler.

Metal kirliliğ i oluşturan sonuncu grup en çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip, çok ve çeş itli sanayii kuruluşlarının atık sularıdır. Metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eş yaları, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrileri atık suları bu grubun içinde yer alır (Gurnham, 1965; Clark, et al., 1971; D.S.I., 1980).

Atık sularını Kızılırmak'a veren MKE Kırıkkale Sanayi Kuruluşlarından biri olan Piring Fabrikası atık suyu en fazla metal kirliliğ ine sahip olup toplam fabrika atık sularının % 26 sını oluşturmakta ve iç erdiği Cu^{+2} ve Zn^{+2} deriş imlerinin fazlalığı biyolojik arıtmayı engellemektedir. (Çizelge 3.3.a.) Mühimmat fabrikası atık suyu da istenmeyen deriş imde Cr^{+6} iyonu iç ermektedir (Sürücü, vd., 1978).

Çizelge 3.3.a. MKE Kırıkkale Piring Fabrikası atık suyu karakteristikleri

Bileş en	Deriş im (mg/l)
Cu^{+2}	18.3
Zn^{+2}	5.4

Çizelge 3.3.b. MKE Kırıkkale Mühimmat Fabrikası atık suyu karakteristikleri

Bileşen	Derişim (mg/l)
Cr ⁺⁶	1.2 - 8.5

Metâl kaplama atık su kalitesini gösteren bir örnek de THY Yeşilköy metal kaplama tesisinde yapılan bir çalışmadan verilmiştir. Atık hacmi yaklaşık 10 m³/sa'dir (Çizelge 3.4.) (D.S.İ., 1980).

Çizelge 3.4. THY Yeşilköy Metal Kaplama Tesisi atık suyu

Bileşen	Derişim (mg/l)
Cd ⁺²	6.0
Cr ⁺⁶	17.0
Ag ⁺	2.0
Ni ⁺³	12.5
Al ⁺³	12.0
CN ⁻	10.0
Fencl	16.0
pH: 6.5-10	

Çizelge 3.5. de de 7 kuruluşta elde edilen metal kaplama atık su analizleri verilmiştir. Atık su hacmi bazı kuruluşlarda biten parça başına harcanan su olarak verilir. Birçok kuruluşta da atık hacmi olarak verilir, ortalama 1900 m³/günden azdır (D.S.İ., 1980).

Çizelge 3.5. Yedi kuruluştaki elde edilen metal kaplama atık suları analizleri

Kuruluş	pH	Cu ⁺² (ppm)	Fe ⁺² (ppm)	Ni ⁺³ (ppm)	Zn ⁺² (ppm)	Cr ⁺⁶ (ppm)	CN ⁻ (ppm)
A	3.2	16	11	0	0	0	6.0
A	10.4	19	3	0	0	0	14.0
B	4.1	58	1.2	0	0	204	0.2
C	2.8	11	-	0.2	-	3	1.2
D	2.0	300	10	0	82	0	0.7
E	2.4	35	8	19	-	555	1.2
E	10.7	14	4	-	-	32	2.0
F	10.5	6	2	-	39	-	10.0
G	11.3	18	18	-	-	36	15.0
G	11.9	23	21	32	-	95	13.0

Bir F kuruluşundaki krom kaplama atık suyu analizleri ise şöyledir.

Çizelge 3.6. Krom kaplama atık su karakteristikleri

Bileşen	Derişimi (mg/l)
Cr ⁺⁶	200.0
Cu ⁺²	30.0
Ni ⁺³	0.7
Fe ⁺²	0.4
SO ₄ ⁼	275.0
CN ⁻	0.8
Mineral asit	208.0

Çizelgelerden de görüldüğü gibi ağır metal kirliliği içeren atık suların kullanım amacına göre çeşitli su standartlarına uygunluk açısından kontrolünün yapılması ve metal iyonu içe-

riklerinin istenilen düzeye düşürülmesi gerekmektedir.

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisi ve karakteristiklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanır.

Çöktürme yöntemleri iki grupta incelenebilir:

i. doğrudan çöktürme

Krom(VI), bakır(II), çinko(II), nikel(II) , kadmiyum(II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır. Amonyak ve siyanür gibi maddelerle kompleksleşmiş durumda bulunan metal iyonlarını çöktürmek için de sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılır. Bu kezde yan ürün olan kirletici hidrojen sülfürün temizlenmesi gerekir.

Doğrudan çöktürmeye krom (VI) iyonunun baryum klorürle baryum kromat şeklinde çöktürülmesi örnek verilebilir.

ii. indirgeme veya yükseltgeme ile çöktürme

Krom(VI), demir(II) gibi metal iyonları çeşitli yükseltgen veya indirgenlerle muamele edilerek indirgenen veya yükseltgenen metal iyonu çöktürmeye uğratılır. Örneğin krom(VI) iyonu ortam pH'i 2 civarına düşürüldükten sonra demir sülfat, kükürt dioksit veya sodyum bisülfid ile krom(III) iyonuna indirgenir. İndirgeme bittikten sonra kireç sütü ile nötralizasyon yapılır ve krom(III), krom-3-hidroksit şeklinde çökeltilir. Çöktürmede karıştırma, flokülasyon, koyulaştırma ve süzme işlemleri yapılır.

Daha ileri arıtmalar için aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değiştiriciler, elektrolitik arıtma, buharlaştırarak geri kazanma, ters ozmoz gibi fizikokimyasal yöntemler kullanılır. Metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bu klasik yöntemler, gerek tesis, gerek ekipman, gerek malzeme açısından pratik ve ekonomik olmaktan uzak olup, ayrıca metal kirliliği yönünden arıtmanın çok verimli olduğu söylenemez. Bu duruma bir çözüm getirmesi amacıyla mikroorganizmaların metal iyonlarını adsorblama yeteneğinden faydalanarak atık su arıtımında kullanılmaları düşünölmüştür (Gurnham, 1965; Eckenfelder, 1966; Rizzo and Shepherd, 1977; D.S.İ., 1980; Ndiokwere, 1984; Farkas 1985; Terashima, et al., 1986).

3.2.1.a. bakır (II) kirliliği içeren atık sular

Bakır madenleri, bakır ve pirinę kaplama sanayii, bakır-amonyum reyon fabrikaları, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atık suları bakır(II) kirliliği içeren ana kaynaklardır. Metal temizleme ve kaplama banyo ve çalkalama atık suları 120 ppm'e kadar bakır(II) kirliliği içerir. Bakır işleme endüstrisi atık sularındaki bakır(II) kirliliği 400 ppm'e kadar çıkmaktadır.

Standartlara göre içme sularındaki maksimum Cu^{+2} derişimi 1.0-1.5 ppm'i, sulama sularında ise 0.2-5.0 ppm'i aşmamak zorundadır. Bakırın küçük miktarları sağlığa zararlı değildir, ancak içme suyunda istenmeyen tad yapar. Vücutta biriken aşırı bakır ise karaciğerde tahribe neden olur.

Bakır kirli suda bakır(II) iyonları, hidroliz ürünleri, $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ ve/veya organik kompleksleri şeklinde bulunur. Bakır(II) iyon kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yöntemler indirgeyerek çöktürme, ya da iyon değişirme, buhar-

laştırarak geri kazanma, elektroliz gibi yöntemlerdir. Çöktürme asidik atık suya kireç ya da metal sülfür eklenerek yapılır. Bakır oksit minimum çözünürlüğe pH 9.0-10.3 arasında sahiptir. Buharlaştırarak geri kazanma pahalı bir prosesdir ve atıkta bakırdan başka istenmeyen maddeler buharlaşma sonunda derişimi artmış olarak bulunur. Elektrokimyasal yöntemle bakırın geri kazanılmasında ise atıktaki bakır derişiminin 1-2 g/l den az olmaması gerekmektedir ve oldukça yüksek güç harcaması yapılmaktadır. (Zajic, 1971; Patterson, 1977; Norberg and Persson, 1984; Aksu ve Kutsal, 1986).

3.2.1.b. çinko(II) içeren atık sular

Çinko madenleri ve metal işletmeleri, çinko ve piring kaplama sanayii, galvanizleme endüstrisi, asidik maden drenajları, viskoz rayon fabrikaları atık sularında istenmeyen ölçüde çinko(II) kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme atık sularında 10-100 mg/l, metal işleme atık sularında 8-400 mg/l, rayon atık sularında 20-120 ppm arasında çinko kirliliğine rastlanır.

Çinko iyonunun sağlığa çok zararlı bir etkisi belirlenmiş değildir. Ancak fazlalığı suda süt gibi bulanıklılığa neden olur ve suya metal tadı verir.

Atık sulardaki çinko iyonlarının uzaklaştırılması için kireç veya sodyum hidroksitle pH 10.0 da çinko hidroksit şeklinde çöktürme, iyon değıştirme ve buharlaştırma ile geri kazanma yöntemleri uygulanmaktadır. (Zajic, 1971; Coleman, et al., 1971; Patterson, 1977).

3.2.1.c. demir(II) kirliliğı içeren atık sular

Demir kirliliğı içeren başlıca kaynaklar madencilik, cevher

öğütme, kimyasal endüstriler (organik, inorganik ve petrokimya sanayii) gübre, boya, metal işleme, otomotiv sanayileri, silah fabrikaları, demir-çelik endüstrileri atık sularındır. Asidik maden drenajları 800 ppm'e kadar, demir-çelik endüstrisinde oksit gidermede kullanılan banyo atık sularında 50-95000 ppm arasında, metal işleme endüstrisinde 60 ppm'e kadar demir(II) kirliliğine rastlanmaktadır.

Çeşitli amaçlar için kullanılan sularda demir(II) derişiminin 0.3-2 ppm'i geçmemesi istenir. Bu hem borularda korozyonu önlemek hemde suyun pas tadında olmamasını sağlamak açısından önemlidir.

Atık suda demir +2 (ferrous) veya +3 (ferric) değerlikli şeklinde bulunur, bu şekil ortamdaki pH değişimine ve ayrıca çözülmüş oksijen derişimine bağlıdır. Genellikle asidik atık suda bulunan Fe^{+2} pH'nın arttırılması ve oksijenin etkisi ile Fe^{+3} ya yükseltgenir ve hidroliz olarak demir-3-hidroksit şeklinde çöker. Demir(II) iyonlarının giderilmesindeki en önemli yöntem pH, i 7.0 civarına getirip kimyasal çöktürme yapmaktır. Nötürleştirme için genellikle kireç kullanılır. Bu seferde atık $CaSO_4$ sorun yaratır (Zajic, 1971; Patterson, 1977).

3.2.1.d. krom(VI) kirliliği içeren atık sular

Krom(VI) iyonu kirliliği krom madenleri, krom endüstrisi ve krom bileşikleri kullanan fabrika atık sularıyla oluşmaktadır. Kimya ve eczacılık, krom kaplama, boya ve vernik, film ve fotoğraf, galvanometri ve elektrik, deri ve tekstil endüstrileri atık sularında bol miktarda krom(VI) kirliliğine rastlanmaktadır. Krom(VI) kirliliğinin en yüksek olduğu metal kaplama işlemlerindeki kromik asit ve çalkalama banyo-

larında krom(VI) derişimi 10000-75000 ppm arasında değişmektedir. Kaplama atık suları 600-1300 ppm, elektrokaplama suları 40-140 ppm, deri atık suları 40 ppm, anod banyoları 50-175 ppm krom(VI) içermektedir. Türkiye'de tekstil, kimya, cam, elektrik-elektronik sanayiilerinde ve krom kaplama tesislerinde krom bileşikleri kullanılır. Bu tesislerde kullanılan kromlu bileşik miktarları ve atık su karakteristikleri hakkında pek bilgi bulunmamaktadır.

Krom(VI) kalıcı, birikim yapan kirleticilerdendir. Balık ve sulardaki canlılar için çok küçük derişimlerde bile zehir etkisi gösterir. İnsan vücudunda özellikle akciğer dokularında birikir ve akciğer de kanser oluşumuna neden olur.

Krom(VI), kromat ($\text{CrO}_4^{=}$) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) şeklinde atık suda bulunur. Atık sudan Cr^{+6} iyonlarının giderilmesinde çöktürme, Cr^{+3} 'e indirgeyerek çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve buharlaştırarak geri kazanma gibi metodlar kullanılmaktadır (Gurnham, 1965; Eckenfelder, 1966; Zajic, 1971; Patterson, 1977; D.S.İ., 1980).

3.2.1.e. Kurşun(II) kirliliği içeren atık sular

Kurşun doğada çok az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir metaldir, ancak yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetra etil eklenecek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan iç yanma motorlarından çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden, metal büyük oranda oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün önemli miktarlarda yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen

derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5-66 mg/l, asidik maden drenajlarında 0.02-2,5 mg/l, tetra etil kurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg/l organik, 66-85 mg/l inorganik kurşun kirliliğine rastlanır.

Kurşun hava, su, toprak yoluyla solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemleri etkiler, özellikle havaya karışan kurşunun kandaki düzeyi arttırdığı bilinmektedir.

Sulardaki kurşun atıklarının pek çoğu Pb^{+2} , $PbOH^+$ gibi iyonik şekildedir. Bununla birlikte atık suda tetraetil kurşun gibi organik kurşun bileşiklerine de rastlanır. Kurşun(II) iyonlarının giderilmesinde çöktürme, koagülasyon ve iyon değişimi gibi yöntemler kullanılır. Çöktürmede çöktürücü olarak kireç, soda, sodyum hidroksit, dolomit ($CaCO_3-MgCO_3$) ve fosfatlar kullanılır. En uygun pH 9.2-9.5 aralığıdır. İyon değiştirme yöntemi hem organik hem inorganik kurşun için uygulanabilir (Zajic 1971; Scholz-Baldes and Lewin, 1976; Patterson, 1977; Friis and Myers-Keith, 1986).

3.2.2. Ağır metal kirliliği içeren atık suların arıtılmasında mikroorganizmaların kullanılması

Canlı hücrelerin çevrelerinden metal iyonlarını alarak hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özelliktir. Mikroorganizmaların ise ağır metal iyonlarına karşı özel bir ilgisinin olduğu ve seçimli olarak biriktirdiği gözlenmiştir.

Konu ile ilgili çalışmalar oldukça yeni olup, 1960'lardan sonra üzerinde durulmaya başlanmıştır. Polikarkov (1966)'un denizde yaşayan mikroorganizmaların radyoaktif elementleri sudan direkt adsorbladığını ve bu özelliğin sadece canlı değil, ölü hücreler için de geçerli olduğunu göstermesinden sonra Tezuka 1968'de çözeltildeki aktif çamur bakterisi üze-

rindeki negatif yüklü hücre yüzeyleri ile metal iyonları arasında iyonik bağ köprülerinin oluşarak metal adsorbsiyonunun gerçekleştiğini ileri sürmüştür. Chiu lağım sularından bir mantar kültürünü izole ederek bunu gözeltiden uranyum giderilmesinde kullanmıştır. Beveridge 1977'de Bacillus subtilis bakterisinin saf hücre duvarını hazırlayarak yüksek atom numaralı metal iyonlarının adsorbsiyonu üzerinde çalışmış ve bir fiziksel-kimyasal adsorbsiyon hipotezi hazırlamıştır.

Ağır metal iyonlarının mikroorganizmaya adsorblanmasında adsorbsiyon hızı ve kapasitesi, ortam pH'si, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyonların derişimleri gibi parametrelere bağlıdır. Shumate ve arkadaşları 1978'de bir maya türü olan Saccaromyces cerevisia'yı uranyum iyonlarının biyosorbsiyonunda kullanarak bu değişkenlerin etkilerinin önemli olduğunu göstermişlerdir. Tsezos ve Volesky, 1981'de çeşitli türdeki mikroorganizmaları uranyum ve toryum adsorbsiyonunda kullanmış, değişik sıcaklık ve pH değerlerinde adsorbsiyon izotermlerini oluşturmuş, sonuçları aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerle bulunanlarla karşılaştırarak en yüksek adsorbsiyon kapasitesine mikroorganizmaların sahip olduğunu göstermişlerdir. Norberg ve Persson, 1983'de Zoogloea ramigera bakterisini Cu^{+2} , Cd^{+2} ve UO_2^{+2} iyonlarının biyosorbsiyonu için kullanıp, biyosorbsiyonun pH a bağlı ve seçici olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda adsorbsiyonun tersinir bir olay olduğu ve artan asitlikle adsorblanan metal iyonunun ortama geri verildiğini (desorbsiyon) ve bu özelliğten yararlanarak değerli metal iyonlarının çevreden adsorblandıktan sonra tekrar geri kazanılabileceği sonucunu çıkartmışlardır.

Ağır metal iyonlarını iyi adsorblama özelliği gösteren mikroorganizmaların bir türü de alglerdir.

4. ADSORBSİYON

4.1. Genel

Adsorbsiyon atom veya moleküllerin katı yüzey ile aralarındaki fiziksel veya kimyasal kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan yüze tutunma olayıdır. Adsorbsiyon önce gazlar için 1773'te Scheele tarafından, çözeltiler için de 1785 yılında Lowitz tarafından gözlenmiştir. Bu gün ise bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde adsorbsiyonun önemli bir olay olduğu bilinmektedir.

Endüstride kullanılan önemli sorbentler arasında, oldukça gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahip, sanayide çeşitli uygulama alanları olan aktif karbon, petrol ürünlerinin renk giderilmesinde ve gazların kurutulmasında kullanılan aktif çamurlar ve boksit (doğal alümina), gaz ve sıvı ayırmalarında kullanılan alümina (sert alüminyum oksit), hava ve diğer gazların dehidratasyonunda kullanılan sodyum silikat çözeltilisine asit ilavesiyle çöktürülerek sert ve gözenekli bir yapıda elde edilen silikajel sayılabilir.

4.2. Adsorbsiyon Mekanizması ve Türleri

Katı bir cisim içerisinde atom veya moleküller, aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlardan nispeten zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı cismin iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş yani çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiş bir vaziyettedir. Oysa yüzeyde bulunanların çekim kuvvetleri dengelenmiş durumda değildir. Bu doymamış kuvvetler sıvılarda olduğu gibi katılarda

da yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gazı içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorbsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine nazaran tercihli olarak tutulur ve adsorbsiyon olur, böylece katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer. Çözeltilerden adsorbsiyon üç şekildedir.

- a. Çözünen ile sorbent arasında elektriki etkileşme sonucu adsorbsiyon (yer değiştirme adsorbsiyonu): Bu adsorbsiyon yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterde adsorblananların çekilmesi sonucu oluşur. Bu tür adsorbsiyonda sorbent ve adsorblananın iyonik güçleri önemlidir. Eşit yüklü iyonlar için moleküler büyüklük adsorbsiyonun tercih derecesini belirler, daha küçük iyon tercih edilir.
- b. Van der Waals adsorbsiyon (fiziksel veya ideal adsorbsiyon): Bu tür adsorbsiyonda fiziksel karakterde zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir. Bu tür adsorbsiyonda bağlar zayıf olduğundan oluşan işlem tersinirdir. Adsorbsiyonun çok yaygın olan bu türünde ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz büyük bir enerji oluşur.
- c. Kimyasal adsorbsiyon ise adsorblanan madde ve adsorblayıcı yüzeyindeki fonksiyonel grupların etkileşmesi sonucu oluşur. Bu türde tahmin edilebildiği gibi tek tabakalı bir adsorbsiyon oluşur. Tersinmezdir, genellikle yüzeyde bir yüzey bileşiğinin bulunduğu kabul edilmektedir ve adsorbsiyon sırasında ortaya çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

Adsorbsiyon olaylarının çoğu adsorbsiyonun bu üç şeklinin bileşimidir. Yani adsorbsiyonunun değişik tiplerini etkileyen farklı kuvvetler ara yüzeyde özel bir çözünenin birikimine neden olmak için birlikte etkirler. (Hayward and Trapnell, 1964; Ross and Olivier, 1964; Weber, 1972; Hassler, 1974).

4.3. Adsorbsiyon Dengesi

Adsorbsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünenin derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorbsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorbsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentün birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorbsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorbsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden başlıca üç model vardır.

i. Langmuir Modeli: Maksimum adsorbsiyonun sorbent yüzeyinde tutulan moleküllerin doygun bir tek tabakasına karşın olduğu ve sabit yüzey enerjisinin varlığını kabul eden bu model şu denklemlerle ifade edilir.

$$q_{den} = \frac{Q^{\circ} K C_{den}}{1 + K C_{den}} \quad (4.1)$$

$$q_{den} = \frac{C_o - C_{den}}{m}$$

q_{den} : Denge de birim sorbent ağırlığı başına adsorblanan çözünen miktarı (mg/g adsorban)

- C_0 : Başlangıç çözünen derişimi (mg/l)
 C_{den} : Dengede çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/l)
 m : Sorbentin çözeltideki derişimi (g/l)
 K : Enerji (Adsorbsiyon net entalpisi) ile ilgili bir sabit (Adsorbsiyon sabiti)
 Q^0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için sorbentin birim ağırlığında adsorblanan çözünen miktarı (mg/g)

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{KQ^0} + \frac{C_{den}}{Q^0} \quad (4.3)$$

$$\text{ve } \frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{KQ^0} \frac{1}{C_{den}} \quad (4.4)$$

Çok küçük adsorbsiyon miktarı için, yani $KC_{den} \ll 1$ ise özgül adsorbsiyon çözeltideki adsorblananın son derişimi ile orantılıdır. ve doğrusal bir adsorbsiyon bağıntısı elde edilir. Bu durumda

$$q_{den} = Q^0 K C_{den} \quad (4.5)$$

Adsorbsiyonun fazla olduğu durumlarda $KC \gg 1$ ise

$$q_{den} = Q^0 \quad (4.6)$$

- ii. Freundlich Modeli: Bu model Langmuir denkleminde enerji ile ilgili terimin (K), yüzey örtüsü (q) nun bir fonksiyonu olarak değiştirdiği (adsorbsiyon ısısındaki değişmelere bağlı olarak heterojen yüzey enerjileri için) özel bir durumu ifade eder.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n} \quad (4.7)$$

K_F , n : sabitler (Kabaca K_F adsorbsiyon kapasitesinin, n adsorbsiyon şiddetinin göstergesidir.)

Denklemin doğrusal şekli

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (4.8)$$

Freundlich eşitliği genel olarak Langmuir eşitliğine, deneysel veriler ortalama derişim aralıklarında ise çok iyi uyar. Çok yüksek derişimlerde ise her iki izoterm in uyumsuzlukları artar. Çünkü yüzey tamamen örtüldüğünden n belli bir limite ulaşır.

iii. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Modeli: Bu model çok tabaka adsorbsiyonunu gösteren izotermi belirtir. Genellikle iki adsorbsiyon tabakası olduğunu ve her iki tabakanın eşit adsorbsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eder (Smith, 1970; Weber, 1972; Treybal, 1980; Tarhan, 1983).

$$q_{den} = \frac{B C_{den} Q^0}{(C_s - C_{den}) + (B + 1)(C_{den}/C_s)} \quad (4.9)$$

C_s : Çözünenin doygunluk derişimi (mg/l)

B : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit

Çözeltiliden adsorbsiyon işleminde esas olarak 3 ardışık hız basamağı vardır:

i. Adsorblanacak çözünenin sorbent dış yüzeyine bir yüzey sıvı filmi boyunca taşınımı (film difüzyonu),

- ii. Sorbent gözenekleri içinde difüzyon (gözenek veya por difüzyonu) .
- iii. Adsorblayıcı kapiler boşluklar ve gözenekleri sınırlayan iç yüzeylerde adsorbsiyon .

Film difüzyonu genellikle hız kısıtlayıcı basamaktır. Bu kısıtlama akış hızının yerel olarak hızlandırılması ve değişik çözeltilerden adsorbsiyonla azaltılabilir. Gözenek difüzyonu sorbentin cinsine ve gözenek yapısına bağlı olup adsorblanacak maddenin moleküler yapısı ve molekül boyutu ile orantılıdır. Adsorbsiyon genellikle çok hızlıdır.

4.4. Adsorbsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorbsiyonu etkileyen faktörler şöyle sıralanabilir:

- Sorbentin özellikleri: Sorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belli bir gözenek dağılımına sahip olması istenir. Tüm bu özellikler adsorbsiyon hız ve kapasitesini önemli ölçüde etkiler.
- Adsorblanan madde ve çözücünün özellikleri: Genellikle hidrofobik yapıdaki sorbentlerde çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorbsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorbsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihi olarak adsorblanırlar.
- pH : Genelde yapısı basit bileşikler nötral durumda en az adsorbe olur. Hidronyum ya da hidroksil iyonları çok kuvvetli adsorbe olduklarından diğer iyonların adsorbsiyonu çözelti pH'ı ile etkilenir.

- Sıcaklık: Adsorbsiyon ısı veren bir tepkime biçiminde olur. Bu nedenle azalan sıcaklıkla adsorbsiyon artar. Bazı durumlarda ise artan sıcaklıkla adsorbsiyon hızının arttığı gözlenmiştir.
- Polarite: Adsorbsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan evreyi tercih edeceğidir. Yani polar bir çözünen, polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözücüden çok iyi adsorbe edilecektir.
- Yabancı çözünenlerin etkisi: Genellikle bir bileşenin adsorbsiyonu ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlar da gözlenmiştir (Weber, 1972; Treybal, 1980).

4.5. Metal İyonlarının Mikroorganizmalara Adsorbsiyonu

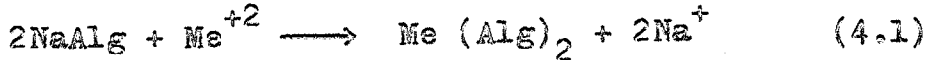
Suda yaşayan pekçok mikroorganizma civa, bakır, kurşun, çinko, krom, uranyum, toryum gibi çözünmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri çevrelerinden bünyelerine alabilirler. Ağır metaller bitkilerin hücre duvarlarından veya hayvanların hücre zarlarından biyolojik sistemlere girerler ve enzimlerle birlikte pek çok hayati faaliyeti düzenlerler. Bitki hücrelerinin metal iyonlarını seçme ve biriktirme yetenekleri vardır. Bu iyonların büyük bir kısmı hücre içinde vakollerde depolanır. Metallerin yapıya girmesindeki ilk işlem hücre duvarı veya zarı arasındaki etkileşmedir. Mikroorganizmaların da zarlarının dış yüzeyleri metal iyonlarının tepkimeye girebileceği protein ve değişik karbonhidratlardan oluşmuştur.

Metal adsorbsiyon kinetiği iki basamakta incelenebilir. Birinci basamak hücre yüzeyinde fiziksel adsorbsiyon veya iyon

değişimidir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma metal ile temasa geldikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Mikroorganizmanın sudan hücre yüzeyine metal adsorblaması çeşitli şekillerde olabilir:

i. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks yaparak adsorblanabilir, ya da pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirebilir. Hücre duvarındaki doğal polisakkaridler hem sülfat hem amino hem de karboksil gruplarını içerir.

Algal polisakkaridlerin çoğu, örneğin kahverengi ve kırmızı deniz alglerinin yapısal bileşeni doğal olarak Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları polisakkaridlerin karşıt iyonlarıyla yer değiştirir. Örnek olarak alg yapısındaki sodyum alginatın metal iyonuyla yer değiştirmesi verilebilir:



ii. Hücre duvarlarındaki proteinler metali bağlamak için aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni ve hidroksil, amino, fosfor gibi diğer grupları metal iyonları ile yer değiştirmede uygundur.

iii. Bazı mikroorganizmalar hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyebilirler. Bu polimerler çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilir.

iv. Bazı mikroorganizmaların yüzeylerinde yüksek molekül

ağırlıklı polifosfatlara kimyasal olarak benzeyen gruplar vardır, bunlar metali kompleksi şeklinde kendilerine bağlarlar.

Metal iyonları sadece protonlarla değil, bağlı moleküllerle de yer değiştirebilir. Metal adsorbsiyonunda ikinci basamak metabolik aktiviteye bağlıdır ve daha yavaştır. Bu basamakta metal alınıp tarzi kompleks oluşturma ve/veya mikroçökelleme ile olabilir.

Ölü organizma ile bu tür bir adsorbsiyon yapıldığında bu çeşit adsorbsiyon biyosorbsiyon olarak adlandırılır. (Mineyev, 1972; 1976, Dodge, 1973; Beveridge 1976; Shumate et al., 1978; 1980; Tsezos and Volesky, 1981; Crist, et al., 1981; Lawson, et al., 1984; Aiking, et al., 1982; 1984; 1985; Kuyucak and Volesky, 1987).

5. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

5.1. Genel

Deneyler kesikli çalışan fermentörlerde üretilen C. vulgaris' in yıkanıp, kurutulup, kurutulup biyosorbsiyon işlemlerinde kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden öncelikle mikroorganizmanın üremesi göz önüne alınarak kesikli sistemde üreme kinetiği üzerinde durulmuştur. Besin ortamına CO_2 ve/veya O_2 yollanılmadığı için substrat olarak seçilen başlangıç glukoz derişiminin kısıtlayıcı etken olduğu düşünülerek Monod modeli kabul edilmiştir.

Kurutulup, su ile muamele edilerek belli derişimde hazırlanmış alg hücreleri ile kesikli sistemde adsorbsiyon çalışmalarında sistemin matematiksel tanımlanması için aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır.

- i. Su içinde şişen kuru alg hücreleri kurutulmadan önceki küresel şeklini korumaktadır.
- ii. Algal hücrelerin sadece dış yüzeylerinde adsorbsiyon olmuştur.
- iii. Hücre yüzeyleriyle sıvı arasında durgun bir film tabakası oluşmuştur. Metal iyonları bu filmi geçerek yüzey üzerinde adsorblanırlar.
- iv. Algal hücreler su içinde çözünmezler.
- v. Adsorbsiyon çözeltisi içindeki adsorblanacak çözünen derişimi çok azdır, çözelti seyreltik kabul edilebilir. Ayrıca sorbent miktarı da adsorbsiyon çözeltisi miktarı yanında çok az olduğundan sistemdeki bütün hacim derişimleri ihmal edilmiştir.

vi. Diğer bileşenlerin sorbente adsorbsiyonunun olmadığı varsayılmıştır.

vii. Çalışma izotermal koşullarda gerçekleştirilmiştir.

5.2. Kesikli Düzendeki Mikroorganizmanın Büyüme Kinetiği

Substrat derişiminin kısıtlayıcı etken olduğu kesikli düzende mikroorganizmanın özgül büyüme hızı Monod eşitliği ile verilir.

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \quad (5.1)$$

μ_{\max} : Maksimum özgül büyüme hızı (sa^{-1})

K_s : Doygunluk sabiti (g/l)

S : Substrat derişimi (g/l)

Mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi üssel üreme bölgesinde aşağıdaki bağintıyla verilir.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (5.2)$$

Hücre verimi ise

$$Y_{X/S} = - \frac{\Delta X}{\Delta S} \quad (5.3)$$

Mikroorganizma derişiminin başlangıç değerinin iki katına çıkması için geçen süre

$$t_{ik} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (5.4)$$

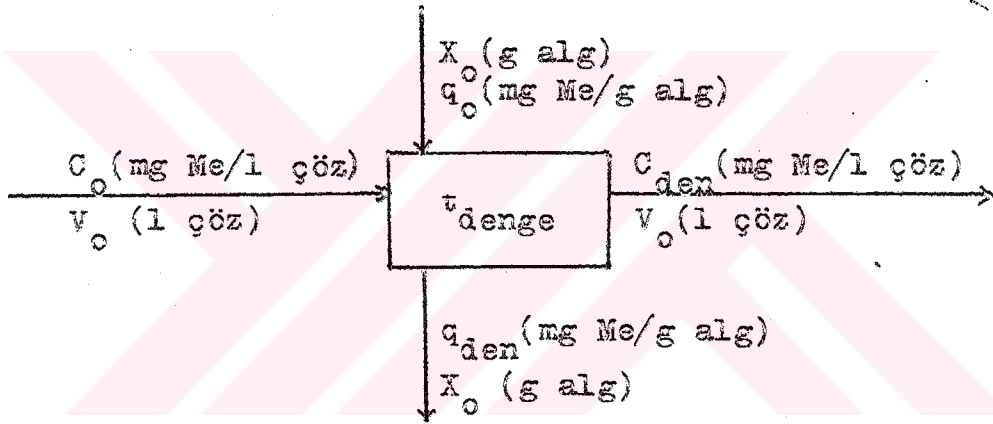
bağintısıyla hesaplanır (Aiba, et al., 1973; Atkinson, 1974;

Bailey and Ollis, 1977).

5.3. Kesikli Düzende Mikroorganizmanın Büyümediği Durumda Metal Adsorpsiyonu

5.3.1. çözeltilerden uzaklaştırılmak istenen metal iyonu derişiminin "çözelti hacmi/alg miktarı- V_o/X_o " oranına bağıllığı

Kesikli düzende karıştırmalı tepkime kabındaki adsorpsiyon tek kademeli bir denge işlemi olarak düşünülebilir. Adsorblanacak bileşen için kütle denkleği şöyledir.



$$V_o C_o + X_o q_o = V_o C_{den} + X_o q_{den} \quad (5.5)$$

$$V_o (C_o - C_{den}) = X_o (q_{den} - q_o) \quad (5.6)$$

$$-\frac{V_o}{X_o} (C_{den} - C_o) = (q_{den} - q_o) \quad (5.7)$$

(q_o ; sisteme giren hücreler üzerinde adsorblanmış metal iyonu olmadığı için sıfırdır)

(C_o, q_o) ve (C_{den}, q_{den}) noktalarından geçen ve eğimi

($-V_o/X_o$) olan doğru kademelin işletme doğrusudur.

q_{den} ve C_{den} denge değerleri olup, bu ikisi arasındaki bağını Freundlich eşitliğine göre

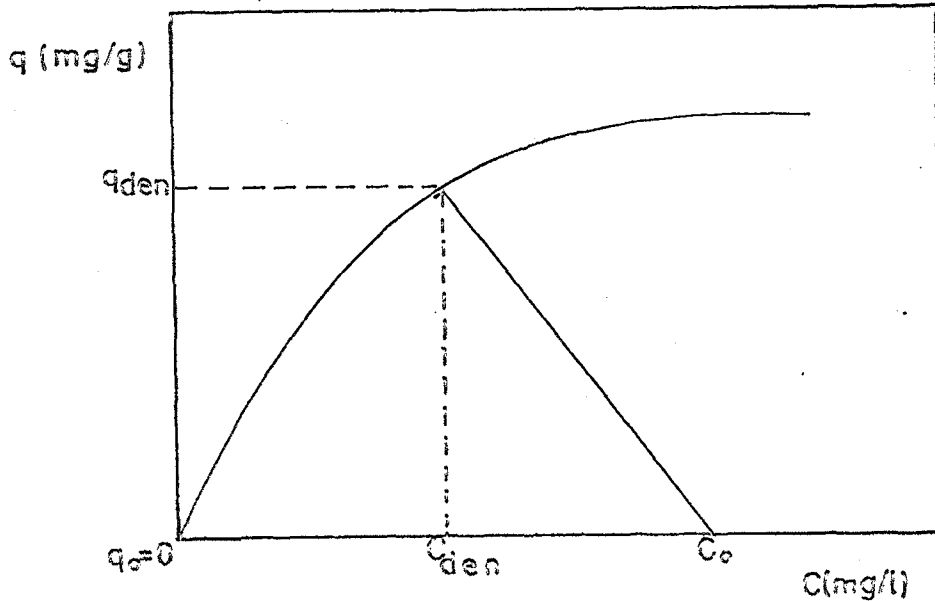
$$q_{den} = K_F C_{den}^{1/n}$$

şekilindedir. Bu eşitliğe göre denge eğrisi ve yukarıdaki bağıntıya göre de işletme doğrusu çizilirse, tek kademedeki ayırma işlemi Şekil 5.1. deki gibi gösterilebilir. q_{den} ve C_{den} değerlerine ulaşmak ancak denge süresini beklemekle mumkiindedir. Eşitlik

$$- \frac{V_o}{X_o} (C_{den} - C_o) = K_F C_{den}^{1/n} \quad (5.8)$$

$$\frac{V_o}{X_o} = \frac{K_F C_{den}^{1/n}}{C_o - C_{den}} \quad (5.9)$$

K_F ve n deneysel bulunduğu için bu ifade gerekli arıtma için V_o/X_o oranını verecektir (Treybal, 1980).



Şekil 5.1. Kesikli karıştırmalı kaptaki adsorbsiyon denge eğrisi ve işletme doğrusunun gösterilmesi

Metal iyonlarının alg hücrelerine biyosorbsiyonunda sırayla değiştirilen sabit başlangıç metal iyonu derişimlerinde çeşitli V_o/K_o oranlarında elde edilen deneysel arıtım verimleri ve bunların Eşitlik 5.9. dan hesaplanan değerlerle karşılaştırılması Bölüm 7.3. de farklı metal iyonları için verilmiştir. Kurutulmuş alg ile adsorbsiyonda "algin metal alma etkinliği" tanımı yapılmaktadır ve bu;

$$Y_{q_{\max}/C_o} = \frac{(\text{Adsorblanan mg metal iyonu/g kuru alg})_{t=\infty}}{(\text{mg metal iyonu/l toplam ortam hacmi})_{t=0}} \quad (5.9)$$

5.3.2. adsorbsiyon denge ve hız eşitliklerinin çıkartılması

Kesikli düzende çalışan ideal bir karıştırılmali kapta herhangi bir anda birim kuru alg tarafından birim zamanda adsorblanan metal iyonu derişimi iadsorbsiyon hızını verir.

$$- \frac{1}{K_o} \frac{dC}{dt} = r_{ad} = f(C, T) \quad (5.10)$$

Sistem izotermal olduğundan $r_{ad} = f(C)$ olur. Düşük derişimlerde Freundlich ve Langmuir adsorbsiyon eşitliklerinin büyük uyum gösterdiği düşünülürse ve Langmuir-Hinselwood adsorbsiyon kinetiğinin geçerli olduğu varsayılırsa

$$\text{Adsorbsiyon hızı} \quad r_{ad} = k_a C(1-\theta) \quad (5.11)$$

$$\text{Desorbsiyon hızı} \quad r_{de} = k_d \theta \quad (5.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

k_a : Adsorbsiyon hız sabiti (l/g-dk)

k_d : Desorbsiyon hız sabiti (dk⁻¹)

θ : Adsorblayıcı yüzeyin metal iyonu ile kapla kesri

$1-\theta$: Adsorblanmamış boş yüzey kesridir.

Dengede:

$$r_{ad} = r_{de} \quad (5.13)$$

dir ve;

$$k_a C_{den}(1-\theta_{den}) = k_d \theta_{den} \quad (5.14)$$

yazılabilir.

$\frac{k_a}{k_d} = K$ adsorbsiyon sabiti olarak tanımlanırsa

$$\theta_{den} = \frac{KC_{den}}{1+KC_{den}} \quad (5.15)$$

bağıntısı elde edilir (Smith, 1970; Carberry, 1976).

θ_{den} ye karşı C_{den} değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 5.2. den ve aynı zamanda deneysel olarak bulunan $q_{den} - C_{den}$ eğrilerinden de görüleceği gibi θ_{den} C_{den} ile birinci dereceden $\theta_{den} = KC_{den}$ şeklinde değişmekte, yüksek C derişimlerinde ise C_{den} değerine bağlı kalmayıp 1.0 değerine yaklaşmaktadır. Bu ilişkiyi gösterebilecek bağıntı yine;

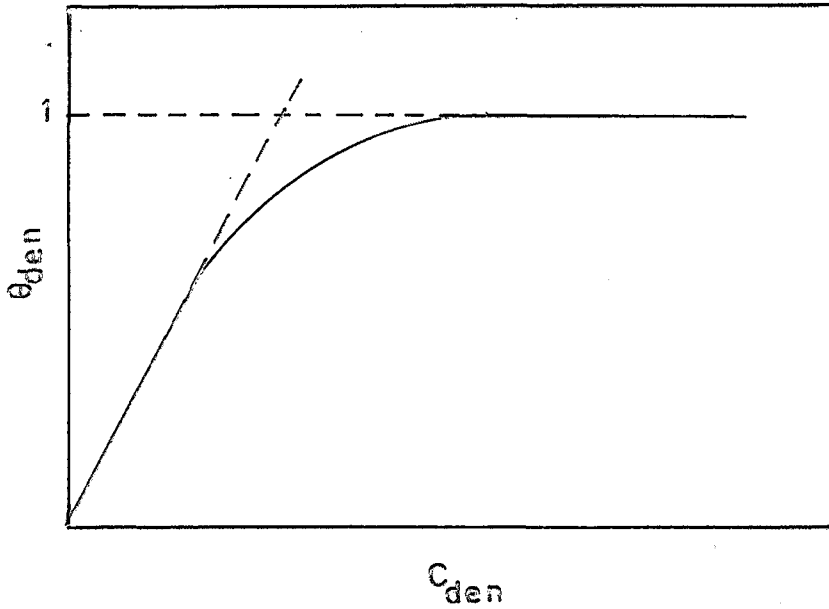
$$\theta_{den} = \frac{KC_{den}}{1+KC_{den}} \quad (5.15)$$

dir.

Çözeltideki düşük metal iyonu derişimlerinde adsorbsiyon hızının derişim ile,

$$r_{ad} = k_a C \quad (5.16)$$

şeklinde birinci dereceden derişim göstermesi ve yüksek derişimlerde adsorbsiyon hızının derişimden bağımsız ve sabit bir değere ulaşması nedeniyle, Eşitlik 5.17. adsorbsiyon hızı



Şekil 5.2. θ_{den} 'nin C_{den} ile değişimi

zının tanımında kullanılmıştır.

$$r_{ad} = \frac{k_a C}{1+KC} \quad (5.17)$$

Görüldüğü gibi adsorbsiyon hızı ile C arasında da $\theta_{den}-C_{den}$ arasındaki ilişkiye benzer bir değişim vardır ve deneysel sonuçlar da bu eşitlikle uyum göstermektedir (Bölüm 7.3.). Bu tür hız eşitliği "saturation type reaction rate" olarak tanımlanmaktadır. Adsorblayıcı tanecik yüzeyi üzerinde de adsorbsiyon hızı;

$$r_{ad} = \frac{k_a C_s}{1+KC_s} \quad (5.18)$$

şeklinde olacaktır (Tchobanoglous and Schroeder, 1985).

Burada,

C_s : Alg yüzeyi üzerindeki metal iyonu derişimi (mg/l) dir.

Bu hız eşitliğini kullanabilmek için yüzey derişimini bilmek gerekir. Eşitlik 5.17 gözlenen adsorbsiyon hızı olarak yeniden;

$$r_g = \frac{k_{a,g} C_b}{1 + K_g C_b} \quad (5.19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

$k_{a,g}$: Gözlenen adsorbsiyon hız sabiti (l/g-dk)

K_g : Gözlenen adsorbsiyon sabiti (l/mg)

C_b : Çözeltideki yığın metal iyonu derişimi (mg/l) dir.

5.3.3. dış difüzyon (film difüzyonu) etkileri

Adsorblayıcı tanecik yüzeyinde adsorbsiyonun olabilmesi için metal iyonunun sıvı evre içinden taneciğe difüzenmesi gerekir. Dış difüzyon dirençlerinin tümünün tanecik etrafındaki film tabakasında oluştuğu kabul edilirse, bu dirençlerden dolayı, metal iyonunun yığın derişimi, tanecik yüzeyindeki yüzey derişiminden daha fazla olur. Böyle durumlarda gözlenen adsorbsiyon hızı gerçek adsorbsiyon kinetiği kadar kütle aktarım olaylarına da bağlıdır. Durgun film tabakasından kütle aktarım hızı

$$r_{dif} = k_1 A_x (C_b - C_s) \quad (5.20)$$

Burada;

k_1 : Kütle aktarım katsayısı (cm/dk)

A_x : Birim kuru hücrenin yüzey alanı (cm²/g)

C_b : Yığın metal iyonu derişimi (mg/l) dir.

Yüzey üzerine gelen metal iyonunun hiç birikmeyip adsorblan-
dığı düşünülürse (pseudo steady state):

$$k_1 A_x (C_b - C_s) = \frac{k_2 C_s}{1 + K C_s} \quad (5.21)$$

yazılabilir. Burada;

$$N_{Da} = \frac{k_a}{k_l A} = \frac{\text{maksimum adsorbsiyon hızı}}{\text{maksimum kütle aktarım hızı}} \quad (\text{Damköhler sayısı})$$

olarak tanımlanırsa ve N_{Da} ve $M = KC$ boyutsuz grupları Eşitlik (5.21) de yerine konursa;

$$(M_o - M_s) = N_{Da} \frac{M_s}{1 + M_s} \quad (5.22)$$

elde edilir. Bu denklemin M_s 'e göre çözümü;

$$M_s = \frac{-B + (B^2 + 4M_o)^{1/2}}{2} \quad (5.23)$$

$$B = N_{Da} + 1 - M_o \quad (5.24)$$

($B > 0$ için (+), $B < 0$ için (-) işaretli çözüm alınır)..

Eşitlik 5.22'nin iki limit durumu vardır:

i. Verilen bir $M_o = KC_o$ derişim değerinde, N_{Da} yeteri kadar büyükse ($D_a \gg 10$), $M_s = KC_s$ değeri sıfıra gider. Yani adsorblayıcı yüzeyindeki adsorbsiyon hızı çok yüksektir ve hücre yüzeyine gelen metal iyonu hemen adsorblanır. O zaman gözlenen tepkime hızı, maksimum kütle aktarım hızına eşit olur ve;

$$r_s = r_{dif} = k_l A C_o \quad (5.25)$$

yazılabilir ve hız, adsorbsiyon kinetik parametrelerinden bağımsızdır.

ii. D_a değeri 1.0 den küçükse yığın derişimi yüzey derişimine eşit alınabilir. Bu durumda hızı adsorbsiyon kontrol

eder ve gözlenen tepkime hızı mümkün olan en yüksek adsorbsiyon hızına eşit olur. O zaman adsorbsiyon hızı;

$$r_g = r_{ad} = \frac{k_a C_b}{1 + K C_b} \quad (5.26)$$

şeklinde verilir. Eşitlik 5.19 doğrusallaştırılarak Eşitlik 5.27 elde edilir ve $\frac{1}{r_g}$ kş. $\frac{1}{C_o}$ grafiğinden K_g ve $k_{a,g}$ sabitleri hesaplanabilir (EK AÇIKLAMALAR-N)

$$\frac{1}{r_g} = \frac{K_g}{k_{a,g}} + \frac{1}{k_{a,g}} \frac{1}{C_o} \quad (5.27)$$

5.3.4. dış etkinlik katsayısının bulunması

Yüze tutunmanın hızı denetlediği durumlarda, çok düşük derişimler için hız genellikle birinci derece tepkime davranışı gösterir. Görünür tepkime hızı r_g ile r_{ad} arasındaki ilişki:

$$r_g = \eta r_{ad} = \eta k_a C_s \quad (5.28)$$

η : Genel adsorbsiyon hızı üzerindeki dış difüzyon etkisinin sayısal değerini veren dış etkinlik katsayısıdır.

$$r_g = k_{a,g} C_b \quad (5.29)$$

$$\frac{k_a A}{1 + K} (C_b - C_b^s) = k_a C_s \quad (5.30)$$

alınabilir.

$$C_s = \frac{C_b}{1 + \frac{k_a}{k_l A_x}} \quad (5.31)$$

$$r_{ad} = \frac{k_a C_b}{1 + \frac{k_a}{k_l A_x}} \quad (5.32)$$

$$r_{ad} = k_a \frac{C_b}{1 + D_a} \quad (5.33)$$

$$\eta = \frac{1}{1 + D_a} \quad (5.34)$$

Eşitlik 5.29'deki r_g ;

$$r_g = \eta k_a C_b \quad (5.35)$$

şeklini alır. Eşitlik 5.31'den bulunan C_s Eşitlik 5.30'da kütle aktarım hızı ifadesinde kullanılırsa;

$$r_{dif} = r_{ad} = \frac{C_b}{\frac{1}{k_l A_x} + \frac{1}{k_a}} \quad (5.36)$$

bulunur ki, bu ifadeden kütle aktarım ve adsorbsiyon hız dirençlerinin toplanabilirliği görülmektedir.

5.3.5. tanecik yüzeyinde adsorbsiyon hızının bulunması

Küresel tanecik yüzeyinde metal iyonlarının birikimi metal iyonlarının tanecik etrafındaki filmi geçmesine bağlıdır.

Adsorbsiyonun başlangıcında kısa zaman aralıklarında yataş-
kın durum varsayımı yapılırsa hücre yüzeyinde metal iyonu-
nun birikim hızı, metal iyonunun filmden aktarım hızına
eşit olur. Küresel film için kütle denkliği Fick'in II. ya-
sasıyla ifade edilir.

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (5.37)$$

$$\begin{array}{lll} \text{Sınır koşulları} & r = R & C = C_s \\ & r = r+\delta & C = C_b \end{array} \quad (5.38)$$

Aynı zamanda adsorbsiyon hızı:

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_p \frac{k_a C_s}{1+K C_s} = 4 \pi R^2 D \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} \quad (5.39)$$

Eşitlik 5.38'in çözümünden

$$\frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{(C_b - C_s)(R+\delta)}{R\delta} \quad (5.40)$$

Eşitlik 5.39 ve 5.40 dan

$$\frac{k_a C_s}{1+K C_s} = r_{ad} = \frac{3D(R+\delta)}{\rho_p R^2 \delta} (C_b - C_s) \quad (5.41)$$

$3D(R+\delta)/\rho_p R^2 \delta = N$ olarak tanımlanırsa, C_s yüzey derişimi
 $K C_s = M_s, K C_b = M_b$ ve $k_a/N = N_{Da}$ olarak boyutsuzlaştırılırsa
Eşitlik 5.41'in çözümününün Eşitlik 5.23 ile aynı olduğu görü-
lür.

$$M_s = \frac{-B \pm (B^2 + 4M_0)^{1/2}}{2} \quad (5.23)$$

$$B = N_{Da} + i - M_0$$

Çözümün Eşitlik 5.23 ile aynı olması nedeniyle $N = k_1 A_x$ olur. $k_1 A_x$ bulunduğuna göre δ film kalınlığı hesaplanabilir (EK AÇIKLAMALAR-P).

6. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

6.1. Mikroorganizma

Çalışmalarda Sammlung von Algenkulturen Pflanzen Physiologisches Institut, Universität Göttingen, Deutschland (Federal Almanya)'dan 211-11b koduyla getirtilen Chlorella vulgaris kullanılmıştır. Mikroorganizmanın laboratuvar koşullarında en iyi şekilde üretilmesi sağlandıktan sonra deneysel çalışmalara geçilmiştir. Canlı organizma ile yapılan çalışmaların steril ortamlarda yürütülmesi gerekmektedir. Sterilleme işlemi otoklavda basınçlı su buharı ile yapılmaktadır. Ayrıca pH'ı H_2SO_4 çözeltisi ile 2'ye ayarlanmış % 70'lik alkol çözeltisinde bir kimyasal sterilleyici olarak bazı durumlarda kullanılmıştır.

C. vulgaris önce petri tabakları ve tüplerde agarlı katı ortamlarda $25^{\circ}C$ daki etüvde üretilerek aktifleştirilmiş, bu ortamlardan da sıvı besin ortamı içeren erlenlere aktarılmıştır. Sürekli aktarmalarla kültürün katı ve sıvı besin ortamlarına alışması sağlandıktan sonra deneysel çalışmalara geçilmiştir.

C. vulgaris için bulunan en uygun besin ortamı bileşimi Çizelge 6.1. de verilmiştir.

Çizelge 6.1. C.vulgaris'in üretiminde kullanılan en uygun sıvı besin ortamı

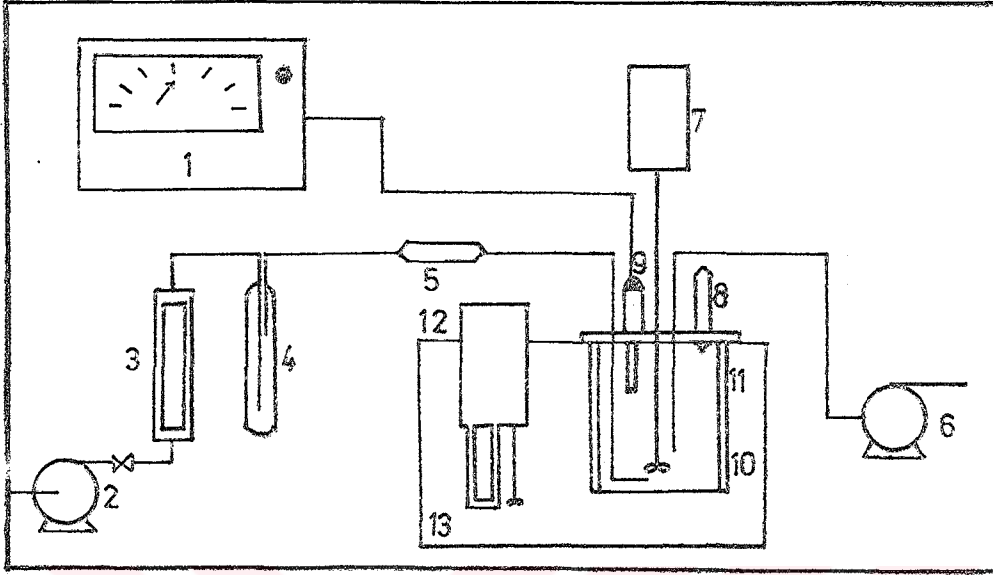
<u>Bileşen</u>	<u>Derişim (g/l)</u>
Glukoz	10.0
Tripton	2.0
Pepton	1.0
Maya özütü	1.0
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.01

6.1.1. mikroorganizmanın üretimi ve üretim parametrelerinin saptanması için kullanılan deney düzenekleri

Deneyisel çalışmaların bir kısmı 250 ml'lik erlenlerde 150 ml çalışma hacminde, sabit karıştırma hızı ve sıcaklıkta çalışan çalkalayıcı su banyosunda, diğerleri de Şekil 6.1 de gösterilen deney düzenğinde yapılmıştır.

Karıştırma ve havalandırma parametrelerinin denendiği deney düzeniği 1 l hacminde pyrex camdan yapılmış bir tepkime kabı (10) ile buna ait bağlantı elemanları ve denetim birimlerinden oluşmaktadır. Fermentör kapağı paslanmaz çelikten olup, kapak üzerinde giriş çıkış boru bağlantıları, karıştırıcı mil yatağı, pH elektrodu (9) ve hava filtresi (8) yer almaktadır. Karıştırıcı olarak paslanmaz çelikten yapılmış dört kanatlı karıştırıcı kullanılmıştır. Fermentör içinde vorteks oluşumunu önleyen tampon levha (11) vardır. Fermentörün çalışma hacmi 750-800 ml'dir ve sabit sıcaklıkta tutulan bir su banyosu (13) na daldırılmıştır. Fermentasyon ortamını havalandırmak için, bir hava pompasıyla (2) sağlanan hava, rotametre (3) girişinde istenilen akış hızına ayarlandıktan sonra steril bir hava filtresinden (5) geçirilerek karıştırıcının altından ortama verilmektedir. Karıştırıcı motor (7) çeşitli karıştırma hızlarına ayarlanabilmektedir.

Ayrıca mikroorganizmanın bol miktarda üretilebilmesi için manyetik karıştırıcılar üzerine yerleştirilmiş 300 ml çalışma hacmine sahip 500 ml'lik erlenlerde de üretim yapılmıştır.



Şekil 6.1. Mikroorganizmanın üretimi için kullanılan deney düzeneği

1. pH metre
2. Hava pompası
3. Rotametre
4. Yıkama şişesi
5. Hava filtresi
6. Aşılama ve örnek alma pompası
7. Karıştırıcı motor
8. Filtre
9. pH elektrodu
10. Fermentör
11. Tampon levha
12. Isıtıcı
13. Sabit sıcaklık su banyosu

6.2. Algin ve Metal İyonlarının Adsorbsiyon İçin hazırlanması

Chlorella vulgaris 25°C da karıştırmalı tepkime kaplarında 5 günlük bir üretim süresi sonunda yüksek devir hızında santrifüjlenip, 2 kere de saf su ile yıkanarak tekrar santrifüj-

lenmiş ve 70-75°C da bir gün kurutulmuştur. Kuru alg bir miktar su ile karıştırılıp mikserde öğütülmüş, litrede 7,5 gram olacak şekilde seyreltilmiş, 90 ml'lik metal iyonu çözeltisine 10 ml olarak ilave edilmiştir. Belli derişimlerde kullanılan metal iyonu çözeltileri 1'er g/l metal iyonu içeren stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Stok bakır(II) iyonu çözeltisi susuz $CuSO_4$ dan, demir(II) iyonu çözeltisi $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'dan, çinko(II) iyonu çözeltisi $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 'dan, krom(VI) iyonu çözeltisi, $K_2Cr_2O_7$ 'dan, kurşun(II) iyonu çözeltisi susuz $Pb(NO_3)_2$ den sulu asidik ortamlarda hazırlanmış ve saklanmıştır.

6.2.1. kesikli, karıştırmalı tepkime kabında adsorbsiyon

Kesikli düzendeki karıştırmalı tepkime kaplarındaki bütün adsorbsiyon çalışmalarında alg derişimi değişimi hariç adsorbsiyon çözeltisindeki kuru mikroorganizma derişimi 0.75 g/l olacak şekilde ayarlanmıştır. Adsorbsiyona başlarken 7.5 g/l kuru hücre derişimli çözeltiden 10 ml alınmış, pH'ı ayarlanmış 90 ml metal iyonu çözeltisine eklenerek çalışma hacmi olan 100 ml'lik adsorbsiyon ortamı hazırlanmıştır. İstenilen metal iyonu derişimine de 100 ml ye seyreltildiğinde ulaşılmıştır. Adsorbsiyondan önceki, başlangıç metal iyonu derişimi daha önceden tayin edilmiştir. Alg, metal iyonu çözeltisine eklendiği an $t = 0$ anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından hemen sonra alınan ilk örnek de beş dakika içinde santrifüjlenmiş, sıvı kısmından çözeltide adsorblanmadan kalan metal iyonu derişiminin bulunması için faydalanılmıştır. Örnekler ilk 0, 5, 10, 25, 40, 55, 115, 175, 235, 295, 415 dk.lar içinde alınmış, 3-4 dk. santrifüjlenmiş ve sıvı kısımları analiz için saklanmıştır.

6.2.2. kesikli düzendeki adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği

Kesikli düzendeki adsorbsiyon çalışmalarının çoğu 250 ml'lik ağızları adsorbsiyon çözeltisinin buharlaşmasını önleyecek şekilde kapalı, 100 ml çalışma hacminde, sabit karıştırma hızı ve sıcaklıkta çalışan çalkalayıcı su banyosunda, en uygun karıştırma hızının saptanması ise Şekil 6.2. de gösterilen deney düzeneğinde yapılmıştır.

Tepkime kabı 100 ml çalışma hacmine sahip 150 ml'lik pyrex camdan yapılmış, silindirik bir kaptır. Tepkime kabının kapağı üzerinde kontakt termometre (5) girişi, tıpa ile kapatılabilen numune alma deliği ve karıştırıcı mil yatağı bulunmaktadır. Tepkime kabı içinde vortex oluşumunu önleyici tampon levha (2) ile dört kanatlı karıştırıcı ve bağlı olduğu shaft (3) vardır. Tepkime kabı sabit sıcaklığa ayarlanabilen manyetik karıştırıcı (6) üzerine oturtulmuştur.

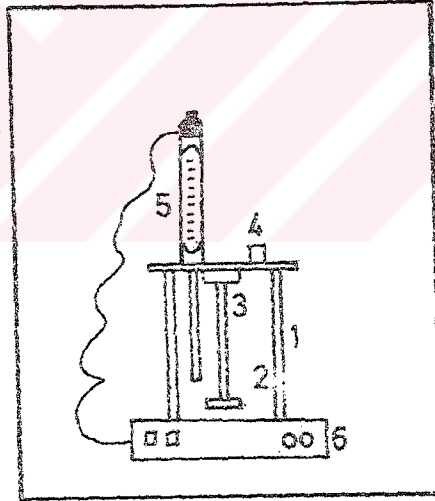
6.2.3. akışkan yataklı tepkime kabında adsorbsiyon

Adsorbsiyon çalışmalarının bir kısmı kesikli çalışan akışkan yataklı tepkime kabında yapılmıştır. 150 ml çalışma hacmine sahip kolona 135 ml metal iyonu ve 15 ml 7,5 g/l kuru alg içeren mikroorganizma çözeltisi eklenerek adsorbsiyon başlatılmıştır. Metal iyon derişimi seyrelme sonucu istenilen değere ulaşmaktadır. Örneklerin alınması ve hazırlanması karıştırmalı kaptakilerle aynıdır.

6.2.4. akışkan yataklı tepkime kabındaki adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği

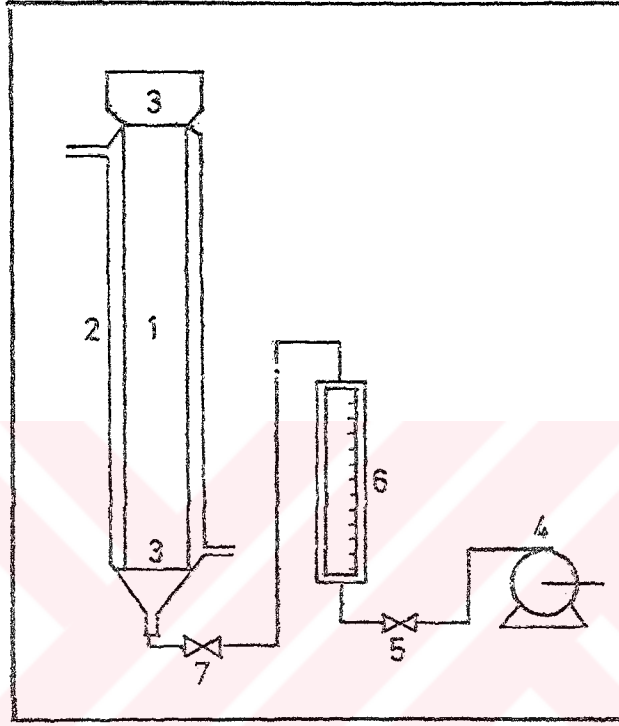
Akışkan yataklı tepkime kabındaki adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği 16,5 cm çalışma yüksekliğinin-

de 3,4 cm çapında, altına hava kabarcıklarını geçirip dağıtabilecek delikli levha (3) yerleştirilmiş üzeri sadece hava kabarcıklarının çıkmasına izin verecek şekilde gözenekli bir kapak ile kapatılmış pyreks bir cam kolon (1) ve kolona bağlı diğer bağlantı elemanları ve denetim birimlerinden oluşmuştur (Şekil 6.3.). Bir hava pompasıyla sağlanan hava rotametre girişinden önce akışkanlaşmayı sağlayan 120-150 cc/dk hava akış hızına ayarlanmakta, rotametre çıkışı bir çek vanaya bağlanarak, vanadan kolona verilmektedir. Vana geri akışı önlemek amacıyla kullanılmıştır. Sabit sıcaklıkta çalışabilmek için, sabit sıcaklık banyosundaki su, kolon etrafındaki ısıtma ceketine(2) yollanarak dolaştırılmıştır.



Şekil 6.2. Adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği-1

1. Tepkime kabı
2. Tampon levha
3. Karıştırıcı ve bağlı olduğu shaft
4. Örnek alma için kullanılan tıpa
5. Kontakt termometre
6. Karıştırma hızı ve sıcaklık ayarlı manyetik karıştırıcı



Şekil 6.3. Adsorbsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği-2

1. Akışkan yataklı tepkime kabı olarak kullanılan kolon
2. Sıcak su ceketi
3. Delikli levhalar
4. Hava pompası
5. Hava akış hızı ayar vanası
6. Rotametre
7. Geri akışı önleyen çek vana

6.3. Analiz Yöntemleri

6.3.1. Mikroorganizma derişimi

Üretim ortamındaki C.vulgaris'in derişimi doğrudan veya kör çözelti ile belli ölçüde seyreltilerek, spektrofotometrik olarak 430 nm de bulunmaktadır. Sonuç, mikroorganizmanın yaş ağırlık cinsinden derişimi, g mo./l olarak verilmiştir. (EK AÇIKLAMALAR-A).

6.3.2. metal iyonu derişimleri

6.3.2.a. bakır(II) iyon derişimi

Adsorbsiyon ortamındaki serbest bakır(II) iyon derişimi bakırın dietil ditiyokarbamatla yaptığı sarı renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 460 nm de absorbans okunarak tayin edilmiştir. (EK AÇIKLAMALAR-C).

6.3.2.b. çinko(II) iyon derişimi

Adsorbsiyon ortamındaki serbest çinko(II) iyon derişimi, çinkonun zincon ile yaptığı mavi renkli kompleks vasıtasıyla spektrofotometrik olarak 620 nm de absorbans okunarak tayin edilmiştir (EK AÇIKLAMALAR-D).

6.3.2.c. demir(II) iyon derişimi

Adsorbsiyon ortamındaki serbest demir(II) iyon derişimi, demirin α - α' bipiridil ile oluşturduğu kırmızı renkli kompleks ile spektrofotometrik olarak 510 nm de absorbans okunarak tayin edilmiştir. (EK AÇIKLAMALAR-E).

6.3.2.d. krom(VI) iyon derişimi

Adsorbsiyon ortamındaki serbest krom(VI) iyon derişimi de, kromun difenil karbazitle yaptığı viyole renkli kompleks vasıtasıyla spektrofotometrik olarak 510 nm de absorbans okunarak tayin edilmiştir (EK AÇIKLAMALAR-F).

6.3.2.e. kurşun(II) iyon derişimi

Adsorbsiyon ortamındaki serbest kurşun(II) derişimi ise kurşunun ditizonla organik fazda oluşturduğu turuncu renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 540 nm de absorbans okunarak ölçülmüştür (EK AÇIKLAMALAR-G).

Analiz sonuçları mg/l olarak adsorblanmadan çözeltide kalan metal iyonu derişimi olarak bulunmuştur.

6.3.3. glukoz derişimi

Üretim ortamından alınan örneğin belli oranda seyreltilerek GOD-Perid enzim çözeltisiyle, ortamdaki glukozun glukonik aside yükseltgenmesiyle oluşan renkli çözeltinin spektrofotometrik yöntemle 420 nm de absorbansı okunarak tayin edilmiştir (EK AÇIKLAMALAR-B).

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI

7.1. Genel

Ağır metal iyonlarının C. vulgaris'e adsorbsiyonu çalışmaları iki kısımda incelenmiştir. Birinci kısımda C.vulgaris mikroorganizmasının üreme koşulları belirlenmiş ve en uygun üreme ortamı saptanmıştır. Substrat olarak glukozun kullanıldığı çalışmalarda incelenen parametreler başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç substrat derişimi, karıştırma hızı ve havalandırma hızıdır. İkinci kısımda ise bakır(II), çinko(II), demir(II), krom(VI) ve kurşun(II) iyonlarının C.vulgaris'e adsorbsiyonu ayrı ayrı ele alınmış, her bir metal iyonunun kurutulmuş mikroorganizmaya adsorbsiyonu kesikli düzende, karıştırmalı tepkime kaplarında incelenmiştir. Adsorbsiyon hızı ve algin metal alma etkinliğini etkileyen parametreler olarak başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç metal iyonu derişimi, karıştırma hızı, başlangıç alg derişimi seçilmiştir. Başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi ayrıca kesikli düzende çalışan akışkan yataklı tepkime kabında da araştırılmıştır.

Canlı mikroorganizmanın da metal iyonlarını adsorbladığı gözlenmiş, her iki durumdaki adsorbsiyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca üreme ortamında mikroorganizmanın ürerken seçici olarak bazı metal iyonlarını bünyelerine alma yeteneğine sahip olduğu da bulunmuştur.

Son olarak da iki veya daha fazla metal iyonu içeren atık su örneklerinde algin seçiciliği ve adsorblama kapasitesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

7.2. Chlorella vulgaris'in Üreme Koşullarının Saptanması için Yapılan Çalışmalar

7.2.1. en uygun ortam bileşimi

C. vulgaris'in en iyi ürettiği besin ortamının bulunması için besin ortamına maya özütü, pepton ve tripton farklı miktar ve oranlarda eklenmiştir. Çizelge 7.1. den de görüldüğü gibi 1g/l pepton ve 1 g/l triptonun mikroorganizmanın özgül büyüme hızı ve mikroorganizma verimini arttırıcı etkisi 1 g/l maya özütünden oldukça fazladır. Maya özütü, pepton ve tripton derişimleri iki katına çıktığında hücre verimi de hemen hemen iki katına çıkmaktadır. Pepton ve triptonun 3 katı kullanıldığında ise hız ve verimdeki artış beklenenden azdır. Ayrıca her üç bileşenin çeşitli kombinasyonları da kullanılmış ve besin ortamına 2 g/l tripton, 1 g/l pepton, 1 g/l maya özütü katılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 7.1. Farklı miktar ve oranlarda kullanılan maya özütü, pepton ve tripton ile elde edilen özgül ürüme hızı ve mikroorganizma verim değerleri (S_0 : 10 g G./l; T:25°C;K.H.150 rpm).

Bileşen	μ (sa ⁻¹)	X_m (g kuru mo/l)
Maya özütü (1 g/l)	0.029	0.29
Pepton (1 g/l)	0.041	0.43
Tripton (1 g/l)	0.040	0.45
Maya özütü (2 g/l)	0.037	0.53
Pepton (2 g/l)	0.046	0.81
Tripton (2 g/l)	0.047	0.86
Pepton (3 g/l)	0.049	1.05
Tripton (3 g/l)	0.049	1.08
Tripton (2 g/l)+Maya özütü(1 g/l)	0.048	0.89
Tripton (2 g/l)+Pepton (g/l)	0.049	1.05
Tripton(2 g/l)+Pepton(1 g/l)+Maya özütü (1 g/l)	0.050	1.18
Tripton (2 g/l)+Pepton(2 g/l)	0.052	1.24

7.2.2. başlangıç pH'ının etkisi

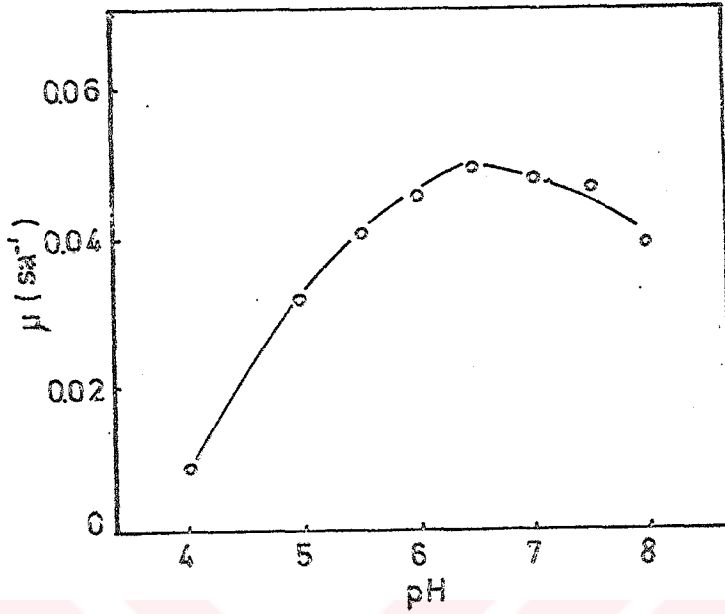
Chlorella vulgaris'in özgül üreme hızı üzerine başlangıç pH'ının etkisi pH 4.0-8.0 aralığında incelenmiştir. (Şekil 7.1.). pH'ın 6.5-7.0 olduğu değerlerde maksimum özgül üreme hızı ve maksimum mikroorganizma derişim değerleri elde edilmiştir.

7.2.3. sıcaklığın etkisi

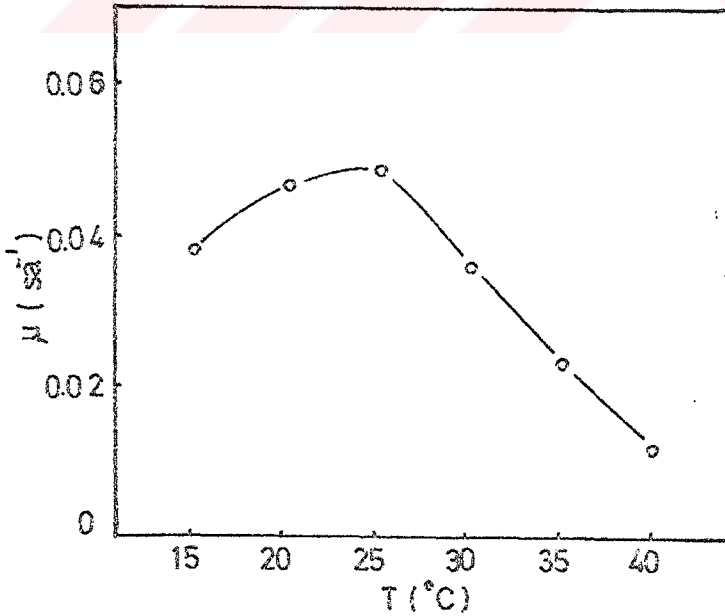
Sıcaklık C. vulgaris'in üretilmesinde etkin bir parametredir. Mikroorganizma düşük sıcaklıklarda daha iyi üremektedir. Zaten laboratuvar koşullarında da en uygun gelişme sıcaklığı 25°C olarak bulunmuştur (Şekil 7.2.). Daha yüksek sıcaklıklarda mikroorganizmanın içerdiği enzimlerin yapılarının bozulması, mikroorganizmanın özgül üreme hızının düşmesine neden olmaktadır.

7.2.4. başlangıç glukoz derişiminin etkisi

Şekil 7.3. substrat olarak kullanılan glukozun başlangıç derişimi arttıkça mikroorganizmanın özgül üreme hızının arttığını, 15-20 g/l başlangıç glukoz derişimlerinde maksimum üreme hızlarına ulaşıldığını, daha yüksek şeker derişimlerinde ise hızın düştüğünü göstermektedir. Çizelge 7.2. den de 20 g/l başlangıç glukoz derişiminde 1.7 g/l maksimum kuru mikroorganizma derişiminin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 7.1. Başlangıç pH'ının mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi (T:25°C; S₀:10 gG./l; K.H.:150 rpm)



Şekil 7.2. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi (S₀:10 gG./l; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:7.0)

Çizelge 7.2. Çeşitli başlangıç glukoz derişimlerinde elde edilen maksimum kuru mikroorganizma derişimleri ve mikroorganizma verimleri

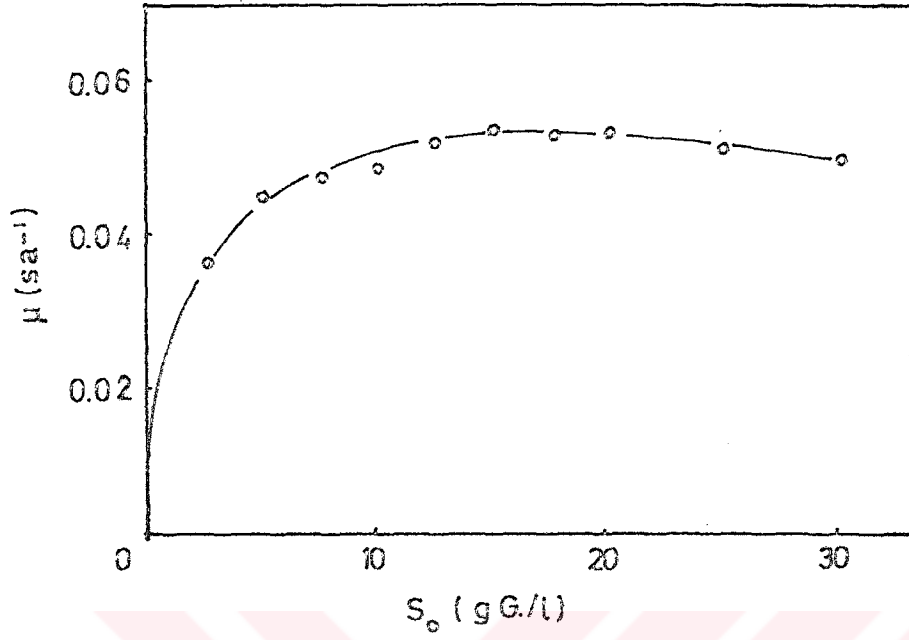
S_0 (g G./l)	X_m (g mo./l)	Y_{Xm/S_0} (g mo/g G.)
2.5	0.86	0.34
5.0	0.98	0.20
7.5	1.11	0.15
10.0	1.21	0.12
12.5	1.34	0.11
15.0	1.53	0.10
17.5	1.62	0.09
20.0	1.70	0.08
25.0	1.68	0.06
30.0	1.61	0.05

Monod modeline göre Şekil 7.3. ve Şekil 7.4. den faydalanaarak $\mu_{max} = 0.057 \text{ sa}^{-1}$, $K_s = 1.474 \text{ gG./l}$ olarak tayin edilmiştir. Minimum ikilenme süresi ise 12.16 sa.dir.

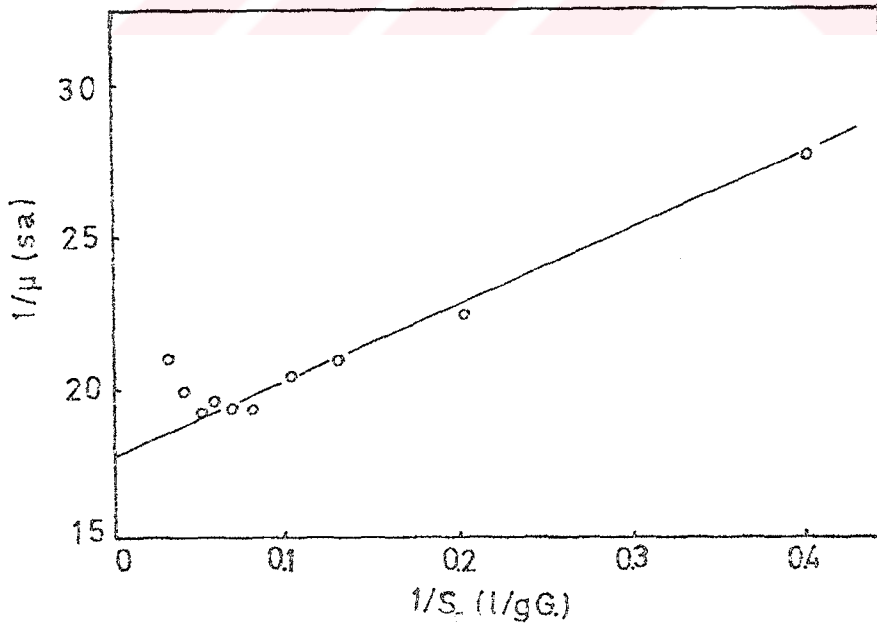
Mikroorganizma derişimi ve ana substrat glukoz derişimi arasındaki sabit oran olan üreme verimi ise Şekil 7.5. den yararlanılarak 0.050 g kuru mo/g glukoz olarak bulunmuştur.

7.2.5. karıştırma hızı etkisi

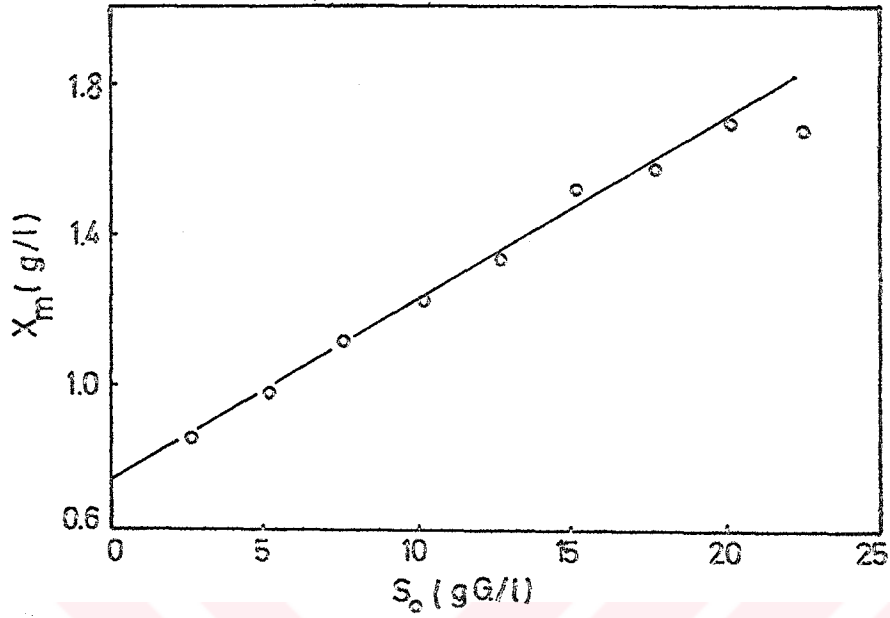
Mikroorganizmanın besin ortamı ile iyi bir temasının sağlanması için karıştırma gereklidir. Karıştırma hızı 300-400 rpm'e kadar arttıkça mikroorganizmanın özgül büyüme hızı oldukça yavaş olarak artmaktadır (Şekil 7.6.). Daha yüksek hızlarda ise özgül üreme hızında azalma gözlenmektedir. Şekilde karıştırma hızları karıştırıcı Reynolds sayısına bağlı olarak verilmiştir.



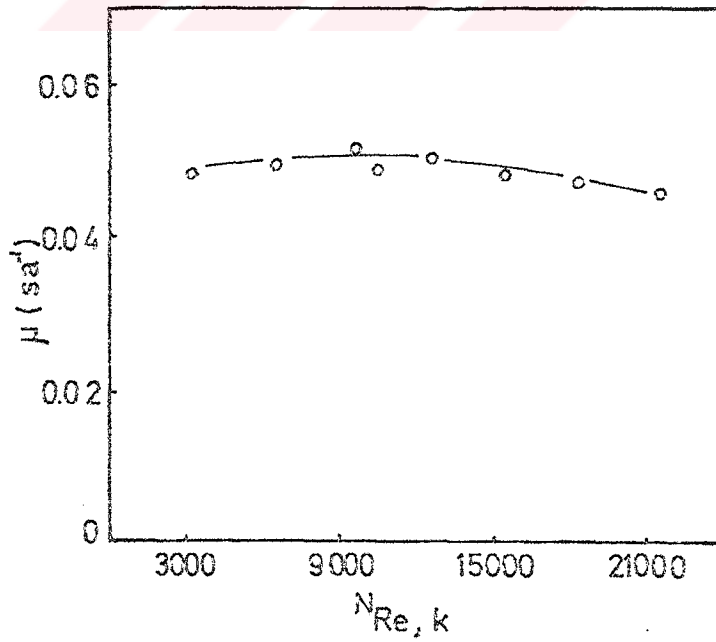
Şekil 7.3. Başlangıç glukoz derişiminin mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi (T:25°C; K.H.150 rpm; Başlangıç pH'ı:7.0)



Şekil 7.4. ($1/\mu$, sa) değerlerinin ($1/S_0$, l/gG.) değerleriyle değişimi



Şekil 7.5. Maksimum mikroorganizma derişiminin başlangıç glukoz derişimi ile değişimi



Şekil 7.6. Karıştırmalı kapta Reynolds sayısındaki artışın mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi (T:25°C; S_o :10 gG./l; H.H.:50 vvm)

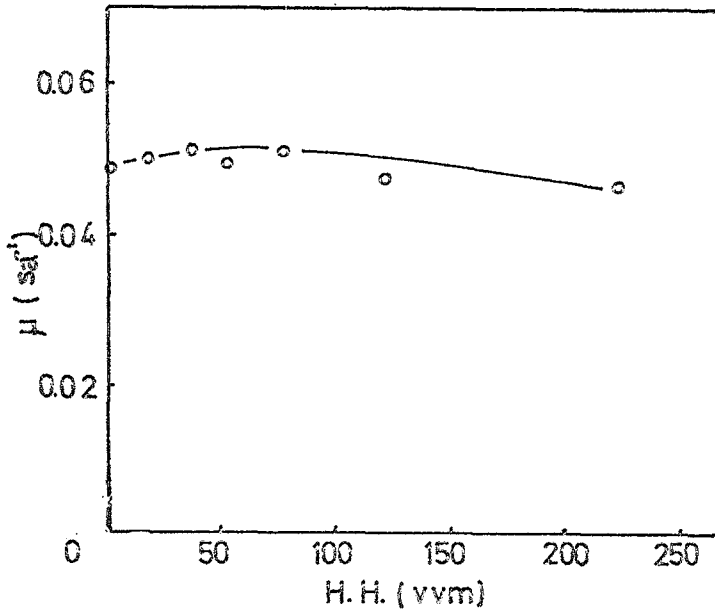
7.2.6. havalandırma hızı etkisi

C. vulgaris fotosentez yapabilen bir mikroorganizmadır ve karbondioksidi karbon kaynağı olarak kullanabilmektedir. Havalandırma hava içindeki karbondioksidin ışık enerjisiyle birlikte mikroorganizma tarafından kullanılmasını sağlar. Ortama oksijen yollanması ise metabolik aktivitede değişikliklere neden olur. Şekil 7.7. de 400 rpm de karıştırılan tepkime kabında havalandırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi görülmektedir. Havalandırma hızının 70 vvm e kadar artması mikroorganizmanın özgül üreme hızını ve mikroorganizma verimini çok az arttırmakta, 70 vvm den sonra ise hız ve verimlilik azalmaktadır.

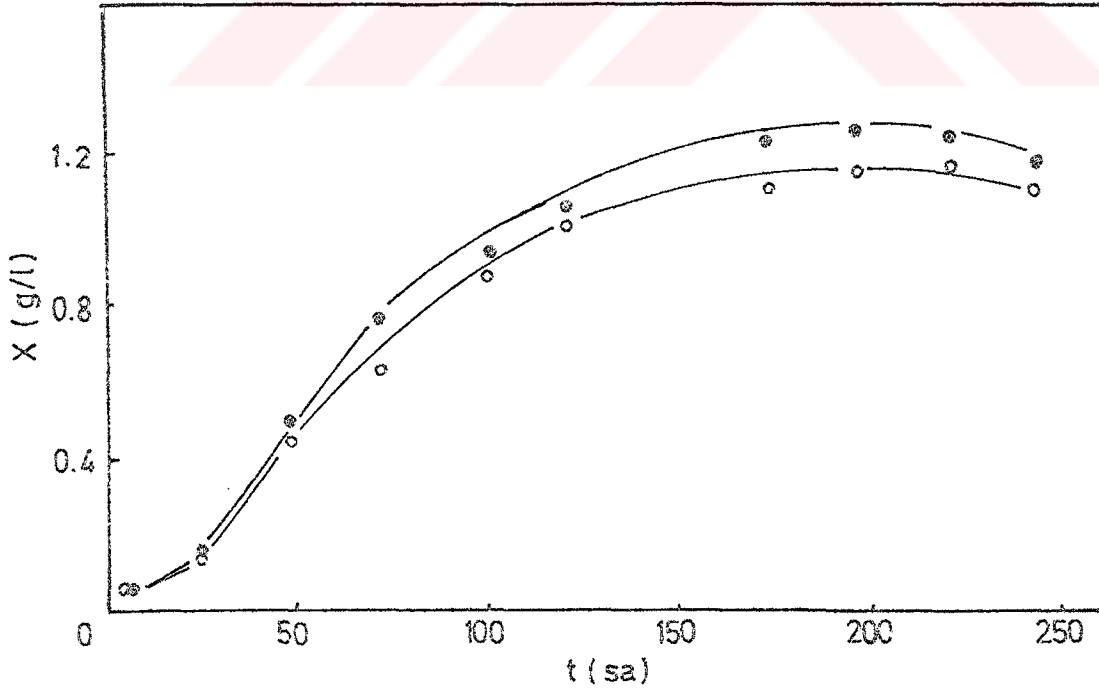
Şekil 7.8. de verilen havalandırmalı ve havalandırmasız ortamlardaki mikroorganizma eğrileri incelendiğinde; genelde mikroorganizmanın özgül üreme hızları ve maksimum mikroorganizma derişimleri arasında çok önemli bir farklılık görülmektedir. Her iki durumda da hesaplanan özgül büyüme hızları ve maksimum kuru mikroorganizma derişimleri sırasıyla 0.051 sa^{-1} , $1,27 \text{ g mo./l}$ ve 0.049 sa^{-1} , $1,18 \text{ g mo./l}$ dir. Sonuç olarak havalandırmanın mikroorganizmanın üretiminde etkili bir parametre olduğu söylenemez.

7.2.7. substrat, mikroorganizma ve pH eğrileri

Kesikli karıştırmalı tepkime kabında 10 g/l başlangıç glukoz derişimli besin ortamında mikroorganizma çoğalma, glukoz azalma ve pH değişim eğrileri Şekil 7.9. da verilmiştir. Mikroorganizmanın büyüme eğrisinden şu evreler saptanmıştır. Aşılardan sonraki ilk 1.2 saat gecikme evresi (lag faz), 4-5 saat geçiş evresi, 30 saat üssel üreme evresi, 90-100 saat duraklama evresi, 60 saat sabit evre ve $t = 200$ saatten



Şekil 7.7. Havalandırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme hızına etkisi ($T:25^{\circ}\text{C}$; $S_0:10 \text{ gG./l}$; K.H.:400 rpm)

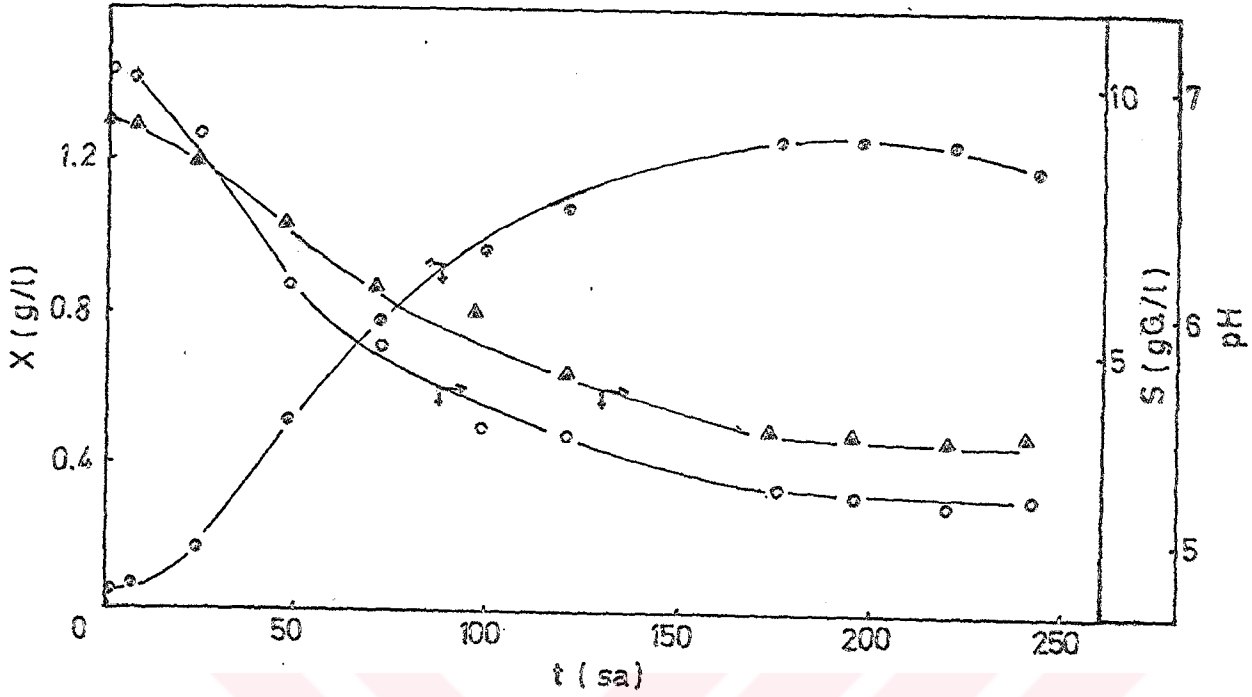


Şekil 7.8. Karıştırmalı tepkime kabında havalandırmalı ve havalandırmaz ortamalarda mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi ($S_0:10 \text{ gG./l}$; $T:25^{\circ}\text{C}$; K.H.:400 rpm; H.H.:50 vvm)
●:Havalandırmalı ortam; ○:Havalandırmaz ortam

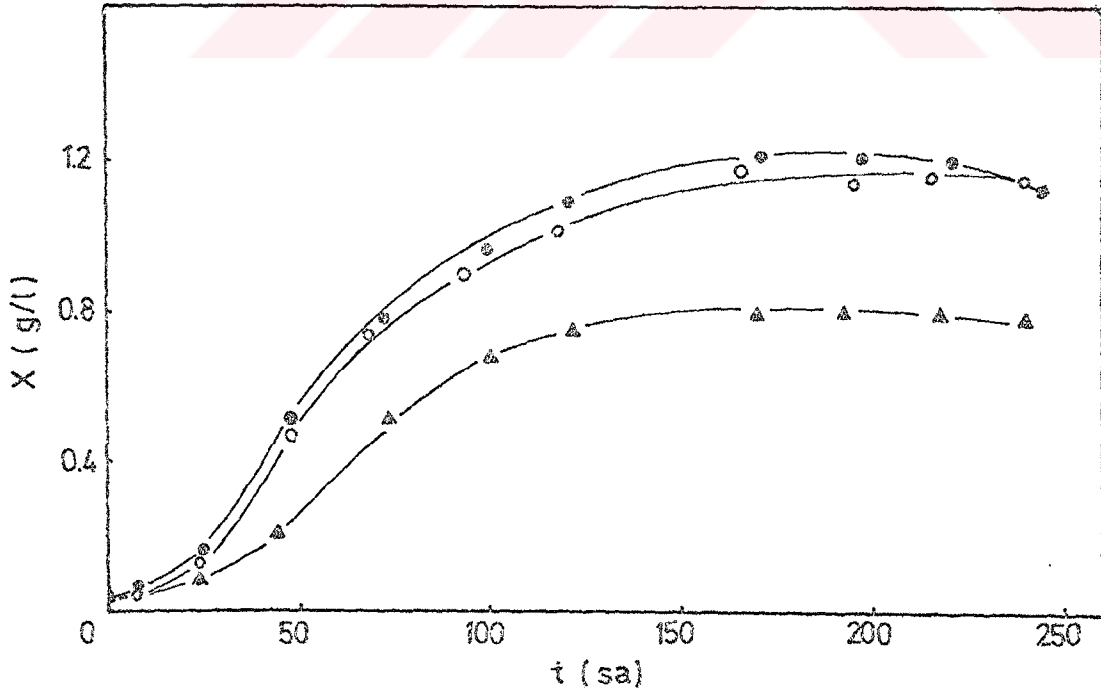
sonra da ölüm evresidir. pH, C. vulgaris'in üremesi esnasında ortaya çıkan asidik ürünlerden dolayı 6.8 den 5.4'e kadar düşmektedir.

7.2.8. değişik şekerlerin (substratların) etkisi

C. vulgaris'in glukoz gibi diğer şekerleri de kullanıp kullanmadığını saptamak için sakkaroz ve fruktoz da ana substrat olarak denenmiştir. Şekil 7.10. her üç şekerli besin ortamında mikroorganizmanın üreme eğrilerini vermektedir. C. vulgaris sakkarozu da glukoz gibi yüksek hız ve verimlilikte, fruktozu ise daha yavaş kullanabilmektedir. Glukozlu, sakkarozlu ve fruktozlu besin ortamlarında bulunan özgül üreme hızları sırasıyla $0,049 \text{ sa}^{-1}$, $0,048 \text{ sa}^{-1}$ ve $0,043 \text{ sa}^{-1}$; maksimum kuru mikroorganizma derişimleri ise 1.21 g/l , 1.18 g/l , $0,79 \text{ g/l}$ dir.



Şekil 7.9. 10 g/l başlangıç glukoz derişimli besin ortamında mikroorganizma, glukoz, pH eğrileri (T:25°C; K.H.:400 rpm; H.H.:50 vvm)
 ●: Mikroorganizma; ○: Glukoz; ▲: pH



Şekil 7.10. Değişik substratlar için mikroorganizma eğrileri (S₀:10 g /l; T:25°C; H.H.:50 vvm, K.H.: 400 rpm)
 ●: Glukozlu besin ortamı; ○: Sakkarozlu besin ortamı; ▲: Fruktozlu besin ortamı

7.3. Kesikli Düzende Kurutulmuş Mikroorganizma ile Metal Adsorbsiyon (Biyosorbsiyon) Parametreleri

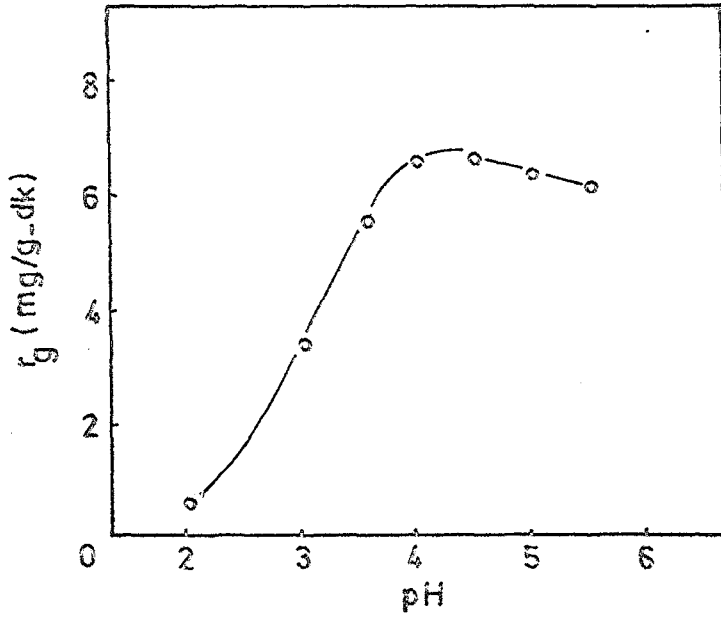
7.3.1. karıştırmalı kapta bakır(II) iyonlarının adsorbsiyon parametreleri

7.3.1.a. başlangıç pH'ının etkisi ve farklı başlangıç pH'larında adsorbsiyon izotermelerinin elde edilmesi

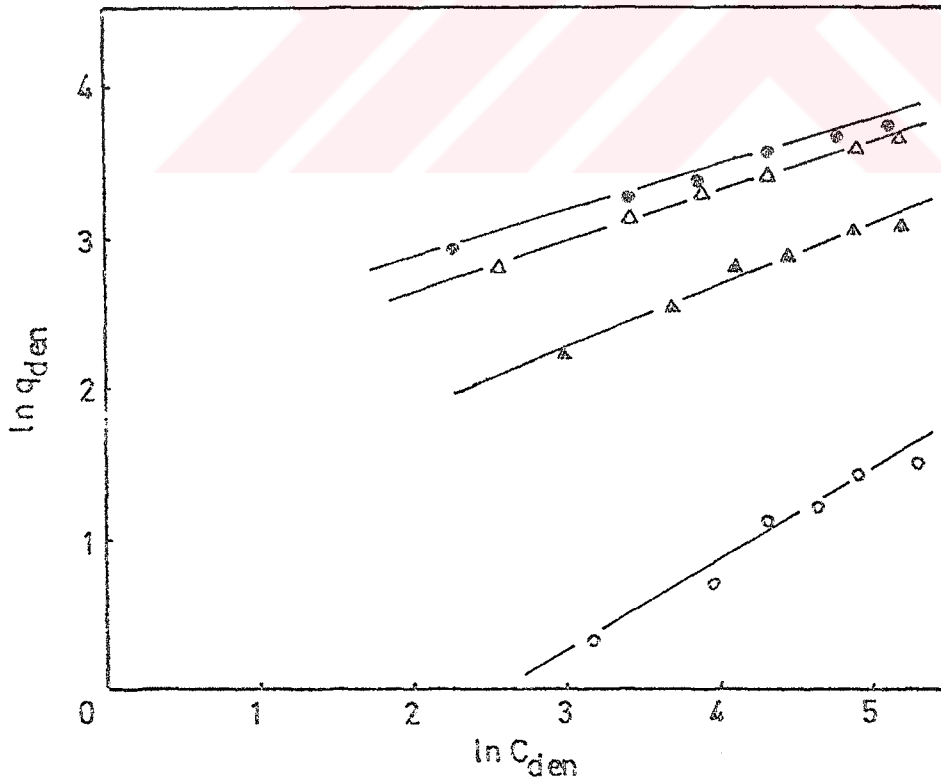
Bakır(II) iyonlarının C.vulgaris'e adsorbsiyonunda başlangıç pH'önemli bir parametredir. Adsorbsiyon genellikle düşük pH larda gerçekleşmektedir. pH 4.0-4.5 aralığında alg ile bakır(II) iyonları arasında en yüksek etkileşim olduğu, dolayısıyla en yüksek biyosorbsiyon hızına ulaşıldığı gözlenmiştir. Daha düşük pH lar ise adsorbsiyon hızını azaltmaktadır (Şekil 7.11.). Başlangıç pH ının 2.0;3.0;4.0 ve 5.0 olduğu değerlerde Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorbsiyon izotermeleri Şekil 7.12. de gösterilmiştir. Başlangıç pH'ının 4.0 ve 5.0 olduğu durumlarda Çizelge 7.3 den de görüleceği gibi yüksek adsorbsiyon kapasiteleri ve dereceleri bulunmuştur. pH in daha da düşmesi adsorbsiyon dengesini olumsuz yönde etkilemekte ve adsorbsiyon kapasitesini oldukça düşürmektedir.

Çizelge 7.3. Bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri.

Başlangıç pH'ı	K_F	1/n	n
2.0	0.24	0.57	1.75
3.0	2.72	0.41	2.42
4.0	10.23	0.28	3.50
5.0	8.25	0.30	3.33



Şekil 7.11. Başlangıç pH'ının bakır(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; C_0 :100 mg/l; T :25°C; K.H.:150 rpm)



Şekil 7.12. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliği-ne göre elde edilen adsorbsiyon izotermi (X_0 :0.75 g/l; T :25°C; K.H.:150 rpm)
o: pH:2.0; Δ: pH:3.0; o: pH:4.0; Δ: pH:5.0

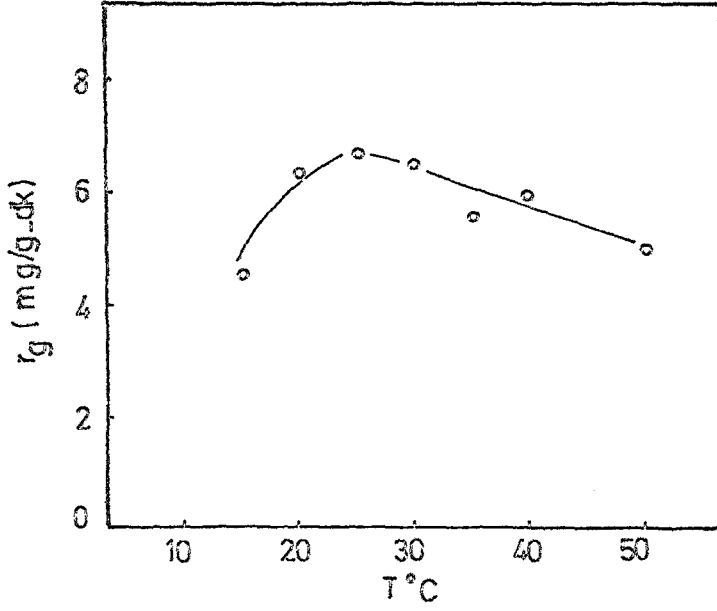
7.3.1.b. sıcaklığın etkisi ve farklı sıcaklıklarda adsorbsiyon izotermelerinin elde edilmesi

Sıcaklığın 25-30°C'a kadar artışı adsorbsiyon hızını arttırmakta, daha yüksek sıcaklıklar ise hızın düşmesine neden olmaktadır (Şekil 7.13.). Düşük sıcaklıklarda geri bırakma hızı düşük, yüksek sıcaklıklarda ise yüksek bulunmuştur (Çizelge 7.4.). Yüksek sıcaklıkta çalışmak metal geri kazanımında yüksek verimlilik etkeni olarak gözükmemektedir.

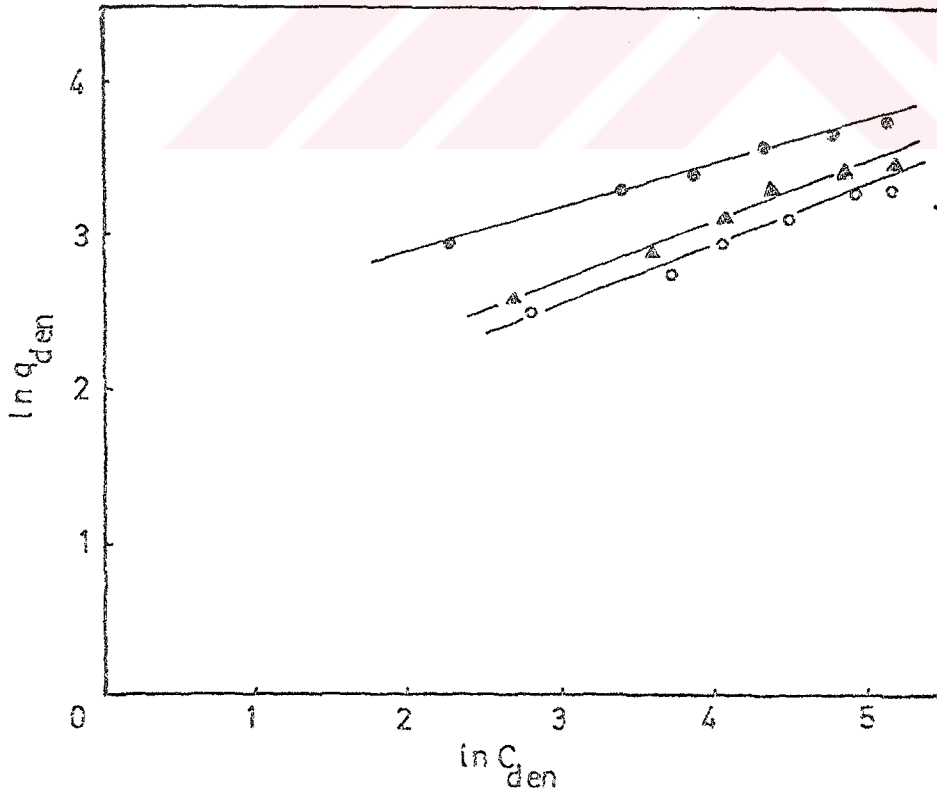
Çizelge 7.4. Farklı sıcaklıklarda 24 saat sonunda ortamda adsorplanmadan kalan bakır(II) iyon derişimleri ve geri bırakma yüzdeleri

T (°C)	C ₀ (mg/l)	C _x (mg/l)	C (mg/l)	C _{24sa} (mg/l)	Geri bırakma % si $[(C_{24sa} - C_{den}) / C_x] \times 100$
15	103.1	17.5	85.6	85.7	0.57
20	102.8	25.5	77.2	77.5	1.18
25	104.0	28.2	75.8	76.3	1.77
30	101.1	26.8	74.3	77.5	11.94
35	100.8	21.0	79.8	83.6	18.09
40	104.6	23.2	81.4	88.0	28.44
50	102.2	19.9	82.3	96.3	70.40

15, 25 ve 35°C daki adsorbsiyon izotermeleri Şekil 7.14. de, izotermelerden yararlanarak bulunan K_F ve n değerleri Çizelge 7.5. de verilmiştir.



Şekil 7.13. Sıcaklığın bakır(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0:0.75$ g/l; $C_0:100$ mg/l; K.H.:150 rpm, Başlangıç pH'ı:4.0)



Şekil 7.14. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi ($X_0:0.75$ g/l; K.H.:150 rpm, Başlangıç pH'ı:4.0)
 ○:15 °C; ●:25 °C; ▲:35 °C

Çizelge 7.5. Bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izoterm-lerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	K_F	$1/n$	n
15	4.33	0.37	2.70
25	10.23	0.28	3.50
35	4.17	0.41	2.44

25 $^{\circ}\text{C}$ da ve başlangıç pH'ı 4.0 de en yüksek adsorbsiyon sabiti ve derecesi elde edilmiştir.

7.3.1.c. başlangıç bakır(II) iyon derişiminin etkisi

Farklı başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde bir seri deney yapılarak adsorbsiyon hız ve metal alma etkinliğine metal iyonu derişiminin etkisi araştırılmıştır. Şekil 7.15. den artan metal iyonu derişimiyle adsorbsiyon hızının arttığı, en yüksek adsorbsiyon hızına 150-200 ppm de ulaşıldığı ve r_{max} 'ın 7.3 mg Cu^{+2} /g alg-dk. olduğu, Çizelge 7.6. dan ise düşük metal iyonu derişimlerinde oldukça yüksek, yüksek derişimlerde ise daha düşük adsorbsiyon hız ve etkinlik değerlerinin bulunduğu görülmektedir.

Adsorbsiyon hızının birinci dereceden olduğu kabul edilen bölgede görünür adsorbsiyon hız sabiti 0.324 l/g-dk, gerçek adsorbsiyon hız sabiti 0.328 l/g-dk. ve dış etkinlik katsayısı q , 0.988 olarak saptanmıştır. Bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda dış difüzyon etkilerinin hesaba katılmayacak kadar küçük olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.6. Çeşitli başlangıç bakır(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t: 30 dk.).

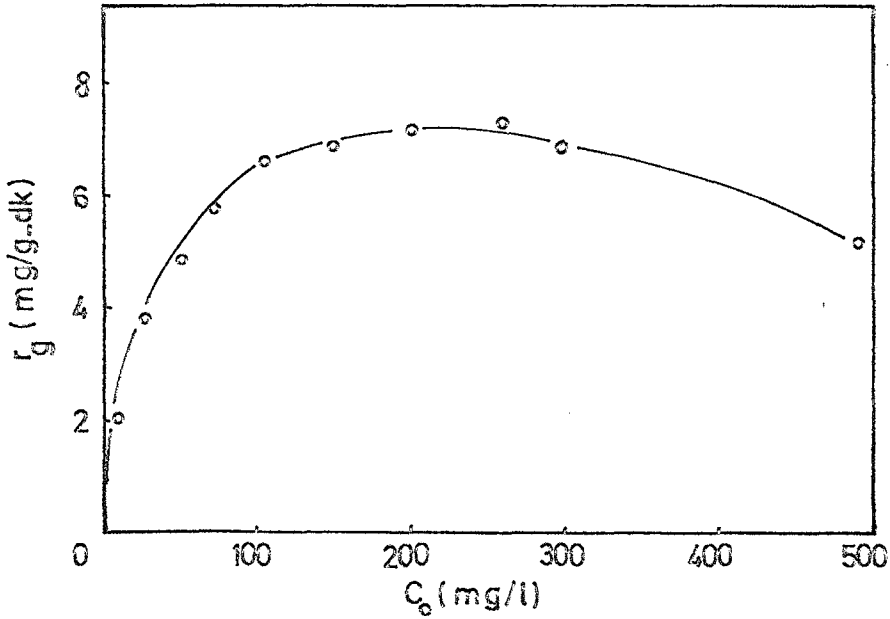
C_o (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	q_{den} (mg/g)	Y_{q_{max}/C_o} (l/g)
9.0	7.9	10.5	1.17
24.0	14.5	19.3	0.81
50.1	20.0	26.7	0.53
71.0	22.8	30.4	0.43
104.0	28.2	37.6	0.36
148.0	31.0	41.3	0.28
198.5	32.2	42.9	0.22
258.0	30.0	40.0	0.16
295.3	27.3	36.0	0.12
485.1	21.1	28.1	0.06

7.3.1.d. karıştırma hızının etkisi

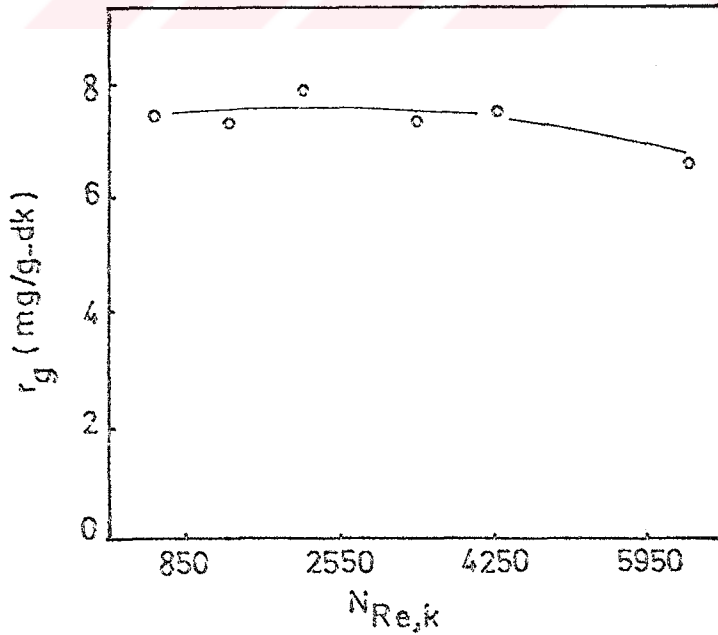
Karışma ortamındaki karıştırıcı Reynolds sayısındaki 420-4250 arasındaki artış metal adsorbsiyon hızında pek değişikliğe neden olmamakta, daha yüksek karıştırıcı Reynolds sayılarında ise metal adsorbsiyon hızı düşmektedir (Şekil 7.16.). Sıcaklık parametresinin incelenmesinde olduğu gibi yüksek Reynolds sayılarında belirli adsorbsiyon süresi sonunda alg tarafından adsorbe edilen metal iyon derişimi de azalmaktadır.

7.3.1.e. alg derişimi değişiminin etkisi

Alg derişiminin artması, yüzey alanının artmasından dolayı adsorblanan metal derişimini arttırır. Farklı başlangıç ba-

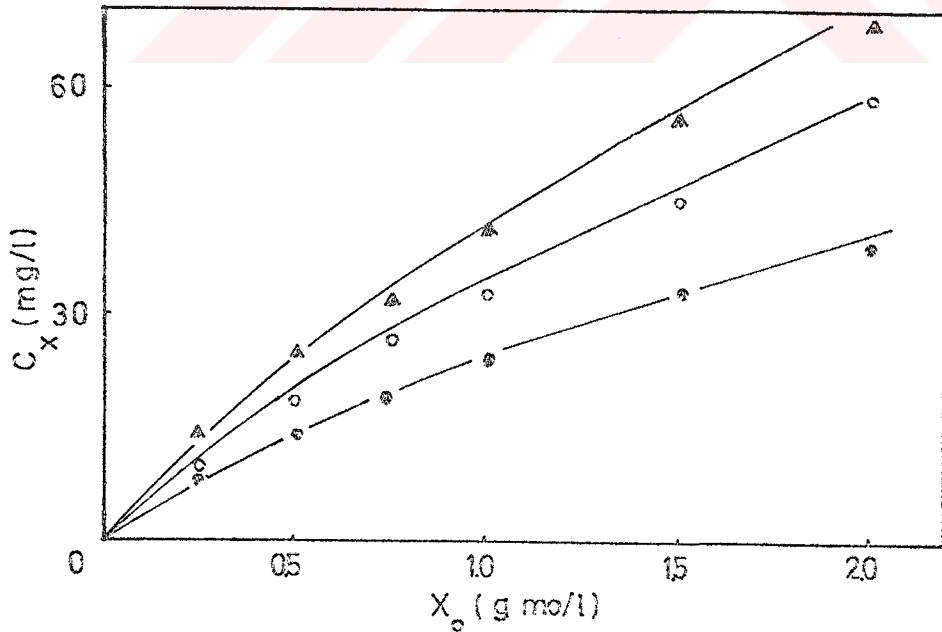


Şekil 7.15. Başlangıç bakır(II) iyonu derişimindeki değişimin gözlenen adsorbsiyon hızı üzerine etkisi ($X_0:0.75$ g/l; $T:25^\circ\text{C}$; K.H.:150 rpm; Başlangıç $\text{pH}'i:4.0$)



Şekil 7.16. Karıştırmalı kaptaki karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0:0.75$ g/l; $C_0:100$ mg/l; $T:25^\circ\text{C}$; Başlangıç $\text{pH}'i:4.8$)

kır(II) iyon derişimlerinde alg derişimi değiştirilerek Şekil 7.17. deki adsorbsiyon eğrileri elde edilmiştir. Alg derişiminin değişmesi Eşitlik 5.9. daki V_0/X_0 değerlerinin dolayısı ile de C_{den} değerlerinin değişmesine neden olmaktadır. Yaklaşık aynı başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde farklı V_0/X_0 oranlarına göre deneysel ve Eşitlik 5.9. dan hesaplanan C_{den} değerleri Çizelge 7.7. de karşılaştırılmış ve yüksek V_0/X_0 değerlerinde beklenenden biraz daha çok, düşük V_0/X_0 değerlerinde ise beklenenden biraz daha az adsorblanan metal iyonu derişimleri bulunmuştur. Düşük alg derişimlerinde alg hücreleri arasındaki mesafenin büyük olmasının hücre yüzeyindeki anyonik gruplara daha çok metal iyonunun adsorblanabilmesi, yüksek alg derişimlerinde ise hücrelerin birbirine yaklaşması bu artış ve azalışın nedeni olarak söylenebilir.



Şekil 7.17. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç bakır (II) iyon derişimine bağlı etkisi (T:25°C; K.H.: 150 rpm; Başlangıç pH'i: 4.0)
●:50 mg/l; ○:100 mg/l; ▲:200 mg/l

Çizelge 7.7. Yaklaşık aynı başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde farklı V_0/X_0 oranlarına göre deneysel ve hesaplanan $C_{x,den}$ ve C_{den} değerlerinin karşılaştırılması ($V_0:1$ l; $K_F: 10.23$; $n: 3.5$; $1/n: 0.28$)

V_0/X_0 (l/g)	C_0 (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
		$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
4.0	48.6	8.5	40.1	7.2	41.4
2.0	52.6	14.9	37.7	14.3	38.3
1.33	53.5	19.8	33.7	20.0	33.5
1.0	53.8	24.5	29.3	25.8	28.0
0.66	55.8	33.6	22.2	35.6	20.2
0.5	54.2	40.0	14.2	41.5	12.7

g)	V_0/X_0 (l/g)	C_0 (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
5	4.0	103.1	10.2	92.9	9.1	94.0
0	2.0	105.1	19.6	85.5	17.8	87.3
5	1.33	104.2	26.5	77.7	26.0	78.2
	1.0	103.1	33.3	69.8	33.6	69.5
	0.66	105.6	45.6	60.0	47.8	57.8
	0.5	104.7	54.3	50.4	59.5	45.2

g)	V_0/X_0 (l/g)	C_0 (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	195.5	13.2	182.3	11.0	184.5
50	2.0	196.0	23.3	172.7	21.7	174.3
75	1.33	199.2	32.2	167.0	32.0	167.2
0	1.0	201.8	41.4	160.4	42.3	159.5
5	0.66	197.1	55.3	141.8	60.9	136.2
0	0.5	205.2	68.2	137.0	79.2	126.0

7.3.1.f. 50, 100, 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde adsorbsiyon eğrileri

Şekil 7.18. 50, 100, 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişiminin 0.75 g/l alge adsorbsiyonunda çözeltide kalan bakır derişimlerinin zamanla değişimini vermektedir. Adsorbsiyonun ilk 5 dakikasında büyük bir kısmı tamamlanmakta, yaklaşık 30 dakika sonra denge meydana gelmektedir. Denge 24 saat süre sonra bile bozulmamaktadır.

7.3.3. kurutulmamış canlı mikroorganizma ile yapılan adsorbsiyon çalışmaları:

Santrifüjlenip, yıkanıp, tekrar santrifüjlenen canlı alg, 0.75 g/l kuru alge eşdeğer ağırlıkta, kurutulmadan tartılmış ve adsorbsiyon ortamına ilave edilmiştir. 50, 100, ve 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışmasında, çözeltideki serbest bakır(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri Şekil 7.19. da verilmiştir. Yaş hücre ile yapılan bu çalışmada bulunan adsorbsiyon hız ve etkinliği kuru hücre ile yapılanana nazaran daha azdır.

Ayrıca yaş hücre ile adsorbsiyonda farklı başlangıç metal iyon derişimlerinin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi Şekil 7.20. de görülmektedir. Bu durumdada en yüksek adsorbsiyon hızlarına 150-200 ppm metal derişimlerinde ulaşılmaktadır. Hız değeri 6.8 mg/g-dk bulunmuştur. Elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değeri ise Çizelge 7.8 de sunulmuştur.

Çizelge 7.8. 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışmasında farklı başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t: 1.0 sa.).

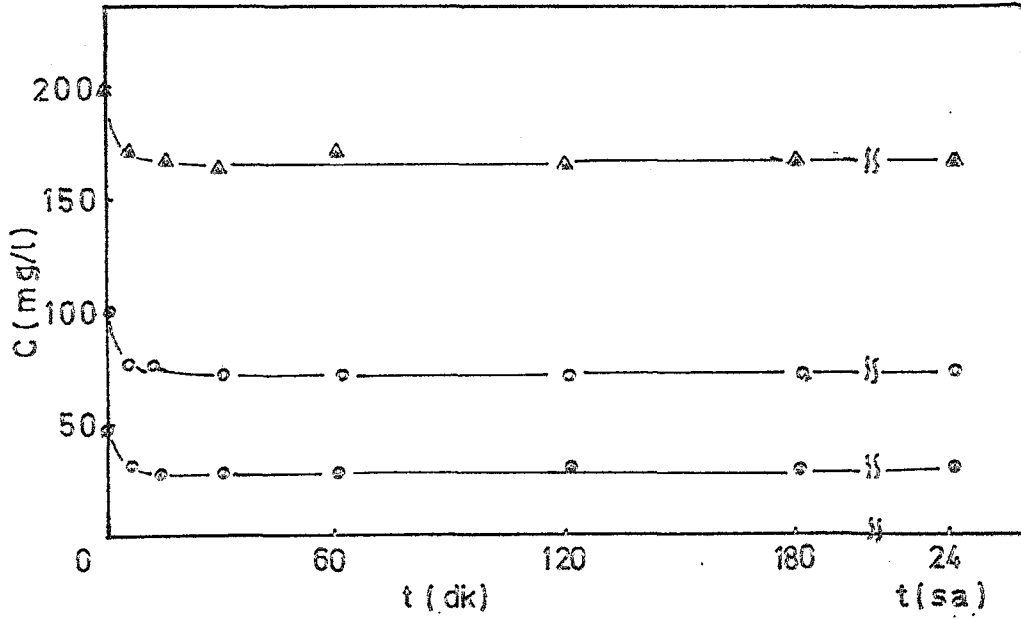
C_o (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	q (mg/g)	$Y_{q,max}/C_o$ (l/g)
24.1	10.6	14.1	0.59
50.7	15.8	21.2	0.42
102.6	21.8	29.1	0.28
148.0	27.4	36.6	0.25
198.9	29.4	39.2	0.20

7.3.4. akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç bakır(II) iyon derişiminin etkisi

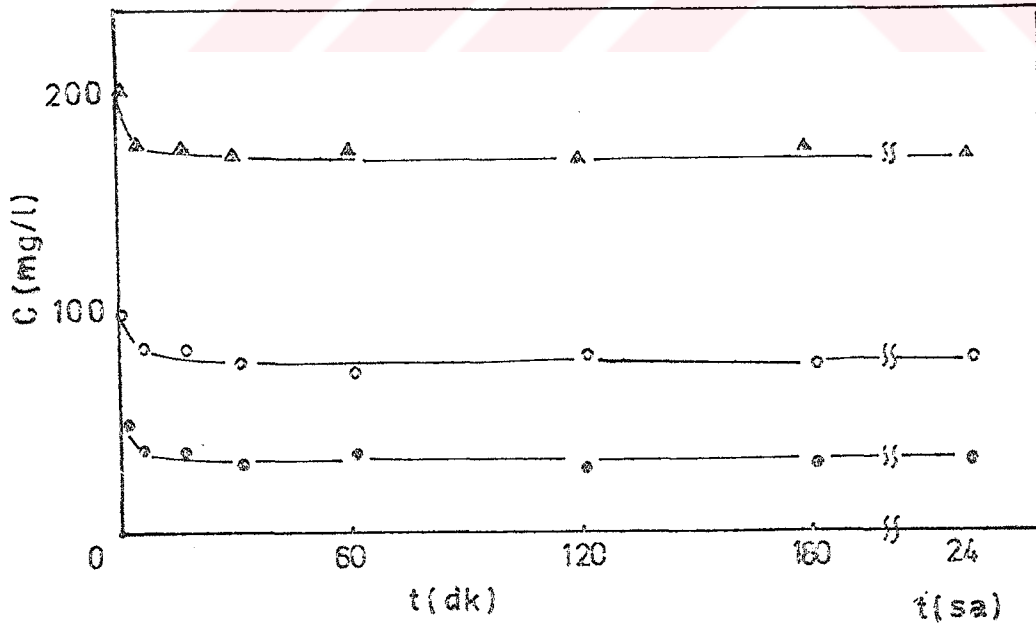
Akışkan yataklı tepkime kabında da başlangıç bakır(II) iyon derişiminin 150-250 ppm aralığında maksimum adsorbsiyon hızları elde edilmiştir. Akışkan yataklı tepkime kabında gözlenen adsorbsiyon hızları karıştırmalı tepkime kabında elde edilenlerden daha büyüktür (Şekil 7.21.). Çizelge 7.9. da da maksimum adsorblanan metal derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerlerinin karıştırmalı kaptakilere nazaran biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.9. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç bakır(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t:30 dk.)

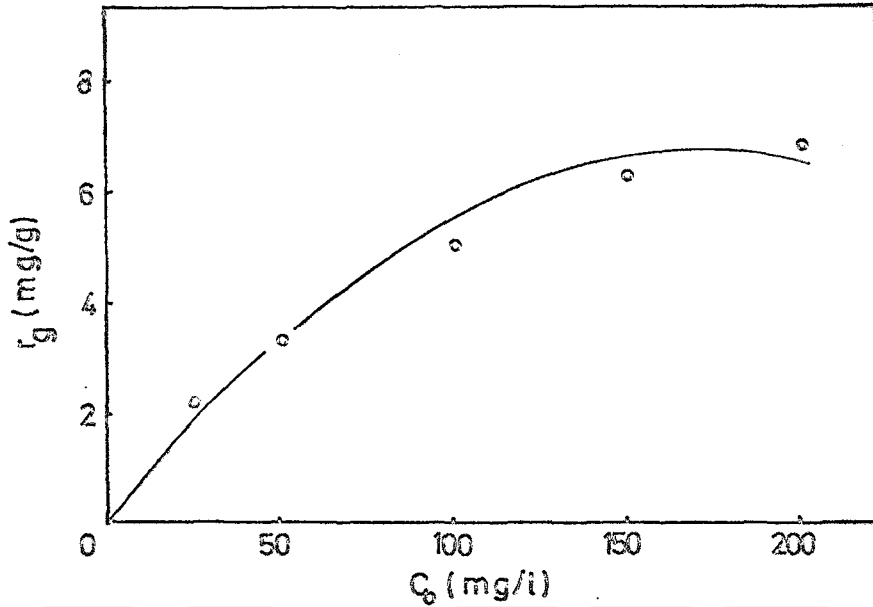
C_o (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	q_{den} (mg/g)	$Y_{q,max}/C_o$ (l/g)
10.4	9.4	12.5	1.21
25.6	17.3	23.1	0.90
48.9	23.4	31.2	0.64
99.0	28.0	37.3	0.38
152.2	32.4	43.2	0.28
198.5	33.9	45.2	0.23
251.7	31.6	42.1	0.17



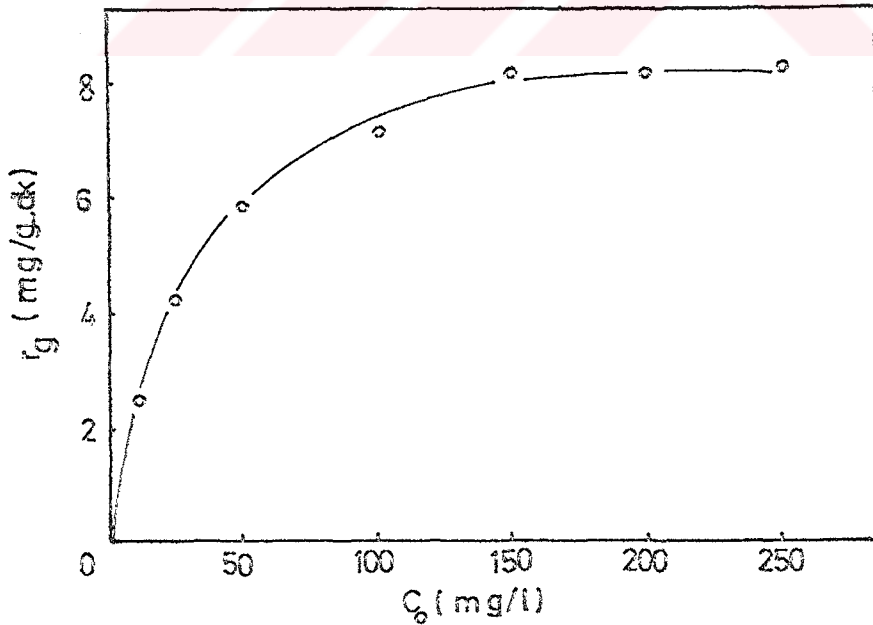
Şekil 7.18. 50,100 ve 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltide kalan bakır(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri (T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:4.0)
 ●:50 mg/l; ○:100 mg/l; ▲:200 mg/l



Şekil 7.19. 7.5 g/l yaş hücre ile 50,100 ve 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişimlerinin adsorbsiyonunda çözeltideki serbest bakır(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri (T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı: 4.0)
 ●:50 mg/l; ○:100 mg/l; ▲:200 mg/l



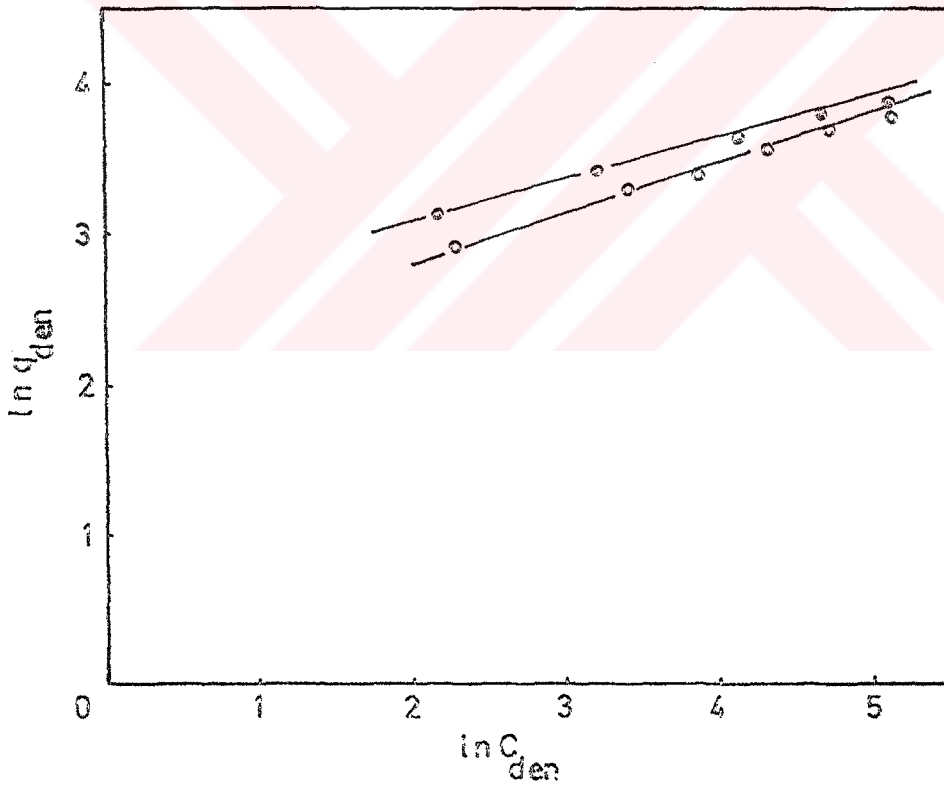
Şekil 7.20. Başlangıç bakır(II) iyon derişimi değişiminin metal adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :7.5g/l; T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'i:4.0)
Not: Hız değerleri kuru mikroorganizma temelinde göre hesaplanmıştır.



Şekil 7.21. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç bakır(II) iyonu derişiminin adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 : 0.75 g/l; T:25°C; H.H.:150 vvm; Başlangıç pH'i:4.0)

Şekil 7.22. de her iki tür tepkime kabında elde edilen izotermier karşılaştırılmıştır. Akışkan yataklı tepkime kabında adsorbsiyon sabiti K_F , 14.42, adsorbsiyon derecesi n , 4.36 bulunmuştur. Değerler karıştırmalı kaptakinden daha yüksektir, bu da daha iyi bir ayırmayı göstermektedir.

Akışkan yataklı tepkime kabında da q , 0.987 gibi 1.0'e yakın bir değerdedir ve adsorbsiyon hız sabiti k_a :0.3280 l/g-dk ve gözlenen adsorbsiyon hız sabiti de 0.3239 l/g-dk. bulunmuştur. Bu değerler de karıştırmalı kapta elde edilenlerden yüksektir.



Şekil 7.22. Kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak reaktörlerde elde edilen adsorbsiyon izotermierini (X_0 :0.75 g/l; T:25°C; Başlangıç pH'i:4.0)
 ●: Akışkan yatak, ○: Karıştırmalı kap

7.3.5. karıştırmalı kapta çinko(II) iyonlarının adsorbsiyon parametreleri

7.3.5.a. başlangıç pH'ının etkisi ve farklı başlangıç pH'larında adsorbsiyon izotermilerinin elde edilmesi

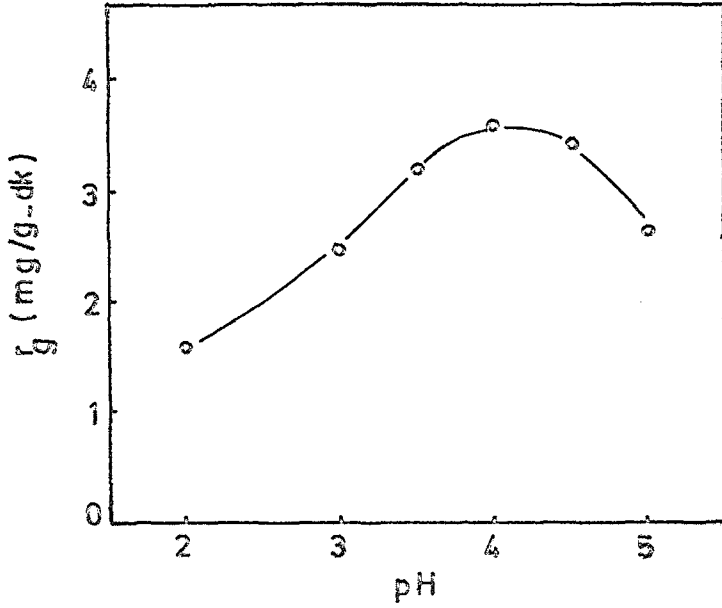
C. vulgaris'e çinko(II) iyonlarının adsorbsiyonunda başlangıç pH'ının adsorbsiyon hızına etkisi oldukça önemlidir ve pH 4.0-4.5 da maksimum adsorbsiyon hız değerleri elde edilmiştir (Şekil 7.23.). Başlangıç pH'ının 2.0, 3.0; 4.0 ve 5.0 olduğu değerlerde farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorbsiyon izotermi Şekil 7.24. de verilmiştir. Düşük pH'larda adsorbsiyon derecesinin ve denge sabitinin oldukça düşük olduğu Çizelge 7.10 dan da görülmektedir.

Çizelge 7.10. Çinko(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermilerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri.

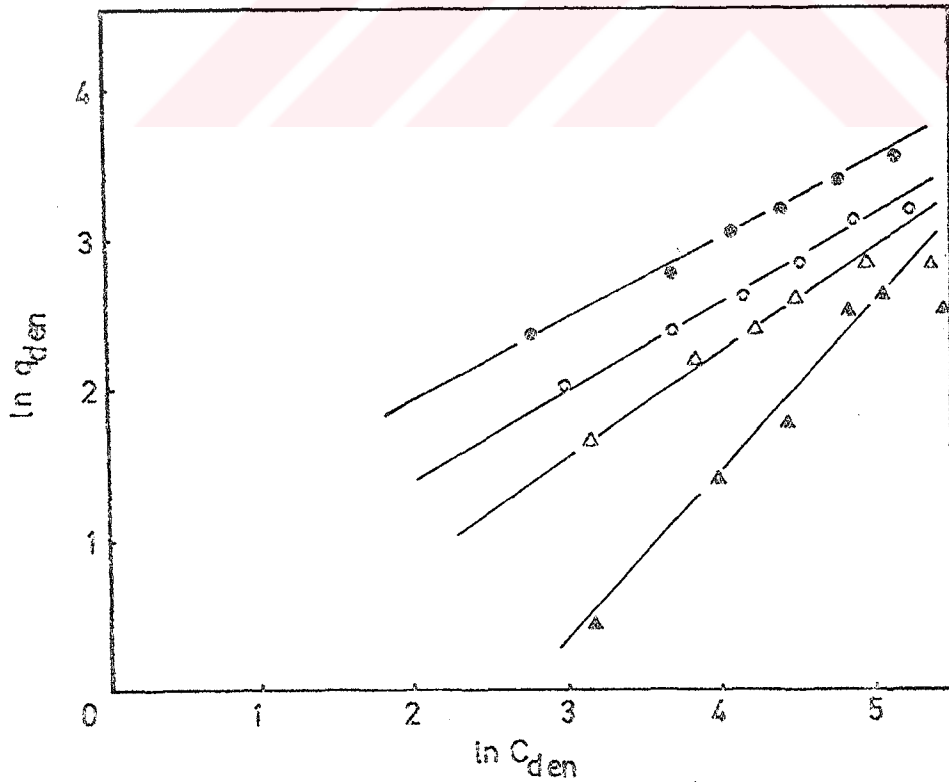
Başlangıç pH'ı	K_F	1/n	n
2.0	0.04	1.16	0.86
3.0	0.79	0.62	1.61
4.0	2.49	0.52	1.93
5.0	1.38	0.56	1.80

7.3.5.b. sıcaklığın etkisi ve farklı sıcaklıklarda adsorbsiyon izotermilerinin elde edilmesi

Çinko(II) iyonlarının adsorbsiyon hızı 30-35°C gibi nispeten yüksek sıcaklıklarda en yüksek değerlerde bulunmuştur.



Şekil 7.23. Başlangıç pH'nin çinko(II) iyonlarının adsorpsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; C_0 :100 mg/l; T :25°C; K.H.:150 rpm)



Şekil 7.24. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (X_0 :0.75 g/l; T :25°C; K.H.:150 rpm)
 Δ :pH:2; \triangle :pH:3; \circ : pH:4; \bullet :pH:5

(Şekil 7.25.). 30°C dan yüksek sıcaklıklarda bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda olduğu gibi adsorbsiyon süresi sonucu adsorblanan metal iyonu derişimi oldukça düşmektedir. Çizelge 7.11. de 35°C daki farklı başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinde $t=48$ saat sonunda adsorblanan metal iyonu derişimleri verilmiştir.

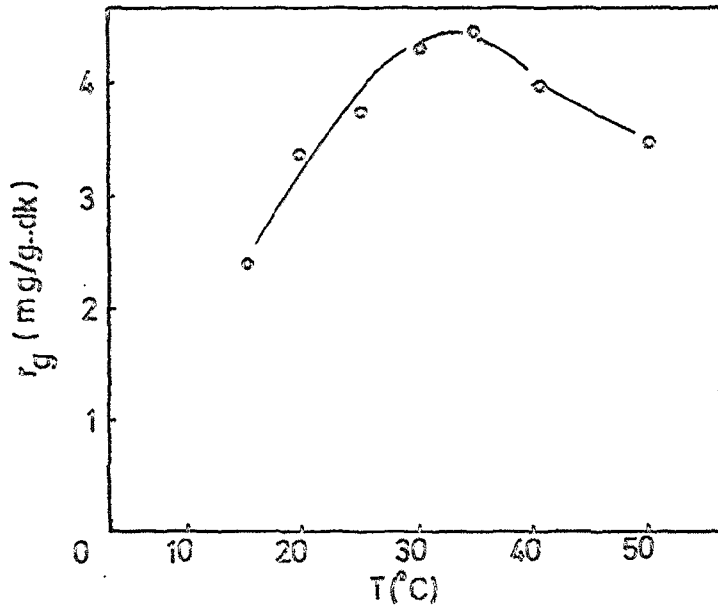
Çizelge 7.11. 35°C izotermi için kullanılan çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinde 48 saat sonunda adsorblanmış metal iyonu derişimleri

C_o (mg/l)	C_{den} (mg/l)	q_{den} (mg/g)	$q_{24\text{ sa}}$ (mg/g)
24.2	13.6	14.1	5.06
49.5	33.0	22.0	3.73
71.0	52.8	24.2	2.53
101.9	80.5	28.5	2.02
145.5	121.8	31.5	1.33
189.2	165.3	30.0	1.20

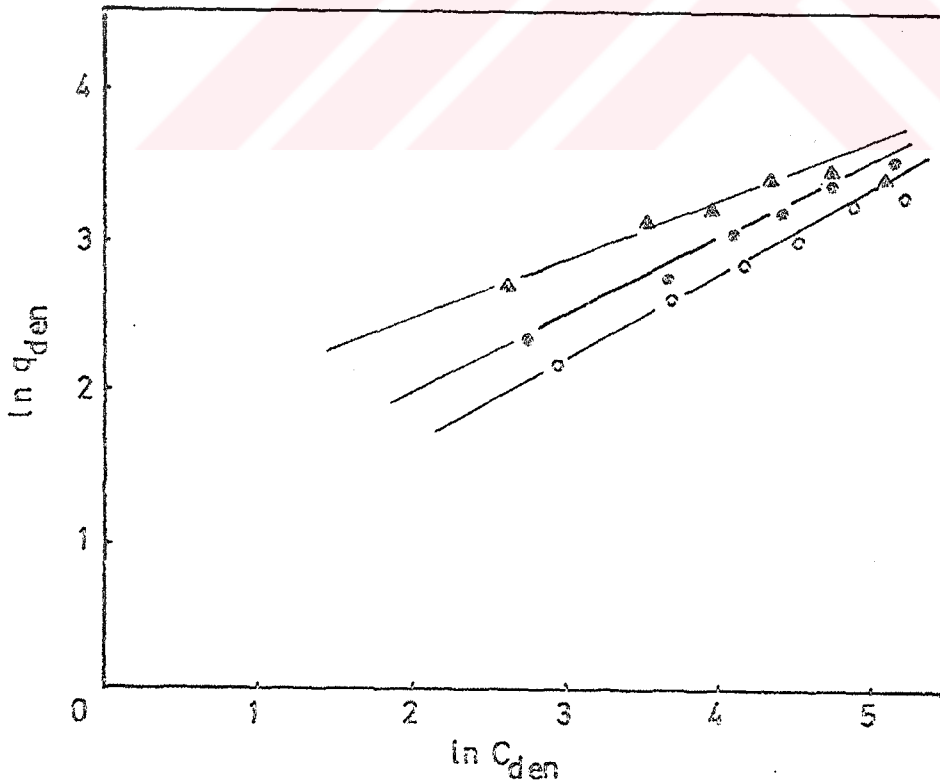
15, 25 ve 35°C 'larda elde edilen adsorbsiyon izotermi Şekil 7.26. da izotermi den yararlanarak bulunan K_F ve n değerleri Çizelge 7.12. de verilmiştir.

Çizelge 7.12. Çinko(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermi den yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri.

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	K_F	$1/n$	n
15	1.77	0.54	1.85
25	2.49	0.52	1.93
35	5.36	0.39	2.57



Şekil 7.25. Sıcaklığın çinko(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; C_0 :100 mg/l; K.H.: 150 rpm; Başlangıç pH'i:4.0)



Şekil 7.26. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi (X_0 :0.75 g/l; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'i:4.0)

o:15°C; □:25°C; ▲: 35°C

7.3.5.c. başlangıç çinko(II) iyon derişiminin etkisi

Başlangıç çinko(II) iyon derişiminin 150-200 ppm'e kadar artışı adsorbsiyon hızını arttırır, daha yüksek derişimlerde hız düşmektedir (Şekil 7.27.). Bulunan maksimum adsorblanan metal iyon derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri Çizelge 7.13. de verilmiştir.

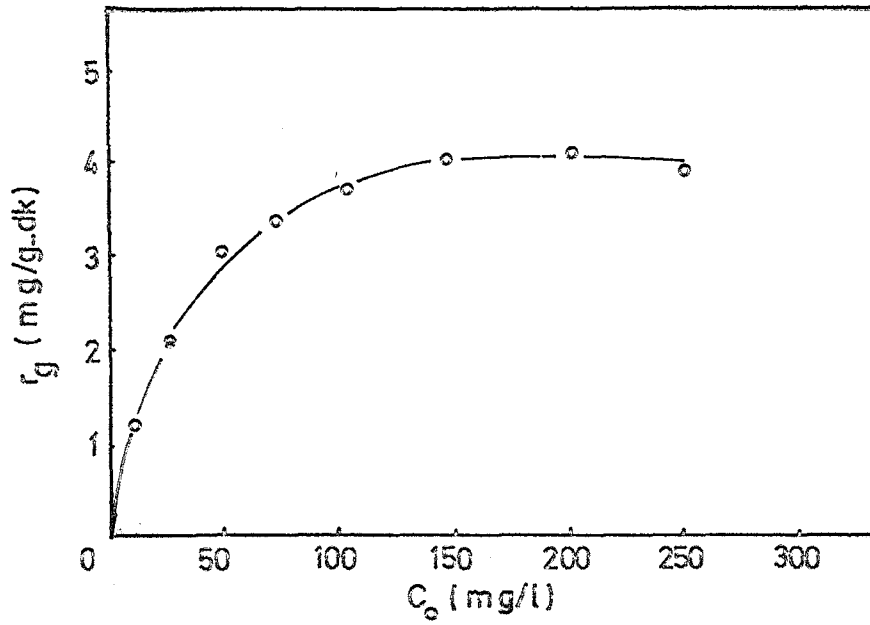
Çizelge 7.13. Çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t: 48 saat).

C_o (mg/l)	$C_{x, \max}$ (mg/l)	q_{\max} (mg/g)	Y_{q_{\max}/C_o} (l/g)
9.4	7.9	10.5	1.12
23.6	16.1	21.5	0.90
50.2	21.8	29.1	0.58
74.4	24.8	33.1	0.44
100.3	30.1	40.1	0.40
145.9	33.8	45.1	0.30
196.2	36.5	48.7	0.25
248.0	31.9	42.5	0.17

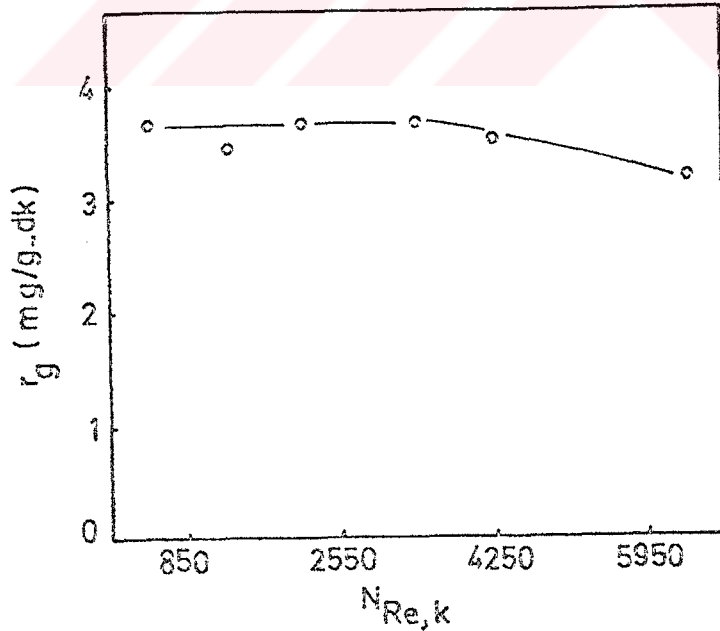
Toplam adsorbsiyon süresinin uzun olmasına karşın algin metal alma etkinlik değerleri biraz daha yüksektir. Çinko(II) iyonlarının adsorbsiyonunda da dış etkinlik katsayısı yaklaşık 1.0 dir, gerçek ve görünür adsorbsiyon hız sabitleri sırasıyla 0.1730 ve 0.1719 l/g-dk bulunmuştur.

7.3.5.d. karıştırma hızının etkisi

Çinko(II) iyonlarının adsorbsiyonunda da karıştırma hızı çok etkili bir parametre değildir (Şekil 7.28.). 500 rpm'e kadar ($N_{Re, k}$: 4250) yaklaşık aynı adsorbsiyon hızları elde edilmiştir.



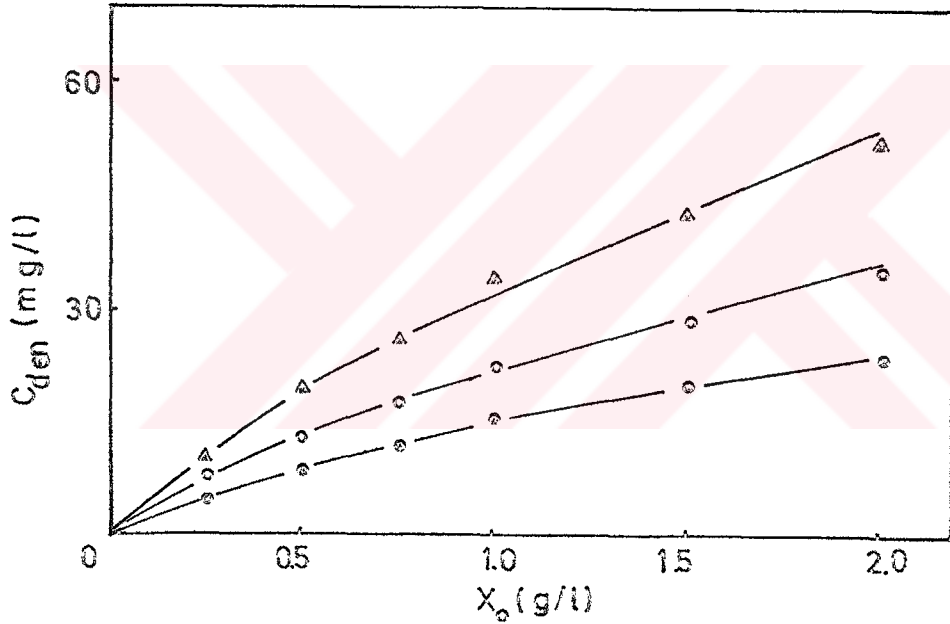
Şekil 7.27. Başlangıç çinko(II) iyonu derişimindeki değişimin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi (X_0 : 0.75 g/l; T : 25°C; K.H.: 150 rpm; Başlangıç pH'ı: 4.0)



Şekil 7.28. Biyosorbsiyon ortamında karıştıracı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 : 0.75 g/l; C_0 : 100 mg/l; T : 25°C; Başlangıç pH'ı: 4.0)

7.3.5.e. alg derişimi değişiminin etkisi

Alg derişiminin 0.25 g/l den 2.0 g/l ye kadar arttırılması farklı başlangıç çinko(II) iyon derişimleri için adsorbsiyon hız ve verimliliğini arttırıcı olmuştur. Ancak artış dűřük adsorbsiyon derecesi ve denge sabitinden dolayı çok fazla miktarda değildir. (şekil 7.29.). Alg derişimi değiştirilerek bulunan deneysel ve hesaplanan C_{den} değerleri de izelge 7.14. de karşılaştırılmıştır.



şekil 7.29. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç çinko(II) iyon derişimine bağlı etkisi (T:25°C; Başlangıç pH:4.0; K.H.:150 rpm)
 ●:50 mg/l; ◻:100 mg/l; ▲:200 mg/l

Çizelge 7.14. Yaklaşık aynı başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinde farklı V_o/X_o oranlarına göre deneysel bulunan ve hesaplanan $C_{x,den}$ ve C_{den} değerlerinin karşılaştırılması ($V_o: 1$ l; $K_F: 2.49$ l/g; $n: 1.93$; $1/n: 0.52$)

(g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	49.7	4.8	44.9	4.5	45.2
50	2.0	49.4	8.4	41.0	8.7	40.7
75	1.33	51.3	12.0	39.3	12.5	38.8
0	1.0	53.1	15.6	37.5	16.3	36.8
5	0.66	50.5	19.9	30.6	21.5	29.0
0	0.5	52.8	23.6	29.2	27.0	25.8
(g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	105.8	7.7	98.1	6.7	99.1
50	2.0	103.5	12.7	90.8	13.0	90.5
75	1.33	104.1	17.3	86.8	18.8	85.3
0	1.0	104.3	22.4	81.9	24.3	80.0
5	0.66	103.1	28.5	74.6	33.8	69.3
0	0.5	101.2	35.2	66.0	41.7	59.5
(g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	199.5	10.3	189.2	9.0	190.5
50	2.0	205.0	19.0	186.0	18.8	186.2
75	1.33	205.4	26.1	179.3	27.6	177.8
0	1.0	204.3	33.9	170.4	35.8	168.5
5	0.66	205.1	42.3	162.8	51.1	154.0
0	0.5	205.2	52.5	152.7	66.0	139.2

7.3.5.f. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinin adsorbsiyon eğrileri

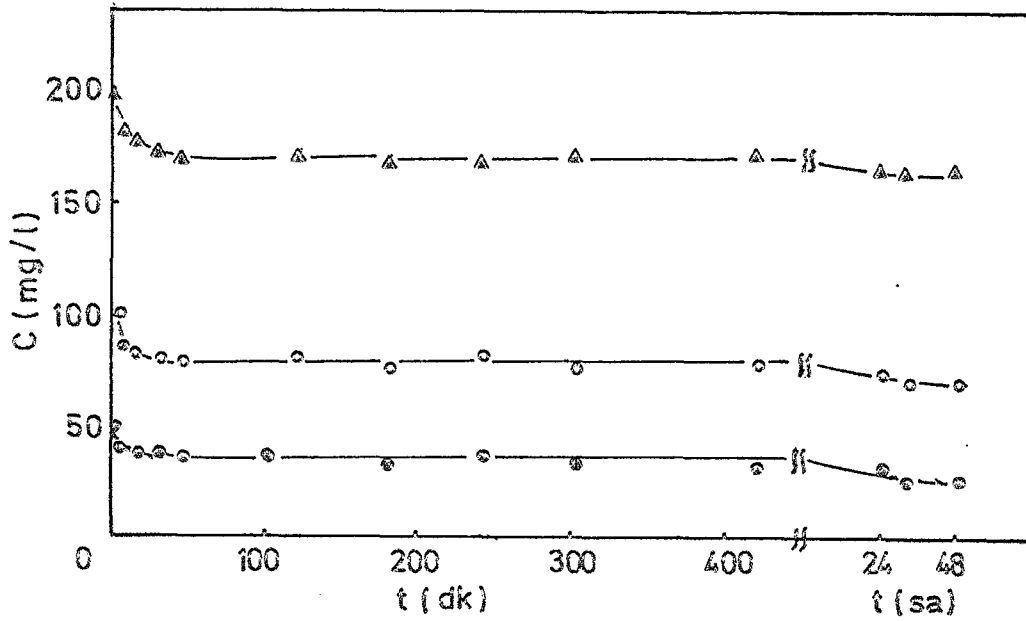
50, 100 ve 200 mg/l çinko(II) iyon derişimleri ile 25°C da çalışıldığında elde edilen çözeltide kalan metal iyonu derişimi-zaman eğrileri Şekil 7.30. da verilmiştir. Çinko(II) iyonu adsorbsiyonunun ilk 5 dakikada önemli bir kısmı tamamlandıktan sonra 45 dakikada denge oluşmakta 48 saate kadar da kimyasal adsorbsiyonla metal adsorbsiyonuna devam edilmektedir.

7.3.7. kurutulmamış mikroorganizma ile yapılan adsorbsiyon çalışmaları

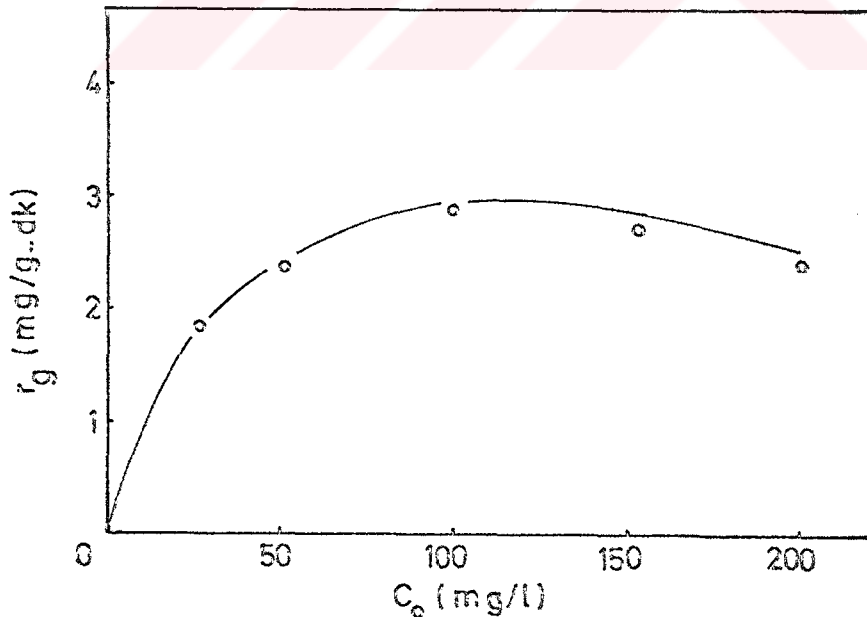
7.5 g/l yaş hücre ile 25, 50, 100, 150, 200 mg/l başlangıç çinko(II) iyon derişimleri ile çalışılmış ve başlangıç çinko(II) iyon derişiminin adsorbsiyon hızına etkileri Şekil 7.31. de gösterilmiştir. Elde edilen adsorbsiyon hızları ve etkinlik değerleri kuru hücre ile elde edilenlere nazaran daha düşüktür. (Şekil 7.31. ve Çizelge 7.15.). Ayrıca yaş hücre ile ancak 100 mg/l başlangıç çinko(II) iyon derişiminde en yüksek adsorbsiyon hızına ulaşılmıştır.

Çizelge 7.15. 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimleri için elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t:48 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x, \max}$ (mg/l)	q_{\max} (mg/g)	Y_{q_{\max}/C_o} (l/g)
24.9	12.0	16.0	0.64
49.1	20.7	27.6	0.56
102.6	28.2	37.6	0.37
147.4	25.5	34.0	0.23
201.8	23.0	30.7	0.15



Şekil 7.30. 50, 100, 200 mg/l başlangıç çinko(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltide kalan çinko(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri (T: 25°C; Başlangıç pH: 4.0; K.H.: 150 rpm)
 ●: 50 mg/l; ○: 100 mg/l; ▲: 200 mg/l



Şekil 7.31. Başlangıç çinko(II) iyon derişimi değişiminin metal adsorbsiyon hızına etkisi (X₀: 7.5 g/l; T: 25°C; K.H.: 200 rpm; Başlangıç pH: 4.0)
 Not: Hız değerleri kuru mikroorganizma temelina göre hesaplanmıştır.

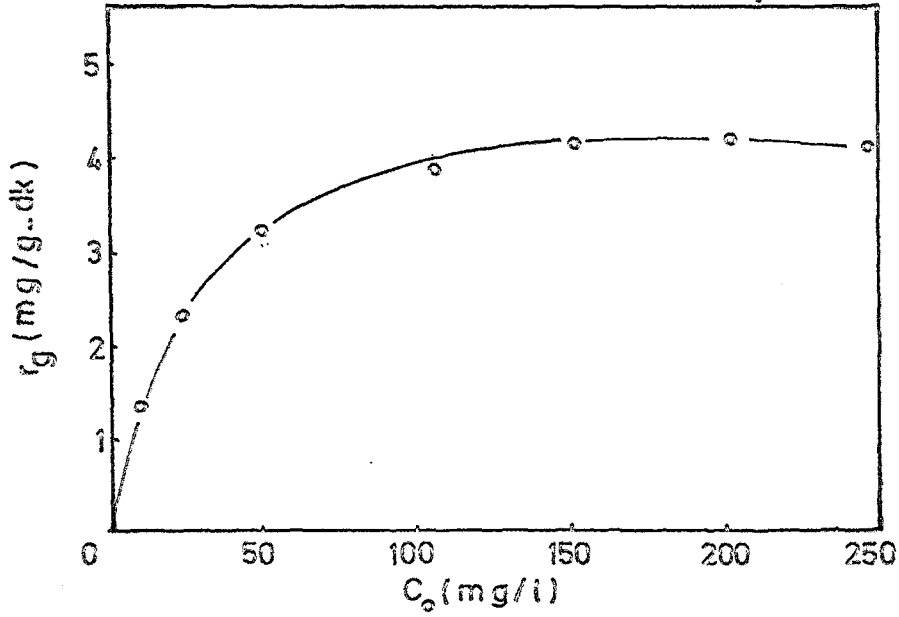
7.3.8. akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç çinko(II) iyon derişiminin etkisi

Akışkan yataklı tepkime kabında 10-250 ppm arasında başlangıç çinko(II) iyon derişiminin etkisi araştırılmış, 150 ppm' de en yüksek adsorbsiyon hızı elde edilmiştir (Şekil 7.32.). Akışkan yataklı tepkime kabında düşük metal iyonu derişimlerinde daha yüksek hız ve etkinlik değerleri elde edilmiştir (Çizelge 7.16.). Bu tür tepkime kabı yüksek metal iyonu derişimleri için uygun değildir. Şekil 7.33. de karıştırma- lı ve akışkan yataklı tepkime kaplarında aynı koşullarda elde edilen adsorbsiyon izotermeleri verilmiştir. Akışkan yatak izoterminden düşük metal iyonu derişimlerinde algin daha yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bulunan adsorbsiyon sabiti ve derecesi değerleri sırasıyla 4.02 ve 2.38 dir.

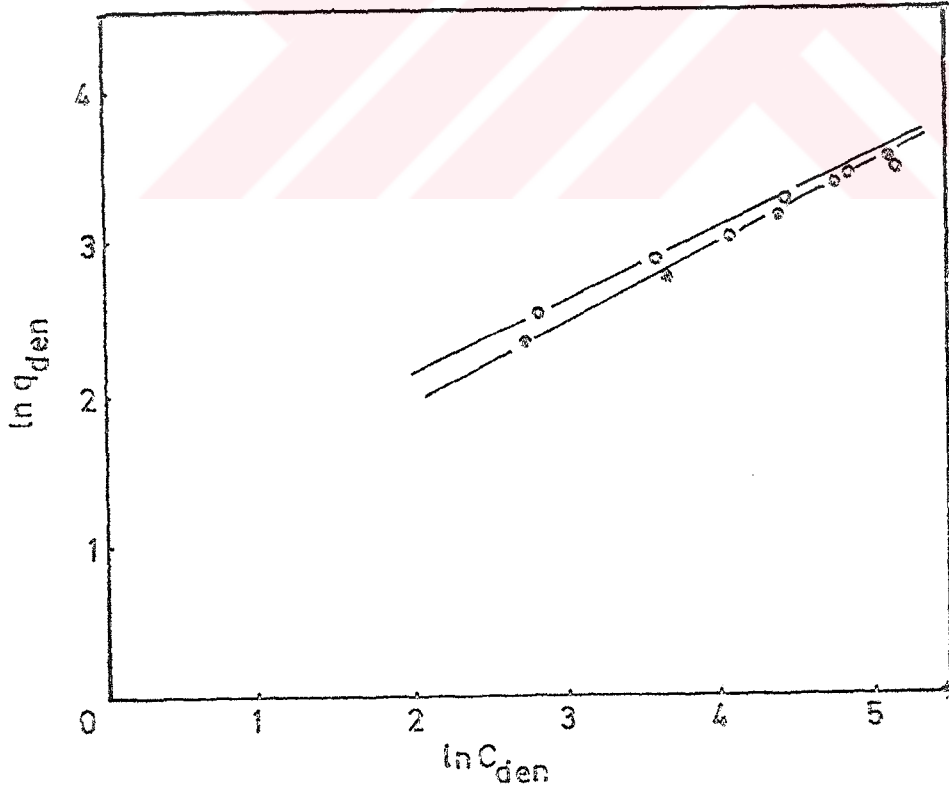
Çizelge 7.16. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç çinko(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinliği değerleri (t: 48 sa.).

C_0 (mg/l)	$C_{x,max}$ (mg/l)	q_{max} (mg/g)	q_{max}/C_0 (l/g)
10.3	8.9	11.9	1.15
26.0	17.6	23.5	0.90
50.6	22.8	30.4	0.60
104.1	31.5	42.0	0.40
151.3	35.8	47.7	0.32
198.0	34.0	45.3	0.23
248.9	34.1	45.5	0.18

Akışkan yataklı reaktörde elde edilen gözlenen adsorbsiyon hız sabiti gerçek hız sabitine yaklaşık eşittir ve $k_a=0.1793$ l/g-dk., $k_{a,g}=0.1780$ l/g-dk. bulunmuştur.



Şekil 7.32. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç çinko(II) iyonu derişiminin adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 : 0.75 g/l; T :25°C; H.H.:150vwm; başlangıç pH'ı:4.0)



Şekil 7.33. Kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak reaktörlerde elde edilen adsorbsiyon izotermi (X_0 :0.75 g/l; T :25°C; Başlangıç pH'ı:4.0)
o: Akışkan yatak; •: Karıştırmalı kep

7.3.9. karıştırmalı kapta demir(II) iyonlarının adsorbsiyon parametreleri

7.3.9.a. başlangıç pH'ının etkisi ve farklı başlangıç pH'larında adsorbsiyon izotermlerinin elde edilmesi

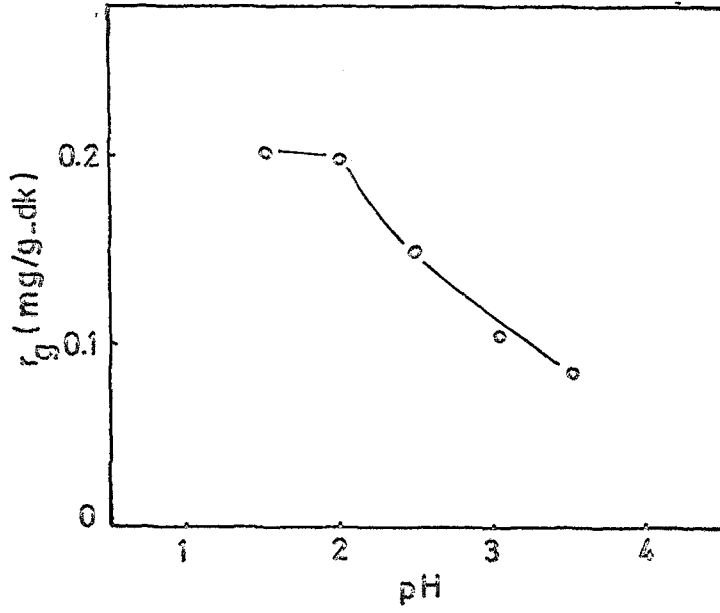
Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda pH küçüldükçe adsorbsiyon hızı da artmaktadır (Şekil 7.34.). pH 1.5-2 de maksimum adsorbsiyon hızları elde edilmiştir. Demir(II) iyonlarının ortam pH'ı 3.0-3.5' u aştığı an demir(III) iyonlarına yükseltgenerek $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesinden dolayı ancak pH 2.0 ve 3.0 izotermleri elde edilebilmiştir (Şekil 7.35). İzotermlerin eldesinde yine Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılmasından yararlanılmıştır.

Çizelge 7.17. Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermlerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri

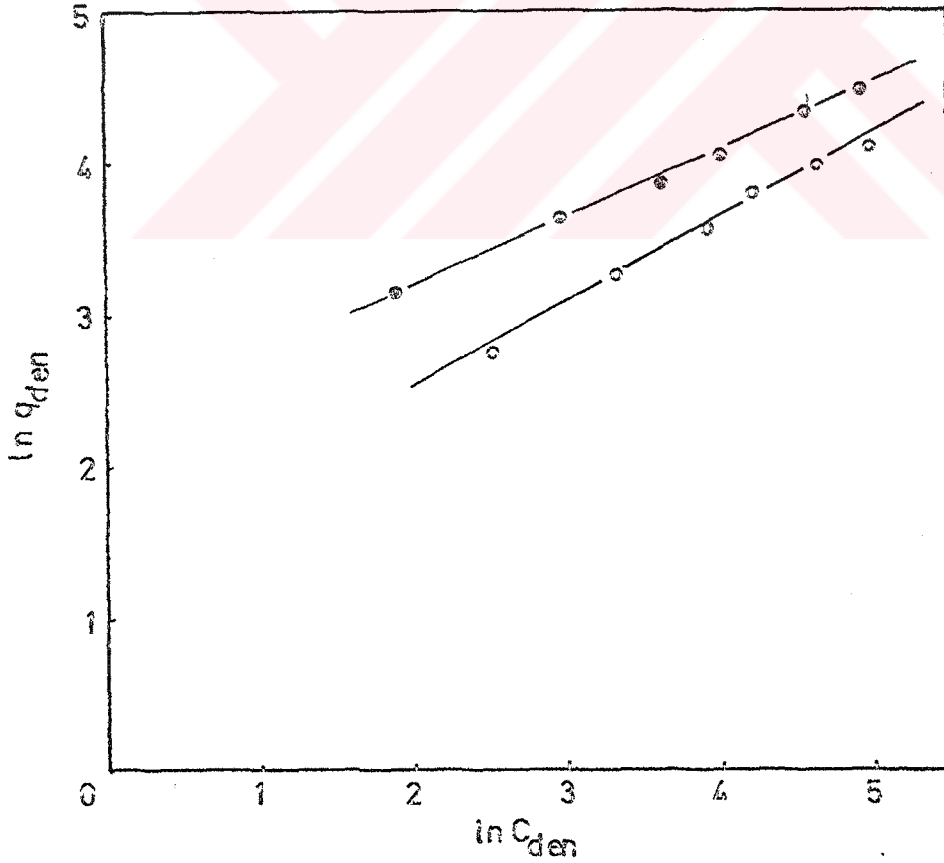
Başlangıç pH'ı	K_F	1/n	n
2.0	10.12	0.45	2.24
3.0	3.69	0.59	1.70

7.3.9.b. sıcaklığın etkisi ve farklı sıcaklıklarda adsorbsiyon izotermlerinin elde edilmesi

15°C ile 50°C arasında sıcaklığın demir(II) iyonlarının adsorbsiyon hızı üzerine etkisi araştırılmış ve demir(II) iyonlarının 35°C'a kadar bütün sıcaklıklarda hemen hemen aynı adsorbsiyonu yaptığı gözlenmiştir (Şekil 7.36.). 15, 25 ve 35°C da elde edilen adsorbsiyon izotermleri de bunu kanıtlamaktadır (Şekil 7.37.). Bakır(II) ve çinko(II) iyonlarının



Şekil 7.34. Başlangıç pH'nin demir(II) iyonlarının adsorpsiyon hızına etkisi (X_0 : 0.75 g/l; C_0 :100 mg/l; T :25°C; K.H.:150 rpm)



Şekil 7.35. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliği-ne göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (X_0 :0.75 g/l; T :25°C; K.H.: 150 rpm)
●: pH:2.0; ○: pH:3.0

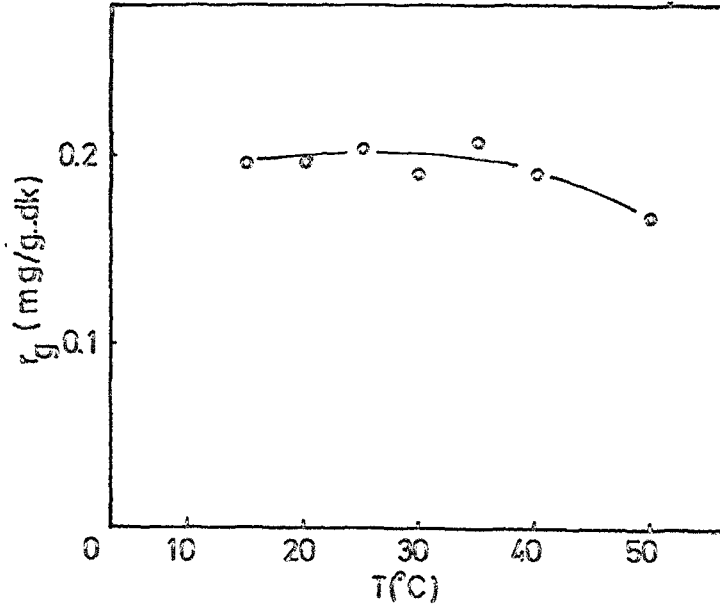
adsorbsiyonunda gözleendiği gibi sıcaklığın artışıyla desorbsiyon hızının artışı demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda görülmemiştir. 15, 25 ve 35°C larda elde edilen K_F ve n değerleri Çizelge 7.18 de verilmiştir.

Çizelge 7.18. Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri.

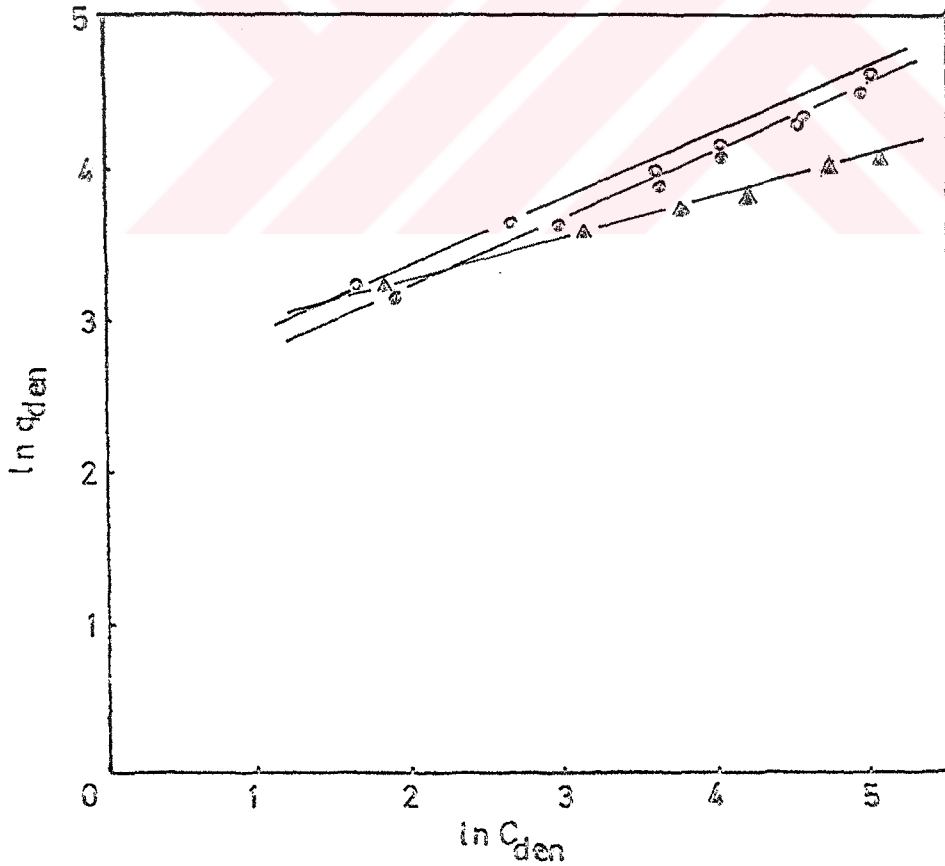
Sıcaklık (°C)	K_F	1/n	n
15	11.59	0.45	2.20
25	10.12	0.45	2.24
35	15.80	0.26	3.90

7.3.9.c. başlangıç demir(II) iyon derişiminin etkisi

10-300 ppm arasında başlangıç demir(II) iyon derişimi derişiminin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi araştırılmış, 200 ppm de en yüksek hız bulunmuştur (Şekil 7.38.). Genelde demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda gözlenen adsorbsiyon hızları çok düşük olmasına karşın algin metal alma etkinliği daha yüksektir. Adsorbsiyon denge süresi algin metal alma etkinliği ile orantılı olduğuna göre demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda kimyasal adsorbsiyonun etken olduğu söylenebilir (Çizelge 7.19.)



Şekil 7.36. Sıcaklığın demir(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; C_0 :100 mg/l; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:2.0)



Şekil 7.37. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi (X_0 :0.75 g/l; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:2.0)
 ○:15°C; ●: 25°C; ▲:35°C

Çizelge 7.19. Çeşitli başlangıç demir(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t: 48 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	q_{den} (mg/g)	Y_{q_{max}/C_o} (l/g)
10.2	9.8	13.1	1.28
24.0	18.4	24.5	1.02
48.5	29.0	38.7	0.80
73.8	36.8	49.1	0.67
100.4	46.4	61.9	0.62
154.0	58.1	77.4	0.50
205.1	68.8	91.7	0.45
302.0	39.5	52.7	0.18

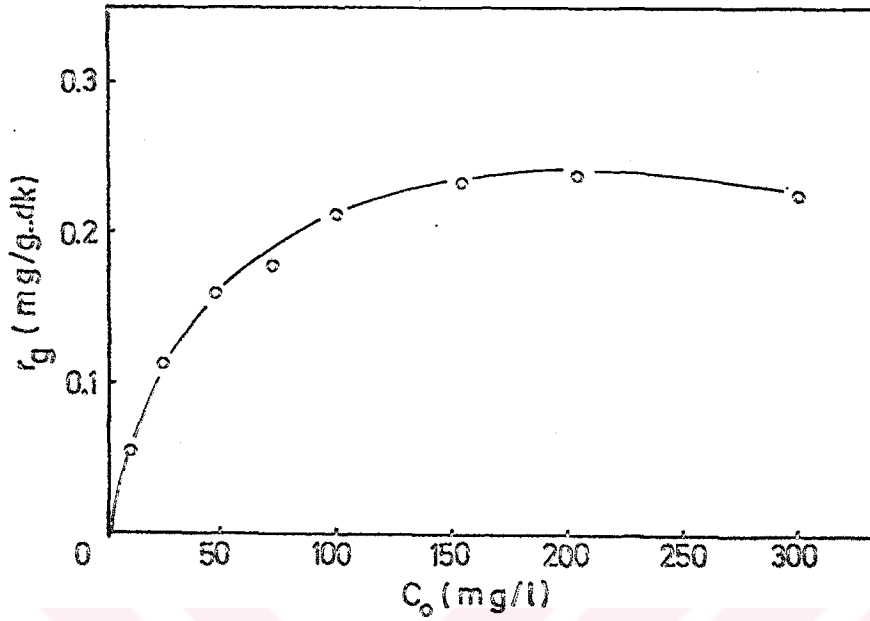
Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda görünür ve gerçek hız değerleri hemen hemen aynıdır, dış etkinlik katsayısı yaklaşık 1.0 dir. Gerçek ve görünür adsorbsiyon hız sabitlerinin sayısal değeri 0.0059 l/g-dk olarak bulunmuştur.

7.3.9.d. karıştırma hızının etkisi

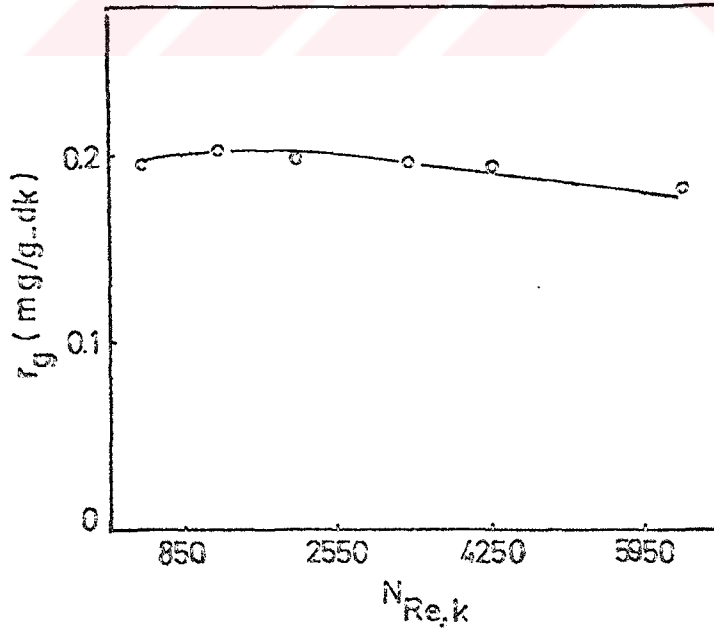
Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda karıştırma hızının etkili bir parametre olduğu söylenemez. Düşük karıştırıcı Reynolds sayılarında adsorbsiyon hızı biraz yüksek, yüksek değerlerde ise daha düşüktür (Şekil 7.39.).

7.3.9.e. alg derişimi değişiminin etkisi

Demir(II) iyonlarının adsorbsiyonunda alg derişimindeki çok az artışlar bile adsorbsiyon verimlerini oldukça arttırmaktadır (Şekil 7.40.). Alg derişim değiştirilerek bulunan farklı V_o/X_o oranlarında elde edilen deneysel ve hesaplanan C_{den} değerleri Çizelge 7.20 de karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.38. Başlangıç demir(II) iyonu derişimindeki değişimin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi (X_0 :0.75 g/l; T :25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:2.0)



Şekil 7.39. Karışma ortamındaki Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; C_0 :100 mg/l; T :25°C; Başlangıç pH'ı:2.0)

Çizelge 7.20. Yaklaşık aynı başlangıç demir(II) iyon derişimlerinde farklı V_o/X_o oranlarına göre deneysel bulunan ve hesaplanan $C_{x,den}$ ve C_{den} değerlerinin karşılaştırılması ($V_o: 1$ l; $K_F: 10.12$; $1/n: 0.45$; $n: 2.24$)

g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
5	4.0	50.1	13.6	36.5	12.9	37.2
0	2.0	50.5	23.1	27.4	22.6	27.9
5	1.33	48.4	29.7	18.7	28.9	19.5
	1.0	49.6	33.4	16.2	34.4	15.2
	0.66	48.3	39.3	9.0	39.8	8.5
	0.5	50.4	43.9	6.5	44.6	5.8
g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
5	4.0	102.6	19.4	83.2	18.6	84.0
0	2.0	101.7	33.2	68.5	33.8	67.9
5	1.33	97.0	45.5	51.5	44.9	52.1
	1.0	98.3	53.2	45.1	55.1	43.2
	0.66	101.2	67.3	33.9	70.7	30.5
	0.5	100.1	74.6	25.5	79.3	20.8
g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
5	4.0	198.2	26.3	171.9	25.7	172.5
0	2.0	200.5	48.0	152.5	48.5	152.0
5	1.33	196.0	66.2	129.8	67.5	128.5
	1.0	198.5	81.5	117.0	85.1	113.4
	0.66	203.6	105.9	97.7	114.4	89.2
	0.5	200.1	120.6	79.5	133.7	66.4

7.3.9.f. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç demir(II) iyon derişimlerinin adsorbsiyon eğrileri

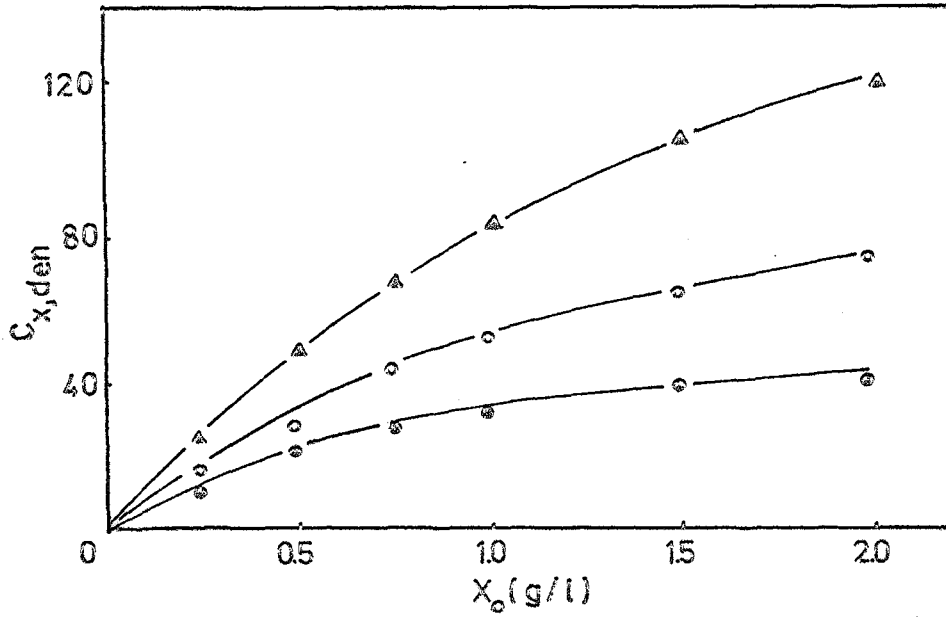
Şekil 7.41. de 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç demir(II) iyon derişimleri için adsorblanmadan kalan metal iyonu derişimlerinin zamanla değişimleri görölmektedir. İlk yarım saat içinde çok az demir(II) iyonu adsorblanmakta, ilk 8 saat içinde adsorbsiyonun büyük kısmı tamamlanmakta, 24-30 saat arasında da dengeye ulaşılmaktadır.

7.3.11. kurutulmamış mikroorganizma ile yapılan adsorbsiyon çalışmaları

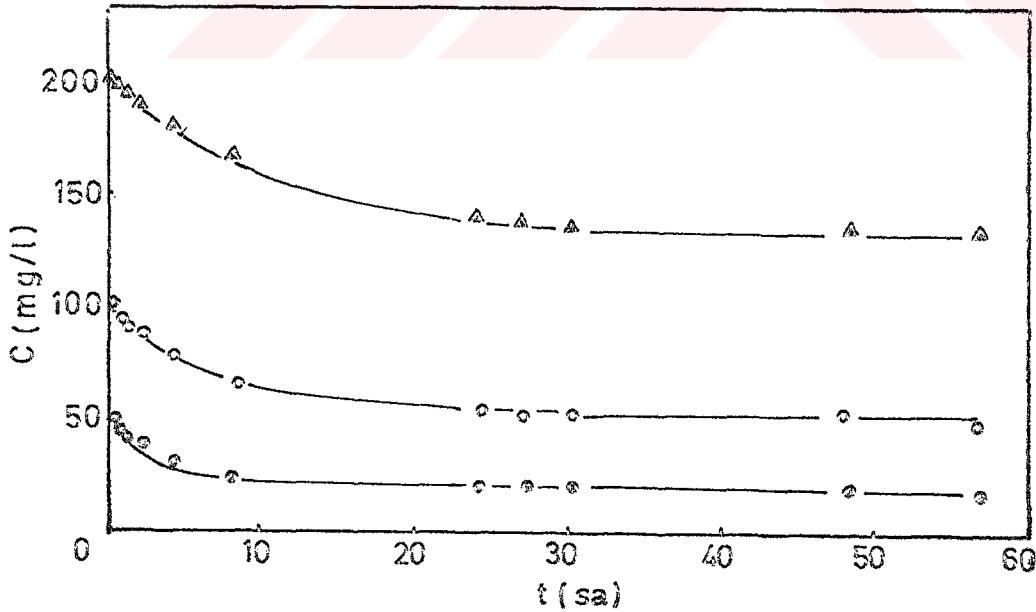
Diğer metal iyonlarıyla 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışması demir(II) iyonları için de tekrarlanmış ve Şekil 7.42. deki başlangıç metal iyonu derişimi değişiminin adsorbsiyon hızı üzerine etkisini gösteren eğri elde edilmiştir. Şekil 7.38. deki hız değerleri ile karşılaştırıldığında düşük derişimlerde hemen hemen aynı, yüksek derişimlerde ise biraz daha düşük adsorbsiyon hız değerlerinin elde edildiği görölmektedir. Algin metal alma etkinliği açısından ise kuru hücrelerden elde edilen etkinlik değerleri kadar olmasa da oldukça yüksek değerler elde edilmiştir (Çizelge 7.21.).

Çizelge 7.21. Demir(II) iyonlarının 7.5 g/l yaş hücreyle yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç demir(II) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t: 48 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	q_{den} (mg/g)	Y_{qmax}/C_o (l/g)
26.5	17.5	23.3	0.88
48.2	24.8	33.1	0.68
101.1	37.2	49.6	0.49
145.0	45.3	60.3	0.42
197.2	47.6	63.4	0.32



Şekil 7.40. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç demir(II) iyon derişimine bağlı etkisi (T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:2.0)
 e:50 mg/l; c:100 mg/l; a:200 mg/l



Şekil 7.41. 50,100 ve 200 mg/l başlangıç demir(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltide adsorblanmadan kalan demir(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri (T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:2.0)
 e:50 mg/l; c:100 mg/l; a:200 mg/l

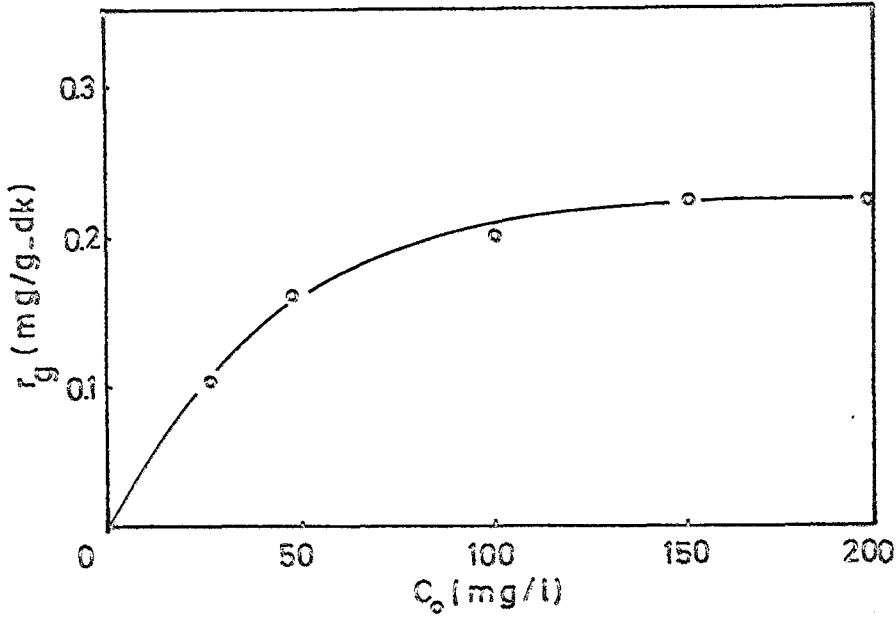
7.3.12. akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç demir(II) iyon derişiminin etkisi

Karıştırmalı tepkime kabındaki benzer şekilde akışkan yataklı reaktörde de 150-200 ppm'de maksimum adsorbsiyon hızları elde edilmiştir (Şekil 7.43.). Düşük derişimlerde daha yüksek hız değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum Şekil 7.44. de her iki tür tepkime kabı için verilen adsorbsiyon izotermelerinde de görülmektedir. Akışkan yatakta elde edilen adsorbsiyon izoterminde adsorbsiyon sabiti K_p , 13.60, adsorbsiyon derecesi n , 3.12 olarak bulunmuştur. Çizelge 7.22. de ise başlangıç metal iyonu derişiminin algin metal alma etkinliğine etkisi verilmiştir.

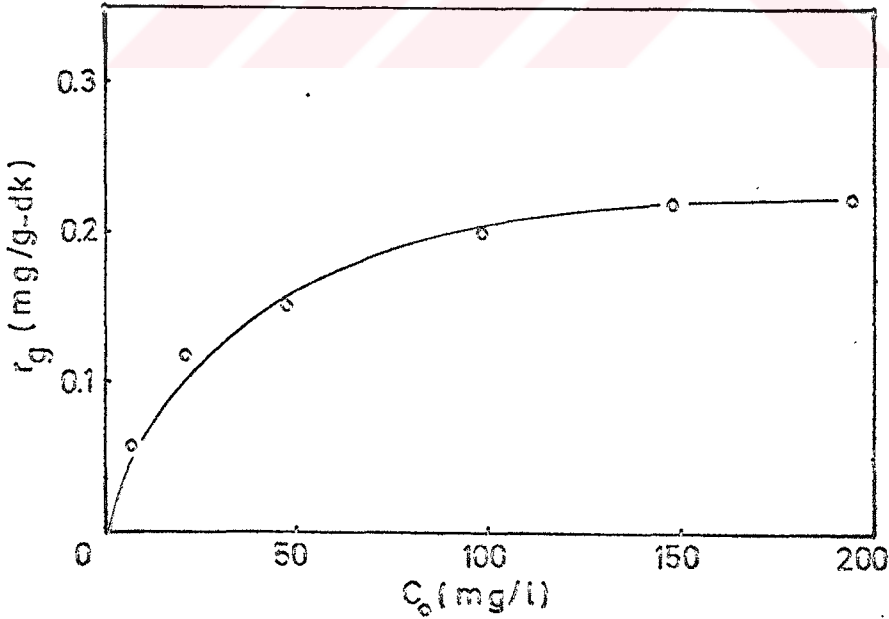
Çizelge 7.22. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç demir(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (τ : 48 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	q_{den} (mg/g)	$\frac{q_{max}}{C_o}$ (l/g)
9.7	9.5	12.7	1.31.
23.0	17.5	23.3	1.01
49.8	27.4	36.6	0.74
100.8	37.8	49.4	0.49
143.2	45.6	60.3	0.42
194.4	50.0	66.7	0.34

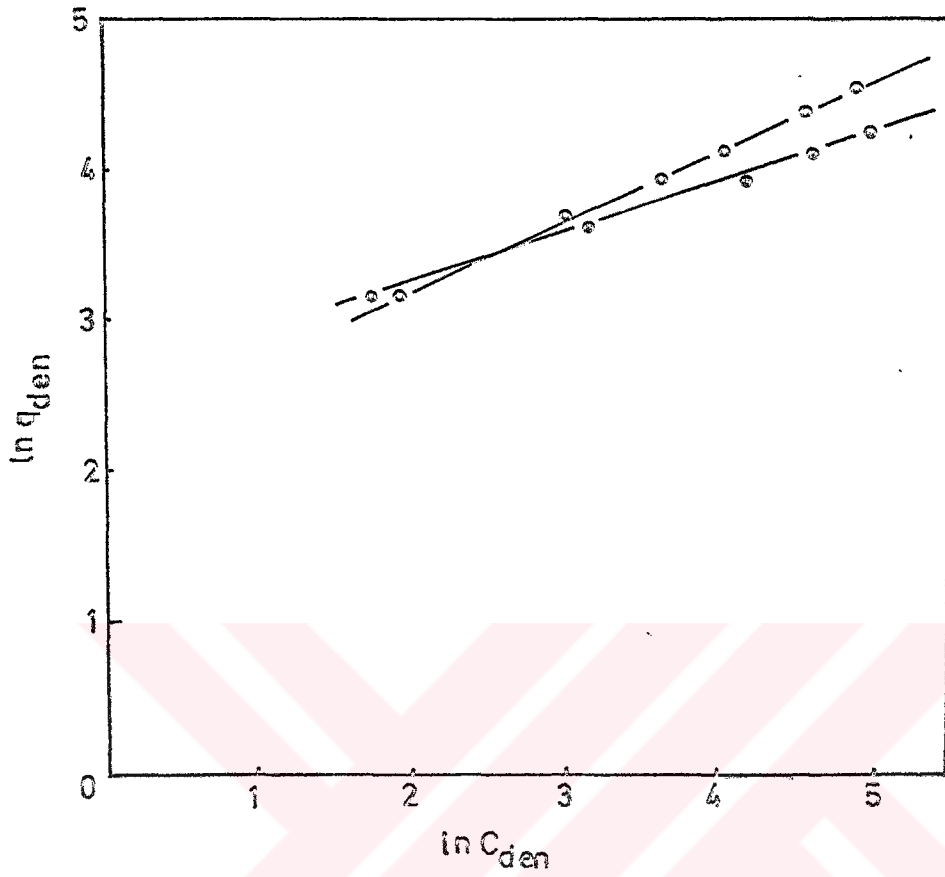
Akışkan yataklı tepkime kabında da gözlenen ve gerçek hız değerleri birbirine eşittir ve 0.0078 l/g-dk bulunmuştur.



Şekil 7.42. Başlangıç demir(II) iyon derişimi değişiminin metal adsorbsiyon hızına etkisi ($X_{y_0} = 7.5$ g/l; $T: 25^\circ\text{C}$; K.H.: 150 rpm; Başlangıç pH'ı: 2.0)
Not: Hız değerleri kuru mikroorganizma temelinde göre hesaplanmıştır



Şekil 7.43. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç demir(II) iyonu derişiminin adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0 = 0.75$ g/l; $T: 25^\circ\text{C}$; H.H.: 150vwm; Başlangıç pH'ı: 2.0)



Şekil 7.44. Kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon izotermleri ($X_0:0.75$ g/l; $T:25^\circ\text{C}$; Başlangıç pH:2.0)
 ●: Akışkan yatak; ○: Karıştırmalı kap

7.3.13. karıştırmalı kapta krom(VI) iyonlarının adsorbsiyon parametreleri

7.3.13.a. başlangıç pH'ının etkisi ve farklı başlangıç pH'larında adsorbsiyon izotermelerinin elde edilmesi

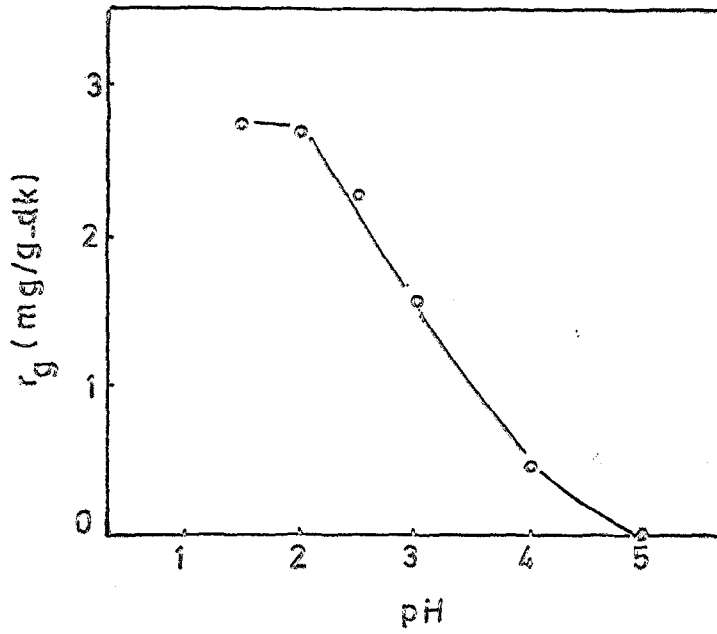
Krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonunda da pH'ın düşmesi adsorbsiyon hızını oldukça arttırmaktadır (Şekil 7.45.). pH 1.5-2.0 de maksimum adsorbsiyon hızlarına erişilmekte, pH 4.5-5.0 de ise adsorbsiyon hızı sifıra yaklaşmaktadır. Şekil 7.46. da pH'ın 2.0, 3.0 ve 4.0 değerlerinde elde edilen izotermelerden ve Çizelge 7.23. den de adsorbsiyon kapasitesinin en yüksek, pH 2.0 de olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.23. Krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermelerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri.

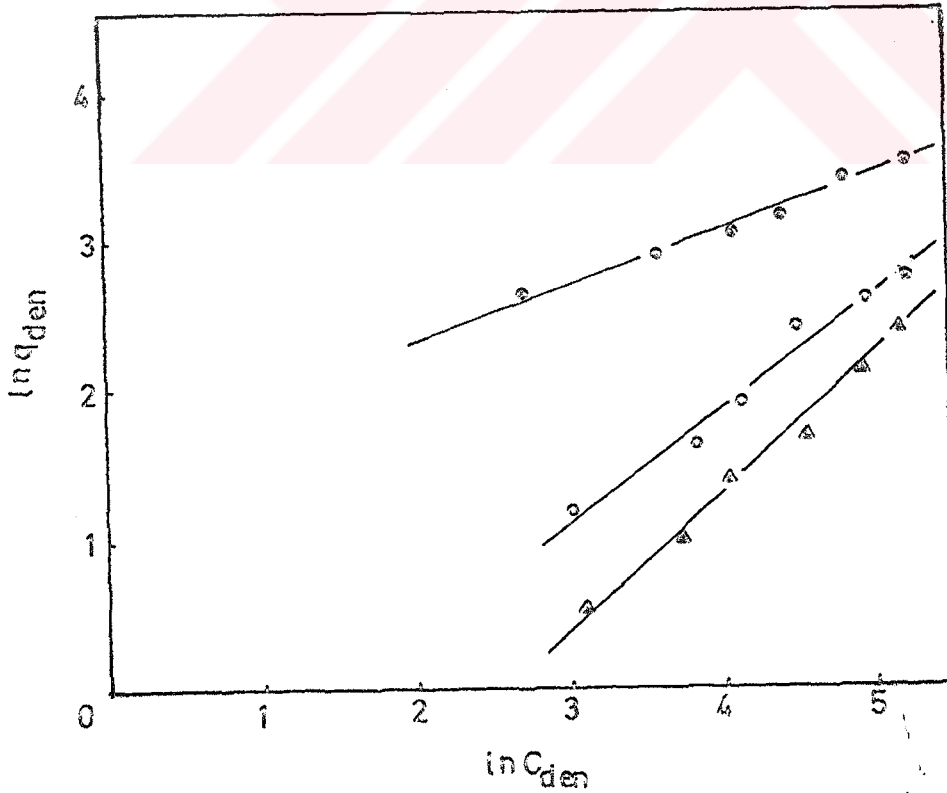
Başlangıç pH'ı	K_F	1/n	n
2.0	5.32	0.35	2.87
3.0	0.32	0.75	1.33
4.0	0.10	0.89	1.12

7.3.13.b. sıcaklığın etkisi ve farklı sıcaklıklarda adsorbsiyon izotermelerinin elde edilmesi

Sıcaklığın artması krom(VI) iyonlarının adsorbsiyon hızında artışa neden olmaktadır. 25°C ve daha üst sıcaklıklarda ise sıcaklığın adsorbsiyon hızına olumlu bir etkisi gözlenmemekte, hız sabit kalmaktadır (Şekil 7.47.). Aynı zamanda sıcaklık arttıkça adsorbsiyon süresi sonucu adsorbsiyon veriminde de çok hızlı bir düşüş gözlenmemektedir. 100 mg/l başlan-



Şekil 7.45. Başlangıç pH'nin krom(VI) iyonlarının adsorpsiyon hızına etkisi ($X_0:0.75$ g/l; $C_0:100$ mg/l; $T:25^\circ\text{C}$; K.H.:150 rpm)



Şekil 7.46. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0:0.75$ g/l; $T:25^\circ\text{C}$; K.H.:150 rpm)

o: pH:2.0; o: pH:3.0; Δ : pH:4.0

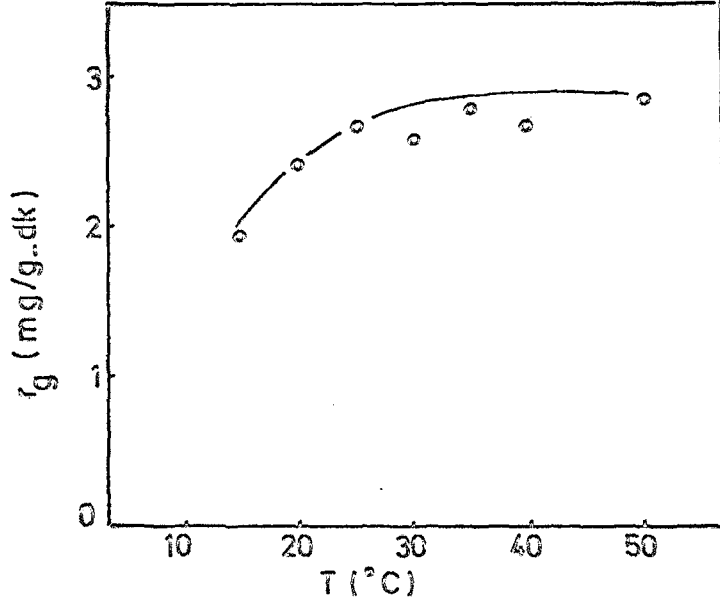
güç krom(VI) derişimi ile 50°C da, adsorbsiyon süresi sonunda adsorblanan 44.6 mg/l krom(VI) derişimi 40.1 mg/l ye düşmüştür. Şekil 7.48. de 15, 25 ve 35°C larda elde edilen adsorbsiyon izotermlerinden ve Çizelge 7.24. den 25 ve 35°C izotermlerinin birbirine yakın adsorbsiyon kapasitelerine sahip oldukları görülmektedir.

Çizelge 7.24. Krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermlerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri.

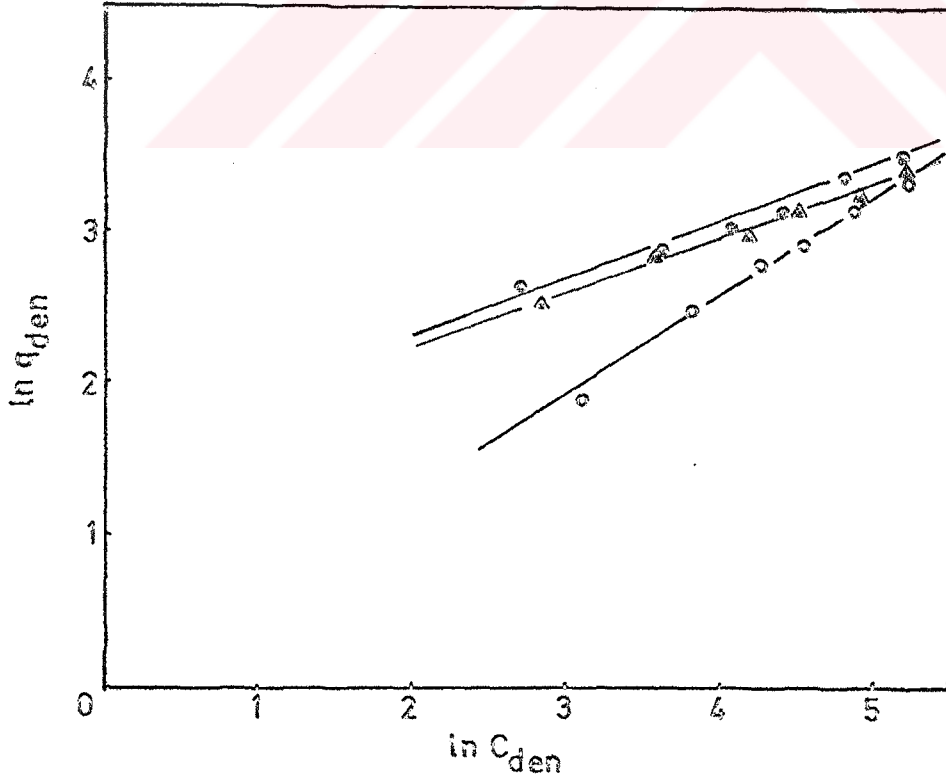
Sıcaklık (°C)	K_F	1/n	n
15	0.89	0.68	1.48
25	5.32	0.35	2.87
35	4.18	0.38	2.66

7.3.13.c. başlangıç krom(VI) iyon derişiminin etkisi

Şekil 7.49. 200-250 ppm'e kadar başlangıç krom(VI) iyon derişimi artışının adsorbsiyon hızını arttırdığını göstermektedir. Krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonunda daha yüksek başlangıç derişimlerinde daha yüksek adsorbsiyon hız değerlerine ulaşılabilmektedir (Çizelge 7.25.).



Şekil 7.47. Sıcaklığın krom(VI) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; C_0 :100 mg/l; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'i:2.0)



Şekil 7.48. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi (X_0 :0.75 g/l; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'i:2.0)
 o:15°C; □:25°C; ▲:35°C

Çizelge 7.25. Çeşitli başlangıç krom(VI) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t : 120 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x, \max}$ (mg/l)	q_{\max} (mg/g)	Y_{q_{\max}/C_o} (l/g)
10.3	10.3	13.7	1.33
25.8	24.6	32.8	1.27
48.2	43.0	57.3	1.19
74.3	59.7	79.6	1.07
100.2	74.0	98.7	0.99
142.0	86.2	114.9	0.81
205.8	90.0	120.0	0.58
248.0	85.0	113.3	0.46
307.1	69.7	92.9	0.30
493.0	37.1	49.5	0.10

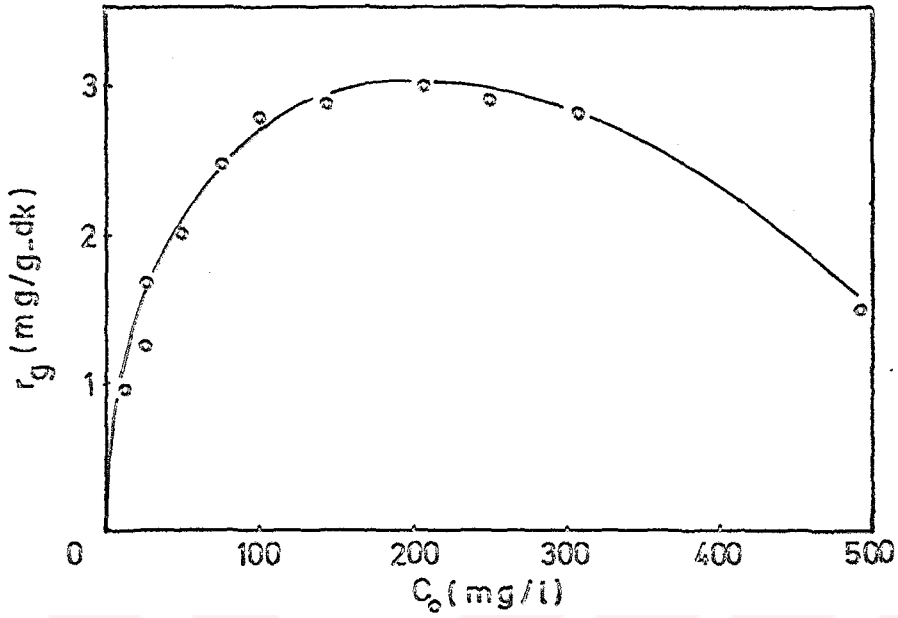
Dış etkinlik katsayısının yaklaşık 1.0 bulunması krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonunda da adsorbsiyon hızının hızı kontrol ettiğini göstermektedir. Gerçek ve gözlenen adsorbsiyon hız sabitleri sırasıyla 0.1354 ve 0.1347 l/g-dk olarak hesaplanmıştır.

7.3.13.d. karıştırma hızının etkisi

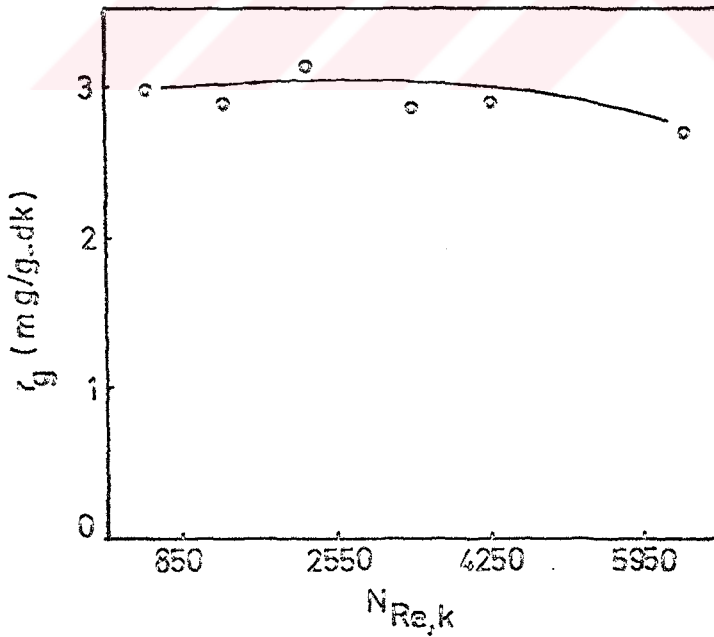
Krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonu düşük Reynolds sayılarında daha yüksek bulunmuştur (Şekil 7.50.). Hızın artması metal iyonunun aktif bölgelere bağlanmasını güçleştirdiği için adsorbsiyon hızını da azaltmaktadır.

7.3.13.e. alg derişimi değişiminin etkisi

Parklı alg derişimlerinde çalışılarak V_o/X_o oranının değiştirilmesiyle elde edilen deneysel ve hesaplanan $C_{x, \max}$ ve C_{den}

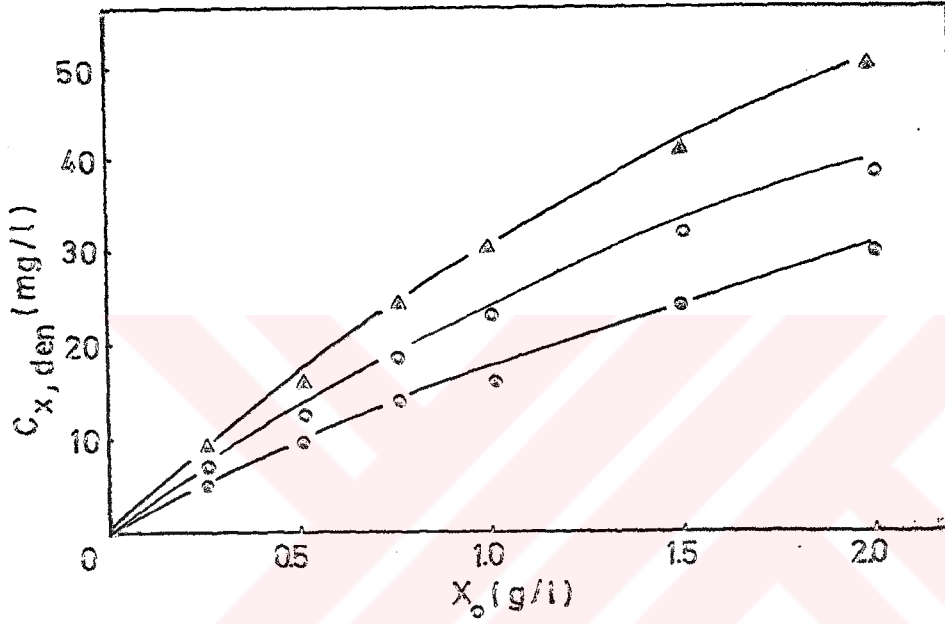


Şekil 7.49. Başlangıç krom(VI) iyonu derişimindeki değişimin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi (X_0 :0.75 g/l; T :25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:2.0)



Şekil 7.50. Karıştırmalı kaptaki karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; C_0 :100mg/l; T :25°C; Başlangıç pH'ı:2.0)

değerleri Çizelge 7.26. da değişik başlangıç krom(VI) derişimlerinde karşılaştırılmıştır. Şekil 7.51. de de. deney- sel $C_{x,den}$ değerlerinin alg derişimi ile değişimi farklı başlangıç metal iyon derişimleri için verilmiştir.



Şekil 7.51. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç krom(VI) iyon derişimine bağlı etkisi (T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:2.0)
e:50 mg/l; o:100 mg/l; Δ:200 mg/l

Çizelge 7.26. Yaklaşık aynı başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde farklı V_o/X_o oranlarına göre deneysel bulunan ve hesaplanan $C_{x,den}$ ve C_{den} değerlerinin karşılaştırılması ($V_o: 1$ l; $K_F: 5.32$; $1/n: 0.35$; $n: 2.87$)

g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	52.3	5.8	46.5	5.1	47.2
50	2.0	52.7	9.7	43.0	9.9	47.8
75	1.33	49.1	13.4	35.7	13.9	35.2
100	1.0	49.3	16.7	32.6	17.8	31.5
125	0.66	49.8	23.9	25.9	24.7	25.1
150	0.5	50.4	28.9	21.5	30.4	20.0
g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	100.5	7.0	93.5	6.5	94.0
50	2.0	100.2	13.1	87.1	12.7	87.5
75	1.33	101.7	18.6	83.1	19.0	82.7
100	1.0	100.3	23.3	77.0	24.2	76.1
125	0.66	100.0	32.5	67.5	24.4	65.6
150	0.5	102.0	38.7	63.3	44.0	58.0
g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	198.3	8.8	189.5	8.3	190.0
50	2.0	200.7	16.2	184.5	16.5	184.2
75	1.33	202.2	23.8	178.4	24.5	177.7
100	1.0	198.9	30.4	168.5	31.9	167.0
125	0.66	202.2	40.2	162.0	46.6	155.6
150	0.5	202.9	50.0	152.9	60.4	142.5

7.3.13.f. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinin adsorbsiyon eğrileri

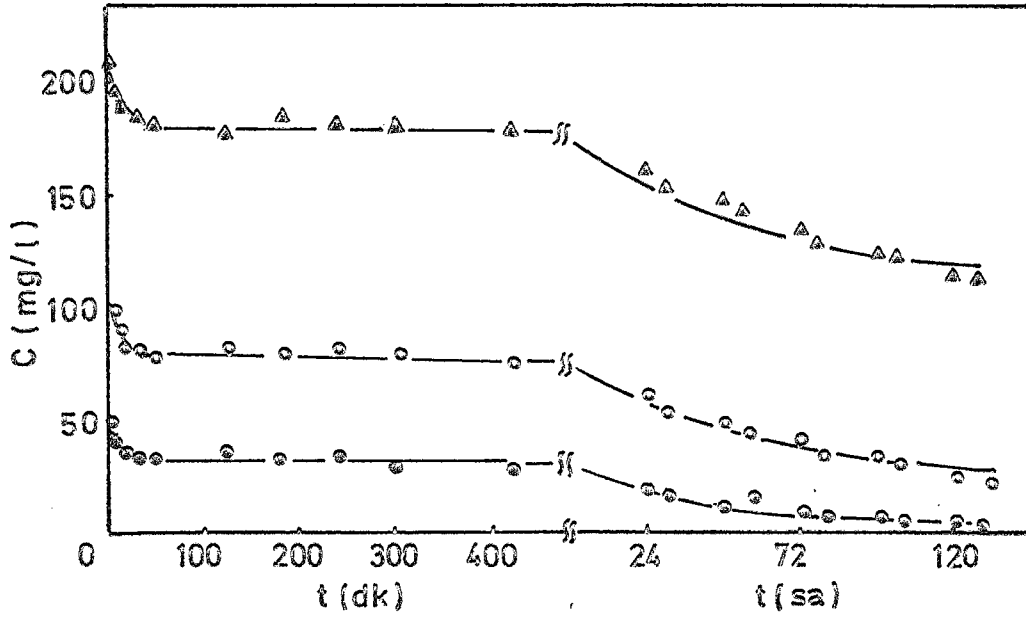
Krom(VI) iyonlarının C. vulgaris'e adsorbsiyonu kimyasal adsorbsiyonun oldukça etkinlik kazandığı bir adsorbsiyon şeklidir. 100 mg/l başlangıç krom(VI) iyon derişiminin 0.75 g/l algle adsorbsiyonunda ilk 5 dakikada metal iyonu derişimi 90 mg/l ye inmesine karşılık 20 saat sonunda yaklaşık 20 mg/l ye inmektedir. Kimyasal adsorbsiyon yaklaşık 5-6 saatin sonunda başlamaktadır (Şekil 7.52.).

7.3.15. kurutulmamış mikroorganizma ile yapılan adsorbsiyon çalışmaları

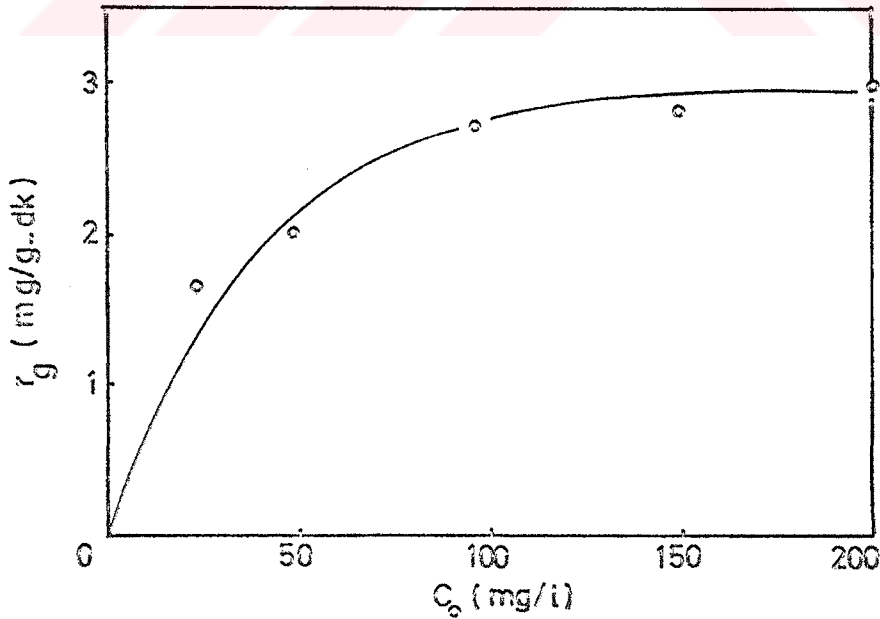
7.5 g/l yaş hücre ile yapılan krom(VI) iyonlarının adsorbsiyon çalışmalarında kuru alg ile elde edilenlerle hemen hemen aynı adsorbsiyon hız ve daha yüksek etkinlik değerleri elde edilmiştir (Şekil 7.49. ve Şekil 7.53.). Çizelge 7.27. de ise elde edilen adsorbsiyon değerleri görülmektedir.

Çizelge 7.27. 7.5 g/l yaş hücreyle yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç krom(VI) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve etkinlik değerleri (t: 120 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x, max}$ (mg/l)	q_{max} (mg/g)	Y_{q_{max}/C_o} (l/g)
25.2	25.2	33.6	1.33
49.3	49.3	65.7	1.33
98.0	82.8	110.4	1.13
150.4	116.3	155.0	1.03
204.0	132.2	176.3	0.86



Şekil 7.52. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç krom(VI) iyon derişiminin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltide adsorblanmadan kalan krom(VI) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri (T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH:2.0)
 o:50 mg/l; o:100 mg/l; Δ:200 mg/l



Şekil 7.53. Başlangıç krom(VI) iyon derişimi değişiminin metal adsorbsiyon hızına etkisi ($X_{10} = 7.5$ g/l; T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH:2.0).
 Not: Hız değerleri kuru mikroorganizma temelinde göre hesaplanmıştır.

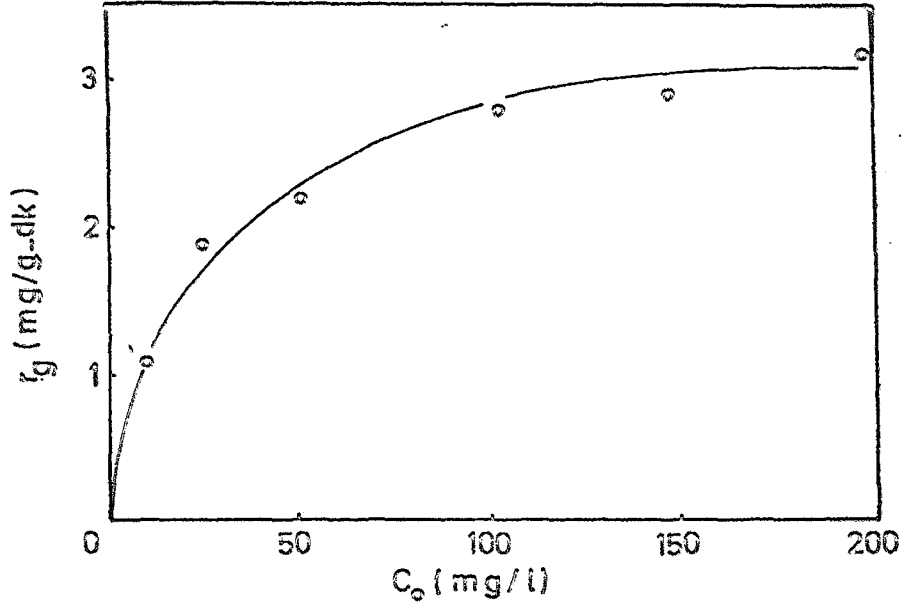
7.3.16. akışkan yataklı tepkime kabında krom(VI) iyon derişiminin etkisi

Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç metal iyonu derişimlerinde krom(VI) iyonlarının adsorbsiyonu hız ve algin metal alma etkinliği açısından karıştırmalı tepkime kabındakilere nazaran daha yüksek bulunmuştur (Şekil 7.54.). Bu durum Şekil 7.55. de verilen her iki tepkime kabında elde edilen adsorbsiyon izotermlerinden de görülmektedir. Akışkan yataklı reaktörde Freundlich adsorbsiyon sabiti 5.99 adsorbsiyon derecesi 2.89 olarak saptanmıştır.

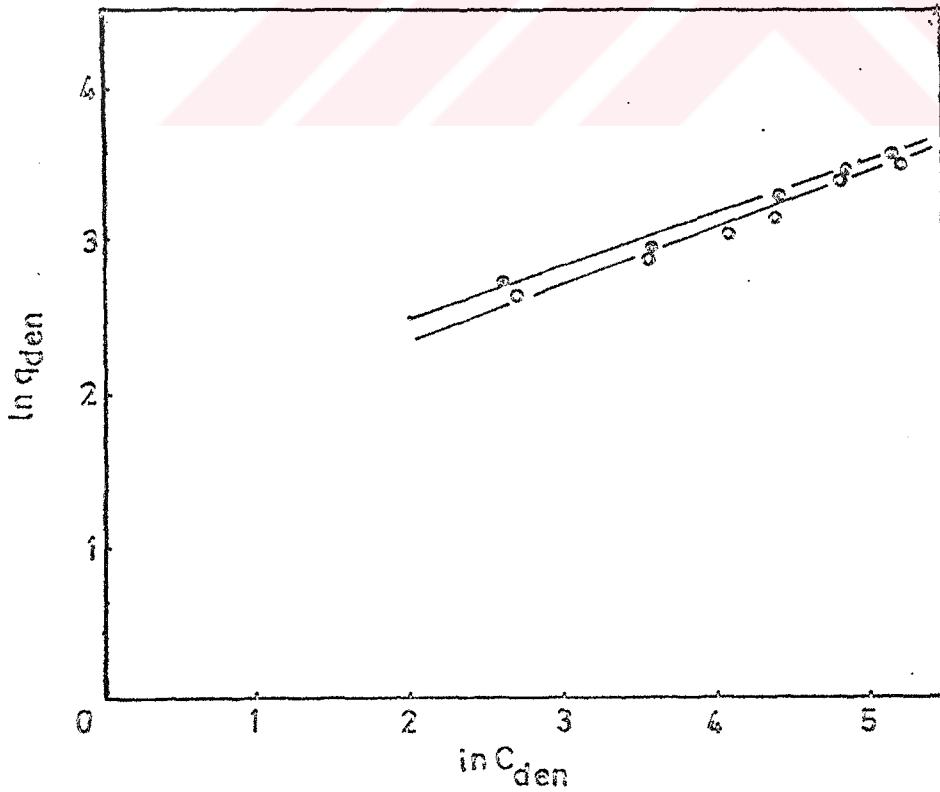
Çizelge 7.28. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç krom(VI) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t: 120 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x, max}$ (mg/l)	q_{max} (mg/g)	Y_{q_{max}/C_o} (l/g)
10.3	10.3	13.7	1.33
25.6	24.9	33.2	1.30
50.4	41.9	55.9	1.11
102.0	82.0	109.3	1.07
147.3	91.0	121.3	0.82
198.8	96.0	128.0	0.64

Akışkan yatak için gözlenen ve gerçek adsorbsiyon hız sabiti değerleri yaklaşık aynıdır ve karıştırmalı kaptan elde edilenden biraz daha yüksek bulunmuştur. k_a nin sayısal değeri 0.1607 l/g-dk., $k_{a, g}$ nin ise 0.1597 l/g-dk. dir.



Şekil 7.54. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç krom (VI) iyonu derişiminin adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0:0.75$ g/l; $T:25^\circ\text{C}$; H.H.:150vwm; Başlangıç pH'i: 2.0)



Şekil 7.55. Kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon izotermleri ($X_0:0.75$ g/l; $T:25^\circ\text{C}$; Başlangıç pH'i:2.0)
o : Akışkan yatak; e: Karıştırmalı kap

7.3.17. karıştırmalı kaptaki kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyon parametreleri

7.3.17.a. başlangıç pH'sinin etkisi ve farklı başlangıç pH'larında adsorbsiyon izotermlerinin elde edilmesi

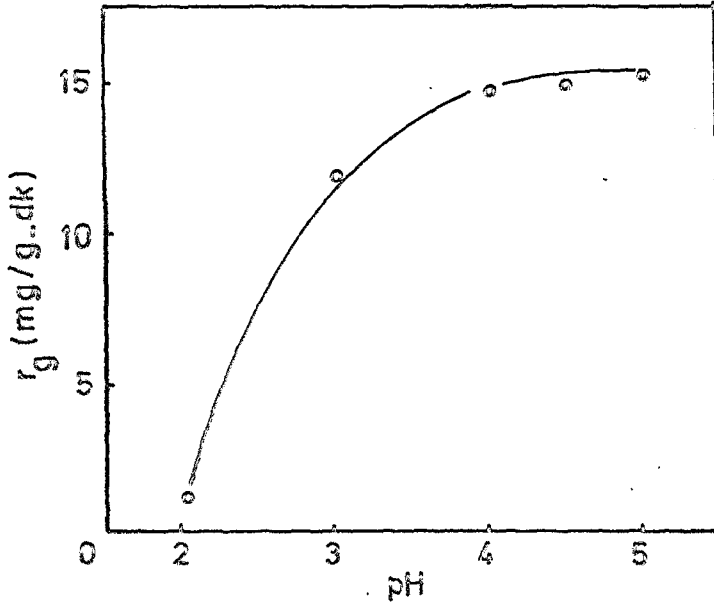
Metal iyonları içinde en yüksek adsorbsiyon hız ve kapasitesine kurşun(II) iyonları sahiptir. Şekil 7.56. da başlangıç pH'ı 2.0 ile 5.0 arasında değiştirildiğinde pH 2 de 1.2 mg Pb⁺²/g alg-dk. olan adsorbsiyon hızınının pH 5.0 de 15.4 mg Pb⁺²/g alg-dk.'ya çıktığı gözlenmiştir. Şekil 7.57 de verilen ve çeşitli başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermlerinden de Pb(II) iyonlarının adsorbsiyonunda pH'ın çok etkili bir parametre olduğu görülmektedir (Çizelge 7.29.).

Çizelge 7.29. kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'larında elde edilen adsorbsiyon izotermlerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri

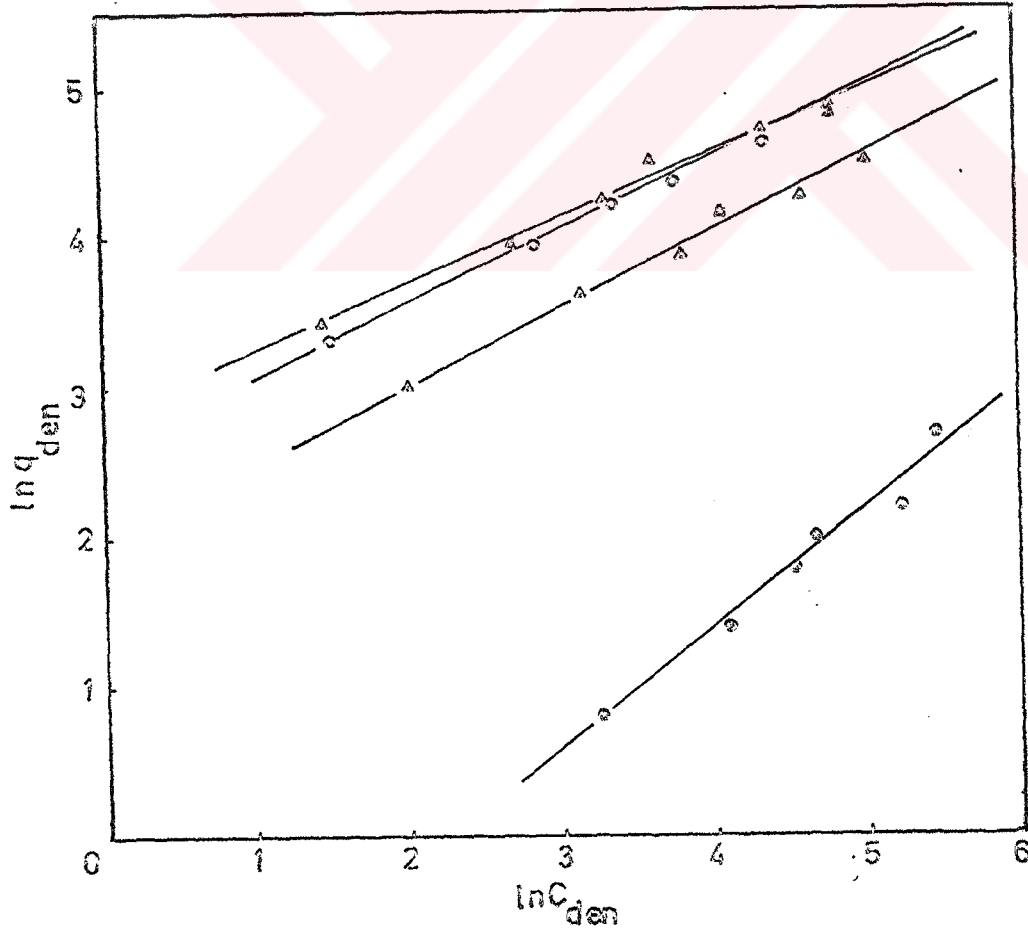
Başlangıç pH'ı	K_F	1/n	n
2.0	0.17	0.80	1.25
3.0	7.54	0.49	2.02
4.0	14.08	0.46	2.15
5.0	17.29	0.42	2.35

7.3.17.b. sıcaklığın etkisi ve farklı sıcaklıklarda adsorbsiyon izotermlerinin elde edilmesi

Kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonu da nispeten yüksek sıcaklıklarda (25°C-40°C) daha hızlıdır ve artan sıcaklığın adsorbsiyon kapasitesi ve derecesinin artışı önemi vardır (Şekil 7.58.). Yüksek sıcaklıklarda aynı zamanda de-



Şekil 7.56. Başlangıç pH'nin kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0:0.75$ g/l; $C_0:100$ mg/l; $T:25^\circ\text{C}$; K.H.:150 rpm)



Şekil 7.57. Farklı başlangıç pH'larında Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermeleri ($X_0:0.75$ g/l; $T:25^\circ\text{C}$; K.H.:150 rpm)
 ○:pH:2.0; ▲:pH:3.0; ○:pH:4.0 ▲:pH:5.0

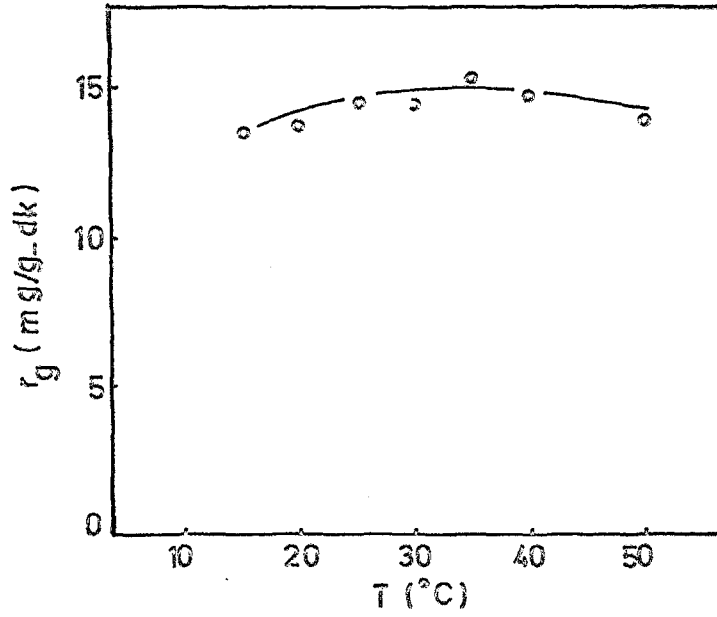
sorbsiyon da hızlıdır. 50°C da 103.5 mg/l başlangıç kurşun (II) iyon derişimi için adsorblanan 70.7 mg/l, t: 48 saat sonra 51.7 mg/l ye düşmüştür. Desorbsiyon % 26.9 dur. Şekil 7.59. da 3 ayrı sıcaklıkta elde edilen adsorbsiyon izotermi ve Çizelge 7.30. da da bu izotermi elde edilen K_F ve n değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.30. Kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorbsiyon izotermi lerinden yararlanarak bulunan K_F adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri

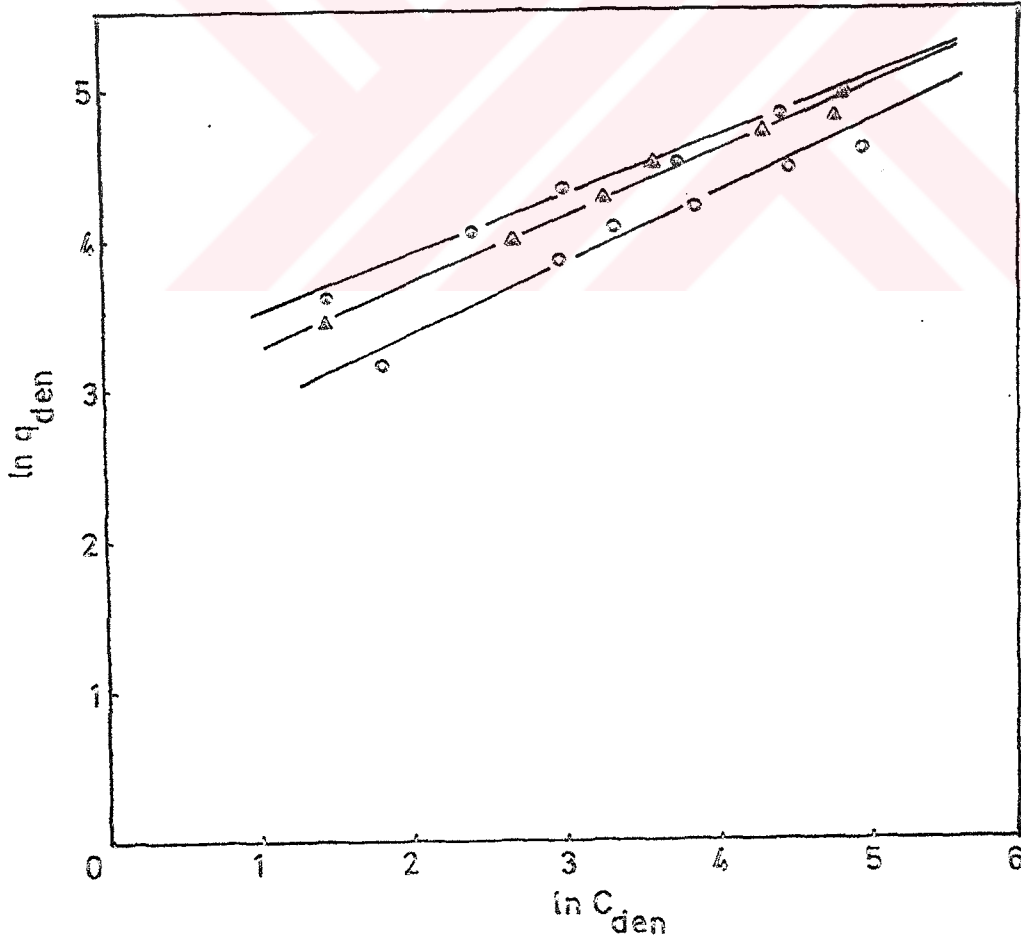
Sıcaklık (°C)	K_F	1/n	n
15	11.82	0.45	2.24
25	17.29	0.42	2.35
35	22.20	0.39	2.57

7.3.17.c. başlangıç kurşun(II) iyon derişiminin etkisi

200-250 ppm'e kadar başlangıç kurşun(II) iyon derişiminin artması adsorbsiyon hızını arttırır, daha yüksek derişimlerde hız düşer (Şekil 7.60.) Kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda en yüksek adsorbsiyon hız ve etkinlik değerleri elde edilmiştir (Çizelge 7.31.).



Şekil 7.58. Sıcaklığın kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0:0.75$ g/l; $C_0:100$ mg/l; K.H.: 150 rpm; Başlangıç pH'ı:5.0)



Şekil 7.59. Farklı sıcaklıklarda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorbsiyon izotermi ($X_0:0.75$ g/l; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:5.0)
 o:15°C; Δ :25°C; \circ :35°C

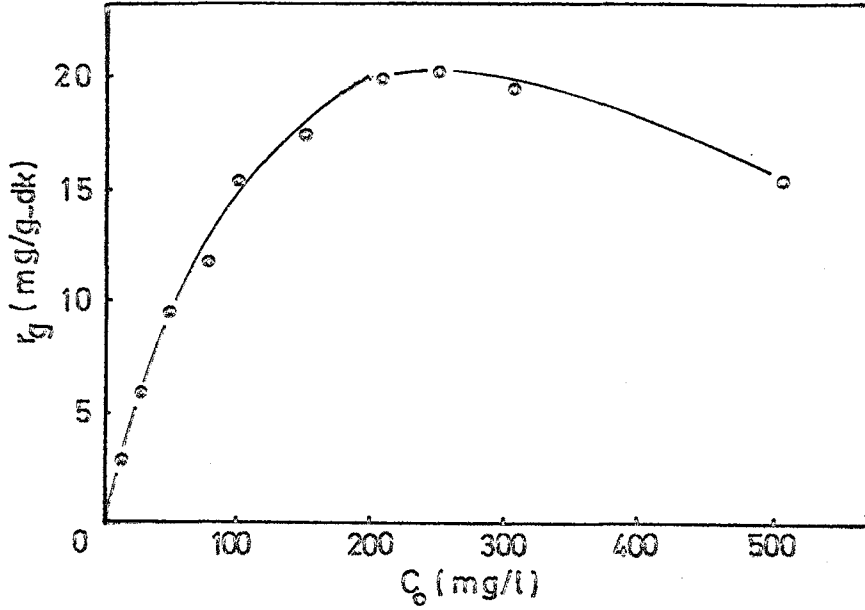
Çizelge 7.31. Çeşitli başlangıç kurşun(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t: 48 saat)

C_o (mg/l)	$C_{max, ads}$ (mg/l)	q_{max} (mg/g)	Y_{q_{max}/C_o} (l/g)
12.7	12.7	16.9	1.33
27.1	26.6	35.5	1.31
55.2	54.3	72.4	1.31
78.8	75.0	100.0	1.27
103.5	89.7	119.6	1.16
156.1	132.1	176.1	1.13
210.2	150.2	200.2	0.95
252.0	158.8	211.7	0.84
314.4	138.2	184.3	0.59
506.8	123.5	164.7	0.33

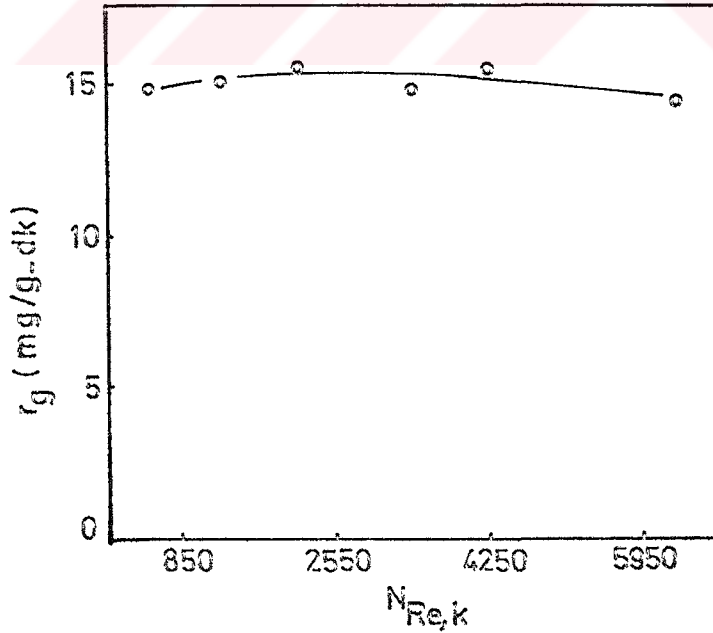
Kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda elde edilen gerçek adsorbsiyon hız sabiti (k_a : 0.254 l/g-dk) gözlenen hız sabitinden (k_g : 0.252 l/g-dk) biraz daha yüksektir, dış etkinlik katsayısı 0.99 gibi 1.0 çok yakın bir değer olduğu için dış difüzyon etkilerinin olmadığı kabul edilebilir.

7.3.17.d. karıştırma hızının etkisi

Diğer metal iyonlarının adsorbsiyonunda da gözlendiği gibi karıştırma hızının kurşun(II) iyonlarının adsorbsiyonunda da adsorbsiyon hızı üzerinde etkisi görülmemiştir (Şekil 7.61.). Gözlenen adsorbsiyon hızının karıştırma hızıyla artmaması EK AÇIKLAMALAR-N'de açıklandığı gibi difüzyon dirençlerinin ihmal edilebilirliğini göstermektedir.



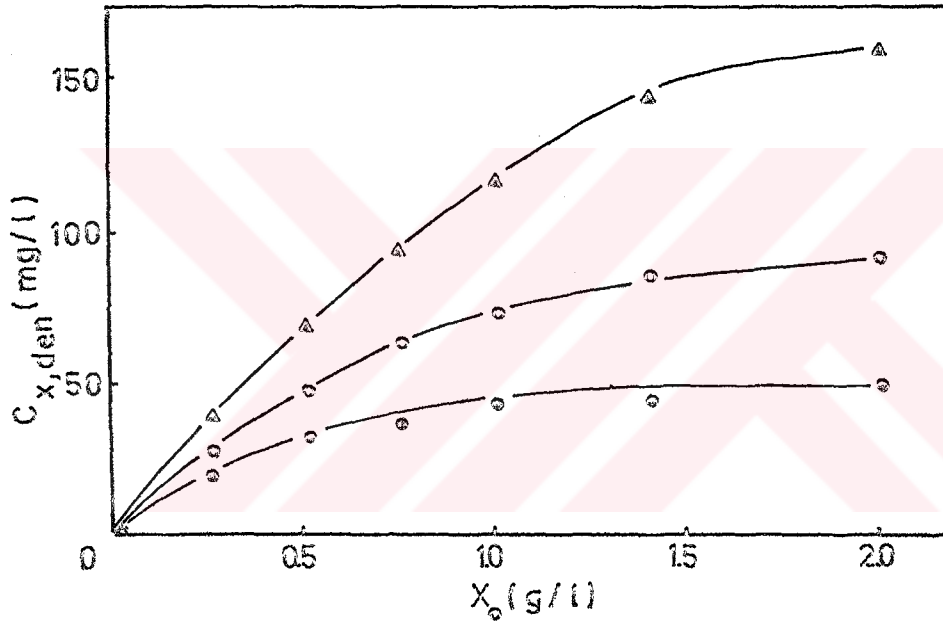
Şekil 7.60. Başlangıç kurşun (II) iyonu derişimindeki değişimin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi (X_0 :0.75 g/l; T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'i:5.0)



Şekil 7.61. Karıştırmalı kaptaki karıştırıcı Reynolds sayısının metal adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; T:25°C; Başlangıç pH'i:5.0)

7.3.17.e. alg derişimi değişiminin etkisi

Yüksek adsorbsiyon kapasitesi ve derecesi nedeniyle düşük alg derişimleriyle bile yüksek kurşun adsorbsiyonları bulunmuştur (Şekil 7.62.). Çizelge 7.32. den de farklı V_0/X_0 oranlarında deneysel bulunan ve hesaplanan C_{den} değerlerinin büyük uyum içinde oldukları görülmektedir.



Şekil 7.62. Alg derişimi değişiminin farklı başlangıç kurşun (II) iyon derişimine bağlı etkisi (T:25°C; K.H.: 150 rpm; Başlangıç pH'i:2.0)
 e:50 mg/l; o:100 mg/l; A:200 mg/l

Çizelge 7.32. Yaklaşık aynı başlangıç kurşun(II) iyon de-
rişimlerinde farklı V_o/X_o oranlarına göre
deneysel bulunan ve hesaplanan $C_{x,den}$ ve
 C_{den} değerlerinin karşılaştırılması
($V_o: 1$ l; $K_F: 17.29$; $1/n: 0.42$, $n: 2.35$).

(g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	52.0	20.2	31.8	18.8	33.2
50	2.0	52.7	31.8	20.9	31.2	21.5
75	1.33	52.0	37.4	14.6	38.6	13.4
0	1.0	51.9	42.4	9.5	43.1	8.8
5	0.66	51.6	46.3	5.3	47.4	4.2
0	0.5	51.4	48.7	2.7	49.1	2.3
(g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	101.5	26.9	74.6	26.5	75.0
50	2.0	106.4	47.0	59.4	47.8	58.6
75	1.33	100.2	62.1	38.1	60.7	39.5
0	1.0	106.5	73.0	33.5	74.3	32.2
5	0.66	104.8	85.5	19.3	87.0	17.8
0	0.5	103.3	90.3	13.0	92.8	10.5
(g)	V_o/X_o (l/g)	C_o (mg/l)	Deneysel		Hesaplanan	
			$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)	$C_{x,den}$ (mg/l)	C_{den} (mg/l)
25	4.0	209.8	39.3	170.5	37.6	172.2
50	2.0	210.7	67.9	142.8	69.2	141.5
75	1.33	213.3	93.2	120.1	95.9	117.4
0	1.0	213.3	116.4	96.9	117.5	95.8
5	0.66	211.3	143.8	67.5	148.0	63.3
0	0.5	209.5	159.5	50.0	167.0	42.5

7.3.17.f. 50, 100 ve 200 mg/l başlangıç kurşun(II) iyon derişimlerinin adsorbsiyon eğrileri

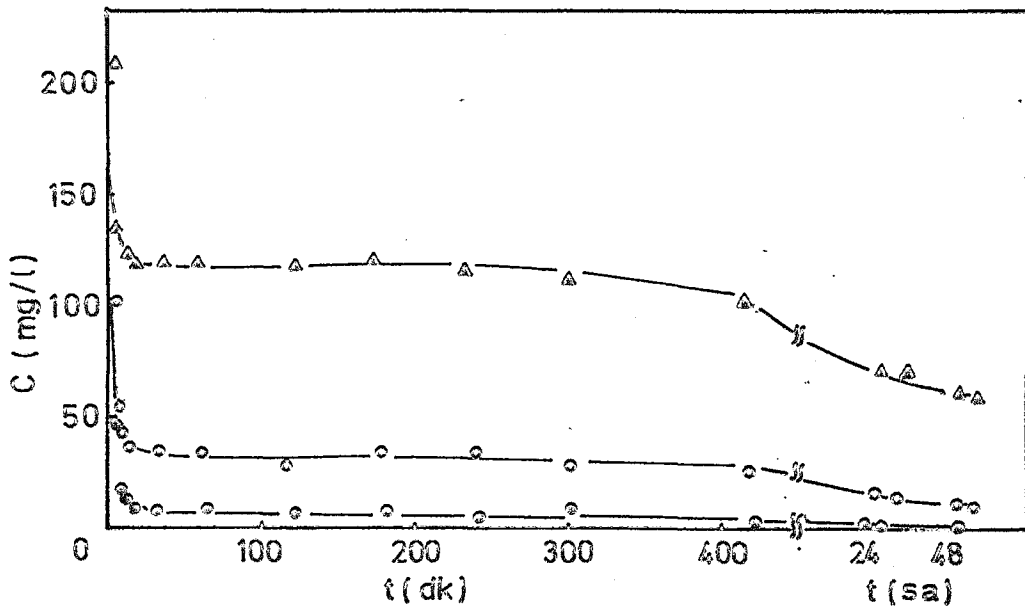
Şekil 7.63. deki kurşun(II) iyonları için genel adsorbsiyon eğrileri incelenirse ilk 5 dakikada 103.5 mg/l başlangıç derişiminin 45.8 mg/l ye inerek adsorbsiyonun % 69 unun tamamlandığı görülmektedir, yaklaşık 5-6 saatten sonra kimyasal adsorbsiyonda önem kazanmaya başlamakta ve 48 saatin sonunda maksimum adsorbsiyon gözlenmektedir.

7.3.19. kurutulmamış mikroorganizma ile yapılan adsorbsiyon çalışmaları

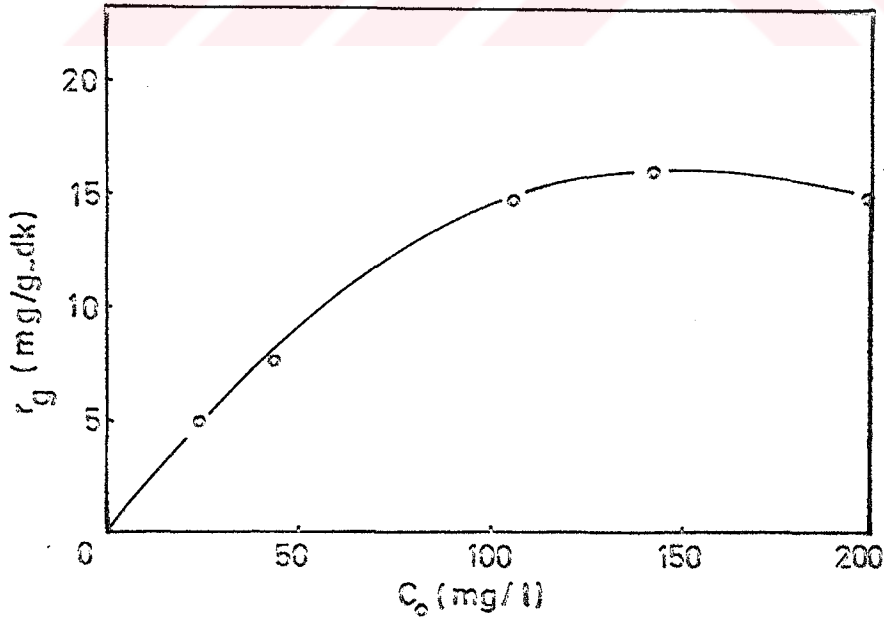
7.5 g/l yaş hücre ile yapılan çalışmada da oldukça yüksek adsorbsiyon hız ve verim değerlerine ulaşılmıştır. Bu değerler kuru hücre ile yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında hız açısından daha düşük, etkinlik açısından daha büyüktür. Ancak yaş hücre çalışmalarında daha düşük kurşun(II) iyon derişiminde (150 mg/l) maksimum adsorbsiyon hız değerine ulaşılmış, daha yüksek derişimlerde hız düşüşü gözlenmiştir (Şekil 7.64.).

Çizelge 7.33. 7.5 g/l yaş hücre ile yapılan adsorbsiyon çalışmasında çeşitli başlangıç kurşun(II) iyon derişimlerinde elde edilen maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve etkinlik değerleri (t: 48 saat)

C_0 (mg/l)	$C_{x, \max}$ (mg/l)	q_{\max} (mg/g)	Y_{q_{\max}/C_0} (l/g)
26.2	26.2	34.9	1.33
45.9	45.9	61.2	1.33
109.0	100.8	134.4	1.23
145.8	135.2	180.3	1.24
202.5	152.1	202.8	0.99



Şekil 7.63. 50,100 ve 200 mg/l başlangıç kurşun(II) iyon derişimlerinin 0.75 g/l alg ile adsorbsiyonunda çözeltide adsorblanmadan kalan kurşun(II) iyon derişimlerinin zamanla değişim eğrileri (T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'i:5.0)
 e:50 mg/l; o:100 mg/l; Δ:200 mg/l



Şekil 7.64. Başlangıç kurşun(II) iyon derişimi değişiminin metal adsorbsiyon hızına etkisi (X_{y_0} :7.5 g/l; T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'i:5.0)
 Not: Hız değerleri kuru mikroorganizma temelinde göre hesaplanmıştır.

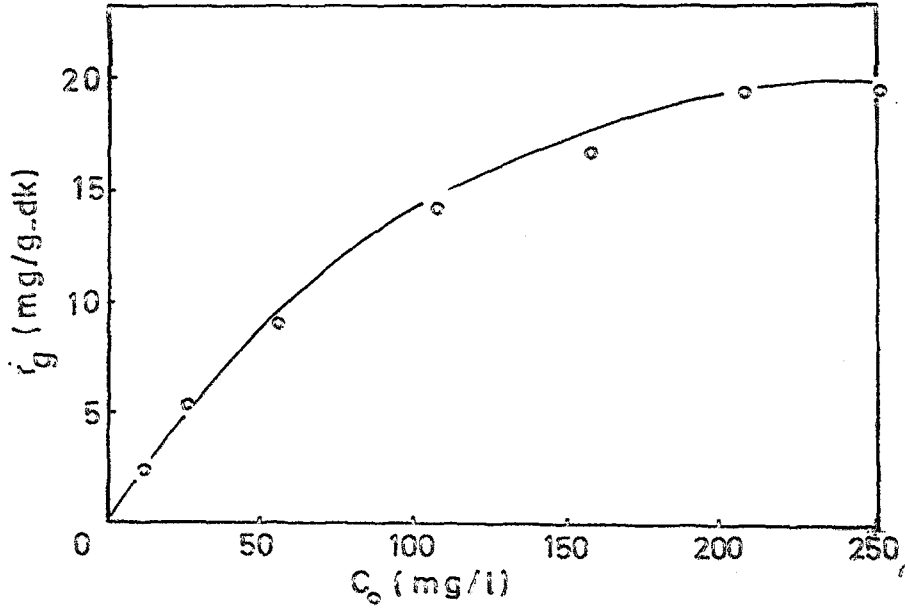
7.3.20. akışkan yataklı tepkime kabında kurşun(II) iyon derişiminin etkisi

Şekil 7.65. akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç kurşun(II) iyon derişiminin adsorbsiyon hızına etkisini göstermektedir. Hız değerleri hemen hemen karıştırmalı kaptaki elde edilenler kadar yüksektir. Şekil 7.66 da karşılaştırma için verilen izotermlerden de bu durum gözlenmektedir. Akışkan yataklı reaktör için çizilen izotermden K_p adsorbsiyon sabiti 13.69 ve n adsorbsiyon derecesi 2.2. bulunmuştur. Çizelge 7.34. de verilen algin metal alma etkinliği değerleri de karıştırmalı kaptakilerden biraz daha yüksektir.

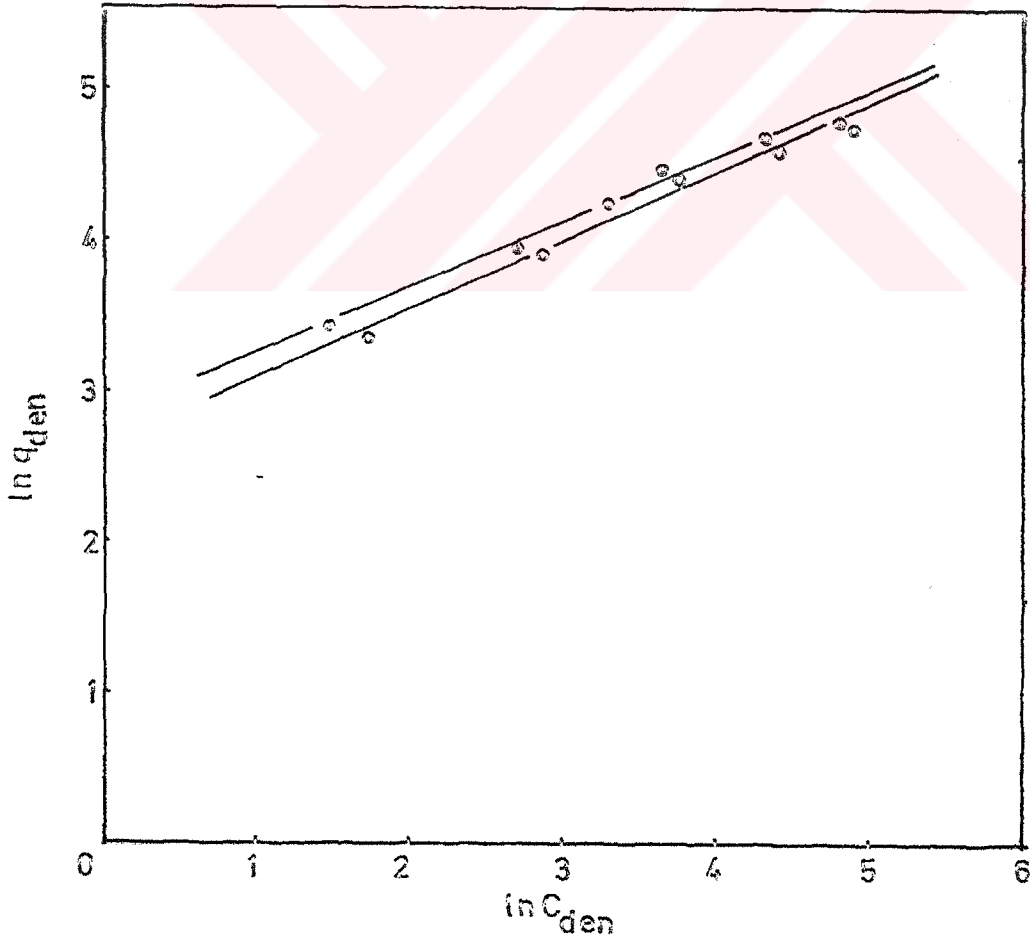
Çizelge 7.34. Akışkan yataklı tepkime kabında çeşitli başlangıç kurşun(II) iyon derişimleri için bulunan maksimum adsorblanan metal iyonu derişimleri ve algin metal alma etkinlik değerleri (t : 48 saat)

C_o (mg/l)	$C_{x, max}$ (mg/l)	q_{max} (mg/g)	Y_{q_{max}/C_o} (l/g)
13.6	13.6	18.1	1.33
27.0	27.0	36.0	1.33
56.7	55.8	74.4	1.31
107.2	95.2	126.9	1.18
156.6	135.8	181.0	1.16
211.2	152.0	202.7	0.96
255.0	164.1	218.8	0.86

Akışkan yatak reaktörde yaklaşık aynı olan k_a ve $k_{a,g}$ değerleri sırasıyla 0.2206 l/g-dk, 0.2188 l/g-dk olarak bulunmuştur, η : 0.991'dir.



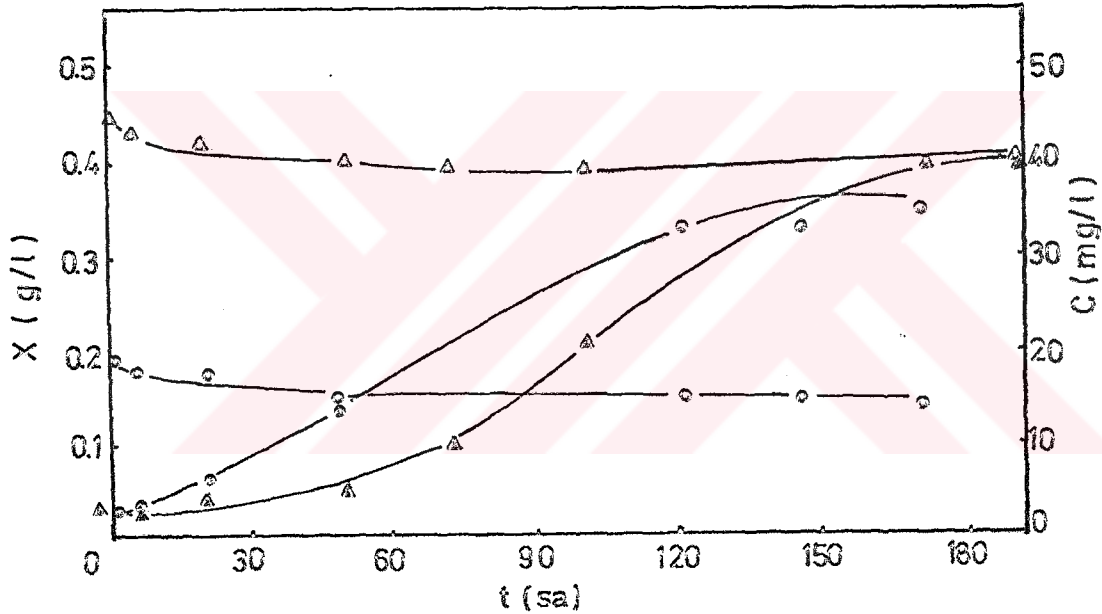
Şekil 7.65. Akışkan yataklı tepkime kabında başlangıç kurşun (II) iyon derişiminin adsorbsiyon hızına etkisi (X_0 :0.75 g/l; T:25°C; H.H.:150vvm; Başlangıç pH'i:5.0)



Şekil 7.66. Kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon izo-termleri (X_0 :0.75 g/l; T:25°C; Başlangıç pH'i:5.0)
 o: Akışkan yatak; □: Karıştırmalı kap

7.3.21. karıştırmalı kapta mikroorganizma büyürken metal adsorbsiyon çalışmaları

Adsorbsiyon çalışmalarında kullanılan 5 metal iyonu ayrı ayrı 25 ve 50 şer mg/l derişiminde mikroorganizmanın besin ortamına ilave edilmiş ve mikroorganizma büyürken bu metal iyonlarını adsorblayıp adsorblamadığına bakılmıştır. Şekil 7.67. de çinko(II) iyonu ilave edilen besin ortamında mikroorganizmanın büyüme ve çinko(II) iyon derişiminin değişimi eğrisi verilmiştir.



Şekil 7.67. Çinko(II) iyonu ilave edilen besin ortamında mikroorganizma büyüme ve çinko(II) iyon derişiminin değişim eğrisi (T:25°C; Başlangıç pH:1:6.5; K.H.:150 rpm; S₀:10 gG./l; X₀:0.03 g/l)
 ○, △ : Mikroorganizma(25 ve 50 mg/l metal iyonu içeren ortamlar)
 ○, △ : Zn²⁺ iyonu (25 ve 50 mg/l metal iyonu içeren ortamlar)

Çinko(II) iyon derişiminin artması mikroorganizmanın alışma evresini (lag faz) uzatmakta ve mikroorganizma üretim hızı ve verimini düşürmektedir. Adsorbsiyon hız ve verimi de gerek mikroorganizmanın metabolik faaliyetlerinden gerekse

diş şartlar (başlangıç pH'ı, diğer bileşen etkileri vb.) dan dolayı oldukça yavaş ve azdır. Diğer metal iyonları da kullanıldığında hemen hemen benzer etkiler görülmüştür. Krom iyonlarının varlığı mikroorganizmanın çoğalma ve gelişmesini tamamen engelleyici inhibitör etkisi yapmıştır. Kurşun, bakır ve demir iyonlarının varlığı kullanılan derişimlerde, mikroorganizmanın büyümesine fazla engel yaratmamasına karşın bu iyonların adsorbsiyonu oldukça azdır (Çizelge 7.35.)

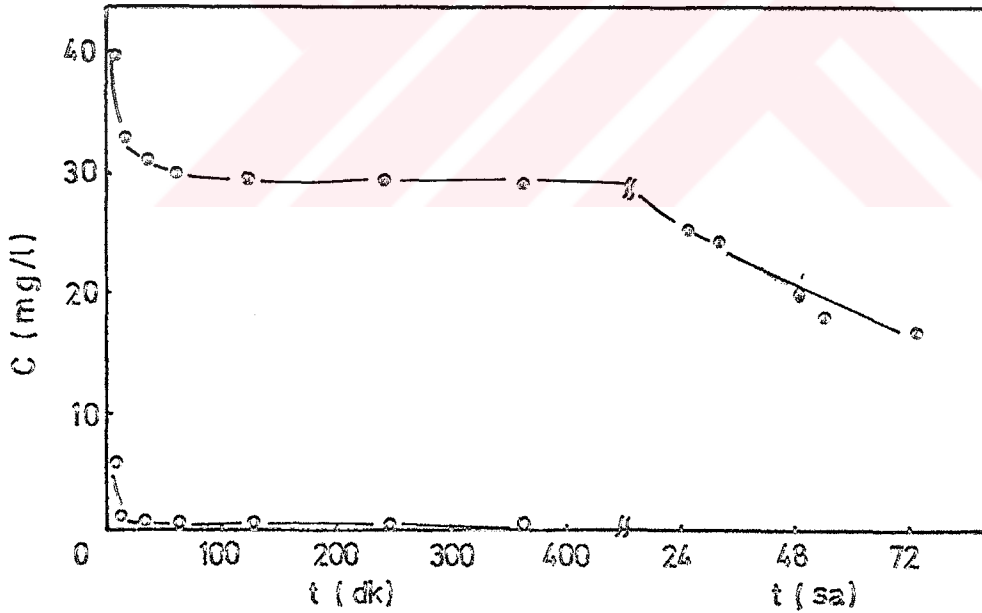
Çizelge 7.35. Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının 25 ve 50 şer mg/l derişimlerinde C. vulgaris'in besin ortamına eklendiğinde gözlenen sonuçlar (T: 25°C; Başlangıç pH'ı: 6.5; K.H.: 150 rpm; S_0 : 10 g G./l; X_0 : 0.03 g/l; t: 190 saat)

Bileşen	C_0 (mg/l)	$C_{x, max}$ (mg/l)	C (mg/l)	μ (sa ⁻¹)	X_m (g/l)
Cu^{+2}	21.7	1.7	20.0	0.048	0.42
	42.1	2.3	39.8	0.049	0.50
Cr^{+6}	24.9	0.0	24.9	0.005	0.08
	51.2	0.0	51.2	0.000	0.00
Fe^{+2}	Ölçüm alınamadı			0.042	0.45
				0.044	0.52
Pb^{+2}	26.5	1.0	25.5	0.043	0.56
	53.6	1.3	52.3	0.045	0.60
Zn^{+2}	19.5	3.7	15.8	0.032	0.35
	45.0	5.2	39.8	0.040	0.40

7.3.22. farklı bileşimlerde hazırlanmış iki veya daha fazla ağır metal iyonu kirliliği içeren atık su örneklerinde adsorbsiyon çalışmaları

Çizelge 3.5. de adı verilmeyen çeşitli kuruluşların atık sularında yer alan ağır metal iyonu bileşenleri ve derişimleri verilmişti. Bu veriler esas alınarak aynı bileşimlerde ağır metal iyonu kirliliği içeren atık su örnekleri hazırlanmış ve C. vulgaris'e adsorbsiyonu incelenmiştir. Çizelge 7.36.da

kuruluşların atık sularındaki metal iyonu karışımlarının giderilmesinde C. vulgaris'le yapılan adsorbsiyon çalışmalarının sonuçları adsorbsiyon hızı, belli adsorbsiyon süresi sonucu adsorblanan ve adsorblanmadan kalan metal iyon derişimleri ve metal iyonu kirliliği giderme yüzdesi cinsinden verilmiştir. Farklı optimal pH'lara sahip metal iyonları ile çalışıldığında ortamın başlangıç pH'ı karışımdaki en yüksek derişimli metal iyonuna göre ayarlanmış, o metal iyonunun adsorbsiyonu bittiğinde, ortam pH'ı diğer metal iyonuna göre yeniden ayarlanarak adsorbsiyon çalışmasına devam edilmiştir. Atık suda Cu^{+2} ve Zn^{+2} gibi aynı optimal pH'a sahip metal iyonlarının karışımları ile çalışıldığında adsorbsiyon verimi her iki metal iyonu için yüksek bulunmuştur (Şekil 7.68.).



Şekil 7.68. 6.3 mg/l Cu^{+2} ve 39.2 mg/l Zn^{+2} iyonu içeren atık su örneğinin C. vulgaris'le adsorbsiyonunda Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının zamanla değişim eğrileri (X_0 :0.75 g/l; T:25°C; K.H.:150 rpm; Başlangıç pH'ı:4.0)
 o: Zn^{+2} o: Cu^{+2}

Farklı optimal pH'lara sahip Cr^{+6} ve Cu^{+2} iyonlarının değişik oranlarda bir arada iken adsorbsiyonunda ise ilk pH 2.0 ye ayarlandığı için yüksek Cr^{+6} adsorbsiyon verimi, düşük Cu^{+2} adsorbsiyon verimi elde edilmiştir.

Çizelge 7.36. Farklı kuruluşların atık sularında yer alan ağır metal iyonlarının derişimlerine göre hazırlanmış atık su örneklerinin C.vulgaris'le adsorbsiyon çalışması sonuçları
(T: 25°C; K.H.: 150 rpm; X_0 : 0.75 g/l)

Kuruluş	Atık sudaki metal iyonu bileşeni	C_0 (mg/l)	r_g (mg/g-dk)	$C_{x,max}$ (mg/l)	C (mg/l)	$Y_{q,max}/C_0$ (1/g)
A	Cu^{+2}	17.6	1.80	12.0	5.6	0.91
	Zn^{+2}	5.6	0.28	4.9	0.7	1.17
B	Cu^{+2}	6.3	0.66	5.9	0.4	1.25
	Zn^{+2}	39.2	1.86	22.9	16.3	0.78
C	Cu^{+2}	11.2	0.40	pH:2.0 1.2	10.0	0.14
				pH:4.0 5.0	6.2	0.59
	Cr^{+6}	26.7	0.78	26.7	0.0	1.33
D	Cu^{+2}	61.2	0.00	pH:2.0 0.0	61.2	0.00
				pH:4.0 5.8	55.4	0.13
	Cr^{+6}	173.2	5.26	81.2	92.0	0.71
E	Cu^{+2}	15.8	0.29	pH:2.0 1.1	14.7	0.09
				pH:4.0 1.5	14.3	0.13
	Fe^{+2}	18.2	-	-	-	-
	Cr^{+6}	27.7	1.1	27.7	0.0	1.33

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

C. vulgaris'e bakır(II), çinko(II), demir(II), krom(VI) ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak reaktörlerde incelenmiştir. Bu amaçla önce mikroorganizmanın üretim parametreleri saptanmıştır. Sonuçlar mikroorganizmanın özgül üreme hızı, $\mu(\text{sa}^{-1})$, cinsinden verilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Mikroorganizma 6.5 - 7.0 gibi nötrale yakın pH'lerde iyi üremektedir. Düşük pH'lar hücrelerin enzim aktivitelerini olumsuz yönde etkilemekte ve özgül üreme hızı düşmektedir. Mikroorganizmanın üremesinde sıcaklık önemli bir parametredir, 20-25°C da maksimum üreme gözlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda özgül üreme hızı oldukça azalmaktadır. C. vulgaris içerdiği klorofille güneş ışığı katalizörlüğünde besin ortamındaki çözünmüş karbondioksiti ve/veya bikarbonatları gelişmesi ve çoğalması için gerekli bileşenlere dönüştürebildiği gibi, bu şartlar sağlanmadığında glukoz ve sakkarozu da başarıyla ana substrat olarak kullanabilmektedir. Bu çalışmada da substrat olarak glukoz kullanılmış ve çok düşük başlangıç glukoz derişimlerinde bile oldukça yüksek özgül üreme hızlarına ulaşılmıştır. 15-20 g/l başlangıç glukoz derişiminde maksimum özgül üreme hızı 0.057 sa^{-1} olarak tayin edilmiştir. Mikroorganizmanın büyüme kinetiğinde Monod modeli kabul edilmiştir ve Monod sabiti de 1.47g G./l olarak bulunmuştur. Hücreler için ikilenme süresi minimum 12.16 saattir. Mikroorganizmanın üretim hızını arttırmak için fermentörde karıştırma hızı arttırılmışsa da difüzyon dirençlerinin ihmal edilebilirliğinden dolayı bu parametrenin çok etkili olmadığına karar verilmiştir. Aynı şekilde havalandırma hızının da üretim hızına fazla etkisinin olma-

diği görülmüştür. Glukozdan başka sakkaroz ve fruktoz da substrat olarak denenmiş, sakkarozun glukoz kadar mikro-organizma tarafından iyi kullanıldığı sonucuna varılmıştır. Aynı sonuç fruktoz için söylenememiştir.

Kesikli düzende, karıştırmalı tepkime kabında 5 metal iyonunun ayrı ayrı kurutulmuş C. vulgaris'in hücre yüzeyine adsorbsiyonu incelenmiş ve önemli adsorbsiyon parametreleri saptanmıştır.

Adsorbsiyon çalışmalarında deneysel veriler, adsorbsiyon hızları (mg Me iyonu/g kuru alg-dk.), adsorbsiyon denge değerleri (mg Me iyonu/g kuru alg)_{den} (mg Me iyonu/l çözelti)_{den} ve adsorbsiyon verimleri (algin metal alma etkinliği) $\left[\frac{\text{(mg Me iyonu/g kuru alg)}_{t=0}}{\text{(mg Me iyonu/l çöz)}_{t=0}} \right]$ cinsinden hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Çizelge 8.1. den görüleceği gibi her bir metal iyonu için hesaplanan bu değerler arasında önemli farklılıklar vardır.

Kurşun(II) iyonlarının C. vulgaris'e adsorbsiyonu en hızlı ve algin-metal alma etkinliğinin en yüksek olanıdır. Adsorbsiyon hepsinden daha kısa sürede dengeye ulaşmakta ve en yüksek denge adsorbsiyon değeri elde edilmektedir. Demir(II) iyonlarının yüksek adsorblanma etkinliğine karşın adsorbsiyon dengesi çok uzun bir sürede oluşmaktadır. Adsorbsiyon hızı da diğerlerine göre en düşük olanıdır. Bakır(II) iyonlarının adsorbsiyonu fiziksel adsorbsiyonun tipik özelliklerini göstermekte, kısa sürede ve hızla oluşan denge hiç bozulmamaktadır. Yine düşük adsorbsiyon hızına sahip olan krom(VI) iyonları dengede en az adsorblanan iyonlardır. Ancak 4-5 saatlik bir süreden sonra denge bozulmakta, sürekli bir adsorbsiyon gözlenmekte ve adsorbsiyon etkinliği 0.99 l/g'a ulaşmaktadır. Çinko(II) iyonları alg tarafından hızlı adsorblanmasına rağmen dengedeki adsorblanma miktarı ve adsorbsiyon verimi düşüktür.

Çizelge 8.1. Karıştırılmalı kapta her bir metal iyonu için saptanan optimal koşullarında elde edilen adsorbsiyon hız, denge ve etkinlik değerlerinin karşılaştırılması
(X_0 : 0.75 g/l $N_{Re,k}$: 1270)

Metal İyonu	Optimal pH	Optimal sıcaklık(°C)	C_0 (mg/l)	r_g (mg/g-dk)	$C_{x,den}$ (mg/l)	q_{den} (mg/g)	t_{den}	q_{max} (mg/g)	t_{90}	Y_{qmax/C_0} (1/g)
Cu^{+2}	4,0	25	104,0	6,71	28,2	37,6	30 dk	37,6		0,36
Zn^{+2}	4,0	35	100,3	3,75	19,8	24,5	30-45 dk	40,1		0,40
Fe^{+2}	2,0	35	100,4	0,21	46,4	61,9	24-30 sa	61,9		0,62
Cr^{+6}	2,0	50	100,2	2,70	17,1	23,6	30-45 dk	98,7		0,99
Pb^{+2}	5,0	35	103,5	15,42	67,5	90,0	15-30 dk	119,6		1,16

Metal iyonlarının adsorbsiyonunda ortamın başlangıç pH'ı adsorbsiyon hızı, kapasitesi ve derecesi üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Bakır(II) ve çinko(II) iyonları pH 4.0 de, kurşun(II) iyonları pH 5.0 de, krom(VI) ve demir(II) iyonları da pH 1.5-2.0 de en yüksek hızlarla hücre yüzeyine adsorblanmaktadır. Genel olarak metal iyonu adsorbsiyonunun asidik ortamda, düşük pH'larda gerçekleştiği gözlenmektedir. İlginç olan bu pH lar arasındaki farklılıklardır. Bir grup metal iyonu pH 4.0-5.0 de maksimum adsorblanırken, diğer grup daha da düşük, pH 1.5-2.0 de adsorblanmaktadır. Bunun nedeni metal iyonları ile hücre yüzeyindeki aktif gruplar arasındaki etkileşimin ortamdaki H^+ iyon derişimine bağlı olmasıdır. Farklı başlangıç pH'larında elde edilen izotermeler de ortamdaki H^+ iyon derişiminin adsorbsiyon denge sabitini ve derecesini değiştirdiğini göstermektedir.

pH kadar olmasa da sıcaklığın da adsorbsiyon üzerinde etkisi görülmüştür. Çalışmalarda ortam sıcaklığının 25-35°C'a kadar artışı, genelde adsorbsiyon hızını bir miktar arttırmış, sıcaklığın 50°C'a kadar yükseltilmesi desorbsiyonun da önem kazanmasından dolayı adsorbsiyon hızlarında azalmalara neden olmuştur. Sıcaklığın adsorbsiyon sabiti ve derecesi üzerindeki etkisini görmek için de farklı sıcaklıklarda her metal iyonu için adsorbsiyon izotermeleri çizilmiş ve bu izotermelerden yararlanarak K_F ve n sabitleri bulunmuştur. 25°C da bütün metal iyonları için elde edilen K_F ve n değerleri Çizelge 8.2 de verilmiştir. Adsorbsiyonun olabilmesi için $n > 1$ olmalıdır. Bütün metal iyonları için bu şart sağlanmaktadır.

Çizelge 8.2. Her bir metal iyonu için 25°C ve optimal başlangıç pH'larında çizilen adsorbsiyon izotermlerinden elde edilen K_F Freundlich adsorbsiyon sabitleri ve n adsorbsiyon dereceleri

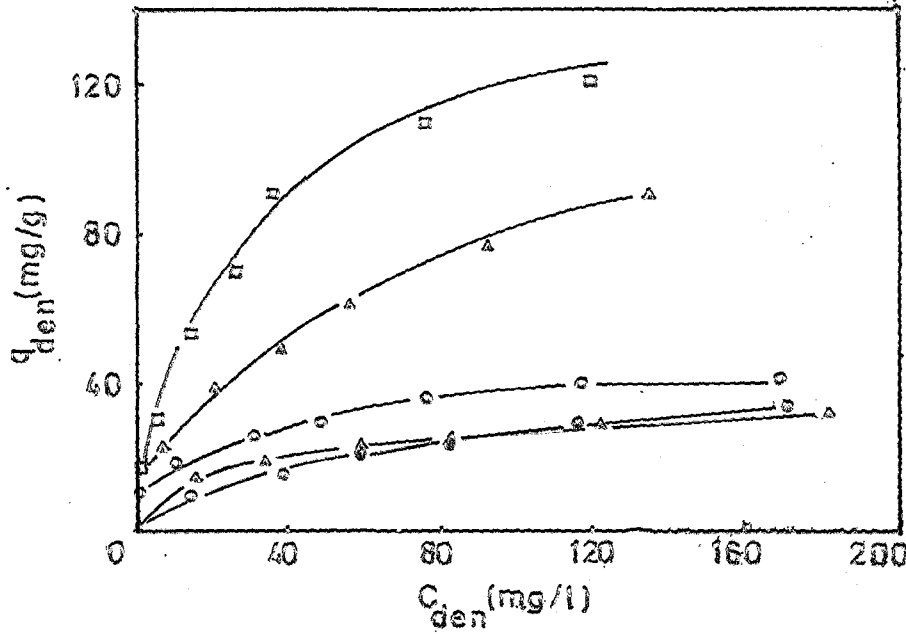
Metal iyonu	K_F	$1/n$	n
Cu^{+2}	10.23	0.28	3.50
Zn^{+2}	2.49	0.52	1.93
Fe^{+2}	10.12	0.45	2.24
Cr^{+6}	5.31	0.35	2.87
Pb^{+2}	17.29	0.42	2.35

Çizelgeden en yüksek adsorbsiyon kapasitesine Pb^{+2} iyonlarının, en büyük adsorbsiyon derecesine de Cu^{+2} iyonlarının sahip olduğu görülmektedir. 25°C sıcaklık ve optimum pH'larda elde edilen denge eğrileri de Şekil 8.1. de toplu olarak verilmiştir.

Şekil 8.1. den C. vulgaris'in dengede çözeltiden en çok adsorbladığı yani en iyi ayırmayı sağladığı metal iyonlarının sırasıyla Pb^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+2} ve Zn^{+2} olduğu görülmektedir.

Başlangıç metal iyonu derişiminin artması, sürücü güç ΔC yi arttırdığı için adsorbsiyon hızını arttırmaktadır. Ancak bu artış bütün metal iyonları için 200-250 ppm başlangıç metal iyonu derişimine kadardır. Daha yüksek derişimlerde yüzeyin doygunluk derişimine ulaşmasından dolayı adsorbsiyon hızı sabitleşmekte, algin metal alma etkinliği azalmaktadır.

Adsorbsiyon hızının karıştırma hızı ile değişmediği bölgede ($N_{Re,k} > 320$) yığın metal iyon derişimi ile önce yaklaşık doğrusal artması, sonra sabitleşmesi, hız ile yığın derişim arasında $r_g = k_{a,g} C_b (1 + K_g C_b)$ şeklinde bir bağıntının varlığını göstermektedir. Her metal iyonu için çizilen $1/r_g - 1/C_b$ doğ-



Şekil 8.1. Cu^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+6} ve Pb^{+2} iyonları için 25°C her bir metal iyonunun optimal çalışma pH'ında elde edilen denge eğrilerinin karşılaştırılması

e: Zn^{+2} ; c: Cu^{+2} ; A: Fe^{+2} ; Δ: Cr^{+6} ; □: Pb^{+2}

rularından gözlenen adsorbsiyon hız sabiti $k_{a,g}$ ve gözlenen adsorbsiyon sabiti K_g değerleri hesaplanmıştır. Adsorbsiyon hızının birinci dereceden değiştiği bölgede yüzey derişimi yığın derişimine bağlanarak gerçek adsorbsiyon hız sabitleri de bulunmuş ve hesaplanan dış etkinlik katsayıları ve Damköhler sayılarından hızı kontrol eden basamağın yüzey adsorbsiyonu olduğuna karar verilmiştir (Çizelge 8.3.).

Çizelge 8.3. Her metal iyonu için karıştırmalı kapta hesaplanan gözlenen adsorbsiyon hız sabitleri, gözlenen adsorbsiyon sabitleri, gerçek adsorbsiyon hız sabitleri, dış etkinlik katsayıları ve Damköhler sayılarının karşılaştırılması

Metal iyonu	$k_{a,g}$ (l/g-dk)	k_a (l/g-dk)	K_g (l/mg)	η	N_{Da}
Cu ⁺²	0.3124	0.3158	0.0398	0.9870	0.0123
Zn ⁺²	0.1719	0.1730	0.0375	0.9933	0.0067
Fe ⁺²	0.0059	0.0059	0.0176	0.9997	0.0002
Cr ⁺⁶	0.1347	0.1354	0.0412	0.9948	0.0053
Pb ⁺²	0.2516	0.2541	0.0077	0.9902	0.0099

Çizelge 8.3. den de en düşük adsorbsiyon hızına Fe⁺² iyonlarının, en yüksek adsorbsiyon hızına Cu⁺² ve Pb⁺² iyonlarının sahip oldukları görülmektedir. Bütün metal iyonları için dış etkinlik katsayıları yaklaşık 1.0 dir.

Kullanılan tepkime kabında karıştırıcı Reynolds sayısının karıştırma hızı arttırılarak arttırılması, bütün metal iyonları için adsorbsiyon hızında farklı değişimlere neden olmamıştır. Bu da adsorbsiyon hızına, film difüzyonunun önemli bir direnç oluşturmadığını göstermektedir. Zaten bütün metal iyonları için yaklaşık hesaplanan $k_1 A_x$ değeri 25.69 l/g-dk. dir ve bu değer gerçek ve görünür adsorbsiyon hız sabitleri ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir (Çizelge 8.3.).

Kesikli düzendeki karıştırmalı kap tek bir denge kademesi gibi düşünülmüş ve Freundlich adsorbsiyon denge eşitliğinin geçerliliği de gözönüne alınarak, çözeltideki metal iyonu derişiminin belli bir değere indirilmesi için gerekli V_0/X_0 (lt metal iyonu çözeltisi/g kuru alg) oranının hesaplanması Eşitlik 5.9. ile gösterilmiştir. Bir dizi deneyde de V_0/X_0 oranı değiştirilerek deneysel ve teorik metal iyonu adsorb-

siyonları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar büyük bir uyumluluk içinde olmasına rağmen yüksek metal iyonu ve alg derişimlerinde sapmalar gözlenmiştir. Bu da yüksek metal iyonu derişimlerinde Freundlich adsorbsiyon eşitliğinden de sapmalar olması ve yüksek alg derişimlerinde görülen yapışma ve topraklaşmaların metal iyonlarının beklenen kadar yüzeyle temas edememeleriyle açıklanmıştır.

İyice üredikten sonra santrifüjlenen mikroorganizma kurutulmadan, canlı iken de metal iyonlarının adsorbsiyonunda kullanılmıştır. Daha önceden belirlenen optimal koşullarda yaş hücre ile farklı başlangıç metal iyonu derişimlerinde her bir metal iyonu için elde edilen adsorbsiyon hızları, denge değerleri ve etkinlik değerleri kuru hücre ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır (Çizelge 8.4.). Genelde yaş hücreler ile adsorbsiyonda da yüksek adsorbsiyon hız ve etkinlik değerleri elde edilmiştir. Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının yaş hücre ile adsorbsiyonunda gözlenen hız ve etkinlik değerleri kuru hücre ile elde edilenlere nazaran daha düşük olmakla birlikte, Cr^{+6} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorbsiyonunda hemen hemen aynı hız, daha yüksek algin metal alma etkinlik değerleri elde edilmiştir. Atık sudan kurşun(II) ve krom(VI) iyonlarının giderilmesinde mikroorganizmanın kurutulmuş olmasının adsorbsiyon hızı ve/veya algin metal alma etkinliğine bir katkısının olmadığı açıktır.

Adsorbsiyon çalışmalarında kullanılan beş metal iyonu ayrı ayrı 25 ve 50 şer mg/l derişiminde mikroorganizmanın besin ortamına ilave edildiğinde, metal iyonu-krom(VI) gibi-ya mikroorganizmanın çoğalmasını tamamen engelleyici inhibitör etki yapmış ya da mikroorganizmanın üreme faaliyetlerini ya-

Çizelge 8.4. Karıştırmalı kapta her bir metal iyonu için kuru ve yaş hücrelerle elde edilen adsorbsiyon hız ve etkinlik değerlerinin farklı iki başlangıç metal iyonu derişimi için karşılaştırılması

Metal iyonu	Kuru hücre C_0 (mg/l)	Yaş hücre C_0 (mg/l)	Kuru hücre r_g (mg/g-dk)	Yaş hücre r_g (mg/g-dk)	Kuru hücre $Y_{q_{max}}/C_0$ (1/g)	Yaş hücre $Y_{q_{max}}/C_0$ (1/g)
Cu ⁺²	50.1	50.7	4.93	3.32	0.53	0.42
	198.5	198.9	7.30	6.68	0.22	0.20
Zn ⁺²	50.2	49.1	3.08	2.33	0.58	0.56
	196.2	201.8	4.10	2.35	0.25	0.15
Fe ⁺²	48.5	48.2	0.16	0.16	0.80	0.69
	205.1	197.2	0.24	0.24	0.45	0.42
Cr ⁺⁶	48.2	49.3	2.01	2.02	1.19	1.33
	205.8	204.0	2.98	2.99	0.58	0.86
Pb ⁺²	55.2	45.9	9.63	7.34	1.31	1.33
	210.2	202.5	20.00	14.15	0.95	0.99

vaşlatmış ve üreme hız ve verimini düşürmüştür. Gerek mikroorganizmanın metabolik faaliyetlerinden, gerek uygun adsorbsiyon koşullarının sağlanamamasından dolayı oldukça yavaş hız ve düşük verimde metal adsorbsiyonu gözlenmiş ve bu yüzden mikroorganizma büyürken metal adsorbsiyon modeli üzerinde durulmamıştır.

Katı ve sıvı evre kesikli, gaz evre sürekli olmak üzere üç evreli bir kolon reaktörde-akışkan yataklı tepkime kabı-her metal iyonu için sabit akışkanlaştırıcı havalandırma hızında ve uygun adsorbsiyon koşullarında başlangıç metal iyonu derişimindeki değişimin adsorbsiyon hız ve algin metal alma etkinliğine etkisi araştırılmıştır. Genelde bu tür tepkime kabında hemen hemen karıştırmalı kaptakiler kadar, hatta bazı metal iyonları için daha yüksek hız ve etkinlik değerleri elde edilmiştir (Çizelge 8.5. ve 8.6.). Bunun nedeni

Çizelge 8.5. Her metal iyonu için akışkan yataklı tepkime kabında bulunan gözlenen adsorbsiyon hız sabitleri, gözlenen adsorbsiyon sabitleri, gerçek adsorbsiyon hız sabitleri; dış etkinlik ve Damköhler sayılarının karşılaştırılması

Metal iyonu	$k_{a,g}$ (1/g-dk)	k_a (1/g-dk)	K_g (1/mg)	η	N_{Da}
Cu^{+2}	0.3239	0.3280	0.0340	0.9870	0.0128
Zn^{+2}	0.1780	0.1793	0.0373	0.9930	0.0070
Fe^{+2}	0.0078	0.0078	0.0289	0.9997	0.0003
Cr^{+6}	0.1597	0.1607	0.0480	0.9938	0.0063
Pb^{+2}	0.2188	0.2206	0.0056	0.9915	0.0086

Çizelge 8.6. Kesikli karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında elde edilen adsorbsiyon hız ve etkinlik değerlerinin her metal iyonu için farklı iki başlangıç metal iyonu derişiminde karşılaştırılması

Metal iyonu	Karıştırmalı kap			Akışkan yataklı tepkime kabı		
	C_o (mg/l)	r_g (mg/g-dk)	Y_{qmax}/C_o (1/g)	C_o (mg/l)	r_g (mg/g-dk)	Y_{qmax}/C_o (1/g)
Cu^{+2}	50.1	4.93	0.532	48.9	5.82	0.638
	198.5	7.30	0.216	198.5	8.38	0.228
Zn^{+2}	50.2	3.08	0.579	50.6	3.15	0.601
	196.2	4.10	0.247	198.0	4.18	0.229
Fe^{+2}	48.5	0.16	0.798	49.8	0.15	0.735
	205.1	0.24	0.447	194.4	0.22	0.343
Cr^{+6}	48.2	2.01	1.189	50.4	2.18	1.108
	205.8	2.98	0.583	198.8	3.19	0.644
Pb^{+2}	55.2	9.63	1.312	56.7	9.20	1.312
	210.2	20.00	0.952	211.2	19.00	0.960

gönderilen havanın oluşturduğu kabarcıkların çözelti içindeki alg hücrelerini daha iyi dağıtması ve adsorbsiyon yüzeyini arttırması ve daha iyi bir sıcaklık kontrolü sağlamasıdır.

Çizelge 8.3. ve Çizelge 8.5 karşılaştırılacak olursa Pb^{+2} iyonları hariç diğer metal iyonları için bulunan adsorbsiyon hız sabiti değerlerinin akışkan yatak reaktörde biraz daha fazla olduğu görülmektedir.

Çalışmaların son kısmında iki veya daha fazla ağır metal iyonu içeren atık su örnekleri hazırlanarak, algin adsorbsiyon etkinliği incelenmiştir. Karışımdaki metal iyonlarının optimal pH'ları birbirine yakın veya aynı ise alg her iki iyonu da yüksek hızda ve verimde adsorblamakta, pH'lar birbirinden farklı ise ilk ayarlanan daha düşük pH'a göre adsorbsiyon hız ve veriminin ilki için yüksek, ikinci için sonradan pH ikinci iyonla göre yükseltilse bile düşük olmaktadır. Bu da olayın dahada düşük pH'larda tersinmezliğini göstermektedir.

9. ELEŞTİRİ VE ÖNERİLER

Bakır(II), çinko(II), demir(II), krom(VI) ve kurşun(II) iyonlarının yeşil alglerden C. vulgaris'e adsorbsiyonu kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak reaktörlerde incelenmiş, çeşitli adsorbsiyon parametreleri tayin edilmiştir.

Atık sulardaki ağır metal iyonlarının ve radyoaktif elementlerin giderilmesinde metal iyonlarının mikroorganizmalara adsorbsiyonu son yıllarda üzerinde durulan, oldukça yeni bir yöntemdir ve yukarıda sayılan metal iyonlarının yeşil alglerden C. vulgaris'e biyosorbsiyon çalışmaları ise ilk defa yapılmaktadır.

Adsorbsiyon çalışmalarına geçebilmek için öncelikle mikroorganizmanın iyi üretilmesi gerekmektedir. Canlı sistemlerle çalışmada ise bir çok sorun vardır. Bunlardan en önemlisi ise sterilizasyondur. Mikroorganizmanın üretimi ve üretim parametrelerinin saptanması için kullanılan tüm ekipman, malzeme ve çözeltilerin steril olması gerektiğinden her deney öncesi sterilizasyon işlemi yapılmakta ve mikroorganizmanın üreme süresi boyunca da yabancı mikroorganizmaların kontaminasyonuna engel olmak için sterilliğin bozulmamasına azami dikkat ve çaba sarfedilmektedir. Sonuçların güvenilirliği açısından da çalışmaları çoğu en az iki kere tekrar edilerek, ortalama değerler kullanılmış, bu değerlerden fazla sapanlar hesaplara katılmamıştır. Mikroorganizmanın iyi üremesi için de en az 4-5 günlük bir süre gereklidir. Aynı anda birkaç fermentörde çalışmak ise yeterli sayıda alet bulunmamasından dolayı pek mümkün olmamıştır.

Mikroorganizmanın üretiminde, görülen zorlukların yanında bazı avantajları da vardır. Öncelikle hücrelerin gelişmesi için 20-25°C gibi düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır.

C. vulgaris fotosentetik bir algdir. Güneş ışığı ve CO₂ varlığında kendini geliştirme ve üreme yeteneğine sahiptir. Eğer bu koşullar sağlanmamışsa glukoz ve sakkaroz gibi şekerleri çok az miktarlarda yüksek verimde kullanabilmektedir. Özel besi ihtiyaçları fazla değildir. Bu nedenle glukoz ve sakkaroz gibi şeker azot ve fosfor bileşikleri içeren atık su kaynakları C. vulgaris'in üretiminde kullanılabilir. Böylece mikroorganizmanın hem üretimi hem de şekerli azotlu ve fosforlu atıkların giderimi sağlanmış olur. Fermentasyon ortamı çok fazla karıştırma ve havalandırma istemez. Deney ortamındaki mikroorganizma derişimi spektrofotometrik olarak kolaylıkla ölçülebilmektedir.

Adsorbsiyon çalışmalarında fazla sayıda metal iyonu ile çalışıldığı için, ayrıca mikroorganizmanın üremesinin uzun sürmesi ve zaman kısıtlılığından dolayı parametreler ancak karıştırmalı ve akışkan yataklı reaktörlerde, kesikli düzende saptanabilmıştır. Genelde adsorbsiyonun hızlı olması, sterililik koşullarının bulunmayışı, adsorbsiyon deneylerinin kolay hazırlanması ve büyük kısmının çalkalayıcıda, fazla sayıda ki 250 ml lik erlenlerde yapılabilmesi, adsorbsiyon çalışmalarının daha hızla yürütmesini sağlamıştır. Ancak metal iyonu analizleri atomik adsorbsiyon cihazının bulunmayışından dolayı spektrofotometrik olarak yapılabilmiş, deneysel sonuçların güvenilirliğini arttırmak için deneylerin büyük kısmı ve analizler en az iki kere tekrar edilmiştir. Yine bu da sürenin uzamasına neden olmuştur.

Genelde ağır metal kirliliği içeren atık suların pH'sı ve sıcaklığı düşüktür. Deneysel bulunan adsorbsiyon pH ve sıcaklıklarının da düşük olması böyle bir arıtma yöntemi uygulandığında klasik yöntemlerde büyük mali külfet getiren pH yükseltici ve çöktürücü kimyasallara gerek kalmayacağını göster-

mektedir. Adsorbsiyon çalışmalarında 200-250 mg/l başlangıç metal iyonu derişimlerine kadar yüksek hız ve etkinlik değerleri bulunmuştur. Bu derişimler atık sularda yer alan metal iyonu derişim limitlerini kapsamaktadır. Daha yüksek metal iyonu derişimleri ile çalışabilmek için su ile seyrelme yapıldıktan sonra adsorbsiyonun uygulanması tavsiye edilebilir. Her metal iyonu için optimal koşullardaki adsorbsiyon sabiti ve derecesi belli olduğu için tek kademedede, dengede çözeltide kalan ve adsorblanan metal iyonu derişimlerinde bellidir. Eğer istenilen düzeyde bir ayırma sağlanamamışsa ardarda seri bağı ve her biri bir denge kademesi olan bir kaç tane karıştırmalı kap kullanılarak istenilen metal iyonu derişimine ulaşılabilir. Adsorbsiyon için çok yüksek karıştırma hızı gerekmemektedir, ama iyi bir karıştırma da hücrelerin birbirine yapışmasını ve çökmesini önleyerek hücre yüzey alanının tamamının metal iyonları tarafından kullanılmasını sağlar.

Hücre gözenekliliğinin olmaması, adsorbsiyonun sadece hücre yüzeyinde gerçekleşmesi- dolayısıyla küçük alanı-, büyük yüzey alanı gerektiren adsorbsiyonda hız azaltan bir etken olarak gözükmektedir. Ancak algal hücreler sahip oldukları bu yüzey alanıyla da yüksek metal alma etkinliği göstermektedir. Hücrelerin yaklaşık 5 µm gibi çok küçük çapa sahip olmaları adsorbsiyondan sonra çözeltiden uzaklaştırılmaları için sorun yaratmamaktadır. Yer çekimiyle yumaklaşarak çökelmeleri kolay olmakta, santrifüjle de 10000 devir/dk. da 5 dakikada çöktürülebilmektedir.

Kesikli çalışan karıştırmalı ve akışkan yataklı reaktörlerde sıvı ile hücre arasında yer alan durgun sıvı filmi içinden hücre yüzeyine aktarılan metal iyonunun yüzey üzerindeki adsorbsiyonunda film direncinin toplam dirence katkısının az

olduğu ve hızı kontrol eden basamağın adsorbsiyon olduğu bulunmuştur. Bu durum sürekli çalışan sabit ve akışkan yatak reaktörlerde dış difüzyon direncinin az olmasından dolayı düşük hızlarda verimli çalışma imkanı sağlayacaktır. Daha ileriki çalışmalarda bu tür tepkime kaplarında da çalışılarak sonuçlar hız ve etkinlik açısından karşılaştırılacaktır.

Daha ileride, üzerinde çalışılması düşünülen bir konu da alg yüzeyine adsorblanmış metal iyonlarının geri kazanılmasıdır. Bazı metal iyonları için yüksek sıcaklık desorbsiyonu hızlandırmaktadır. Bir ön denemede de adsorbsiyon dengesine ulaştıktan sonra ortam pH'ını düşürmenin veya sıcaklığı yükseltmenin metal iyonunun geri salınımına neden olduğu görülmüştür. Böylece hem ağır metal iyonu geri kazanılacak hem de alg hücreleri rejenere edilerek yeniden kullanılabilir. Ağır metal kirliliği içeren atık suların bütün mikroorganizmalar için zehirli ve öldürücü karakterde olduğu göz önüne alınırsa, önce biyosorbsiyonla ağır metal kirliliğinin giderilmesi, sonra atık suyun biyolojik arıtılması daha uygun olacaktır. C. vulgaris özel bir alg türü olduğu için üretimi ucuz olmasına karşın biraz zahmetlidir. Ancak çeşitli fermentasyonlar sonucu atık olarak çıkan fermentasyon mikroorganizmaları, denizlerden toplanacak alg gibi mikroorganizmalar, biyolojik atık su arıtım tesislerinde kullanıldıktan sonra atılacak aktif çamurda ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılabilir. İleriye yönelik çalışmalarda bu tür mikroorganizmalar da ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılacak, sonuçlar karşılaştırılarak her metal iyonu için en uygun mikroorganizma tespit edilecektir.

C. vulgaris iki veya daha fazla metal iyonu çeşidi içeren karışımlarda da ortam pH'ına bağlı olarak metal iyonlarının tü-

münün yada seçici olarak birinin daha çok adsorbsiyonunda kullanılabilir. Daha ilerde karışımların adsorbsiyonunda hız ve kapasite arttırma çalışmaları yapılarak işletme parametreleri saptanacaktır.



DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

- Aiba, S., Humphrey, A.E. and Millis, N.F., 1973, Biochemical Engineering: 2.nd ed., Academic Press, Tokyo, 434 p.
- Aiking, H., Kok, K., Heerikhuizen, H. and Riet, J., 1982, Adaptation to Cadmium by Klebsiella aerogenes growing in continuous culture proceeds mainly via formation of cadmium sulfide: Appl. Environ. Microbiol., 44, 4, 938 - 944.
- Aiking, H., Stijnman, A., Garderen, C., Heerikhuizen, H. and Riet, J., 1984, Inorganic phosphate accumulation and cadmium detoxification in Klebsiella aerogenes NCTC 418 growing in continuous culture: Appl. Environ. Microbiol., 47, 2, 374 - 377.
- Aiking, H., Govers, H. and Riet, J., 1985, Detoxification of mercury, cadmium and lead in Klebsiella aerogenes NCTC 418 growing in continuous culture: Appl. Environ. Microbiol., 50, 5, 1262 - 1267.
- Aksu, Z. ve Kutsal, T., 1986, Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde mikroorganizmaların kullanılması: Çevre-Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayını, 2, 5 - 10.
- Aksu, Z. and Kutsal, T., 1987, The usage of Chlorella vulgaris in waste water treatment containing heavy metal ions: Proc. 4 th European Congress on Biotechnology, 2, 80-83.
- Annual book of ASTM standards water: Atmospheric analysis, 1971, Standard methods of test for zinc in industrial water and industrial waste water-D 1691-77: American Society for testing and materials, Easton, part 23.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

- Atkinson, B., 1974, Biochemical Reactors: Pion Ltd, London, 267 p.
- Bailey, J. E. and Ollis, D.F., 1977, Biochemical Engineering Fundamentals: McGraw Hill, USA, 753 p.
- Bergmeyer, H.U., 1965, Methods of Enzymatic Analysis: Academic Press (London), 2nd. ed., 123 - 128.
- Beveridge, T.J. and Murray, R.G.E., 1976, Uptake and retention of metals by cell walls of Bacillus subtilis: Journal of Bacteriology, 127, 1502-1518.
- Beveridge, T.J., 1977, The response of cell walls of Bacillus subtilis to metals and to electron-microscopic stains: 24, 89 - 104.
- Carberry, J.J., 1976, Chemical and Catalytic Reaction Engineering: McGraw Hill, USA, 624 p.
- Chakravorti, R.K. and Weber, T.W., 1975, A comprehensive study of the adsorption of phenol in a packed bed of activated carbon: Water-AIChE Symposium Series, 71, 151, 392-404.
- Clark, W.J., Viessman, W. and Hammer, M.J., 1971, Water Supply and Pollution Control: 2nd ed., International Textbook Company 285 - 566.
- Coleman, R.D., Coleman, R.L. and Rice, E.L., 1971, Zinc and cobalt bioconcentration and toxicity in selected algal species: Bot. Gaz., 132, 2, 102-109.
- Coulson, J.M. and Richardson, J.F., 1964-1968, Chemical Engineering: Pergamon Press, Oxford, 3, 623 p.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor.)

- Crist, H.R., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M., 1981, Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls: Env. Sci. and Tech., 15, 10, 1212-1217.
- Cunningham, A., 1984, The impulse response of C. reinhardtii in nitrite-limited chemostat culture: Biotech. and Bioeng. 26, 1430 - 1435.
- Dodge, J.D., 1973, The fine structure of algal cells: Academic Press, London, 34 - 193.
- Doğu, G., 1986, Diffusion Limitations for reactions in porous catalysts: Handbook for Heat and Mass Transfer Operations. N.P. Cheremisinof (Ed.), Gulf Publ. Co., Chapter 8, 401 - 448.
- D.S.İ., 1978, Su kirlenmesi ve denetimi: D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Proje ve İnşaat Dairesi Başkanlığı Yayını, No: 864, Ankara.
- D.S.İ., 1980, Metal kaplama sanayii atık suları: D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı yayını, No: Kİ - 703, Ankara.
- D.S.İ., 1984, Sapanca Gölü kirlilik araştırması: D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı yayını, 64 - 76, Ankara.
- Eckenfelder, W.W., 1966, Industrial Water Pollution Control: McGraw-Hill, USA.
- Farkas, J.P.E., February 1985, An ecologic and economic process for transition metal recovery: Journal of metals, 72 - 75.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor.)

- Ferguson, J. and Bubela, B., 1974, The concentration of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions by particulate algal matter: *Chemical Jeology*, 13, 163 - 186.
- Friis, N. and Myers-Keith, P., 1986, Biosorption of uranium and lead by Streptomyces Longwoodensis: *Biotech. and Bioeng.*, 28, 21 - 28.
- Gurnham, C.F., 1965, *Industrial Waste Water Control*: Academic Press, USA, 169-199, 221-285, 339-357.
- Hannen, P.J. and Patouillet, C., 1972, Effect of mercury on algal growth rates: 14, 93 - 101.
- Hassler, J.W., 1974, *Purification with Activated Carbon*: Chemical Publishing Co. USA, 390 p.
- Hatch, R.T. and Menawat, A., 1978, Biological removal and recovery of trace heavy metals: *Biotech. and Bioeng. Symp.*, No: 8, 191 - 203.
- Hayward, D.O. and Trapnell, B.M.W., 1964, *Chemisorption*: Butterworths, Great Britain.
- Khummongkol, D., Canterford, G.S. and Fryer, C., 1982, Accumulation of heavy metals in unicellular algae: *Biotech. and Bioeng.*, 24, 2643 - 2660.
- Kuyucak, N. and Volesky, B., 1987, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions: 37 th Canadian Chemical Engineering Conference Proceedings, 283-286.
- Lawson, P.S., Sterritt, M.R. and Lester, J.N., 1984, Adsorption and complexation mechanisms of heavy

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor.)

metal uptake in activated sludge, J. Chem. Tech. Biotech., 34B, 253 - 262.

Levenspiel, O., 1972, Chemical Reaction Engineering: Wiley International Edition, 2nd. ed., USA, 578 p.

Livansky, K., Prokeš, B., Ditttrt, F. and Beneš, V., 1973, Some problems of CO₂ absorption by algae suspensions: Biotech. and Bioeng. Symp., No. 4, 513-518.

McCabe, W.L. and Smith, J.C., 1976, Unit Operations of Chemical Engineering: McGraw Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo, 1028 p.

Minsyev, G.G., Chernyak, A.S. and Semenova, L.P., 1972, Precipitation of gold from chloride solutions by mold fungi: Applied Biochemistry and Microbiology, Num: 1-6, 304 - 307.

Minsyev, G.G., 1976, Organisms in the gold migration-accumulation cycle: Geochemistry International, 164-168.

Ndickwere, Ch. L., 1984, The use of activated charcoal for preconcentration of trace heavy metals from river water in their analysis by thermal-neutron activation: Intern. J. Environ. Chem., 19, 1-9.

Norberg, A.B. and Persson, H., 1984, Accumulation of heavy metal ions by Zoogloea ramigera: Biotech. and Bioeng. 26, 239 - 246.

Norberg, A. and Rydin, S., 1984, Development of a continuous process for metal accumulation by Zoogloea ramigera: Biotech and Bioeng., 26, 265 - 268.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor.)

- Oğuz, M., 1986, Fizikokimyasal Arıtım: TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, No: 13, Ankara, 202 s.
- Oldshue, J.Y., 1983, Fluid Mixing Technology: McGraw-Hill Publications, USA, 94-125, 233-243.
- Patterson, J.W., 1977, Waste Water Treatment: Science Publishers Inc., USA, 69-81, 113-125, 247-255, 43-55, 59-67, 129-137.
- Pekin, B., 1980, Biyokimya Mühendisliği (Temel İlkeler):
1. Kitap, Kısım 1 ve 2, E.Ü. Kim.Fak. Yayınları 3., İzmir.
- Pekin, B., 1983, Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji):
2. Kitap, E.Ü. Kim.Fak. Yayınları 4., İzmir, 409 s.
- Perry, R.H. and Chilton, G.H., 1973, Chemical Engineer's Handbook: 5th. ed., McGraw-Hill, Tokyo.
- Ralph, A.L., 1967, Physiology and Biochemistry of Algae: 3rd ed. Academic Press, USA.
- Rice, T.R., 1956, The accumulation and exchange of strontium by marine planktonic algae: Lim. Ocean. 1, 2, 123-138.
- Rizzo, J.L. and Shepherd, A.R., 1977, Treating industrial waste water with activated carbon: Chemical Engineering, January 3, 95-100.
- Ross., S. and Olivier, J.P., 1964, On Physical Adsorption: Interscience Publishers, USA.
- Sandell, E.B., 1961, Colorimetric Determination of Traces

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor.)

- of Metals: 3rd ed., Interscience Publishers, USA, 388-409, 437-469, 522-553, 555-582, 941-963.
- Sherwood, T.K., Pigford, R.L. and Wilke, G.R., 1975, Mass Transfer: McGraw Hill Kogakusha, Ltd, Tokyo, 677 p.
- Scholz-Baldes, M. and Lewin, R.A., 1976, Lead uptake in two marine phytoplankton organisms: Biol. Bull., 150, 118-127.
- Shumate, S.E., Standberg, G.W. and Parrott, J.R., 1978, Biological removal of metal ions from aqueous process streams: Biotech. and Bioeng. Symp., No: 8, 13-20.
- Shumate, S.E., Standberg, G.W., McWhirter, D.A., Parrott, J.R., Bagacki, G.M. and Locke, B.R., 1980, Separation of heavy metals from aqueous solutions using biosorbents-Development of contacting devices for uranium removal: Biotech. and Bioeng. Symp., No: 10, 27-34.
- Smith, J.M., 1970, Chemical Engineering Kinetics: 2nd ed., Kogakusha Company, Japon, 612 p.
- Snell, F.D., Snell, C.T., 1959, Colorimetric Methods of Analysis: 3rd ed. Vol. 2, D. Van Nostrand Company, Canada, 1-46, 78-139, 279-337, 400-422, 267-278.
- Standberg, W.G., Shumate, I., Starling, E. and Parrott, J.R., 1981, Microbial cells as biosorbents for heavy metals: Accumulation of uranium by Saccharomyces cerevisiae and Pseudomonas aeruginosa: Applied and Environmental Microbiology, 41, 1, 237-245.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor.)

- Sürücü, G., Atımtay, A. ve Çorapçioğlu, Ç., 1978, Makina Kimya Endüstrisi Kurumu Kırıkkale Sanayii Kuruluşları Atık Suları Araştırması: ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi 1,4, 1-11.
- Tarhan, M.O., 1983, Catalytic Reactor Design: McGraw Hill, Inc, USA, 372 p.
- Tchobanoglous, G. and Schroeder E.D., 1985, Water Quality: Addison-Wesley Publishing Company, USA, 768 p.
- Terashima, Y., Ozaky, H. and Sekine, M., 1986, Removal of dissolved heavy metals by chemical coagulation, magnetic seeding and high gradient magnetic filtration: Wat. Res., 20, 5, 537-545.
- Treen-Sears, M.E., Volesky, B. and Neufeld, R.J., 1984, Ion exchange/ Complexation of the uranyl ion by Rhizopus biosorbent: Biotech. and Bioeng., 26, 1323-1329.
- Treybal, R.E., 1980, Mass Transfer Operations: McGraw Hill, Kogakusha Ltd, Tokyo, 784 p.
- T.S.E., 1972, İçme suları, (TS- 266, UDK 663-6, 543) 3.baskı, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1981, Biosorption of uranium and thorium: Biotech and Bioeng., 23, 583-604.
- Volesky, B., Zajic, J.E. and Knettig, E., 1970, Properties and products of algae: Proceedings symposium on the culture of algae, 1969, J.E. Zajic (Ed.), Prenum Press, USA, 49-79.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ (devam ediyor.)

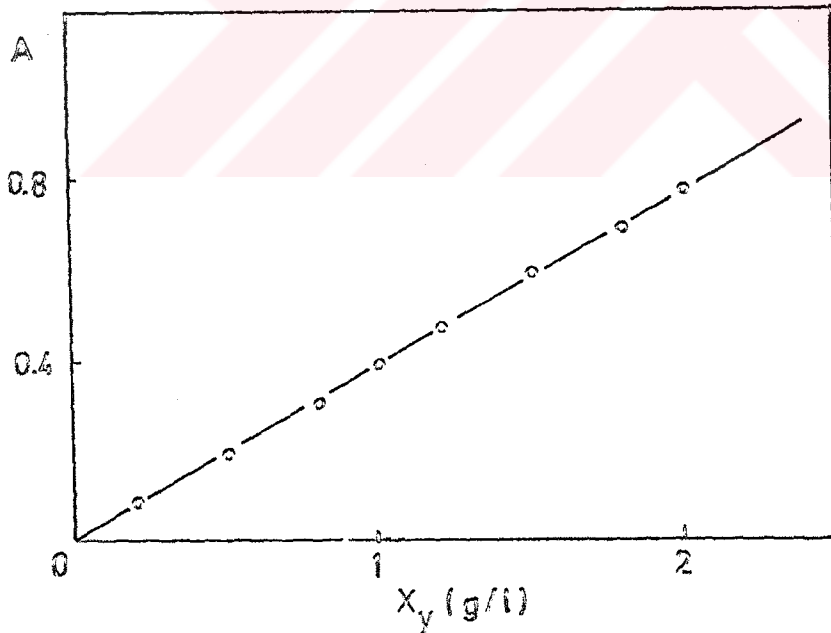
- Weber, JR., W.J., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control: Wiley-Interscience, USA, 640 p.
- Zajic, J.E., 1971, Water Pollution: Marcel Dekker, Inc., USA, 389 p.
- Zogorski, J.S. and Faust, S.D. 1976, Operational parameters for optimum removal of phenolic compounds from polluted waters by columns of activated carbon: Water-1976, AIChE Symposium Series, 73, 166, 54-65.

EK AÇIKLAMALAR-A

MİKROORGANİZMA DERİŞİMİNİN TAYİNİ

Mikroorganizma derişimi tayini spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. En uygun dalga boyu olarak seçilen 430 nm de mikroorganizma içermeyen besin ortamı ile 100 ayarı yapıldıktan sonra üreme ortamından alınan örnek ya doğrudan ya da uygun oranda seyreltilerek spektrofotometreden absorban-sı okunur.

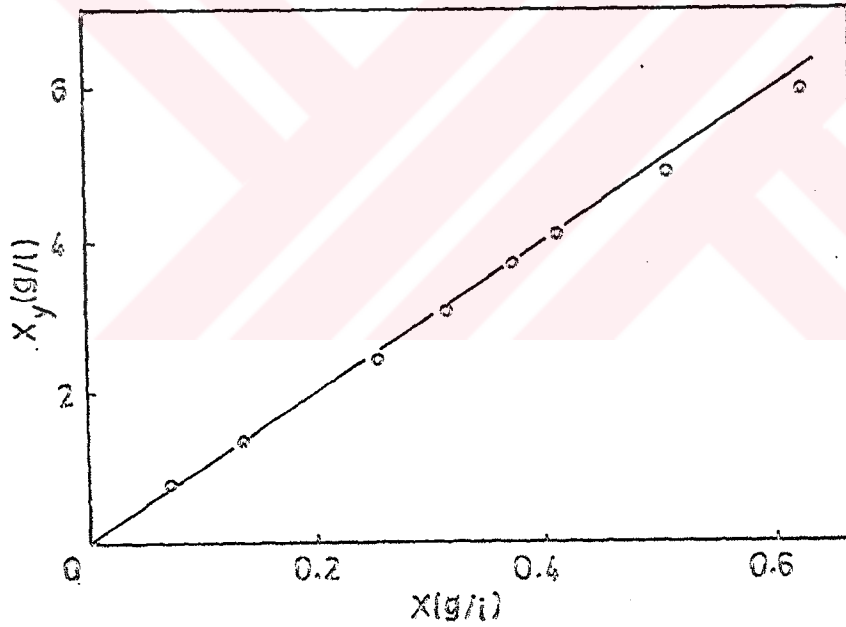
Çalışma doğrusu aynı besin ortamında, farklı miktarlarda mikroorganizma içeren çözeltilerin absorbanlarının okunma-sıyla hazırlanmıştır. Bu doğrudan yararlanılarak g/l yaş hücre olarak mikroorganizma derişimi bulunur.



Şekil A.1. Glükozlu besin ortamında mikroorganizma çalışma doğrusu

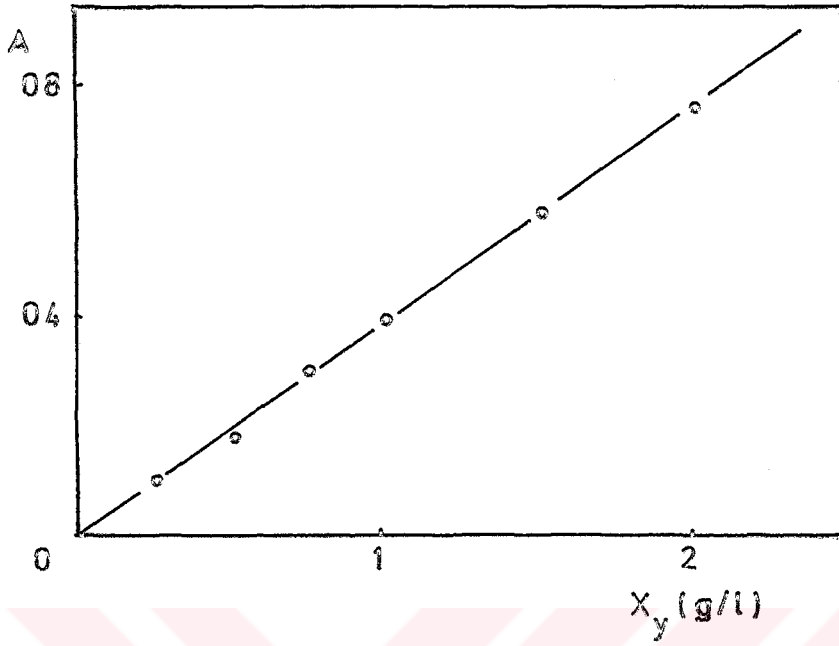
Verilerin değerlendirilmesinde kuru mikroorganizma ağırlıkları esas alındığı için çalışma doğrusunda yaş ağırlık temelinde verilen mikroorganizma derişimlerinin kuru ağırlık

temeline dönüştürülmesi gerekmektedir. Yaş ağırlık-kuru ağırlık arasındaki ilişkinin saptanması için, iyi üremiş ortamdan santrifüjlenen ve 2 kere saf su ile yıkanan mikroorganizmalardan değişik miktarlarda alınır ve yaş ağırlıkları hassas terazide tartılarak bulunur. 100°C daki etüvde 3 saat kadar tutularak, içerdiği bütün su buharlaştırılır ve tekrar tartılarak kuru ağırlıkları tayin edilir. Şekil A.2. yaş ve kuru ağırlıklar arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Doğrunun eğiminden Chlorella vulgaris için Yaş Ağırlık/Kuru Ağırlık oranı 10.0 bulunmuştur.

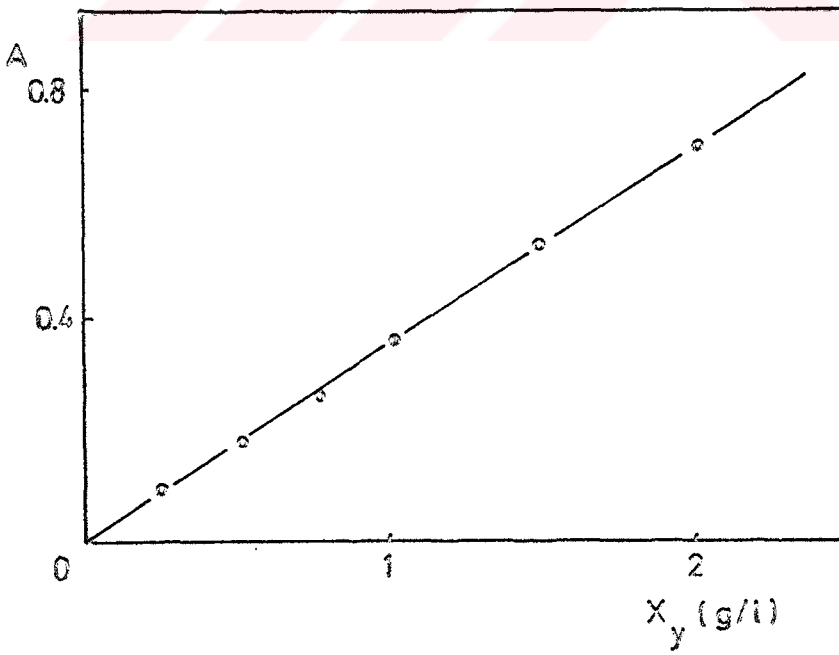


Şekil A.2. Yaş ve kuru mikroorganizma ağırlıkları arasındaki ilişki

Şekil A.3. ve A.4. sırasıyla substratın sakkaroz ve fruktoz olduğu besin ortamlarındaki mikroorganizma çalışma doğrularını göstermektedir.



Şekil A.3. Sakkarozlu besin ortamında mikroorganizma çalışma doğrusu



Şekil A.4. Fruktozlu besin ortamında mikroorganizma çalışma doğrusu

EK AÇIKLAMALAR-B

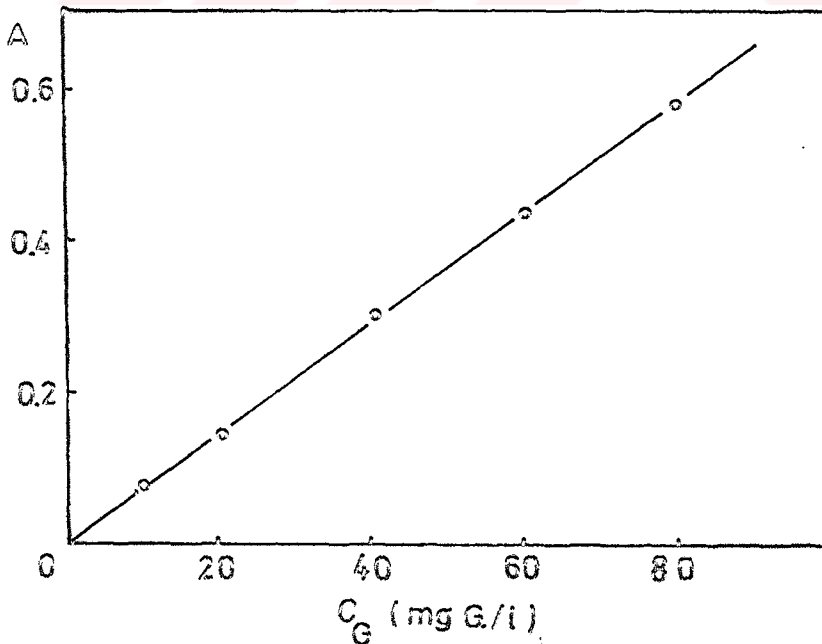
GLUKOZ TAYİNİ

Mikroorganizmanın üreme ortamından alınan örnekten 0.5 ml. si glukoz içermeyen besin ortamı ile 100 kat seyreltilir. Seyreltilmiş örnekten 0.2 ml alınır, 6 ml GOD-Perid enzim çözeltisi eklenir. 20-25°C da 50 dakika kadar bekletilir, spektrofotometrede en uygun dalga boyu olan 420 nm de kör çözeltiye göre absorpsiyonu okunur.

GOD-Perid, D-Glukozu D-Glukonik asite yükseltgeyen glukoz oksidaz ve peroksidaz enzimlerini içeren bir maddedir.

15756. katalog numaralı GOD-Perid'den 1.963 g alınır, 100 ml suda çözülür, buzdolabında koyu renkli bir şişede 6 hafta saklanabilir (Bergmeyer, 1965).

420 nm de hazırlanan çalışma doğrusu Şekil B.1. de verilmiştir.

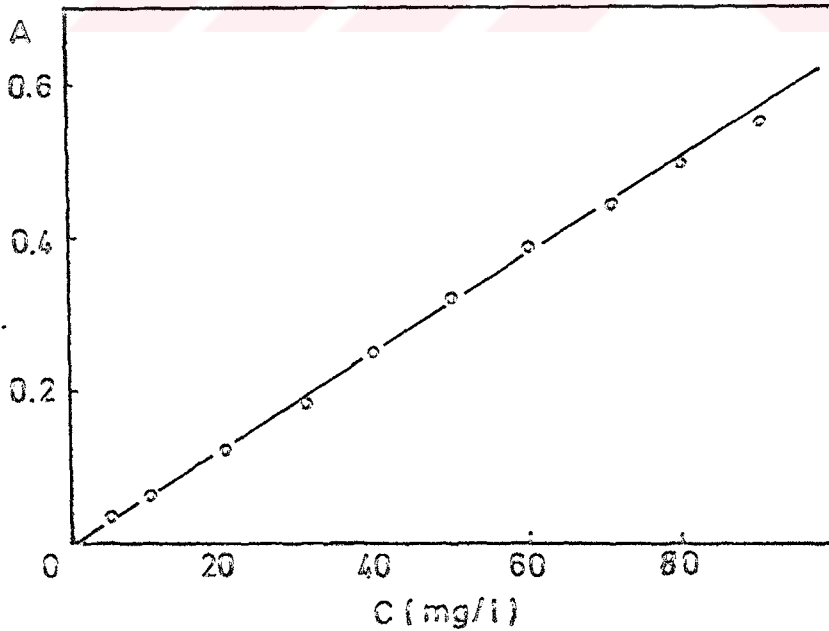


Şekil B.1. Glukoz çalışma doğrusu

EK AÇIKLAMALAR-C

BAKIR(II) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ

Adsorbsiyon ortamındaki serbest bakır(II) iyon derişimi bakırın sodyum dietil ditiyokarbamatla yaptığı sarı renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak tayin edilir. Bakır(II) iyonunun sodyum dietil ditiyokarbamatla kompleks oluşturabilmesi için ortam pH'nın 9'un üzerinde olması gerekmektedir. Çözelti 10-100 mg/l bakır(II) iyonu içerecek şekilde seyreltilir. Hazırlanmış örnekten 1 ml alınır, 0.2 ml % 1 lik sodyum dietil ditiyokarbamat, 20 ml 1,5 N NH_3 çözeltisi eklenir, hacim su ile 25 ml ye tamamlanır. Spektrofotometrede 460 nm de absorbanası okunur, çalışma doğrusundan metal derişimine geçilir (Şekil C.1.) (Snell and Snell, 1959; Sandell,1961).

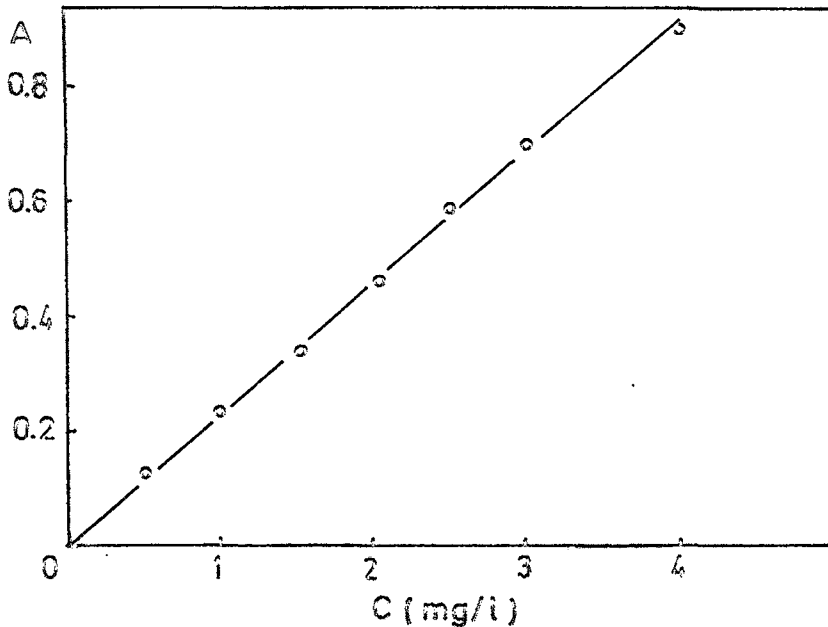


Şekil C.1. Bakır(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu

EK AÇIKLAMALAR-D

ÇİNKO(II) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ

Adsorbsiyon ortamındaki serbest çinko(II) derişimi, çinko-
nun zincon (2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sülfoformazyl benzene)
ile yaptığı mavi renkli kompleks yardımıyla spektrofotomet-
rik olarak tayin edilir. Kompleksin oluşumu için pH'ın 9.0
olması gereklidir. pH'ı ayarlamak için kullanılan tampon
çözeltisi şöyle hazırlanır: 40 g/l lik NaOH çözeltisinden
213 ml alınır, 600 ml'ye seyreltilir. İçinde 37.3 g KCl ve
31.0 g H₃BO₃ çözülür ve 1 l'ye seyreltilir. Zincon çözelti-
sini hazırlamak için 0.13 gr zincon 100 ml metil alkolde
çözülür. En çok 5 mg/l çinko(II) iyonu içeren çözeltiden
5 ml alınır, 2.5 ml tampon çözeltisi, 1 ml de zincon çözel-
tisi eklenir, 2-5 dk. içinde 620 nm de absorbans okunur,
oradan da mg/l olarak çinko derişimi çalışma doğrusundan
bulunur. (Annual book of ASTM standarts water; 1971).

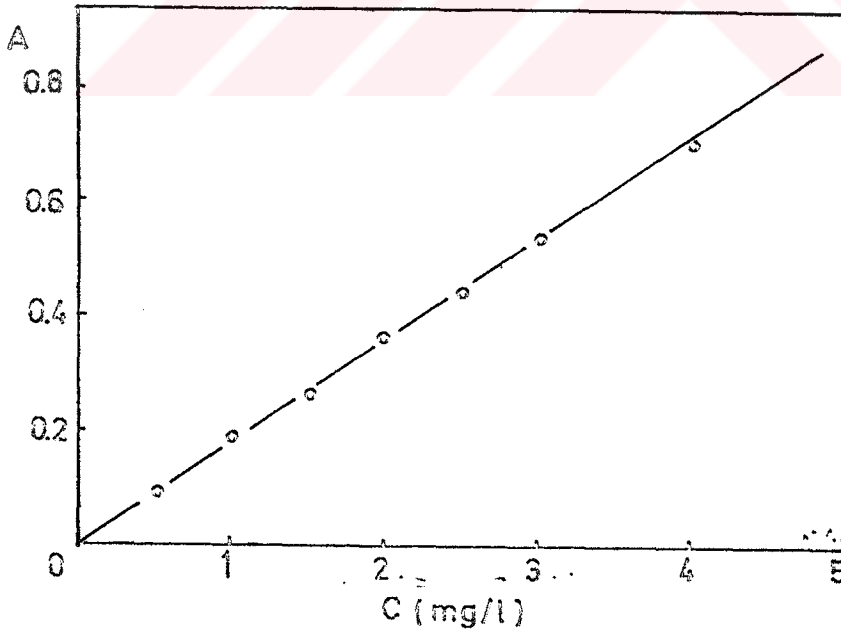


Şekil D.1. Çinko(II) iyon derişiminin tayini için
kullanılan çalışma doğrusu

EK AÇIKLAMALAR-E

DEMİR(II) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ

Adsorbsiyon ortamındaki serbest demir(II) derişimi demirin $\alpha - \alpha'$ bipyridyl ile oluşturduğu kırmızı renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak tayin edilir. Renk oluşumu için pH 3-9 aralığında çalışmak gereklidir. 100 mg/l ye kadar demir(II) iyonu içeren örnekten 1 ml alınır, 0.25 ml 1/10 luk H_2SO_4 , 0.25 ml 1/4 lük H_3PO_4 , 0.25 ml % 1 lik $\alpha - \alpha'$ bipyridyl ve 2,5 ml % 20 lik amonyum asetat eklenir, 25 ml ye seyreltilip, karıştırılır. Renk oluşumu yarım saat karanlıkta bekledikten sonra kesindir. Spektrofotometrede 515 nm de çözeltinin absorbansı okunur, çalışma doğrusundan demir(II) iyon derişimine geçilir (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961).

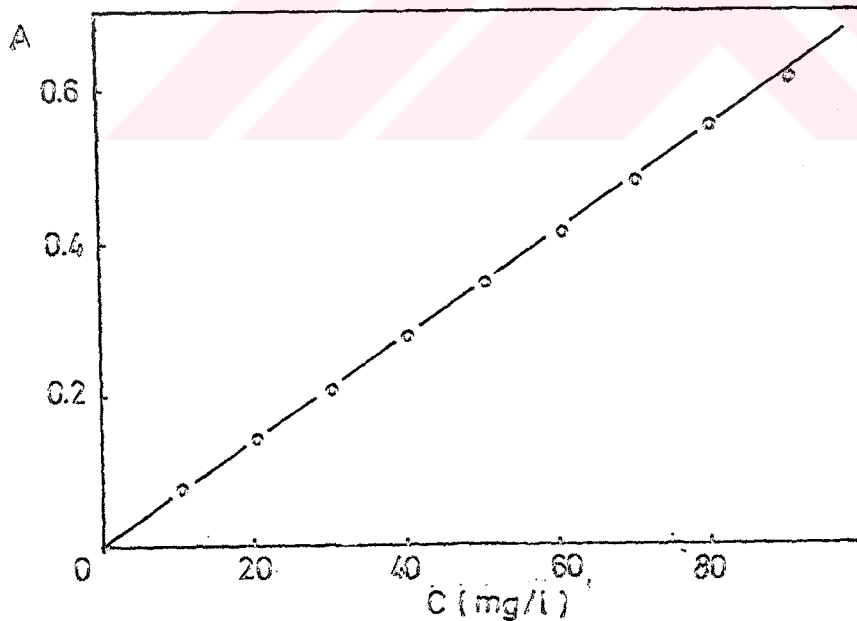


Şekil E.1. Demir(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu

EK AÇIKLAMALAR-F

KROM(VI) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ

Adsorbsiyon ortamındaki serbest krom(VI) iyon derişimi, kromun s-diphenyl carbazid'le yaptığı viyole renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik tayin edilir. Kompleksin oluşması için ortamın asidik olması gerektiğinden 1/5'lik H_2SO_4 kullanılır. Reaktif ise 0,25 g s-diphenyl carbazid'in 100 ml % 95 lik etil alkolde çözülmesiyle hazırlanır. 100 mg/l' ye kadar krom(VI) iyon derişimi içeren hazırlanmış örnekten 1 ml alınır, 3,3 ml 1/5 lik H_2SO_4 ve 1 ml s-diphenyl carbazid çözeltisi eklenir, 100 ml ye seyreltilir, 10 dk. sonra 540 nm'de ölçüm alınır, çalışma doğrusundan mg/l olarak krom(VI) iyon derişimi bulunur (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961)

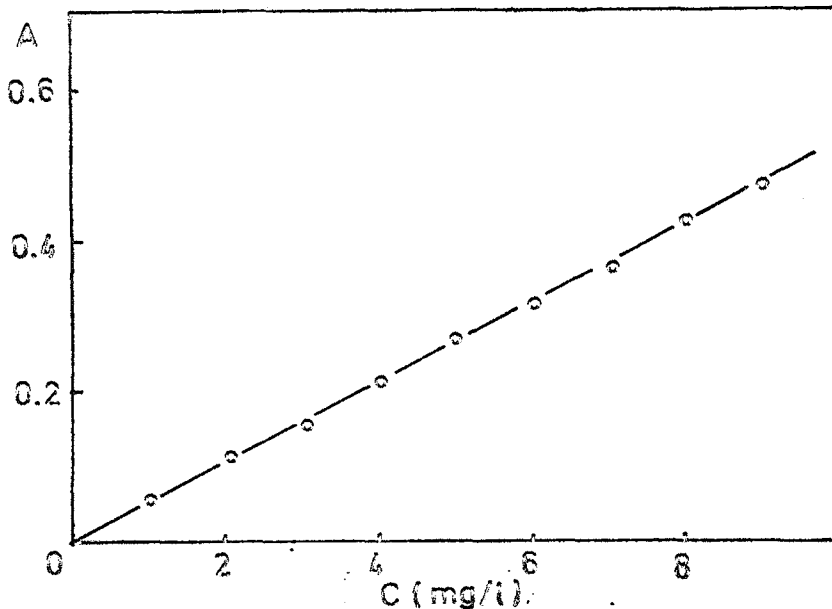


Şekil F.1. Krom(VI) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu

EK AÇIKLAMALAR-G

KURŞUN(II) İYON DERİŞİMİNİN TAYİNİ

Çözeltide serbest halde bulunan kurşun(II) iyon derişimi, kurşunun dithizon (difenil tiyo karbazon)la organik fazda yaptığı turuncu-kırmızı renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak tayin edilir. Metodun esası sitratlı hafif bazik çözeltiden kurşun(II) iyonunun CCl_4 fazına özütlenip, bu fazda çözünmüş dithizon ile kurşun dithizonat kompleksini vermesine dayanır. Oluşan renkli kompleksin çözündüğü organik fazın absorbanansı 510 nm de ölçülür. En çok 10 mg/l kurşun(II) iyonu içeren hazırlanmış örnekten 1 ml alınır 4 ml tampon çözeltisi (10 g KCN 500 ml derişik amonyakta çözülür, 10 g sitrik asit eklenir, su ile 1 l'ye seyreltilir) eklenir, su ile 25 ml ye seyreltilir. Üzerine 5 ml, çözücü olarak CCl_4 'ün 0.05 g/l'lik dithizon çözeltisi konur, 1 dk. çalkalanır, ayırma hunisiyle organik faz ayrılır, spektrofotometrede absorbanansı okunur, çalışma doğrusundan mg/l olarak kurşun(II) iyon derişimi okunur (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961).



Şekil G.1. Kurşun(II) iyon derişiminin tayini için

EK AÇIKLAMALAR-H

MİKROORGANİZMANIN ÖZGÜL ÜREME HIZININ BULUNMASI

Kesikli karıştırmalı kaptaki üssel üreme bölgesinde mikroorganizmanın özgül üreme hızı birinci dereceden şu ifadeyle gösterilir:

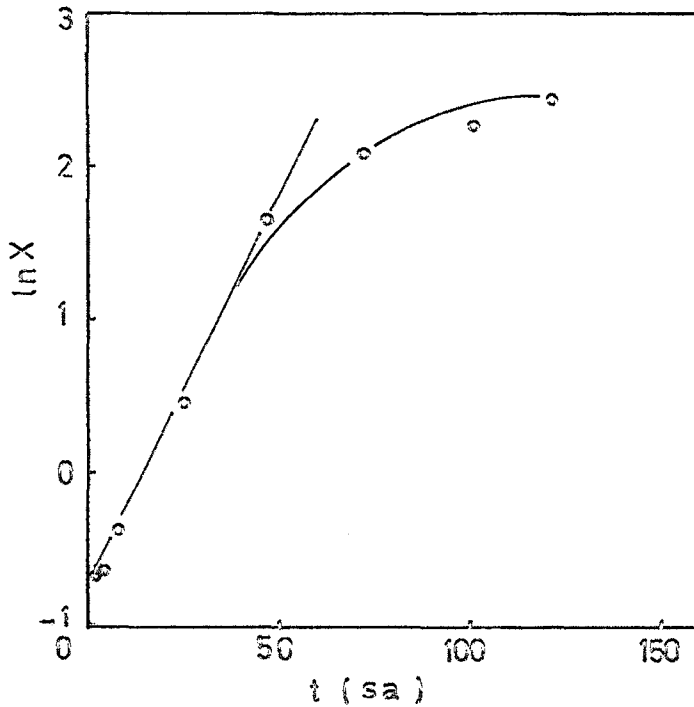
$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (H.1)$$

Bu denklemin çözümü,

$$\mu = \frac{\ln X_2 - \ln X_1}{t_2 - t_1} \quad (H.2)$$

şeklindedir.

μ değerleri bu bölgede seçilen X (g mo./l) ve t (sa) değerlerinden H.2. eşitliğine göre bulunur. Bunun için $\ln X$ değerleri y eksenine, t (sa) değerleri x eksenine geçirilir (Şekil H.1.). Üssel üreme bölgesinde eğim değerinden μ hesaplanır.

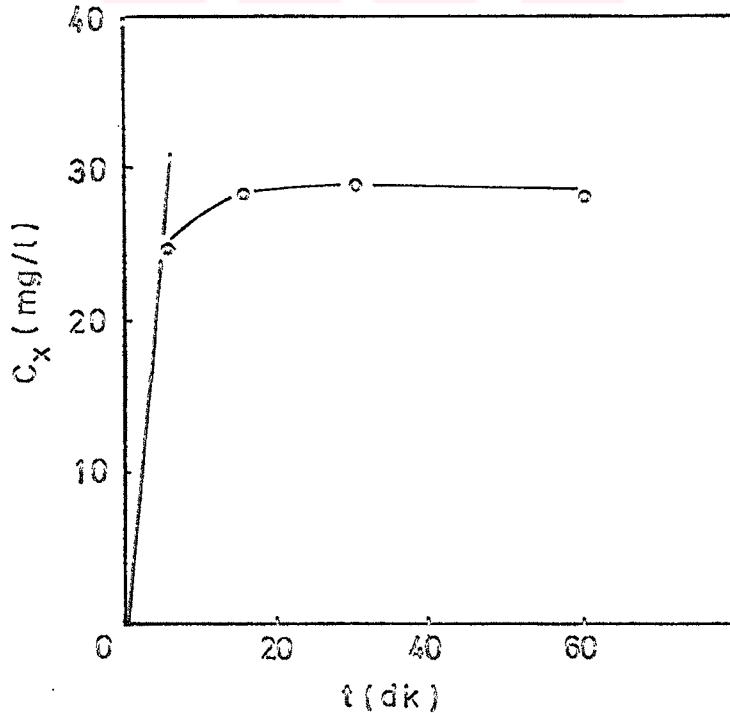


Şekil H.1. $\ln X$ değerlerinin t (sa) ile değişimi

EK AÇIKLAMALAR-I

METAL ADSORBSİYON HIZININ BULUNMASI

Metal iyonlarının C. vulgaris'e adsorbsiyonunda ilk basamak oldukça hızlı olup, bir kaç dakika sürmekte, ikinci basamak ise oldukça yavaş olup, sistem dengeye gelmektedir. Metal adsorbsiyon hızları da ilk basamakta, birim zamanda (dakika-da) ve birim kuru mikroorganizma kütlesi (gram kuru kütle) başına adsorblanan metal iyonu miktarı (miligram metal iyonu) cinsinden hesaplanmıştır. Şekil I.1. de görüldüğü gibi adsorblanan metal derişimi (mg/l) zamana (dk) karşı grafiğe geçirilerek eğimden $\Delta C_{ads}/\Delta t$ hesaplanmış ve bulunan değer ortamda bulunan adsorblayıcı derişimine (g/l) bölünerek adsorbsiyon hız değeri elde edilmiştir. Örnek olarak bakır(II) iyonlarının adsorbsiyon hızı X_0 : 0.75 g/l; C_0 : 104.0 mg/l; T: 25°C ve başlangıç pH'ı: 4.0 de 6.61 mg/g-dk olarak bulunmuştur.



$$\text{Eğim} = 4.96 \frac{\text{mg}}{\text{l-dk}}$$

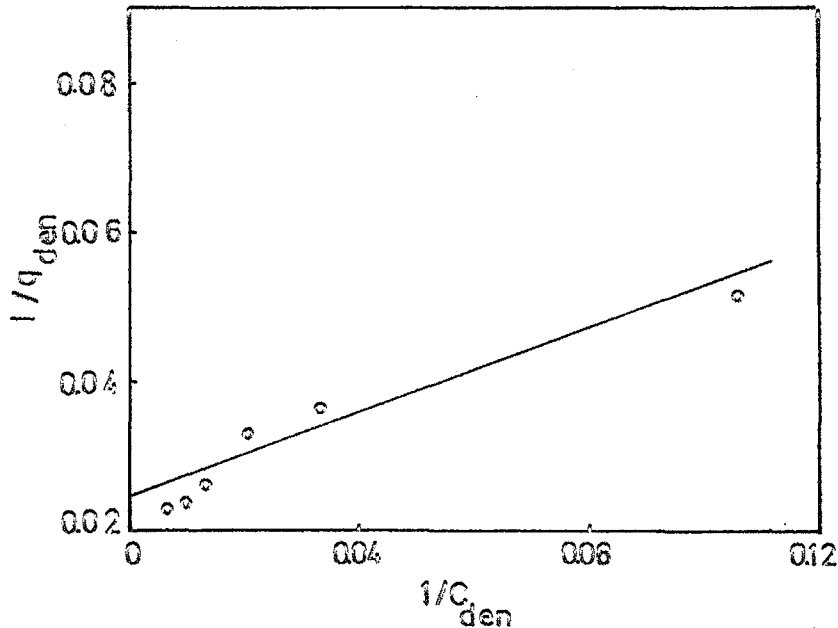
$$r_g = 6.61 \frac{\text{mg}}{\text{g-dk}}$$

Şekil I.1. Adsorblanan bakır(II) iyon derişiminin zamanla değışimi

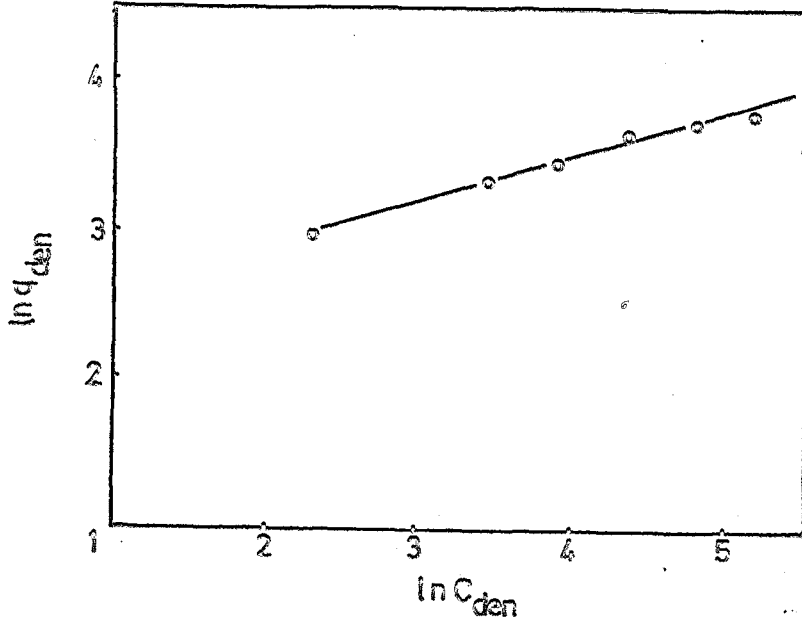
EK AÇIKLAMALAR-J

ADSORBSİYON İZOTERMLERİNİN ELDE EDİLMESİNDE
KULLANILAN ADSORBSİYON EŞİTLİĞİNİN SEÇİMİ

Adsorbsiyon dengesini gösteren ve dolayısıyla sabit sıcaklık ve pH'daki adsorbsiyon izotermelerinin eldesinde kullanılan çeşitli adsorbsiyon eşitlikleri mevcuttur. Seyreltik çözeltilerden adsorbsiyonda yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden metal iyonlarının alge biyosorbsiyonunda uygun olanını saptamak için her iki eşitliğin doğrusallaştırılmasında kullanılan, sırasıyla $1/q_{den} - 1/C_{den}$ ve $\ln q_{den} - \ln C_{den}$ grafikleri çizilerek karşılaştırılmıştır. Örnek olarak karıştırmalı kapta, baskır(II) iyonlarının adsorbsiyonunda elde edilen $1/q_{den} - 1/C_{den}$ ve $\ln q_{den} - \ln C_{den}$ grafikleri Şekil J.1. ve J.2. de, en küçük kareler yöntemine göre hesaplanan doğrusallıktan sapma değerleri de Çizelge J.1. de verilmiştir.



Şekil J.1. Langmuir eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorbsiyon izotermi ($X_0:0.75$ g/l; $T:25^{\circ}C$; Başlangıç pH'ı:4.0; K.H.:150 rpm)



Şekil J.2. Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorbsiyon izotermi (X_0 : 0.75 g/l; T: 25°C; Başlangıç pH'si: 4.0; K.H.: 150 rpm).

Çizelge J.1. Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon eşitliklerinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen $1/q_{den}$ ve $1/C_{den}$ ile $\ln q_{den}$ - $\ln C_{den}$ değerlerinin standart sapmalarının karşılaştırılması

Langmuir			Freundlich		
$1/C_{den}$	$1/q_{den}$	Δ	$\ln C_{den}$	$\ln q_{den}$	Δ
0.1055	0.0518	-15.5	2.25	2.96	-0.3
0.0333	0.0369	-10.8	3.40	3.30	0.0
0.0208	0.0330	- 6.6	3.87	3.41	-0.6
0.0133	0.0268	+11.6	4.32	3.62	+1.6
0.0085	0.0242	+ 3.9	4.76	3.70	+0.3
0.0059	0.0235	- 3.9	5.13	3.75	-1.1
Doğru denklemine uygunluk: 0.9379			Doğru denklemine uygunluk: 0.9863		

Diğer metal iyonlarının adsorbsiyonlarında da benzer sonuçlar elde edildiği için adsorbsiyon izotermelerinin elde edilmesinde Freundlich eşitliği kullanılmıştır.

Not: Grafiklerin "curve-fitting" yapılarak çizilmesinde ve gerekli hesaplamalarda Epson QX-10 bilgisayarı kulla-

EK AÇIKLAMALAR-K

HÜCRE YÜZEY ALANININ HESAPLANMASI

7,5 g kuru alg/l su derişiminde hazırlanan stok mikroorganizma çözeltilisinde hücrelerin su alarak şiştiği için küresel şeklini koruduğu kabul edilmiştir. Stok mikroorganizma çözeltilisinden bir kısım santrifüjlenerek 5 ve 10 ml.lik piknometreler yardımıyla hücre yoğunluğu saptanmıştır. Veriler şöyledir (T: 25°C)

Ortalama boş piknometre ağırlığı = m_1

5 ml'lik: 9.9578 g

10 ml'lik: 12.0402 g

Ortalama (boş piknometre + mikroorganizma) ağırlığı = m_2

5 ml'lik: 10.3823 g

10 ml'lik: 12.3104 g

Ortalama (boş piknometre + mikroorganizma + su) ağırlığı = m_3

5 ml'lik: 19.9338 g

10 ml'lik: 22.0625 g

Ortalama (boş piknometre + su) ağırlığı = m_4

5 ml'lik: 19.9116 g

10 ml'lik: 22.0552 g

$$\rho_{mo} = \frac{(m_2 - m_1)}{[(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)] / \rho_{su}} \quad (K.1)$$

$$\rho_{su} (25^\circ C) = 0.9970 \text{ g/cm}^3$$

$$5 \text{ ml'lik piknometre ile } \rho_{mo} = 1.0266 \text{ g/cm}^3$$

$$10 \text{ ml'lik piknometre ile } \rho_{mo} = 1.0247 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Ortalama hücre yoğunluğu: } 1.0256 \text{ g/cm}^3$$

Ortalama tanecik çapı: 5.0 μm (Oküler mikrometrede ölçüldü)

Tek bir taneciğin yüzey alanı: $S_p = \pi d_p^2$

Tek bir taneciğin hacmi: $V_p = \frac{\pi}{6} d_p^3$

Bütün hücreler yaklaşık aynı büyüklükte ise 1.0 g kurutulmuş mikroorganizmadaki hücre sayısı

$$N = \frac{1 / \rho_{mo}}{V_p} \quad (\text{K.2})$$

1.0 g hücrenin alanı

$$A_x = N S_p = \frac{1 / \rho_{mo}}{\frac{\pi}{6} d_p^3} \pi d_p^2$$

$$A_x = \frac{6}{\rho_{mo} d_p} = \frac{6}{1.0256 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 5.0 \mu\text{m} \times \frac{10^{-4} \text{cm}}{1 \mu\text{m}}}$$

$$A_x = 11699.9 \text{ cm}^2/\text{g} \approx 1.17 \text{ m}^2/\text{g}$$

EK AÇIKLAMALAR-L

KESİKLİ DÜZENDE KARIŞTIRMA HIZININ KARIŞTIRICI
REYNOLDS SAYISINA BAĞLANMASI

Katı taneciklerin bir sıvı içinde karıştırılması, taneciklerin sıvı ile sürekli temasını ve taneciklerin sıvı içinde askıda tutulmasını sağlamaktır. Taneciklerin sürekli askıda kalmasında rol oynayan en önemli etken katıların çökme hızıdır. Çökme hızı parçacık boyut ve şekli, parçacık ve sıvı yoğunluğu ve sıvının özlülüğü gibi değişkenlere ve kaptaki akış rejimine bağlı olarak hesaplanır. Genelde iyi bir süspansiyon sağlamak için taneciklerin çökme hızı 0.3 m/dk- 3 m/dk arasında olmalıdır. Karıştırmalı kaptaki çalışmalarda, karıştırma hızı çok yüksek olmadığı halde, katı parçacıklar çözelti yüzeyine kadar yükselerek, tank tabanından Z kadar bir yükseklikte bulunmaktadır. Kanatlı karıştırıcılar kullanıldığında karıştırma için gerekli güç (Mc Cabe and Smith, 1976; Treybal, 1980; Oldshue 1983; Oğuz, 1986):

$$\frac{P \epsilon_c}{\rho_m V_m u_t} = (1 - \epsilon_1)^{2/3} \left[\frac{D_t}{d_k} \right]^{1/2} e^{4.35\beta} \quad (L.1.)$$

$$\beta = \frac{Z - E}{D_t} - 0.1 \quad (L.2.)$$

ρ_m, V_m : Sıvı-katı süspansiyonun yoğunluğu ve hacmi (g/cm^3 ; cm^3)

u_t : Parçacıkların serbest çökme hızı (cm/sn)

ϵ_1 : Süspansiyondaki sıvının hacim kesri

D_t, d_k, E : Tankın çapı, karıştırıcının çapı, tank tabanı ile karıştırıcı arasındaki mesafe (cm)

u_t yi bulabilmek için çökme bölgesinin bulunması gerekir.

$$K' = d_p \left[\frac{g \rho_1 (\rho_p - \rho_1)}{\mu_1^2} \right]^{1/3} \quad (L.3)$$

olarak tanımlanırsa, $K' < 3.3$ (Stoke bölgesi)

$$u_t = \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_1)}{18 \mu_1} \quad (L.4)$$

$3.3 < K' < 43.6$ (Ara bölge)

$$u_t = \frac{0.153 g^{0.71} d_p^{1.14} (\rho_p - \rho_1)^{0.71}}{\rho_1^{0.29} \mu_1^{0.43}} \quad (L.5)$$

$43.6 < K' < 2360$ (Newton bölgesi)

$$u_t = 1.75 \left[\frac{g d_p (\rho_p - \rho_1)}{\rho_1} \right]^{1/2} \quad (L.6)$$

Çalışılan tepkime kabında

$$d_p : 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\rho_1 : 0.997 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_p : 1.0256 \text{ g/cm}^3$$

$$\mu_1 : 0.890 \text{ cP}$$

$$K = (5 \times 10^{-4} \text{ cm}) \left[\frac{981 \frac{\text{cm}}{\text{sn}^2} \times 0.997 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} (1.0256 - 0.997) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{(0.890 \times 10^{-2})^2 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{sn}} \right)^2} \right]^{1/3}$$

$K = 0.03535 < 3.3$ tür. 0 halde akış Stoke bölgesindedir.

$$u_t = \frac{\rho_p d_p^2 (\rho_p - \rho_l)}{18 \mu_l} = \frac{981 \frac{\text{cm}}{\text{sn}^2} \times (5 \times 10^{-4})^2 \text{cm}^2 \times (1.0256 - 0.997) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{18 \times 0.890 \times 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm-sn}}}$$

$$u_t = 4.384 \times 10^{-5} \text{ cm/sn}$$

$$P = \frac{\rho_m}{\rho_c} \rho_m V_m u_t (1 - \epsilon_1)^{2/3} (D_v/d_k)^{1/2} e^{4.35 \beta} \text{ idi.}$$

$$\rho_m : 1.000 \text{ g/cm}^3$$

$$V_m : 100.073 \text{ cm}^3$$

$$D_v/d_k = 4.9/2.2 = 2.227$$

$$\beta = (5.3 - 1.1) \cdot 5 - 0.1 = 0.74$$

$$\epsilon_1 = (100.0 \text{ cm}^3 \text{ çöz.} - \frac{0.075 \text{ g alg}}{100 \text{ cm}^3 \text{ çöz.}} \times \frac{\text{cm}^3 \text{ alg}}{1.0256 \text{ g alg}}) / 100 = 0.999$$

$$P = 1.000 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 100.073 \text{ cm}^3 \times 4.384 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sn}} \times (1 - 0.999)^{2/3}$$

$$(2.227)^{1/2} \times e^{4.35 \times 0.74}$$

$$P = 1.636 \times 10^{-3} \text{ g-cm/sn} = 1.612 \times 10^{-7} \text{ Watt}$$

Gerek mikroorganizmanın özgül büyüme hızına gerek farklı metal iyonları için adsorbsiyon hızına karıştırma hızının etkisi, çalışılan 4 kanatlı karıştırıcının kap içinde oluşturacağı akışkan rejimini belli eden boyutsuz grup Reynolds sayısına bağlanarak incelenmiştir. Karıştırma kaptaki karıştırıcıya bağlı Reynolds sayısı $d_k^2 \rho n / \mu$ şeklinde ifade edilir. n karıştırıcının dakikadaki devir sayısıdır. Süspansiyon

yon çok seyreltik olduğundan tek bir sıvı karıştırmış gibi kabul edildiğinden ρ ve μ değerleri karışımın değerleri olarak alınmıştır. Fermentörde 4 kanatlı karıştırıcı çapı: 4.2 cm, fermentasyon sıvısının yoğunluğu 10 ml lik piknometre ile 25°C da 1.0094 g/cm³ olarak tayin edilmiştir. Fermentasyon sıvısının özlülüğünü bulmak için Ostwald viskozimetresi kullanılmıştır.

$$\frac{t_{su} \rho_{su}}{\mu_{su}} = \frac{t_{fo} \rho_{fo}}{\mu_{fo}} \quad (L.7)$$

T: 25°C da

$$\rho_{su} = 0.9970 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{fo} = 1.0094 \text{ g/cm}^3$$

$$\mu_{su} = 0.8904 \text{ cP}$$

$$t_{su} = 8.9 \text{ sn}$$

$$t_{fo} = 9.9 \text{ sn}$$

$$\mu_{fo} = \frac{(0.8904)(9.9)(1.0094)}{(8.9)(0.9970)}$$

$$\mu_{fo} = 1.002 \text{ cP} = 1.002 \times 10^{-2} \text{ P}$$

300 rpm karıştırma hızında, fermentörde

$$N_{Re,k} = \frac{(4.3)^2 (300/60)(1.0094)}{(1.0020 \times 10^{-2})}$$

$$N_{Re,k} = 9313 \text{ bulunur.}$$

0.75 g/l alg ve maksimum 100 mg/l metal iyonu içeren adsorbsiyon ortamının bulunduğu karıştırmalı kaptaki dört kanatlı karıştırıcı uzunluğu: 2.2 cm, adsorbsiyon sıvısının yoğunluğu

10 ml lik piknometre ile 25°C da 1.000 g/cm^3 olarak tayin edilmiştir. Adsorbsiyon sıvısının özlülüğü ise yine Ostwald viskozimetresi ile 25°C da $0.9510 \times 10^{-2} \text{ P}$ olarak bulunmuştur. 150 rpm karıştırma hızında, adsorbsiyon kabında

$$N_{\text{Re},k} = \frac{(2.2)^2 (150/60)(1.000)}{0.951 \times 10^{-2}}$$

$$N_{\text{Re},k} = 1272.3 \text{ bulunmuştur.}$$

$N_{\text{Re},k} < 25000$ olduğu için bulunan güç $4000 \times N_{\text{Re}}^{-0.8}$ ile çarpılmalıdır. O zaman güç, $P = 0,0214 \text{ g.cm/sn} = 2.1 \times 10^{-6}$ watt olur.

Bu karıştırma hızının yeterli olup olmadığını bulmak için Treyball-Bölüm 6 Şekil 6.5. ten bu Reynolds sayısına karşı gelen güç sayısı $N_{\text{Po}} = 1.4$ okunmuştur.

$$N_{\text{Po}} = 1.4 = \frac{P g_c}{\rho_1 n^3 d_k^5} \quad (1.8)$$

$$P = 1.4 \rho_1 n^3 d_k^5 / g_c = \frac{1.4 \times 1.0094 \times (150/60)^3 \times (2.2)^5}{981} = 1.160 \text{ g-cm/sn}$$

Gerekli güç 0.0214 g-cm/sn olduğuna göre bu karıştırma hızı oldukça yüksektir. Deneme yanılma ile bulunan $n:0.63 \text{ devir/sn} = 38 \text{ devir/dk}$ minimum dönüş hızı gerekli güç için yeterlidir. Bu devir sayısında karıştırıcının Reynolds sayısı:

$$N_{\text{Re},k} = \frac{d_k^2 n \rho}{\mu} = (2.2)^2 \times (0.63) \times (1.000) / (0.951 \times 10^{-2}) = 320.6 \text{ olur.}$$

EK AÇIKLAMALAR-M

KÜTLE AKTARIM KATSAYISI k_1 'NİN HESAPLANMASI

Karıştırmalı kapta, kütle aktarım katsayısı tanecik Reynolds ve Schmidt sayılarının fonksiyonudur. Tanecik Reynolds sayısı içinde yer alan hız teriminin tanımı ise önemlidir. Parçacık-sıvı kayma hızı (bağıl hız) nın tahmin edilmesi zor veya tek parçacığın terminal hızının kullanılması uygun olmadığından, bu hız tanımlarının yerine, karıştırmalı kapta u' değişme hızı (fluctuating velocity) tanecik Reynolds sayısında kullanılabilir.

$$N_{Re,p} = \frac{d_p u' \rho_1}{\mu_1} \quad (M.1)$$

$\frac{P \rho_c}{v_1} \propto \frac{\rho_1 u'^3}{d_p}$ olduğu için tanecik Reynolds sayısı

$$N_{Re,p} = d_p^{4/3} \left(\frac{P \rho_c}{v_1} \right)^{1/3} \frac{\rho_1^{2/3}}{\mu_1} \quad (M.2)$$

$d_p < 2$ mm için tam süspansiyon sağlanmış çözeltilerde Sherwood sayısı (Treybal, 1980; Oldshue, 1983).

$$N_{Sh} = 2 + 0.47 N_{Re,p}^{0.62} \left(\frac{d_k}{D_t} \right)^{0.17} N_{Sc}^{0.36} \quad (M.3)$$

Tanecik Reynolds sayısının hesaplanabilmesi için P gücünün bulunması gerekir. Bu da EK AÇIKLAMALAR-L'den 150 rpm karıştırma hızında $P = 0.0214$ g/cm.sn bulunmuştur.

$$N_{Re, p} = (5 \times 10^{-4} \text{ cm})^{4/3} \left[\frac{0.0214 \frac{\text{g-cm}}{\text{sn}} \times 981 \frac{\text{cm}}{\text{sn}^2}}{100.0 \text{ cm}^3} \right]^{1/3} \frac{(0.997 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})^{2/3}}{0.890 \times 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm-sn}}}$$

$$N_{Re, p} = 2.645 \times 10^{-3}$$

$$N_{Sc} = \frac{\mu_1}{\rho_1 D} = \frac{0.890 \times 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm-sn}}}{0.970 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 8.822 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{sn}}} = 1040.0$$

$$N_{Sh} = \frac{k_1 d_p}{D} \quad (\text{M.4})$$

$$d_p : 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

D : Metal iyonunun su içindeki difüzyon katsayısı

Difüzyon katsayısının tayini için Nernst, 1888 tarafından verilen

$$D = 8.931 \times 10^{-10} T \left[\frac{l_+^{\circ} \times l_-^{\circ}}{\wedge^{\circ}} \right] \left[\frac{z_+ + z_-}{z_+ \times z_-} \right] \quad (\text{M.5})$$

empirik bağıntısı kullanılmıştır (Perry and Chilton, 1973).

l_+° : Suda sonsuz seyreltmede katyonik iletkenlik (mhos/equivalent)

l_-° : Suda sonsuz seyreltmede anyonik iletkenlik (mhos/equivalent)

$\wedge^{\circ} = l_+^{\circ} + l_-^{\circ}$: Suda sonsuz seyreltmede elektrolit iletkenliği (mhos/equivalent)

T : Mutlak sıcaklık, $^{\circ}\text{K}$

z_+ : Katyon değerliği

z_- : Anyon değerliği

Sonsuz seyreltik kabul edilen bakır sülfat çözeltisi için 25°C da

$$i_+^{\circ} (\text{Cu}^{+2}) : 56.6 \quad \text{mos/eq.}$$

$$i_-^{\circ} (\text{SO}_4^{2-}) : 80.0 \quad \text{mos/eq.}$$

$$D = 8.931 \times 10^{-10} \times 298 \times \left(\frac{56.6 \times 80.0}{56.6 + 80.0} \right) \times \left(\frac{2 + 2}{2 \times 2} \right) =$$

$$D = 8.822 \times 10^{-6} \quad \text{cm}^2/\text{sn}$$

$$\frac{k_1 \times 5 \times 10^{-4} \text{ cm}}{8.822 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{sn}}} = 2 + 0.47 \times (264 \times 10^{-3})^{0.62} \times (2.2/4.9)^{0.17} \times (1040.0)^{0.36}$$

$$k_1 = 0.0366 \quad \text{cm/sn}$$

k_1 'nin, Reynolds ve Schmits sayıları çalışma koşullarında yaklaşık sabit oldukları için sabit alınabileceği kabul edilebilir.

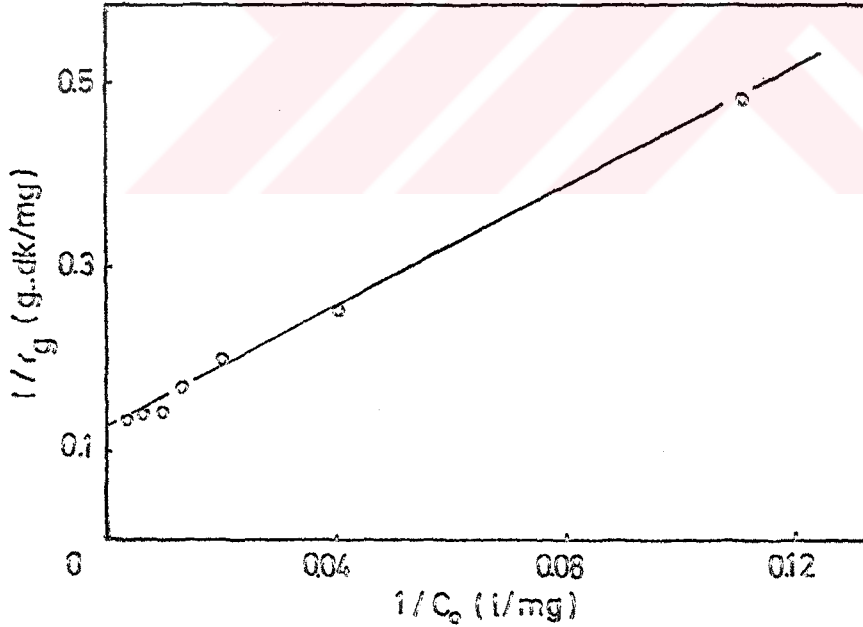
EK AÇIKLAMALAR-N

BAKIR(II) İYONLARININ ADSORBSİYONUNDA GÖZLENEN ADSORBSİYON HIZ SABİTİ, GÖZLENEN ADSORBSİYON SABİTİ, GERÇEK ADSORBSİYON HIZ SABİTİ, DAMKÖHLER SAYISI VE DIŞ ETKİNLİK KATSAYISININ HESAPLANMASI

Langmuir-Hinselwood adsorbsiyon eşitliğine göre, tek tabakalı adsorbsiyon için gözlenen adsorbsiyon hızı

$$r_g = \frac{k_{a,g} C_b}{1 + K_g C_b} \quad (N.1)$$

$$\frac{1}{r_g} = \frac{K_g}{k_{a,g}} + \frac{1}{k_{a,g}} \cdot \frac{1}{C_o} \quad (N.2)$$



Şekil N.1. $1/r_g - 1/C_o$ doğrusu

Bakır(II) iyonlarının karıştırmalı kaptaki adsorbsiyonunda elde edilen $r_g - C_o$ grafiği Eşitlik 5.24 deki gibi doğrusallaştırılarak Şekil N.1. den $k_{a,g} = 0.3124$ l/g-dk, $K_g = 0.0398$ l/mg bulunmuştur. Gözlenen adsorbsiyon hız sabitine kütle

aktarımının ve adsorbsiyon hızının katkıları Damköhler sayısı ve dış etkinlik katsayısı ise şöyle hesaplanmıştır. Adsorbsiyonun birinci derece kabul edildiği bölgede gözlenen adsorbsiyon hızı

$$r_g = k_{a,g} C_o = \frac{k_a}{1 + \frac{k_a}{k_1 A_x}} C_o = \eta k_a C_o \quad (N.3)$$

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{k_1 A_x}} \quad (N.4)$$

$$k_1: 0.0366 \text{ cm/sn}$$

$$A_x: 11699.9 \text{ cm}^2/\text{g kuru alg}$$

$$k_{a,g} = \frac{k_a}{1 + \frac{k_a}{k_1 A_x}} = 0.3124 \text{ l/g-dk} = \frac{k_a (1/\text{g-dk})}{1 + \frac{k_a (1/\text{g-dk})}{0.0366 \frac{\text{cm}}{\text{sn}} \times 11699.9 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \times \frac{60 \text{sn} \times 1 \text{ l}}{1000 \text{cm}^3 \times \text{dk}}}}$$

$$k_a = 0.3158 \text{ l/g-dk}$$

$$\eta = 0.987$$

$$N_{Da} = \frac{k_a}{k_1 A_x} = \frac{0.3158 \text{ l/g-dk}}{0.0366 \frac{\text{cm}}{\text{sn}} \times 11699.9 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \times \frac{60 \text{sn} \times 1 \text{ l}}{1000 \text{cm}^3 \times \text{dk}}} = 0.0123 < 1$$

Adsorbsiyon hızını yüzey adsorbsiyonu kontrol etmektedir ve

$k_{a,g} = k_a$ alınabilir. Gözlenen adsorbsiyon hızı

$$r_g = r_{ad} = k_{a,g} C_o = k_a C_o \quad (N.6)$$

olur.

EK AÇIKLAMALAR-P

EŞİTLİK 5.37'NİN ÇÖZÜMÜ

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (\text{P.1})$$

$$r^2 \frac{dC}{dr} = \text{Sabit} = C_1 \quad (\text{P.2})$$

$$C = - \frac{C_1}{r} + C_2 \quad (\text{P.3})$$

$$\begin{aligned} r = R & \quad C = C_s \\ r = R + \delta & \quad C = C_b \end{aligned} \quad (\text{P.4})$$

$$C_s = - \frac{C_1}{R} + C_2 \quad (\text{P.5})$$

$$C_b = - \frac{C_1}{R + \delta} + C_2 \quad (\text{P.6})$$

$$C_b - C_s = \frac{\delta C_1}{R(R + \delta)} \quad (\text{P.7})$$

$$C_1 = \frac{(C_b - C_s)R(R + \delta)}{\delta} = r^2 \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} \quad (\text{P.8})$$

$$\frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{(C_b - C_s)(R + \delta)}{R\delta} \quad (\text{P.9})$$

Küresel alg hücresi tarafından birim zamanda adsorblanan metal iyonu derişimi

$$\frac{4}{3} nR^3 \rho_p \frac{k_a C_s}{1 + KC_s} = 4nR^2 D \left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=R} \quad (\text{P.10})$$

Eşitlik P.9 ve Eşitlik P.10 dan Eşitlik P.11 elde edilir.

$$\frac{k_a C_s}{1 + KC_s} = \frac{3D(R+\Delta)}{\rho_p R^2 \Delta} (C_b - C_s) \quad (\text{P.11})$$

Bu denklem Eşitlik 5.22 ile benzerdir. Aynı çözüm buradada geçerli olur.

$$\frac{3D(R+\Delta)}{\rho_p R^2 \Delta} = N \quad \text{olarak tanımlanırsa}$$

$$\frac{k_a C_s}{1 + KC_s} = N (C_b - C_s) \quad (\text{P.12})$$

$KC_s = M_s$, $KC_b = M_b$ ve $k_a/N = N_{Da}$ olarak tanımlanırsa;

$$N_{Da} \frac{M_s}{1 + M_s} = (M_b - M_s) \quad (\text{P.13})$$

Eşitlik P.13 ün çözümü:

$$M_s^2 + (N_{Da} + 1 - M_b) M_s - M_b = 0 \quad (\text{P.14})$$

$$M_s = \frac{-B \pm (B^2 + 4M_b)^{1/2}}{2} \quad (\text{P.15})$$

$$B = N_{Da} + 1 - M_b$$

$$N_{Da} = \frac{k_a}{k_l A_x} = \frac{k_a}{N} \quad \text{olduğundan}$$

$$k_1 \frac{A}{l \cdot x} = N = \frac{3D(R + \delta)}{\rho_p R^2 \delta} \quad (\text{P.16})$$

Eşitlik P.16 dan film kalınlığı, diğerleri bilindiği için hesaplanabilir. Bilinen değerler yerine konduğunda $\delta = 1.5 \times 10^{-4}$ cm olarak hesaplanmıştır.

EK AÇIKLAMALAR-R

AKIŞKAN YATAK TEPKİME KABİNİN TANIMLANMASI

Kullanılan 3 evreli akışkan yatak tepkime kabında sıvı ve katı evre kesikli, gaz evre (hava) sürekli. Kolonun altındaki çok ince gözenekli filtreden dağıtılarak kolona yollanan inert hava kabarcıkları, metal iyonu çözeltisi içinde alg hücrelerinin akışkanlaşmasını sağlamaktadır. Sıvı ve katı evrenin çok iyi karıştığı ve bu iki faz arasındaki kütle aktarım katsayısının sabit ve karıştırılmalı kap için bulunanla aynı olduğu ve hız ifadelerinin bulunmasında da karıştırılmalı kap için kullanılan eşitliklerin geçerli olduğu varsayılmıştır.

Kolon boyunca basınç düşmesi, gaz kabarcıklarının sıvı içinde dispersiyonu, alg hücrelerinin sıvı içinde süspansiyon halinin devamlılığının korunması ve sıvı ile katı yüzey arasında iyi bir kütle aktarımının sağlanması bu tür tepkime kabı tasarımında gözönünde bulundurulması gereken parametrelerdir (Targhan, 1983).

Kolon boyunca basınç düşmesi, kolondaki sıvının, gazın ve alg hücrelerinin oluşturduğu basınç düşmesi ve gazın yatağa yollanması için kullanılan dağıtıcıdaki basınç düşmesinin toplamına eşittir. Birim kolon boyundaki basınç düşmesi birim yatak hacminin ağırlığına eşit olduğunda yatak genişlemeye başlar.

Sürekli olan gaz evre için, tek evre basınç düşmesi Ergun ve Orning, 1949 tarafından verilmiştir;

$$\xi_c (\Delta P)_G = 4.935 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \mu_g a^2 u_g + \frac{\rho}{g} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \int_g u_g^2 a \quad (R.1)$$

$(\Delta P)_G$: Birim kolon uzunluğundaki basınç düşmesi (Pa/m)

ϵ : Boş hacim kesri

μ_g : Gazın viskozitesi (kg/m.s) (25°C da hava için: 0.018
cP = 0.018×10^{-3} kg/m.sn)

a : Katı taneciğin ara yüzey alanı (m^2/m^3) ($12 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$)

u_g : Gazın boş kule hızı (m/sn)

ρ_g : Gaz yoğunluğu (kg/m^3) (25°C da hava için: 0.0012
gr/cm³ = 1.2 kg/m³)

β : Boyutsuz sabit (Hava için 1.1)

s_c : 1.0 kg.m/N.sn²

$$\text{Gazın boş kule hızı } u_g = \frac{F_G}{nR^2} = \frac{150 \frac{\text{cm}^3}{\text{dk}} \times \frac{1 \text{ dk}}{60 \text{ sn}}}{\frac{(3.4 \text{ cm})^2 \times 3.14}{2}} = 0.28 \text{ cm/sn}$$

$$= 0.0028 \text{ m/sn}$$

Eşitlik R.1 den

$$(\Delta P)_G = \left[\frac{4.935}{1.0 \frac{\text{kg.m}}{\text{N.sn}^2}} \right] \left[\frac{(1-0.999)^2}{0.999^3} \right] (0.018 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m.sn}}) (12 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3)^2$$

$$(0.0028 \frac{\text{m}}{\text{sn}}) + \left(\frac{1.1}{8} \right) \left(\frac{1-0.999}{0.999^3} \right) (1.2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}) (0.0028 \frac{\text{m}}{\text{sn}})^2$$

$$(12 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3)$$

$$(\Delta P)_G = 0.36 \text{ Pa/m}$$

Akışkan yatak içinde sıvı ile katı partiküllerin iyi karışmasını sağlayan hava kabarcıklarının çapı, hava akış hızı, $u_g = 0.0028 \text{ m/s} < 0.05 \text{ m/s}$ olduğu için, 0.16-0.63 cm arasında değişmektedir. Yataktaki sıvının oluşan gaz kabarcıkları

üzerinde çok az bir etkisi vardır ve kabarcıklar sabit hızda uniform dağılmış olup küresel şekilde kolon boyunca yol alırlar. Catalytic Reactor Design (Tarhan, 1983)'da Şekil 9.14 gazın boş kule hızı ile gazın hacim kesri ϵ_g arasındaki ilişkiyi farklı yatak yüksekliği/çap oranlarında vermektedir. Çalışılan gaz hızı aralığında bu oranın bir etkisi olmayıp $\epsilon_g: 0.01$ bulunmuştur.

Akışkan yatak tepkime kabında birim sıvı hacmi için harcanan güç:

$$\frac{P}{V} = \frac{[\rho_p \epsilon_s (u_1 + u_g) - \rho_1 u_1 (1 - \epsilon_1) + \rho_1 u_g \epsilon_1] g}{1}$$

ϵ_s : Katı hacim kesri: 0.001

u_1 : Sıvının boş kule hızı = 0

$$\frac{P}{V} = \frac{(\rho_p \epsilon_s u_g + \rho_1 u_g \epsilon_1) g}{\epsilon_1}$$

Eşitlik R.3 den

$$\frac{P}{V} = \frac{(1025,65 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0,001 \times 0,0028 \frac{\text{m}}{\text{sn}} + 997,0 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0,989 \times 0,0028 \frac{\text{m}}{\text{sn}}) \times 9,8 \frac{\text{m}}{\text{sn}^2}}{0,989}$$

$$\frac{P}{V} = 27,386 \text{ watt/m}^3$$

$$\text{Karıştırmalı kapta bu değer } \frac{P}{V} = \frac{2,1 \times 10^{-6} \text{ watt} \times 10^6 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ m}^3} = 0,21$$

watt/m³ dür.

