

**BİYOLOJİK ve MİNEROLOJİK MADDELER
KULLANILARAK SENTETİK ATIKSULARDAN
BAKIR ve NİKEL İYONLARININ GİDERİMİ**

Murat DÜNDAR

Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU

2009

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**BİYOLOJİK ve MİNEROLOJİK MADDELER KULLANILARAK
SENTETİK ATIKSULARDAN BAKIR ve NİKEL İYONLARININ
GİDERİMİ**

Murat DÜNDAR

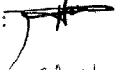
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI


Erzurum


2009


Her hakkı saklıdır


Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU danışmanlığında, Murat DÜNDAR tarafından hazırlanan bu çalışma 30.07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU imza : 

Üye : Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM imza : 

Üye : Doç. Dr. A. Kadir ÖZER imza : 

Üye : Doç. Dr. Alper NUHOĞLU imza : 

Üye : Doç. Dr. Ensar OĞUZ imza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BİYOLOJİK ve MİNEROLOJİK MADDELER KULLANILARAK SENTETİK ATIKSULARDAN BAKIR(II) ve NİKEL(II) İYONLARININ GİDERİMİ

Murat DÜNDAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU

Bu çalışmada, gül yağı fabrikası atığı, çay fabrikası atığı ve serpantinli killi kum adsorbent olarak kullanılmış, kesikli ve sürekli adsorpsiyon sisteminde Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderimi araştırılmıştır.

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları üç adsorbent ile yürütülmüş ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, giriş çözeltisi pH değeri, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve partikül boyutunun adsorpsiyon prosesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen veriler Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerine uygulanmış ve gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde her iki metal iyonunun adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline, lifli atık çay ile yapılan çalışmalarda üç izoterm modeline, serpantinli killi kum ile yapılan çalışmada ise Cu^{2+} için Freundlich, Ni^{2+} için ise üç izoterm modeline de yüksek derecede uyum sağladığı görülmüştür.

Sürekli sistemde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında gül yağı fabrikası atığı ve çay fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderimine besleme çözeltisi başlangıç konsantrasyonu, akış hızı, yatak yüksekliği, partikül boyutu ve pH değişiminin etkileri araştırılmıştır. Deneysel veriler Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modellerine uygulanmış ve verilerin iki modele de uyduğu görülmüştür.

Yapılan deneyler sonucunda lifli atık çayın, gül fabrikası atığı ve serpantinli killi kuma göre Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını daha iyi giderdiği görülmüştür. Yüksek yatak kapasitesinden dolayı lifli atık çayın endüstriyel ölçekte verimli bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2009, 201 sayfa

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, izoterm, matematiksel modelleme, ağır metal, Cu^{2+} , Ni^{2+}

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE TREATMENT OF COPPER (II) and NICKEL (II) IONS FROM SYNTHETIC WASTEWATERS USING BIOLOGICAL and MINEROLOGICAL MATERIALS

Murat DÜNDAR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU

In this research, the removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions in batch and continuous adsorption system were searched by using rose-oil factory waste, tea factory waste and serpentine clayed sand.

The batch adsorption studies were carried with three adsorbents and the effects of initial metal ions concentration, pH, adsorbent dosage, temperature, agitation speed and particle size were investigated. Experimental data at different temperatures were applied to Freundlich, Langmuir and Temkin isotherm models. The removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions with rose oil factory waste was fitted to Langmuir isotherm model, the removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions with tea factory waste were fitted to Freundlich, Langmuir and Temkin isotherm models, the removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions with serpentine clayed sand were fitted to Freundlich isotherm model for Cu^{2+} ions and fitted to three isotherm models for Ni^{2+} ions.

In the continuous sorption studies, the effects of feeding concentration, pH, flow rate, bed depth and particle size to removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions were investigated by using rose oil factory waste and tea factory waste in a fixed bed reactor. Experimental data were applied to Adams-Bohart and Yoon-Nelson models. The experimental data were fitted for the both models.

Fibrous waste tea was removed better than rose oil factory waste and serpentine clayed sand to Cu^{2+} and Ni^{2+} ions. Because of high bed capacity, fibrous waste tea may be used as a favorable adsorbent for industrial applications.

2009, 201 pages

Keywords: Adsorption, isotherm, mathematical modelling, heavy metal, Cu^{2+} , Ni^{2+}

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin araştırma ve y¼r¼tme aşamalarında g¼sterdięi ilgi ve destekten dolayı danışmanım Sayın Doç. Dr. Yaşar NUHOğLU'na,

Çalışmaların y¼r¼t¼lmesinde laboratuvar imkanı sağlayan Çevre M¼hendislięi B¼l¼m¼'ne, SEM analizleri iin M¼hendislik Fak¼ltesi Makine M¼hendislięi B¼l¼m¼'ne, FTIR analizleri iin Fen Fak¼ltesi Kimya B¼l¼m¼'nden Sayın H¼lya DOğAN ve Sayın Kader DAğCI'ya, bilgilerini esirgemeyen Çevre Sorunları Araştırma Merkezi M¼d¼rl¼ę¼'nden Sayın Dr. Emine MALKOÇ'a, alışmalarımın son ve en ¼nemli zamanlarında burs imkanı sağlayan, bilim insanı yetiştirmek iin b¼y¼k aba sarfettiğine inandığım T¼B¼TAK'a ve tez alışmamın herhangi bir kısmında emeği geen herkese teőekk¼r ederim.

Bu tezin oluşmasında Ő¼phesiz en b¼y¼k pay sahibi olan ve t¼m yaşantım boyunca maddi ve manevi desteğini, ilgisini ve sevgisini esirgemeyen KIYMETL¼ A¼LEME ve hep yanımda olan Sayın G¼ls¼m K¼ŐE'ye teőekk¼r ederim.

Murat D¼NDAR

Temmuz 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1. Ağır Metaller	9
2.2. Adsorpsiyon	12
2.3. Matematiksel Modelleme	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Adsorbentlerin özellikleri	25
3.1.2. Kimyasal maddeler ve stok çözeltilerin hazırlanması	34
3.2. Metot.....	34
3.2.1. Adsorbentlerin hazırlanması	34
3.2.2. Dene sistemi	34
3.2.3. Bakır (Cu^{2+}) ve nikel (Ni^{2+}) miktarlarının belirlenmesi	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	38
4.1. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	38
4.1.1. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu	38
4.1.2. Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu	58
4.1.3. Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu	77
4.2. Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları	92
4.2.1. Sürekli sistemde gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu	92
4.2.2. Sürekli sistemde lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu	111
4.3. Deneysel Verilerin Modellenmesi	128
4.3.1. Adams-Bohart modelinin uygulanması	129
4.3.2. Yoon-Nelson modelinin uygulanması	159
5. SONUÇ.....	184
KAYNAKLAR.....	193
ÖZGEÇMİŞ.....	202

SİMGELER DİZİNİ

A, B	Temkin izoterm sabitleri (L/g, kJ/mol))
b	Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit (l/mg)
BV	Yatak hacmi sayısı
C _e	Dengede çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/l)
C _o	Başlangıçta kirletici konsantrasyonu (mg/l)
C _t	t zamanında kolondan çıkan kirletici konsantrasyonu (mg/l)
EBCT	Boş yatak kontakt zamanı (dak)
K _f	Adsorpsiyon kapasitesi
K _{AB}	Adams-Bohart hız sabiti (L mg ⁻¹ dak ⁻¹)
k _{YN}	Yoon-Nelson hız sabiti (dak ⁻¹)
M	Adsorbent miktarı (g)
n	Adsorpsiyon şiddeti
N	Kolondan alınan numune sayısı
N _o	Maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg L ⁻¹)
Q	Akış debisi (ml/dak)
Q ^o	Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q=X/M	Dengede birim adsorplayıcı madde ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q _{top}	Kolon çalışmalarında toplam adsorbe edilen kirletici miktarı (mg)
q _{eq}	Maksimum kolon (yatak) kapasitesi (mg/g)
q _{den}	Deneysel verilerle elde edilen maksimum kolon (yatak) kapasitesi (mg/g)
q _{mod}	Modelden hesaplanan maksimum kolon (yatak) kapasitesi (mg/g)
R ²	Korelasyon katsayısı
t	Zaman (dakika)
t _{top}	Kirleticinin kolondan toplam akış zamanı (dakika)
U _o	Lineer akış hızı (cm dak ⁻¹)
V _{eff}	Kolondan atılan hacim (ml)
Z	Yatak yüksekliği (cm)
τ	Kolondan %50 kirletici atılımı için gerekli zaman (dakika)
ε	Standart sapma (%)

KISALTMALAR

PB	Partikül Boyutu
YY	Yatak Yüksekliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Atılım eğrisi	19
Şekil 3.1.	Adsorpsiyondan önce gül fabrikası atığının FTIR spektrumu	26
Şekil 3.2.	Bakır gideriminden sonra gül fabrikası atığının FTIR spektrumu.....	27
Şekil 3.3.	Nikel gideriminden sonra gül fabrikası atığının FTIR spektrumu.....	27
Şekil 3.4.	Adsorpsiyondan önce lifli atık çayın FTIR spektrumu.....	29
Şekil 3.5.	Bakır gideriminden sonra lifli atık çayın FTIR spektrumu.....	30
Şekil 3.6.	Nikel gideriminden sonra lifli atık çayın FTIR spektrumu.....	30
Şekil 3.7.	Adsorpsiyondan önce serpantinli killi kumun FTIR spektrumu.....	32
Şekil 3.8.	Bakır gideriminden sonra serpantinli killi kumun FTIR spektrumu.....	32
Şekil 3.9.	Nikel gideriminden sonra serpantinli killi kumun FTIR spektrumu.....	33
Şekil 3.10.	Sürekli çalışmalarının yürütüldüğü kolon sistemi.....	37
Şekil 4.1.	Farklı adsorbent konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ C$, $pH=4.5$, $PB=0.5-1$ mm)	39
Şekil 4.2.	Farklı adsorbent konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ C$, $pH=4$, $PB=0.25-0.5$ mm)	39
Şekil 4.3.	Farklı Cu^{2+} konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ C$, $pH=4.5$, $PB=0.5-1$ mm)	41
Şekil 4.4.	Farklı Ni^{2+} konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ C$, $pH=4$, $PB=0.25-0.5$ mm).....	42
Şekil 4.5.	Farklı karıştırma hızlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ C$, $pH=4.5$, $PB=0.5-1$ mm).....	45
Şekil 4.6.	Farklı karıştırma hızlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ C$, $pH=4.0$, $PB=0,25-0,5$ mm).....	45
Şekil 4.7.	Farklı partikül boyutlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ C$, $pH=4.5$, $KH=300$ rpm)	47
Şekil 4.8.	Farklı partikül boyutlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ C$, $pH=4$, $KH=300$ rpm).....	48
Şekil 4.9.	Farklı pH değerlerinde gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ C$, $KH=300$ rpm, $PB=0,5-1$ mm).....	50

Şekil 4.10.	Farklı pH değerlerinde gül yağı fabrikası atığı ile Ni ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C ₀ =50 mg/L, T=25°C, KH=300 rpm, PB=0,25-0,5 mm).....	51
Şekil 4.11.	Farklı sıcaklıklarda gül yağı fabrikası atığı ile Cu ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (C ₀ =50 mg/L, M=5 g/L, pH=4.5, KH=300 rpm, PB=0,5-1 mm).....	52
Şekil 4.12.	Farklı sıcaklıklarda gül yağı fabrikası atığı ile Ni ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C ₀ =50 mg/L, pH=4, KH=300 rpm, PB=0,25-0,5 mm).....	53
Şekil 4.13.	Farklı sıcaklıklarda, gül yağı fabrikası atığı ile farklı başlangıç Cu ²⁺ konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri.....	54
Şekil 4.14.	Farklı sıcaklıklarda, gül yağı fabrikası atığı ile farklı başlangıç Ni ²⁺ konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri.....	55
Şekil 4.15.	Farklı adsorbent konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Cu ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (C ₀ =50 mg/L, KH=300 rpm, T=25°C, pH=4.5, PB=0.5-1 mm).....	58
Şekil 4.16.	Farklı adsorbent konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Ni ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (C ₀ =50 mg/L, T=25°C, pH=4, KH=300 rpm, PB=0,25-0.5 mm).....	59
Şekil 4.17.	Farklı Cu ²⁺ konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Cu ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, T=25°C, pH=4.5, KH=300 rpm, PB=0,5-1 mm).....	61
Şekil 4.18.	Farklı Ni ²⁺ konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Ni ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, T=25°C, pH=4, KH=300 rpm, PB=0,25-0,5 mm).....	62
Şekil 4.19.	Farklı karıştırma hızlarında lifli atık çay ile Cu ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C ₀ =50 mg/L, T=25°C, pH=4.5, PB=0.5-1 mm).....	63
Şekil 4.20.	Farklı karıştırma hızlarında lifli atık çay ile Ni ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C ₀ =50 mg/L, T=25°C, pH=4, PB=0.25-0.5 mm).....	65
Şekil 4.21.	Farklı partikül boyutlarında lifli atık çay ile Cu ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5g/L, C ₀ =50 mg/L, T=25°C, pH=4.5, KH=300 rpm).....	66
Şekil 4.22.	Farklı partikül boyutlarında lifli atık çay ile Ni ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5g/L, C ₀ =50 mg/L, T=25°C, pH=4, KH=300 rpm).....	67
Şekil 4.23.	Farklı pH değerlerinde lifli atık çay ile Cu ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C ₀ =50 mg/L, T=25°C, KH=300 rpm, PB=0,5-1 mm).....	68
Şekil 4.24.	Farklı pH değerlerinde lifli atık çay ile Ni ²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C ₀ =50 mg/L, T=25°C, KH=300 rpm, PB=0.5-1 mm).....	69

Şekil 4.25.	Farklı sıcaklıklarda lifli atık çay ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0,5-1$ mm).....	71
Şekil 4.26.	Farklı sıcaklıklarda lifli atık çay ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $\text{pH}=4$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0,25-0,5$ mm).....	72
Şekil 4.27.	Farklı sıcaklıklarda, lifli atık çay ile farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri	73
Şekil 4.28.	Farklı sıcaklıklarda, lifli atık çay ile farklı başlangıç Ni^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri	73
Şekil 4.29.	Farklı adsorbent konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm)	77
Şekil 4.30.	Farklı adsorbent konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $\text{KH}=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm)	78
Şekil 4.31.	Farklı Cu^{2+} konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	79
Şekil 4.32.	Farklı Ni^{2+} konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $\text{KH}=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.0$, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	80
Şekil 4.33.	Farklı karıştırma hızlarında serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	81
Şekil 4.34.	Farklı karıştırma hızlarında serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	82
Şekil 4.35.	Farklı pH değerlerinde serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	83
Şekil 4.36.	Farklı pH değerlerinde serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $M=5$ g/L, $\text{KH}=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	84
Şekil 4.37.	Farklı sıcaklıklarda serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	85
Şekil 4.38.	Farklı sıcaklıklarda serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $\text{pH}=4$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm).....	86
Şekil 4.39.	Farklı sıcaklıklarda, serpantinli killi kum ile farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri	87

Şekil 4.40.	Farklı sıcaklıklarda, serpantinli killi kum ile farklı başlangıç Ni^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri	88
Şekil 4.41.	Gül fabrikası atığının adsorpsiyondan önceki SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.42.	Gül fabrikası atığının Cu^{2+} gideriminden sonraki SEM görüntüsü.....	93
Şekil 4.43.	Gül fabrikası atığının Ni^{2+} gideriminden sonraki SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.44.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi (pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm)	95
Şekil 4.45.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi (pH=4, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15cm, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm).....	97
Şekil 4.46.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm)	99
Şekil 4.47.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm)	100
Şekil 4.48.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, pH=4.5, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm).....	102
Şekil 4.49.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, pH=4, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm).....	103
Şekil 4.50.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm).....	105
Şekil 4.51.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, YY=15 cm, pH=4, T=25 ⁰ C, PB ≥1.0 mm).....	106
Şekil 4.52.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, T=25 ⁰ C, Akış hızı=10 ml/dak)	109
Şekil 4.53.	Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi (C ₀ =100 mg/L, YY=15 cm, pH=4, T=25 ⁰ C, Akış hızı=10 ml/dak)	110
Şekil 4.54.	Lifli atık çayın adsorpsiyondan önceki SEM görüntüsü.....	111

Şekil 4.55.	Lifli atık çayın Cu^{2+} gideriminden sonraki SEM görüntüsü 112
Şekil 4.56.	Lifli atık çayın Ni^{2+} gideriminden sonraki SEM görüntüsü..... 112
Şekil 4.57.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($T=25^{\circ}C$, $YY=15$ cm, $pH=4.5$, Akış hızı= 10 ml/dak, $PB \geq 1.0$ mm)..... 114
Şekil 4.58.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($T=25^{\circ}C$, $YY=15$ cm, $pH=4$, Akış hızı= 10 ml/dak, $PB \geq 1.0$ mm)..... 115
Şekil 4.59.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı= 10 ml/dak., $YY=15$ cm, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)..... 117
Şekil 4.60.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı= 10 ml/dak., $YY=15$ cm, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)..... 118
Şekil 4.61.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı= 10 ml/dak, $pH=4.5$, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)..... 120
Şekil 4.62.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı= 10 ml/dak, $pH=4$, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)..... 121
Şekil 4.63.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, $YY=15$ cm, $pH=4.5$, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)..... 123
Şekil 4.64.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, $YY=15$ cm, $pH=4$, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)..... 124
Şekil 4.65.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, $YY=15$ cm, $pH=4.5$, $T=25^{\circ}C$, Akış hızı= 10 ml/dak) 126
Şekil 4.66.	Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, $YY=15$ cm, $pH=4$, $T=25^{\circ}C$, Akış hızı= 10 ml/dak) 127
Şekil 4.67.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($pH=4.5$, Akış hızı= 10 ml/dak., $YY=10$ cm, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm) 130
Şekil 4.68.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($pH=4$, Akış hızı= 10 ml/dak, $YY=10$ cm, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm) 131
Şekil 4.69.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı= 10 ml/dak, $YY=10$ cm, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm) 132

Şekil 4.70.	Gül yağı fabrikası atığı Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak., Yatak yüksekliği=10 cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm).....	133
Şekil 4.71.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, pH=4.5, YY=10 cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm)	135
Şekil 4.72.	Gül yağı fabrikası atığı Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, pH=4.5, YY=10 cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm)	136
Şekil 4.73.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4.5, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm)	137
Şekil 4.74.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm).....	138
Şekil 4.75.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, $T=25^0C$).....	140
Şekil 4.76.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, $T=25^0C$).....	141
Şekil 4.77.	Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması (pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm).....	145
Şekil 4.78.	Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması (pH=4, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm).....	146
Şekil 4.79.	Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm)	147
Şekil 4.80.	Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm)	148

Şekil 4.81.	Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, YY=10 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm).....	150
Şekil 4.82.	Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, YY=10 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm).....	151
Şekil 4.83.	Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4.5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)	152
Şekil 4.84.	Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm).....	153
Şekil 4.85.	Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, $T=25^{\circ}\text{C}$)	155
Şekil 4.86.	Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, $T=25^{\circ}\text{C}$)	156
Şekil 4.87.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm).....	160
Şekil 4.88.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm).....	160
Şekil 4.89.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, pH=4.5, YY= 15 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm)	161
Şekil 4.90.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} çözeltisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, pH=4.5, YY= 15 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm)	162
Şekil 4.91.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm)	163

Şekil 4.92.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni ²⁺ çözeltilisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, pH=4, Akış hızı=10 ml/dk, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	164
Şekil 4.93.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu ²⁺ çözeltilisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, YY=15 cm, Akış hızı=10 ml/dk, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	165
Şekil 4.94.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni ²⁺ çözeltilisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, YY=15 cm, Akış hızı=10 ml/dk, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	166
Şekil 4.95.	Gül yağı fabrikası atığı ile Cu ²⁺ çözeltilisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, T=25 ⁰ C).....	167
Şekil 4.96.	Gül yağı fabrikası atığı ile Ni ²⁺ çözeltilisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, T=25 ⁰ C).....	168
Şekil 4.97.	Lifli atık çay ile Cu ²⁺ çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	172
Şekil 4.98.	Lifli atık çay ile Ni ²⁺ çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	173
Şekil 4.99.	Lifli atık çay ile Cu ²⁺ çözeltilisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, pH=4.5, YY=15 cm, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	174
Şekil 4.100.	Lifli atık çay ile Ni ²⁺ çözeltilisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, pH=4.5, YY= 15 cm, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	175
Şekil 4.101.	Lifli atık çay ile Cu ²⁺ çözeltilisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	176
Şekil 4.102.	Lifli atık çay ile Ni ²⁺ çözeltilisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C ₀ = 100 mg/L, pH=4, Akış hızı=10 ml/dk, T=25 ⁰ C, PB ≥1 mm).....	177

Şekil 4.103.	Lifli atık çay ile Cu^{2+} çözeltisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, YY=15 cm, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm) 178
Şekil 4.104.	Lifli atık çay ile Ni^{2+} çözeltisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, YY=15 cm, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm) 179
Şekil 4.105.	Lifli atık çay ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, YY=15 cm, $\text{pH}=4.5$, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$)..... 180
Şekil 4.106.	Lifli atık çay ile Ni^{2+} çözeltisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel % 50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, YY=15 cm, $\text{pH}=4.5$, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$)..... 181

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	10
Çizelge 3.1.	Gül yağı fabrikası atığının FTIR spektrum karakteristikleri.....	28
Çizelge 3.2.	Lifli atık çayın FTIR spektrum karakteristikleri	31
Çizelge 3.3.	Serpantinli killi kumun FTIR spektrum karakteristikleri	33
Çizelge 4.1.	Gül yağı fabrikası atığı ile farklı sıcaklıklarda Cu ²⁺ iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler.....	57
Çizelge 4.2.	Gül yağı fabrikası atığı ile farklı sıcaklıklarda Ni ²⁺ iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler.....	57
Çizelge 4.3.	Lifli atık çay ile farklı sıcaklıklarda Cu ²⁺ iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler.....	76
Çizelge 4.4.	Lifli atık çay ile farklı sıcaklıklarda Ni ²⁺ iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler.....	76
Çizelge 4.5.	Serpantinli killi kum ile farklı sıcaklıklarda Cu ²⁺ iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler.....	90
Çizelge 4.6.	Serpantinli killi kum ile farklı sıcaklıklarda Ni ²⁺ iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler.....	90
Çizelge 4.7.	Gül yağı fabrikası atığı, lifli atık çay ve serpantinli killi kumun karşılaştırmalı adsorpsiyon kapasiteleri	91
Çizelge 4.8.	Gül yağı fabrikası atığı ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler	142
Çizelge 4.9.	Gül yağı fabrikası atığı ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler	143
Çizelge 4.10.	Lifli atık çay ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler	157
Çizelge 4.11.	Lifli atık çay ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler	158
Çizelge 4.12.	Gül yağı fabrikası atığı ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler.....	169
Çizelge 4.13.	Gül yağı fabrikası atığı ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler.....	170

Çizelge 4.14.	Lifli atık çay ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler	182
Çizelge 4.15.	Lifli atık çay ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler	183

1. GİRİŞ

Dünya üzerinde yaşamını sürdüren canlıların, bu yaşam evresi boyunca ilişkilerini sürdürdükleri dış ortam “çevre” olarak tanımlanmaktadır. Hava, su, toprak çevrenin fiziksel unsurlarını; insan, hayvan, bitki ve diğer organizmalar da biyolojik unsurlarını oluşturur. Çevreyi paylaşan canlı sayısının her geçen gün artması, bu iki temel unsur arasındaki dengenin bozulmasına dolayısıyla çevre üzerindeki baskının da artmasına neden olmaktadır. Bu baskıda insan en büyük pay sahibidir.

Hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve teknolojinin ilerlemesi, insan ihtiyaçlarının değişmesi sonucu oluşan atıkların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi bütün canlıları etkileyerek, onların çeşitli şekillerde zarar görmesine ve bazı canlı türlerinin yok olmasına neden olmaktadır. Nüfusun artması daha fazla kaynak gereksinimini doğurmakta, bunun mümkün olmadığı durumlarda da kaynakların aşırı tüketimi gerçekleşmektedir. Artan talepleri karşılayabilmek için doğal kaynakların daha fazla kullanılması sınırlı olan bu kaynakların kirlenmesine neden olmaktadır. Bu kirlilik, çoğu kez yaşam kalitesini artırmak, daha sağlıklı ve uzun ömür sağlayabilmek için yapılan çalışmalar neticesinde ortaya çıkmaktadır. Gelişen teknolojinin yaşam kalitesini artırdığı tartışılmaz bir gerçek olsa da, sağlıklı ve uzun bir yaşam için aynı şey söylenemez. Nitekim doğanın aşırı tüketimi sonucu oluşan çevre kirliliği birçok canlının yaşamını tehdit etmektedir. Doğal kaynaklar tükenmeden, nüfus artışının ve aşırı tüketimin kontrol altına alınması, kaynakların bilinçli kullanılması ve atıkların geri kazanılarak tekrar kullanıma sunulması gerekmektedir.

Çevre kirliliğini hava, su ve toprak kirliliği olmak üzere başlıca üç başlık altında toplamak mümkündür. Bunlardan başka radyoaktif kirlilik ve gürültü kirliliği çağımızın ortaya çıkardığı diğer kirlilik türleridir. İnsan etkileri sonucu doğal çevrenin önemli bir kısmını oluşturan çeşitli su kaynaklarının (akarsu, göl ve denizler) yapısı, bileşimi ve fonksiyonlarının bozulması su kirliliği olarak tanımlanır. Bunun sonucunda da insan başta olmak üzere su ile ilişki içinde bulunan tüm canlıların yaşamı olumsuz yönde etkilenir.

Su kirliliği kaynakları genel olarak doğal kaynaklar, endüstriyel atıksular, tarımsal gübreler, pestisidler, evsel atıksular, maden işletmeleri ve çöp doponi sahalarıdır. Bunlardan başka laboratuar faaliyetleri sonucu oluşan organik ve inorganik kirleticilerde su kirliliğine neden olabilir (Picardo *et al.* 2009). Su kirliliği günümüzün en önemli çevre sorunlarından biridir. Su kaynaklarının kirlenmesine sebep olan pek çok etmen vardır. Bunların en önemlisi endüstriyel atıksularıdır.

Endüstriyel kuruluşların türüne göre değişik yapıda ve değişik miktarlarda kirleticiler alıcı su kaynaklarına taşınmaktadır. Ayrıca her işletme, işletmede kullanılan ana ve yardımcı hammaddelere ve prosese bağlı olarak, değişik türden organik ve inorganik madde içeren atıksu üretmektedir (Taner vd 1995). Endüstriyel atıkların bir kısmı çabuk biyodegradasyona uğradığından, çevre kirlenmesinde olumsuz etkileri nispeten azdır. Ancak petrokimya, tekstil, maden, boya, kağıt v.b. gibi endüstri kollarından çıkan atıksuların bileşiminde su ürünleri ve dolayısıyla insan sağlığı için zararlı olan aromatik, alifatik hidrokarbonlar, ağır metaller, metaloidler, radyoaktif maddeler, plastikler, gazlar ve mineral tozlar bulunmaktadır (Dökmeci 1999).

Endüstriyel atıksularla atılan metal iyonlarının bozulmadan kalabilmeleri suların kirlenmesi açısından büyük önem taşır (Dökmeci 1999).

Atıksulardan, metal iyonlarının giderilmesinde, yaşayan mikroorganizmaların ve yaşamayan biyokütlenin kullanılması (biyosorpsiyon) şeklinde iki farklı yaklaşım vardır (Darnall *et al.* 1986). Yaşayan veya yaşamayan belli tipteki biyokütle sulu çözeltilerdeki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek potansiyele sahiptir (Muraleedharan and Venkobacar 1990).

Literatürde farklı absorbentlerin metal tutma kapasiteleri ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalardan yakın tarihteki çalışmalara örnek teşkil edecek bazılarının sonuçları şu şekildedir.

Dünder *et al.* (2008) doğal titrek kavak ormanı ölü örtüsü ile yaptıkları çalışmada bakır iyonlarının sulu çözeltilerden giderimini farklı parametrelerin etkisi altında araştırmışlardır. Çalışmada 30 mg/L bakır çözeltisi %100 giderilirken, 200 mg/L %47.2 giderilmiş, optimum şartlarda bakır iyonlarının %94'ünün 5 dakikada adsorplandığı ve dengeye 30 dakikada ulaşıldığı gözlenmiştir.

Kesikli sistemde demirhindi meyvesi kabuğundan üretilen yeni bir katyon değiştirici üzerine sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının gideriminin araştırıldığı bir çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 64.1 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan Cu(II) miktarının arttığı ve dengeye 1 saatte ulaşıldığı gözlenmiştir (Anirudhan and Radhakrishnan 2008).

Doğal bir zeolit olan klinoptilolitin ham ve işlenmiş formları ile Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) metallerinin adsorpsiyonu çalışılmış, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı ve adsorpsiyonun asidik ortamlarda azaldığı gözlenmiştir. 10 mg/L giriş metal iyonu konsantrasyonunda Cu(II) %78, Pb(II) %99 ve Ni(II) %18 civarında giderilmiştir. Deneysel veriler en iyi Freundlich izotermine uyum sağlamıştır (Sprynskyy *et al.* 2006).

Turba ile Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) iyonlarının gideriminin çalışıldığı bir başka araştırmada kesikli ve sürekli sistemde denemeler yapılmıştır. Adsorpsiyonun kolon sisteminde, kesikli sisteme göre daha etkin olduğu gözlenmiştir. Kolon testleri, çepelere adsorpsiyonu önlemek için çelikten imal edilmiş kolonlarda yürütülmüş, turbanın adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonlarının gideriminde 8.4 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon testlerinden elde edilen sonuçlar kolon çalışmalarının, kesikli tip testlere göre adsorpsiyon şartlarına daha uygun olduğunu göstermiştir (Koivula *et al.* 2009).

Sabit yataklı bir reaktörde modifiye edilmiş zeolit kullanılarak yapılan bir çalışmada tekstil fabrikası atıksularından renk giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada zeolit adsorpsiyon kapasitesinin, atıksu debisine bağlı olarak belirli bir çalışma süresi sonunda

azaldığı görülmüştür. Renk giderimi çalışmasında kolona beslenen atıksu için EBCT (boş yatak temas süresi) 7 dk olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada atılıma 930 dakikada ulaşılmış ve yatak hacmi atılım noktasında 132 BV olarak bulunmuştur (Özdemir and Turan 2007).

Bir başka çalışmada 2 cm iç çapa sahip, yukarı akışlı paket yatak kolonda yengeç kabuğu partikülleri kullanılarak sulu çözeltilerden nikel iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Deneysel atılım eğrilerini elde edebilmek amacıyla, çalışmalar 15-25 cm arasındaki yatak yüksekliklerinde ve 5-20 ml/dk arasında değişen akış hızlarında yürütülmüştür. Deneysel verilerin analizi için BDST (Bed Depth Service Time) modelinin kullanıldığı bu çalışmada yatak yüksekliği arttıkça hem atılım zamanının hem de tükenme zamanının arttığı gözlenmiştir. Yatak yüksekliğinin artmasıyla nikel giderim yüzdesi artış göstermiş, yüksek akış hızlarında (yetersiz kalış süresine sebep olduğu için) nikel giderim yüzdesi azalmıştır (Vijayaraghavan *et al.* 2004).

Ucuz polisakkaritler ile sulu çözeltilerden Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ gideriminin araştırıldığı bir çalışmada Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Partikül boyutunun adsoplanan bakır miktarı üzerinde çok fazla etkiye sahip olmadığı ve düşük partikül boyutlarında dengeye daha kısa sürelerde ulaşıldığı gözlenmiştir (Gérente *et al.* 2000).

Tartarik asit ile modifiye edilmiş pirinç kabuklarının kullanıldığı bir çalışmada elektrokaplama atıksularından Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının tekli ve ikili metal sisteminde giderimleri araştırılmıştır. Kesikli sistemde Cu(II) iyonları için giriş konsantrasyonu 100-450 mg/L arasında değişen değerlerde çalışılmış ve Langmuir eşitliğinden adsorpsiyon kapasitesi 31.85 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sürekli sistem çalışmaları 1 cm iç çapa sahip cam kolonda 14-60 mg/L arasındaki Cu(II) konsantrasyonlarında yürütülmüştür. 60 mg/l giriş konsantrasyonunda yatak yüksekliği 4.8 cm'den 18.6 cm'ye çıkarıldığında arıtılan çözelti hacmi 1.25 litreden, 2.5 litreye yükselirken, adsorbentin yatak kapasitesi 13.93 mg/g'dan 14.68 mg/g'a yükselmiştir (Wong *et al.* 2003).

Isı ile aktive edilmiş bir adsorbent (*Salvinia cucullata*) ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) iyonlarının gideriminin araştırıldığı çalışmada, adsorpsiyon kapasitesi üzerine besleme çözeltisi konsantrasyonu, yatak yüksekliği ve akış hızının etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi hem akış hızının hem de yatak yüksekliğinin azalması ile artarken, giriş besleme çözeltisi konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiştir. Atılım eğrilerini tahmin etmek ve büyük boyutlardaki kolon çalışmalarının tasarımında kolonun karakteristik parametrelerini belirleyebilmek için, Adams–Bohart, BDST, Thomas ve Yoon–Nelson modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. 30 ml/dk, 40 ml/dk, 50 ml/dk ve 60 ml/dk akış hızlarında optimum giderim kapasitesi sırasıyla 134.6 mg/g, 132.6 mg/g, 127.4 mg/g ve 124.5 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı akış hızları için dengeye 1370 dakika, 990 dakika, 760 dakika ve 620 dakikada ulaşılmıştır (Baral *et al.* 2009).

Modifiye edilmiş şeker kamışı kullanılarak sulu çözeltilerden bakır iyonlarının gideriminin araştırıldığı bir çalışmada adsorbent dozunun artmasıyla bakır iyonlarının gideriminin de arttığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre akrilonitril ve hidroksilamin kullanılarak modifiye edilen şeker kamışının iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorbente dönüştürülebildiği görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesinin çözeltinin pH değeri ve başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ile arttığı, adsorbent dozu ile azaldığı gözlenmiştir. Bu çalışmada 76 mg/L Cu(II) konsantrasyonu, 30°C sıcaklık, 2.5 g/L adsorbent dozu ve 24 saatlik temas süresi sonunda pH=3'te şeker kamışının adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 1 mg/g iken bu değer pH=4.5'te 13 mg/g'a yükselmiştir (Jiang *et al.* 2009).

Kirletilmiş sulardan arsenik, kadmiyum, krom, bakır, nikel ve çinko iyonlarının sabit yataklı kolonda gideriminin araştırıldığı bir başka çalışmada, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 10.57 µmol/g, 21.85 µmol/g, 15.96 µmol/g, 12.86 µmol/g, 17.54 µmol/g ve 11.07 µmol/g olarak bulunmuştur (Genç-Fuhrman *et al.* 2008).

Sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde montmorillonitin yüzey özellikleri ve sorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi için yapılan bir çalışmada Cu(II) ve Ni(II)

iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin başlangıç pH değeri, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sorbent miktarı gibi parametrelerden etkilendiği gözlenmiştir. Çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II) gideriminde hidrojen iyonu konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve pH=8.2'den sonra Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının çöktüğü gözlenmiştir. 300 mg/l başlangıç metal konsantrasyonunda, montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonlarının gideriminde yaklaşık 5.6 mg/g, Ni(II) iyonlarının gideriminde 4.4 mg/g olarak bulunmuştur (Ijagbemi *et al.* 2009).

Cystoseira indica adlı deniz canlısının kimyasal olarak modifiye edilmiş hali ile Cr(VI) iyonunun biyosorpsiyon kinetiği ve izotermelerinin araştırıldığı diğer bir çalışmada kinetik deneyler biyosorpsiyonun hızlı oluştuğunu göstermiş ve kimyasal modifikasyon sonrası ham sorbente göre adsorpsiyon veriminin %11.4 arttığı gözlenmiştir (Basha and Murthy 2007).

Sabit yataklı kolon sisteminde, peynir üretiminin yapıldığı anaerobik reaktörden elde edilen anaerobik çamur kullanılarak Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının giderimi araştırılmış ve çalışmalar tüm metal iyonları için pH=4'te ve 40 ppm metal konsantrasyonunda yürütülmüştür. Ortalama yatak kapasitesi Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonları için sırasıyla 1.55 meq/g, 0.88 meq/g, 0.89 meq/g ve 0.51 meq/g olarak hesaplanmıştır. Çalışmada metal giderimi de sırasıyla %78, %79, %83 ve %100 olarak gerçekleşmiştir (Hawari and Mulligan 2006).

Sentetik ve endüstriyel atıksulardan sabit yataklı sistemde nikel giderimi üzerine yapılan çalışmada maksimum giderim kapasitesi turba kullanıldığında 8.95 mg/g olarak bulunmuştur (Gabaldón *et al.* 2008).

Sabit yatak adsorpsiyon sisteminde, polietilenimin ile aşılınmış palmye kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının gideriminin araştırıldığı çalışmada deneysel veriler BDST, Thomas ve Yoon-Nelson modellerine uygulanmıştır. Bu çalışmada 3 farklı akış hızında çalışılmış ve Cu(II) iyonları için 5 ml/dk, 10 ml/dk ve

15 ml/dk için atılıma 1440 ml, 600 ml ve 400 ml çözelti hacminde; Ni(II) iyonları içinde 320 ml, 120 ml ve 80 ml'de ulaşılmıştır (Yin *et al.* 2009).

Paket yataklı kolonda algler ile bakır, kobalt ve nikel iyonlarının giderimi üzerine yapılan bir çalışmada yatak yüksekliği ve akış hızının adsorpsiyon sistemine etkisi araştırılmıştır. 25 cm yatak yüksekliğinde bakır, kobalt ve nikel iyonları için yatak kapasitesi 56.3 mg/g, 46.1 mg/g ve 46.5 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel verilerin analizi için BDST modeli kullanılmış ve araştırmada kullanılan alg'in bakır, kobalt ve nikel iyonları için etkili bir biyosorbent olduğu ifade edilmiştir (Vijayaraghavan *et al.* 2005).

Kahverengi alg (*L. Japonica*) ile yapılan diğer bir araştırmada kadmiyum, bakır, nikel, çinko metallerinin giderimi çalışılmış ve metal gideriminin zamanla arttığı, 2 saat sonunda dengeye ulaşıldığı gözlenmiştir. pH değişiminin adsorpsiyon üzerinde etkili olduğu vurgulanmıştır (Liu *et al.* 2009).

Malezyanın batı sahillerinden toplanan bir deniz bitkisi olan *Sargassum baccularia* ile bakır iyonlarının biyosorpsiyonu çalışılmış ve atılım eğrilerinin karakteristikleri belirlenmiştir. Teorik atılım eğrileri Adams-Bohart modeli kullanılarak oluşturulmuştur. Akış hızının da etkisinin araştırıldığı bu çalışmada hızın 1 ml/dk'dan 1.5 ml/dk'ya artırılmasıyla dengeye ulaşmak için geçen zamanın 900 dakikadan yaklaşık 600 dakikaya azaldığı görülmüştür (Chu and Hashim 2007).

Kesikli ve sürekli sistemde İrlanda yosun turbası (Irish peat moss) ile bakır ve nikelin adsorpsiyon karakteristiklerinin araştırıldığı çalışmada bakırın maksimum gideriminin pH=4.5'te, nikelin ise pH=4-4.5 aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. İkili metal sisteminde 50 mg/L bakır ve 50 mg/L nikel içeren 100 mg/L giriş çözeltisi ve 3 ml/dk akış hızı ile yürütülen kolon çalışmalarında nikel iyonlarının 25 BV'den sonra, bakır iyonlarının 40 BV'den sonra atılıma başladığı gözlenmiştir (Gupta *et al.* 2009).

Son yıllarda çevreye dost arıtım olarak kabul edilen bir atık ile başka bir atığın arıtılması konusu önem kazanmıştır. Bu konuda yapılan bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilmiştir.

Zeytinyağı fabrikasından üretilen bir atık olan prina ile yapılan çalışmada 50 mg/L Cr(VI) iyonu 25⁰C sıcaklıkta %61, 45⁰C sıcaklıkta %81.74 ve 60⁰C sıcaklıkta %100 giderilmiştir (Malkoç *et al.* 2006).

Meşe palamudu atığı ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada 400 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda atık materyalin adsorpsiyon kapasitesi 31.48 mg/g olarak bulunmuş ve bitkisel atıkların ucuz ağır metal adsorbentleri olarak büyük bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıştır (Malkoç and Nuhoğlu 2007).

Bir başka çalışmada atık çay ile sulu çözeltilerden krom iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Araştırmada atık çayın krom iyonlarının gideriminde etkili ve ucuz bir adsorbent olduğu ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında en uygun pH değeri olan pH=2'de %99 giderim verimi elde edilmiştir (Malkoç and Nuhoğlu 2007).

Prina ile sentetik atıksulardan nikel iyonlarının giderimine adsorbent konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH ve başlangıç nikel konsantrasyonunun etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, pH=4'te 25 mg/L nikel %100 giderilmiş ve prinanın adsorpsiyon kapasitesi 2.5 mg/g olarak bulunmuştur (Nuhoğlu and Malkoç 2008).

Bu çalışmada bir atık ile başka bir atığın arıtılması ilkesi çerçevesinde biyosorbent olarak çay fabrikası atığı ve gül yağı fabrikası atığı ile minerolojik materyal olarak serpantinli killi kum kullanılarak sentetik atıksulardan bakır ve nikel iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarının endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla sabit yataklı kolonda sürekli sistem çalışmaları yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ağır metaller

20 yıldan uzun bir süredir ağır metal terimi yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle potansiyel toksisite veya ekotoksisite gösteren tüm metalleri içeren “ağır metal” terimi sadece ağır metaller için değil, sağlık açısından toksisite gösteren tüm metaller için kullanılan ortak bir terimdir (Duffus 2002).

Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden yiyecek kabı, bina inşaatı, takı, silah, su borusu gibi amaçlarla kullanmıştır. En çok bilinen ağır metaller bakır, demir, çinko, alüminyum, gümüş, altın, kurşun, nikel, mangan, krom, kadmiyum, civa ve kobalttır. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak bulunurlar.

Ağır metal iyonları içeren endüstriyel atık suların büyük çoğunluğu dökümhane, elektroliz işlemleri, ilaç sanayii, boya sanayii, maden üretimi, kaplama sanayii, matbaacılık, kâğıt sanayii, seramik üretimi ve inorganik renklendirici üretim tesislerinden alıcı ortama deşarj edilmektedir (Zhi-rong *et al.* 2008).

Velea *et al.* (1995) endüstriyel aktivitelerde ki artışın; ağır metaller, sentetik bileşikler, atık nükleer sıvılar gibi kirleticilerin birikimiyle, bazı ekosistemlerin bozulmasına ve yoğun çevre kirliliğine neden olduğunu vurgulamışlardır. Temel endüstrilerin oluşturduğu ağır metaller Çizelge 2.1’de özet olarak verilmiştir (Rether 2002).

Alıcı ortama verilen ağır metaller canlı metabolizması ile ayrıştırılmadığı için besin zinciri vasıtasıyla dokularda birikerek “biyolojik birikim”e neden olurlar. Bu metallerin birikimi besin zincirinde bir üst basamağa geçilince 10 kat artar. Biyolojik birikimi görülen maddeler buldukları ortamda çok düşük konsantrasyonlarda bile besin zinciri ile bazı tüketicileri ciddi olarak etkileyebilmektedir. Özellikle su ürünlerinde birikerek,

su ürünlerini kullanılamaz hale getirirler. İnsan üst düzey bir tüketici olduğundan ağır metaller yiyecek ve içecek zincirinden geçerek insan sağlığını da etkilemektedir.

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayii	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin canlılar üzerindeki etkisi metal türüne, metal konsantrasyonuna, etki süresine, canlı türüne ve canlı organlarına göre değişiklik gösterir. Ağır metaller eşik konsantrasyonunu aştıklarında toksik etki gösterirler ve metalin çözünürlüğü, kimyasal yapısı, redoks potansiyeli, kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli ve pH değerine bağlı olarak zararlı etkiler ortaya çıkar. Bu nedenle içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği metal konsantrasyonları sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (Kahvecioğlu *et al.* 2004).

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağın bileşenlerini çözmesi ve çözünen ağır metallerin sulara ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelir ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çökerler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir (Kahvecioğlu *et al.* 2004).

Atıksulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması günümüzde çevre mühendislerinin karşılaştığı en önemli sorunlardan biridir. Atıksulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon, adsorpsiyon, koagülasyon, evaporasyon ve ters osmoz gibi klasik teknikler uygulanmaktadır. Bunlardan iyon değişimi metallerin etkili, ucuz ve güvenli bir şekilde uzaklaştırılmasında avantajlara sahip olsa da (Zhi-rong *et al.* 2008), çöktürme veya iyon değişimi gibi klasik metotlar metal iyonu konsantrasyonunun düşük olduğu (1-100 mg) durumlarda etkili değildir (Loderio *et al.* 2006). Ayrıca ters osmoz yüksek işletme ve bakım giderlerine sahiptir. Uygulanan bir diğer yöntem olan solvent ekstraksiyonu yüksek geri kazanım kapasitesine sahip olmakla beraber bu yöntemde solvent kaybı ve faz ayırma problemleri söz konusudur (Lin *et al.* 2008).

Ağır metaller insanlar tarafından işlenerek yiyecek kabı, bina inşaatı, takı, silah, su borusu gibi çok çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Bakır günümüzde çeşitli endüstrilerde en yaygın kullanılan ağır metallerden biridir. Çok eski zamanlardan beri bakır tellerin kullanımı, taş devrinden modern yaşama geçişte önemli bir yere sahiptir. Bunun yanında tekstil baskıcılığında kullanılan turkuaz mavisi boya üretiminde, bakır fitalosiyanın pigmenti üretiminde, fungusit olarak, elektrokimya endüstrisi gibi alanlarda kullanılır (Shukla *et al.* 2009). Ucuz ve iyi bir iletken olduğu için bakırın %60'a yakın bir kısmı elektrikli aletlerde geriye kalan kısmının %20'si imalat, %15'i endüstriyel makineler ve %5'i madencilik alanlarında kullanılmaktadır.

Bakır doğal olarak oluşan çok bilinen bir maddedir ve doğal olaylar sonucu çevreye yayılır. Dünya bakır üretim miktarı yıllık 12 milyon tondur ve işletilebilir rezervler 300 milyon ton civarındadır. Bakır üretimi son 10 yılda artmış ve hala artmaya devam etmektedir. Bu yüzden çevredeki bakır miktarı da artış göstermektedir. Bakır hem doğal kaynaklardan hem de insan aktivitelerinden dolayı çevreye yayılabilir. Bakır fosil yakıtların yanması sırasında havaya geçer, yağışlarla birlikte çöken bakır toprakta birikir. Rüzgârların uçurduğu tozlar, çürüyen bitkiler, orman yangınları doğal kaynaklara örnektir. İnsan aktiviteleri sonucu oluşan bakır kirliliği madencilik, metal

üretimi, mobilya üretimi, fosfat gübresi üretimi, enerji üretimi gibi sektörlerden kaynaklanır.

Bakır bileşikleri su sedimanları ve toprak partiküllerine bağlanarak çökebilir. Toprakta bulunan bakır güçlü bir şekilde organik madde ve minerallere bağlanır ve yer altı sularına karışır. Tarım uygulamaları sonucu genellikle suyla çözünebilen bakır bileşikleri oluşur. Çözünebilir bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdittir. Bakır uzun vadede burun, ağız ve gözlerde tahrişe neden olabildiği gibi, baş ve karın ağrılarına, baş dönmesine, ishale ve kusmaya da neden olabilir.

Nikel doğada çok düşük seviyelerde oluşan bir bileşiktir. Bu nedenle doğal yollarla insanları tehdit etmez. İnsanlar nikeli üreterek çok farklı uygulamalar için kullanırlar. En çok maden alaşımı hazırlanmasında kullanılır. Batı dünyasında tüketilen nikelin %65'i paslanmaz çelik yapımı, %12'si süper alaşım yapımı, %23'ü çelik, şarjlı pil, madeni para, katalizör ve diğer kimyasalların üretimi ile döküm ürünleri ve kaplama yapımında kullanılır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda korozyona dirençli olduğundan gaz türbinleri ve roket motorlarında kullanılır.

Yüksek miktarlarda nikelin alınması akciğer, gırtlak, prostat ve burun kanserlerinin gelişiminde yüksek risk oluşturur, gaz halindeki nikel maruz kaldıktan sonra mide bulantısı ve baş dönmesi, astım ve kronik bronşit gibi pek çok sağlık problemine neden olur.

2.2. Adsorpsiyon

Her hangi bir ortam içerisinde bulunan çözünmüş atom, iyon yada moleküllerin bir yüzeye fiziksel, kimyasal veya iyonik kuvvetlerle tutunmasına “adsorpsiyon” denir. Bu tutunma her hangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir (Sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi). Sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerinde, katı yüzeyine tutunan maddeye adsorplanan, katıya ise adsorbent denir. Katı yüzeyinde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise “desorpsiyon” denmektedir.

Atıksu arıtımı için adsorpsiyonu, katı maddeler üzerinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerine, atıksu içerisinde bulunan belirli kirlilik unsurlarının bağlanması şeklinde tanımlamak mümkündür. Bu bağlanma sıcaklık, pH, katı maddenin partikül boyutu, temas süresi, kirlenici türü ve konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenen sıvı-katı arasındaki çekim gücüne bağlıdır. Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak farklı şekillerde oluşabilir.

- 1- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- 2- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu sözkonusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur.
- 3- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorban noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.
- 4- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı -25 kJ mol^{-1} altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda -40 kJ mol^{-1} 'den yüksektir (Atkins 1998).
- 5- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- 6- Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyonun meydana gelebilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- 7- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith 1981, Beyhan 2003).

İyonik adsorpsiyon ise elektrostatik çekim sonucu oluşur, adsorbent yüzeyine bağlanacak iyonlar arasında eşit yükler söz konusu ise küçük olan iyon tercih edilir (Ross and Olivier 1964).

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon sistemleri atıksu arıtımında kullanılan ve son yıllarda üzerinde pek çok çalışma yapılan proseslerden biridir ve genellikle endüstriyel atıksuların arıtımında son aşama olarak kullanılır.

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında;

1. İstenmeyen tad ve kokuların uzaklaştırılması,
2. İnsektisid, bakterisid gibi pestisidlerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak,
3. Düşük konsantrasyonlarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
4. Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
5. Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
6. Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
7. TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
8. Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1998).

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon işleminin avantajı endüstriyel faaliyetler sonucu üretilen atıkların veya doğada bol bulunan ham materyallerin adsorbent/biyosorbent olarak kullanılmasıdır. Endüstriyel atıksularlardan toksik metallerin gideriminde kullanılan çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, solvent ekstraksiyonu gibi klasik metotlarla karşılaştırıldığında, adsorpsiyon işlemi düşük işletme maliyeti, bertaraf edilen kimyasal ve/veya biyolojik çamur hacminin minimizasyonu ve çok seyreltik atıkların detoksifikasyonunda yüksek verim avantajına sahiptir (Das *et al.* 2008).

Bu proseslerde arıtım malzemesi olarak genellikle atık maddeler kullanılmakta, böylece hem bir atık madde değerlendirilmekte hem de bu atık madde ile başka atık maddelerin giderim olanakları araştırılmaktadır. İleri arıtım teknolojilerinin yüksek kurulum ve

işletme maliyetleri adsorpsiyon/biyosorpsiyon sistemlerinin önemini daha da artırmaktadır.

Adsorpsiyon İzotermi

Birçok etkene bağlı olan adsorpsiyon proseslerindeki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntı olarak tanımlanır.

DeneySEL yöntemlerle elde edilen verilerin uygulandığı farklı izoterm modelleri vardır. Bunlardan en çok kullanılanları Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modelleridir. Ayrıca Polonyi denklemi, Temkin denklemi, Harkins-Jura denklemi gibi modeller de kısmen kullanılmaktadır. Adsorplanan ve adsorplayan maddelerin özelliklerine göre adsorpsiyon reaksiyonları bu modellerden bir veya birkaçına uyum gösterebilmektedir.

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutunmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye

adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Beyhan 2003).

Langmuir izotermi aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$\frac{X}{M} = q = \frac{Q^{\circ}bC_e}{1+bC_e} \quad (2.1)$$

Bu formül lineer hale getirilince,

$$\frac{C_e}{X/M} = \frac{1}{Q^{\circ}}C_e + \frac{1}{Q^{\circ}b} \quad (2.2)$$

şeklini alır (Al-Haj Ali and El-Bishtawi 1997; McKay *et al.* 1999; Bayat 2002; Dönmez and Aksu 2002; Chiron *et al.* 2003; Hasar 2003).

Bu eşitlikte;

b =adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mg)

C_e =dengede çözeltilde adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

Q° =yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$X/M=q$ =dengede birim adsorplayıcı madde ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Eşitlikten Q° ve b değerleri hesaplanır.

Freundlich İzotermi

Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmaktadır Bu model aşağıdaki formülle gösterilmektedir.

$$\frac{X}{M} = q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Formülün lineer hali,

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

şeklindedir (Mohan and Chander 2001; Pagnanelli *et al.* 2001; Dastgheib and Rockstraw 2002; Demirbaş *et al.* 2002; Bansode *et al.* 2003).

q =dengede birim adsorplayıcı madde ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Freundlich modelinde K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve şiddetini gösteren sabitlerdir. K_F ve n sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlıdır.

Temkin izotermi

Sorpsiyon ısısındaki düşüşün lineer olduğu kabulü üzerine kurulmuştur (Kiran and Kaushik 2008). Pekçok adsorpsiyon sisteminin davranışını heterojen yüzeyler üzerinde tanımlar (Han *et al.* 2006). Kimyasal adsorpsiyon için türetilen ve Slying-Frumkin denklemine çok benzeyen Temkin izotermi,

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (2.5)$$

şeklinde verilmektedir. Formülün lineer hali ise;

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \left(B = \frac{RT}{b} \right) \quad (2.6)$$

şeklinde verilmektedir. $\ln C_e$ 'ye karşılık q_e grafiğe geçirilerek A ve B belirlenir.

A= Temkin izoterm sabiti (L/g)

B=Sorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti (kJ/mol)

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonları

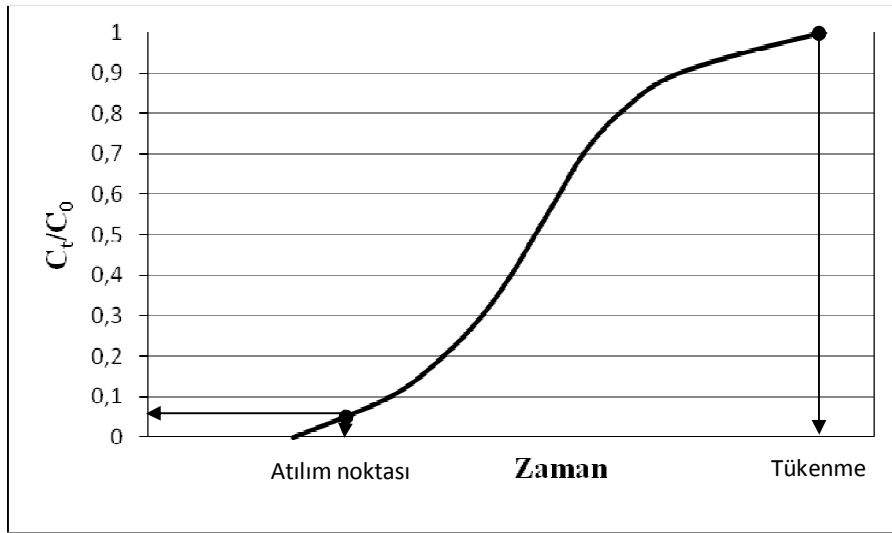
Maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon etkinliğini belirlemek için yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon dengesi ve kinetiği üzerinde önemli bilgiler sağlamakla birlikte, kesikli deneyler ve adsorpsiyon izotermeleri; sistem boyut gereksinimini, temas süresini ve adsorbent kullanım hızlarını belirleyebilmek için genellikle dinamik kolon çalışmaları ile tamamlanır. (Hamdaoui 2009). Sabit yatak kolon sistemi, adsorpsiyona uğramış metal ve çözültide kalan kısmı arasındaki konsantrasyon değişiminin kullanımını daha etkin kıldığı gibi (Qaiser *et al.* 2009) kesikli adsorpsiyondan daha etkin bir prosestir ve adsorbent daha etkili kullanımına olanak tanır (Simeonova *et al.* 2008). Kolonun bütün performansı servis zamanı tarafından belirlenir (Qaiser *et al.* 2009).

Adsorpsiyon prosesinin pratik uygulamalarında, sürekli akış deneyleri esastır ve bu deneyler sabit yatak kolonlarında yürütülmektedir. Adsorpsiyon kolonları, işletilmesinin kolay olması ve laboratuvar çalışmalarından sonra ölçeklendirilebildiği için endüstriyel açıdan tercih edilir. Sabit yatak sorpsiyonu, çok düşük çıkış konsantrasyonları ile oldukça yüksek sorpsiyon kapasiteleri elde edilmesini sağlar (Mukhopadhyay *et al.* 2008).

Adsorpsiyon kolonlarının tasarımındaki temel amaç, yatağın atıksuyu ne kadar arıtabildiğini veya rejenerasyondan önce yatağın ne kadar sürede tükeneceğini tahmin etmektir. (Maiti *et al.* 2008). Adsorpsiyon kolonlarının tasarımındaki başarı sabit yatak

performansına, sabit yatak performansı da adsorpsiyon dengesi ve hızının mümkün olduğunca doğru belirlenmesine bağlıdır.

Adsorpsiyon yatağının performansını belirleyebilmek için konsantrasyon-zaman profilinin veya atılım eğrilerinin doğru bir şekilde belirlenmesi gerekir (Yan and Viraraghavan 2001). Bu eğrinin şekli adsorbent ve kolondaki özgül taşıma prosesinden etkilenir. Atılım yatak yüksekliğini, yatağın işletme ömrünü ve rejenerasyon zamanını belirler (Singh *et al.* 2009). Atılım noktası, şekil 2.1'deki atılım eğrisinde görüldüğü gibi kolondan çıkan kirletici konsantrasyonunun, giriş konsantrasyonunun yaklaşık %3-5'i olduğu an olarak tanımlanır. Atılım noktasında, belirli bir konsantrasyonda maddeler sorplanıncaya kadar geçen zaman belirlendiği gibi konsantrasyon-zaman profilinin şekli veya atılım eğrisi de belirlenir. Atılım eğrileri, direkt olarak adsorpsiyon olayının ekonomisini ve uygulanabilirliğini etkilediği için adsorpsiyon kolonunun tasarımı, dinamik tepkisi ve işletimi açısından çok önemli karakteristiklerdir. Bu parametrelerin deneysel olarak belirlenmesi kolonun işletme şartlarına bağlıdır (Loderio *et al.* 2006).



Şekil 2.1. Atılım eğrisi

Sabit yataklı kolonda çözeltilen uzaklaştırılan metal iyonunun yükleme davranışı, verilen bir yatak yüksekliği için kolondan ayrılan çözelti hacmi veya zamanın bir

fonksiyonu olarak, genellikle boyutsuz C_t/C_0 terimi ile açıklanır. Bu şekilde atılım eğrileri elde edilir.

Şekil 2.1’de tipik bir atılım eğrisi görülmektedir. C_t/C_0 ; herhangi bir andaki konsantrasyonun, giriş konsantrasyonuna oranını ve zaman çözeltinin kolondan akış zamanını ifade etmektedir. Atılım noktası konsantrasyonu (arıtım ihtiyacına göre), işlemin durdurulduğu yerde seçilmiş sınırlayıcı bir değerdir. Adsorpsiyon kolonları boyutlandırıldığında temel amaç, kolondan çıkan çözelti konsantrasyonu, atılım noktası konsantrasyonunu aştığında servis zamanını tahmin etme becerisidir.

Kolondan ayrılan çözelti hacmi (V_{eff}), hacimsel akış hızı (Q) ile toplam akış zamanı (t_{top}) çarpılarak elde edilir.

$$V_{eff} = Q * t_{top} \quad (2.7)$$

Maksimum kolon kapasitesi, q_{toplam} (mg), verilen besleme konsantrasyonu ve akış hızı için, çıkış zamanına (t , dakika) karşı çizilen adsorplanmış metal konsantrasyonu C_{ad} ($C_{ad}=C_0-C$, mg/l) grafiği eğrisi altındaki alana eşittir ve eşitlik 1’den hesaplanır.

$$q_{top} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{top}} C_{ad} dt \quad (2.8)$$

Q , A ve t_{top} sırasıyla hacimsel akış hızını (ml/dak), atılım eğrisi altındaki alanı ve toplam akış zamanını (dak) ifade etmektedir.

Dengede uzaklaştırılan adsorbent miktarı ($q_{eq(exp)}$), kolonda adsorbentin birim kuru ağırlığı başına adsorplanan metal ağırlığı (mg/g), aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$q_{eq(exp)} = \frac{q_{top}}{m} \quad (2.9)$$

m, kolondaki adsorbentin toplam kuru ağırlığıdır (g)

Kolona gönderilen toplam metal miktarı (W_{top}) eşitlik 2.10'dan hesaplanır.

$$W_{top} = \frac{C_0 Q t_{top}}{1000} \quad (2.10)$$

Metal iyonunun toplam uzaklaştırma yüzdesi (Y), kolonun maksimum kapasitesinin (q_{top}), kolona gönderilen toplam metal miktarına (W_{top}) oranıdır.

$$Y = \left(\frac{q_{top}}{W_{top}} \right) * 100 \quad (2.11)$$

Su arıtımında sabit yataklar genellikle, verilen bir kirliliği, müsaade edilen maksimum konsantrasyonun altındaki bir değere düşürmek amacıyla işletilir. Sabit yatağın toplam fiyatı kolon boyutu ve yatak hacmi ile belirlenir. Belirli bir adsorbent yatağı ağırlığı için adsorpsiyon performansı, atılım noktasına ulaşmadan önce kullanılan yatak hacmi sayısı ile doğrudan ilgilidir. Yatak hacmi sayısı (BV) aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$BV = \frac{\text{Atılım noktasında arıtılmış çözelti hacmi, L}}{\text{Adsorbent yatağının hacmi, L}} \quad (2.12)$$

Adsorbent mekanizmasının modellenmesi için kullanılan iki ana model parametresi kontakt zamanı veya boş yatak bekleme zamanı (EBCT) ve adsorbentin kullanım hızıdır. Sabit sıvı akış hızları, kirlilik konsantrasyonu ve adsorbent karakteristikleri için, bu iki parametre adsorpsiyon sisteminin kapital ve işletme maliyetlerini belirler (Perrich 1981; McKay and Bino 1990; Ko *et al.* 2000; Ko *et al.* 2002).

EBCT, boş kolonu sıvı ile doldurmak için gerekli zamandır.

EBCT=Adsorbent yatağının hacmi (ml)/Sıvının akış hızı(ml/dak) şeklinde ifade edilir.

Adsorbent kullanım hızı, atılımda arıtılan sıvının her bir hacmi (birim hacim başına) için kullanılan adsorbent kütlesidir.

Adsorbent kullanım hızı (g/L)=Kolondaki adsorbentin kütlesi(g)/Atılımda arıtılan çözelti hacmi (L) eşitliği ile hesaplanır.

2.3. Matematiksel Modelleme

Matematiksel modelleme değişken şartların duyarlılığını analiz etmek ve sistem performansını tahmin etmek için etkin bir yöntem sağlar. Matematiksel modeller, rutin deneyleri ve fazla zaman gereksinimini azalttıklarından, sabit yatak kolon dinamiklerinin anlaşılmasında olduğu kadar tasarım ve optimizasyon çalışmaları için de faydalıdır (Chu and Hashim 2007).

Sabit yatak adsorpsiyonunu tanımlamak için çeşitli matematiksel modeller kullanılmaktadır. Bunlar arasında Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart, Clark, Wolborska ve BDST modelleri sayılabilir.

ADAMS-BOHART MODELİ

Adams-Bohart adsorpsiyon modeli kolon performans teorisinde en genel ve yaygın bir şekilde kullanılan metotlardan biridir (Li *et al.* 2007). Adams ve Bohart kömür üzerine klorun adsorpsiyonu için açık bir sistemde zaman ve C/Co arasındaki ilişkiyi tanımlamak için temel bir eşitlik oluşturmuşlardır (Adams and Bohart 1920). Orijinal çalışma gaz-kömür sistemi ile yapılmasına rağmen, modelin kapsamlı yaklaşımı diğer sistemlerin nicel tanımlanmasında başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir (Salamatina 2008; Quintelas *et al.* 2008). Adams-Bohart modeli yüzey reaksiyon teorisi ve dengenin hemen gerçekleşmediği varsayımı üzerine kuruludur ve genellikle atılım eğrilerinin başlangıç kısımlarının tahmini için kullanılmaktadır (Baral *et al.* 2009). Adams-Bohart modeli atılım eğrilerini tahmin edebilmek için deneysel verilere uygulanır. Modelden maksimum sorpsiyon kapasitesi (N_0) ve kinetik sabiti (K_{AB}) belirlenir.

Adams-Bohart modeli aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \ln\left[\exp\left(k_{AB}N_0\frac{Z}{U}\right) - 1\right] - k_{AB}C_0t \quad (2.13)$$

Formülün lineerize edilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir (Batzias and Sidiras 2007; Batzias *et al.* 2009; Hamdaoui 2009).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{AB}N_0Z}{U_0} - K_{AB}C_0t \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte simgeler aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- C_0 = Giriş konsantrasyonu (mg L^{-1})
- C_t = Çıkış konsantrasyonu (mg L^{-1})
- K_{AB} = Adams-Bohart sabiti ($\text{L mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$)
- N_0 = Maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg L^{-1})
- Z = Yatak yüksekliği (cm)
- U_0 = Lineer akış hızı (cm dak^{-1})
- t = Zaman (dak)

Adams-Bohart modeli sabiti (K_{AB}) ve maksimum sorpsiyon kapasitesi (N_0), t 'ye karşı $\ln[(C_0/C_t)-1]$ 'in grafiğe geçirilmesi ile hesaplanır.

YOON-NELSON MODELİ

Yoon ve Nelson tarafından yapılan araştırmalar neticesinde aktif kömürle gaz ve buhar adsorbatlarının atılım eğrileri ve adsorpsiyonu için basit bir model geliştirilmiştir. Bu model, adsorpsiyon sisteminde azalan hızın adsorbentteki muhtemel kirletici atılımı ve kirletici adsorpsiyonu ile orantılı olduğu kabulüne dayanmaktadır (Malkoç 2005).

Yoon-Nelson modeli hem diğer modellerden daha az komplike hem de adsorbatın özelliği, adsorbentin tipi ve adsorpsiyon yatağının fiziksel özellikleri ile ilgili verilere gerek duymamaktadır.

Yoon-Nelson modeli aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır;

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [k(\tau - t)]} \quad (2.15)$$

Yoon-Nelson eşitliğinin tek bileşenli sistem için lineerize edilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir (Tsai *et al.* 1999; Aksu and Gönen 2004).

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right) = k_{YN} t * \tau k_{YN} \quad (2.16)$$

k_{YN} = Yoon-Nelson hız sabiti (dak⁻¹)

τ = %50 adsorbat atılımı için gerekli zaman (dak)

t = Adsorbatın kolondan atılım zamanı (dak)

Tek bileşenli sistemlerde, teorik atılım eğrisinin hesaplanması için ilgili adsorbatın τ ve k_{YN} parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu değerler mevcut deneysel verilerle belirlenmektedir. t 'ye karşı $\ln[C_t/(C_0 - C_t)]$ grafiğe geçirilerek kesim noktasından τk_{YN} ve eğimden k_{YN} bulunmaktadır.

Deneysel ve tahmin edilen C_t/C_0 değerleri arasındaki ortalama % hata (sapma) aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(C_t / C_0)_{den} - (C_t / C_0)_{mod}}{(C_t / C_0)_{den}} \right]}{N} * 100 \quad (2.17)$$

N =Kolondan alınan numune sayısını ifade etmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorbentlerin özellikleri

Gül yağı fabrikası atığı

Dünyanın en önemli gül yağı üreticisi Türkiye'dir. Türkiye'de %62.4 ile en fazla üretim yapan şehirler Isparta, Afyon, Burdur ve Denizli'dir. Isparta'da yıllık gül çiçeği üretimi 12000 ton civarındadır.

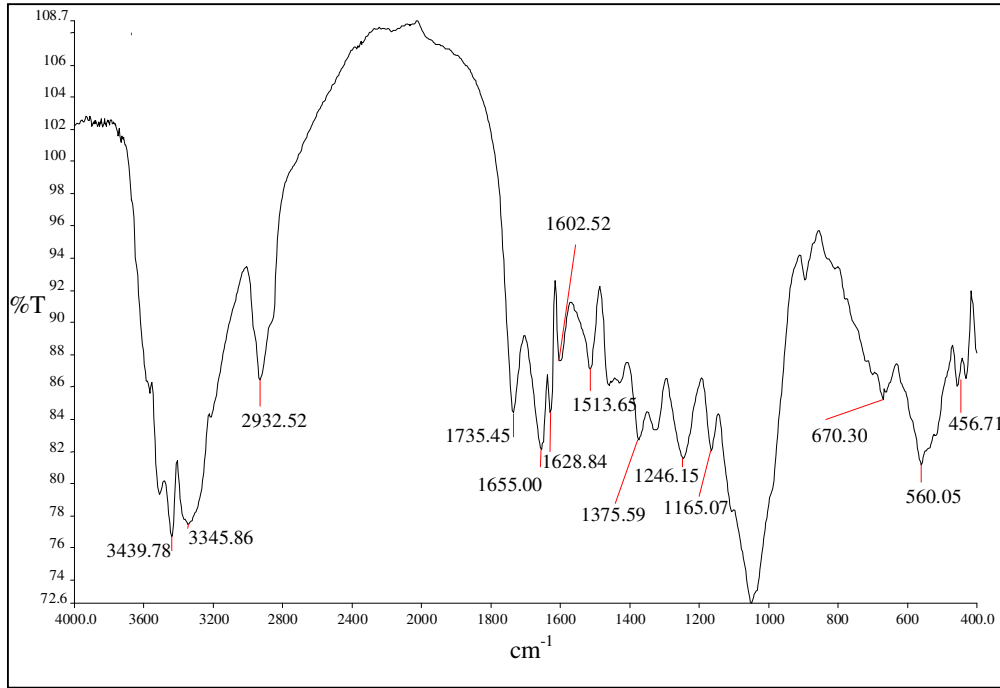
Gül çiçeğinin işlenmesi esnasında, gül çiçeğinin 3 katı kadar su kullanılmaktadır. Bu nedenle gül yağı işleme proseslerinde fazla miktarda atıksu ve su içeriği yüksek olan posa oluşmaktadır. Posa ve atıksu yılda toplam 45 gün boyunca oluşmaktadır (Özcan 1998). 1 kg gül yağı elde etmek için yaklaşık 3.5-4 ton gül çiçeği, 1 kg gül koncreti elde etmek için de yaklaşık 300-400 kg gül çiçeği kullanılır (Kürkçüoğlu 1988).

Tesislerde oluşan gül posalarının depolandığı çukurlarda anaerobik ayrışma sonucunda koku meydana gelmektedir. Gül posasındaki su içeriğinin fazla olması anaerobik şartların oluşmasına neden olur. Depolama çukurlarında gül posasının üretim yapılan dönem boyunca, su içeriğinin azalması için bekletilmesi esnasında çevreyi rahatsız edici kokular oluşmaktadır (Tosun vd 2002).

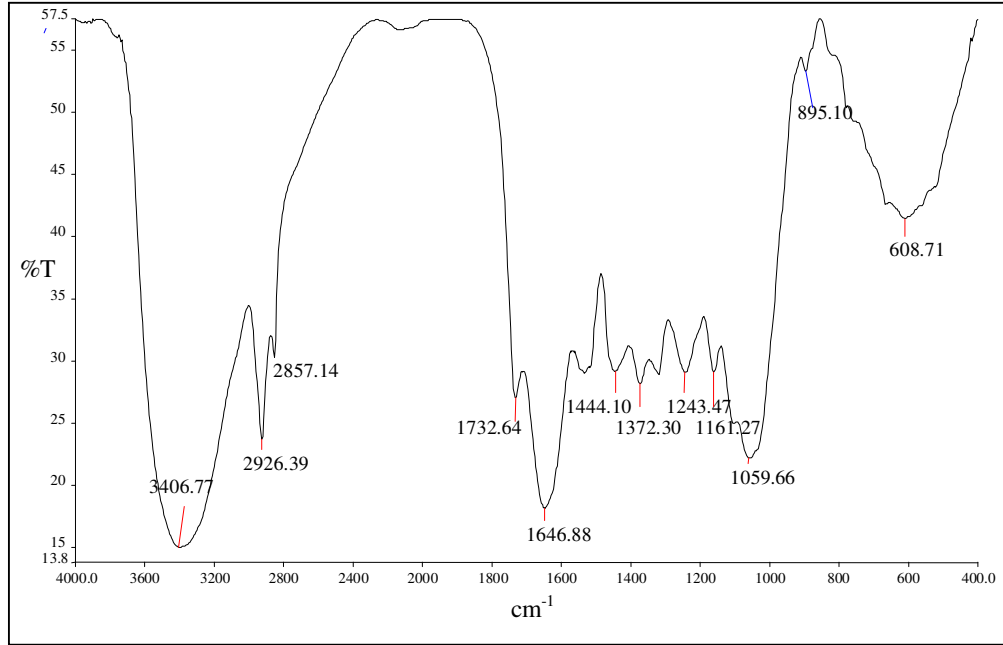
Gül sanayinden oluşan posanın boyutları hemen hemen homojendir. Posa suya doygun yapıda olup su içeriği %90 civarındadır. Katı maddenin organik madde muhtevası da yaklaşık %91'dir. Gül posasının anaerobik olarak ayrıştırılması ile 0.28-0.26 L CH₄/g UKM oluşur. Oluşan gazın metan içeriği %72 olup atığın stabilizasyon süresi 15 gündür. Posanın su içeriği son olarak bir pres vasıtasıyla alınır. Gül posası suyu azaltıldıktan

sonra aerobik kompostlaştırma yoluyla da değerlendirilebilir. Bu şekilde elde edilen ürün gül bahçelerinde ve yeşil alanlarda kullanılabilir (Tosun vd 2002).

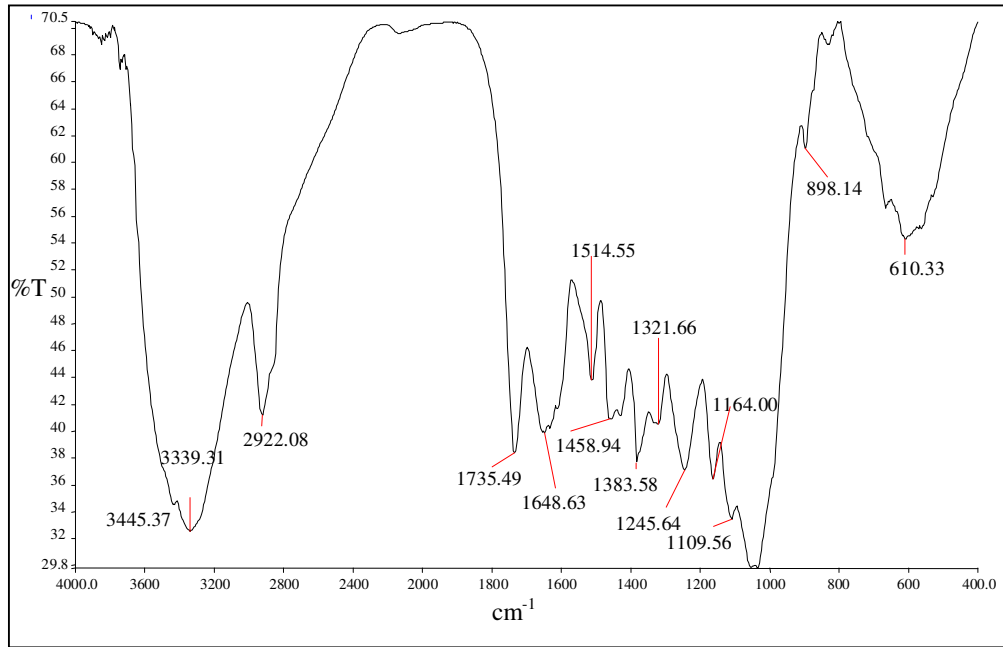
Bu çalışmada kullanılan gül yağı fabrikası atığı Isparta Gülsan Gül Yağı Fabrikasından temin edilmiştir. Gül atığının adsorpsiyona katılan aktif gruplarını belirlemek için Perkin–Elmer Spectrum One model FTIR spektrometresi kullanılmıştır. FTIR spektrumlarını elde edebilmek için %0.5 adsorbent, %99.5 potasyum bromür (KBr) içeren numuneler kullanılarak hazırlanan paletler FTIR spektrometresinde okunmuştur. Adsorpsiyondan önce çekilen FTIR spektrumu şekil 3.1’de, bakır gideriminden sonra çekilen FTIR spektrumu şekil 3.2’de, nikel gideriminden sonra çekilen FTIR spektrumu şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyondan önce gül yağı fabrikası atığının FTIR spektrumu



Şekil 3.2. Bakır gideriminden sonra gül yağı fabrikası atığının FTIR spektrumu



Şekil 3.3. Nikel gideriminden sonra gül yağı fabrikası atığının FTIR spektrumu

Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra çekilen FTIR spektrumlarında görülen pik değişimleri ve fonksiyonel gruplar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Gül yağı fabrikası atığının FTIR spektrum karakteristikleri

IR piki	Adsorpsiyondan önce	Gül yağı fabrikası atığı				Fonksiyonel grup
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fark		
		gideriminden sonra	gideriminden sonra	Cu ²⁺	Ni ²⁺	
1	3439	3406	3445	-33	+6	Bağlı –OH grubu ve O-H gerilimi
2	3345	----	3339	----	-6	Bağlı –OH grubu ve O-H gerilimi
3	2932	2926	2922	-6	-10	Alifatik C-H grubu ve C-H gerilimi
4	1735	1732	1735	-3	0	C=O gerilimi
5	1655	1646	1648	-9	-7	C=O gerilimi
6	1375	1372	1383	-3	+8	
7	1246	1243	1245	-3	-1	-SO ₃ gerilimi
8	1165	1161	1164	-4	-1	C-O gerilimi

Çizelge 3.1 incelendiğinde; gül yağı fabrikası atığı ile bakır gideriminde aktif olarak; bağlı –OH grubu ve Alifatik C-H grupları ile C=O, -SO₃ ve C-O bağlarının etkili olduğu görülmektedir. Nikel gideriminde ise bağlı –OH grubu ve Alifatik C-H grupları ile C=O bağlarının etkili olduğu görülmektedir.

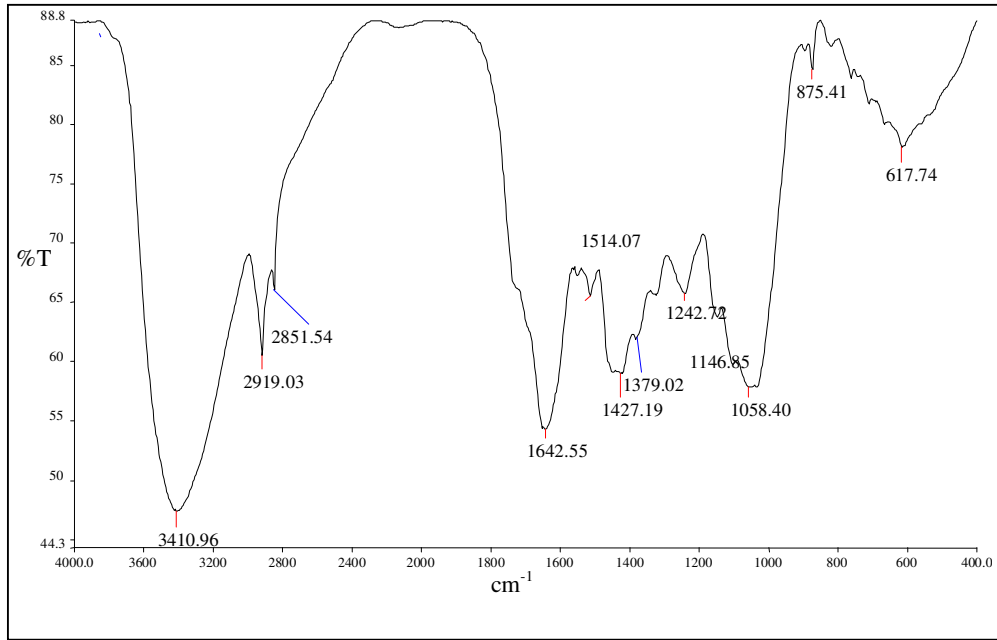
Lifli atık çay

Ülkemizde gerek tarımsal ürünleri işleyen, gerekse tarımsal aktivitede bulunan çeşitli işletmelerden her yıl önemli oranda ve değişik özelliklere sahip atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar çoğu zaman işletmelerin çalışma sahalarında büyük alanlar işgal ederek iş düzeninin aksamasına yol açabilmektedir. Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki devlete ait çay yaprağı işleyen fabrikalarda yılda yaklaşık 20 bin ton civarında çay atığı oluşmaktadır (Kaçar 1987). Bölgedeki kişi ve özel kuruluşlara ait fabrikalar da göz önüne alındığında bu rakam 30 bin tona yaklaşmaktadır. Bugün için bu atıklar bazı

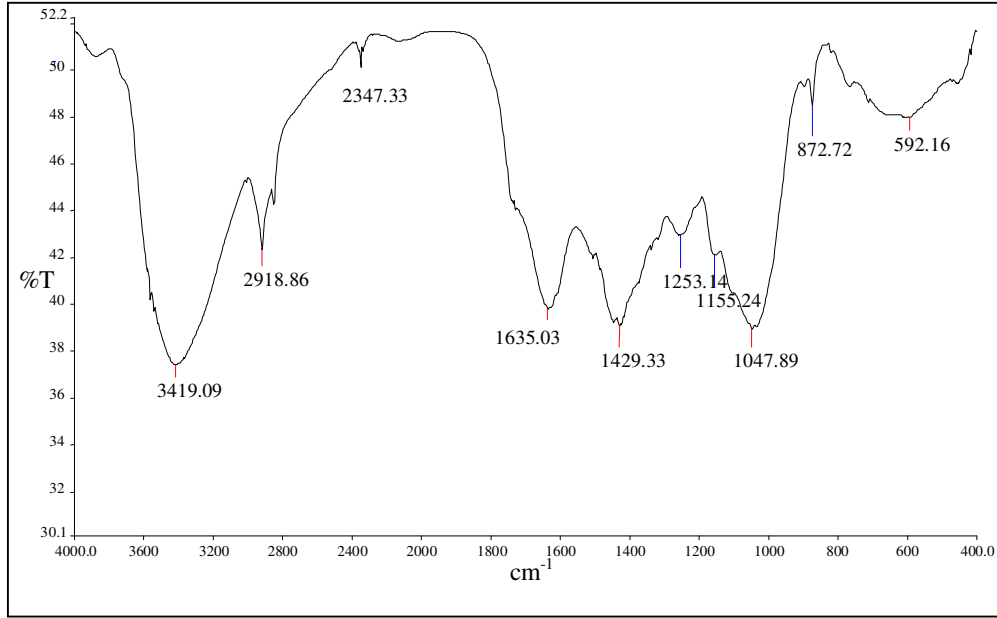
fabrikalarda kısmen yakıt olarak kullanılmakta, önemli bir kısmı ise boş alanlarda depolanmaktadır.

Standartlara göre üretilmesi gereken çay, çay bitkisinin en üst kısmında bulunan en fazla üç adet yapraktan oluşan sürgünlerin toplanarak fabrikada işlenmesi ile elde edilir. Ancak denetimsizlik nedeniyle en üstteki üç yapraktan oluşan sürgün yerine 5-7 yaprağa kadar uzun ve kartlaşmış sürgünlerin alınması sonucu bu sürgünlerdeki sertleşmiş odunumsu yapıların fabrikada işlenememesi sonucu elek altı ve baca altı ünitelerinde iki ayrı tipte çay atığı oluşmaktadır. Bu araştırmada lifli yapıda olan baca altı çay atığı kullanılmıştır. Çalışmalarımızda kullanılan atık çay, Rize Cumhuriyet Çay Fabrikası'ndan temin edilmiştir.

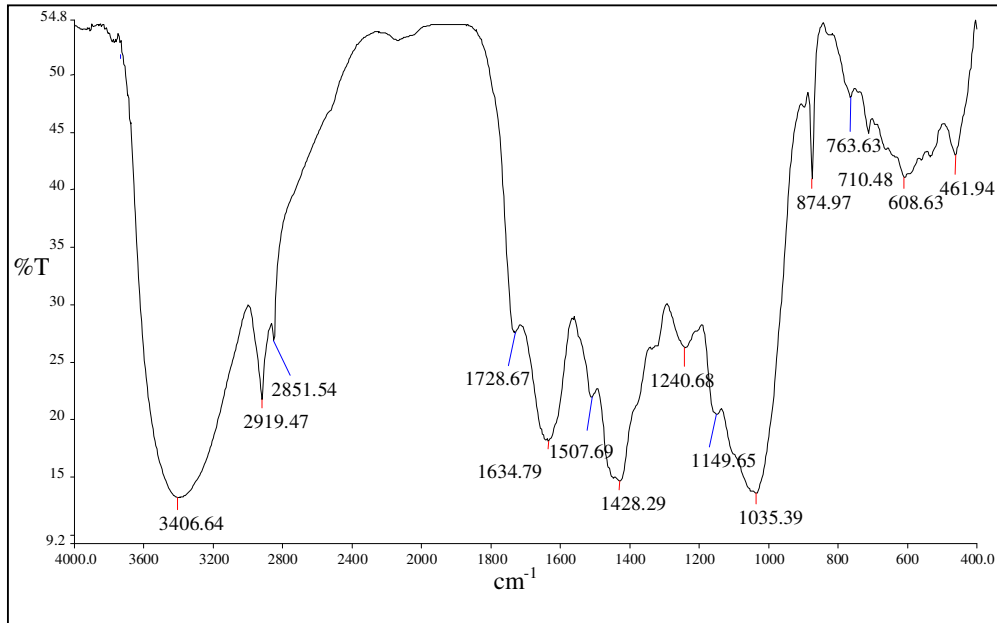
Adsorpsiyondan önce çekilen FTIR spektrumu şekil 3.4'de, bakır gideriminden sonra çekilen FTIR spektrumu şekil 3.5'de, nikel gideriminden sonra çekilen FTIR spektrumu şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.4. Adsorpsiyondan önce lifli atık çayın FTIR spektrumu



Şekil 3.5. Bakır gideriminden sonra lifli atık çayın FTIR spektrumu



Şekil 3.6. Nikel gideriminden sonra lifli atık çayın FTIR spektrumu

Lifli atık çayın adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra çekilen FTIR spektrumlarında görülen pik değişimleri ve fonksiyonel gruplar çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Lifli atık çayın FTIR spektrum karakteristikleri

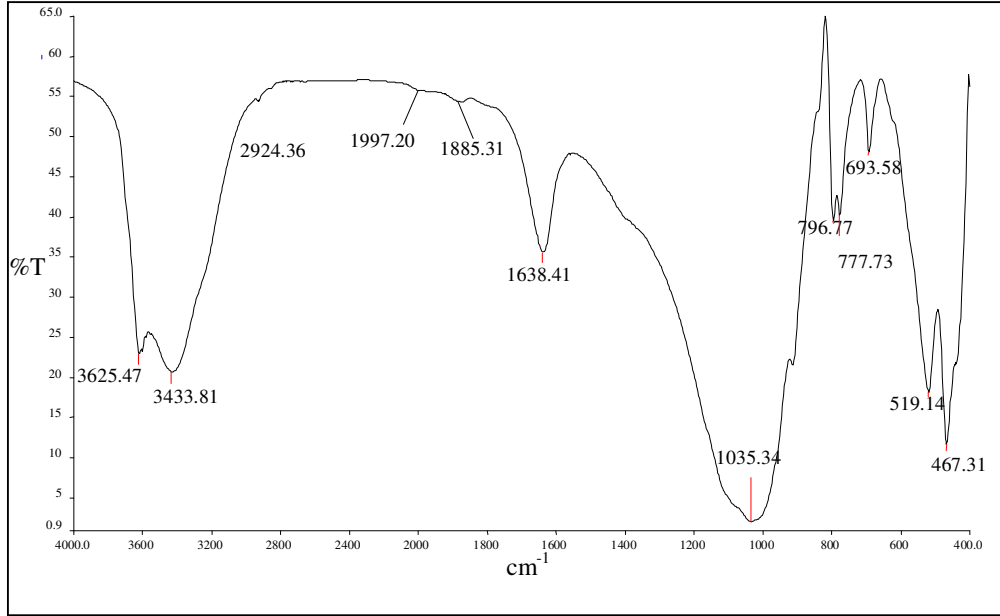
IR piki	Adsorpsiyondan önce	Lifli atık çay		Fark		Fonksiyonel grup
		Cu ²⁺ gideriminden sonra	Ni ²⁺ gideriminden sonra	Cu ²⁺	Ni ²⁺	
1	3410	3419	3406	+9	-4	Bağlı -OH grubu ve O-H gerilimi
2	2919	2918	2919	-1	0	Alifatik C-H grubu ve C-H gerilimi
3	1642	1635	1634	-7	-8	C=O gerilimi
4	1514	---	1507	---	-7	Sekonder amin grupları
5	1427	1429	1428	+2	+1	Karboksil grupları
6	1242	1253	1240	+11	-2	-SO ₃ gerilimi
7	1146	1155	1149	+9	+3	C-O gerilimi
8	1058	1047	1035	-11	-23	C-O gerilimi
9	875	872	874	-3	-1	Aromatik -CH gerilimi
10	617	---	608	---	-9	Aromatik -CH gerilimi

Çizelge 3.2 incelendiğinde; lifli atık çay ile bakır gideriminde aktif olarak; Aromatik C-H grupları ile C=O ve C-O bağlarının etkili olduğu görülmektedir. Nikel gideriminde ise bağlı -OH grubu, sekonder amin grubu ve Aromatik C-H grubu ile C=O ve -SO₃ bağlarının etkili olduğu görülmektedir.

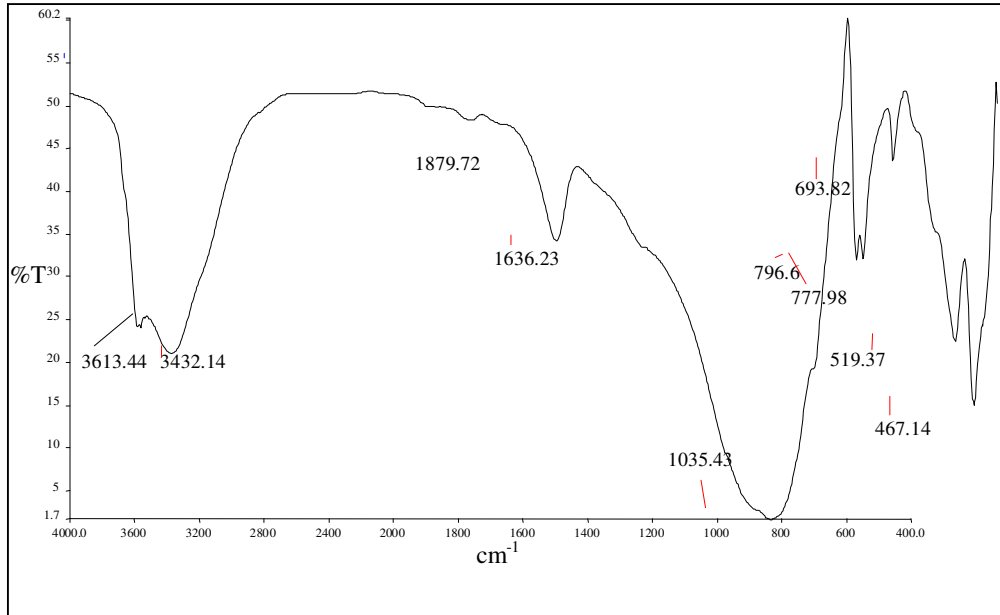
Serpantinli killi kum

Serpantin, rengi ve billur yapısı farklı birçok türü olan, minerallerin başkalaşmasıyla oluşan bir kaya türüdür. Yaklaşık 20 çeşidi vardır. Doğada bol miktarda bulunur. Bazı türleri kanserojen asbest minerali içerir ve insan sağlığı açısından son derece zararlıdır. Bu araştırmada kullanılan serpantinli killi kum, Trabzon-Hayrat ilçesi çevresindeki köylerde stabilize yol yapımında yüzey malzemesi olarak kullanılan bir malzeme olup, Cumhuriyet Mahallesi mevkiindeki mineral kaya ocağından temin edilmiştir.

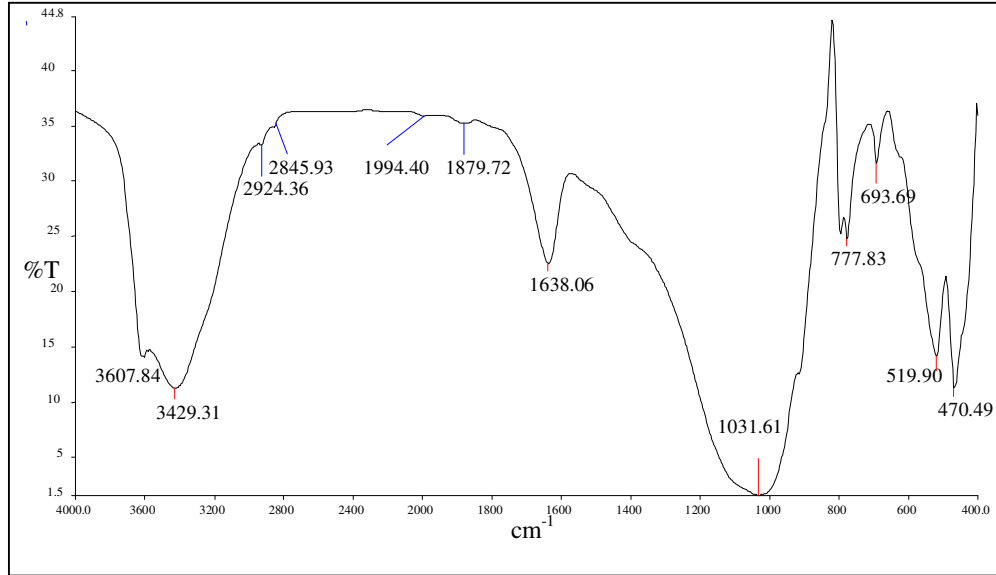
Adsorpsiyondan önce çekilen FTIR spektrumu şekil 3.7’de, bakır gideriminden sonra çekilen FTIR spektrumu şekil 3.8’de, nikel gideriminden sonra çekilen FTIR spektrumu şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.7. Adsorpsiyondan önce serpantinli killi kumun FTIR spektrumu



Şekil 3.8. Bakır gideriminden sonra serpantinli killi kumun FTIR spektrumu



Şekil 3.9. Nikel gideriminden sonra serpantinli killi kumun FTIR spektrumu

Serpantinli killi kumun adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra çekilen FTIR spektrumlarında görülen pik değişimleri ve fonksiyonel gruplar çizelge 3.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Serpantinli killi kumun FTIR spektrum karakteristikleri

IR piki	Adsorpsiyondan önce	Serpantinli killi kum		Fark		Fonksiyonel grup
		Cu ²⁺ gideriminden sonra	Ni ²⁺ gideriminden sonra	Cu ²⁺	Ni ²⁺	
1	3625	3613	3607	-12	-18	Bağlı -OH grubu ve O-H gerilimi
2	3433	3432	3429	-1	-4	Bağlı -OH grubu ve O-H gerilimi
3	2924	---	2924	---	0	Alifatik C-H grubu ve C-H gerilimi
4	1885	1879	1879	-6	-6	C=O gerilimi
5	1638	1636	1638	-2	0	C=O gerilimi
6	1035	1035	1031	0	-4	
7	777	777	777	0	0	Aromatik -CH gerilimi

Çizelge 3.3 incelendiğinde; serpantinli killi kum ile bakır ve nikel gideriminde aktif olarak; Bağlı –OH grubu ve C=O bağlarının etkili olduğu ancak adsorpsiyon yani enerji bantlarında bazı farklılıklar olduğu görülmektedir.

3.1.2. Kimyasal maddeler ve stok çözeltilerin hazırlanması

Araştırmamızda kullanılan Cu^{2+} stok çözeltisi, 3.930 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun 1 litre deiyonize suda çözülmesiyle, Ni^{2+} stok çözeltisi ise 4.047 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun 1 litre deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Hem kesikli hem de sürekli çalışmalarda stok çözeltiler çalışma şartlarına göre uygun seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için Merck-Sigma marka H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Adsorbentlerin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan gül ve çay fabrikası atığı saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra geniş bir yüzeyde oda sıcaklığında birkaç gün kurutulmuştur. Daha sonra öğütülerek farklı gözenek çaplarına sahip eleklerden elenmek suretiyle kullanılmıştır. Serpantinli killi kum ise saf su ile birkaç kez yıkayıp oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.2.2. Deney sistemi

Kesikli çalışmalar

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, 250 ml'lik erlenlerde yürütülmüştür. Kullanılan magnetik karıştırıcı, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlı olup Termolyne NUOVA II marka ve modeldir.

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbent metal çözeltilisine temas ettiği an $t=0$ olarak kabul edilmiş ve bu süreden sonra 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 60 ve 120. dakikalarda örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, Schleicher&Schüll589³ marka filtre kağıtından süzülerek, süzüntü, adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimini belirleyebilmek için kullanılmıştır. Kesikli çalışmalar, muhtemel hataların sonuçlar üzerindeki etkisini azaltabilmek için iki kez tekrarlanmıştır.

Kesikli adsorpsiyon denemelerinde lifli atık çay ve gül yağı fabrikası atığının partikül boyutu bakır iyonlarının gideriminde 0.5-1.0 mm, nikel iyonlarının gideriminde 0.25-0.5 mm olarak alınmıştır. Temin edildiği şekliyle kullanılan serpantinli killi kumun partikül boyutu ise 0.15-0.5 mm arasındadır.

Kesikli sistem çalışmalarında aşağıdaki parametrelerin adsorpsiyon sistemi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

- 1- Partikül boyutu (mm): $\leq 0,15$; 0.15-0.25; 0.25-0.50; 0.50-1, ≥ 1 (serpantinli killi kum için 0.15-0.5 mm)
- 2- pH: 2, 3, 4, 5, (Cu^{2+} için pH=4 değeri pH=4.5 olarak çalışılmıştır)
- 3- Metal konsantrasyonu (mg/L): 30, 50, 100, 150
- 4- Adsorbent konsantrasyonu (g/L): 2, 5, 10
- 5- Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): 20, 45, 60
- 6- Karıştırma hızı (rpm): 180, 300, 420

Sürekli sistem çalışmaları

Sürekli adsorpsiyon çalışmaları sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda lifli atık çay ve gül yağı fabrikası atığı kullanılarak yapılmıştır. Her iki adsorbent ile ayrı ayrı Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının arıtılabilirliği araştırılmış, yapılan denemelerde adsorpsiyon prosesine; besleme çözeltilisi akış hızı, kolondaki yatak yüksekliği, besleme çözeltilisinin başlangıç pH değeri, besleme çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonu ve adsorbentin partikül boyutu parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Kolon deneyleri, 15 cm yükseklikte ve 2 cm iç çapa sahip cam kolonda yürütülmüştür. Kolonun her iki ucu da adsorpsiyona uğramayan geçirgen malzeme ile kapatılmıştır. Çözelti kolona peristatik pompa yardımıyla alttan besleme suretiyle verilmiştir.

Analiz edilecek örnekler metal çözeltisi çıkışa ulaştığı an $t=0$ olarak kabul edilerek, bu süreden sonra belirli aralıklarla örnekler alınmıştır. Çıkıştan alınan örnekler, analiz edilerek çıkış konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışmalar yatak doygunluğa ulaşınca kadar sürdürülmüştür.

Kolon reaktörlerde yapılan sürekli çalışmalarda ise lifli atık çay ve gül yağı fabrikası atığının partikül boyutu ≥ 1 mm olarak alınmıştır. Sürekli sistem çalışmalarında aşağıdaki parametrelerin adsorpsiyon sistemi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

- 1- Besleme çözeltisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L): 50, 75, 100, 150
- 2- Akış hızı (ml/dk): 5, 10, 15
- 3- Yatak yüksekliği (cm): 5, 10, 15
- 4- pH: 2, 3, 4, 5, (Cu^{2+} için pH=4 değeri pH=4.5 olarak çalışılmıştır)
- 5- Partikül boyutu (mm): $\leq 0,15$; 0.15-0.25; 0.25-0.50; 0.50-1, ≥ 1

Sürekli sistem çalışmalarında şekil 3.10'daki deney sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Sürekli çalışmalarının yürütüldüğü kolon sistemi

3.2.3. Bakır (Cu^{2+}) ve nikel (Ni^{2+}) miktarlarının belirlenmesi

Deneyler sonucunda alınan numunelerdeki Cu^{2+} ve Ni^{2+} derişimi, müreksid indikatörü varlığında, EDTA ile oluşturduğu renkten faydalanarak kompleksometrik yöntemle belirlenmiştir (Gülensoy 1984).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

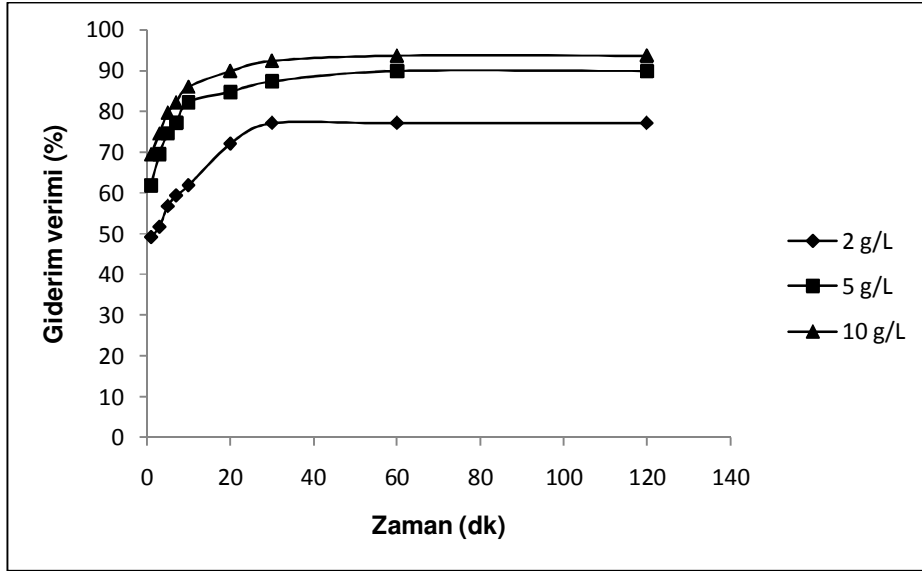
Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında gül suyu fabrikası atığı, çay fabrikasından elde edilen lifli atık çay ve serpantinli killi kum adsorbent olarak kullanılmıştır. Partikül boyutu, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, sıcaklık, çözelti pH'sı, karıştırma hızı ve adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon mekanizmasına etkisi araştırılmıştır. Birçok etkene bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıdır. Adsorpsiyon izotermilerinin matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için Freundlich izotermi, Langmuir izotermi, Brunauer-Emmett-Teller(BET) denklemi, Polonyi denklemi, Sylgın-Frumkin denklemi, Hill denklemi, Temkin denklemi gibi yaklaşımlar mevcuttur. Bu çalışmada adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır.

4.1.1. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu

Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi

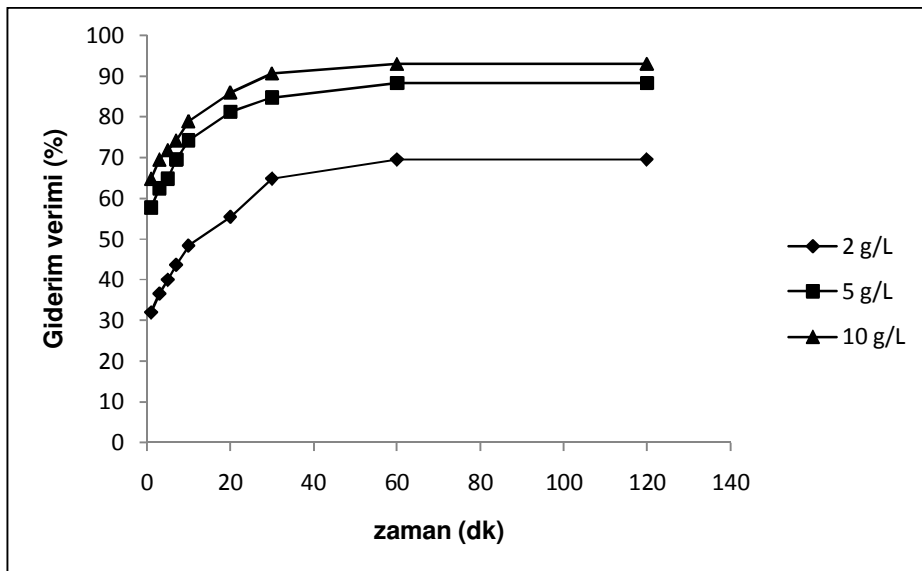
Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde adsorbent konsantrasyonunun etkisi araştırılırken, adsorbent konsantrasyonu 2 g/L, 5 g/L ve 10 g/L olarak çalışılmıştır.

Şekil 4.1'de farklı adsorbent konsantrasyonlarında Cu^{2+} iyonlarının zamana bağlı giderim yüzdeleri görülmektedir. 50 mg/L Cu^{2+} , 2 g/L adsorbent ile %77 oranında giderilirken, 5 g/L adsorbentle %90, 10 g/L adsorbentle %94 verimle giderilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı adsorbent konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $\text{KH}=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{PB}=0.5\text{-}1$ mm)

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi 5 g/L adsorbentle 50 mg/L Ni^{2+} %88 giderilirken, 2 g/L adsorbentle giderme verimi %69, 10 g/L adsorbentle yaklaşık %93 olmaktadır.



Şekil 4.2. Farklı adsorbent konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $\text{KH}=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $\text{PB}=0.25\text{-}0.5$ mm)

Şekil 4.1 ve şekil 4.2'den görüldüğü gibi, adsorbent konsantrasyonundaki artış genellikle adsorplanan metal iyonu konsantrasyonunu artırmaktadır. (Ajmal *et al.* 1998; Esposito *et al.* 2001). Bunun nedeni, adsorbent miktarının artmasıyla metal iyonlarının bağlanacağı toplam yüzey alanının artmasıdır (Sharma and Forster 1993; Selvaraj *et al.* 1997; Aksu 2005).

Yapılan bir çalışmada adsorbent konsantrasyonunun 5 g/L'den, 15 g/L'ye artırılmasıyla Ni²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun %49.5'den, %79.5'e yükseldiği gözlenmiştir (Malkoç and Nuhoglu 2005). Bu durum Ni²⁺ iyonlarının kompleks oluşturabileceği daha çok bağlanma bölgesinin varlığı ile açıklanabilir (Özer *et al.* 2004). Adsorpsiyon veriminin artan adsorbent konsantrasyonuna paralel olarak artmasına karşın, adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metal iyonu miktarı azalmaktadır.

Adsorbent konsantrasyonu arttıkça çözelti içerisinde bulunan metal iyonları daha fazla yüzeye temas etmektedir. Metal iyonlarının bağlanabileceği daha fazla yüzey verimde artışa neden olur.

Rahman and İslam (2009) akçaağaç odun tozu ile Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada 0.5 mg/L ile 30 mg/L arasında değişen konsantrasyonlar denemişlerdir. Bu çalışma oda sıcaklığında, 25 mg/L metal iyonu konsantrasyonu ile pH=5'te yürütülmüştür. Akçaağaç odun tozu üzerine Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinin adsorbent konsantrasyonunun artması ile hızlı bir şekilde arttığını gözlemişlerdir. Bu artış artan adsorbent dozunun daha büyük yüzey alanı sağlamasına bağlamışlar ve adsorbent konsantrasyonu 0.5 g/L'den, 10 g/L'ye artırıldığında Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinin %61.75'ten %82.27'ye yükseldiğini ve adsorbent konsantrasyonu 10 g/L'den daha yüksek alındığında adsorpsiyonda önemli değişiklikler olmadığını gözlemişlerdir.

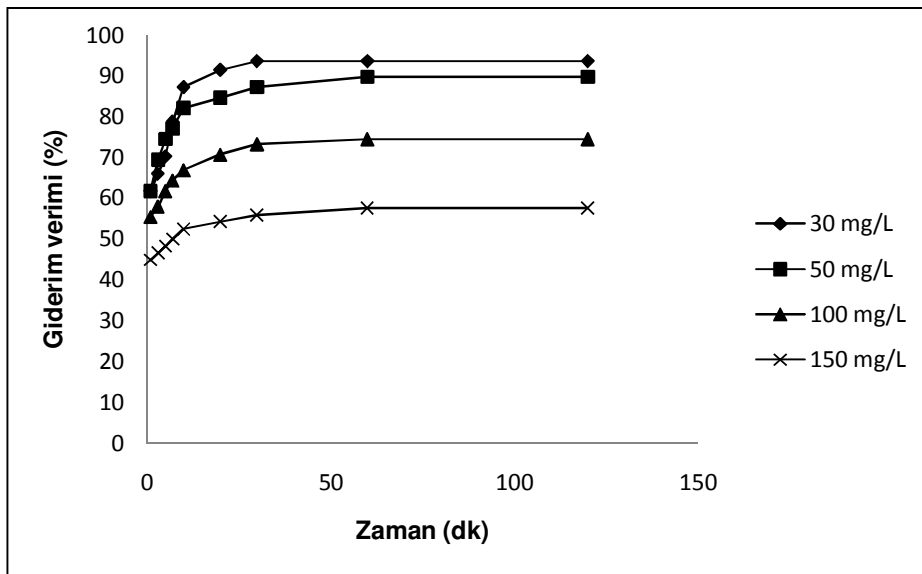
Adsorbent dozu önemli bir parametredir çünkü işletme şartlarında çözeltinin başlangıç konsantrasyonu için adsorbentin kapasitesini belirler. Yapılan çalışmada adsorbent dozu 2'den 40 g/L'ye arttığında adsorpsiyon veriminin Cu(II) iyonları için %45'ten %80'e

arttığı görülmüştür. Adsorbent dozundaki artışla adsorpsiyon yüzdesinde meydana gelen artış adsorbent üzerindeki aktif bölgelerdeki artış sebebiyle meydana gelmekte ve bu artış sorpsiyon bölgelerine metal iyonlarının bağlanmasını daha kolay hale getirmektedir (Sarı *et al.* 2007).

Niu *et al.* (2007) belirli şartlar altında adsorpsiyon kapasitesi üzerine, adsorbent dozunun etkisini belirleyebilmek için yaptıkları deneylerde, kullanılan adsorbentin dozunun artmasıyla adsorplanan metal iyonlarının arttığını ve adsorbent dozunun belirli bir değerinden sonra adsorpsiyonun çok fazla değişmediğini görmüşlerdir.

Başlangıç metal konsantrasyonunun Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine etkisi

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi incelenirken; Cu^{2+} iyonları ve Ni^{2+} iyonları 30, 50, 100 ve 150 mg/L alınarak denemeler yapılmıştır. Farklı Cu^{2+} konsantrasyonlarında giderme veriminin zamanla değişimi şekil 4.3'de verilmiştir.

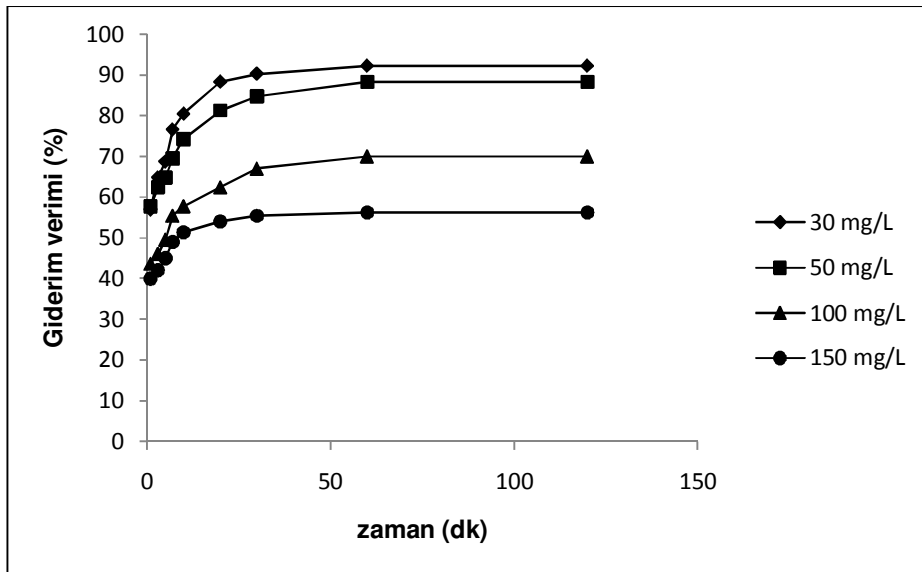


Şekil 4.3. Farklı Cu^{2+} konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{PB}=0.5-1$ mm)

Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi 30 mg/L Cu^{2+} 10 dakika sonunda yaklaşık %90 oranında giderilirken, aynı süre sonunda 150 mg/L Cu^{2+} %48 oranında giderilmektedir. Yine aynı süre sonunda 50 ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonları için giderim verimleri sırasıyla %82 ve %66 olmaktadır.

Adsorbentin birim ağırlığı başına giderilen Cu^{2+} miktarı ise başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun artması ile artış göstermektedir. 30 mg/L'de adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi $q_e=5.62$ mg/g iken 150 mg/L'de bu değer 17.3 mg/g'a yükselmektedir.

Ni^{2+} için başlangıç metal iyonunun etkisi Şekil 4.4'de görülmektedir. Görüldüğü gibi giriş konsantrasyonunun artması ile giderim verimi ters orantılı olarak değişim göstermektedir. 30 mg/L Ni^{2+} içeren çözeltisi 10 dakika sonunda %80 giderilirken, aynı süre sonunda 150 mg/L Ni^{2+} içeren çözeltisi ise %51 giderilmektedir. 30 mg/L Ni^{2+} giriş konsantrasyonunda adsorbentin gramı başına adsorplanan nikel miktarı 5.53 mg iken 150 mg/L Ni^{2+} 'nin varlığında ise bu değer 16.85 mg'a yükselmektedir.



Şekil 4.4. Farklı Ni^{2+} konsantrasyonlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $\text{PB}=0.25-0.5$ mm)

Görüldüğü gibi metal konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Bu durum adsorbent üzerinde mevcut olan bağlanma noktalarının kapasitesinden kaynaklanmaktadır.

Her iki metal içinde adsorpsiyon ilk 20 dakikada hızlı bir şekilde artmakta, 20. dakikadan itibaren artış hızı düşmektedir. Yapılan bir çalışmada adsorbent ile metalin temas süresi arttıkça, başlangıçta metalin ayrılma verimi arttığı, daha sonra dereceli olarak azalıp sabit bir değere ulaştığı ifade edilmiştir (Malkoç and Nuhuğlu 2003).

Yapılan bir başka çalışmadan elde edilen sonuçlara göre Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının her ikisinde de; başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun artmasıyla adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metal iyonu miktarının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, ortamdaki metal iyonu miktarındaki artışın adsorbent partikülleri ile çarpışma olasılığını artırmasıdır (Nuhuğlu *et al.* 2002).

Weng *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada aktif karbon, aktif kil, etkisiz aktif kil (SAC) ve kaolinit gibi 4 farklı adsorbent ile Cu(II) iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Bu araştırmada adsorpsiyonda iki faz gözlenmiştir. Birinci faz, 15 dakika temas süresi içinde oluşan hızlı adsorpsiyon; ikinci faz, daha sonra oluşan tedrici adsorpsiyondur. Araştırmacılar adsorplanan miktarın 30 dakika temas süresi sonunda sabit kaldığını ve dengeye ulaşıldığını ifade etmişlerdir. Hızlı adsorpsiyon genellikle yüzey reaksiyon prosesine bağlanabilir. Adsorpsiyon bölgelerindeki tedrici azalma ise yavaşlayan adsorpsiyon reaksiyonlarına sebep olur. SAC adsorbenti ile yaptıkları çalışmada, adsorplanan bakır miktarının başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun artması ile arttığını, 27°C sıcaklık ve pH=5'te, başlangıç konsantrasyonunun 3×10^{-5} M'dan, 1×10^{-4} M'a artırılmasıyla dengede adsorplanan bakır miktarının 0.503 mg/g'dan 0,965 mg/g'a yükseldiğini görmüşlerdir. Bu yükselmeyi, başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla konsantrasyon gradyanının itici gücündeki artışa bağlamışlardır. Yine bu çalışmada adsorpsiyonun ilk 5 dakikasında Cu(II) iyonlarının %90'dan fazlasının adsorplandığı görülmüştür.

Ünlü and Ersöz (2006) tarafından, giriş konsantrasyonunun metal giderimi üzerine etkisinin, 1 saat deney süresi ve optimum pH'da, metal iyonlarının değişen başlangıç konsantrasyonları ile araştırıldığı bir çalışmada adsorpsiyon kapasitesi başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun artması ile artmıştır. Metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak sorbentin yükleme kapasitesindeki bu artış kütle transferi için yüksek itici güçle açıklanabilir. Gerçekte daha konsantre çözelti daha iyi adsorpsiyon demektir.

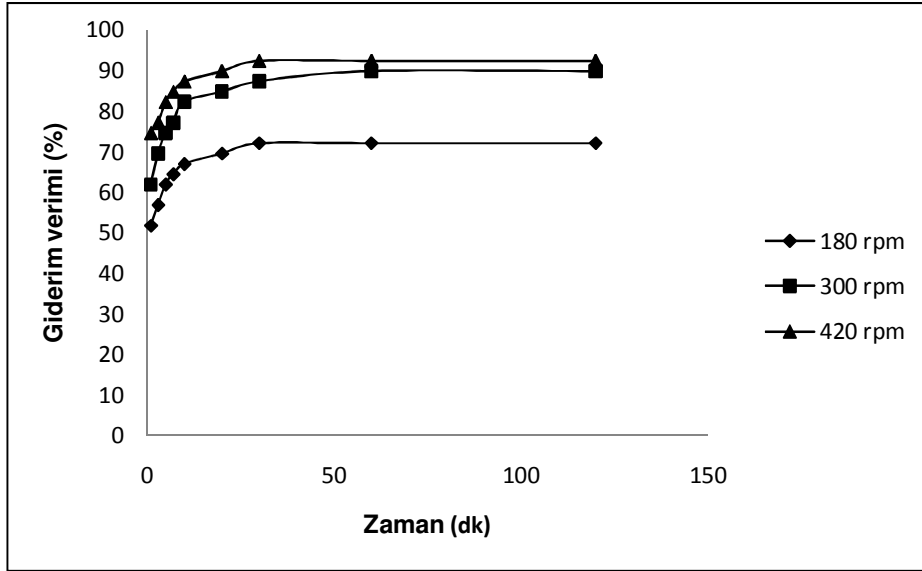
Chen *et al.* (2005) yaptıkları çalışmada, yüksek başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesini artırdığını ifade etmişlerdir.

Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine karıştırma hızının etkisi

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda, her iki ağır metal iyonu için karıştırma hızı 180, 300 ve 420 rpm olarak çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında Cu²⁺ gideriminin zamanla değişimi şekil 4.5'de görülmektedir.

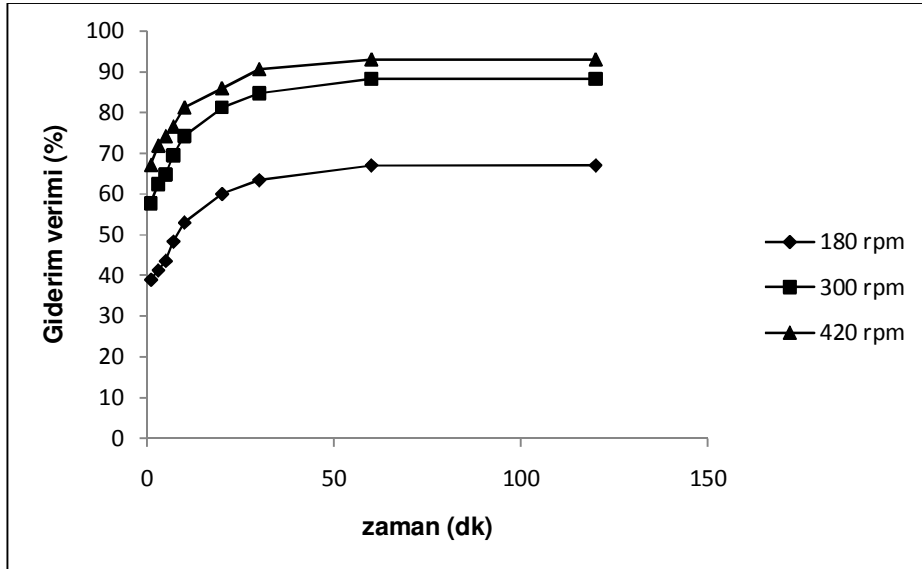
Karıştırma hızının artması ile çözülden giderilen Cu²⁺ iyonlarının miktarında artış olmaktadır. Karıştırma hızının 180 rpm'den 420 rpm'ye artırılması ile giderim verimi %72'den, %93'e yükselmektedir.

Gül yağı fabrikası atığının karıştırma hızına bağlı olarak Cu²⁺ iyonlarını adsorplama kapasitesi ise 180 rpm için 7.2 mg/g; 300 rpm için 9 mg/g ve 420 rpm için 9.23 mg/g olmaktadır.



Şekil 4.5. Farklı karıştırma hızlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{PB}=0.5\text{-}1$ mm)

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, 50 mg/L Ni^{2+} iyonu 180 rpm karıştırma hızında yaklaşık %67 adsorplanırken, 420 rpm'de %93 adsorplanmaktadır.



Şekil 4.6. Farklı karıştırma hızlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.0$, $\text{PB}=0,25\text{-}0,5$ mm)

Karıştırma hızının artması metal iyonlarının ve adsorbent partiküllerinin hareketliliklerinin artmasına neden olmaktadır. Daha fazla ve daha hızlı hareket eden tanecikler birbirleri ile daha çok temas ederek çarpışma olasılıklarını artırır. Artan karıştırma hızı adsorbent partikülleri çevresindeki sınır tabakasının kalınlığının azalmasıyla sonuçlanır. Bu durum adsorbentin birim ağırlığı tarafından adsorplanan metal iyonu miktarını ve adsorpsiyon verimini artırır.

Ekmekyapar *et al.* (2006) 10 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda karıştırma hızının etkisini araştırdıkları çalışmada karıştırma hızını 50, 100, 150 ve 200 rpm olarak denemişlerdir. Karıştırma hızının 50 rpm'den 150 rpm'ye yükselmesiyle Cu(II) gideriminin arttığı gözlenmiş, maksimum Cu(II) giderimi 150 rpm'de elde edilmiştir. Kütle transfer hızı karıştırma hızının artmasıyla artar ve sınır tabakanın kalınlığı artan karıştırma hızıyla azalır, sonuçta yüzey film direnci azalmış olur. Bu nedenle metal iyonların biyosorbent üzerine bağlanması daha kolay olur. Bu çalışmada 200 rpm'de biyosorpsiyon azalmıştır, araştırmacılar bu durumu yüksek karıştırma hızında çözeltinin homojenliğinin bozulduğu ve Cu(II)'ın biyosorpsiyonunu zorlaştırdığı şeklinde açıklamışlardır.

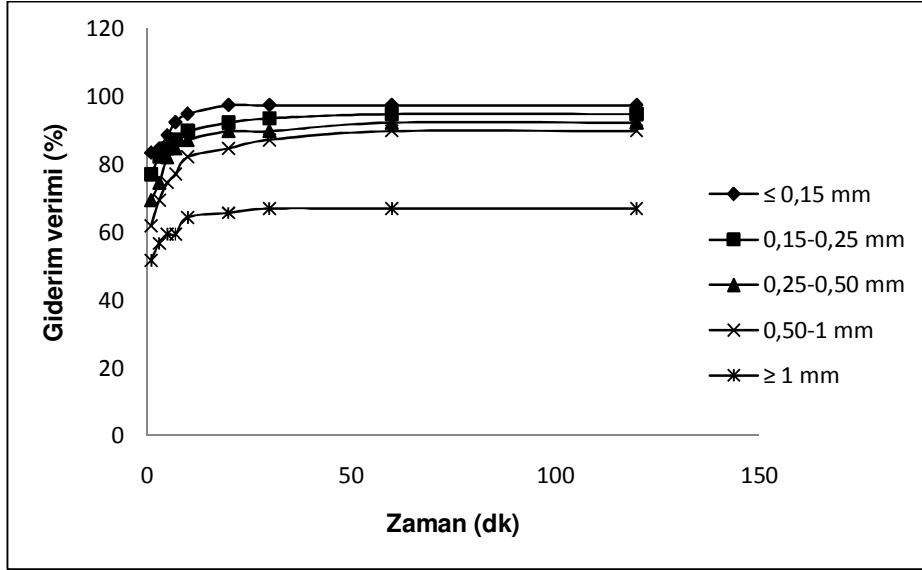
Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine partikül boyutunun etkisi

50 mg/L başlangıç metal iyonu (Cu²⁺ ve Ni²⁺) konsantrasyonu ile gül yağı fabrikası atığının çeşitli partikül boyutlarında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar şekil 4.7 ve şekil 4.8'de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan partikül boyutu ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Partikül boyutunun azalması ile adsorpsiyonda etkin yüzey alanı artmaktadır.

Şekil 4.7'de partikül boyutunun Cu²⁺ iyonlarının adsorplanma verimini nasıl etkilediği görülmektedir.

≤0.15 mm'den, ≥1 mm'ye kadar değişen 5 farklı partikül boyutunda çalışmalar yapılmış ve belirtildiği gibi küçük partikül boyutlarında daha fazla yüzey alanı elde edildiğinden adsorpsiyon veriminin artış gösterdiği gözlenmiştir. ≥1 mm partikül boyutunda

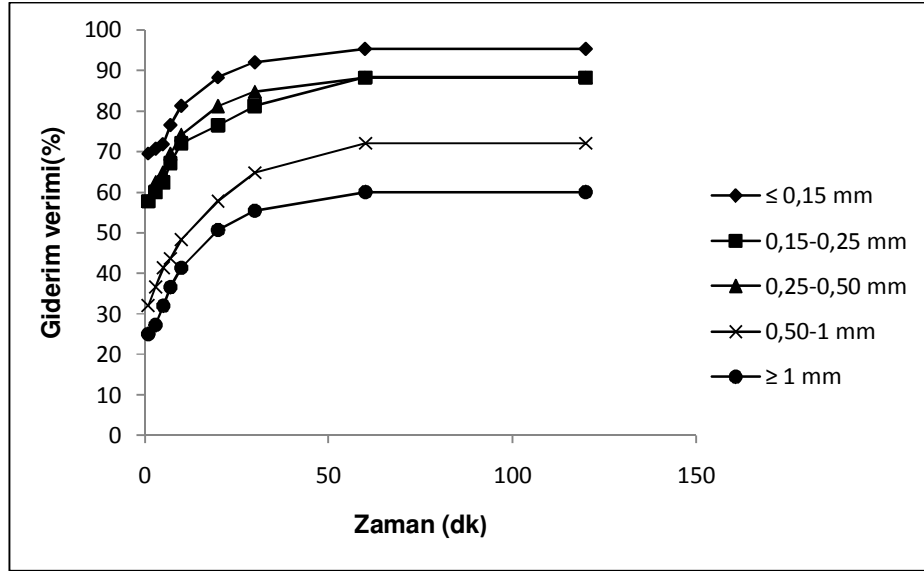
adsorpsiyon verimi %67 iken bu değer ≤ 0.15 mm partikül boyutunda %98 olmaktadır. Benzer şekilde gül yağı fabrikası atığının Cu^{2+} iyonlarını adsorplama kapasitesi ≥ 1 mm için 6.7 mg/g iken, ≤ 0.15 mm için 9.75 mg/g olmaktadır.



Şekil 4.7. Farklı partikül boyutlarında gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5\text{g/L}$, $C_0=50\text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300\text{ rpm}$)

Ni^{2+} iyonları için deneysel çalışmalar, Cu^{2+} iyonlarında olduğu gibi, $\leq 0,15$ mm ile ≥ 1 mm arasında değişen partikül boyutlarında yapılmıştır. Şekil 4.8, Ni^{2+} iyonlarının partikül boyutuna bağlı olarak giderim verimindeki değişimi göstermektedir.

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi artan partikül boyutu adsorpsiyon veriminin azalmasına neden olmaktadır. ≤ 0.15 mm partikül boyutunda çözüldüğü Ni^{2+} giderme verimi %95 iken 0.25-0.5 mm'de %88'e ve ≥ 1 mm'de %60'a düşmektedir.



Şekil 4.8. Farklı partikül boyutlarında gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5g/L$, $C_0=50 mg/L$, $T=25^\circ C$, $pH=4$, $KH=300 rpm$)

Fındık kabuğunun 3 farklı partikül boyutu (0-75, 75-150 ve 150-200 μm) kullanılarak, metilen mavisinin adsorpsiyon hızının araştırıldığı bir çalışmada partikül boyutunun azalmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir. Küçük partiküllerle elde edilen daha fazla yüzey alanı bu durumu açıklamaktadır. Büyük partiküller için kütle transferine karşı difüzyon direnci daha yüksektir ve partikülün iç yüzeyinin büyük kısmı adsorpsiyon için kullanılmadığından, adsorplanan miktar düşük olur. Partikül boyutu 0-75 μm iken adsorpsiyon kapasitesi $15.5 \times 10^{-5} mol/g$ olmakta 150-200 μm arasında ise bu değer $11.5 \times 10^{-5} mol/g$ 'a azalmaktadır (Doğan *et al.* 2009).

Şengil and Özacar (2008) sulu çözeltilerden bakır iyonunun biyosorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada partikül boyutunun azalması ile adsorplanan Cu^{2+} iyonlarının miktarının arttığını gözlemişlerdir. Bu durumu adsorbent partiküllerinin boyutları ile etkin spesifik yüzey alanı arasındaki ilişkiye bağlamışlar ve sonuç olarak etkin yüzey alanının partikül boyutunun azalması ile arttığını ifade etmişlerdir.

Zou *et al.* (2006) yaptıkları bir çalışmada mangan oksitle kaplanmış zeolit üzerine metal iyonların adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisini de araştırmışlardır. Adsorbentin

partikül boyutu adsorpsiyon kinetikleri açısından önemli bir faktördür. Çünkü gözenekler içinden adsorpsiyon bölgelerine doğru taşınım için gerekli zamanı belirler. Çalışmada partikül boyutunun azalması ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelmiştir. Partikül boyutu 16-20 mesh arasında olduğunda adsorpsiyon kapasitesi 0.05 mmol/g iken, 100-120 mesh arasında olduğunda 0.075 mmol/g'a yükselmektedir. Ayrıca adsorbent kullanım hızı da düşük partikül boyutlarında önemli derece de azalmaktadır.

Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine pH'ın etkisi

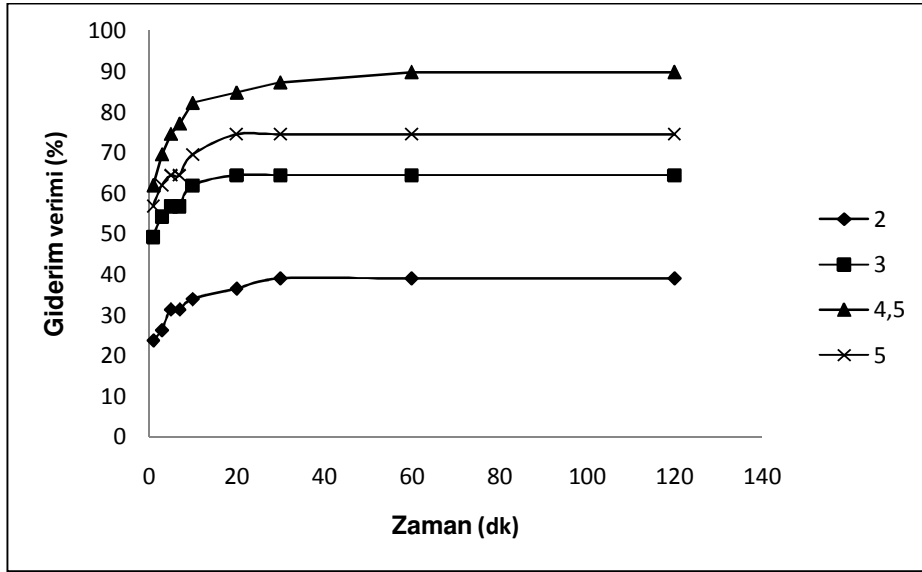
Bu araştırmada; gül yağı fabrikası atığı ile Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH değeri 2.0, 3.0, 4.5 ve 5.0 olarak; Ni²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda 2.0, 3.0, 4.0 ve 5.0 olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.9 farklı pH değerlerinde Cu²⁺ giderme veriminin zamanla değişimini, şekil 4.10 ise Ni²⁺ iyonlarının giderme veriminin zamanla değişimini göstermektedir.

Cu²⁺ iyonunun gideriminde en yüksek giderme veriminin pH 4.5 elde edildiği gözlenmiştir. pH=4.5'te 5 g/L adsorbent ile 50 mg/L Cu²⁺ %90 giderilirken, bu oranın pH=2.0'de %39'a düştüğü şekil 4.9'dan görülmektedir.

pH değeri adsorpsiyonun en verimli şekilde gerçekleşebilmesi için çok önemli bir parametredir. Metal biyosorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi pek çok araştırmacı tarafından çalışılmış ve sonuçlar çözeltinin pH değerinin biyosorpsiyonun gidişatını çok önemli bir şekilde etkilediğini göstermiştir (Fourest *et al.* 1994; Matheickal and Yu 1996).

pH değeri birçok nedenden dolayı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Aynı zamanda asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesinde adsorpsiyonu etkileyen bir faktördür (Sağ 1993).

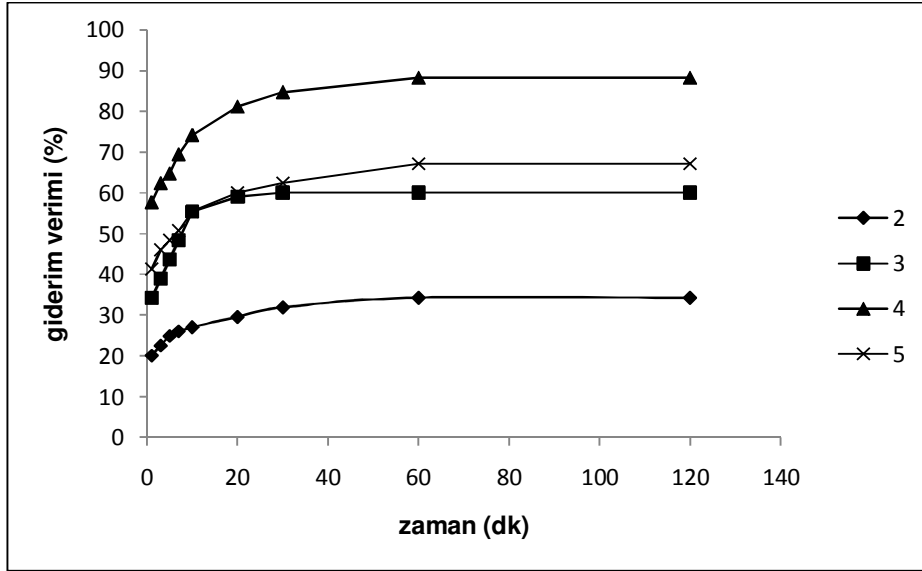
Asidik bir ortamda gözlenen düşük giderim, aktif grupların kısmi protonasyonuna ve adsorbent üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasındaki rekabete bağlanabilir (Zhoua *et al.* 2009).



Şekil 4.9. Farklı pH değerlerinde gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $KH=300$ rpm, $PB=0,5-1$ mm)

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi 5 g/L gül yağı fabrikası atığı ile pH=2.0'de 50 mg/L Ni^{2+} iyonu %34 giderilirken, pH=3'te %60, pH=4'te %88, pH=5'te %67 giderilmektedir. pH=4.0'te adsorbentin birim ağırlığının adsorpladığı Ni^{2+} iyonu derişimi 8.82 mg iken; pH=2.0'de 3.42 mg'a düşmektedir.

Ni^{2+} iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması artan pH değeri ile artmaktadır. En yüksek verim pH=4.0'de elde edilmiştir. pH=4'den daha düşük pH değerlerinde, çözeltideki yüksek proton konsantrasyonuna bağlı olarak, adsorbent yüzeyindeki metal bağlayan bölgelerdeki pozitif yük yoğunluğundan dolayı adsorpsiyon engellenmektedir. pH değerindeki artışla, hücre yüzeyindeki negatif yük yoğunluğu artmakta ve dolayısı ile adsorpsiyonda artmaktadır.



Şekil 4.10. Farklı pH değerlerinde gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ C$, $KH=300$ rpm, $PB=0,25-0,5$ mm)

Chen and Wang (2009) bir kompozit madde ile sulu çözeltilerden $Cu(II)$ 'nin adsorpsiyon karakteristiklerini incelemişler, adsorpsiyon mekanizmasına giriş çözeltisi pH değerinin etkisini daha iyi anlamak için 4 tip bakır tuzu kullanarak pH'nın 2-5 arasındaki değerlerini denemişlerdir. Sonuçta adsorpsiyon kapasitesinin düşük pH'larda az olduğunu, pH arttıkça arttığını görmüşler, bu durumu da aynı adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonları ve H^+ iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonuna bağlamışlardır. pH arttıkça adsorpsiyon yüzeyi, adsorpsiyon bölgeleri için proton rekabeti azaldığından daha az pozitif yükü yüklenir ve bu nedenle kompozit yüzeyi ile metal iyonları arasındaki iyon değişimi ve elektrostatik çekim artar.

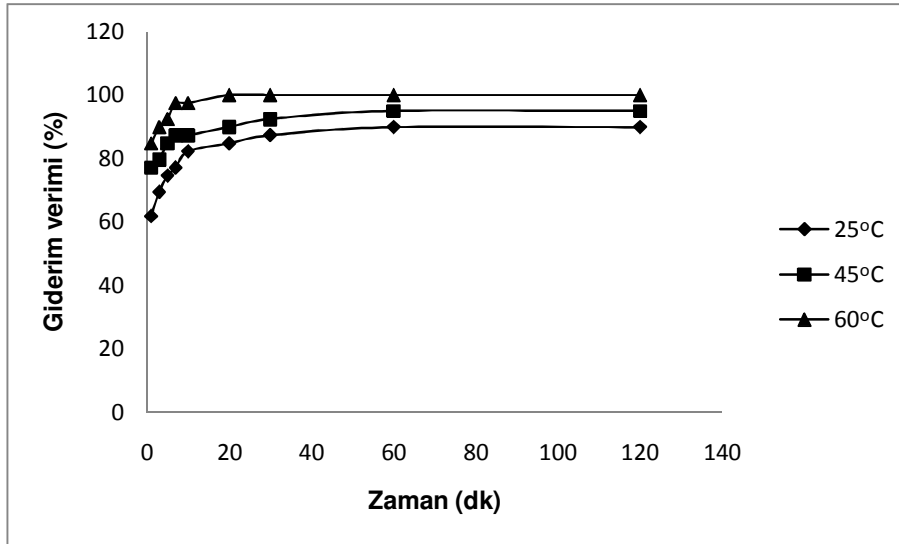
Ren *et al.* (2008) $Cu(II)$ iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları bir çalışmada pH'nın adsorbentler üzerinde metal iyonlarının giderimini yöneten en önemli parametrelerden biri olduğunu ifade etmişlerdir. $Cu(II)$ -MICA adsorbenti ile yaptıkları çalışmada 2'den 7'ye değişen 8 farklı pH denemişler ve pH=2-3 aralığında adsorpsiyonun düşük olduğunu gözlemişlerdir. pH=3-5 aralığında adsorpsiyonun pozitif olarak yüklenen bakır iyonlarından dolayı arttığını, pH=5-6 aralığında adsorpsiyonun yavaşladığını, 6.5'ten sonra da $Cu(II)$ 'nin $Cu(OH)_2$ olarak çökmesinden dolayı adsorpsiyonun arttığını gözlemişlerdir.

Shukla and Pai (2005) farklı adsorbentler üzerinde metal iyonların adsorpsiyonu araştırdıkları çalışmalarında, tüm metal iyonları için düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun azaldığını ifade etmişlerdir.

Sıcaklığın Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine etkisi

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} iyonunun giderimine sıcaklığın etkisi; 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonlarında, 5 g/L adsorbent ile 25°C, 45°C ve 60°C sıcaklıklarda çalışılarak belirlenmiştir.

Şekil 4.11 ve 4.12’de görülen deneysel sonuçlar, sıcaklığın 25°C, 45°C ve 60°C olarak belirlendiği çalışma şartlarında elde edilmiştir. Artan sıcaklık adsorpsiyon üzerinde pozitif bir etki yapmakta, sonuç olarak adsorpsiyon verimi artmaktadır.



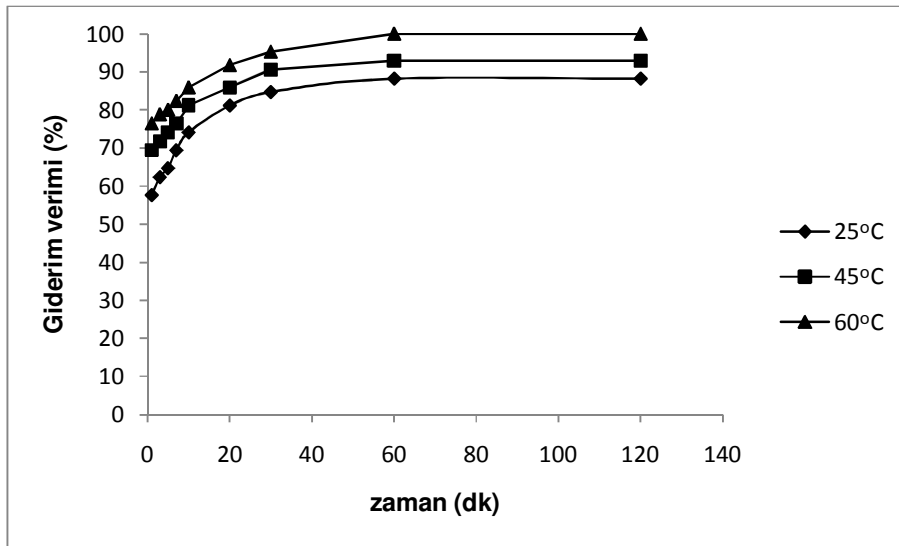
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $M=5$ g/L, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0,5-1$ mm)

Şekil 4.11’den görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon verimi de artmaktadır. Her üç sıcaklık değerinde de adsorpsiyon 30 dakikada tamamlanmakta, bu dakikadan sonra adsorpsiyonda değişiklik olmamaktadır. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} iyonları 30 dakika temas süresi sonunda 25°C sıcaklıkta %87, 45°C’de %92 ve 60°C’de %100

giderilmektedir. Sıcaklığın 25⁰C'den, 60⁰C'ye artması ile bakır iyonlarının adsorplanma kapasitesi 9 mg/g'dan, 10 mg/g'a yükselmektedir.

Nikel iyonları için sıcaklığın etkisi, bakır iyonlarında olduğu gibi 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L Cu²⁺ konsantrasyonlarında, 5 g/L adsorbent ile 25⁰C, 45⁰C ve 60⁰C sıcaklıklarda çalışılarak belirlenmiştir.

Şekil 4.12'de adsorpsiyon veriminin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda gül yağı fabrikası atığı ile Ni²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C₀=50 mg/L, pH=4, KH=300 rpm, PB=0,25-0,5 mm)

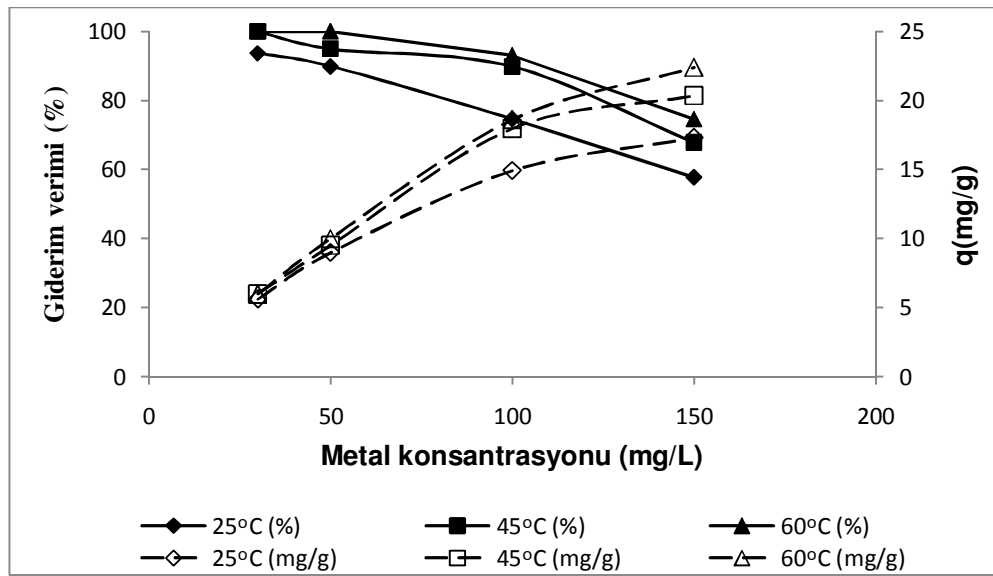
Sıcaklığın ısı alan (endotermik) tepkimelerde adsorpsiyon verimi üzerinde pozitif etkisi şekil 4.12'de görülmektedir. Burada da 30. dakikadan sonra adsorpsiyonda çok fazla değişiklik olmamaktadır. 25⁰C'de adsorpsiyon verimi %88, 45⁰C'de %93 ve 60⁰C'de %100 olmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi ise 25, 45 ve 60⁰C'ler için sırasıyla 8.83 mg/g, 9.3 mg/g ve 10 mg/g olarak değişmektedir.

Özsoy and Kumbur (2006) pamuk tohumu ile bakır iyonlarının gideriminde sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için 20⁰C'den 40⁰C'ye değişen sıcaklıklar denemişler, maksimum adsorpsiyonu 40⁰C'de elde etmişlerdir. Sıcaklığın 20⁰C'den 40⁰C'ye

değişmesiyle adsorpsiyon veriminde artış meydana geldiğini ve bu sıcaklık aralığında adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu belirtmişlerdir.

Meena *et al.* (2008) sıcaklıkla beraber adsorpsiyondaki artışı, hem adsorbent üzerindeki adsorpsiyon için mevcut aktif yüzey bölgelerinin sayısındaki artışa hem de sıcaklıkla beraber adsorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığının azalmasına bağlamışlardır. Bu yüzden sınır tabakasındaki absorbatın kütle transfer direnci azalır.

Şekil 4.13’de farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında 25°C , 45°C ve 60°C sıcaklıklar için giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmiştir.

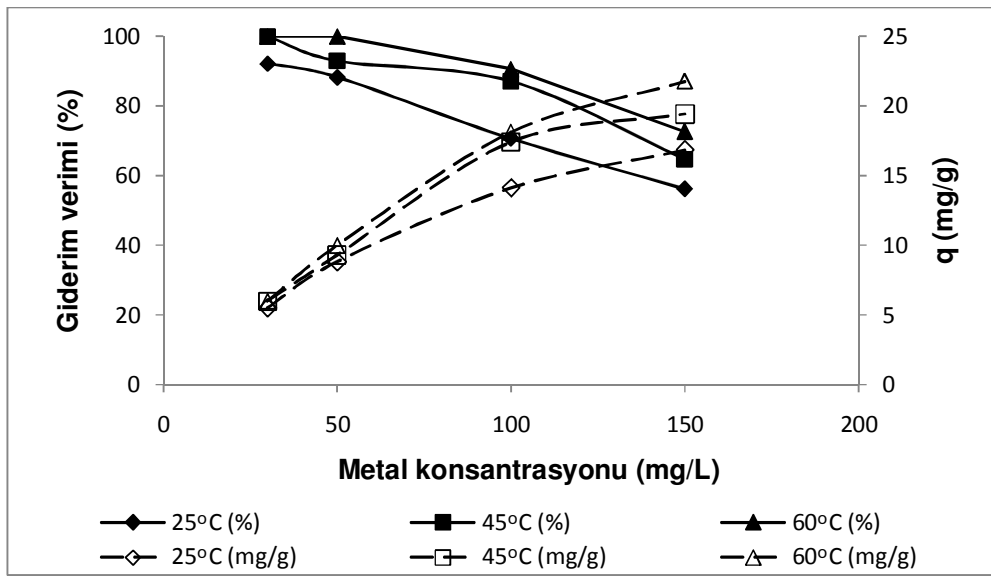


Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda, gül yağı fabrikası atığı ile farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasına paralel olarak adsorpsiyon veriminde artış olmaktadır. 30 mg/l Cu^{2+} iyonu, 25°C sıcaklıkta %94 giderilirken, 45°C ve 60°C ’lerde %100 giderilmektedir. 30 mg/l için verilen sıcaklıklarda gül yağı fabrikası atığının birim ağırlığı tarafından adsorplanan Cu^{2+} miktarları da sırasıyla 5.6 mg/g ve 6 mg/g olmaktadır. Sıcaklığın 25°C ’den 60°C ’ye artırılmasıyla 50 mg/l Cu^{2+} iyonunun giderim verimi %90’dan %100’e yükselmektedir. 150 mg/l başlangıç

konsantrasyonunda ise adsorpsiyon kapasitesi 25⁰C’de 17.3 mg/g, 45⁰C’de 20.34 mg/g ve 60⁰C’de 22.37 mg/g olarak gerçekleşmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla beraber kinetik enerjileri artan tanecikler daha sık hareket ederek birbirleri ile çarpışma olasılıklarını artırmaktadırlar. Sonuç olarak daha fazla çarpışma gerçekleşmekte ve hem adsorpsiyon verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.



Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda, gül yağı fabrikası atığı ile farklı başlangıç Ni²⁺ konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Şekil 4.14’te Ni²⁺ iyonlarının farklı giriş konsantrasyonlarında giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. 45⁰C’de 30, 50, 100, 150 mg/l Ni²⁺ iyonlarının giderim verimleri sırasıyla %100, %93, %87 ve %65 olarak gerçekleşmekte, sıcaklık 60⁰C olduğunda 30 mg/l ve 50 mg/l %100 ve 150 mg/l %72.6 giderilmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri de benzer şekilde artmaktadır.

Gül yağı fabrikası atığı ile her iki metal iyonu içinde, sabit adsorbent derişiminde, farklı sıcaklıklarda başlangıç metal iyonu konsantrasyonları değiştirilerek yapılan deneyler neticesinde elde edilen veriler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Çizelge 4.1'de Cu^{2+} iyonları için, çizelge 4.2'de ise Ni^{2+} iyonları için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları görülmektedir.

Langmuir adsorpsiyon modelinden hesaplanan Q^0 adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olup olmadığının belirlenmesinde (Q^0 sıcaklıkla artıyorsa adsorpsiyon tek tabakalıdır) bir faktördür. Freundlich izoterm modelindeki adsorpsiyon şiddeti, n , adsorpsiyonun elverişliliği hakkında fikir verir ($1/n$, 0.1-1.0 arasında olduğunda adsorpsiyon elverişlidir). Temkin izoterm modelinden hesaplanan B değeri ise adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal yollarla gerçekleşmesi ile ilgili bilgi sağlar.

Her iki metal iyonu için de tüm sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon sisteminin en çok Langmuir modeline uyduğu ayrıca Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun 25°C 'de Temkin izoterm modeline uyduğu görülmüştür. 60°C 'de hem Cu^{2+} hem de Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen regresyon katsayılarının yüksek olması izotermde sadece 2 noktanın olmasından kaynaklanmıştır. Bu nedenle regresyon katsayılarının 1 olması modele yüksek uygunluk anlamına gelmemektedir.

Langmuir izoterm modelinden elde edilen Q^0 adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla beraber artmakta, bu da adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Gül yağı fabrikası atığı ile farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	$Q^0(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2	K_f	n	R^2	A	B	R^2
25	17.15	0.25	0.9916	4.93	3.12	0.9712	2.81	3.3924	0.9967
45	23	0.28	0.9914	8.25	3.92	0.8448	7.40	3.6401	0.8840
60	23.42	0.55	1	15	9.20	1	7.84	4.1214	0.9173

Çizelge 4.2. Gül yağı fabrikası atığı ile farklı sıcaklıklarda Ni^{2+} iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler

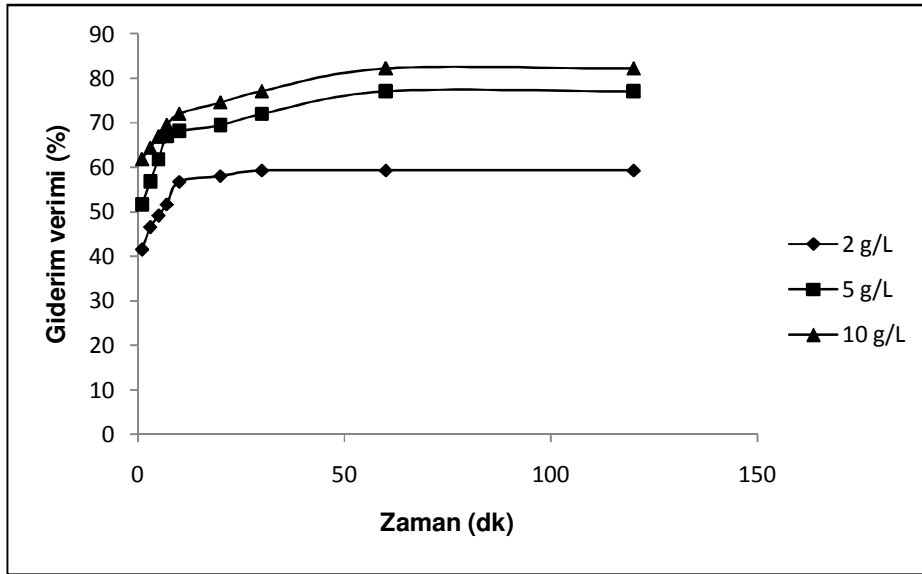
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	$Q^0(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2	K_f	n	R^2	A	B	R^2
25	16.86	0.204	0.9949	4.5	3.05	0.9759	1.62	3.5421	0.96
45	22.57	0.201	0.9868	7.28	3.70	0.8419	5.05	3.6554	0.943
60	23.15	0.38	1	13.70	8.02	1	8.54	3.8453	0.935

4.1.2. Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu

Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi

Artan adsorbent konsantrasyonlarında daha fazla yüzey alanı elde edilmektedir. Metal iyonu ile temas edecek daha fazla yüzey alanı adsorpsiyon veriminde artışa sebep olur. Lifli atık çay fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde adsorbent konsantrasyonunun etkisi araştırılırken, adsorbent konsantrasyonu 2 g/L, 5 g/L ve 10 g/L olarak çalışılmıştır. Çalışmalar oda sıcaklığında yürütülmüş ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak her iki metal içinde 50 mg/L seçilmiştir.

Şekil 4.15'te Cu^{2+} iyonları için, verim artışının farklı adsorbent konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir.

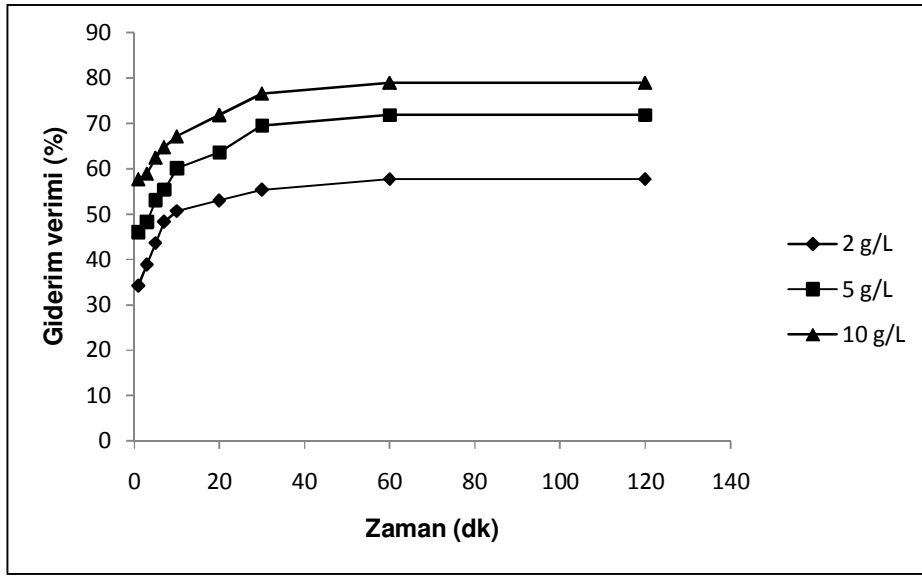


Şekil 4.15. Farklı adsorbent konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{PB}=0.5\text{-}1$ mm)

Şekil 4.15'ten, artan adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon işlemini olumlu etkilediği, bunda elde edilen daha fazla yüzey alanı ile açıklanabileceği

anlaşılmaktadır. 2 g/L adsorbent kullanıldığında adsorpsiyon işleminin 30 dakikada sonlandığı ve Cu^{2+} iyonlarının gideriminin %59 olarak gerçekleştiği görülmektedir. 30 dakika sonunda 5 g/L ve 10 g/L adsorbent konsantrasyonlarında ise adsorpsiyon verimi sırası ile %72 ve %77'dir. Adsorbent konsantrasyonunun 2'den 10 g/L'ye değişmesi ile atık çayın bakır iyonlarını adsorplama kapasitesi 14.8 mg/g'dan, 4.1 mg/g'a düşmektedir.

Nikel iyonları için adsorpsiyonun, adsorbent konsantrasyonuna bağlı değişimi şekil 4.16'da verilmektedir. Adsorbent konsantrasyonunun artması, Ni^{2+} giderimi üzerinde de pozitif etki yapmakta, dolayısıyla adsorpsiyon verimi artış göstermektedir.



Şekil 4.16. Farklı adsorbent konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0,25-0,5$ mm)

Adsorbent konsantrasyonunun arttığı durumlarda, giderim verimleri arasında büyük farklar mevcut değilse, adsorbentin adsorplama kapasitesi düşüş gösterir. Giderim verimlerinin yakın olduğu durumda, adsorbent konsantrasyonunun 2 katına çıkması adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse %50 oranında azalmasına neden olur. Lifli atık çay fabrikası atığı ile Ni^{2+} gideriminde 2 g/L adsorbent kullanıldığında, 50 mg/L Ni^{2+} %58 oranında giderilirken, adsorpsiyon kapasitesi 14.4 mg/g olmakta; buna karşın 10 g/L

adsorbent kullanıldığında verim %79, adsorpsiyon kapasitesi de 3.94 mg/g olarak gerçekleşmektedir.

Demirbaş *et al.* (2009) karıştırma hızı, pH, temas süresi, sıcaklığı sabit tutarak fındık kabuğu aktif karbonun 0.5 g/L'den, 3 g/L'ye değişen değerleri ile adsorbent dozunun etkisini araştırmışlardır. Adsorbent dozu 3 g/L'den 0.5 g/L'ye düştüğünde fındık kabuğu aktif karbonu üzerine adsorplanan Cu(II) miktarı 15 mg/g'dan 58 mg/g'a yükselmektedir. Adsorbent dozundaki artışla birim adsorpsiyondaki azalmayı adsorpsiyon prosesi boyunca doygunluğa ulaşmadan kalan adsorpsiyon bölgelerine bağlamışlardır.

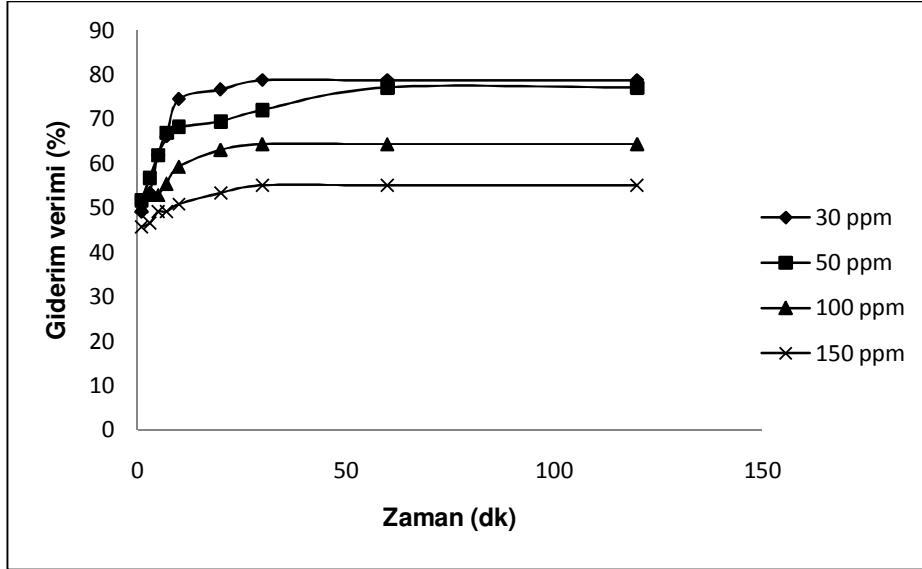
Zheng *et al.* (2007) atık yumurta kabuğundan üretilen karbonat hidroksiapatit (CHAP) ile sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimini araştırmışlar, adsorbent dozunun etkisini belirleyebilmek için CHAP miktarını 6 farklı değerde çalışmışlardır. Bu çalışmada katı/sıvı oranının artmasıyla uzaklaştırılan metal iyonların miktarı artmış, bunu da daha büyük yüzey alanı veya daha fazla aktif bölgeye bağlamışlardır. Katı/sıvı oranı 5 g/L'ye ulaştığında dikkate değer hiçbir değişikliğin olmamasını, aktif bölgelerin saturasyonu sebebiyle açıklamışlardır.

Başlangıç metal konsantrasyonunun Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine etkisi

Başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenirken her iki metal için de 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L olmak üzere 4 farklı konsantrasyon seçilmiştir.

Adsorbent miktarı sabit olduğu takdirde, metal konsantrasyonunun artırılması uzaklaştırma veriminin azalmasına neden olur. Çünkü metal konsantrasyonu arttıkça aynı miktardaki adsorbent üzerindeki bağlanma bölgelerine daha fazla metal iyonu düşecektir. Adsorbent üzerindeki bu bölgeler doygunluğa ulaştığında diğer metal iyonları çözeltide kalacaktır.

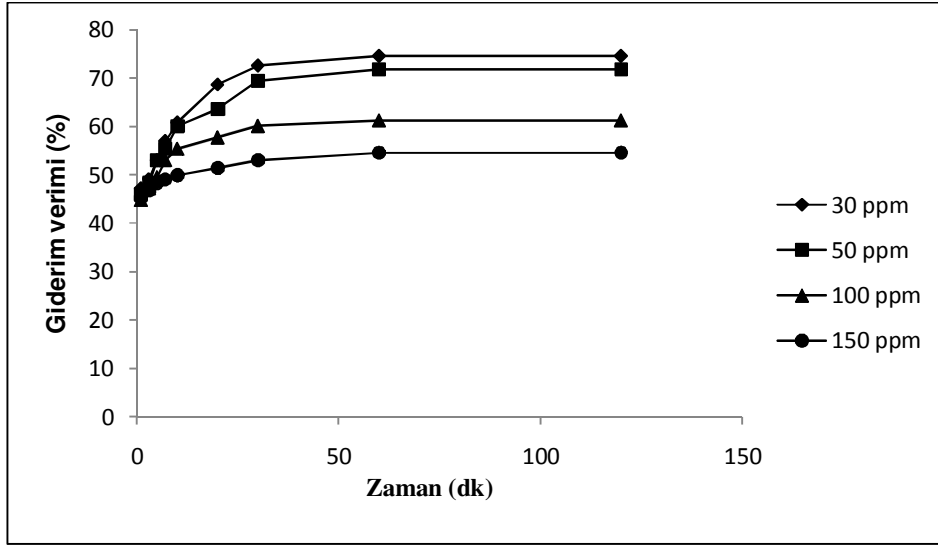
Şekil 4.17’de lifli atık çay fabrikası atığının Cu^{2+} iyonlarını giderme veriminin zamanla nasıl değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.17. Farklı Cu^{2+} konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, T=25°C, pH=4.5, KH=300 rpm, PB=0,5-1 mm)

Başlangıç metal konsantrasyonunun 30 mg/L’den 150 mg/L’ye değişmesiyle adsorpsiyon verimi azalmaktadır. 5 g adsorbent ile 30 mg/L Cu^{2+} %78.82 giderilirken, 150 mg/L’de bu değer %55’e düşmektedir.

Ni^{2+} gideriminin metal konsantrasyonuna bağlılığı ise şekil 4.18’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi metal konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi azalmaktadır. 30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda giderim verimi %75, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %72, 100 mg/L ve 150 mg/L’lerde ise sırasıyla %61 ve %55 olmaktadır. Ni^{2+} iyonları için, lifli atık çay fabrikası atığı’nın adsorpsiyon kapasitesi ise 30 mg/L’de 4.47 mg/g, 150 mg/L’de 16.38 mg/g’dir.



Şekil 4.18. Farklı Ni^{2+} konsantrasyonlarında lifli atık çay ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0,25-0,5$ mm)

Bayramoğlu and Arıca (2009) yaptıkları çalışmada metal iyonu konsantrasyonunun etkisini araştırırken 600 mg/L'ye kadar değerler denemişler sonuçta metal konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını görmüşlerdir. İmmobilize alg ile başlangıç metal iyonu konsantrasyonu 200 mg/L olduğunda adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonları için yaklaşık 1 mmol/g iken Ni(II) iyonları için yaklaşık 0.4 mmol/g olmaktadır. Metal iyonu konsantrasyonu 400 ve 600 mg/L olduğunda ise adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) için sırasıyla yaklaşık 1.15 mmol/g ve 1.2 mmol/g; Ni(II) iyonları için sırasıyla 0.45 mmol/g ve 0.48 mmol/g olmaktadır.

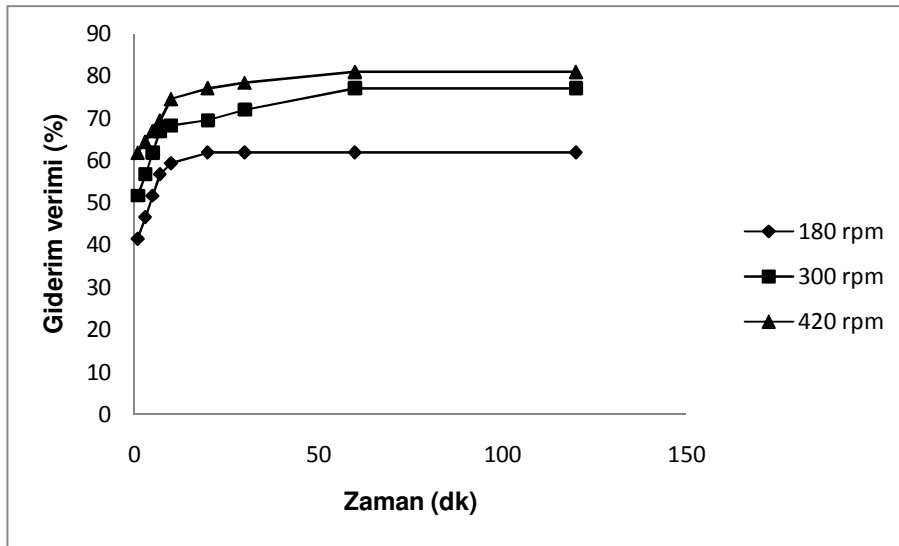
Feng *et al.* (2009) kimyasal olarak modifiye edilmiş portakal kabuğu ile Cu(II)'nin adsorpsiyonunda metal konsantrasyonunun etkisini 50 ve 100 mg/L metal konsantrasyonları ile çalışarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada adsorpsiyonun ilk dakikalarda çok hızlı ilerlediğini ve 100 dakika temas süresi sonunda 50 mg/L ve 100 mg/L Cu(II) iyonlarının sırasıyla %90 ve %80 giderildiğini görmüşlerdir.

Saygıdeğer *et al.* (2005) lemna minor ile Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının giderimi üzerine yaptıkları çalışmada başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek için 20°C sıcaklıkta, 50 ve 100 mg/L metal konsantrasyonlarında çalışmışlardır.

Başlangıç metal konsantrasyonunun sıvı ve katı faz arasındaki kütle transferi için önemli bir role sahip olduğunu, artan metal konsantrasyonu ile biyomasın dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin arttığını görmüşlerdir. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda biyomasın adsorpsiyon kapasitesini Cu(II) için 61 mg/g ve Ni(II) için de 51 mg/g olarak bulmuşlardır.

Karıştırma hızının Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine etkisi

Karıştırma hızının etkisi Cu^{2+} ve Ni^{2+} için 180, 300 ve 420 rpm'lerde çalışılarak belirlenmiştir. Şekil 4.19'da farklı karıştırma hızlarında lifli atık çay ile Cu^{2+} iyonlarının giderimi görülmektedir.



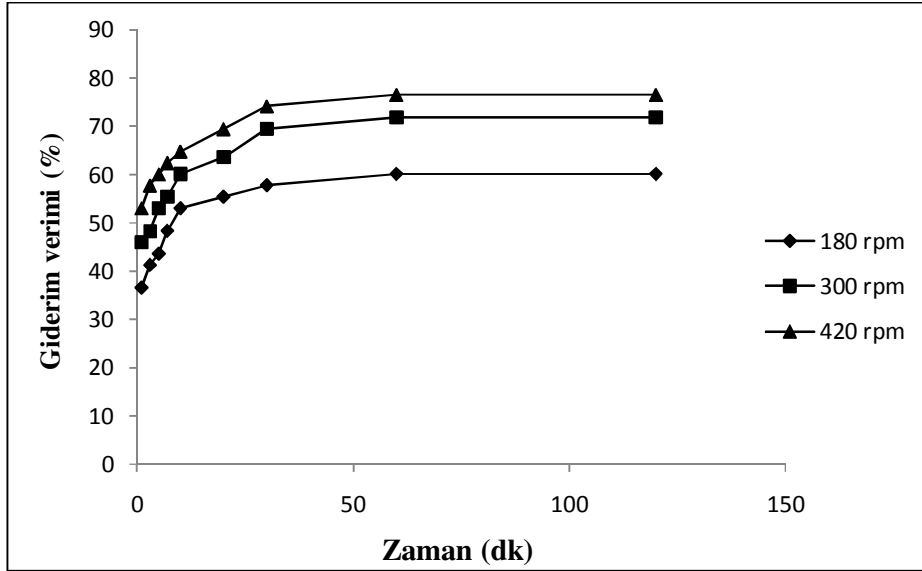
Şekil 4.19. Farklı karıştırma hızlarında lifli atık çay ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{PB}=0.5-1$ mm)

Karıştırma hızının artması adsorpsiyon üzerinde pozitif bir etki yapmaktadır. Metal iyonlarının ve adsorbent partiküllerinin hareketleri karıştırma hızının artması ile artış gösterir ve çarpışma olasılıkları artar. Bu durumda metal iyonlarının iç kısımdaki muhtemel bağlanma bölgelerine ulaşabilmesi söz konusudur. Bu hareketlilik adsorpsiyon veriminde artışa neden olur.

Karıştırma hızının 180 rpm'den 300 rpm'e artırılması ile verim %62'den, %77'ye; 300 rpm'den 420 rpm'e artırılması ile %77'den, %80'ye yükselmektedir. İlk durumda artış oranı daha yüksektir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: 180 rpm burada gerçekleşen adsorpsiyon için düşük bir hız olabilir ve yüzeyde belirli bağlanma bölgeleri ile temas sağlanabilir fakat iç kısımlara ulaşmak için yeterli olmayabilir. 180 rpm karıştırma hızında hem çözeltideki metal iyonlarının hem de adsorbent partiküllerinin adsorpsiyon ortamında az hareket etmesi birbirleri ile olan temaslarının da az olmasına neden olmakta, karıştırma hızının 300 rpm'e yükselmesiyle hareketlilikleri artan iyonlar ve partiküller daha çok temas edebilmektedir. 300 rpm doğal olarak daha iyi bir karıştırma sağlar. 300 rpm'de metal iyonları, adsorbent partikülleri üzerindeki bağlanma bölgeleri ile 180 rpm'e göre daha yüksek oranda temas etmektedir. Karıştırma hızının 420 rpm olarak değiştirilmesi ile de hareketlilikleri iyice artan metal iyonları ve adsorbent partikülleri çok daha sık temas etmektedir. Yüzeydeki bağlanma bölgeleri ile temas eden metal iyonlarının, adsorbentin iç kısımlarındaki muhtemel bağlanma bölgelerine ulaşma olasılığı artar. Karıştırma hızı daha da artırılsaydı adsorpsiyon verimindeki artış, azalma gösterecektir. Çünkü hem yüzeydeki hem de iç kısımlarda bağlanma bölgeleri sınırlıdır. Ayrıca yüksek karıştırma hızlarında adsorpsiyon ortamının homojenliği de bozulabilmektedir.

Şekil 4.20'deki grafik farklı karıştırma hızlarında Ni^{2+} 'nın giderim yüzdelerini göstermektedir.

Şekil 4.20'den görüldüğü gibi karıştırma hızının 180 rpm'den 300 rpm'e artırılması ile çözüldü Ni^{2+} giderim verimi %60'dan, %77'ye yükselmektedir.

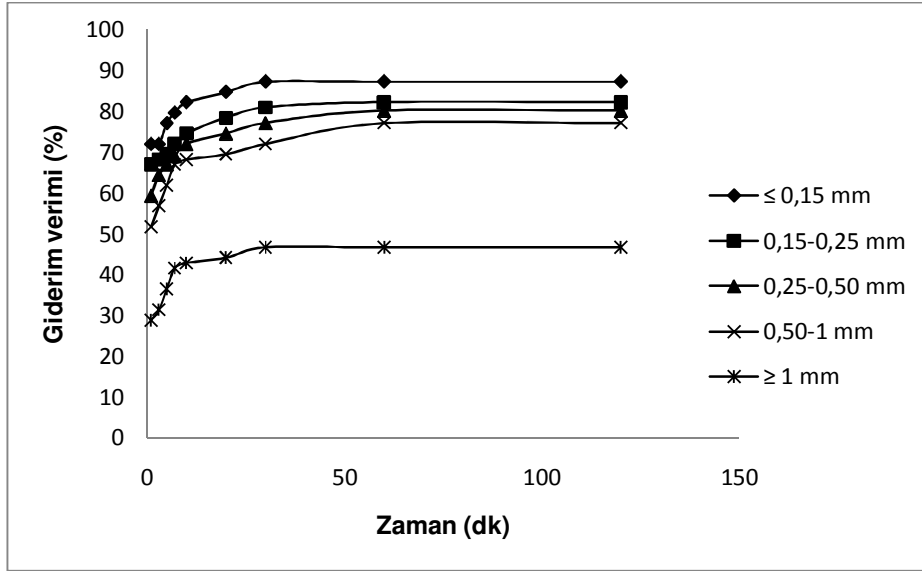


Şekil 4.20. Farklı karıştırma hızlarında lifli atık çay ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4$, $\text{PB}=0.25\text{-}0.5$ mm)

Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine partikül boyutunun etkisi

Partikül boyutu da adsorpsiyon işleminde önemli bir parametredir. Düşük partikül boyutlarında daha fazla yüzey alanı elde edilmekte bu da doğrudan adsorpsiyon verimin etkilemektedir.

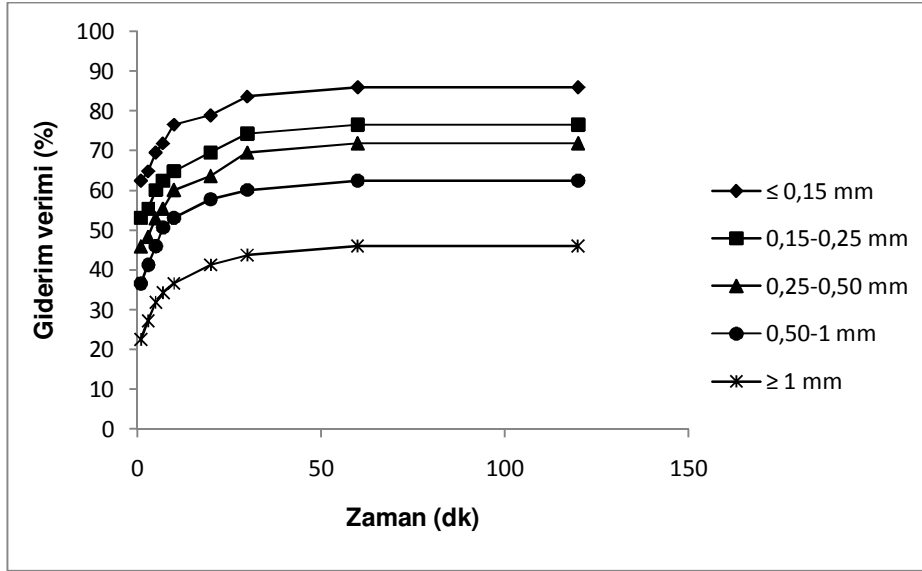
Partikül boyutunun metal giderimine etkisi incelenirken $\leq 0,15$ mm, $0,15\text{-}0,25$ mm, $0,25\text{-}0,5$ mm, $0,5\text{-}1$ mm ve ≥ 1 mm boyutları kullanılmıştır. Şekil 4.21'de farklı partikül boyutlarında zamana bağlı Cu^{2+} giderimi görülmektedir.



Şekil 4.21. Farklı partikül boyutlarında lifli atık çay ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5\text{ g/L}$, $C_0=50\text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300\text{ rpm}$)

Lifli atık çay fabrikası atığı'nın $\geq 1\text{ mm}$ partikül boyutu kullanıldığında Cu^{2+} iyonlarının giderim verimi %46.6 iken, bu değer $\leq 0.15\text{ mm}$ 'de %87'ye yükselmektedir. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi ise $\leq 0.15\text{ mm}$ için 8.73 mg/g ve $\geq 1\text{ mm}$ için 4.66 mg/g olarak gerçekleşmektedir. Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metal iyonu miktarları çizelge 4.7'de verilmiştir.

Ni^{2+} için farklı partikül boyutlarında giderim veriminin zamana bağlı değişimi de şekil 4.22'de verilmektedir. Partikül boyutuna bağlı olarak giderim verimi şu şekilde değişmektedir. $\leq 0.15\text{ mm}$ 'de %86, $0.15-0.25\text{ mm}$ 'de %77, $0.25-0.5\text{ mm}$ 'de %72, $0.5-1\text{ mm}$ 'de %62 ve $\geq 1\text{ mm}$ 'de %45.98'dir. Görüldüğü gibi Ni^{2+} için de düşük partikül boyutlarında yüksek verim elde edilmektedir.



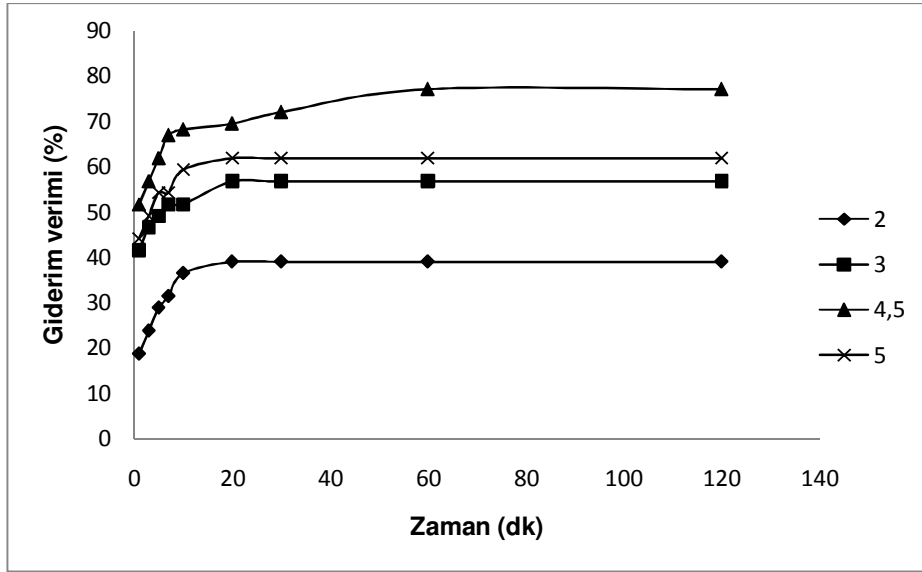
Şekil 4.22. Farklı partikül boyutlarında lifli atık çay ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5\text{ g/L}$, $C_0=50\text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $pH=4$, $KH=300\text{ rpm}$)

Şengil *et al.* (2009) adsorbentin farklı partikül boyutları ile 100 mg/L başlangıç $Cu(II)$ konsantrasyonunda bir seri deney yapmışlar ve elde ettikleri sonuçlardan $Cu(II)$ iyonlarının adsorplanma kapasitesinin partikül boyutunun azalması ile arttığını görmüşlerdir. Bu davranışı adsorbent partikülleri ve partikül boyutlarının etkili yüzey alanı arasındaki ilişkiye bağlamışlardır. Partikül boyutunun azalmasıyla artan yüzey alanı adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan $Cu(II)$ miktarını artırır.

pH değişiminin Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine etkisi

pH pek çok çevresel proste olduğu gibi, adsorpsiyon-biyosorpsiyon sistemlerinde de çok önemli bir yere sahiptir. Farklı pH değerlerinde çözeltide farklı bileşik veya gruplar bulunabilir, ayrıca düşük pH değerlerinde çözeltideki H^+ iyonları, metal iyonları ile adsorpsiyon bölgeleri için yarış halindedir. Bu yüzden adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği optimum pH değeri dikkatle belirlenmelidir.

Lifli atık çay fabrikası atığı ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} giderimine pH etkisi, pH'nın 2'den 5'e değişen değerleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.23'de bu değişimin etkileri görülmektedir.



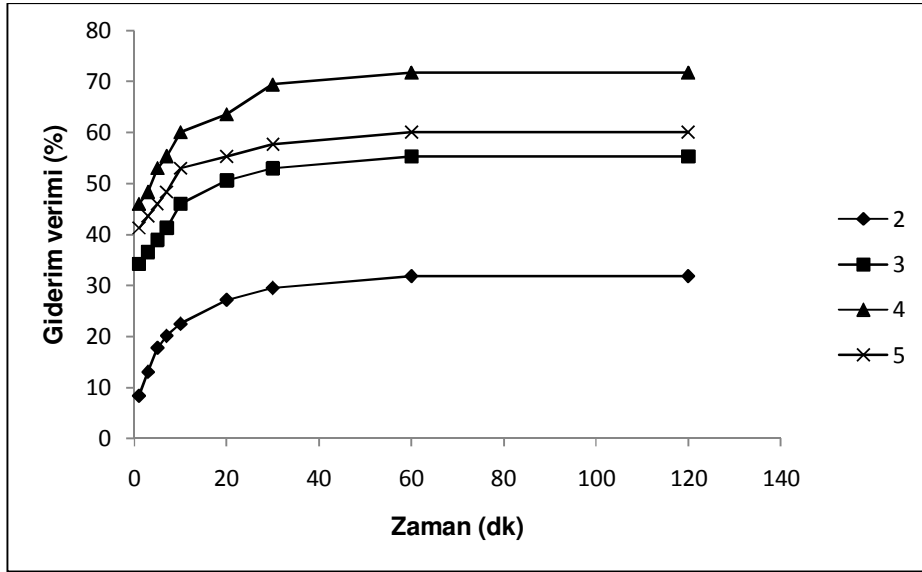
Şekil 4.23. Farklı pH değerlerinde lifli atık çay ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $KH=300$ rpm, $PB=0,5-1$ mm)

pH=2'de lifli atık çay fabrikası atığı'nın Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırma verimi %39 olarak gerçekleşmektedir. pH değeri 3 olduğunda verim %57'ye, pH=4.5 olduğunda %77'ye yükselmektedir. Grafikten adsorpsiyon veriminin pH=5'te düştüğü görülmektedir. Bu düşüş yüksek pH değerlerinde Cu^{2+} iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesine bağlanabilir. Bu nedenle bakır iyonlarının gideriminde optimum pH olarak pH=4.5 seçilmiştir.

Ni^{2+} iyonlarının pH'ya bağlı giderimi araştırılırken pH=2, 3, 4 ve 5 olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.24'de pH değişiminin Ni^{2+} giderimini nasıl etkilediği görülmektedir.

Bakır iyonların gideriminde olduğu gibi nikel iyonlarının gideriminde de adsorpsiyon veriminde, pH=2'den 4'e kadar belirgin bir artış gözlenmektedir. pH=5'e yükseldiğinde

ise verim düşmektedir. pH=2'de Ni²⁺ giderim verimi %32, pH=3'te %55, pH=4'te %72, pH=5'te %60 olmaktadır. pH'nın 2'den 4'e yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesi 3.2 mg/g'dan, 7.2 mg/g'a yükselmektedir.



Şekil 4.24. Farklı pH değerlerinde lifli atık çay ile Ni²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C₀=50 mg/L, T=25°C, KH=300 rpm, PB=0,5-1 mm)

Ünlü and Ersöz (2006), pH=2-6.5 arasında değişen pH'larda Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimini araştırmışlar ve bakır iyonları için maksimum giderim verimini pH=5'te elde etmişlerdir. pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmişler ve bunuda pH'nın artması ile adsorbent yüzeyindeki pozitif yüklerin azalmasına bağlamışlardır.

Çözelti pH'sı, adsorpsiyon yüzeyinde meydana gelen fizisorpsiyon proseslerindeki elektrostatik etkileşim veya kompleks reaksiyonların pH'ya bağlı olmasından dolayı, adsorpsiyon prosesinde önemli bir parametredir (Ünlü and Ersöz 2006) .

Guo *et al.* (2008) Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının giderimine pH etkisini belirlemek için yaptıkları çalışmada elde ettikleri sonuçlardan metal adsorpsiyonunun çok güçlü bir şekilde pH'ya bağlı olduğunu ve artan pH ile arttığını

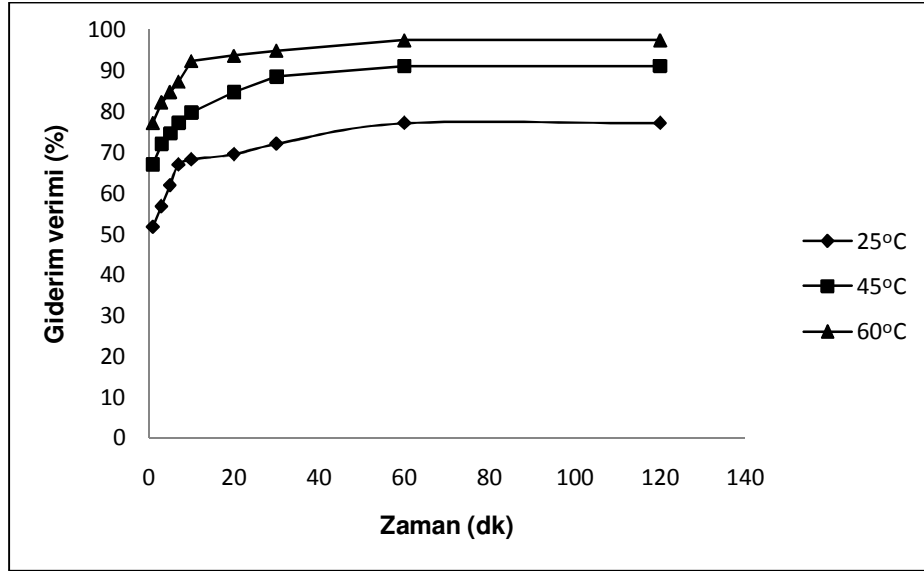
görmüşlerdir. Çalışmada pH=4'te Cu(II) iyonlarının %65 ve Ni(II) iyonlarının yaklaşık %27 adsorplandığı belirlenmiştir.

pH etkisi pek çok araştırmacı tarafından araştırılmış ve sonuçlar pH'nın biyosorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğunu göstermiştir. Liu *et al.* (2009) kahverengi yosun ile 4 farklı metal giderimini araştırmışlar ve diğer pek çok araştırmacı gibi sistemin pH'dan önemli derecede etkilendiğini görmüşlerdir. Bu durumu adsorbentın doğasına bağlamışlardır. Kahverengi yosunun hücre duvarı büyük miktarlarda karboksil grupları içerir. Yüksek pH'larda bu gruplar metaller ve negatif yükler arasındaki çekime yardım ederler ve hücre duvarı üzerinde biyosorpsiyon artış gösterir. Kahverengi yosunun 4 farklı modifiyesi ile yaptıkları bu çalışmada, 4 adsorbent için de hem Cu(II) hem de Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin pH arttıkça arttığını belirtmişlerdir.

Sıcaklığın Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine etkisi

Sıcaklık, pH gibi adsorpsiyon-biyosorpsiyon işlemlerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Sorpsiyon işlemlerinin gerçekleştiği ortamın sıcaklığı, metal iyonlarının hareketlerini doğrudan etkilemektedir. Sadece fiziksel sorpsiyonun mevcut olduğu durumlarda, sıcaklık artışı adsorpsiyon hızını azaltmaktadır. Sıcaklık artışı adsorpsiyon hızında artışa neden oluyorsa, fiziksel olayların yanında kimyasal bağlanmalarında adsorpsiyonda rol aldığı söylenebilir.

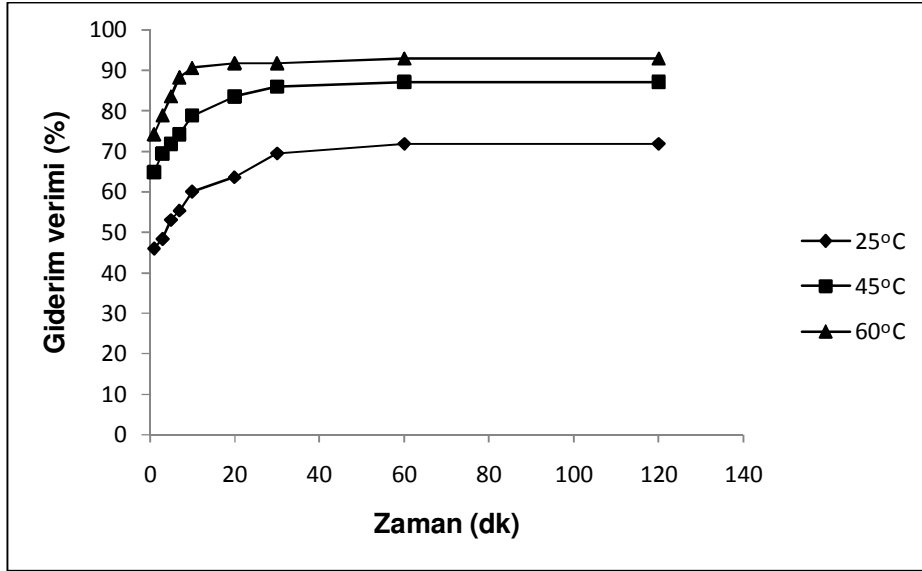
Lifli atık çay fabrikası atığı ile Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonunun giderimine sıcaklığın etkisi; 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L Cu²⁺ konsantrasyonlarında, 3 farklı sıcaklıkta (25°C, 45°C ve 60°C) çalışılarak belirlenmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, lifli atık çay fabrikası atığı ile hem bakır hem de nikel iyonlarının gideriminde kimyasal bağlanmaların da etkin olabileceğini göstermiştir. Şekil 4.25'te Cu²⁺ gideriminin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir.



Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda lifli atık çay ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0,5-1$ mm)

Tüm sıcaklık değerlerinde 30 dakikada adsorpsiyon neredeyse sonlanmaktadır. Bu süreden, çalışmanın sonlandırıldığı 120. dakikaya kadar herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu süre sonunda adsorpsiyon verimleri 25°C , 45°C ve 60°C 'ler için sırası ile %77, %91 ve %97 olarak gerçekleşmiştir. Bu süreden sonra adsorpsiyonda meydana gelmesi muhtemel değişikliklerin çok küçük boyutlarda olacağı düşünülmektedir.

Şekil 4.26, sıcaklıkla Ni^{2+} giderimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Ni^{2+} iyonları da sıcaklık değişiminden benzer şekilde etkilenmektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi artmakta, benzer şekilde lifli atık çay fabrikası atığı'nın adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermektedir. Sıcaklığın 25°C 'den, 60°C 'ye artırılması ile adsorpsiyon verimi %72'den, %93'e, adsorpsiyon kapasitesi ise 7.2 mg/g'dan, 9.3 mg/g'a çıkmaktadır.

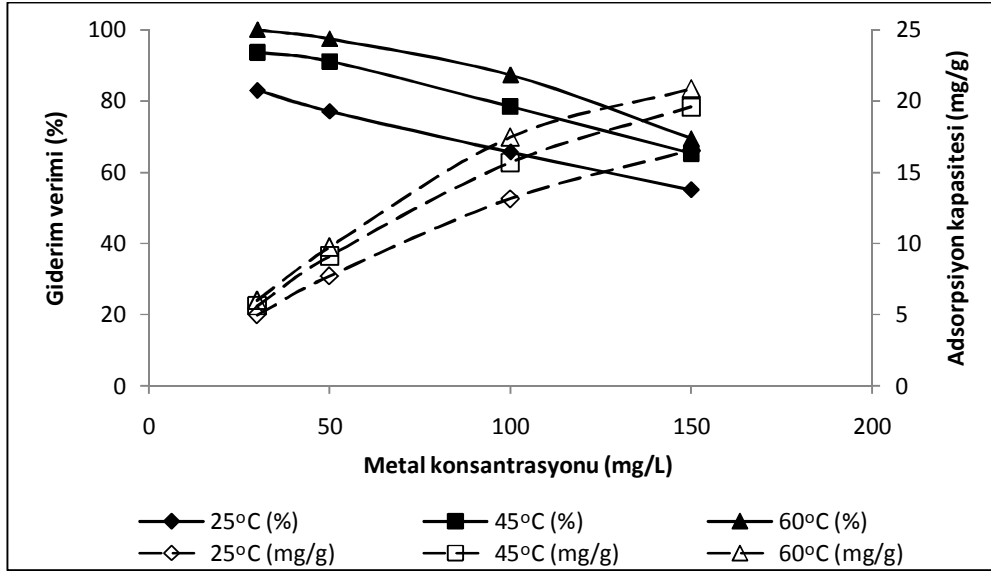


Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda lifli atık çay ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $pH=4$, $KH=300$ rpm, $PB=0,25-0,5$ mm)

Meena *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada metal iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisini araştırmak için 3 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve $pH=6$ 'da, $20^{\circ}C$ 'den $60^{\circ}C$ 'ye değişen sıcaklıklarda çalışmışlar ve adsorpsiyonun artan sıcaklıkla beraber arttığını gözlemişlerdir.

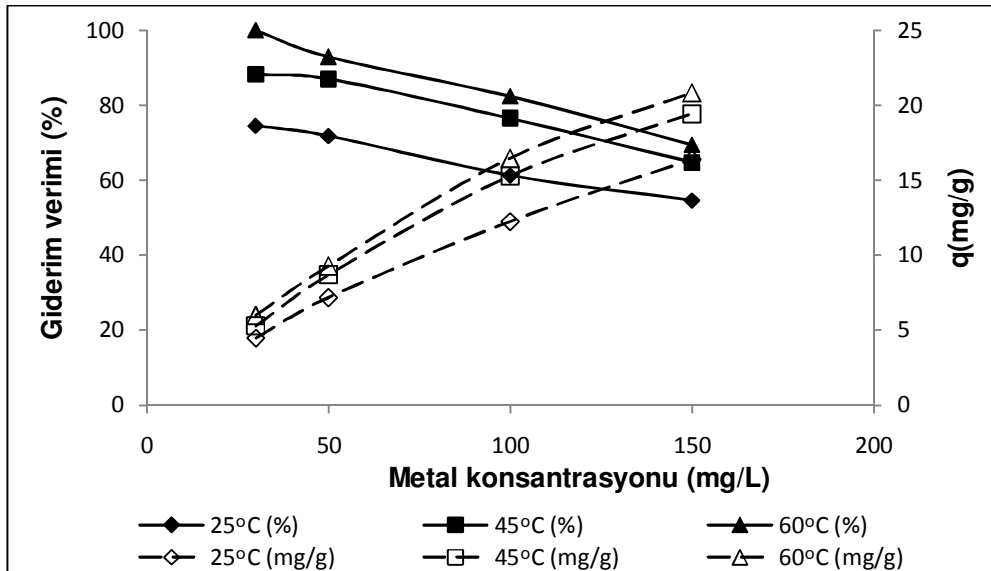
Yahaya *et al.* (2009) yaptıkları çalışmada $30^{\circ}C$, $35^{\circ}C$ ve $40^{\circ}C$ sıcaklıkların adsorpsiyona etkisini araştırmışlar ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını görmüşlerdir. $30^{\circ}C$ 'de Cu(II) giderimi 1.44 mg/g iken $40^{\circ}C$ 'de 2.18 mg/g'a yükselmiştir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda Cu(II) gideriminin daha uygun olduğunu, elde edilen yüksek verimin biyosorbent üzerine Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonunun kimyasal reaksiyonun bir göstergesi olduğunu ifade etmişlerdir.

Şekil 4.27 'de başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarına bağlı olarak $25^{\circ}C$, $45^{\circ}C$ ve $60^{\circ}C$ sıcaklıklar için giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin değişimi görülmektedir.



Şekil 4.27. Farklı sıcaklıklarda, lifli atık çay ile farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı şekilden görülmektedir. 30 mg/l Cu^{2+} , 25°C sıcaklıkta %83, 45°C'de %94 ve 60°C'de %100 giderilmektedir. 100 mg/l Cu^{2+} 'nin giderim verimi ise artan sıcaklıkla beraber %65'ten %87'ye yükselmektedir.



Şekil 4.28. Farklı sıcaklıklarda, lifli atık çay ile farklı başlangıç Ni^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Şekil 4.28'den görüldüğü gibi sıcaklığın 25°C 'den 45°C 'ye yükselmesiyle özellikle 50, 100 ve 150 mg/l Ni^{2+} konsantrasyonları için adsorpsiyon veriminde önemli artış gözlenirken, sıcaklığın daha da artırılması adsorpsiyon üzerinde çok önemli değişiklikler yapmamaktadır. Bu durum başlangıçta sıcaklığın artırılması ile metal iyonu ve adsorbent partiküllerinin temasının artmasına paralel uzaklaştırma veriminin artması ve adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşması şeklinde açıklanabilir. Belli bir değerden sonra sıcaklık ne kadar artırılırsa artırılсын adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon miktarı bu sebepten çok fazla değişmeyecektir.

Ni^{2+} iyonları için 45 ve 60°C 'lerde giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri şu şekildedir. 30 mg/l başlangıç konsantrasyonu için giderim verimleri %88 ve %100, adsorpsiyon kapasiteleri 5.29 mg/g ve 6 mg/g iken; 150 mg/l başlangıç konsantrasyonunda giderim verimleri 45 ve 60°C için sırasıyla %64 ve %69 olmaktadır. Görüldüğü gibi değişiklik küçük miktardadır. Bu sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasiteleri ise 150 mg/l için 19.43 mg/g ve 20.83 mg/g'dır. Atık çayın Ni^{2+} iyonlarını adsorplama kapasitesi de artan sıcaklıkla artmakla beraber, adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı, bu artış hızı belli bir değerden sonra yavaşlamaktadır.

Atık çay ile her iki metal iyonunun adsorpsiyonun, Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerine uygunluğu farklı sıcaklıklarda farklı başlangıç Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonlarında çalışılarak araştırılmıştır.

Çizelge 4.3'de Cu^{2+} iyonları için, çizelge 4.4'de ise Ni^{2+} iyonları için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden elde edilen değerler verilmiştir. Atık çay ile yapılan izoterm çalışmalarından iki metal iyonu için de adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerine uyduğu görülmüştür. Langmuir ve Temkin izoterm modellerinin regresyon katsayılarının tüm sıcaklık değerlerinde çok yüksek olduğu, Freundlich izoterm modelinde ise sadece 45°C sıcaklıkta düşük değer aldığı görülmektedir.

Cu^{2+} iyonlarının gideriminde Q^0 değerinin sıcaklıkla birlikte artması adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu, hem Cu^{2+} hem de Ni^{2+} iyonlarının gideriminde tüm sıcaklık değerlerinde $1/n$ değerinin 0.1-1.0 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu ve B değerlerinin düşük olması da adsorpsiyonda daha çok fiziksel olayların baskın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Lifli atık çay ile farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	$Q^0(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2	K_f	n	R^2	A	B	R^2
25	18.45	0.07	0.9904	2.4	2.13	0.9939	-1.85	4.5292	0.9936
45	19.8	0.2	0.9961	4.80	2.70	0.979	1.97	4.2086	0.9998
60	20.4	0.72	0.9913	9.45	4.6	0.9818	18.5	3.1286	0.9967

Çizelge 4.4. Lifli atık çay ile farklı sıcaklıklarda Ni^{2+} iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler

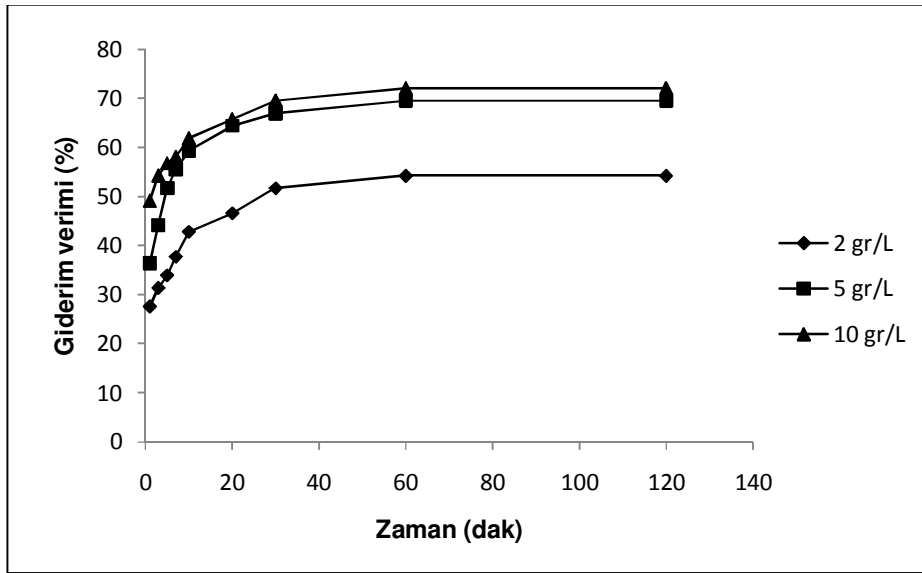
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	$Q^0(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2	K_f	n	R^2	A	B	R^2
25	23.26	0.031	0.999	1.44	1.72	0.9922	-3.52	5.3571	0.9907
45	24.21	0.08	0.9963	3.26	2.14	0.9679	-1.24	5.1956	0.9997
60	21.98	0.2	0.9935	6.32	3.13	0.9918	2.23	4.4973	1

4.1.3. Serpantinli killi kum İle Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu

Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi

Adsorbent konsantrasyonundaki değişimin Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının giderimi üzerine etkisi belirlenirken, serpantinli killi kum adsorbentinin konsantrasyonu 2 g/L, 5 g/L ve 10 g/L olarak değiştirilmiştir.

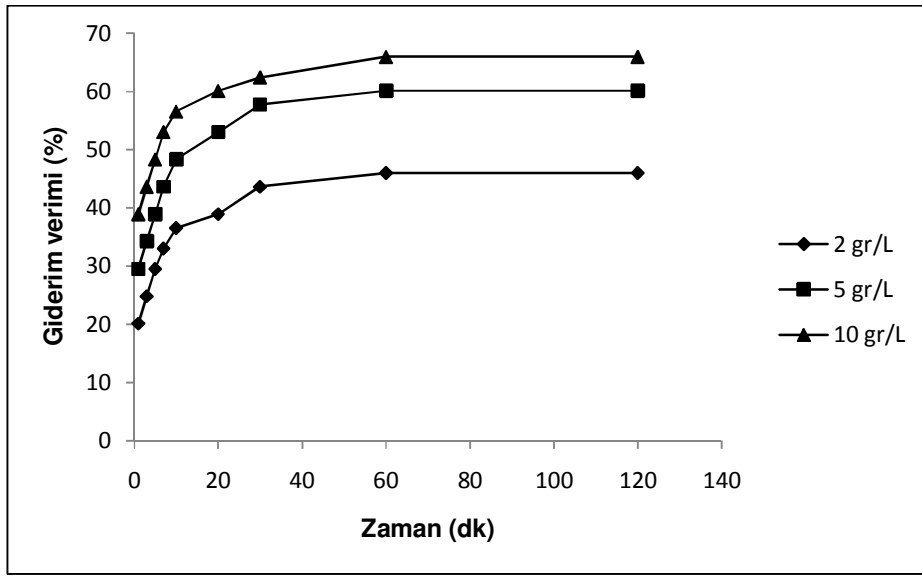
Şekil 4.29'da serpantinli killi kumun farklı konsantrasyonlarının Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi görülmektedir. Bu etki, gül yağı fabrikası atığı ve lifli atık çay fabrikası atığında olduğu gibidir. Adsorbent konsantrasyonunun artması ile metal iyonlarının giderim verimi de artmaktadır. 2 g/L adsorbent, 50 mg/L Cu^{2+} iyonunu %54, 5 g/L adsorbent %69.5 ve 10 g/L adsorbent %72 gidermektedir. Daha fazla bağlanma bölgesi bu değişimi açıklamaktadır.



Şekil 4.29. Farklı adsorbent konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5\text{mm}$)

Adsorbent konsantrasyonunun 2 g/L'den, 10 g/L'ye yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesi 13.56 mg/g 'dan, 3.6 mg/g'a azalmaktadır.

Şekil 4.30'da Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun adsorbent konsantrasyonundaki değişimden nasıl etkilendiği görülmektedir. Görüldüğü gibi 2 g/L serpantinli killi kum kullanıldığında giderim verimi %46 iken, konsantrasyon 5 g/L olduğunda %60 ve 10 g/L kullanıldığında ise yaklaşık %66 olmaktadır.



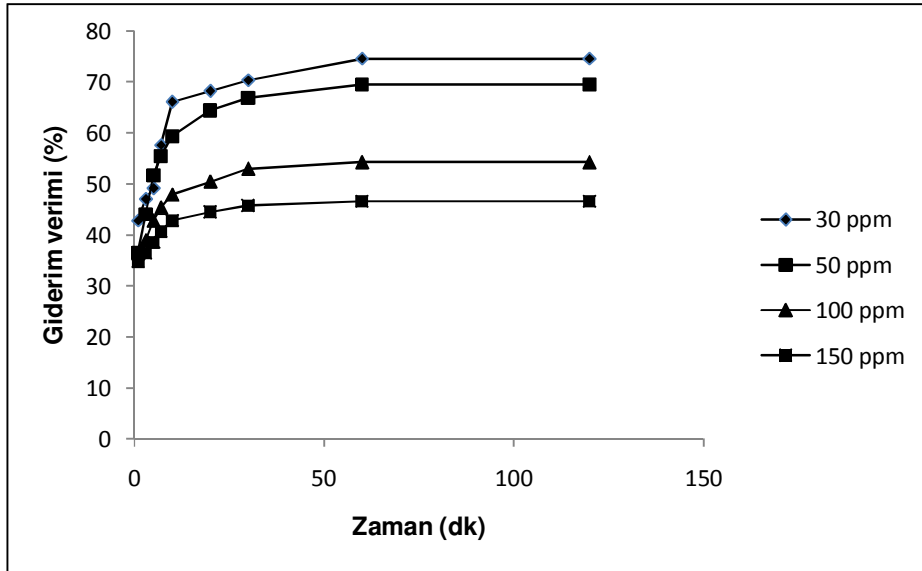
Şekil 4.30. Farklı adsorbent konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, KH=300 rpm, T=25°C, pH=4, PB=0.15-0.5 mm)

Başlangıç metal konsantrasyonunun Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine etkisi

Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi incelenirken; Cu^{2+} iyonları ve Ni^{2+} iyonlarının başlangıç konsantrasyonları 30, 50, 100 ve 150 mg/L şeklinde değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Tüm denemeler oda sıcaklığında ve 5 g/L adsorbent konsantrasyonunda yürütülmüştür.

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu adsorpsiyon sistemlerinin en önemli parametrelerinden biridir. Sabit adsorbent dozuna yüklenen metal iyonunun konsantrasyonları değiştiğinde, adsorplanan miktarda büyük değişimler olabilmektedir. Ortamda bulunan metal partikülleri arttıkça, adsorbent partikülleri ile daha fazla sayıda çarpışma gerçekleşmektedir. Bu çarpışma adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metal iyonu miktarını artırmakta, fakat adsorpsiyon veriminin de artış gözlenmemektedir.

Şekil 4.31’de, Cu^{2+} iyonlarının serpantinli killi kum üzerine adsorpsiyonunda, bakır iyonlarının değişen konsantrasyonlarının etkileri görülmektedir.

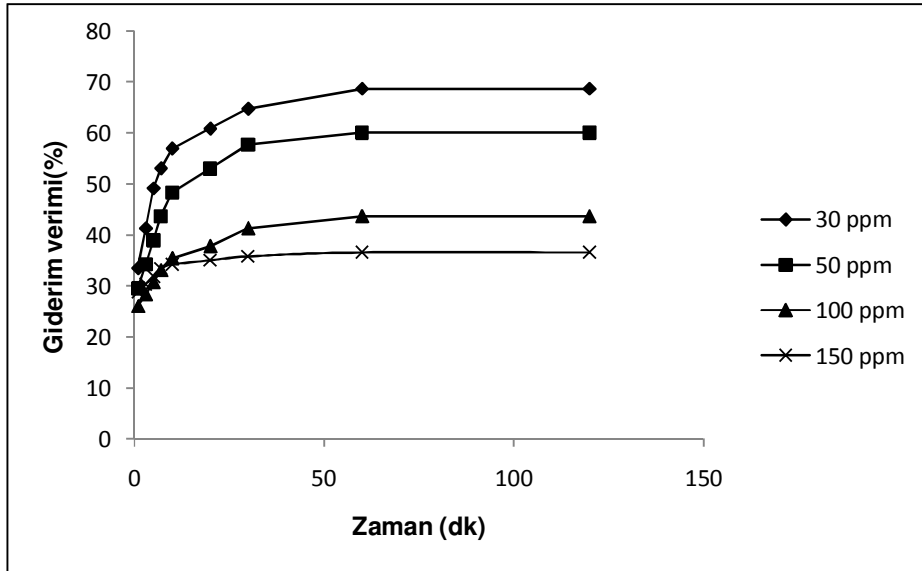


Şekil 4.31. Farklı Cu^{2+} konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm)

30 mg/l başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon verimi %74.58 adsorpsiyon kapasitesi 4.47 mg/g olarak bulunmuştur. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça değişimin etkileri ortaya çıkmaktadır. 50 mg/L Cu^{2+} iyonu içeren çözeltilerden bakır iyonlarının giderim verimi 69.5 olarak gerçekleşmiş, konsantrasyon 100 mg/L olduğunda da %54 verimle giderim sağlanmıştır. 50 ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında serpantinli killi kumun adsorpladığı Cu^{2+} miktarı sırasıyla 6.95 mg/g ve 10.85 mg/g olmaktadır. Cu^{2+} 'nin başlangıç konsantrasyonu 150 mg/l olarak seçildiğinde ise

adsorpsiyon verimi %46.62'ye azalırken, adsorpsiyon kapasitesi 13.98 mg/g'a yükselmektedir.

Farklı giriş konsantrasyonlarında Ni^{2+} için başlangıç metal iyonunun etkisi şekil 4.32'de verilmiştir. Giriş konsantrasyonu arttıkça uzaklaştırma yüzdesi azalmaktadır. 30 mg/L Ni^{2+} içeren çözeltisi %68.68 giderilirken, 150 mg/L Ni^{2+} içeren çözeltisi %36.6 giderilmektedir. Giriş konsantrasyonunun 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L şeklinde değişmesiyle Ni^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasitesi de sürekli artarak 4.12 mg/g, 6 mg/g, 8.7 mg/g ve 11 mg/g olmaktadır.

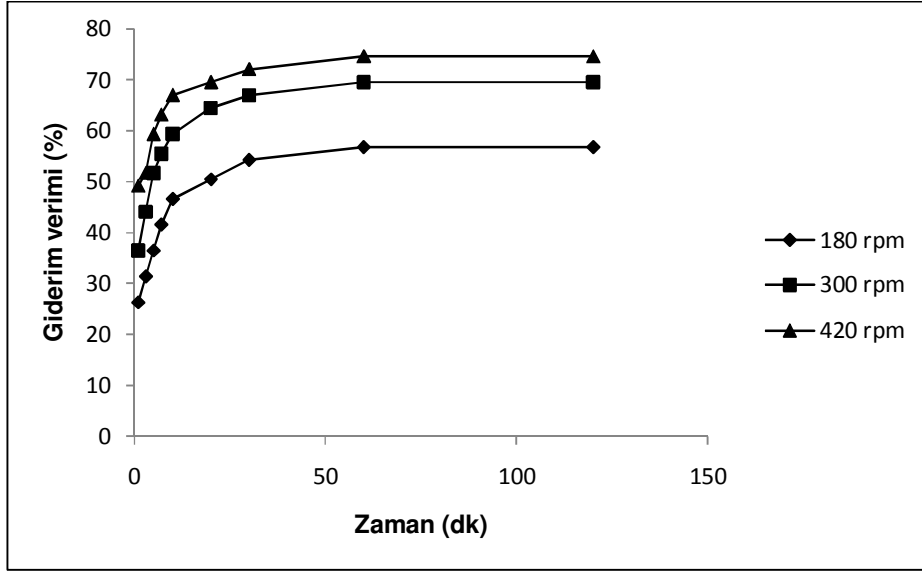


Şekil 4.32. Farklı Ni^{2+} konsantrasyonlarında serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, KH=300 rpm, T=25°C, pH=4.0, PB=0.15-0.5 mm)

Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine karıştırma hızının etkisi

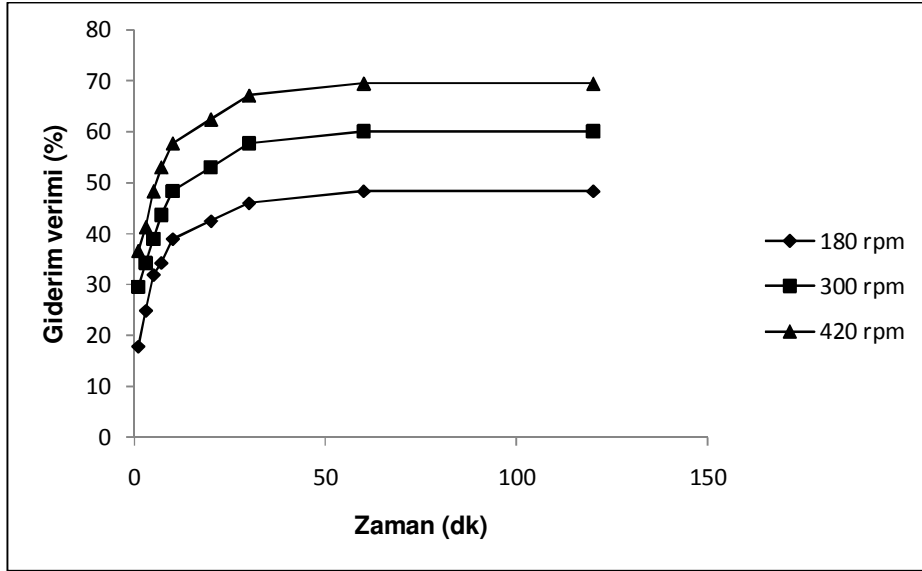
Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde, her iki ağır metal iyonu için karıştırma hızı 180, 300 ve 420 rpm olarak çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında Cu^{2+} gideriminin zamanla değişimi şekil 4.33'de verilmiştir.

Şekil 4.33'de görüldüğü gibi karıştırma hızının artması ile Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılan miktarında artış olmuştur. Karıştırma hızı 180 rpm'den, 420 rpm'e artırıldığında adsorpsiyon verimi %56.8'den, %74.58'e yükselmiştir.



Şekil 4.33. Farklı karıştırma hızlarında serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm)

180 rpm karıştırma hızında serpantinli killi kumun 1 gramı 5.68 mg Cu^{2+} adsorplarken, karıştırma hızı 300 rpm olarak değiştirildiğinde adsorplanan miktar 6.95 mg'a yükselmekte ve 420 rpm'de bu miktar artarak 7.46 mg olmaktadır.



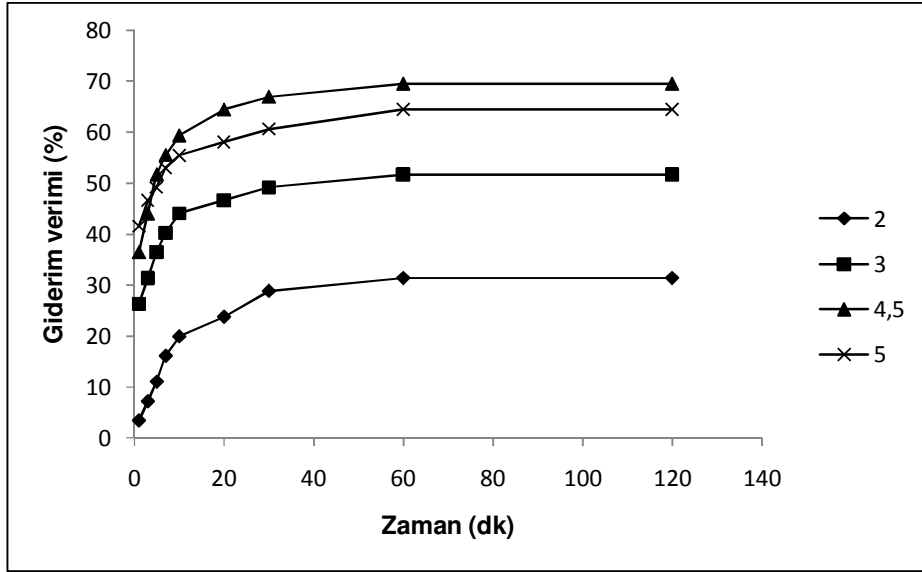
Şekil 4.34. Farklı karıştırma hızlarında serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ C$, $pH=4$, $PB=0.15-0.5$ mm)

Şekil 4.34'te Ni^{2+} iyonlarının serpantinli killi kum ile adsorpsiyon çalışmalarında farklı karıştırma hızlarında oluşan değişim gösterilmektedir. Görüldüğü gibi karıştırma hızı adsorpsiyon sistemi üzerinde pozitif etki yaparak adsorpsiyon veriminin artmasını sağlamıştır. 50 mg/L Ni^{2+} iyonu 180 rpm karıştırma hızında %48.34 adsorplanırken, 420 rpm'de %69.47 adsorplanmaktadır.

Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine pH'ın etkisi

Hidrojen iyonlarının düşük pH değerlerinde ortamda var olması diğer iyonların adsorbent üzerine bağlanmasına engel oluşturmaktadır. Hidrojen iyonlarının tanecik yüzeyindeki bağlanma bölgelerine olan ilgisi metal iyonlarına nazaran daha fazladır. Bu iyonların güçlü bir şekilde adsorplandıkları ortamda pek çok metal iyonu için bağlanma çok düşük seviyelerde gerçekleşmektedir. pH değeri arttıkça ortamda bulunan hidrojen iyonu miktarı azalmaya, dolayısıyla metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen ve engelleyen baskıda ortadan kalkmaktadır. Böylelikle hidrojen iyonları ile bağlanma bölgeleri için rekabet eden metal iyonları tutunma için daha avantajlı hale gelirler.

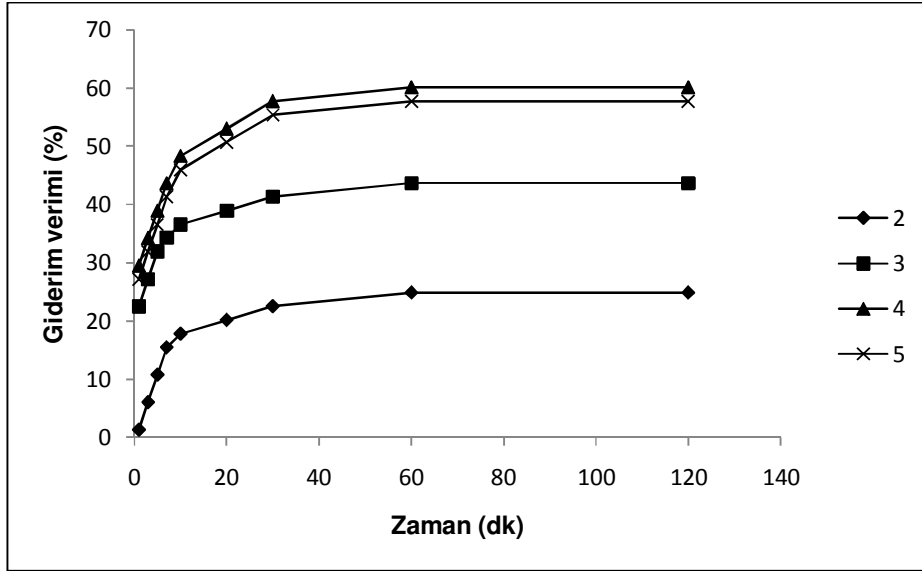
Bu araştırmada; serpantinli killi kum ile Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH değeri 2.0, 3.0, 4.5 ve 5.0 olarak; Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda ise 2.0, 3.0, 4.0 ve 5.0 olarak değiştirilmiştir.



Şekil 4.35. Farklı pH değerlerinde serpantinli killi kum ile Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $KH=300$ rpm, $PB=0.15-0.5$ mm)

Farklı pH değerlerinde Cu^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi şekil 4.35'de, Ni^{2+} iyonlarının giderme veriminin zamanla değişimini ise şekil 4.36'da verilmektedir. Cu^{2+} iyonunun gideriminde; en yüksek giderme verimi, pH=4.5'de elde edilmiştir. pH=4.5'de 50 mg/L Cu^{2+} %69.5 oranında giderilirken, pH=3.0'te %51.7 ve pH=2'de %31.37 giderilmektedir.

Ni^{2+} iyonlarının çözeltiden giderilmesinde en yüksek verim pH=4.0'de elde edilmiştir. pH değeri azaldıkça verimde belirgin şekilde azalmaktadır. pH=4.0'te serpantinli killi kumun birim ağırlılığının adsorpladığı Ni^{2+} iyonu miktarı 6 mg iken; pH=3'te 4.36 mg'a ve pH=2.0'de 2.49 mg'a düşmektedir. Şekil 4.36'dan görüldüğü gibi 5 g/L serpantinli killi kum ile pH=2.0'de 50 mg/L Ni^{2+} iyonu %24.86 giderilirken, pH=3'te %43.64, pH=4'te %60 ve pH=5'te %57.7 giderilmektedir.



Şekil 4.36. Farklı pH değerlerinde serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, $M=5$ g/L, $KH=300$ rpm, $T=25^\circ C$, $PB=0.15-0.5$ mm)

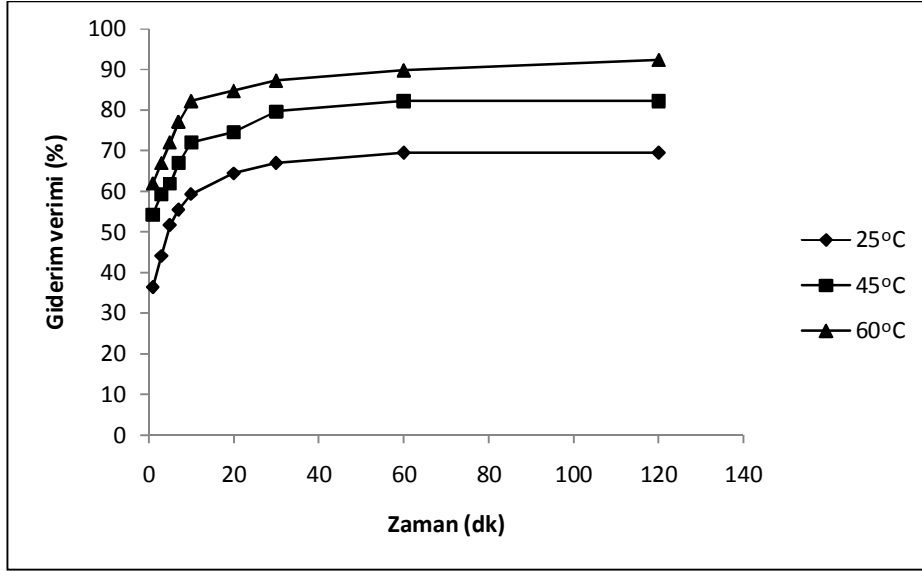
Sıcaklığın Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine etkisi

Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} iyonunun giderimine sıcaklığın etkisi; 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonlarında, 5 g/L adsorbent ile $25^\circ C$, $45^\circ C$ ve $60^\circ C$ sıcaklıklarda çalışılarak belirlenmiştir. Belirlenen çalışma şartlarında elde edilen veriler Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için şekil 4.37 ve 4.38'de gösterilmiştir.

Şekil 4.37'den görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon verimi artmakta, toplam çalışma süresi olan 120. dakikada 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Cu^{2+} iyonlarının çözeltilerden giderim verimleri $25^\circ C$ sıcaklıkta %69.5, $45^\circ C$ 'de %82.2'ye yükselmekte ve sıcaklığın $60^\circ C$ olarak değiştirilmesiyle adsorpsiyon veriminin %92.38 olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon verimi arttıkça, serpantinli killi kum tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı da, artış göstermiştir. $25^\circ C$ sıcaklıkta 50 mg/L Cu^{2+} iyonu serpantinli killi kum tarafından 6.95 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile giderilirken, $45^\circ C$ 'de bu değer 8.22

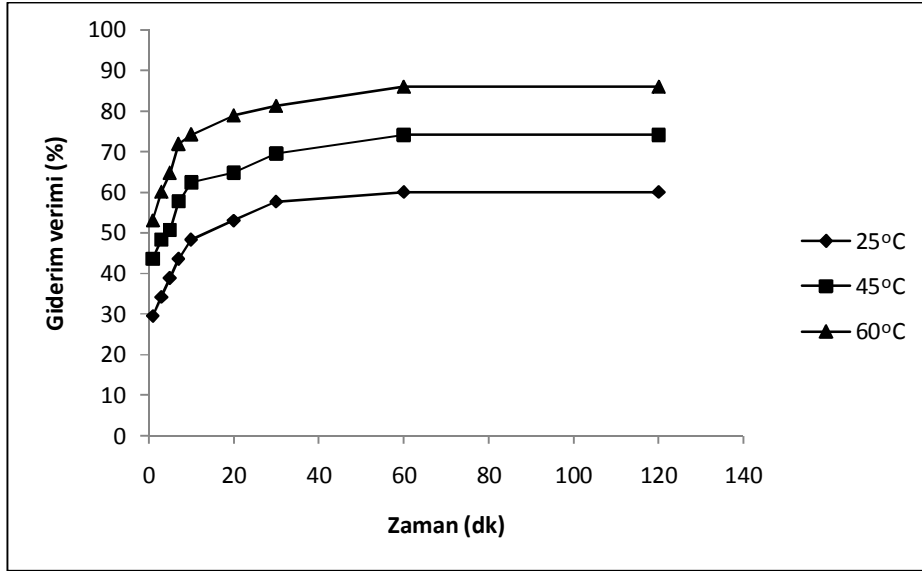
mg/g olmakta ve sıcaklığın yükseltilmesiyle artış devam ederek 60⁰C'de 9.24 mg/g olmaktadır.



Şekil 4.37. Farklı sıcaklıklarda serpantinli killi kum ile Cu²⁺ giderme veriminin zamanla değişimi (M=5 g/L, C₀=50 mg/L, pH=4.5, KH=300 rpm, PB=0.15-0.5 mm)

Nikel iyonlarının serpantinli killi kum ile giderimi üzerine yapılan çalışmalarda sıcaklığın etkisi, 25⁰C, 45⁰C ve 60⁰C sıcaklıklarda, 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L Cu²⁺ konsantrasyonlarında, 5 g/L adsorbent ile çalışılarak belirlenmiştir.

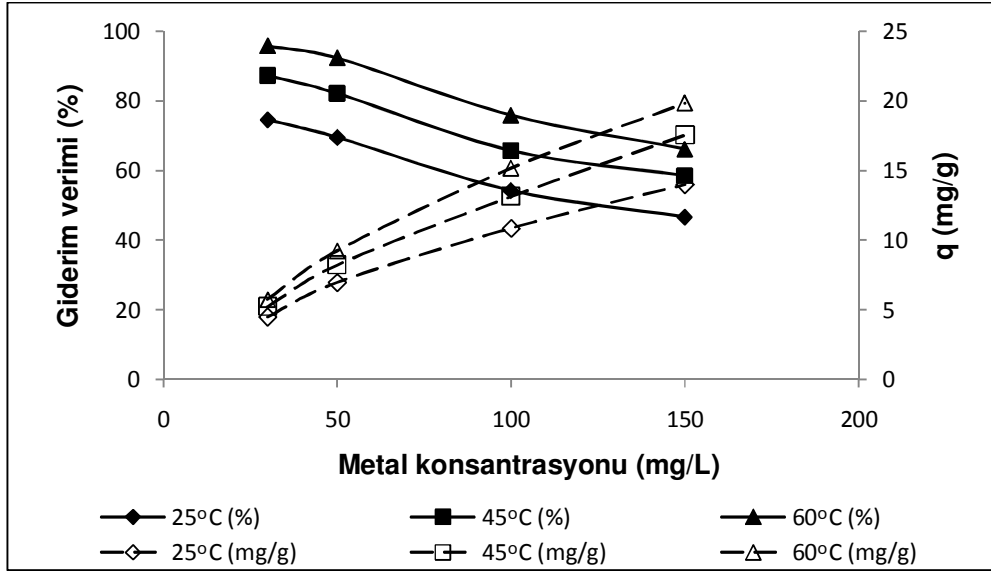
Şekil 4.38'de adsorpsiyon veriminin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir. 25⁰C'de adsorpsiyon verimi %60, 45⁰C'de %74.2 ve 60⁰C'de %86 olmaktadır. 45⁰C'de serpantinli killi kumun Ni²⁺ iyonlarını adsorplama kapasitesi 7.42 mg/g iken, 60⁰C'de 8.6 mg/g olmaktadır.



Şekil 4.38. Farklı sıcaklıklarda serpantinli killi kum ile Ni^{2+} giderme veriminin zamanla değişimi ($M=5$ g/L, $C_0=50$ mg/L, $\text{pH}=4$, $\text{KH}=300$ rpm, $\text{PB}=0.15-0.5$ mm)

Deneysel veriler, sıcaklığın 25°C , 45°C ve 60°C olarak değişmesiyle adsorpsiyonun bu değişiklikten etkilendiğini göstermiştir. Sıcaklık değerinin azalmasıyla oluşan etki negatif yöndedir. Endotermik reaksiyonlarda görülen bu durum, sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının gideriminde artışla sonuçlanmaktadır.

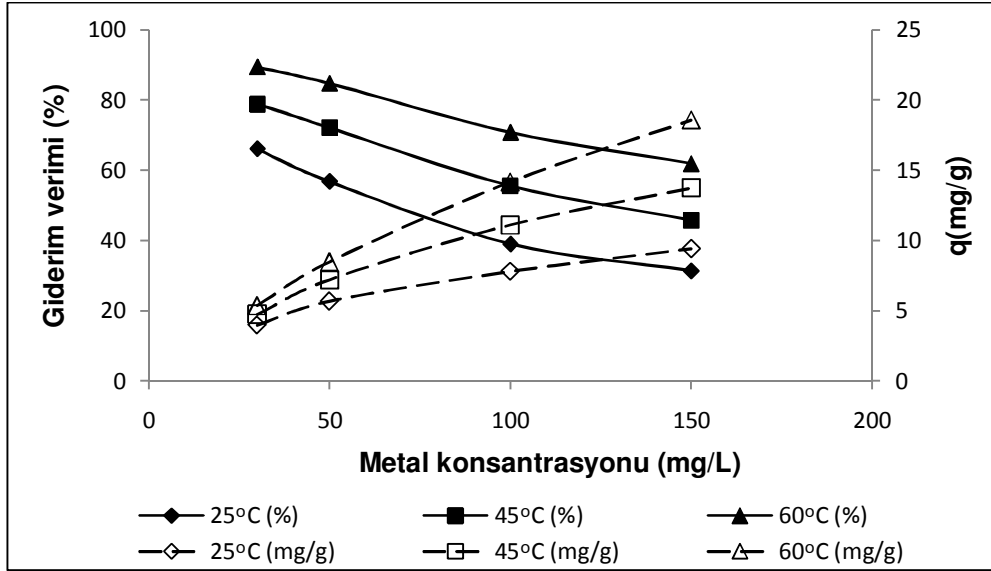
Şekil 4.39'da farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında 25°C , 45°C ve 60°C sıcaklıklar için giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmiştir.



Şekil 4.39. Farklı sıcaklıklarda, serpantinli killi kum ile farklı başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasına paralel olarak adsorpsiyon veriminde artış olmaktadır. 30 mg/l Cu^{2+} iyonu, 25°C sıcaklıkta %74.6, 45°C ve 60°C'lerde %%87.3 ve %95.8 giderilmektedir. 30 mg/l için serpantinli killi kumun birim ağırlığı tarafından adsorplanan Cu^{2+} miktarları 45°C'de 5.23 mg/g, 60°C'de 7.75 mg/g'dır. Sıcaklığın 45°C'den 60°C'ye artırılmasıyla 100 mg/l Cu^{2+} iyonunun giderim verimi %65.7'den %75.8'e yükselmektedir. 150 mg/l başlangıç konsantrasyonunda ise adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi 25°C'de 13.98 mg/g ve %46.6, 45°C'de 17.54 mg/g ve %58.5, 60°C'de 19.83 mg/g ve %66.7 olarak gerçekleşmiştir.

Şekil 4.40'da Ni^{2+} iyonlarının farklı giriş konsantrasyonlarının giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. 45°C'de 30 mg/L Ni^{2+} iyonu %78.8 giderilmekte ve adsorpsiyon kapasitesi 4.73 mg/g olmaktadır. Metal konsantrasyonu 50 mg/L olduğunda ise adsorpsiyon verimi %72'ye düşerken adsorpsiyon kapasitesi 7.2 mg/g'a yükselmektedir. Metal iyonu konsantrasyonunun 100 mg/L ve 150 mg/L değerlerinde ise giderim verimleri sırasıyla %55.5 ve %45.78 olarak gerçekleşmiş, verilen konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 11.1 mg/g ve 13.7 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.40. Farklı sıcaklıklarda, serpantinli killi kum ile farklı başlangıç Ni^{2+} konsantrasyonlarında giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Aynı şartlarda sıcaklık $60^{\circ}C$ 'ye yükseldiğinde 30 mg/L ve 100 mg/L Ni^{2+} iyonlarının giderimi %89.4 ve %71 olarak gerçekleşmiştir. 150 mg/L metal konsantrasyonunda uzaklaştırma yüzdesi %61.8'e azalmaktadır.

Serpantinli killi kum ile bakır ve nikel iyonları için, adsorbent derişimi sabit tutularak, 3 farklı sıcaklıkta, başlangıç metal iyonu konsantrasyonlarının 30, 50, 100, 150 mg/L olarak değiştirilmesi suretiyle yapılan deneylerden elde edilen verilerle hesaplamalar yapılarak sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Çizelge 4.5'de Cu^{2+} iyonları için, çizelge 4.6'da ise Ni^{2+} iyonları için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları verilmiştir.

Bakır iyonlarının gideriminde, tüm sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon sisteminin en çok Freundlich modeline uyduğu, $25^{\circ}C$ 'de Langmuir ve Temkin izoterm modellerinin

regresyon katsayılarının da oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunun tüm izoterm modellerine uyduğu görülmektedir.

Ni^{2+} iyonlarının gideriminde Q^0 değerinin sıcaklıkla birlikte artması adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu, hem Cu^{2+} hem de Ni^{2+} iyonlarının gideriminde tüm sıcaklık değerlerinde $1/n$ değerinin 0.1-1.0 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu ve B değerlerinin düşük olması da adsorpsiyonda daha çok fiziksel olayların baskın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. Serpantinli killi kum ile farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler

Sıcaklık (°C)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	Q^0 (mg/g)	b(L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	A	B	R^2
25	16.5	0.048	0.9969	1.79	2.12	0.9909	0.39	3.9451	0.991
45	17.66	0.108	0.9878	3.1	2.39	0.9927	0.83	4.2294	0.9775
60	17.48	0.374	0.9745	5.57	3.09	0.9908	3.42	3.6722	0.9827

Çizelge 4.6. Serpantinli killi kum ile farklı sıcaklıklarda Ni^{2+} iyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen sabitler

Sıcaklık (°C)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
	Q^0 (mg/g)	b(L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	A	B	R^2
25	10.2	0.06	0.9925	1.76	2.75	0.9908	0.54	2.2932	0.9948
45	15	0.07	0.9942	2.3	2.43	0.9919	0.58	3.4948	0.9964
60	18.73	0.12	0.9879	3.4	2.37	0.9954	0.94	4.4836	0.9873

Çizelge 4.7. Gül yağı fabrikası atığı, lifli atık çay ve serpantinli killi kumun karşılaştırmalı adsorpsiyon kapasiteleri

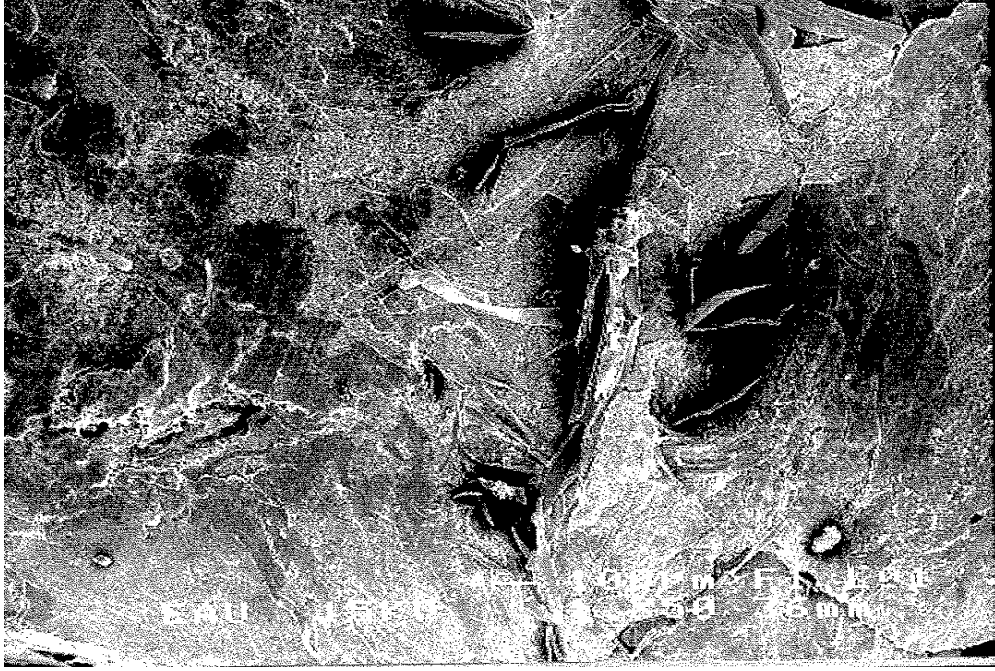
		Adsorbentlerin Adsorpsiyon Kapasiteleri					
		Gül yağı fabrikası atığı		Lifli atık çay		Serpantinli killi kum	
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
Metal kons. (mg/L)	30	5.62	5.53	4.73	4.47	4.47	4.12
	50	9.00	8.82	7.71	7.20	6.95	6.00
	100	14.90	14.00	12.88	12.25	10.85	8.72
	150	17.30	16.85	16.50	16.38	13.98	10.98
Adsorbent kons. (mg/L)	2	19.25	17.36	14.80	14.40	13.56	4.59
	10	4.68	4.64	4.10	3.94	3.60	6.59
	2	3.90	3.42	3.90	3.20	3.13	2.48
pH	3	6.44	6.00	5.68	5.53	5.17	4.36
	5	7.45	6.71	6.18	6.00	6.44	5.77
	180	7.20	6.7	6.18	6.01	5.67	4.83
Kariştirma hızı	420	9.23	9.30	8.10	7.65	7.45	6.94
	45	9.50	9.30	9.11	8.71	8.22	7.41
Sıcaklık (°C)	60	10.00	10.00	9.75	9.30	9.24	8.59
	≤0.15	9.75	9.53	8.73	8.60	-	-
Partikül boyutu (mm)	0.15-0.25	9.5	8.83	8.22	7.65	-	-
	≥1	6.70	6.00	4.66	4.60	-	-

4.2. Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1. Sürekli sistemde gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu

Sürekli sistemde gül yağı fabrikası atığı ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderimi çalışmalarında, giriş metal iyonu konsantrasyonu, yatak yüksekliği, partikül boyutu, çözeltinin kolonda akış hızı, giriş çözeltisi pH değeri parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Sürekli sistemde adsorpsiyon denemeleri, yatak yüksekliği parametresi hariç, çalışılan her iki metal iyonu içinde 15 cm yatak yüksekliğinde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. 15 cm yatak yüksekliği 8.31 gr gül yağı fabrikası atığı ile elde edilmiştir. Yatak porozitesi 0.53 olarak bulunmuştur.

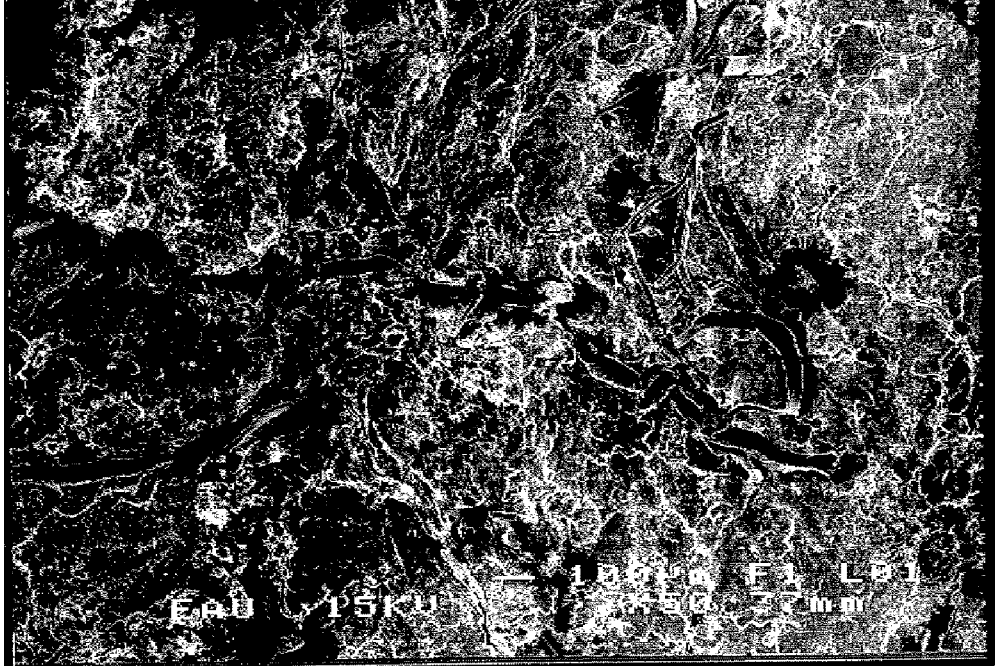
Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde, adsorbentin yapısındaki değişiklikleri gözlemleyebilmek için, gül yağı fabrikası atığının adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon işlemi kullanıldıktan sonra SEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen görüntüler şekil 4.41 şekil 4.42 ve şekil 4.43'de gösterilmiştir. SEM analizleri Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde yaptırılmıştır.



Şekil 4.41. Gül yağı fabrikası atığının adsorpsiyondan önce SEM görüntüsü



Şekil 4.42. Gül yağı fabrikası atığının bakır gideriminden sonra SEM görüntüsü



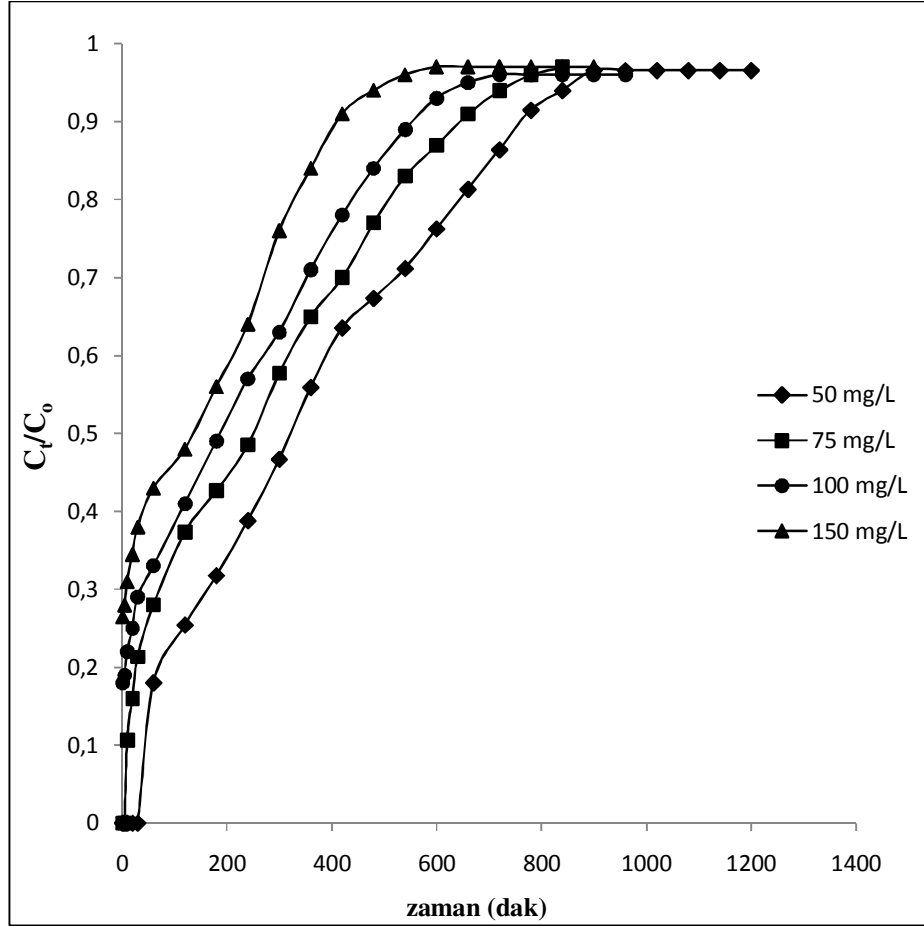
Şekil 4.43. Gül yağı fabrikası atığının nikel gideriminden sonra SEM görüntüsü

Sürekli sistemde Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine giriş metal konsantrasyonunun etkisi

Gül yağı fabrikası atığı ile sürekli sistemde giriş metal iyonu konsantrasyonunun etkisi araştırılırken hem Cu^{2+} hem de Ni^{2+} iyonları için giriş konsantrasyonu 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L olarak seçilmiştir.

Şekil 4.44’de sürekli sistemde Cu^{2+} iyonunun farklı giriş konsantrasyonlarında elde edilen atılım eğrisi verilmiştir. Kolonun dolmaya başladığı ilk dakikalarda adsorbent çok yoğun kullanıldığından çıkış konsantrasyonu sıfır veya sıfıra çok yakındır. Bu nedenle C_t/C_0 değeri de sıfır civarında bir değer olmaktadır. Adsorbentin kullanımı ilerleyen zamanla azalmakta, belli bir süreden sonra keskin artışlar olmaktadır. Adsorbentin kullanımının azalması eğrinin yukarıya doğru dik bir şekilde hareketine sebep olur. Çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna yaklaştıkça eğri zaman eksenine paralel olarak hareket eder. Bu aşamada C_t/C_0 değeri 1’e yaklaşır.

Kolon deneyleri çıkış konsantrasyonu, giriş konsantrasyonunun %90-95'ine eşit olduğunda sonlandırılmıştır.



Şekil 4.44. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi (pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, T=25°C, PB \geq 1.0 mm)

50 mg/L Cu^{2+} içeren giriş çözeltisi adsorpsiyon kolonunda 20.46 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, 75 mg/L Cu^{2+} içeren giriş çözeltisi 23.43 mg/g, 100 mg/L Cu^{2+} içeren giriş çözeltisi 25.64 mg/g ve 150 mg/L Cu^{2+} içeren giriş çözeltisi 27.67 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmektedir. 50 mg/L Cu^{2+} iyonu içeren çözelti kullanıldığında kolonun tükenmesi 191 BV'de gerçekleşirken, bu değer 75 mg/L Cu^{2+} iyonu için 178 BV, 100 mg/L Cu^{2+} iyonu için 153 BV ve 150 mg/L Cu^{2+} iyonu için 127.3 BV olarak gerçekleşmiştir.

Adsorbentin kullanım hızları da; 50 mg/L Cu^{2+} için 0.92 g/L, 75 mg/L Cu^{2+} için 0.99g/L, 100 mg/L Cu^{2+} için 1.15 g/L ve 150 mg/L Cu^{2+} için 1.39 g/L olmaktadır.

Cu^{2+} iyonunun doygunluk zamanı 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L giriş metal iyonu konsantrasyonlarına göre sırası ile 900 dakika, 840 dakika, 720 dakika ve 600 dakikadır. Giriş metal iyonu konsantrasyonu arttıkça atılım zamanı azalmaktadır. Bunun nedeni, yüksek konsantrasyonlarda kütle transferi ve difüzyon sayısının düşük olması nedeni ile taşınımın da düşük olmasıdır (Aksu and Gönen 2004). Bir başka ifade ile metal konsantrasyonu arttıkça, adsorbentin birim ağırlığının gidereceği konsantrasyon artmaktadır, bu durum adsorbentin bağlanma bölgelerinin daha hızlı bir şekilde doygun hale gelmesine neden olur ve atılım zamanı azalan bir eğilim gösterir.

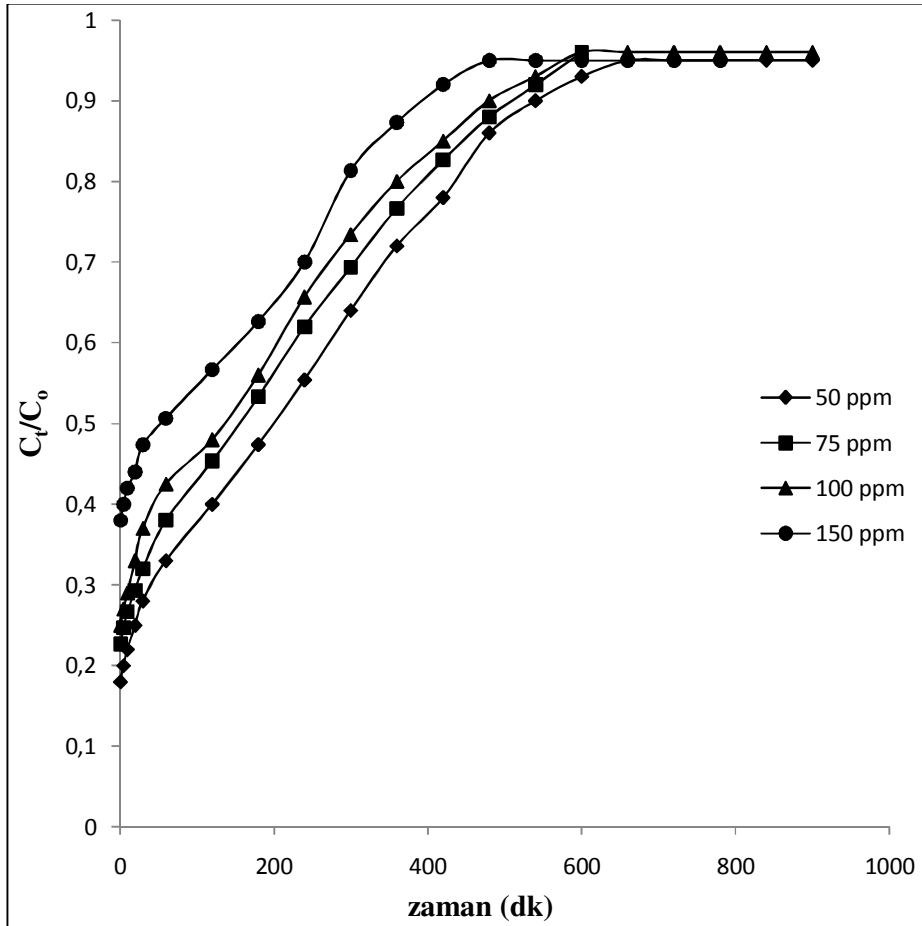
Başlangıç metal iyonu konsantrasyonundaki değişim atılım eğrileri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında atılım eğrisinin eğimi daha dik, atılım zamanı daha kısadır. Bu sonuçlar konsantrasyon gradyanında ki değişimin saturasyon hızını ve atılım zamanını etkilediğini, diğer bir ifade ile difüzyon prosesinin konsantrasyona bağlı olduğunu gösterir. Besleme konsantrasyonu arttıkça metal yükleme hızı artar, kütle transferi için itici güç ve adsorpsiyon zonu uzunluğunda bir azalma meydana gelir (Goel *et al.* 2005).

Vilar *et al.* (2008) iki farklı biyosorbent ile bakır iyonlarının paket yataкта giderimini araştırdıkları çalışmalarında başlangıç bakır konsantrasyonunun, sıcaklığın ve iyonik kuvvetin etkilerini belirlemişlerdir. Başlangıç bakır konsantrasyonundaki artışın atılım zamanı üzerinde önemli bir azaltıcı etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu davranış biyomasın giderim kapasitesindeki artışa rağmen, bağlanma bölgelerinde saturasyonun daha hızlı oluşması yüzündendir.

Yu and Kaewsarn (2000) sulu çözeltilerden nikel giderimi üzerine yaptıkları çalışmalarını kesikli ve sürekli sistemde yürütmüşlerdir. Sürekli sistem deneyleri 1 cm çapa sahip kolonda yapılmış ve akış hızı olarak 1.5 ml/dk seçilmiştir. Sonuçta besleme çözeltisi konsantrasyonu azaldıkça dengeye ulaşmak için geçen zamanın dolayısıyla

kolona gönderilen çözelti miktarının arttığını, elde edilen atılım eğrilerinin tipik S şekilli eğriler olduğunu görmüşlerdir.

Şekil 4.45'den de görüldüğü gibi, Ni^{2+} iyonunun gideriminde de giriş metal iyonu konsantrasyonu arttıkça atılım zamanı azalmaktadır. Giriş çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. 50 mg/L Ni^{2+} içeren giriş çözeltisi için adsorpsiyon kolonunun yatak kapasitesi 12.65 mg/g iken 150 mg/L Ni^{2+} iyonu için yatak kapasitesi 22.48 mg/g olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.45. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi (pH=4, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15cm, T=25°C, PB ≥1.0 mm)

Gül yağı fabrikası atığı ile bakır ve nikel iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonlarında sabit yataklı kolonda giderim çalışmalarında EBCT değeri 4.71 dakika olarak bulunmuştur.

50 mg/L Ni²⁺ iyonunun gideriminde yatağın tam olarak tükenmesi 140 BV'de ve 150 mg/L Ni²⁺ iyonu içeren kolonun tükenmesi ise 102 BV'de gerçekleşmektedir. Görüldüğü gibi metal konsantrasyonu arttıkça yatak hacmi sayısı BV azalmaktadır.

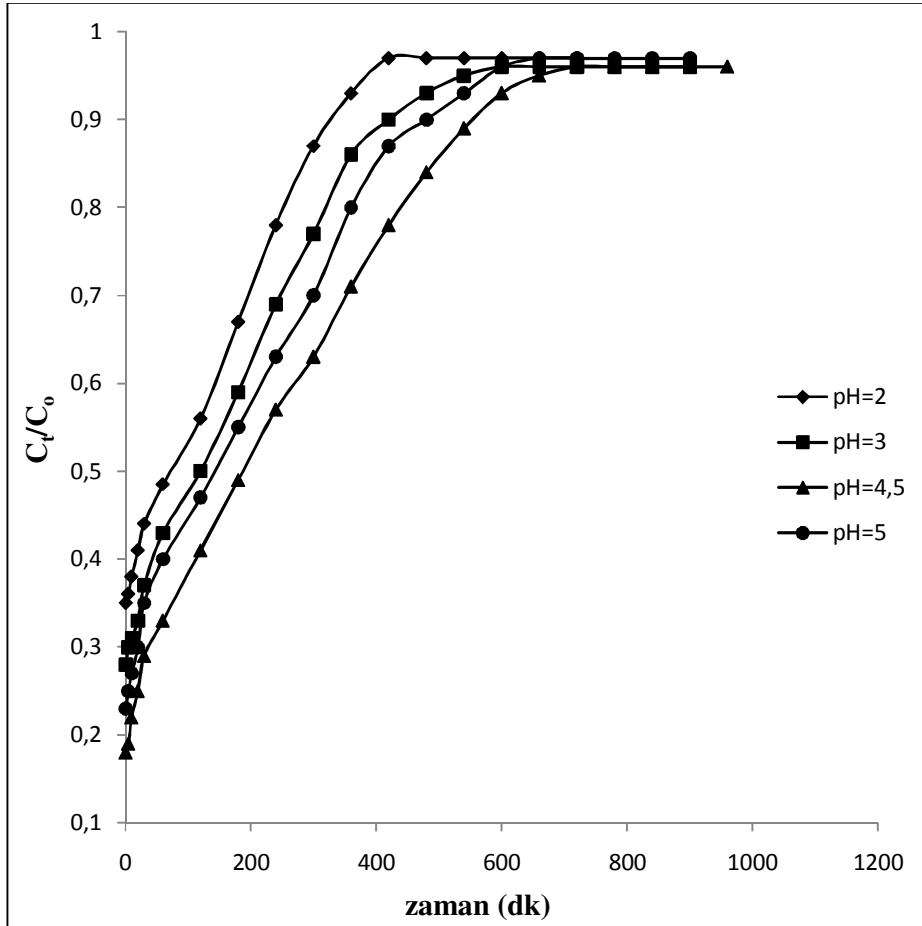
Sürekli sistemde Ni²⁺ gideriminde gül yağı fabrikası atığının kullanım hızı, 50 mg/L Ni²⁺ için 1.26 g/L, 75 mg/L Ni²⁺ için 1.385 g/L, 100 mg/L Ni²⁺ için 1.385 g/L ve 150 mg/L Ni²⁺ için 1.73 g/L'dir.

Sürekli sistemde Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine çözelti pH'sının etkisi

Adsorpsiyon işleminin yürütüldüğü pH, sistem üzerinde çok güçlü bir etkiye sahiptir. pH'nın artması ile karboksilik ve fenolik gruplardan H⁺/Na⁺'nın ayrılması artış gösterir ve negatif olarak şarj olan makromoleküller birbirlerini iterler. Bu itme sonunda diğer metal iyonların adsorpsiyonu için daha fazla sayıda aktif bağlanma bölgesi oluşur (Kalmykova *et al.* 2008).

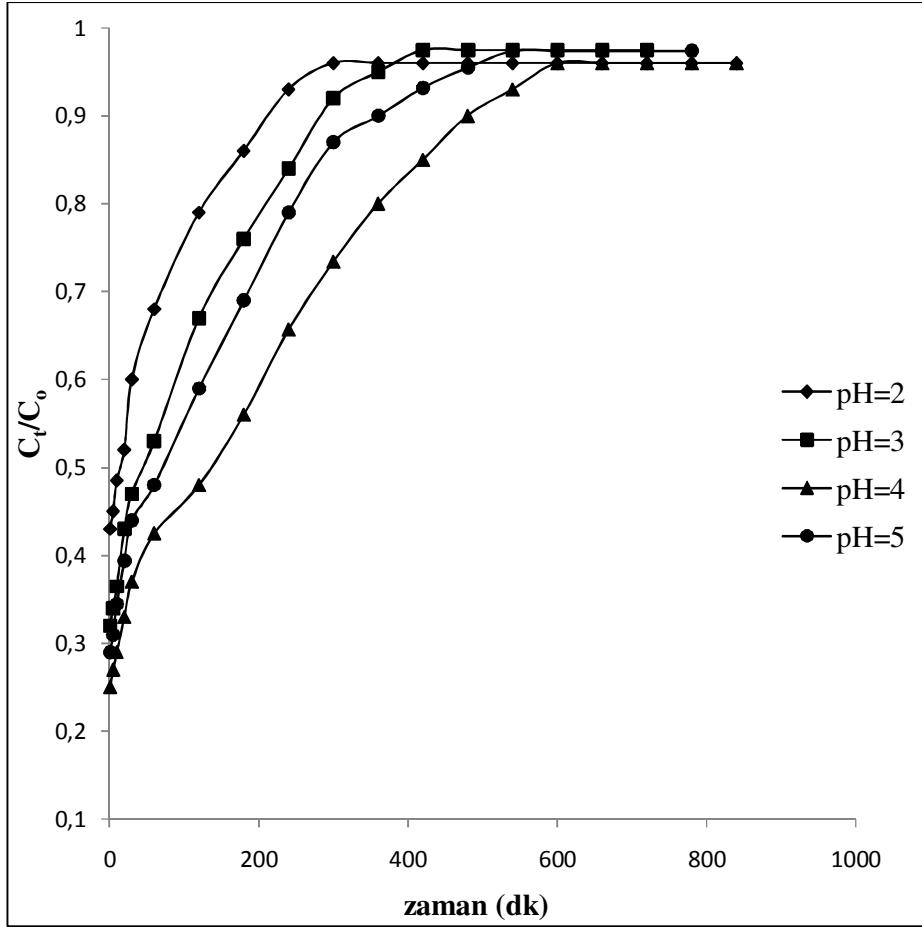
Gül yağı fabrikası atığı ile yapılan sürekli sistem çalışmalarında, çözelti pH değerindeki değişimin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi araştırılırken Cu²⁺ iyonları için pH=2, pH=3, pH=4,5 ve pH=5 olarak çalışılmıştır. Ni²⁺ iyonlarını içeren çözeltinin pH değerleri ise pH=2, pH=3, pH=4 ve pH=5 olarak seçilmiştir. Belirli aralıklarla çıkış çözeltilerinden numuneler alınarak, pH değişimini gözlemleyebilmek amacıyla pH ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler neticesinde adsorbent ortamının etkin bir şekilde kullanıldığı ilk dakikalarda çıkış pH değerinin, giriş pH değerine göre yüksek olduğu, adsorbent yatağının kullanımı azaldıkça giriş ve çıkış pH değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmüştür. Chen and Wang (2000) bu durumu, çözeltilerdeki hidrojen iyonlarının adsorpsiyonuna ve adsorbentteki bazı kirliliklerin çözünmesine bağlamışlardır.

Şekil 4.46'da, Cu^{2+} iyonları için gül yağı fabrikası atığının pH'ya bağlı atılım eğrileri görülmektedir. pH değerinin 2'den 5'e değiştiği çalışmada pH optimumuna yaklaştıkça yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. pH=2'de, verilen şartlarda yatak kapasitesi 12.74 mg/g iken, pH=3'te bu değer 17.82 mg/g'a, pH=5'te ise 20.7 mg/g'a yükselmektedir.



Şekil 4.46. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

100 mg/L Cu^{2+} iyonunun kolondan tam olarak atılması pH=2.0'de 89.17 BV'de, pH=3.0'de 127.4 BV'de, pH=4.5'de 152.8 BV'de ve pH=5'te 140 BV'de gerçekleşmiştir. En fazla yatak hacmi pH=4.5'de elde edilmiştir.



Şekil 4.47. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Ni²⁺'nin atılım eğrisi (C₀=100 mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, T=25⁰C, PB ≥1.0 mm)

Şekil 4.47'den görüldüğü gibi sistem düşük pH değerlerinde daha düşük temas sürelerinde kararlı hale gelmektedir. pH değeri arttıkça atılım zamanının arttığı görülmektedir. Ni²⁺ iyonlarını içeren 100 mg/L çözelti, pH=4.0'te, 15 cm yatak yüksekliğinde 19.9 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, pH=2'de bu değer 6.17 mg/g'a düşmektedir.

Gül yağı fabrikası atığı ile Ni²⁺ iyonlarının gideriminde yatağın doygunluğa ulaşma zamanları pH=2, pH=3, pH=4 için sırası ile 300 dakika, 420 dakika, 600 dakika olarak gerçekleşmiştir. En uzun atılım zamanı optimum pH değeri olan pH=4'te elde

edilmiştir. Aynı pH değerleri için kolonun tükenmesi sırasıyla 63.7 BV, 89.2 BV ve 127.4 BV'de gerçekleşmiştir. pH=5.0'te adsorbentin kullanım hızı 1.54 g/L değerindedir. pH=3'te 1.98 g/L ve pH=2'de 2.77 g/L olmaktadır.

Rahman and Islam (2009) yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerin pH değerinin adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli bir kontrol parametresi olduğunu ve bu pH değerlerinin, adsorbentin yüzey yükünü, adsorpsiyon boyunca adsorbatın türlere ayrılmasını ve iyonizasyon derecesini etkilediğini ifade etmişlerdir.

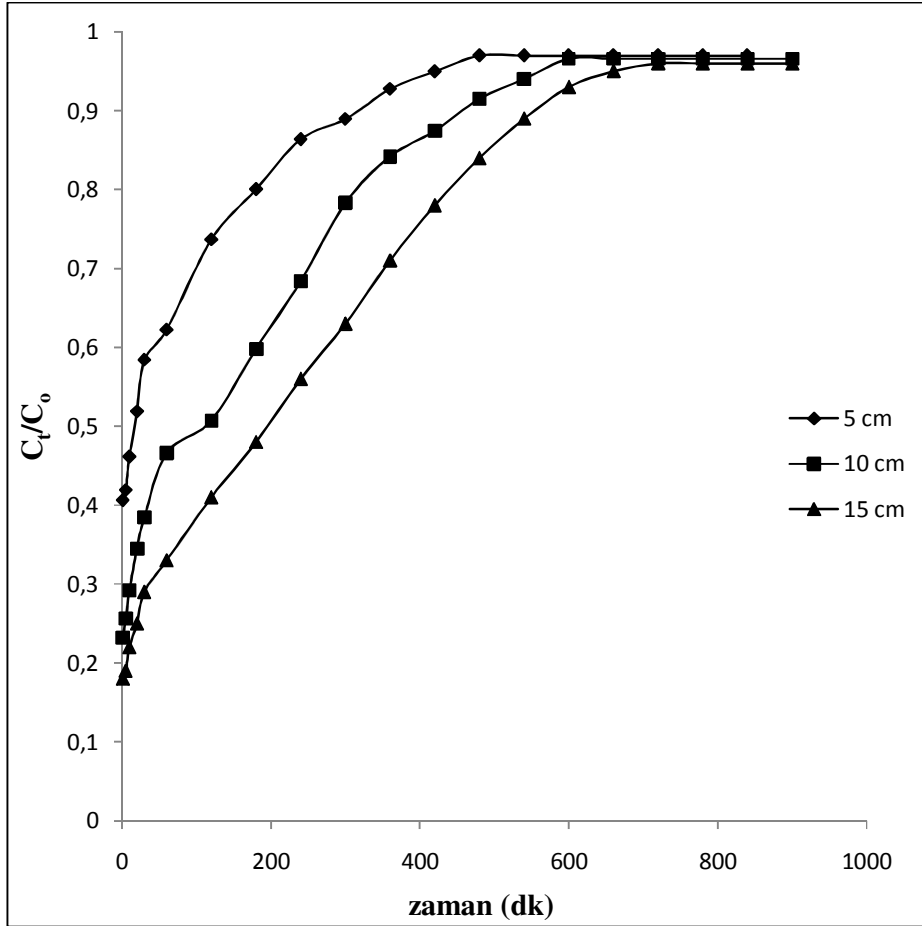
Sürekli sistemde Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine yatak yüksekliğinin etkisi

Sürekli sistem çalışmalarının yürütüldüğü cam kolonda yatak yüksekliğinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi incelenirken her iki metal iyonu içinde 5 cm, 10 cm ve 15 cm yatak yükseklikleri denenmiştir. Bu yüksekliklerde kolon içerisindeki gül yağı fabrikası atığı sırası ile 2.77 gr, 5.54 gr, 8.31 gr'dır.

Şekil 4.48'de Cu^{2+} iyonlarının farklı yatak yüksekliklerinde elde edilen atılım eğrileri görülmektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi yatak yüksekliği arttıkça kolonun tükenme zamanı da artmaktadır. Yatak yüksekliği 5 cm olduğunda yatağın doygunluğa ulaşma zamanı 480 dakika iken, 10 cm yatak yüksekliğinde 600 dakikaya yükselmekte, 15 cm yatak yüksekliğinde ise 720 dakikaya ulaşmaktadır.

5 cm kolonda 100 mg/L Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonunda gül yağı fabrikası atığı 22 mg/g yatak kapasitesine sahipken, 10 cm'de 23.6 mg/g ve 15 cm de ise 25.64 mg/g yatak kapasitesine sahiptir.

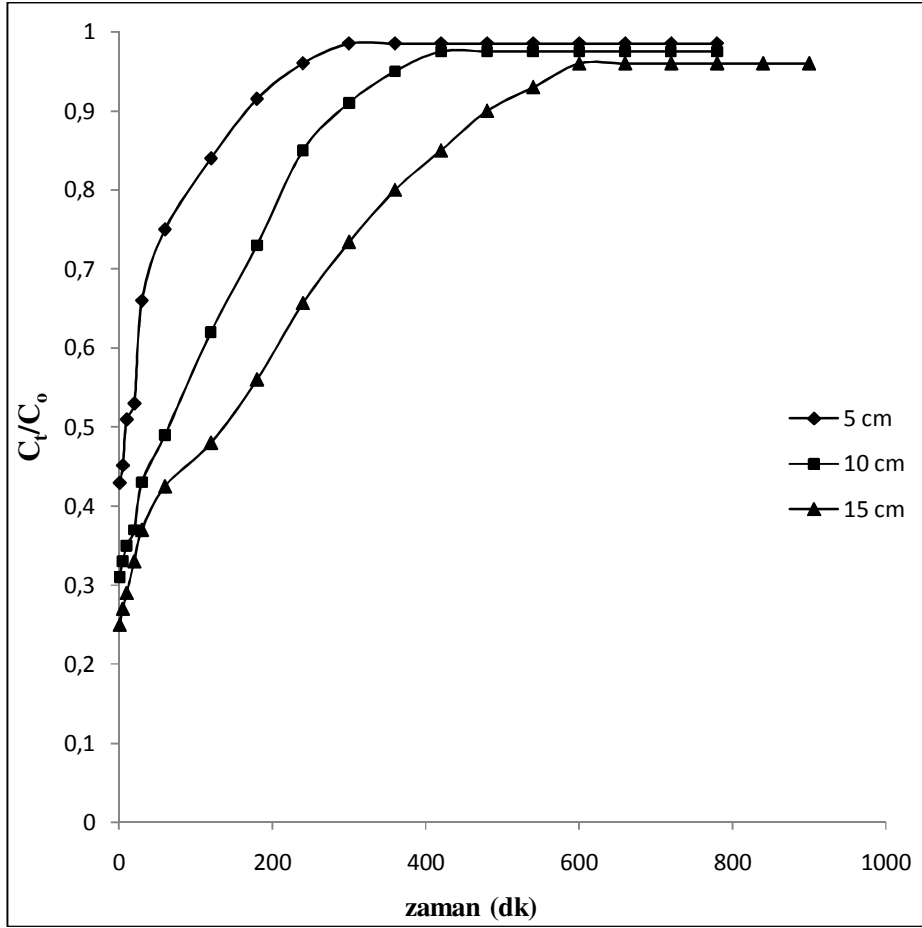
Artan yatak yüksekliği boş yatak bekleme süresi olan EBCT'nin artmasına neden olur. 5 cm yatak yüksekliğinde EBCT 1.57 dakika iken, yatak yüksekliği 10 cm'e çıktığında 3.14 dakika olmaktadır.



Şekil 4.48. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Cu^{2+} 'nın atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, pH=4.5, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Şekil 4.49'dan görüldüğü gibi Ni^{2+} gideriminde de atılım zamanı artan yatak yüksekliğine paralel olarak artmaktadır. Ni^{2+} iyonlarının gideriminde kolonun tükenmesi 5 cm yatak yüksekliği için 300 dakika, 10 cm yatak yüksekliği için 420 dakika ve 15 cm yatak yüksekliği için 600 dakikada gerçekleşmiştir.

Yatak yüksekliği 5 cm, 10 cm, 15 cm olarak değiştirildiğinde yatak kapasiteleri sırası ile 14 mg/g, 16.57 mg/g ve 19.9 mg/g olmaktadır. Walker and Weatherley (1997) yatak derinliği arttıkça atılım eğrilerinin şeklinin de değiştiğini ifade etmişlerdir.



Şekil 4.49. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, pH=4, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Ko *et al.* (2003) yaptıkları çalışmada yatak derinliği arttıkça, kolon içindeki kirletici çözeltinin bekleme süresinin de arttığını, kirletici moleküllerin adsorbent içinde daha derinlere nüfuz ettiğini ve yatak kapasitesinin arttığını bildirmişlerdir.

Atılım hacmi yatak derinliğinin artması ile artış gösterir. Adsorpsiyon için mevcut bağlanma bölgelerinin artması yatak yüksekliğinin artmasının bir sonucudur. Ayrıca servis zamanının artması ile adsorbent partiküllerinin iç kısmındaki gözeneklerine doğru intrapartiküler difüzyon da artar. Bu da yatak yüksekliğinin artması halinde daha fazla metal iyonunun adsorplanmasına neden olur. Sonuç olarak giderim yüzdesi ve

maksimum adsorpsiyon kapasitesi (N_0) artan yatak yüksekliği ile artar (Maiti *et al.* 2008).

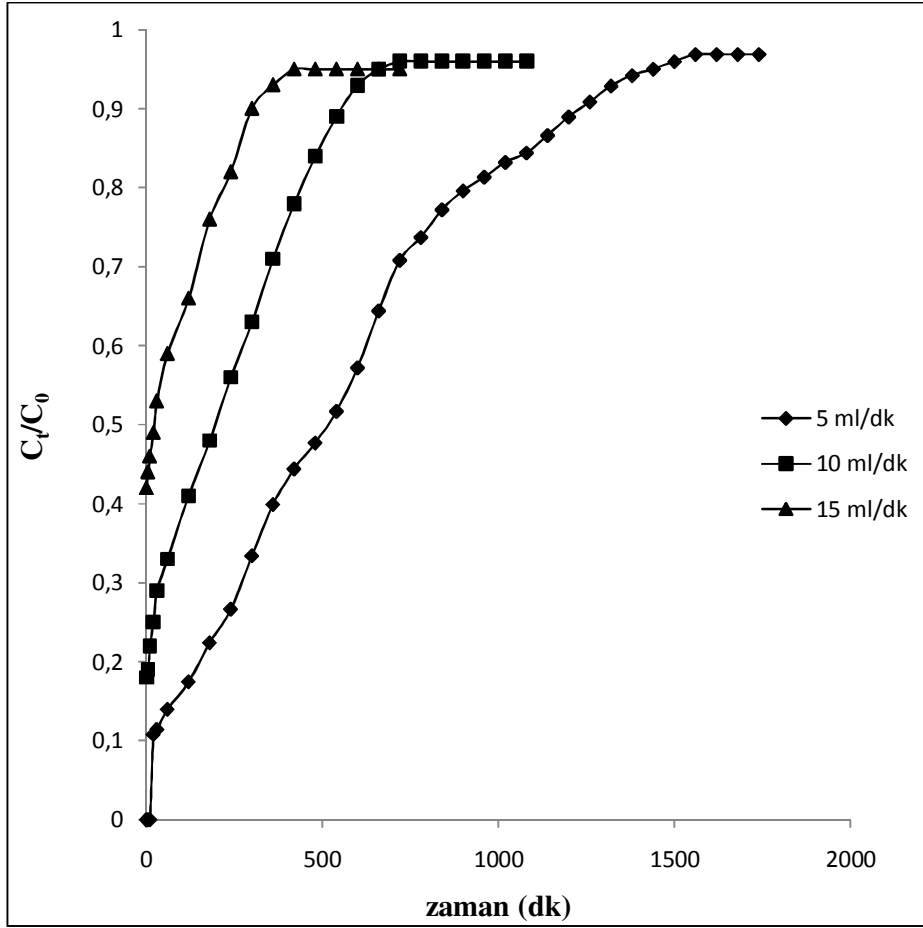
Sabit yatak kolonunda metallerin tutunması büyük oranda kolonun içindeki sorbent miktarına bağlıdır (Vijayaraghavan *et al.* 2005). Yatak yüksekliğinin artması ile adsorbent miktarı artacağından, mevcut bağlanma bölgelerinin sayısı da artmış olur.

Kolon çalışmalarında Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine akış hızının etkisi

Sürekli sistem çalışmalarında önemli bir parametrede akış hızıdır. Düşük akış hızlarında metal iyonları adsorbent üzerindeki bağlanma bölgeleri ile daha fazla temas ederek giderilen metal miktarının artmasına neden olur.

Sürekli sistemde adsorpsiyon prosesi üzerine akış hızının etkisini belirlemek için Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını içeren çözelti kolon sistemine 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk olmak üzere üç farklı akış hızında verilmiştir. Her iki metal iyonu içinde denemeler oda sıcaklığında ve 15 cm yatak yüksekliğine sahip kolonda yürütülmüştür. Bağlangıç metal iyonu konsantrasyonu 100 mg/L olarak çalışılmıştır.

Şekil 4.50'de Cu^{2+} iyonlarının gül yağı fabrikası atığı ile farklı akış hızlarında atılım eğrileri görülmektedir. 5 ml/dk'da yatağın kapasitesi 64.45 mg/g, EBCT değeri 9.42 dakika iken, 10 ml/dk akış hızında yatak kapasitesi 25.78 mg/g ve EBCT değeri de 4.71 dakika olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan en yüksek akış hızı olan 15 ml/dk'da ise adsorbent yatağının kapasitesi 17.78 mg/g ve EBCT değeri 3.14 dakikadır. Toplam akış zamanları ise 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk akış hızı değerleri için sırası ile 1560 dakika, 720 dakika ve 420 dakika olarak gerçekteşmiştir. Akış hızı arttığında atılım eğrileri daha dik bir hal almakta ve atılım daha kısa sürede gerçekteşmektedir. 5 ml/dk da adsorbentin kullanım hızı 1.06 g/L iken bu değer 15 ml/dk akış hızında 1.32 g/L'ye yükselmiştir.

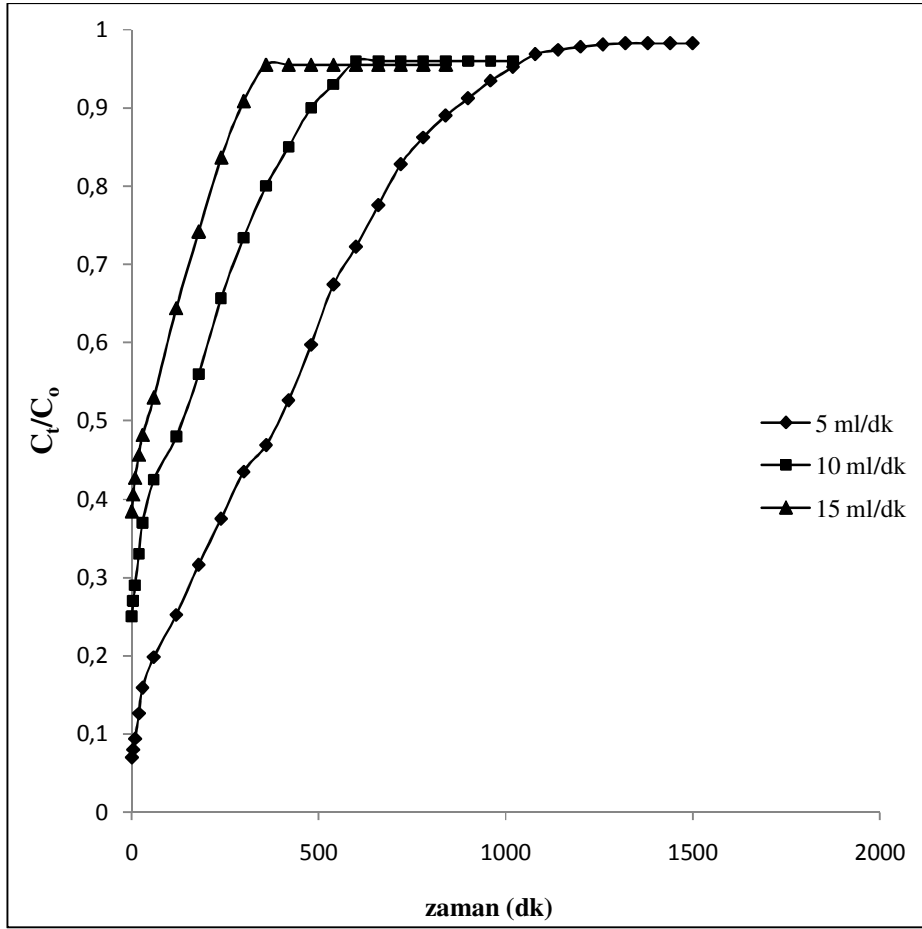


Şekil 4.50. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, T=25⁰C, PB ≥1.0 mm)

Şekil 4.51'de, Ni^{2+} iyonlarının farklı akış hızlarındaki atılım eğrileri görülmektedir. Nikel iyonları içinde durum bakır iyonlarında olduğu gibidir. Yüksek akış hızlarının sebep olduğu adsorbent yatağı ile düşük temas ve adsorbent yatağının etkin kullanılamaması, giderim veriminin azalmasına, dengeye ulaşma zamanının kısaldığına, adsorbent yatağının kapasitesinin düşmesine, EBCT değerinin azalmasına neden olmaktadır.

5 ml/dk akış hızında dengeye ulaşma zamanı 1320 dakika iken, 15 ml/dk akış hızında 360 dakika'dır. Görüldüğü gibi akış hızının artması ile dengeye ulaşmak için gerekli olan zaman azalmaktadır. 5 ml/dk akış hızında Ni^{2+} gideriminde yatak kapasitesi 22.92

mg/g iken 15 ml/dk akış hızında bu değer 15.65 mg/g değerine düşmektedir. Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda yatağın tükenmesi 5 ml/dk akış hızında 140 BV'de gerçekleşirken, 15 ml/dk akış hızında 114 BV'de gerçekleşmiştir.



Şekil 4.51. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4, T=25°C, PB \geq 1.0 mm)

Giderim veriminin yüksek olması yatağın maksimum kullanımına bağlıdır. Akış hızı arttığında yatak etkin bir şekilde kullanılmadığından, yatakta kalış zamanı dolayısıyla sistem verimi azalır.

Chu and Hashim (2007), bakır biyosorpsiyonunu sürekli sistemde çalışmışlar ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda iki farklı akış hızı denemişlerdir. 1 ml/dk akış

hızında yatağın doygunluğa ulaşması 900 dakikada gerçekleşirken, 1.5 ml/dk'da 600 dakikada gerçekleşmiştir.

Vijayaraghavan *et al.* (2005) su yosunu kullanarak kobalt ve nikelin biyosorpsiyonunu kesikli ve sürekli sistemde çalışmışlar ve yatak yüksekliği ile beraber, akış hızının etkisini araştırmışlardır. 5-20 ml/dk arasında değişen akış hızlarında yaptıkları deneylerden, yüksek akış hızlarında atılımın ve tükenmenin daha hızlı olduğunu görmüşlerdir. Akış hızı arttıkça, çıkıştaki metal konsantrasyonunun hızlı bir şekilde arttığını ve sonuçta daha keskin atılım eğrileri olduğunu gözlemişlerdir.

Dizge *et al.* (2009) iyon değişimi ile sulu çözeltilerden tiyosiyanatın giderimini araştırmışlar ve akış hızının azalması ile atılım hacminin ve boş yatak bekleme zamanının arttığını görmüşlerdir. Yine bu çalışmada akış hızı düştüğü zaman tiyosiyanatın reçine taneleri ile daha fazla temas ettiğini, bunun da kolonda tiyosiyanat iyonlarının daha yüksek giderimiyle sonuçlandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada reçine üzerine tiyosiyanatın adsorpsiyonu için daha keskin (dik) atılım eğrilerini yüksek akış hızlarında elde etmişler ve akış hızının artması ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını görmüşlerdir. Akış hızında ki bir artış, atılıma kadar etkili bir şekilde artılan hacmi azaltır, o suretle yatağın servis zamanı azalır.

Sürekli sistemde Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine partikül boyutunun etkisi

Adsorpsiyon prosesi üzerine, sürekli sistemde Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının gideriminde, partikül boyutunun etkisi araştırılırken partikül boyutu ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, 0.50-1.0 mm ve ≥ 1.0 mm olarak değiştirilmiş. Çalışmalar her iki metal iyonu içinde oda sıcaklığında, 100 mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda ve 15 cm yatak yüksekliğinde yürütülmüştür.

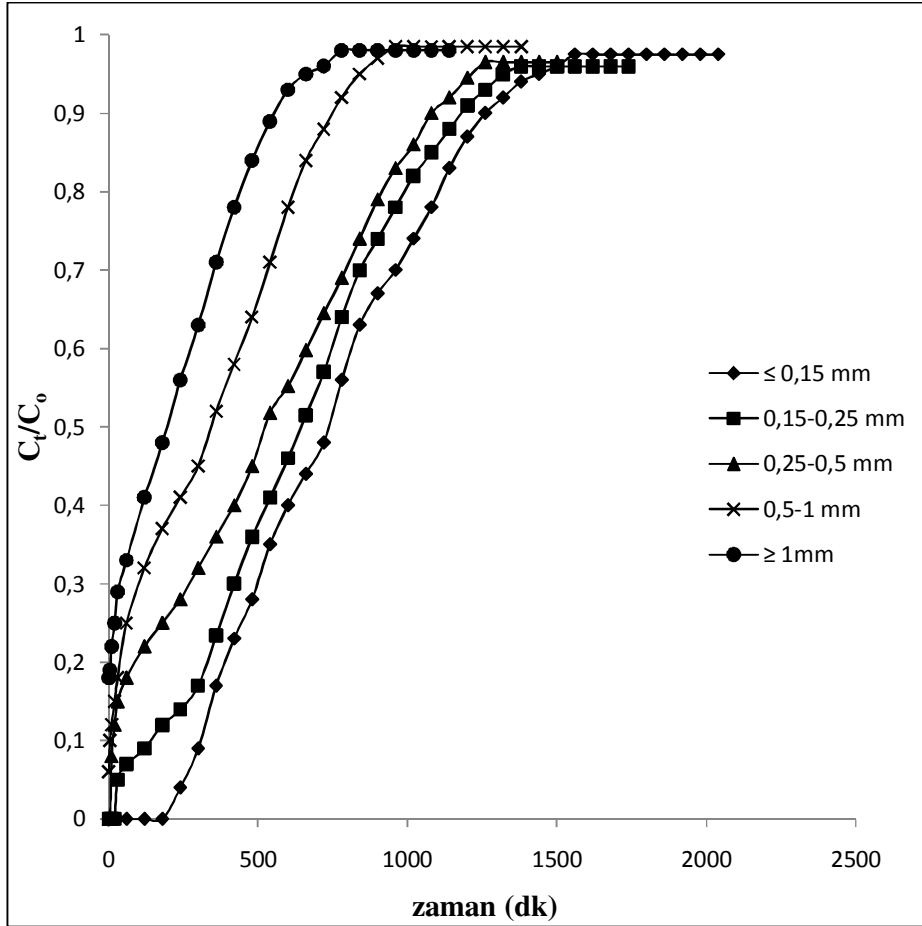
Partikül boyutu azaldıkça doygunluğa daha uzun sürelerde ulaşılmaktadır. Şekil 4.52'den görüldüğü gibi $\leq 0,15$ mm boyutundaki partikül boyutu ile 100 mg/L Cu²⁺ içeren çözeltinin adsorpsiyonunda yatak 1560 dakikada doygunluğa ulaşırken, bu süre

0,15-0,25 mm'de 1380 dakika, 0,25-0,5 mm'de 1260 dakika, 0,5-1 mm'de 960 dakika ve ≥ 1 mm'de 720 dakika olarak gerçekleşmiştir. Küçük partikül boyutlarında ne kadar fazla yüzey alanı elde ediliyorsa, partikül boyutu arttıkça adsorpsiyon için kullanılabilir yüzey alanı diğer bir ifade ile mevcut bağlanma bölgelerinin sayısı azalır. Bu nedenle büyük partikül boyutlarında doygunluğa daha kısa sürelerde ulaşılmaktadır.

Adsorbent yatağının kapasitesi de partikül boyutuna bağlı olarak benzer şekilde değişim göstermektedir. Partikül boyutunun azalması ile yatak kapasitesi de artmaktadır. 0,5-1 mm adsorbent ile çalışıldığında yatak kapasitesi 50.25 mg/g iken, 0,15-0,25 mm partikül boyutunda 77.53 mg/g'a ve $\leq 0,15$ mm partikül boyutunda da 89.26 mg/g değerine yükselmektedir.

Partikül boyutunun artması ile adsorbentin yüzey alanı azalır ve yatak kısa sürede doygunluğa ulaşır. Aynı miktardaki metal iyonu, artan partikül boyutlarına göre, azalan miktarlarda yüzey alanlarındaki bağlanma bölgelerine tutunmaya çalışırlar. Yüzey alanının az olması adsorbent yatağının çabuk tüketilmesine neden olur. Bu nedenle adsorbentin kullanım hızı artar. Partikül boyutu $\leq 0,15$ mm'den, 0,5-1 mm'ye değiştiğinde, adsorbentin kullanım hızı da 0.52 g/L'den, 0.68 g/L'ye yükselmektedir.

Doan *et al.* (2008) sabit yatak sisteminde yaptıkları çalışmada çinko ve nikel giderimini araştırmışlar ve adsorpsiyona partikül boyutunun etkisini belirleyebilmek için 0.5 inç, 1 inç, 1.5 inç ve 2 inç partikül boyutlarında denemeler yapmışlardır. Partikül boyutunun adsorpsiyonu etkilediğini fakat bu etkinin çok önemli olmadığını vurgulamışlar bu durumu yataktaki biyosorbent miktarının tüm partikül boyutlarında eşit alınmasına bağlamışlardır. Sonuçta, kullanılabilir adsorpsiyon bölgelerinin tüm partikül boyutlarında nispeten sabit olması nedeniyle metal giderim hızında önemsiz bir değişiklik olduğunu ifade etmişlerdir.

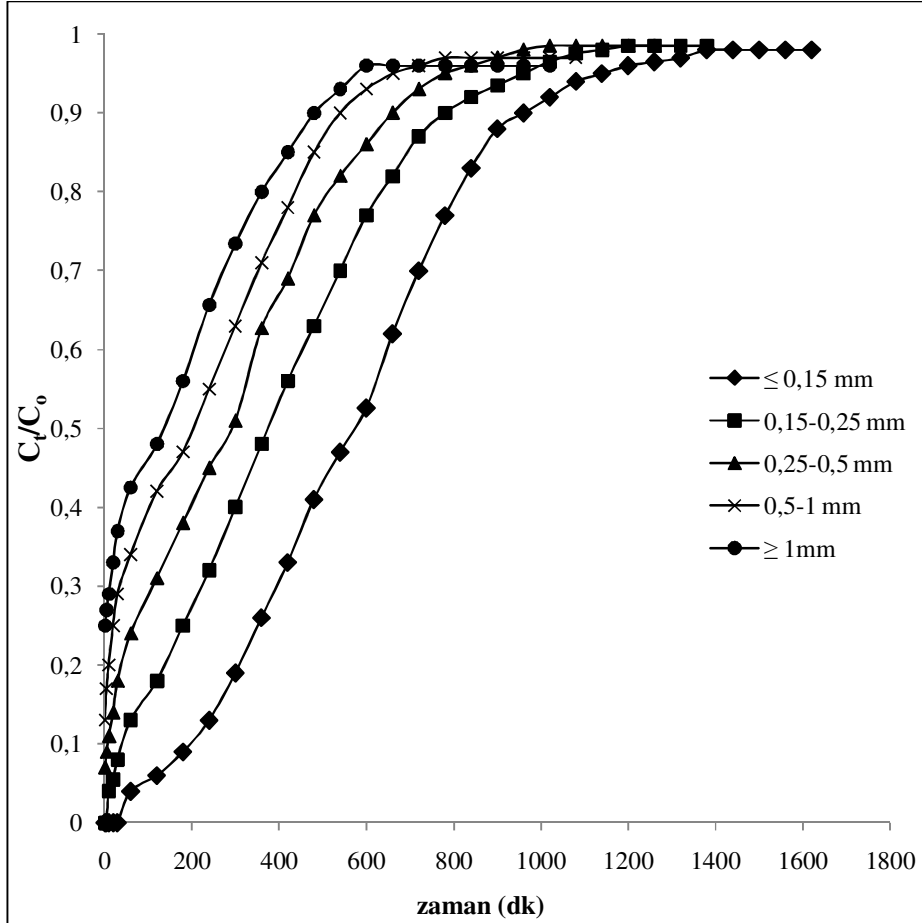


Şekil 4.52. Güll yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, $YY=15$ cm, $pH=4.5$, $T=25^0C$, Akış hızı= 10 ml/dak)

Şekil 4.53'de farklı partikül boyutlarında Ni^{2+} iyonları için elde edilen atılım eğrileri görülmektedir. Partikül boyutunun 0.50-1.0 mm, 0.15-0.25 mm, ≤ 0.15 mm şeklinde azalması ile adsorbent yatağının kapasitesi 32.9 mg/g, 47 mg/g, 67.4 mg/g; yatağın doygunluğa ulaşma zamanları ise 780 dakika, 1200 dakika, 1380 dakika olmaktadır.

Partikül boyutunun azalması ile adsorbentin kullanım hızı doğru orantılı olarak değişmektedir. $\leq 0,15$ mm partikül boyutu ile 100 mg/L Ni^{2+} iyonu giderildiğinde adsorbentin kullanım hızı 0.59 g/L, satürasyon yatak hacmi sayısı 293 BV; 0,15-0,25 mm partikül boyutunda adsorbentin kullanım hızı 0.67 g/L, yatak hacmi sayısı 254.8

BV ve 0.5-1 mm partikül boyutunda adsorbentin kullanım hızı 0.84 g/L ve yatak hacmi sayısı 165.6 BV olmaktadır.



Şekil 4.53. Gül yağı fabrikası atığı ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Ni^{2+} nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4, $T=25^{\circ}C$, Akış hızı=10 ml/dak)

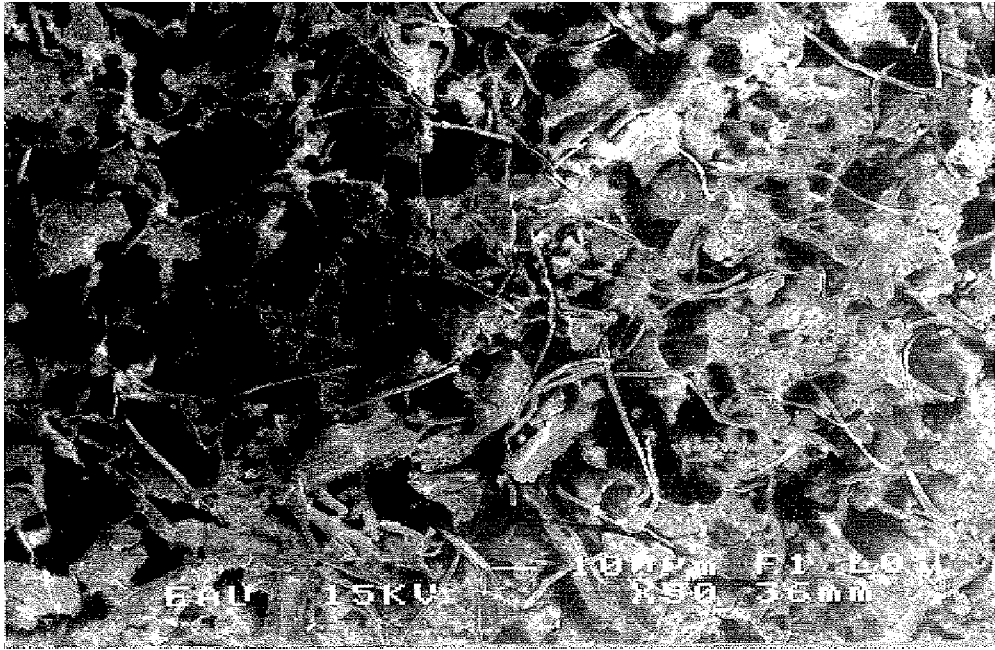
Partikül boyutunun düşük olması adsorpsiyon verimi açısından düşünüldüğünde olumlu sonuçlar verir. Çünkü düşük partikül boyutu daha fazla yüzey alanı sağlar ve bu da kirlilik unsurunun daha fazla adsorpsiyon bölgesi ile teması anlamına gelir. Sonuçta yüksek giderim verimi elde edilir. Fakat mühendislik uygulamalarında esas sadece yüksek verim değil aynı zamanda ekonomidir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan materyaller genellikle atık maddeler olduğundan, bunların mümkün olduğunca doğal halleriyle kullanılması önemlidir. Küçük partikül boyutunda malzeme temini, büyük

miktarlarda enerji ihtiyacı anlamına gelir ki, işletme maliyetini artıracığından ekonomik değildir.

Bir başka önemli noktada küçük partiküllerin kolon içerisinde şişerek akışa izin vermemesi veya adsorpsiyon yatağı içerisinde belirli yollardan akışa sebep olarak yatağın etkin kullanımına müsaade etmemesidir.

4.2.2. Sürekli sistemde lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu

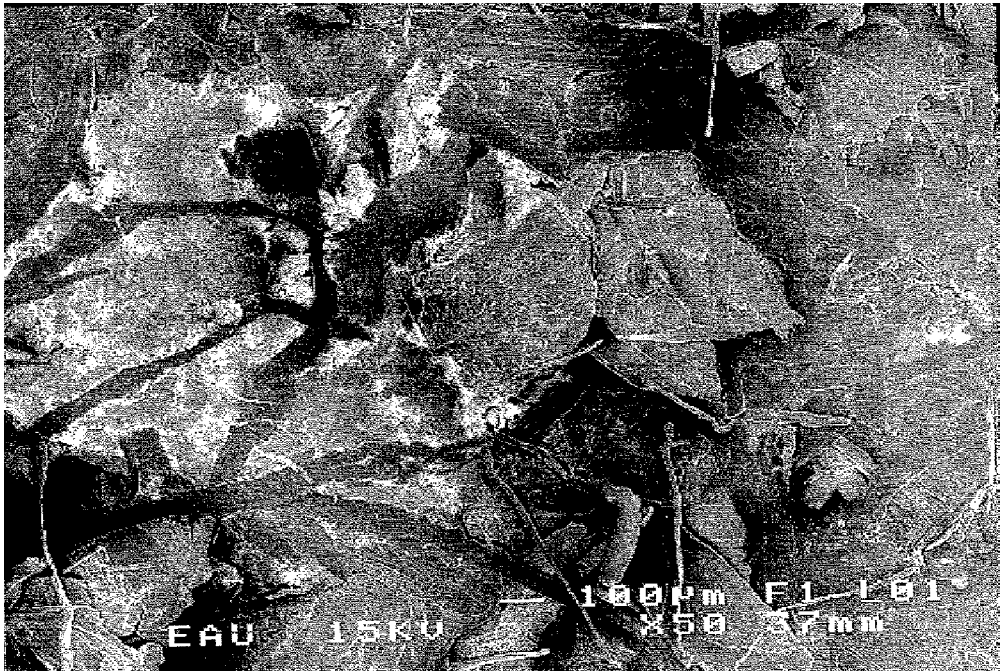
Sürekli sistemde lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi çalışmalarında, giriş metal iyonu konsantrasyonu, yatak yüksekliği, partikül boyutu, çözeltinin kolonda akış hızı, giriş çözeltisi pH değeri parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri, çalışılan her iki metal iyonu içinde 15 cm yatak yüksekliğinde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. 15 cm yatak yüksekliği 1.2 gr çay fabrikası atığı ile elde edilmiştir. Yatak porozitesi 0.59 olarak bulunmuştur. Çay fabrikası atığının SEM görüntüleri şekil 4.54, 4.55 ve 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.54. Lifli atık çayın adsorpsiyondan önce SEM görüntüsü



Şekil 4.55. Lifli atık çayın bakır gideriminden sonra SEM görüntüsü



Şekil 4.56. Lifli atık çayın nikel gideriminden sonra SEM görüntüsü

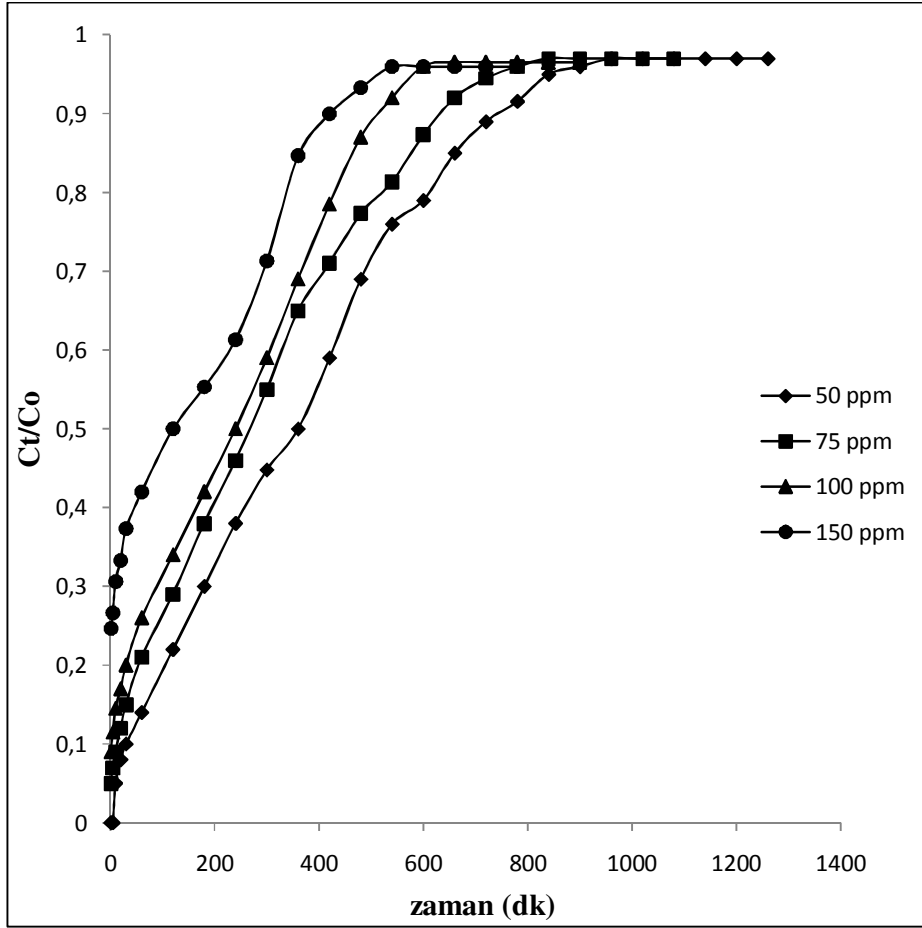
Sürekli sistemde Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine giriş metal konsantrasyonunun etkisi

Lifli çay fabrikası atığı ile sürekli sistemde giriş metal iyonu konsantrasyonunun etkisi araştırılırken hem Cu²⁺ hem de Ni²⁺ iyonları için giriş konsantrasyonu 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L olarak seçilmiştir.

Satürasyon zamanları 50 mg/L Cu²⁺ iyonu için 960 dakika, 75 mg/L Cu²⁺ iyonu için 840 dakika, 100 mg/L Cu²⁺ iyonu için 660 dakika ve 150 mg/L Cu²⁺ iyonu için de 540 dakika olarak gerçekleşmiştir. Bu değişim Şekil 4.57'de görülmektedir. Düşük metal iyonu konsantrasyonlarında atılım zamanı, yüksek metal iyonu konsantrasyonlarında elde edilen atılım zamanlarına göre daha yüksek olmaktadır.

50 mg/L Cu²⁺ 142.06 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmektedir. Metal iyonu konsantrasyonu arttıkça, yatak kapasitesinde artış meydana gelmektedir. 75 mg/L Cu²⁺ 173.19 mg/g, 100 mg/L Cu²⁺ 187.35 mg/g ve 150 mg/L Cu²⁺ 195.36 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmektedir. Görüldüğü gibi konsantrasyondaki artışın yatak kapasitesi üzerindeki etkisi artışla sonuçlanmaktadır. Yatağın tükenmesi, 50 mg/L Cu²⁺ iyonunun varlığında 204 BV'de gerçekleşirken, 100 mg/L Cu²⁺ iyonu için 140 BV ve 150 mg/L Cu²⁺ iyonu için 115 BV'de gerçekleşmektedir.

50 mg/L Cu²⁺, 75 mg/L Cu²⁺, 100 mg/L Cu²⁺ ve 150 mg/L Cu²⁺ giriş konsantrasyonlarında, adsorbentin kullanılma hızı sırasıyla, 0.125 g/L, 0.14 g/L, 0.18 g/L ve 0.22 g/L değerindedir. Yapılan denemeler de EBCT değeri 4.71 dakika olarak hesaplanmıştır.



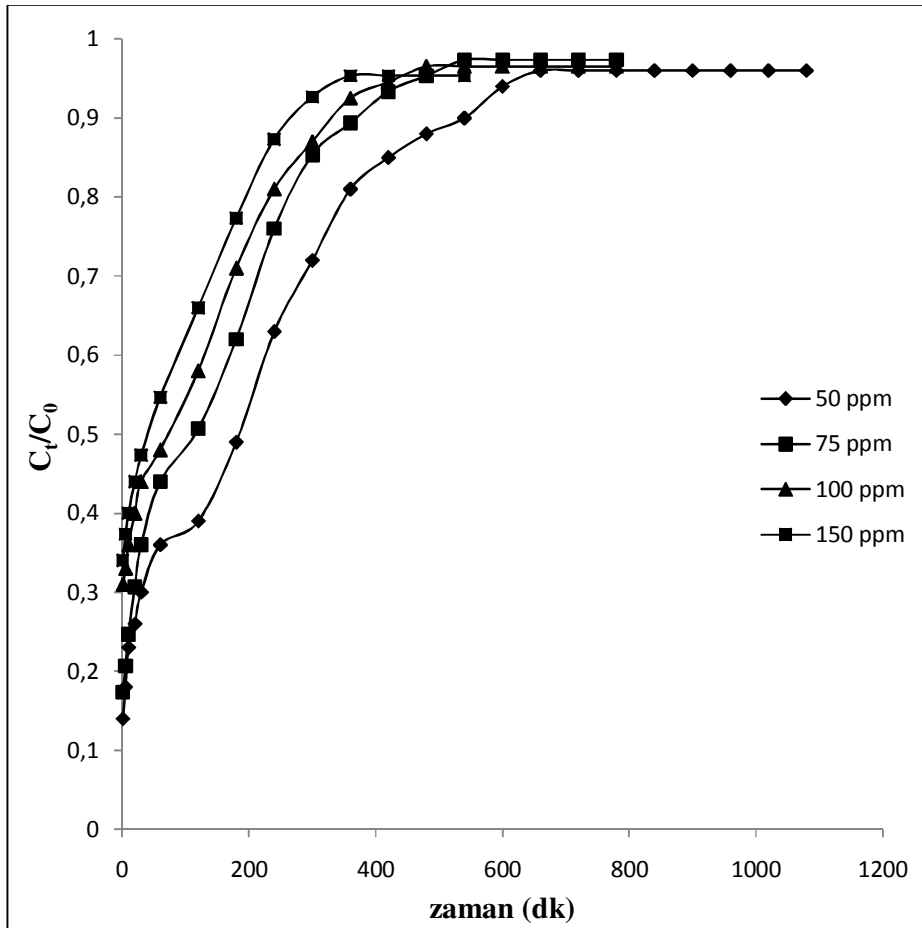
Şekil 4.57. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($T=25^\circ\text{C}$, $YY=15$ cm, $\text{pH}=4.5$, Akış hızı= 10 ml/dak, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Sürekli sistemde, çay fabrikasından elde edilen lifli atık çay ile Ni^{2+} gideriminde farklı giriş metal konsantrasyonlarında elde edilen atılım eğrileri şekil 4.58'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan metal konsantrasyonu ile atılım zamanı azalmaktadır. 50 mg/L Ni^{2+} iyonunun kolondan uzaklaştırılmasında saturasyon için gerekli süre 660 dakika iken 100 mg/L Ni^{2+} iyonu için gerekli süre 480 dakika ve 150 mg/L Ni^{2+} iyonu için 360 dakika'dır.

Adsorbentin kullanım hızı da, fazla sayıda metal iyonunun sabit sayıdaki bağlanma bölgelerine tutunmaya çalışmasından dolayı, metal konsantrasyonunun artmasıyla

beraber artmaktadır. Adsorbentin kullanım hızı 50 mg/L Ni^{2+} iyonu için 0.18 g/L iken, 150 mg/L Ni^{2+} iyonu için 0.33 g/L olmaktadır.

50 mg/L Ni^{2+} iyonu 78 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, Ni^{2+} konsantrasyonu 75 mg/L'ye yükseldiğinde yatak kapasitesi 80.2 mg/g'a çıkmaktadır. Çay fabrikası atığının yatak kapasitesi 100 mg/L Ni^{2+} iyonu kullanıldığında 88 mg/g ve 150 mg/L Ni^{2+} iyonu için de 99.3 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.58. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı giriş konsantrasyonlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($T=25^\circ\text{C}$, $YY=15$ cm, $\text{pH}=4$, Akış hızı=10 ml/dak, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Maji *et al.* (2007) tarafından yapılan çalışmada besleme konsantrasyonunun etkisi araştırılırken iki farklı değer kullanılmış ve 0.5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda

atılımın ($C_t/C_0=0.05$) 18 saatte, 1 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ise yaklaşık olarak 9 saatte gerçekleştiği görülmüştür.

Onyango *et al.* (2009) başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesine etkisini belirleyebilmek için 5 mg/L, 10 mg/L ve 20 mg/L değerlerinde çalışmışlar ve atılım eğrilerinden iki sonuç çıkarmışlardır. Birincisi, belli bir çıkış konsantrasyonu için işlenen çözelti hacmi, başlangıç konsantrasyonundaki azalma ile artış göstermiştir. İkincisi atılım eğrilerinin eğimleri, başlangıç konsantrasyonlarının artması ile artmıştır. Atılım noktasında arıtılan çözelti hacmi 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 11.87 L, 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 5.79 L ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ise 3.2 L olarak gerçekleşmiştir. Yatak hacmi sayısı ve adsorbent kullanım hızı da konsantrasyonun 5 mg/L'den, 20 mg/L'ye değişmesi ile sırasıyla 1177 BV, 1 g/L ve 300 BV, 3.8 g/L olarak hesaplanmıştır.

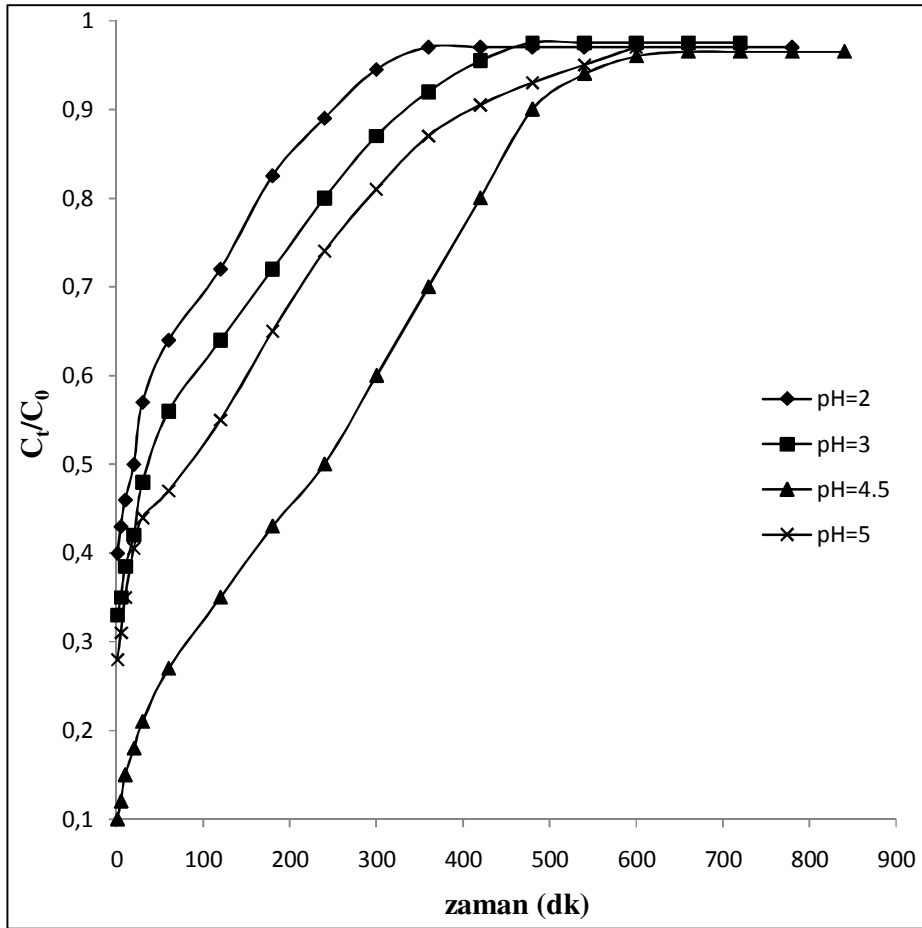
Sürekli sistemde Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine çözelti pH'sının etkisi

Çözelti pH'sında meydana gelen değişimin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi Cu^{2+} iyonları için pH=2, pH=3, pH=4.5 ve pH=5 olmak üzere dört farklı pH değerinde araştırılmıştır. Ni^{2+} iyonlarını içeren çözelti ise kolon sistemine pH=2, pH=3, pH=4 ve pH=5 olarak verilmiştir. pH değişimini gözlemleyebilmek amacıyla, çıkış çözeltilerinden numuneler alınarak ölçümler yapılmıştır. İlk dakikalarda çıkış pH değeri, giriş pH değerine göre yüksek değerdedir, adsorbent yatağının kullanımını azaldıkça giriş ve çıkış pH değerlerinin birbirine yaklaştığı ölçümler neticesinde görülmüştür.

Şekil 4.59'da, farklı pH değerlerinde Cu^{2+} iyonlarının lifli atık çay ile adsorpsiyonundan elde edilen atılım eğrileri görülmektedir. pH değeri 2'den 4.5'e yükseldiğinde yatak kapasitesi artmaktadır. pH=2'de, verilen şartlarda yatak kapasitesi 54 mg/g iken, pH=3'te 81.45 mg/g olmakta ve pH=4.5'te bu değer 187.35 mg/g'a yükselmektedir. 100 mg/L Cu^{2+} iyonu için yatak hacmi sayısı pH=2.0'de 76.4 BV, pH=3.0'de 102 BV, pH=4.5'de 140 BV ve pH=5'te 127 BV'dir. En fazla yatak hacmi pH=4.5'de elde edilmiştir. Çay fabrikası atığının kullanım hızı ise pH=2, pH=3, pH=4.5 ve pH=5 için

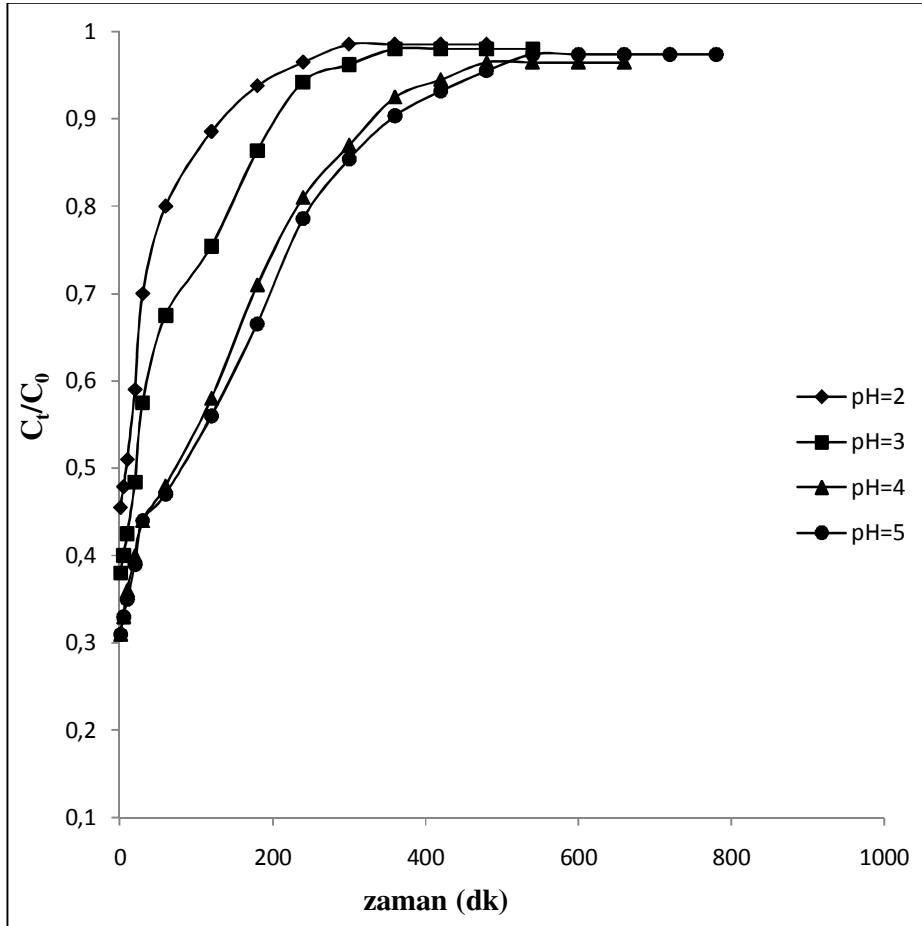
sırasıyla 0.33 g/L, 0.25 g/L, 0.18 g/L ve 0.2 g/L olmaktadır. Boş kolonun dolması için geçen süre 4.71 dakikadır.

100 mg/L bakır iyonunun adsorpsiyonunda sabit yataklı kolonda dengeye ulaşma zamanı pH=2'de 360 dakika iken bu değer pH=3'te 480 dakikaya yükselmektedir. Optimum çalışma pH'sı olan pH=4.5'te ise 660 dakikadır. En yüksek atılım zamanı pH 4.5'te elde edilmiştir.



Şekil 4.59. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Cu^{2+} 'nın atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak., YY=15 cm, T=25⁰C, PB ≥ 1.0 mm)

Şekil 4.60'da Ni^{2+} iyonları için atılım eğrileri verilmektedir. Düşük pH değerlerinde doygunluğa daha kısa sürelerde ulaşılmaktadır. Grafikten pH değeri arttıkça atılım zamanının arttığı görülmektedir. 100 mg/L Ni^{2+} çözeltisi, pH=2'de, 15 cm yatak yüksekliğinde 26.44 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, pH=3'te bu değer 45.78 mg/g'a yükselmektedir.



Şekil 4.60. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı pH değerlerinde Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak., YY=15 cm, $T=25^{\circ}C$, PB ≥ 1.0 mm)

Lifli atık çay fabrikası atığı ile Ni^{2+} iyonlarının kolondan atılımında tükenme zamanları pH=2, pH=3, pH=4 için sırası ile 300 dakika, 360 dakika, 480 dakika olarak gerçekleşmiştir. En uzun atılım zamanı optimum pH değeri olan pH=4'te elde edilmiştir. Aynı pH değerleri için kolondan atılım sırasıyla 63.7 BV, 76.4 BV ve 102

BV’de gerekleŒmiŒtir. pH=2’de adsorbentin kullanım hızı 0.4 g/L, pH=3’te 0.33 g/L ve pH=4.0’te 0.25 g/L değerindedir.

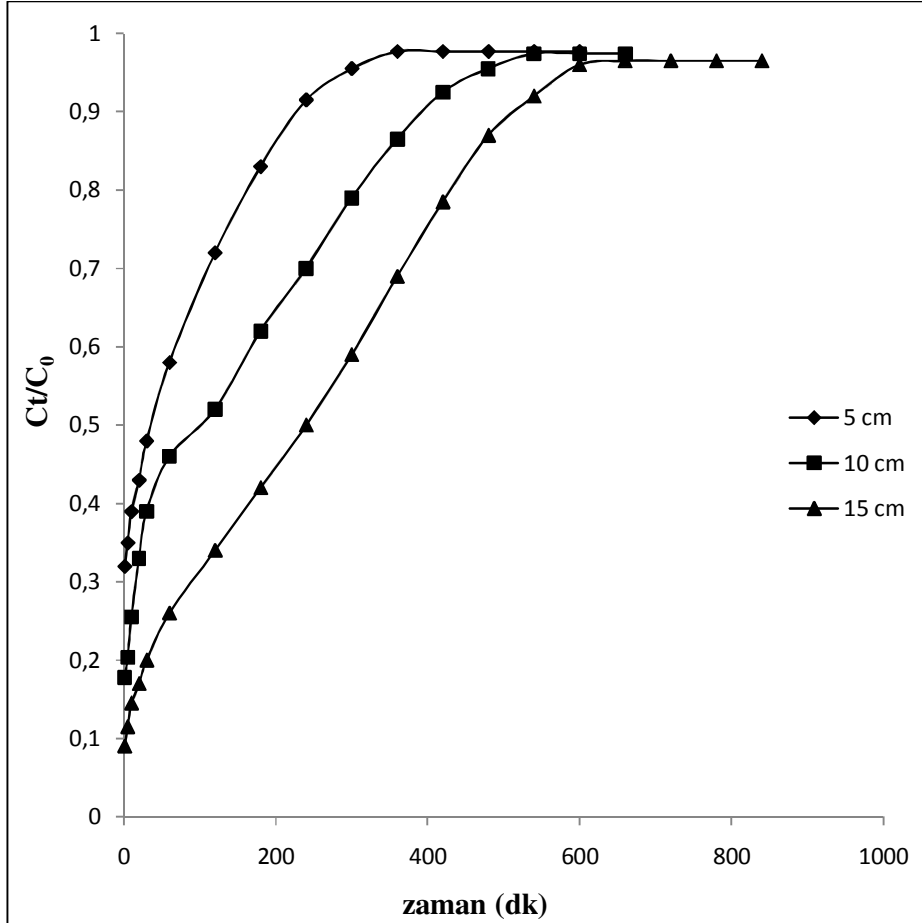
Lin *et al.* (2008) kesikli ve srekli sistemde sulu ozeltilerden bakır ve nikel giderimini araŒtırmıŒlar ve atılım eğrilerinin belirlenmesinin sabit yatak kolonlarının tasarımında nemli olduğunu ifade etmiŒlerdir. alıŒmada yatağın deęiŒim kapasitesinin artan pH ile arttığını, dŒk pH değerlerinde atılımın daha erken gerekleŒtięini ifade etmiŒlerdir. Hem bakır hem de nikel iyonları iin atılım zamanı pH arttıka artıŒ gstermiŒtir.

Li *et al.* (2007) yaptıkları bir alıŒmada nikel giderimini araŒtırmıŒlar ve pH etkisini belirleyebilmek iin diğer parametreler sabit tutulmak suretiyle, pH’yı 2, 4.1, 6 ve 7 olarak deęiŒtirmiŒlerdir. AraŒtırmacılar pH’nın azalması ile atılım zamanının kısaldığını, pH=2’nin altına dŒtęnde ise atılım zamanının nikel iyonlarının adsorpsiyonu iin ok kısa olduğunu grmŒlerdir. Bunu da diğer pek ok araŒtırmacı gibi dŒk pH değerlerinde ortamda var olan hidrojen iyonlarına baęlamıŒlardır. DŒk pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin de olduka dŒk olduğu alıŒmada ulaŒılan bir sonutur. 200 mg/L baŒlangı nikel konsantrasyonunda, 10 ml/dk akıŒ hızında ve 7.7 cm yatak ykseklide pH=2’de yatak kapasitesi yaklaŒık 6.5 mg/g iken pH=4.1’e ykseldide yatak kapasitesi de neredeyse 18 mg/g değerine ykselmektedir. alıŒmada pH=2’de arıtılan hacim yaklaŒık 600 ml ve pH=4.1’de yaklaŒık 1000 ml olarak gerekleŒmiŒtir.

Srekli sistemde Cu²⁺ ve Ni²⁺ giderimine yatak ykseklideinin etkisi

Srekli sistem alıŒmalarının yrtldğ cam kolonda yatak ykseklideinin adsorpsiyon prosesi zerine etkisi incelenirken her iki metal iyonu iinde 5 cm, 10 cm ve 15 cm yatak ykseklilikleri denenmiŒtir. Bu yksekliliklerde adsorpsiyon kolonu, 0.4 gr, 0.8 gr ve 1.2 gr ay fabrikası atığı ile doldurulmuŒtur. Œekil 4.61’de Cu²⁺ iyonlarının farklı yatak yksekliliklerinde elde edilen atılım eğrileri grlmektedir. Œekilden grldğ gibi yatak ykseklidei arttıka atılım zamanı da artmaktadır. Yatak ykseklidei 5 cm iken

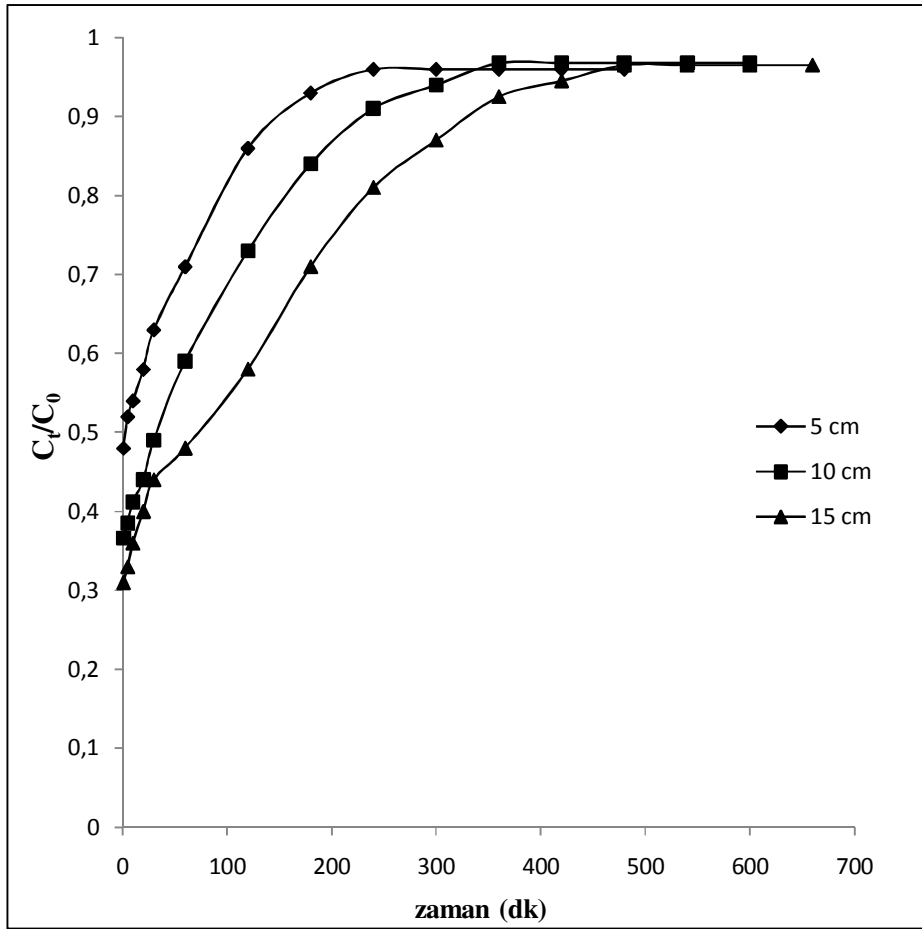
satürasyon zamanı 360 dakikadır. 10 cm yatak yüksekliğinde bu değer 540 dakikaya yükselmektedir.



Şekil 4.61. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Cu^{2+} 'nın atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, pH=4.5, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

5 cm yatak yüksekliğinde 100 mg/L Cu^{2+} iyonu 165 mg/g yatak kapasitesi ile arıtılırken, yatak yüksekliği 10 cm'ye yükseldiğinde, yatak kapasitesi de 169.7 mg/g'a yükselmektedir. Artan yatak yüksekliği boş yatak bekleme süresi olan EBCT'nin artmasına neden olur. 5 cm yatak yüksekliğinde EBCT 1.57 dakika iken, 10 cm yatak yüksekliğinde 3.14 dakika ve 15 cm yatak yüksekliğinde 4.71 dakika'dır.

Şekil 4.62'den görüldüğü gibi Ni^{2+} gideriminde de yatağın tükenme zamanı yatak yüksekliğinin artması ile artmaktadır. Kolondaki yatak yüksekliği 5 cm olduğunda Ni^{2+} iyonlarının kolondan uzaklaştırılmasında dengeye ulaşma zamanı 240 dakika, yatak yüksekliği 10 cm olduğunda ise 360 dakikadır. Adsorbentin birim ağırlığı tarafından adsorplanan nikel miktarı, yatak yüksekliğinin artmasıyla birlikte artarak 10 cm'de 82.2 mg/g ve 15 cm'de 88 mg/g olmaktadır.



Şekil 4.62. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, pH=4, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Haghsheno *et al.* (2009) endüstriyel atıksulardan sülfat anyonlarının uzaklaştırılmasında sabit yatak sisteminde çalışarak farklı parametrelerin, proses üzerindeki etkilerini belirlemiştir. 500 mg/L giriş konsantrasyonunda, pH=9'da, 30 ml/dk akış hızında

yapılan çalışmalarda, kolon yüksekliğinin 30 cm'den, 50 cm'ye artmasıyla arıtılan hacimde artış meydana gelmiş ve atılım zamanı da yükselmiştir.

Costodes *et al.* (2005) yaptıkları bir çalışmada sabit yataklı sistemde yatak yüksekliğinin adsorpsiyona etkisini belirleyebilmek için 6.5, 8.5 ve 13 cm'lik yüksekliklerde çalışmışlardır. Sonuçlardan atılım hacminin yatak derinliği ile değiştiğini gözlemişlerdir. Adsorpsiyondaki bu değişimi, kütle transfer olayı ile açıklamışlardır. Yatak derinliği azaldığında, eksenel dispersiyon olayı kütle transferinde baskın olur ve metal iyonlarının difüzyonu azalır. Metal iyonlarını içeren çözelti adsorbent kütlesinin tümüne difüze olmak için yeterli zamanı bulamaz. Çalışmada kolondaki yatak derinliği 13 cm'den, 6.5 cm'ye düştüğünde, atılım noktasında arıtılan çözelti hacminde 2580 ml'den 1110 ml'ye azalan önemli bir değişim gözlenmiştir. Yatak derinliğinin artması ile yatağın adsorpsiyon kapasitesinde de artış meydana gelmiştir.

Kolon çalışmalarında Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine akış hızının etkisi

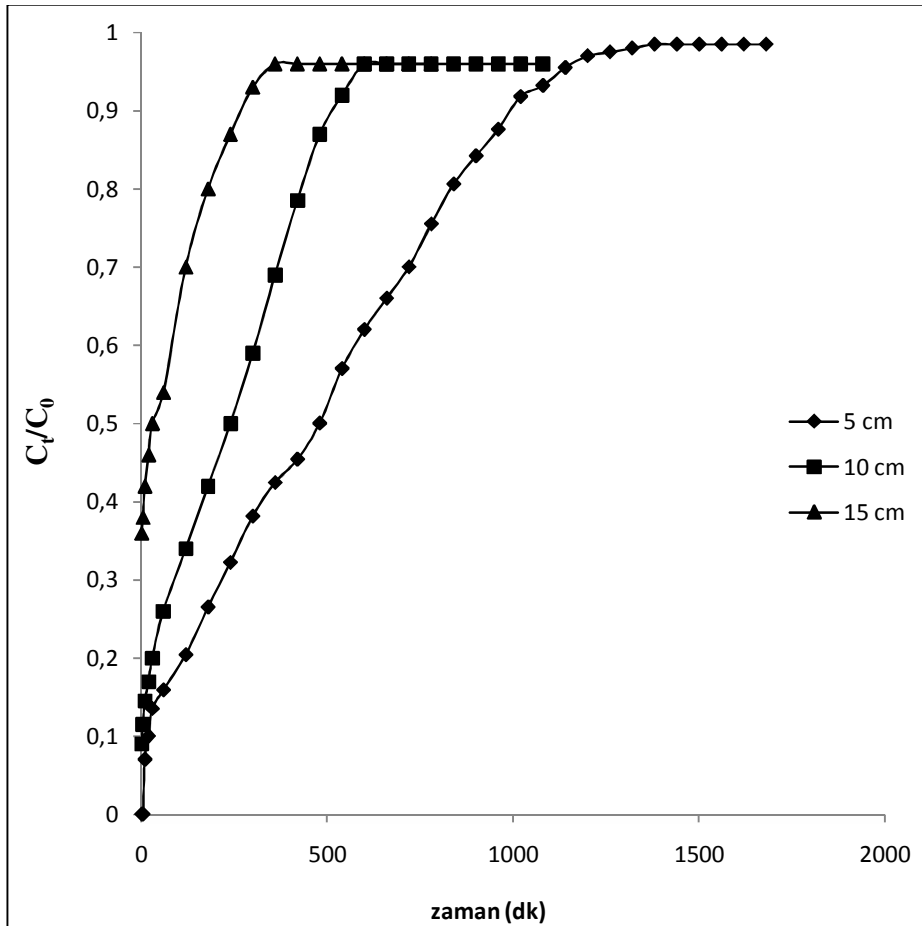
Sürekli sistemde lifli atık çay ile bakır ve nikel iyonlarının giderimine akış hızının etkisini belirleyebilmek için akış hızı 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk olarak çalışılmıştır. Hem Cu^{2+} iyonları hem de Ni^{2+} iyonları için denemeler 15 cm yatak yüksekliğinde yürütülmüştür. Her iki metal iyonu içinde giriş metal iyonu konsantrasyonu 5, 10 ve 15 ml/dk akış hızları için 100 mg/L olarak belirlenmiş ve çalışmalar oda sıcaklığında yürütülmüştür.

Şekil 4.63'te farklı akış hızlarında Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen atılım eğrileri görülmektedir.

100 mg/L Cu^{2+} iyonununun 1.2 g lifli atık çay ile adsorpsiyonunda, 5 ml/dak akış hızında dengeye ulaşma zamanı 1380 dakika iken 10 ml/dak akış hızında 660 dakika ve 15 ml/dak akış hızında 360 dakikadır. Şekil 4.63'den 5 ml/dak akış hızında, dengeye ulaşma zamanının en fazla olduğu görülebilir. 5 ml/dak akış hızında Cu^{2+} iyonu 193

mg/g yatak kapasitesi ile artırılırken, akış hızının 15 ml/dak'ya artması ile 117.65 mg/g yatak kapasitesi ile artırılmıştır.

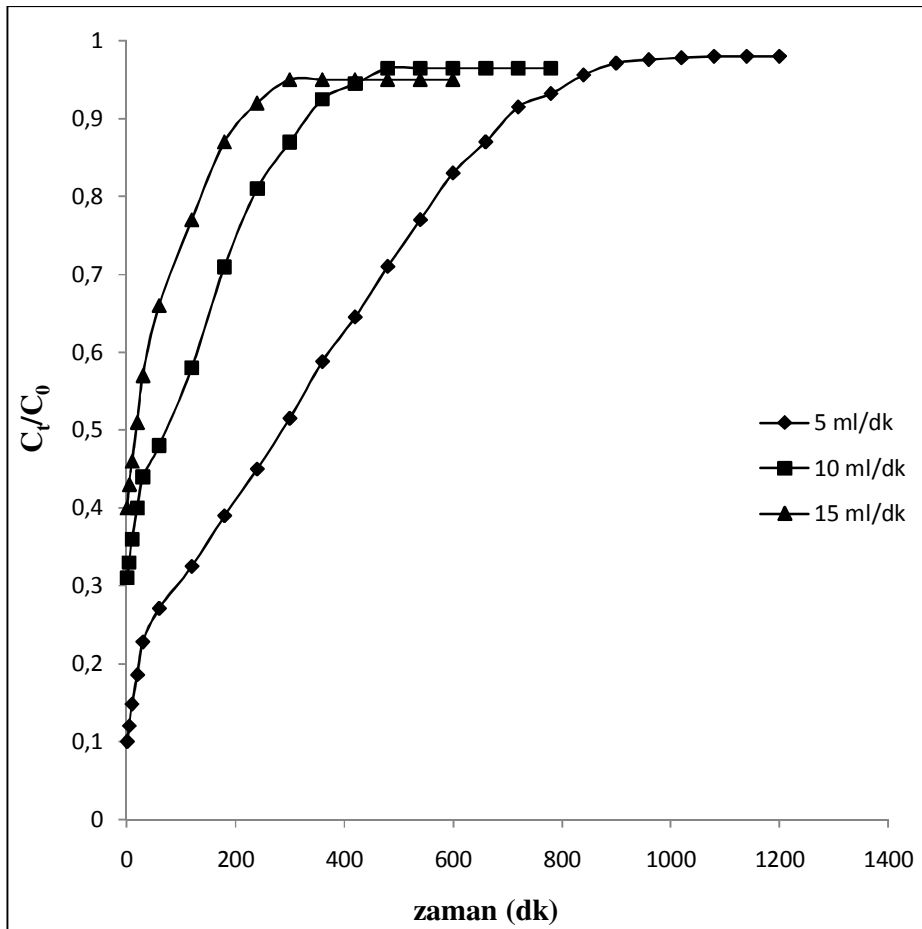
EBCT değeri akış hızının artmasıyla beraber azalmaktadır. 5 ml/dak akış hızında EBCT 9.42 dakika iken, 15 ml/dk akış hızında 3.14 dakikadır. Yüksek akış hızlarında kolon daha kısa sürede dolacağından, düşük akış hızlarında yapılan adsorpsiyon işlemine göre adsorbent partikülleri ile daha az etkileşim olacaktır. Bu nedenle yüksek akış hızlarında adsorpsiyon sisteminin verimi azalmaktadır.



Şekil 4.63. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, T=25⁰C, PB ≥1.0 mm)

Şekil 4.64'de, Ni^{2+} iyonlarının farklı akış hızlarındaki atılım eğrileri görülmektedir. Yüksek akış hızlarında, metal iyonları kolon içerisinde hızlı bir şekilde hareket ettiklerinden çay fabrikası atığı ile etkili bir şekilde temas edememektedirler. Bu nedenle yatağın doygunluğa ulaşma süresi azalır. 5 ml/dk akış hızında dengeye ulaşma zamanı 1080 dakika iken, 10 ml/dk akış hızında 480 dakikaya düşmekte ve 15 ml/dk akış hızında da 300 dakika olmaktadır.

5 ml/dk akış hızında 100 mg/L Ni^{2+} 122.7 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, 10 ml/dk akış hızında 88 mg/g yatak kapasitesi ile ve 15 ml/dk akış hızında ise 70.2 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmektedir.



Şekil 4.64. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı akış hızlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4, T=25°C, PB ≥ 1.0 mm)

Han *et al.* (2007) zeolite metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada yüksek akış hızlarında atılımın daha hızlı oluştuğunu ifade etmişlerdir. 30 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda 2.2 ml/dak, 5.2 ml/dk ve 8.2 ml/dk akış hızlarını denemişler ve 100 dakika akış süresi sonunda C_t/C_0 değerini verilen akış hızları için sırasıyla 0.008, 0.19 ve 0.45 olarak bulmuşlardır. Ayrıca atılım zamanının, akış hızındaki azalma ile önemli şekilde arttığını gözlemişlerdir. Giriş hızı düşük olduğunda metilen mavisi zeolit ile çok daha fazla temas etmekte ve kolonda, çözültiden metilen mavisi iyonlarının giderimi daha yüksek olmaktadır.

Borba *et al.* (2006) sabit yataklı kolonda Ni(II) iyonlarının sulu çözültülerden giderimini, 0.002 L/dk, 0.004 L/dk, 0.006 L/dk ve 0.008 L/dk akış hızlarında araştırmışlardır. Yapılan çalışmada akış hızı arttıkça denge zamanının azaldığı görülmüştür. Akış hızının 0.002 L/dk'dan, 0.008 L/dk'ya artmasıyla denge zamanı 4800 dakikadan 1000 dakikaya azalmıştır. Araştırmacılar akış hızının atılım eğrileri üzerindeki etkisinin önemli olduğunu, yüksek akış hızlarında atılım eğrilerinin daha fazla eğildiğini belirtmişlerdir.

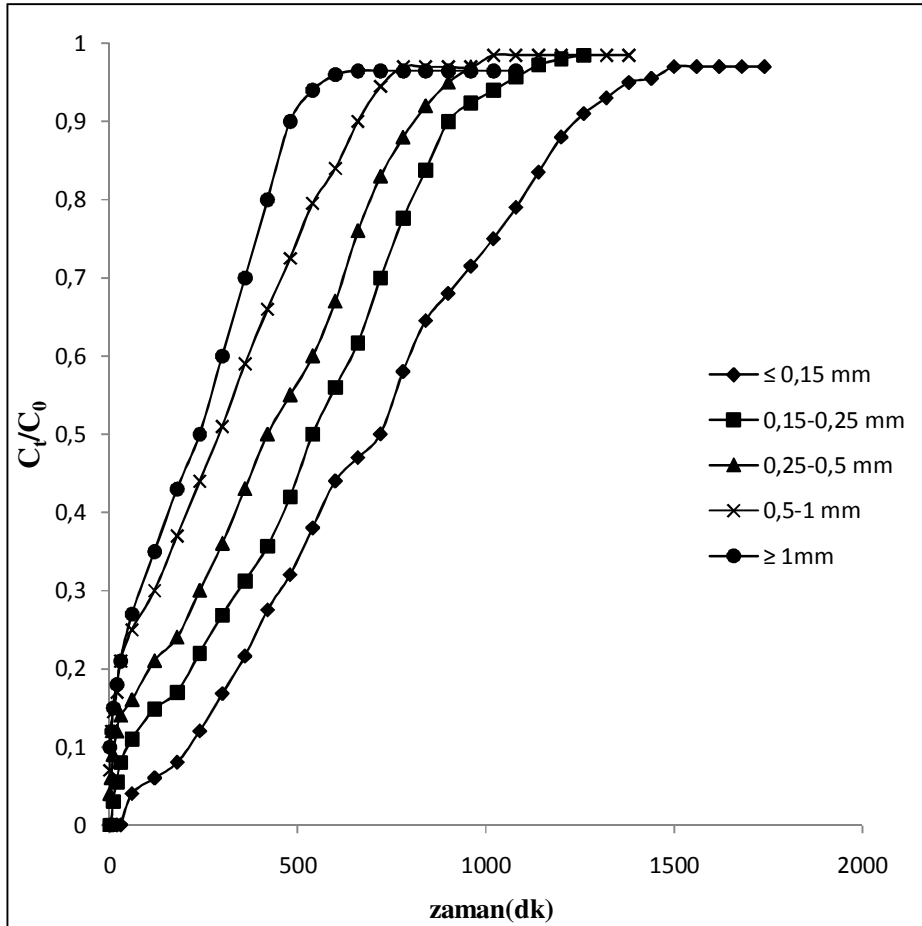
Sürekli sistemde Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine partikül boyutunun etkisi

Adsorpsiyon prosesi üzerine, sürekli sistemde Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde, partikül boyutunun etkisi araştırılırken partikül boyutu ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, 0.50-1.0 mm ve ≥ 1.0 mm olarak değiştirilmiş ve çalışmalar her iki metal iyonu içinde oda sıcaklığında, 100 mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda ve 15 cm yatak yüksekliğinde yürütülmüştür.

Şekil 4.65'de farklı partikül boyutlarında Cu^{2+} iyonları için elde edilen atılım eğrileri görülmektedir. Adsorbentin partikül boyutunun azalması, kolondan atılım zamanının artmasına neden olur. ≥ 1.0 mm partikül boyutu ile çalışıldığında kolonun tükenme zamanı 660 dakika, 0.50-1.0 mm ile çalışıldığında 780 dakika olmaktadır. Partikül boyutu azaldıkça daha fazla yüzey alanı elde edilir ve metal iyonlarının giderimi, artan yatak kullanımı ile artış gösterir. Şekil 4.65'den 0.25-0.50 mm partikül boyutunda

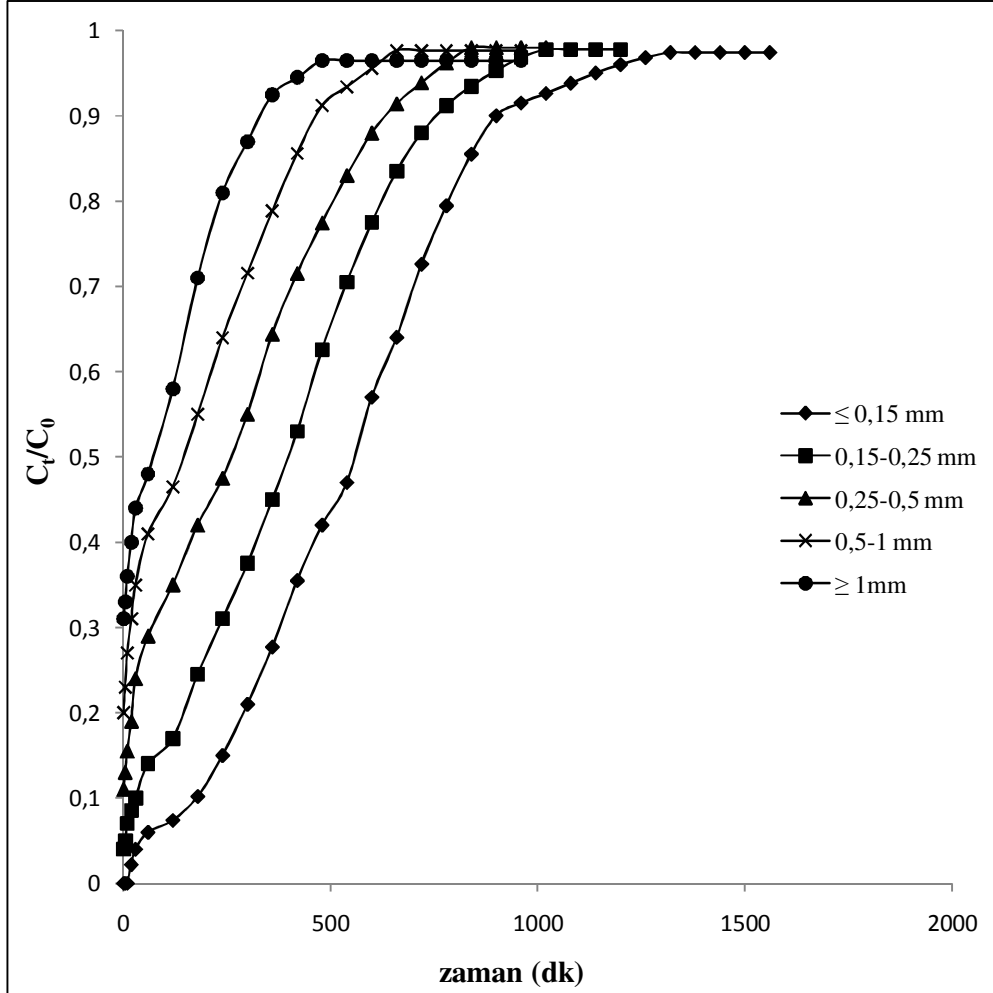
yatağın tükenmesinin 960 dakikada gerçekleştiği görülmektedir. 0.15-0.25 mm ve ≤ 0.15 mm partikül boyutlarında ise tükenme zamanı sırasıyla 1260 dakika ve 1500 dakikadır.

Yatağın doygunluğa ulaşması bu sürelerde gerçekleşirken adsorbent yatağının kapasitesi de partikül boyutunun artmasıyla azalan bir eğilim göstermektedir. Partikül boyutu ≤ 0.15 mm olduğunda Cu^{2+} iyonları kolondan 57.7 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, partikül boyutu 0,15-0,25 mm olarak değiştirildiğinde adsorbent yatağının kapasitesi 43.85 mg/g'a düşmektedir. 0.25-0.5 mm partikül boyutu ile yürütülen adsorpsiyon işleminde ise adsorbent yatağının kapasitesi 39.8 mg/g olmaktadır.



Şekil 4.65. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Cu^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, $T=25^{\circ}\text{C}$, Akış hızı=10 ml/dak)

Çay fabrikası atığı ile bakır iyonları, partikül boyutunun ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, olarak değişmesiyle, kolondan sırasıyla 318.5 BV, 267.5 BV, 203.8 BV'de uzaklaştırılmakta ve yine bu partikül boyutları için adsorbentin Cu^{2+} iyonları tarafından kullanım hızı da sırasıyla 0.79 g/L, 0.91 g/L, 1.05 g/L, olmaktadır.



Şekil 4.66. Lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı partikül boyutlarında Ni^{2+} 'nin atılım eğrisi ($C_0=100$ mg/L, $YY=15$ cm, $\text{pH}=4$, $T=25^\circ\text{C}$, Akış hızı=10 ml/dak)

Şekil 4.66'da farklı partikül boyutlarında Ni^{2+} iyonları için elde edilen atılım eğrileri görülmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek giderim en küçük partikül boyutunda gerçekleşmiştir. Adsorbentin ≤ 0.15 mm partikül boyutu ile Ni^{2+} iyonunun sürekli sistemde giderimi çalışmasında, adsorbent yatağı 1320 dakikada doygunluğa ulaşırken,

yatak kapasitesi 44.15 mg/g olmaktadır. Partikül boyutu 0.15-0.25 mm aralığında alındığında doygunluğa ulaşma süresi 1020 dakikaya düşmektedir. 0.5-1.0 mm partikül boyutlu adsorbent ile bu süre daha da azalarak 840 dakika olmaktadır. 0.15-0.25 mm ve 0.5-1.0 mm partikül boyutlarında adsorbent yatağının kapasitesi 32.7 mg/g ve 25.45 mg/g'dır.

Lifli atık çay fabrikası atığı ile Ni²⁺ gideriminde, ≤ 0.15 mm partikül boyutunda doygunluk 280.2 BV'de, 0.15-0.25 mm partikül boyutunda 216.5 BV'de gerçekleşirken, 0.25-0.50 mm partikül boyutunda azalarak 178 BV'de ve 0.5-1.0 mm partikül boyutunda ise 140 BV'de gerçekleşmektedir.

Lifli atık çay fabrikası atığının Ni²⁺ iyonları tarafından kullanım hızı, partikül boyutunun artmasıyla artmaktadır. ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, partikül boyutlarında adsorbentin kullanılma hızı sırasıyla, 0.9 g/L, 1.12 g/L, 1.2 g/L değerindedir. Lifli atık çay fabrikası atığının farklı partikül boyutlarında Ni²⁺ iyonlarının adsorpsiyon işleminde boş kolonun dolması için geçen süre 4.71 dakika olarak hesaplanmıştır.

4.3. Deneysel Verilerin Modellenmesi

Kesikli sistem çalışmaları, metal giderimi hakkında çeşitli ve faydalı bilgiler sağlasa da sürekli işletilen bir reaktör, kesikli prosesle karşılaştırıldığında daha etkindir. Bu yüzden kolon çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç vardır. Sabit yatak kolonunda yapılan adsorpsiyon çalışmaları, endüstriyel açıdan tercih edilir. İşletilmesi basittir ve laboratuvar işleminden sonra ölçeklendirilebilir. Sabit yatak adsorpsiyon prosesinin başarılı bir şekilde işletilmesi ve tasarımı için belirlenmiş işletme şartları altında atılım eğrilerinin tahmin edilmesi gerekmektedir. Bu eğrinin şekli adsorbent ve kolondaki özgün taşıma prosesinden etkilenir. Atılım yatak yüksekliğini, yatağın işletme ömrünü ve rejenerasyon zamanını belirler (Singh *et al.* 2009).

Sabit yataklı kolonda Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere Clark, Thomas, BDST, Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modelleri uygulanmış Thomas, BDST ve Adams-Bohart modelleri benzer modeller olduğundan Clark modeli regresyon katsayılarında çok düşük olduğundan, çalışmada Yoon-Nelson ve Adams-Bohart modeli kullanılmıştır.

4.3.1. Adams-Bohart modelinin uygulanması

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine Adams-Bohart modelinin uygulanması

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sabit yatak adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilerin modellenmesinde, besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, besleme çözeltisinin kolondaki akış hızı, besleme çözeltisinin giriş pH değeri, kolondaki adsorbentın partikül boyutu ve yatak yüksekliği parametreleri kullanılmıştır. Belirtilen deneysel parametreler için maksimum sorpsiyon kapasitesi (N_o) ve kinetik sabit (k_{AB}) eşitlik 2.14'ten hesaplanmış ve atılım eğrileri oluşturulmuştur. Deneysel ve model verileri karşılaştırılarak standart hatalar hesaplanmıştır.

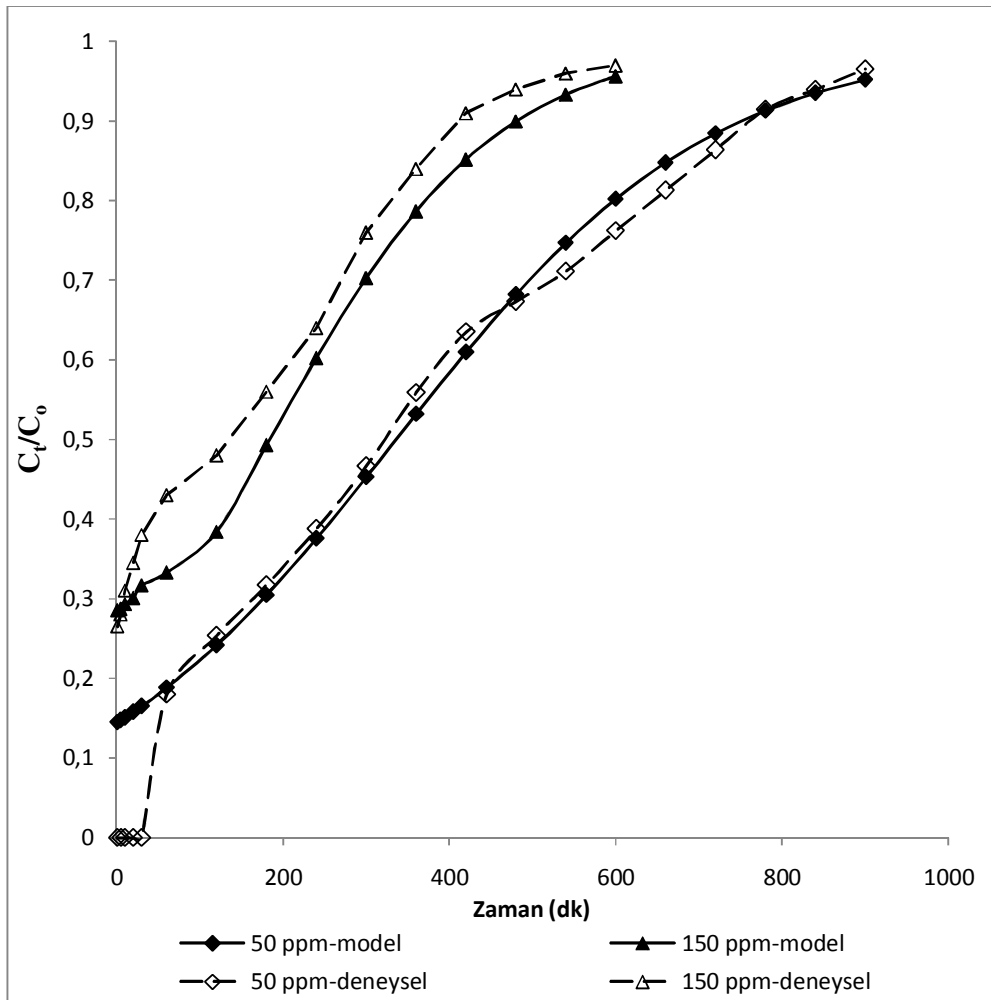
Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon sistemi üzerindeki etkisi, bakır ve nikel iyonları için 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L çalışılarak belirlenmiştir. Şekil 4.67'de bakır iyonları için deneysel atılım eğrileri ve Adams-Bohart Modelinin uygulanmasıyla oluşturulan atılım eğrileri görülmektedir.

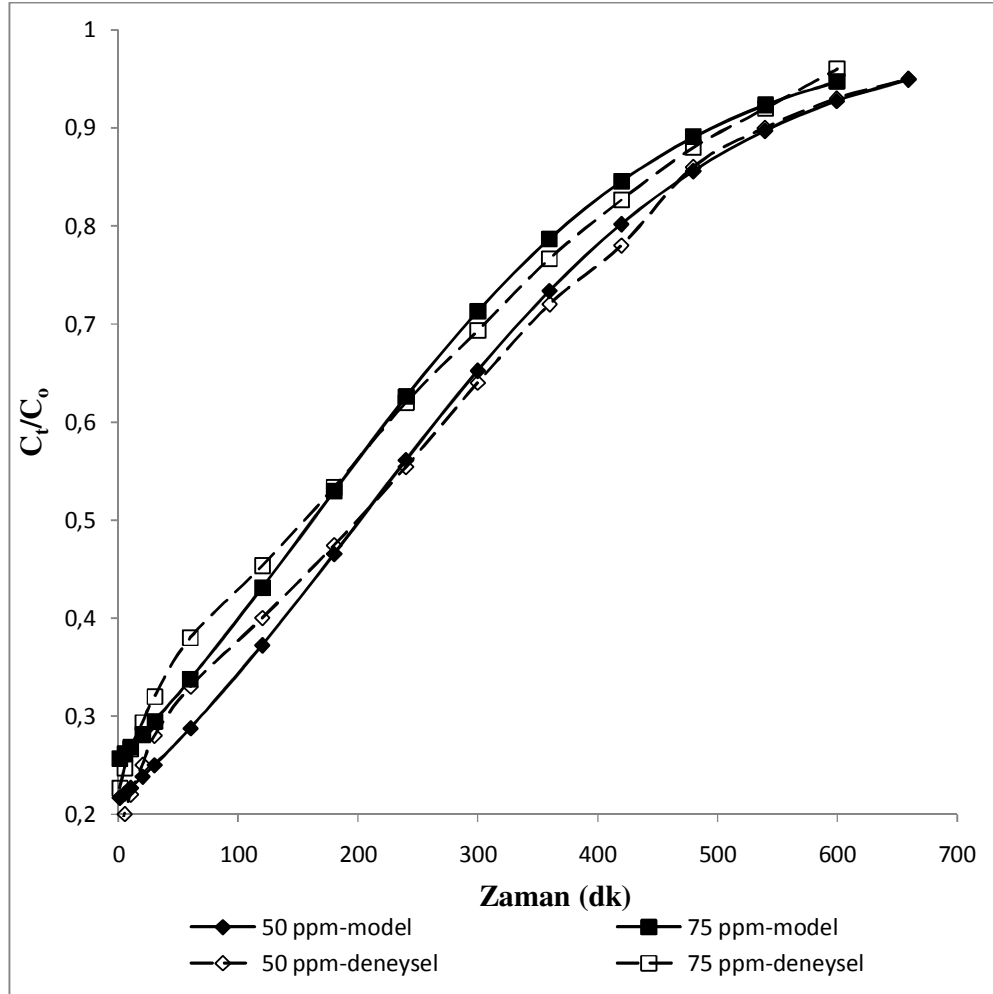
Görüldüğü gibi Adams-Bohart modelinin uygulanması ile çizilen atılım eğrileri ile deneysel atılım eğrileri arasında belirli zamanlarda sapmalar vardır. Deneyin başlangıcında da bir miktar sapma gözlenmiş fakat çözeltinin kolon içerisindeki akışı

devam ettikçe C_t/C_0 değerlerinin de birbirine yaklaştığı görülmüştür. Korelasyon katsayıları 50 ve 150 mg/L için sırasıyla 0.9876 ve 0.9914'tür.

Modelden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, besleme çözeltisi konsantrasyonunun artmasıyla artarak Cu^{2+} iyonları için 50 mg/L'de 3562.192 mg/L ve 75 mg/L'de 4193.583 mg/L olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.67. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması (pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dak., YY=10 cm, T=25°C, PB \geq 1.0 mm)



Şekil 4.68. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması (pH=4, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, T=25⁰C, PB ≥1.0 mm)

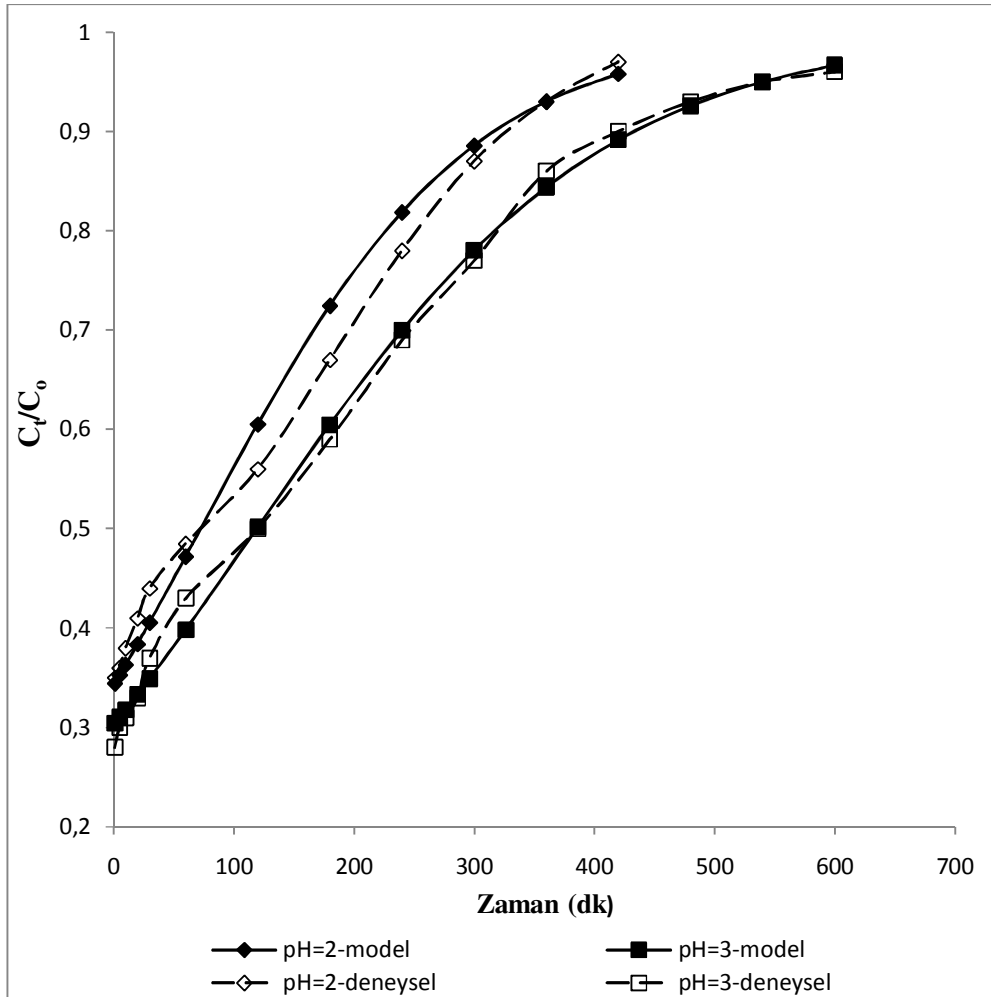
Şekil 4.68'de Ni^{2+} iyonlarının gideriminde örnek olarak 50 ve 75 mg/L besleme çözeltisi konsantrasyonları için atılım eğrileri verilmiştir. Çizelge 4.9'dan da görüldüğü gibi korelasyon katsayısı tüm konsantrasyonlarda çok yüksek olmakta ve atılım eğrileri birbirlerine yine başlangıç kısımlarında görülen sapmalar dışında uyum sağlamaktadır. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda deneysel ve model atılım eğrileri arasında standart sapma %0.25 ve 75 mg/L'de ise %0.29'dur.

Adams-Bohart modeli sabiti, k_{AB} , hem Cu^{2+} hem de Ni^{2+} iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarının artmasıyla azalmaktadır. k_{AB} Cu^{2+} iyonları için 50 mg/L'de

0.000106 ve 150 mg/L'de 0.0000493, Ni^{2+} iyonları için de 50 ve 75 mg/L'lerde 0.000128 ve 0.000088 olarak bulunmuştur.

Besleme çözeltisinin başlangıç pH değeri

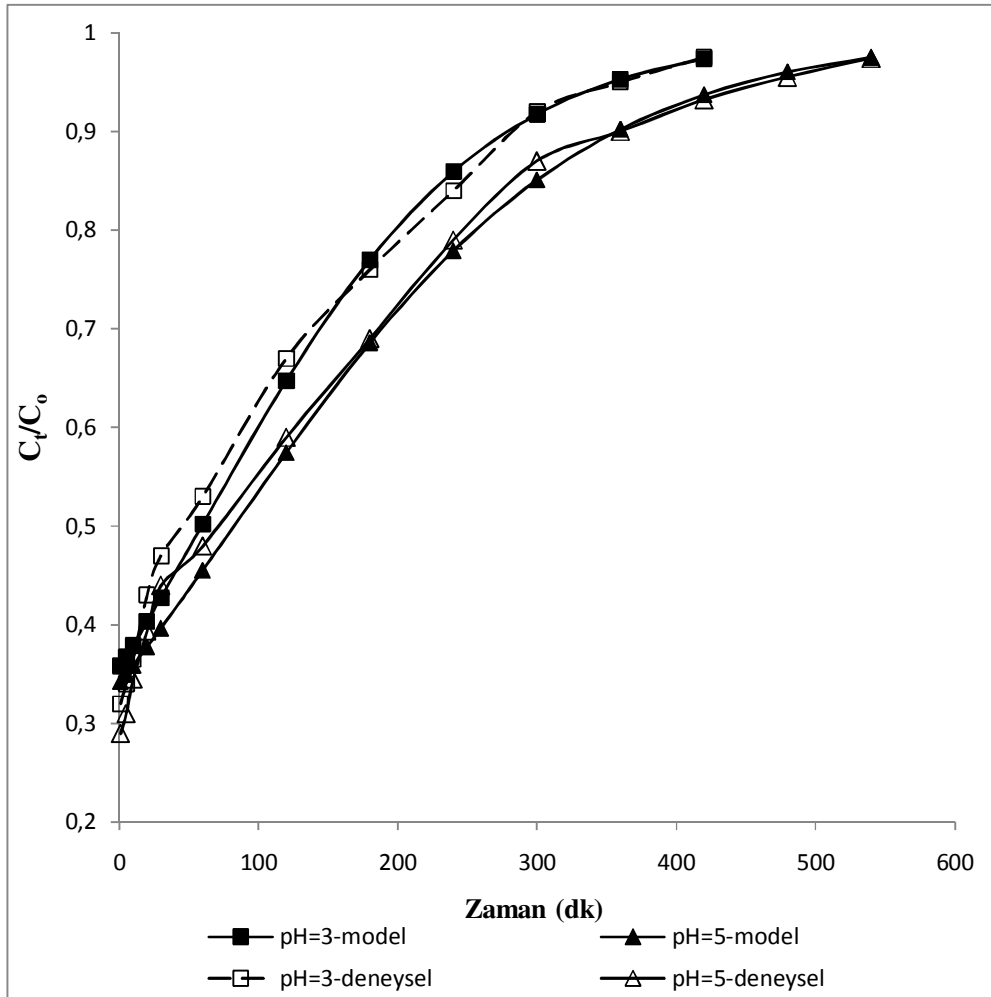
Bakır iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları pH=2, pH=3, pH=4.5, pH=5'te ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları pH=2, pH=3, pH=4, pH=5'te yürütülmüştür.



Şekil 4.69. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Şekil 4.69'da Cu^{2+} iyonlarının, şekil 4.70'de ise Ni^{2+} iyonlarının deneysel ve modellemeden elde edilen atılım eğrileri verilmiştir.

Cu^{2+} iyonlarının atılım eğrilerinden görüldüğü gibi, besleme çözeltisinin giriş pH değeri pH=2 olarak çalışıldığında sapmalar sadece belirli noktalarda oluşmaktadır. pH=3'te ise çok iyi bir uyum vardır. Bu pH değerinde pek çok noktada deneysel ve model C_t/C_0 değerleri örtüşmektedir. pH=2'de k_{AB} 0.00009 ve pH=3'te 0.0007 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.70. Gül yağı fabrikası atığı Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak., Yatak yüksekliği=10 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Nikel iyonlarının deneysel verileri ile model verileri karşılaştırılırken pH=3 ve pH=5 değerleri grafiksel olarak gösterilmiştir. C_t/C_o değerlerinin birbirleri ile oldukça yakın değerlerde olduğu ve her iki pH değerinde de iyi bir uyum olduğu şekil 4.70'den görülmektedir. pH=3'te maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1258.075 mg/L iken bu değer pH arttıkça artmakta ve pH=4'te 2973.32 mg/L'ye kadar yükselmektedir. Verilen pH değerlerinde meydana gelen standart sapmalar ise sırasıyla %0.03 ve %0.43 olarak hesaplanmıştır.

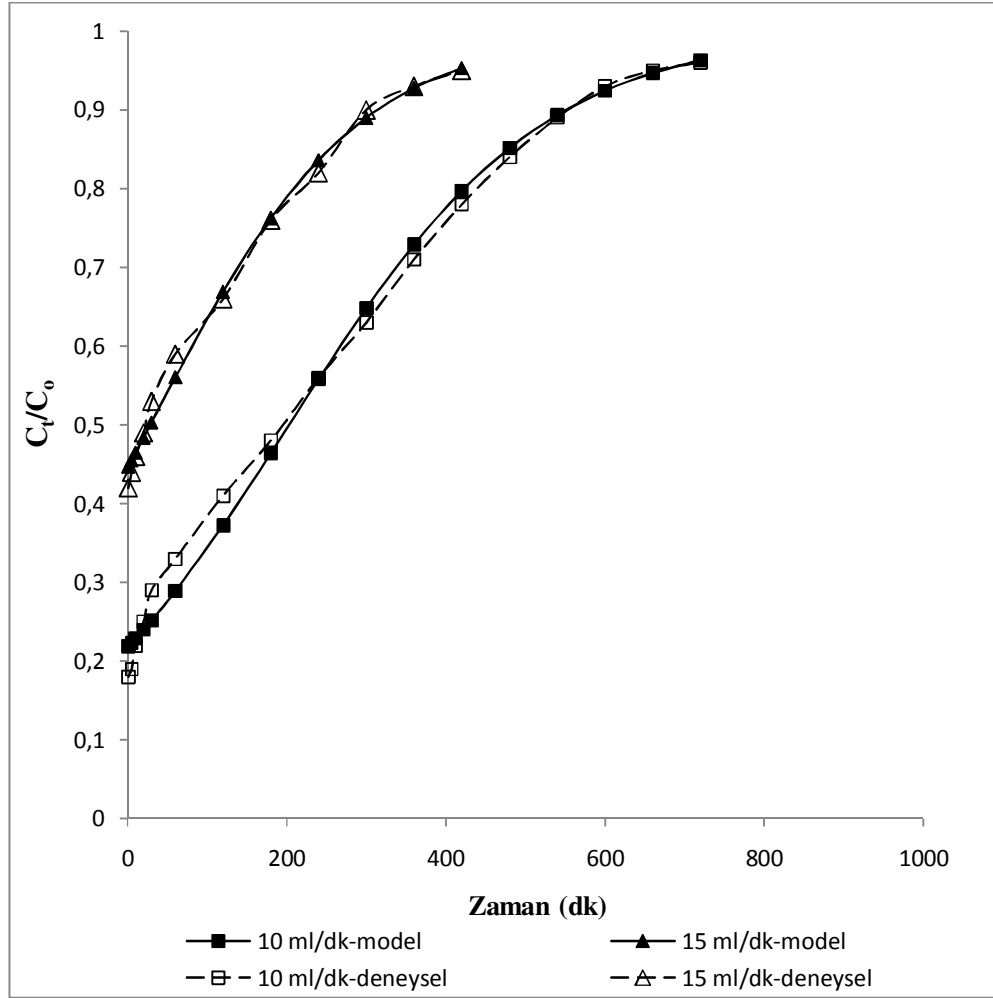
Besleme çözeltisi akış hızı

Bakır ve nikel iyonları için, besleme çözeltisinin akış hızı 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk olarak değiştirilmiş ve Adams-Bohart modeli uygulanarak elde edilen C_t/C_o değerleri, deneysel C_t/C_o değerleri ile birlikte grafiğe geçirilmiştir.

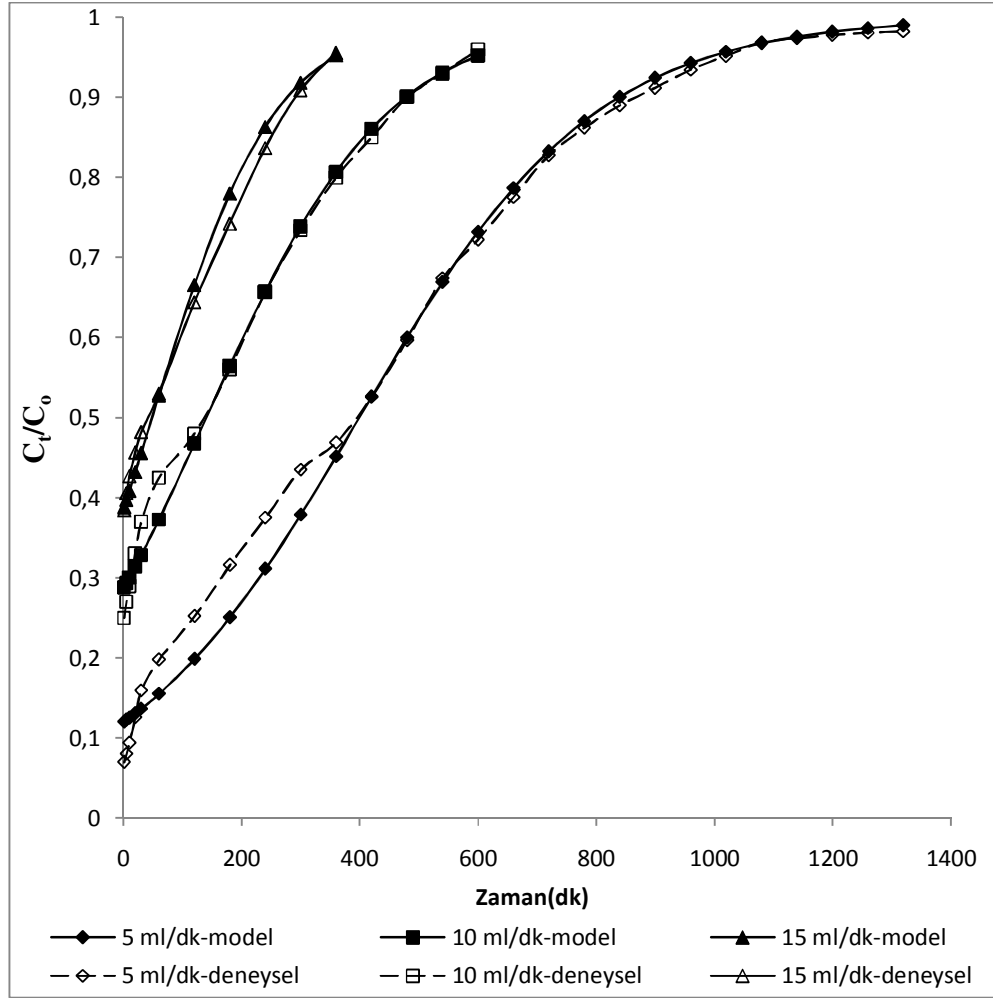
Cu^{2+} iyonlarının farklı akış hızlarında elde edilen deneysel ve model atılım eğrileri Şekil 4.71'de gösterilmiştir. Hem 10 ml/dk akış hızında hem de 15 ml/dk akış hızında çok iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Deneysel ve modelden elde edilen C_t/C_o değerleri birbirlerine çok yakındır. 240. dakikada; 10 ml/dk'da model C_t/C_o değeri 0.55, deneysel C_t/C_o değeri 0.56; 15 ml/dk'da model C_t/C_o değeri 0.83 ve deneysel değer 0.82 olarak bulunmuştur.

Cu^{2+} iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesi de akış hızının azalması ile artmış, 15 ml/dk'da 3337.262 mg/L ve 5 ml/dk'da 5727.928 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Bakır iyonlarının adsorpsiyonunda farklı akış hızlarına uygulanan modelden elde edilen korelasyon katsayıları da tüm akış hızlarında oldukça yüksektir. 5 ml/dk'da korelasyon katsayısı 0.9901, 10 ml/dk'da 0.9935 ve 15 ml/dk'da 0.9972'dir.



Şekil 4.71. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, YY=10 cm, T=25⁰C, PB \geq 1.0 mm)



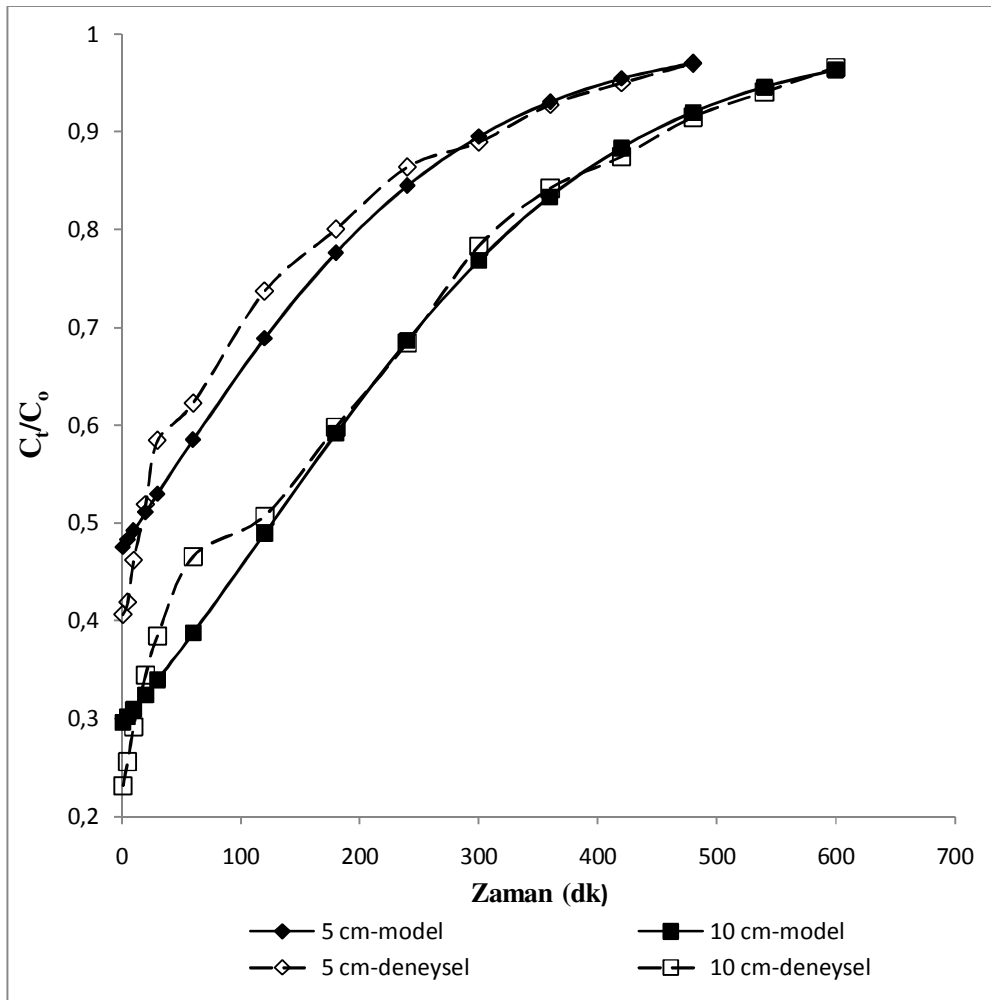
Şekil 4.72. Gül yağı fabrikası atığı Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, YY=10 cm, T=25⁰C, PB \geq 1.0 mm)

Ni^{2+} iyonları için karşılaştırmalı atılım eğrileri 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk akış hızları için şekil 4.72'de gösterilmiştir. Deneysel ve model verilerin 10 ve 15 ml/dk akış hızlarında oldukça iyi uyum sağladığı, 5 ml/dk akış hızında ise 400. dakikadan sonra bu uyumun gerçekleştiği görülmektedir. N_0 , akış hızının azalmasıyla artış göstermiş ve 15 ml/dk akış hızında 1538.231 mg/L, 10 ml/dk'da 2973.32 mg/L ve 5 ml/dk'da ise 4235.468 mg/L olarak gerçekleşmiştir.

Adams-Bohart sabiti de akış hızının azalmasıyla azalmış ve Ni^{2+} iyonları için 15 ml/dk'da 0,000096 ve 5 ml/dk'da 0,00005 olarak hesaplanmıştır.

Yatak yüksekliği

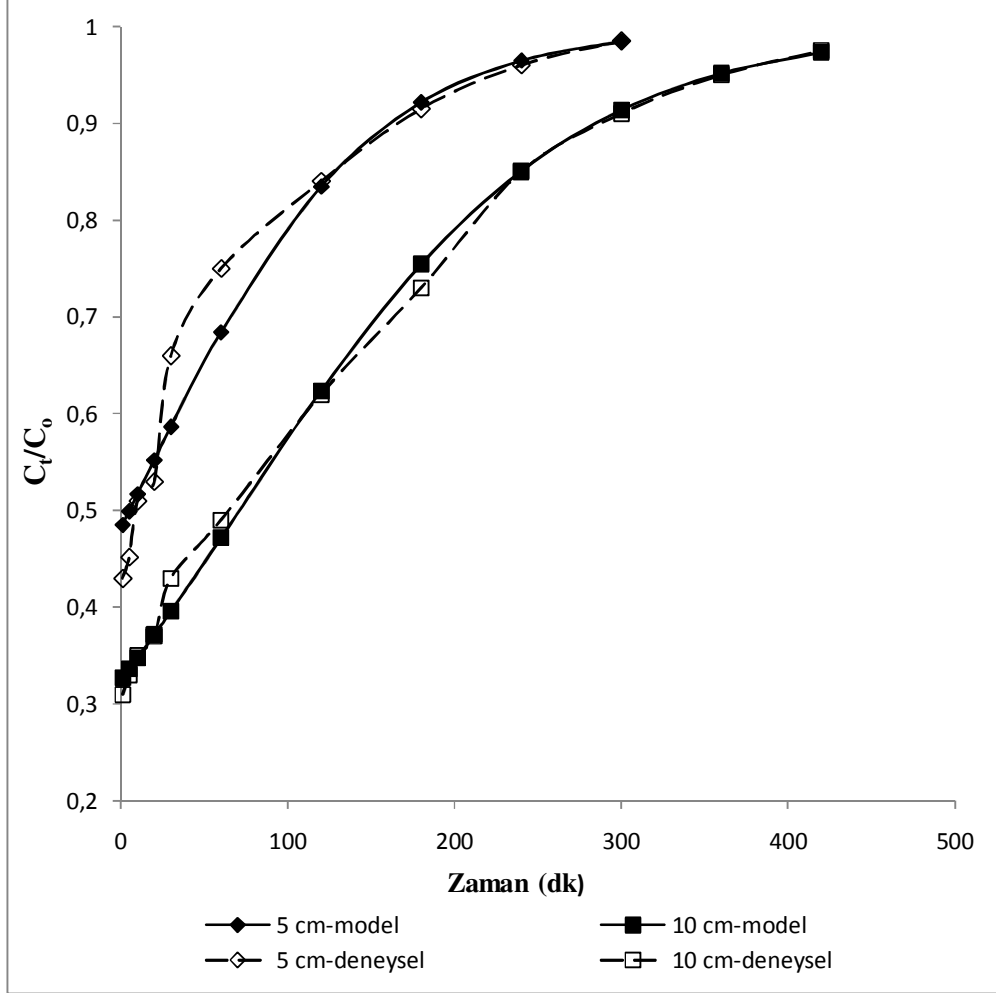
Adams-Bohart modeli, Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde 5 cm, 10 cm ve 15 cm yatak yüksekliklerinde elde edilen verilere uygulanmış ve hesaplanan C_t/C_0 değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.73'de Cu^{2+} , şekil 4.74'de Ni^{2+} iyonlarının atılım eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.73. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4.5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Bakır iyonlarının 10 cm yatak yüksekliğinde deneysel ve model C_t/C_0 değerleri 100. dakikaya kadar uyuşmamakta fakat bu süreden sonra çok iyi uyum sağlamakta, 5 cm

yatak yüksekliğinde ise sapmalar görülmektedir. Adams-Bohart sabiti 5 cm yatak yüksekliğinde 0.00075 ve 10 cm yatak yüksekliğinde 0.000069'dur. Bu yatak yüksekliklerinde adsorpsiyon kapasiteleri de 89.26 mg/L ve 4022.793 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.74. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)

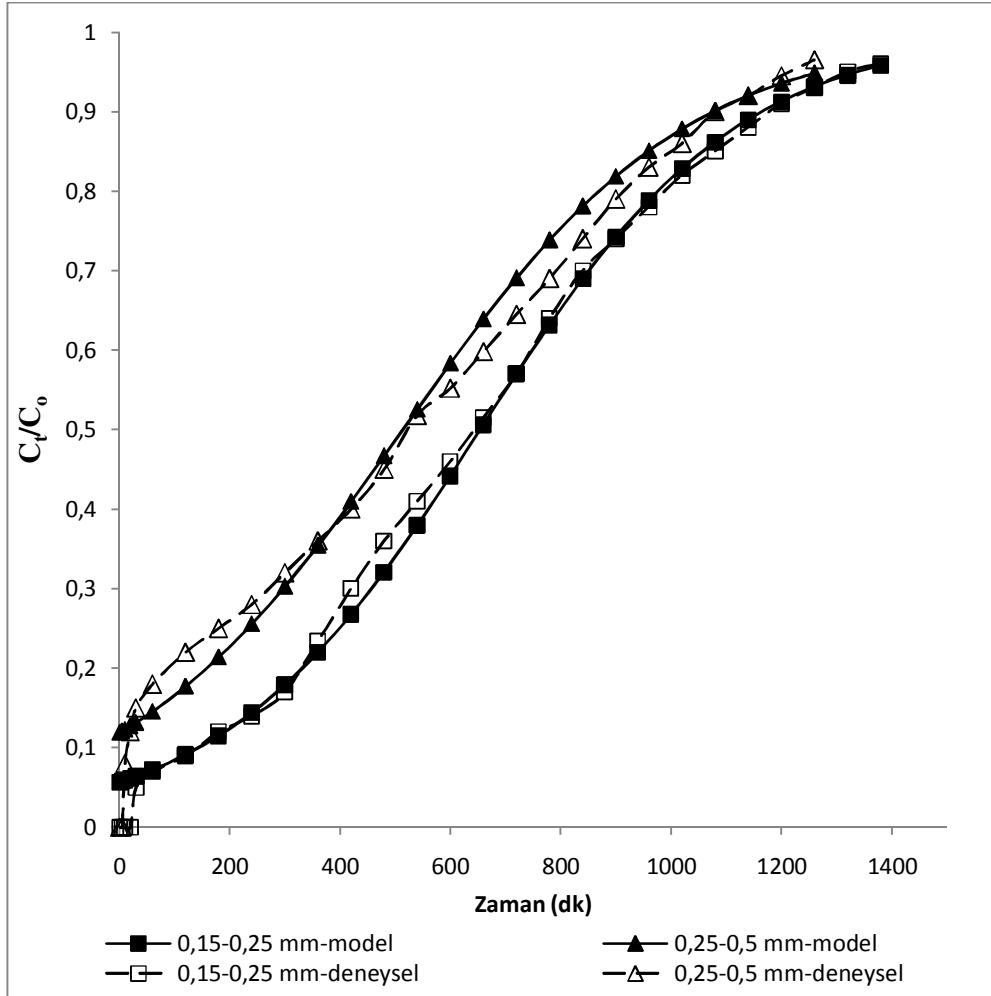
Şekil 4.74'de nikel iyonlarının atılım eğrileri 5 ve 10 cm yatak yüksekliklerinde verilmiştir. 10 cm yatak yüksekliğinde deneysel ve modelden elde edilen atılım eğrileri çok iyi uyum sağlamakta, bu yükseklikte $N_0=2261.35$ mg/L, $k_{AB}=0.000103$ olarak hesaplanmış, korelasyon katsayısı ise 0.9979 gibi yüksek bir değer almıştır. 5 cm yatak

yüksekliğinde korelasyon katsayısı 0.9847 iken, deneysel ve model verileri arasındaki standart sapma ise %0.45 olarak bulunmuştur.

Partikül boyutu

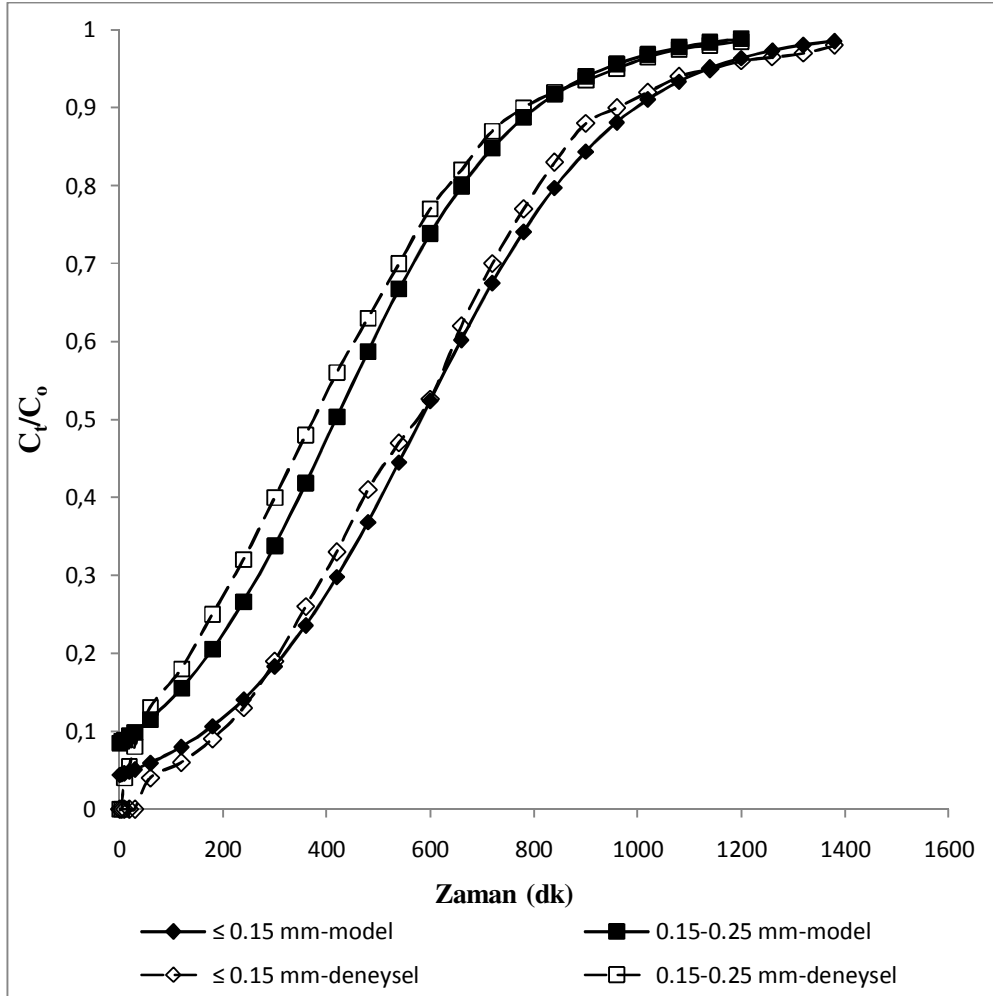
Bakır ve nikel iyonlarının adsorpsiyonun için gül yağı fabrikası atığının ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, 0.50-1.0 mm ve ≥ 1.0 mm partikül boyutlarında 15 cm yatak yüksekliğinde, 100 mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda çalışılarak bu parametrenin etkisi belirlenmiş ve deneysel veriler modele uygulanarak C_t/C_o değerleri ile beraber kinetik sabit k_{AB} ve N_o hesaplanmıştır.

Şekil 4.75’de Cu^{2+} iyonlarının modelden elde edilen C_t/C_o değerleri ve deneysel C_t/C_o değerleri verilmiştir. 0.15-0.25 mm arasındaki partikül boyutunda neredeyse kusursuz bir uyum vardır. Partikül boyutu arttıkça k_{AB} artmakta ve N_o azalmaktadır. 0.15-0.25 mm arasındaki partikül boyutunda $N_o=13896.476$ mg/L ve 0.25-0.50 mm’de 10911.211 mg/L olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayıları da hemen tüm partikül boyutlarında yüksektir.



Şekil 4.75. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, T=25°C)

Nikel iyonları için de ≤ 0.15 mm ve 0.15-0.25 mm partikül boyutları için atılım eğrileri şekil 4.76'da görüldüğü gibi birbirlerine yakın eğrilerdir. N_0 , ≤ 0.15 mm'de 12354.996 mg/L, 0.15-0.25 mm'de ise 8874.043 mg/L olarak hesaplanmıştır. Kinetik sabit, k_{AB} sırasıyla 0.000053 ve 0.00057'dir.



Şekil 4.76. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, $T=25^{\circ}C$)

Çizelge 4.8. Gül fabrikası ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		N_o	K_{AB}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	3562,192	0,000106	0,9876	24,76
	75	4193,583	0,00008	0,9847	0,88
	100	4309,356	0,000063	0,9935	0,14
	150	3942,083	0,0000493	0,9914	8,98
Akış hızı (ml/dk)	5	5727,928	0,000034	0,9901	9,94
	10	4309,356	0,000063	0,9935	0,14
	15	3337,262	0,000062	0,9927	0,01
pH	2	1541,068	0,00009	0,9833	0,54
	3	2529,193	0,00007	0,9962	0,23
	4.5	4309,356	0,000063	0,9935	0,14
	5	3192,182	0,000068	0,9946	0,24
Yatak Yüksekliği (cm)	5	89,26493	0,00075	0,9829	0,36
	10	4022,793	0,000069	0,9881	0,15
	15	4309,356	0,000063	0,9935	0,14
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	15848,753	0,000044	0,9848	25,65
	0.15-0.25	13896,476	0,000043	0,9974	13,78
	0.25-0.5	10911,211	0,000039	0,9842	7,22
	0.5-1	7179,429	0,000058	0,9705	3,00
	≥ 1.0	4309,356	0,000063	0,9935	0,14

Çizelge 4.9. Gül fabrikası ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		N_o	K_{AB}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	2139,258	0,000128	0,9945	0,25
	75	2581,298	0,000088	0,9916	0,29
	100	2973,32	0,000065	0,9932	0,43
	150	2193,372	0,0000447	0,9850	0,26
Akış hızı (ml/dk)	5	4235,468	0,00005	0,9835	0,98
	10	2973,32	0,000065	0,9932	0,43
	15	1538,231	0,000096	0,9919	0,47
pH	2	232,808	0,000112	0,9889	0,23
	3	1258,075	0,0001	0,9942	0,03
	4	2973,32	0,000065	0,9932	0,43
	5	1749,892	0,00008	0,9935	0,32
Yatak Yüksekliği (cm)	5	331,1496	0,000141	0,9847	0,45
	10	2261,35	0,000103	0,9979	0,1
	15	2973,32	0,000065	0,9932	0,43
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	12354,996	0,000053	0,9900	18,48
	0.15-0.25	8874,043	0,000057	0,9836	7,14
	0.25-0.5	6513,412	0,000061	0,9857	0,94
	0.5-1	4478,574	0,000064	0,9864	0,50
	≥ 1.0	2973,32	0,000065	0,9932	0,43

Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine Adams-Bohart modelinin uygulanması

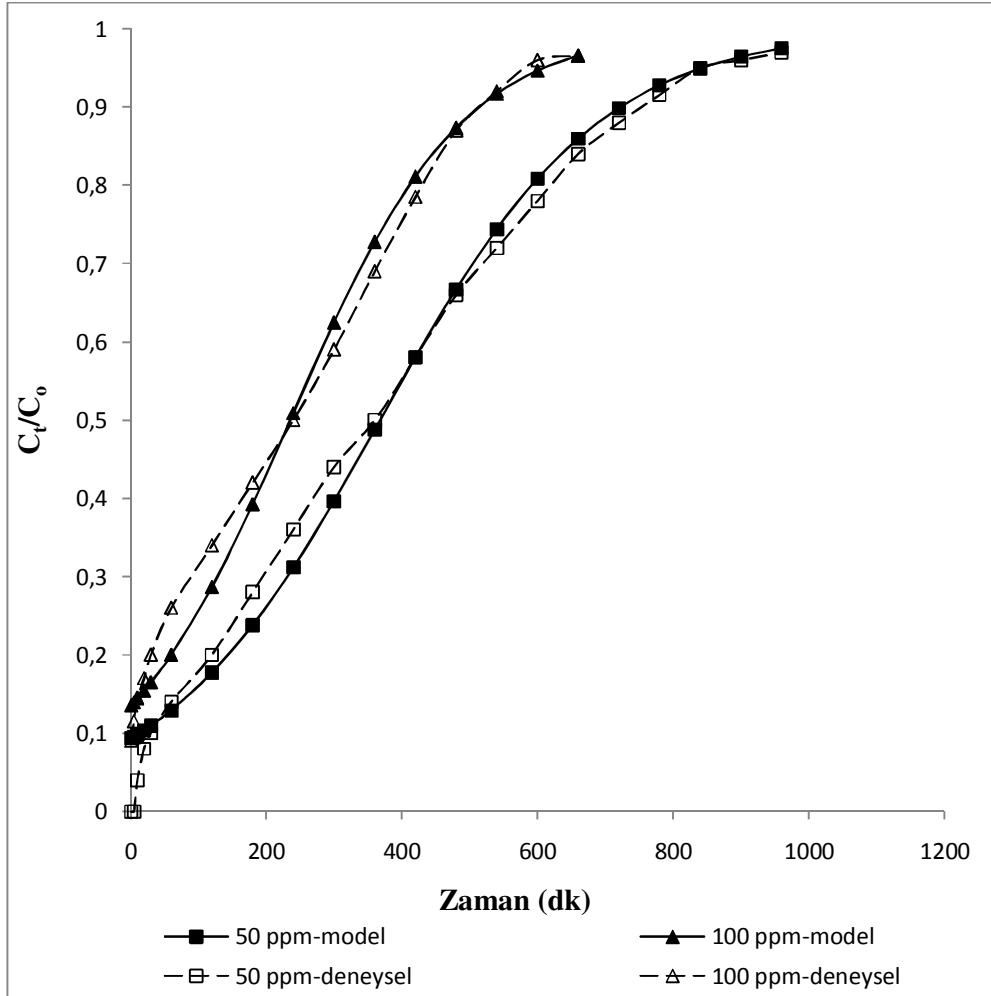
Atılım eğrisinin belirlenmesi için Adams-Bohart Modeli deneysel datalara uygulanarak, maksimum sorpsiyon kapasitesi (N_0 , mg/L) ve Adams-Bohart sabiti k_{AB} belirlenmiştir.

Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sabit yatak adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilerin modellenmesinde, besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, besleme çözeltisinin kolondaki akış hızı, besleme çözeltisinin giriş pH değeri, kolondaki adsorbent partikül boyutu ve yatak yüksekliği parametreleri kullanılmıştır. Belirtilen deneysel parametreler için maksimum sorpsiyon kapasitesi (N_0) ve kinetik sabit (k_{AB}) eşitlik 2.14'ten hesaplanmış ve atılım eğrileri oluşturulmuştur. Deneysel ve model verileri karşılaştırılarak standart hatalar hesaplanmıştır.

Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

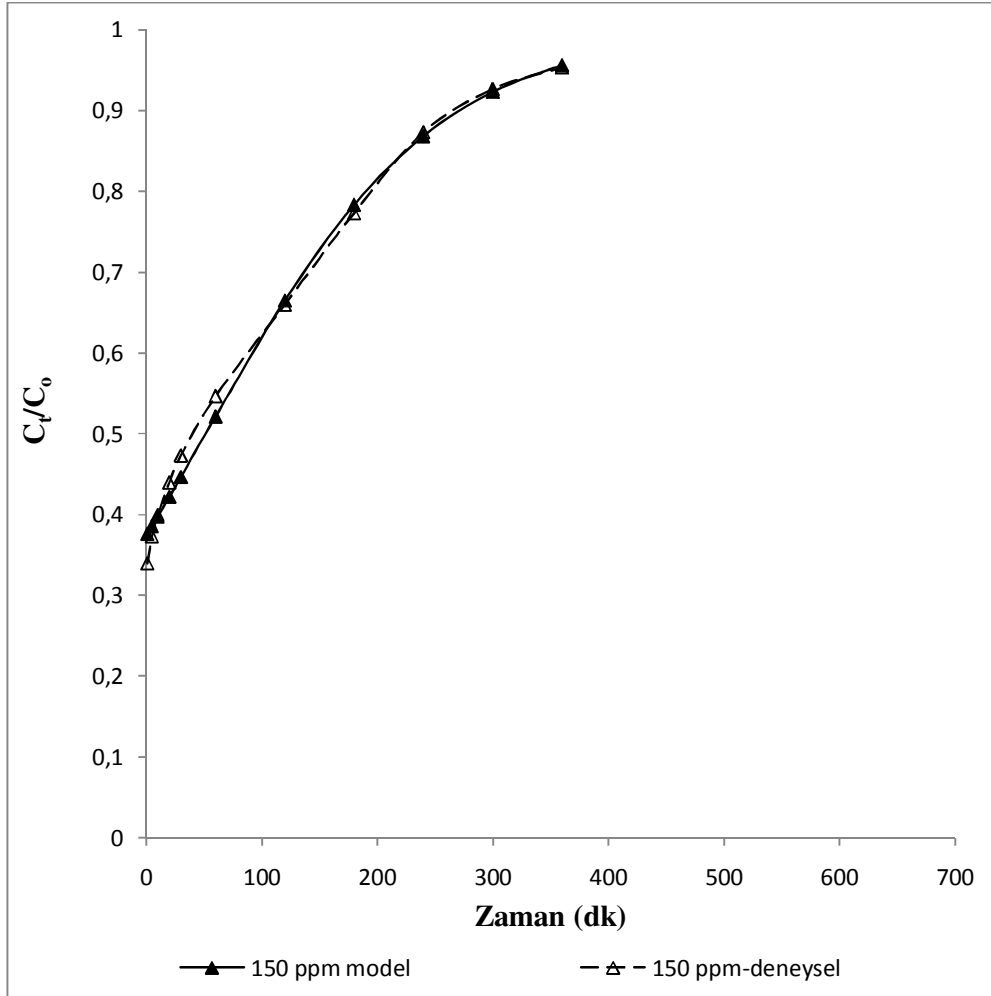
Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon sistemi üzerindeki etkisi, iki metal iyonu için de 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L çalışılarak belirlenmiştir. Modelden elde edilen veriler kullanılarak elde edilen C_t/C_0 değerleri, sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için deneysel C_t/C_0 değerleri ile birlikte zamana karşı aynı grafikte gösterilmiştir. Şekil 4.77'de deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrileri ve Adams-Bohart Modelinin besleme çözeltisi konsantrasyonlarına uygulanmasıyla oluşturulan atılım eğrileri görülmektedir.

4 farklı başlangıç konsantrasyonu çalışılmasına rağmen grafik üzerinde anlaşılabilirliği sağlamak için bütün değerler verilmemiştir. Bu nedenle sadece 50 ve 100 mg/L'de elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi Adams-Bohart modeli yardımıyla çizilen atılım eğrileri ile deneysel atılım eğrileri arasında iyi bir uyum vardır. Sadece deneyin başlangıç kısımlarında bir miktar sapma gözlenmiştir. Korelasyon katsayıları 50 ve 100 mg/L için sırasıyla 0.985 ve 0.9865'tir.



Şekil 4.77. Lifli atk çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması (pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dak, YY=15 cm, T=25⁰C, PB ≥1.0 mm)

Besleme çözeltisi konsantrasyonu arttıkça, adsorpsiyon için itici güç arttığından adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Modelden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi de konsantrasyon arttıkça artmaktadır. 50 mg/L ve 100 mg/L için Adams-Bohart modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi N_0 , sırasıyla 3906.077 mg/L ve 4996.553 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.78. Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi konsantrasyonu atılım eğrilerinin karşılaştırılması (pH=4, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, T=25°C, PB \geq 1.0 mm)

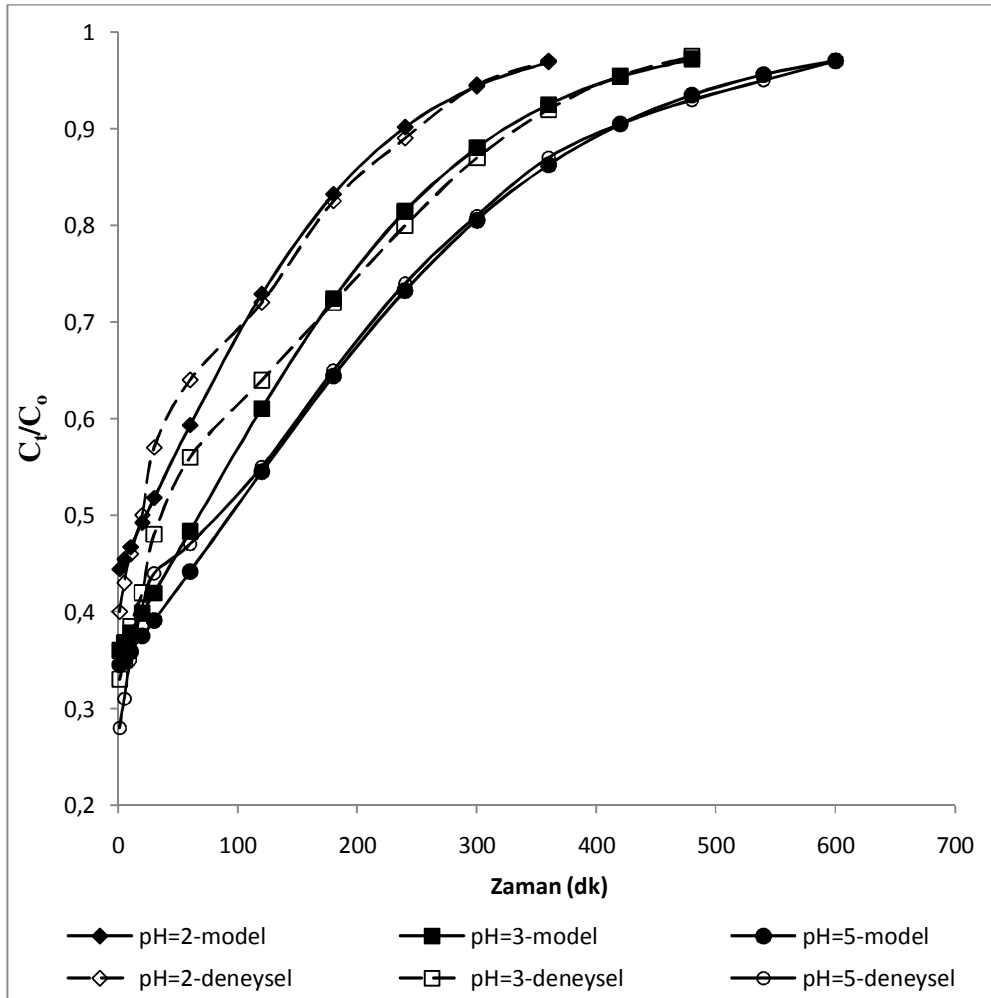
Ni^{2+} iyonlarının gideriminde örnek olarak 150 ppm besleme çözeltisi konsantrasyonu için atılım eğrileri şekil 4.78’de görülmektedir. Nikel iyonunun 150 ppm başlangıç konsantrasyonunda korelasyon katsayısı çok yüksek olmakta ve atılım eğrileri birbirlerine yüksek derecede uyum sağlamaktadır.

Çizelge 4.10 ve 4.11’den görüldüğü gibi Cu^{2+} iyonlarının deneysel ve model verileri arasındaki standart sapma 50 mg/L konsantrasyonda %11.27, 100 mg/L’de %1.3317 ve Ni^{2+} iyonları için de 75 mg/L için %0.009, 150 mg/L için %0.11 olarak gerçekleşmiştir.

Adams-Bohart modeli sabiti, k_{AB} , hem Cu^{2+} hem de Ni^{2+} konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. k_{AB} Cu^{2+} iyonları için 50 mg/L'de 0,000124 ve 100 mg/L'de 0,000079 Ni^{2+} iyonları için de aynı konsantrasyonlarda 0.000138 ve 0.000084 olarak bulunmuştur.

Besleme çözeltisinin başlangıç pH değeri

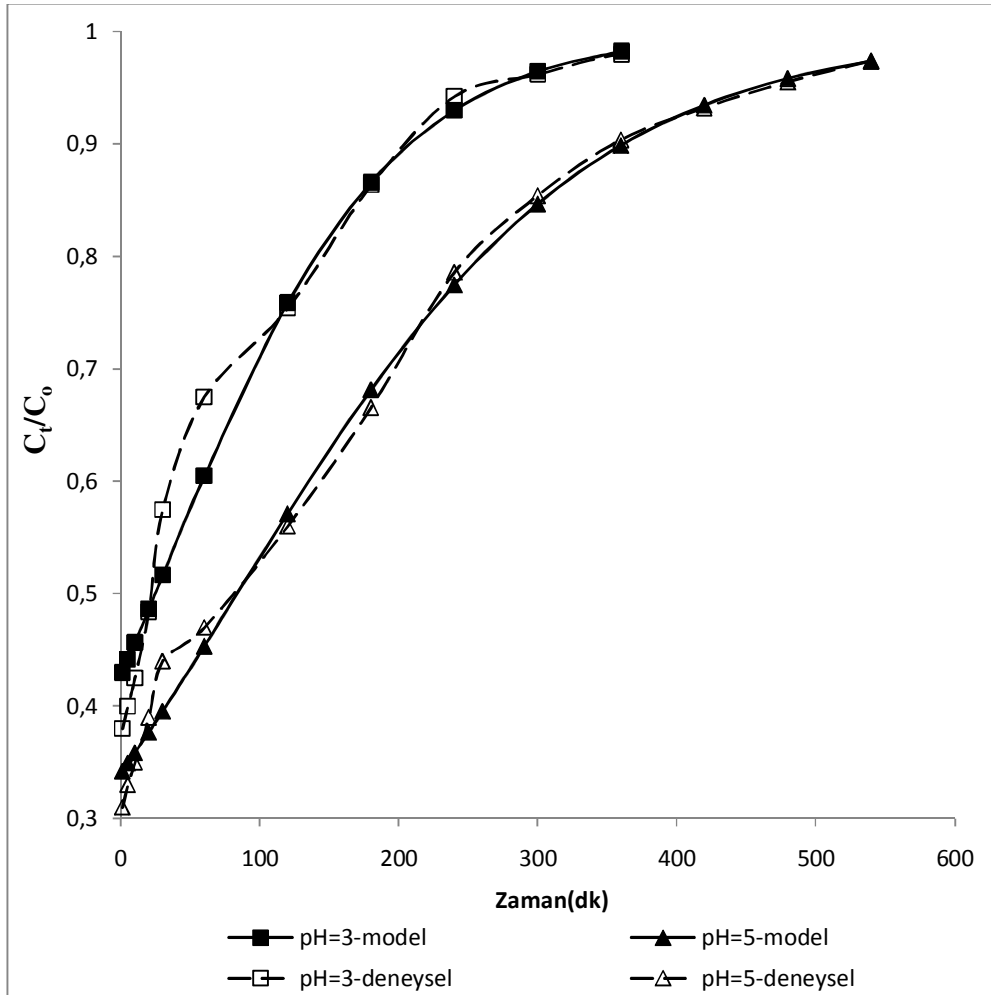
Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda pH değeri 2, 3, 4,5, 5 olarak ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda pH değeri 2, 3, 4 ve 5 olarak çalışılmıştır.



Şekil 4.79. Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)

Şekil 4.79'da Cu^{2+} iyonlarının, şekil 4.80'de ise Ni^{2+} iyonlarının farklı pH değerlerinde deneysel ve modelmeden elde edilen atılım eğrileri verilmiştir.

Şekil 4.79'dan görüldüğü gibi atılım eğrileri üzerindeki noktalar genellikle birbirlerine yakın değerlerde oluşmakta, özellikle 100. dakikadan sonra neredeyse bire bir uyum görülmektedir. 180. dakikada modelden hesaplanan C_t/C_o değeri pH=2'de 0.83 iken, bu pH değerinde deneysel C_t/C_o değeri de 0.825'tir. Benzer şekilde, 180. dakikada pH=3'te model C_t/C_o değeri 0.724 ve deneysel C_t/C_o değeri de 0.72'dir.



Şekil 4.80. Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi pH değeri atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, Akış hızı=10 ml/dak, YY=10 cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

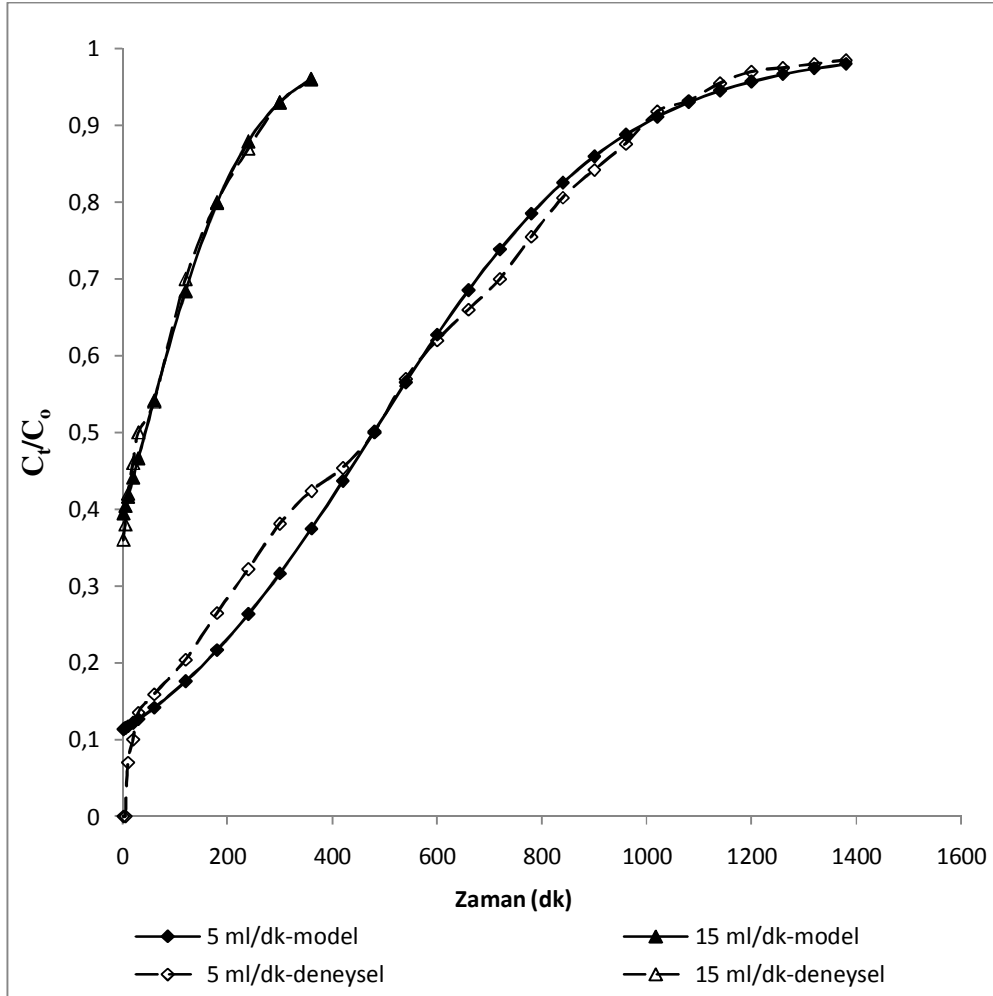
pH etkisi incelenirken Adams-Bohart modeli hesaplamalarından elde edilen değerler, k_{AB} 'nin pH arttıkça azalması ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin de pH arttıkça artması şeklinde oluşmuştur. Nikel iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında N_0 , pH=2 için 159.17 mg/L, pH=3 için 521.63 pH=4 için 1623.84 ve pH=5 için 1790.53 mg/L olarak bulunmuştur. Bakır iyonları için de k_{AB} kinetik sabiti pH değeri arttıkça azalmış, pH=2 olduğunda 0,000102, pH=3 olduğunda 0,000086 ve pH=5'te 0,000069 olarak hesaplanmıştır.

Besleme çözeltisi akış hızı

Besleme çözeltisinin kolon içerisindeki akış hızı her iki metal iyonu için de 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk olarak seçilmiş ve bu hızlarda çalışılarak model hesaplamaları yapılarak C_t/C_0 değerleri, deneysel değerlerle birlikte grafiğe geçirilmiştir.

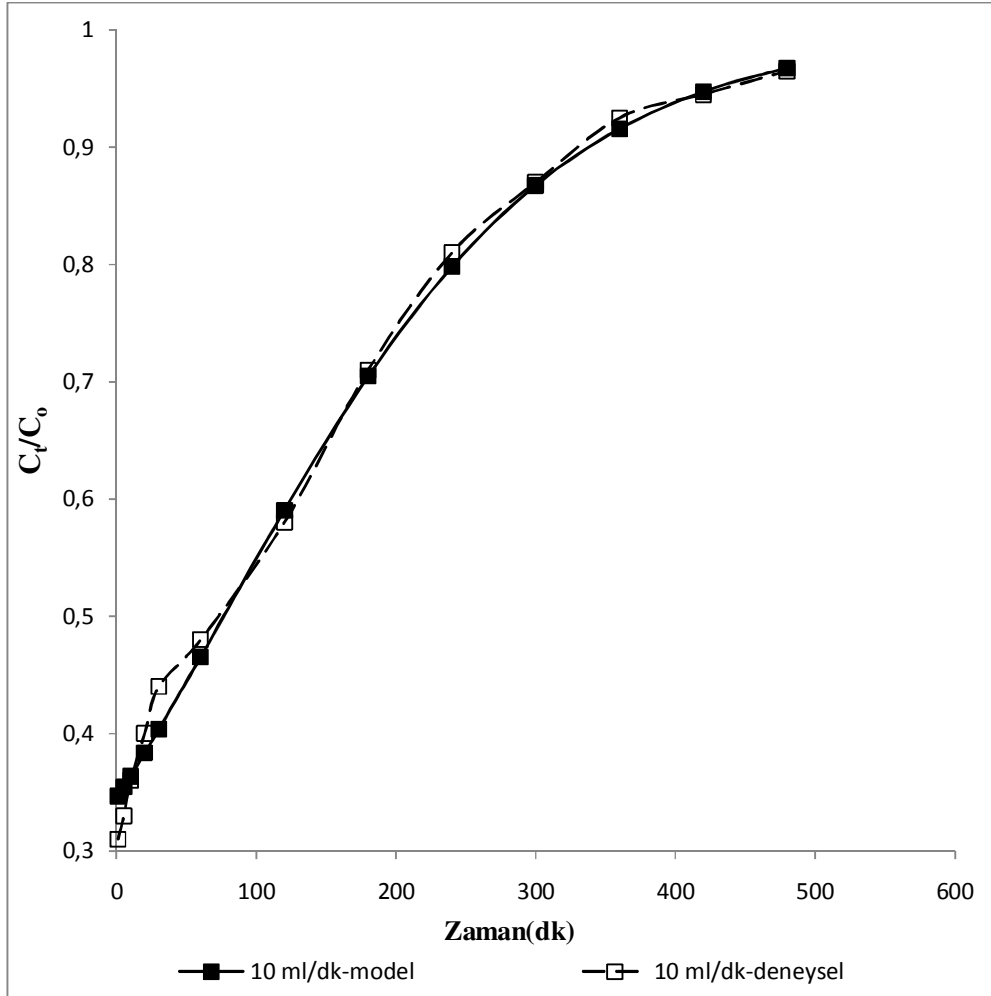
Cu^{2+} iyonlarının farklı akış hızlarında elde edilen deneysel ve model atılım eğrileri şekil 4.81'de gösterilmiştir. 15 ml/dk akış hızında çok iyi bir uyum olduğu şekilden görülmektedir. Hemen hemen her noktada deneysel ve model değerleri birbirleri ile benzerdir. 20. dakikada 5 ml/dk'da modelden hesaplanan C_t/C_0 değeri 0.12, deneysel C_t/C_0 değeri 0.1; 10 ml/dk'da modelden hesaplanan değer 0.15 ve deneysel değer 0.17; 15 ml/dk akış hızında ise model ve deneysel C_t/C_0 değerleri sırasıyla 0.44 ve 0.46 olarak bulunmuştur. 480. dakikada hem deneysel hem de modelden elde edilen C_t/C_0 değerleri 5 ve 10 ml/dk akış hızlarında sırasıyla 0.5 ve 0.87 olarak birbirlerine eşit gerçekleşmiştir.

Cu^{2+} iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesi de artan akış hızının aksine azalma göstererek 5 ml/dk'da 5088.709 mg/L ve 15 ml/dk'da 1962.237 mg/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.81. Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=4.5$, $\text{YY}=10$ cm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Ni^{2+} iyonları için atılım eğrileri 10 ml/dk akış hızı için şekil 4.82’de gösterilmiştir. Deneysel ve model verilerin oldukça iyi uyum sağladığı görülmektedir. N_0 , akış hızının artmasıyla azalarak 5 ml/dk akış hızında 3170.639 mg/L, 10 ml/dk’da 1623.94 mg/L ve 15 ml/dk’da ise 533.01 mg/L olmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi deneysel verilerden elde edilen yatak kapasitesi de akış hızının artması ile oluşan yetersiz temas nedeniyle azalma göstermiştir.

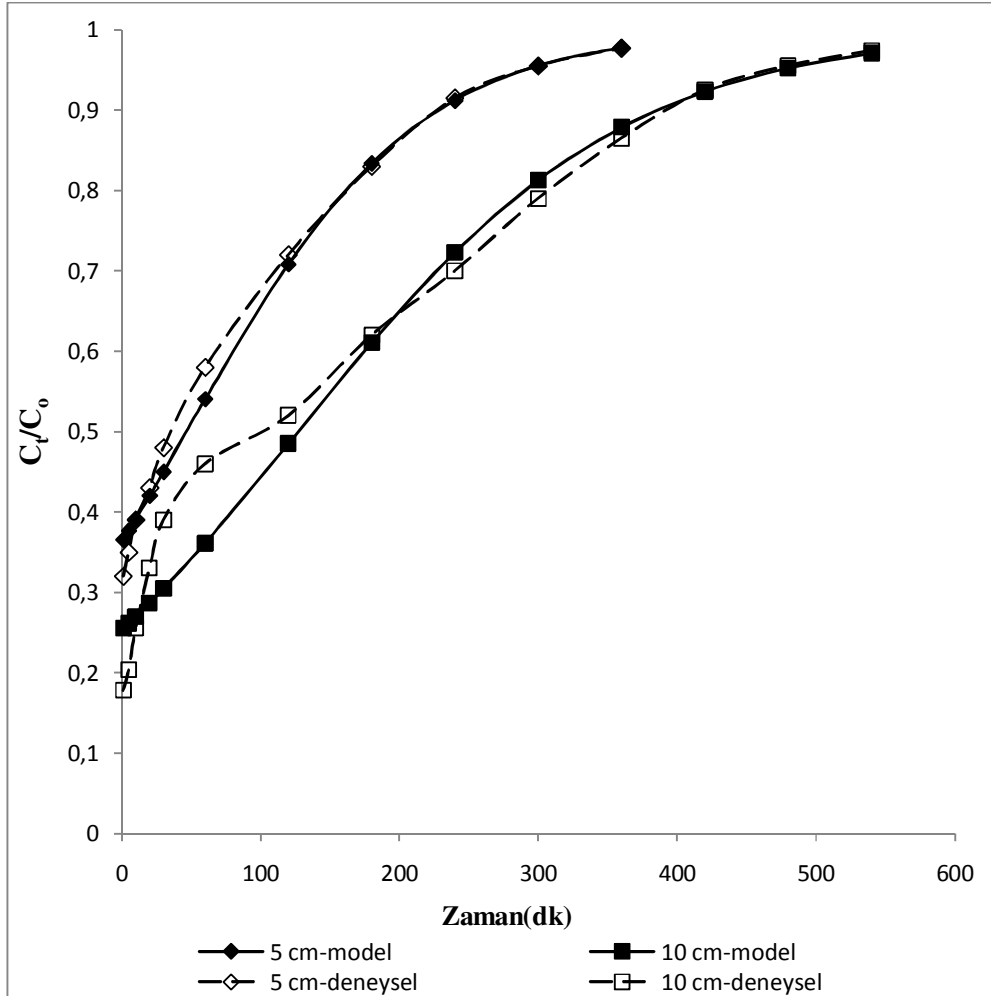


Şekil 4.82. Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel besleme çözeltisi akış hızı atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $pH=4.5$, $YY=10$ cm, $T=25^0C$, $PB \geq 1.0$ mm)

Adams-Bohart sabiti de deneysel parametrelerin optimuma yaklaşmasıyla azalmış ve Ni^{2+} iyonları için 15 ml/dk'da 0,000106 ve 5 ml/dk'da 0,000056 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayıları da aynı akış hızlarında 0.9881 ve 0.9851'dir.

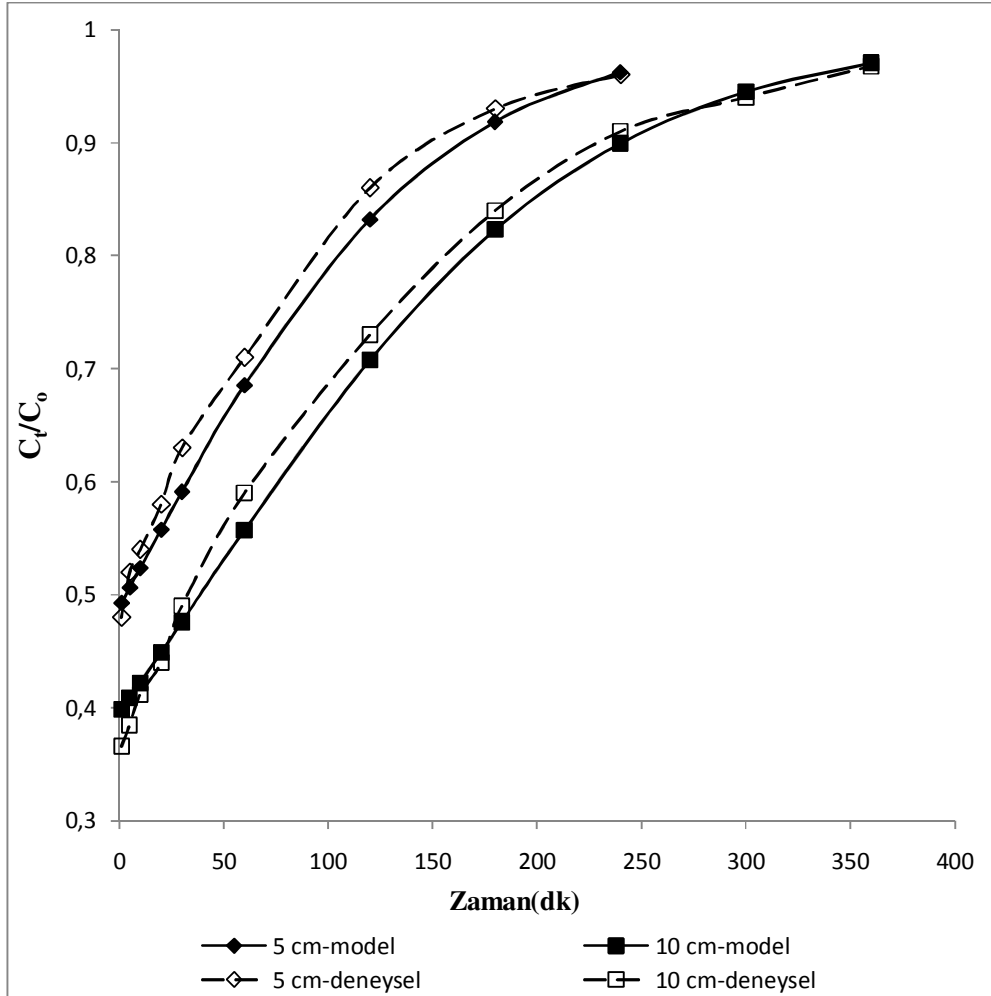
Yatak yüksekliği

Adams-Bohart modeli, Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde 5, 10, 15 cm yatak yüksekliklerinde elde edilen verilere uygulanmış ve hesaplanan C_t/C_0 değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.83'de Cu^{2+} , şekil 4.84'de Ni^{2+} iyonlarının karşılaştırmalı atılım eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.83. Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4.5, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1.0$ mm)

Bakır iyonlarının 5 cm yatak yüksekliğinde deneysel ve model C_t/C_0 değerleri iyi uyum sağlamakta, 10 cm yatak yüksekliğinde ise başlangıçta sapma oluşsa da ilerleyen dakikalarda değerler birbirine yaklaşmaktadır. k_{AB} kinetik sabiti 5 cm yatak yüksekliğinde 0.000121 ve 10 cm yatak yüksekliğinde 0.000085'dir. Bu yatak yüksekliklerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi de 2977.58 mg/L ve 4047.19 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.84. Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel yatak yüksekliği atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, pH=4, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1.0$ mm)

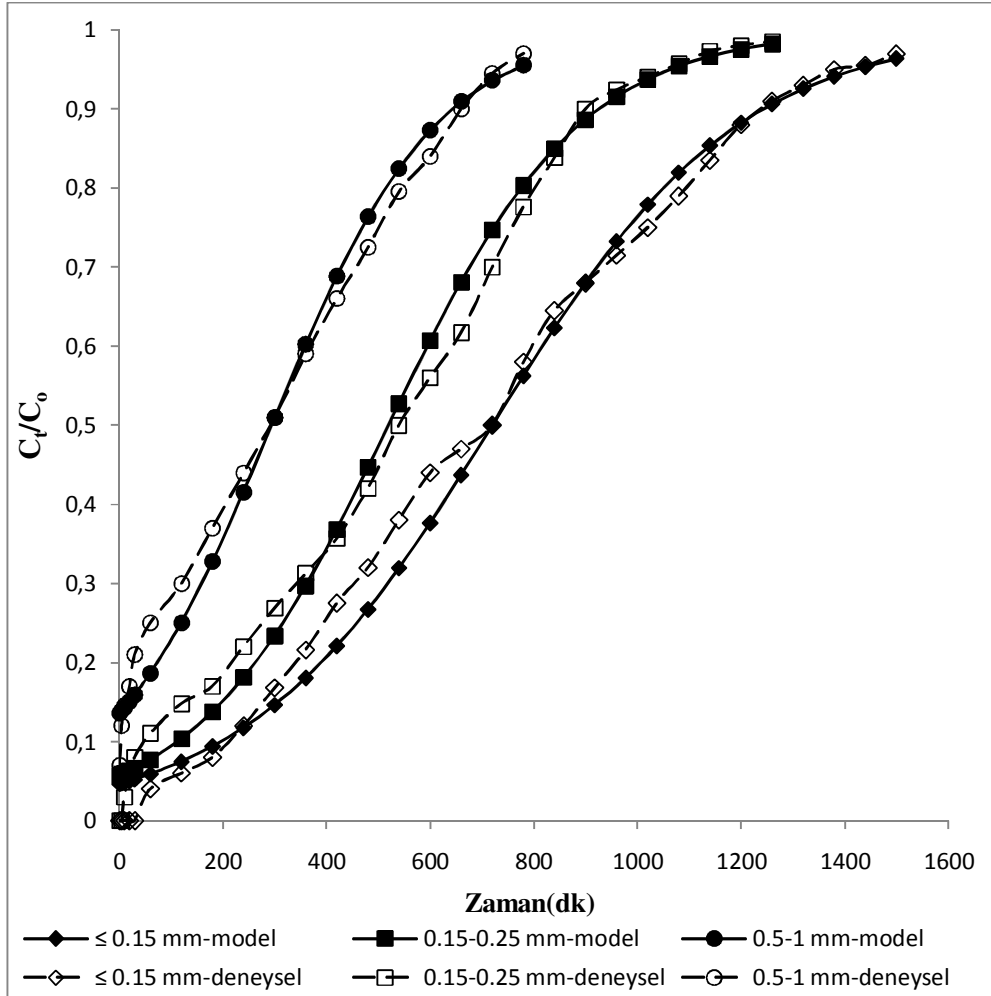
Şekil 4.84'den görüldüğü gibi nikel iyonlarının atılım eğrileri 5 ve 10 cm yatak yüksekliklerinde birbirlerine çok yakın değerlerde ilerlemektedir. 5 cm yatak yüksekliğinde $k_{AB}=0.000137$ ve 10 cm yatak yüksekliğinde $k_{AB}=0.000109$ 'dur. Aynı yatak yüksekliklerinde adsorpsiyon kapasiteleri de 200.86 mg/L ve 1236.3 mg/L olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayıları da oldukça yüksektir ve 5 cm yatak yüksekliğinde 0.9936, 10 cm yatak yüksekliğinde 0.9945 ve 15 cm yatak yüksekliğinde 0.996'dır.

Partikül boyutu

5 farklı partikül boyutunda çalışılarak deneysel verilere Adams-Bohart modeli uygulanmış ve C_t/C_0 değerleri deneysel C_t/C_0 ile birlikte grafiğe geçirilerek karşılaştırılmıştır. Modele uygulanan partikül boyutları lifli atık çay fabrikası atığı için ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, 0.50-1.0 mm ve ≥ 1.0 mm olarak değiştirilmiştir.

Şekil 4.85’de Cu^{2+} iyonlarının modelden elde edilen C_t/C_0 değerleri ve deneysel C_t/C_0 değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi genel olarak değerlendirilirse belli başlı noktalarda sapma meydana gelse de iyi bir uyum vardır. Bu uyum uygulanan modelin, sağlıklı bir şekilde kullanılabilceği anlamına gelir.

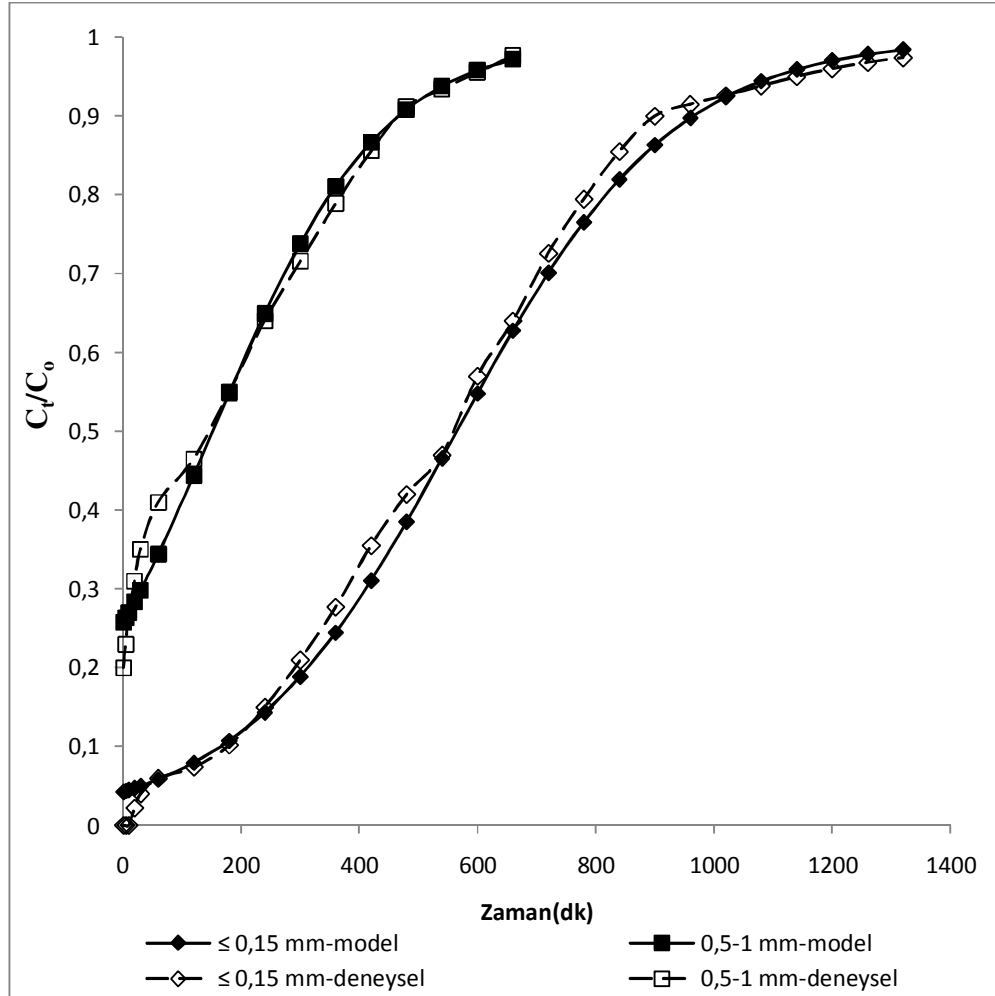
Partikül boyutu azaldıkça k_{AB} azalmakta ve N_0 artmaktadır. Deneysel verilerden elde edilen yatak kapasiteleri de benzer şekilde partikül boyutunun azalması ile oluşan yüksek miktardaki kullanılabilir adsorpsiyon bölgesinden dolayı artış göstermektedir. Partikül boyutu ≤ 0.15 mm iken maksimum adsorpsiyon kapasitesi 15293.05 mg/L, 0.15-0.25 mm arasındaki partikül boyutunda 11035.43 mg/L ve 0.50-1.0 mm’de 6244.28 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.85. Lifli atık çay ile Cu^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, $T=25^\circ\text{C}$)

Korelasyon katsayıları da ≤ 0.15 mm partikül boyutunda 0.9909 ve 0.50-1.0 mm'de 0.9739'dur.

Nikel iyonları için de benzer değişimler gözlenmiştir. Şekil 4.86'da Ni^{2+} iyonlarının gideriminden elde edilen deneysel ve model atılım eğrileri karşılaştırılmıştır. N_0 , ≤ 0.15 mm'de 11994.51 mg/L, 0.50-1.0 mm'de ise 3228.37 mg/L olarak hesaplanmıştır. k_{AB} kinetik sabiti, 0.50-1.0 mm'de 0.00007 ve ≤ 0.15 mm'de 0.000055 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.86. Lifli atık çay ile Ni^{2+} adsorpsiyonunda Adams-Bohart modeli ve deneysel partikül boyutlarının atılım eğrilerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, $T=25^\circ\text{C}$)

Çizelge 4.10. Lifli atık çay ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		N_0	K_{AB}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	3906,077	0,000124	0,9850	11,27
	75	4887,821	0,000092	0,9757	2,38
	100	4996,553	0,000079	0,9865	1,33
	150	4198,528	0,0000487	0,9834	0,63
Akış hızı (ml/dk)	5	5088,709	0,000043	0,9843	6,25
	10	4996,553	0,000079	0,9865	1,33
	15	1962,237	0,000085	0,9942	0,58
pH	2	489,1993	0,000102	0,9916	0,02
	3	1438,188	0,000086	0,9960	1,89
	4.5	4996,553	0,000079	0,9865	1,33
	5	1995,318	0,000069	0,9924	0,13
Yatak Yüksekliği (cm)	5	2977,58	0,000121	0,9959	0,13
	10	4047,198	0,000085	0,9788	0,11
	15	4996,553	0,000079	0,9865	1,33
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	15293,056	0,000042	0,9909	14,81
	0.15-0.25	11035,435	0,000054	0,9875	4,97
	0.25-0.5	8837,909	0,000057	0,9739	2,76
	0.5-1	6244,285	0,000063	0,9739	2,17
	≥ 1.0	4996,553	0,000079	0,9865	1,33

Çizelge 4.11. Lifli atık çay ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		N_o	K_{AB}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	1955,467	0,000138	0,9815	0,01
	75	1979,71	0,000119	0,9848	0,01
	100	1623,844	0,000084	0,9960	0,05
	150	1638,0455	0,0000667	0,9956	0,11
Akış hızı (ml/dk)	5	3170,639	0,000056	0,9851	1,13
	10	1623,844	0,000084	0,9960	0,05
	15	533,0151	0,000106	0,9881	0,55
pH	2	159,1747	0,000141	0,9723	4,96
	3	521,6322	0,00012	0,9876	0,47
	4	1623,844	0,000084	0,9960	0,05
	5	1790,534	0,000079	0,9968	0,04
Yatak Yüksekliği (cm)	5	200,8642	0,000137	0,9936	2,43
	10	1236,306	0,000109	0,9945	0,37
	15	1623,844	0,000084	0,9960	0,05
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	11994,517	0,000055	0,9861	11,54
	0.15-0.25	8522,318	0,000063	0,9901	1,20
	0.25-0.5	5598,408	0,000062	0,9863	1,29
	0.5-1	3228,377	0,00007	0,9905	0,43
	≥ 1.0	1623,844	0,000084	0,9960	0,05

4.3.2. Yoon-Nelson modelinin uygulanması

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine Yoon-Nelson modelinin uygulanması

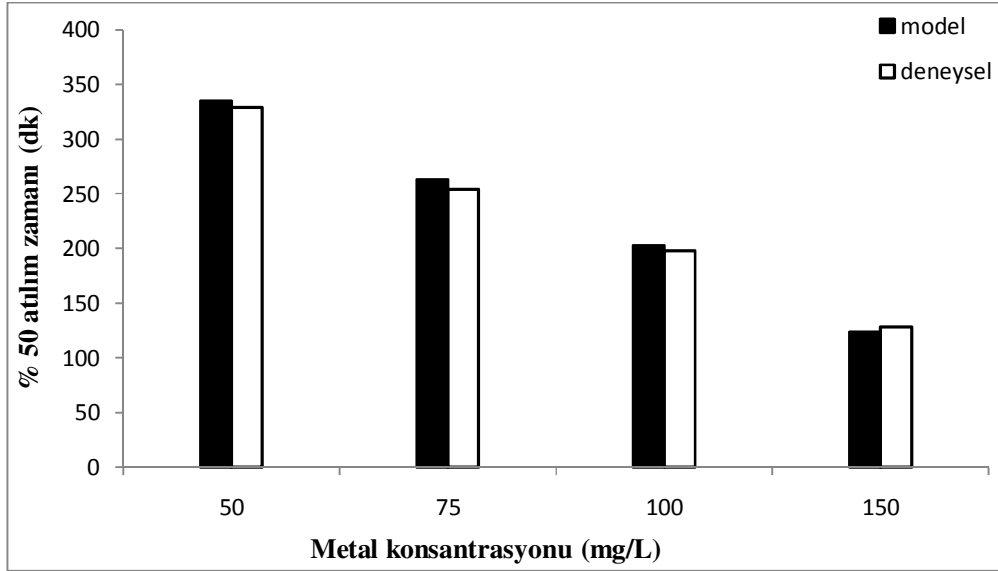
Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, besleme çözeltisinin kolondaki akış hızı, besleme çözeltisinin giriş pH değeri, adsorbentin partikül boyutu ve yatak yüksekliği parametrelerinin farklı değerlerinden elde edilen deneysel veriler Yoon-Nelson modeline uygulanarak giriş çözeltisinin %50'sinin kolondan atılımı için gereken süre (τ), ve Yoon-Nelson modeli sabiti, (k_{YN}) eşitlik 2.15'den hesaplanmıştır.

Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

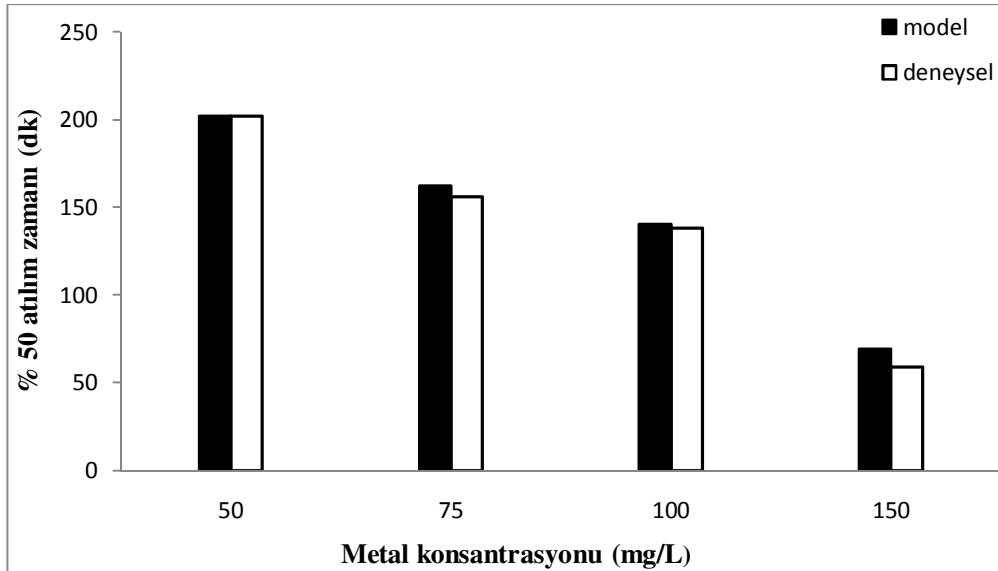
Bakır ve nikel iyonları için aynı olmak koşuluyla, besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L metal konsantrasyonlarında belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel (t) ve tahmin edilen (τ) %50 atılım zamanları grafiğe geçirilerek, birbirleri ile olan uyumu gözlenmiştir.

Cu^{2+} iyonlarının %50'sinin kolondan atılımı için gerekli olan deneysel ve modelden hesaplanan süreler şekil 4.87'de karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonunun artması ile çözeltinin kolondan atılım zamanı azalmaktadır. Deneysel ve modelden elde edilen %50 atılım zamanları, 50 mg/L Cu^{2+} çözeltisi için sırasıyla 329 dakika ve 335 dakikadır. 75 mg/L bakır çözeltisinin %50'sinin atılımı için gereken süre modelden 263 dakika olarak hesaplanırken, deneysel verilerden bu süre 254 dakika olarak hesaplanmıştır.

Bakır iyonları için k_{YN} başlangıç metal konsantrasyonunun artması ile artarak 50 mg/L'de 0.0053, 100 mg/L'de 0.0063 ve 150 mg/L'de 0.0074 olmaktadır. Korelasyon katsayıları da 100 ve 150 mg/L konsantrasyonlarında oldukça yüksek gerçekleşmiştir.



Şekil 4.87. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, T=25⁰C, PB ≥1 mm)



Şekil 4.88. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, T=25⁰C, PB ≥1 mm)

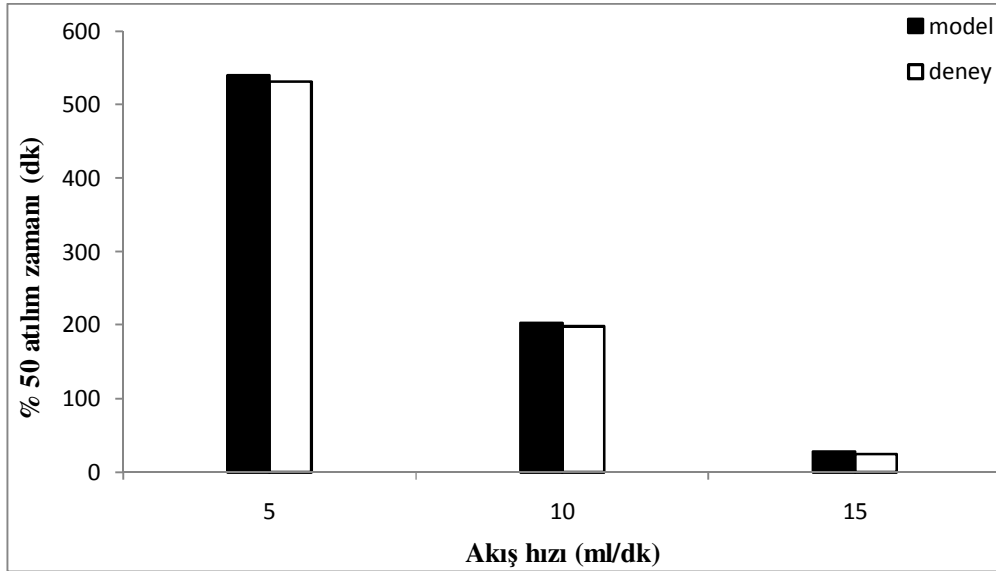
Nikel iyonlarının atılım zamanları şekil 4.88’de verilmiştir. Metal konsantrasyonunun azalmasıyla beraber artan %50 atılım zamanları nikel iyonları için 75 ve 150 mg/L

başlangıç konsantrasyonlarında farklılık göstermektedir. 50 mg/L nikel içeren çözeltinin, kolon çıkışında ki değeri 25 mg/L'ye yükseldiğinde deneysel verilere göre 202 dakika geçmesi gerekirken, modelden hesaplanan değer de 202 dakika olmaktadır. 50 mg/L 'de ki bu eşitlik, diğer konsantrasyonlarda gerçekleşmemiştir. 100 mg/L'de değerler birbirine yakın çıkmış,150 mg/L'de deneysel değerle, modelden hesaplanan değer arasında 10 dakikalık bir fark oluşmuştur.

Besleme çözeltisinin akış hızı

Bakır ve nikel iyonlarının adsorpsiyonuna akış hızının etkisi belirlenirken çözelti kolona 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk hızlarla verilmiştir. Deneysel veriler Yoon-Nelson modeline uygulanarak, elde edilen sonuçlar grafiksel olarak ifade edilmiştir.

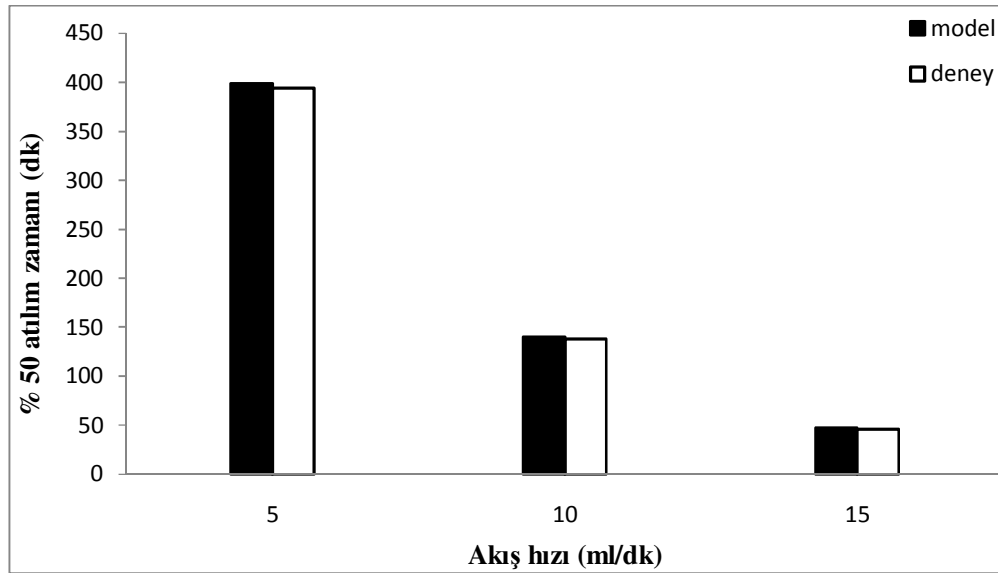
Şekil 4.89'da bakır iyonlarının, şekil 4.90'da ise nikel iyonlarının deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.89. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, pH=4.5, YY= 15 cm, T=25⁰C, PB \geq 1 mm)

Görüldüğü gibi deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları arasında 5 ml/dk akış hızı hariç küçük farklar vardır. 5 ml/dk akış hızında, 100 mg/L bakır konsantrasyonunun %50'sinin kolondan atılması için gerekli süre Yoon-Nelson modelinden 539 dakika olarak bulunmuş, verilen hızda deneysel %50 atılım zamanı ise 531 dakika olarak gerçekleşmiştir. 15 ml/dk akış hızında ise modelden elde edilen %50 atılım zamanı 28 dakika, deneysel %50 atılım zamanı 24 dakika'dır.

Yoon-Nelson sabiti 5 ml/dk akış hızında bakır iyonları için 0.0034, 15 ml/dk akış hızı için 0.0062 olarak bulunmuştur. Deneysel verilerle, modelden elde edilen veriler arasındaki standart sapmada 5, 10 ve 15 ml/dk akış hızlarında sırasıyla %9.94, %0.14 ve %0.01 olarak gerçekleşmiştir.



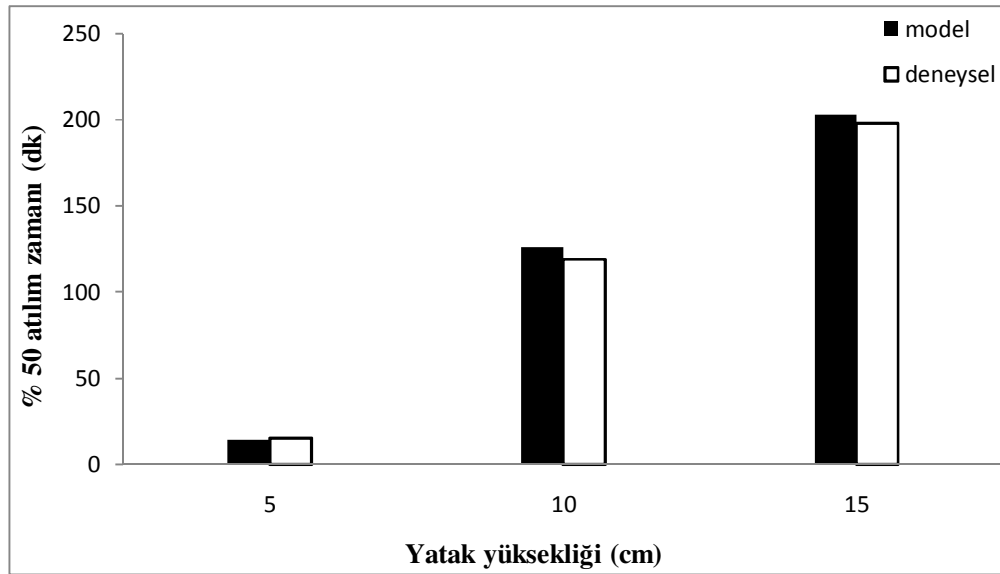
Şekil 4.90. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} çözeltilisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, YY= 15 cm, T=25⁰C, PB \geq 1 mm)

Nikel iyonlarının adsorpsiyonunda da değerler birbirlerine yakındır. 5 ml/dk akış hızında deneysel %50 atılım zamanı 394 dakika iken, modelden hesaplanan değer 399 dakikadır. 10 ml/dk ve 15 ml/dk akış hızları için modelden hesaplanan değerler sırasıyla 140 dakika ve 28 dakikadır. 10 ml/dk akış hızında deneysel değer, modelden hesaplanan değere göre 2 dakika, 15 ml/dk akış hızında ise 1 dakika daha az bulunmuştur.

Korelasyon katsayıları da yüksek olmakla beraber 10 ml/dk akış hızında 0.9932, 15 ml/dk akış hızında 0.9919'dur.

Yatak yüksekliği

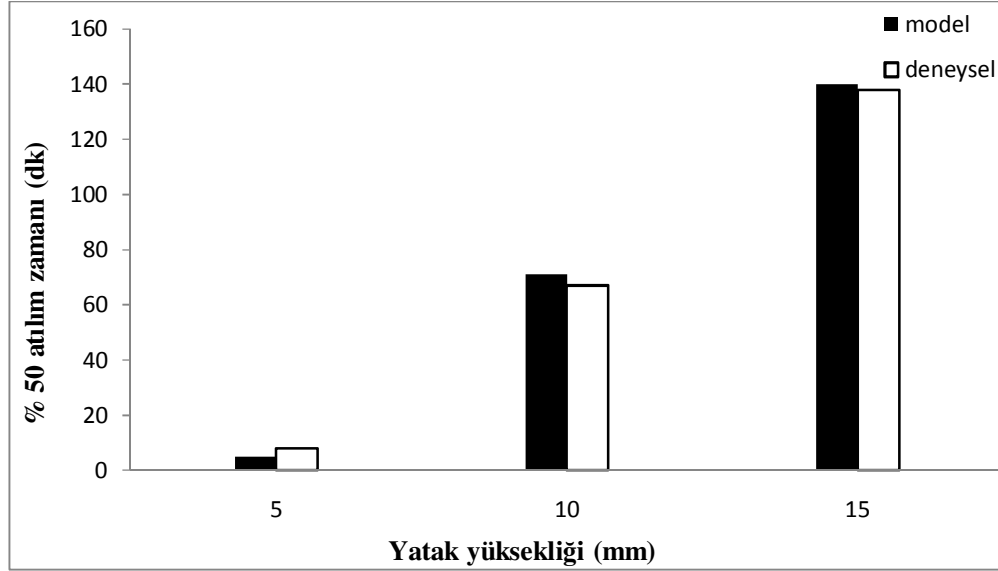
Bakır ve nikel iyonlarının adsorpsiyonunun modellenmesinde 5 cm, 10 cm, 15 cm yatak yüksekliklerinde çalışılmıştır. Bu yüksekliklerde yapılan deneylerden elde edilen veriler grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekil 4.91'de bakır iyonlarının farklı akış hızlarında deneysel ve modelden elde edilen %50 atılım zamanları gösterilmiştir.



Şekil 4.91. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltilisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm)

Görüldüğü gibi farklı yatak yüksekliklerinde elde edilen model ve deneysel %50 atılım zamanları arasında küçük farklar vardır. 5 cm yatak yüksekliğinde modelden hesaplanan değer 14 dakika, deneysel değer 15.5 dakikadır. 10 cm yatak yüksekliğinde ise model ve deneysel %50 atılım zamanları sırasıyla 126 dakika ve 119 dakikadır. 10 cm yatak yüksekliğinde korelasyon katsayısı 0.9881 iken, 15 cm yatak yüksekliğinde 0.9935'dir.

Şekil 4.92’de nikel iyonlarının farklı akış hızlarında deneysel ve modelden elde edilen %50 atılım zamanları karşılaştırılmıştır.



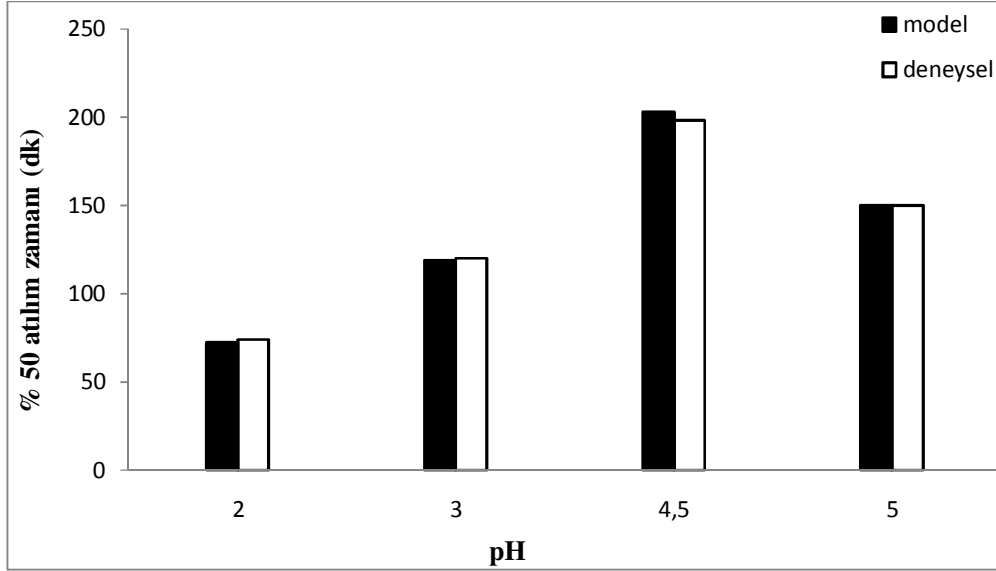
Şekil 4.92. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} çözeltilisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1$ mm)

5 cm yatak yüksekliğinde nikel iyonlarının %50’sinin kolondan atılımı deneysel verilerden 8 dakika, Yoon-Nelson modelinden 5 dakika olarak hesaplanmıştır. 10 cm yatak yüksekliğinde ise %50 atılım zamanı modelden 71 dakika ve deneysel verilerden 67 dakika olarak hesaplanmıştır. Yoon-Nelson sabiti yatak yüksekliği arttıkça azalmış ve 5 cm yatak yüksekliğinde 0.0141, 10 cm yatak yüksekliğinde 0.0103 olarak hesaplanmıştır.

Besleme çözeltilisinin pH değeri

pH etkisi belirlenirken bakır ve nikel iyonlarının başlangıç pH değeri, bakır iyonları için 2, 3, 4, 5 ve nikel iyonları için 2, 3, 4, 5 olarak değiştirilmiştir. Deneysel veriler Yoon-Nelson modeline uygulanarak, sonuçlar deneysel verilerle birlikte grafiksel olarak ifade edilmiştir.

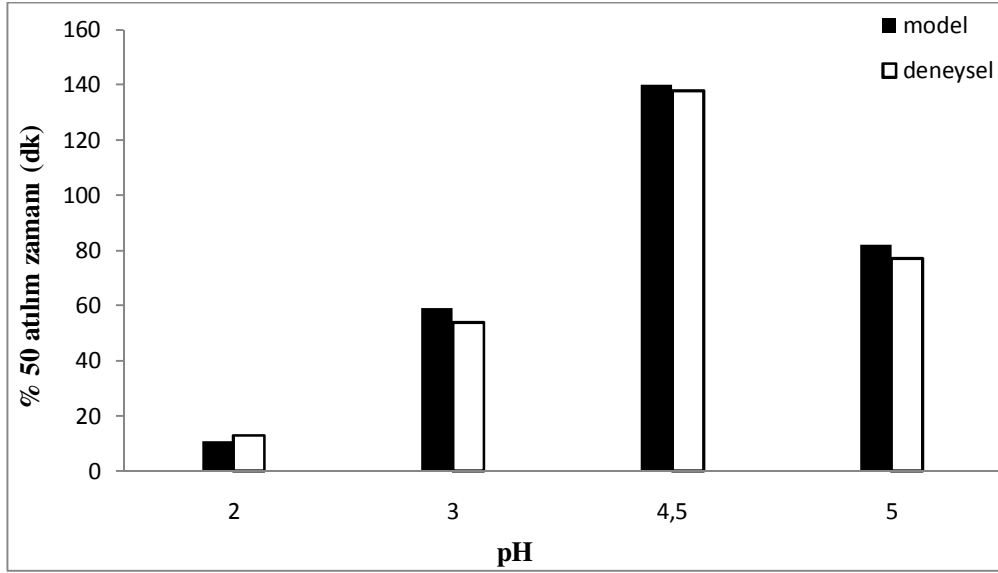
Şekil 4.93'de bakır iyonlarının, şekil 4.94'de ise nikel iyonlarının deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları verilmiştir.



Şekil 4.93. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltilisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm)

Deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları arasında en fazla sapma 5 dakika olarak optimum çalışma pH değerinde gerçekleşmiştir. Diğer pH değerlerinde deneysel ve model %50 atılım zamanları hemen hemen aynıdır. pH=2'de deneysel ve modelden hesaplanan değerler arasında 1.5 dakika, pH=3'te 1 dakika fark varken pH=5'te fark oluşmamıştır. Modelden hesaplanan %50 atılım zamanları 100 mg/L bakır iyonunun varlığında pH=2'de 72.5 dakika, pH=3'te ve pH=5'te ise 119 dakika ve 150 dakikadır.

Yoon-Nelson sabiti pH değeri 2'den 4.5'e arttıkça azalmış, pH=5 olduğunda artarak 0.0068 olarak gerçekleşmiştir. Diğer değerler çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.94. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} çözeltisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, $YY=15$ cm, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1$ mm)

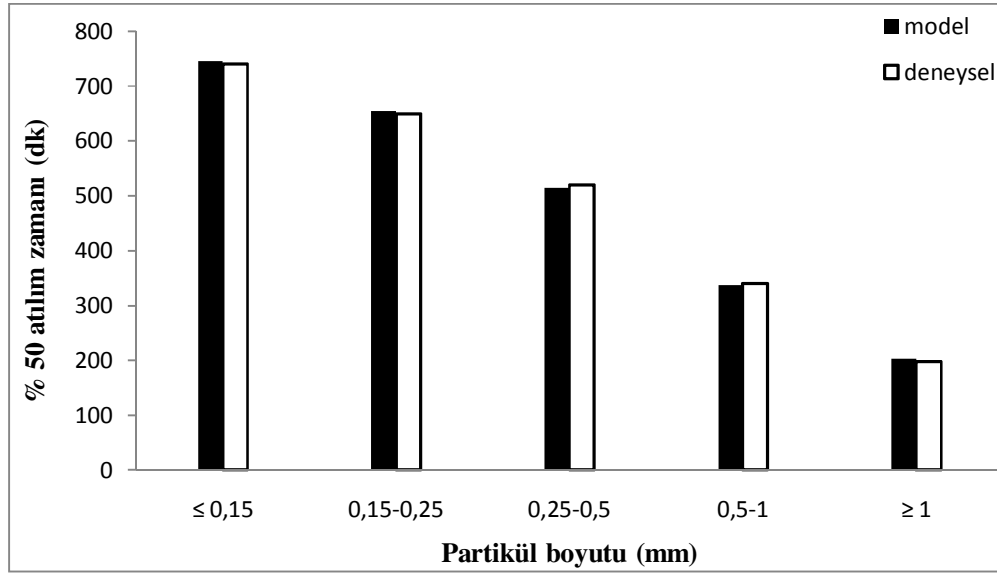
Nikel iyonlarının %50'sinin kolondan atılması için gereken süre pH değeri arttıkça artmakta, pH=5'te tekrar azalmaktadır. pH=2'de nikel iyonlarının %50 atılım zamanı Yoon-Nelson modelinden 11 dakika olarak bulunmuş, deneysel süre 13 dakika olarak hesaplanmıştır. pH=3'te modelden hesaplanan değerle deneysel değer arasında 5 dakikalık bir fark oluşmuştur. pH=2 ve pH=3'te standart sapmalar %0.23 ve %0.03 olarak hesaplanmıştır.

Partikül boyutu

Partikül boyutu her iki metal iyonu içinde ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, 0.50-1.0 mm ve ≥ 1.0 mm olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.95'de farklı partikül boyutlarında bakır iyonları için modelden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanları verilmiştir. Partikül boyutu arttıkça, çözeltinin kolondan atılımı için daha kısa sürelere ihtiyaç duyulmaktadır. Görüldüğü gibi en büyük partikül boyutunda atılım zamanı en düşüktür.

Bakır iyonlarının gideriminde adsorbent partikül boyutu ≤ 0.15 mm olduğunda %50 çözelti atılımı modelden 746 dakika, deneysel verilerden 740 olarak dakika hesaplanmıştır. 0.25-0.5 mm arasındaki partikül boyutunda ise modelden 654 dakika olarak hesaplanan değer, deneysel verilerden 650 dakika olarak hesaplanmıştır. Partikül boyutu arttıkça atılım zamanları da artmaktadır. Yoon-Nelson sabiti, k_{YN} , çalışmada kullanılan en büyük partikül boyutunda 0.0063, en küçük partikül boyutunda ise 0.0044'tür.

Deneysel ve modelden elde edilen veriler arasındaki standart sapma ise ≤ 0.15 mm partikül boyutunda %25.65, 0.25-0.5 mm partikül boyutunda %7.22 ve 0.5-1 mm partikül boyutunda ise %3 olarak gerçekleşmiştir.

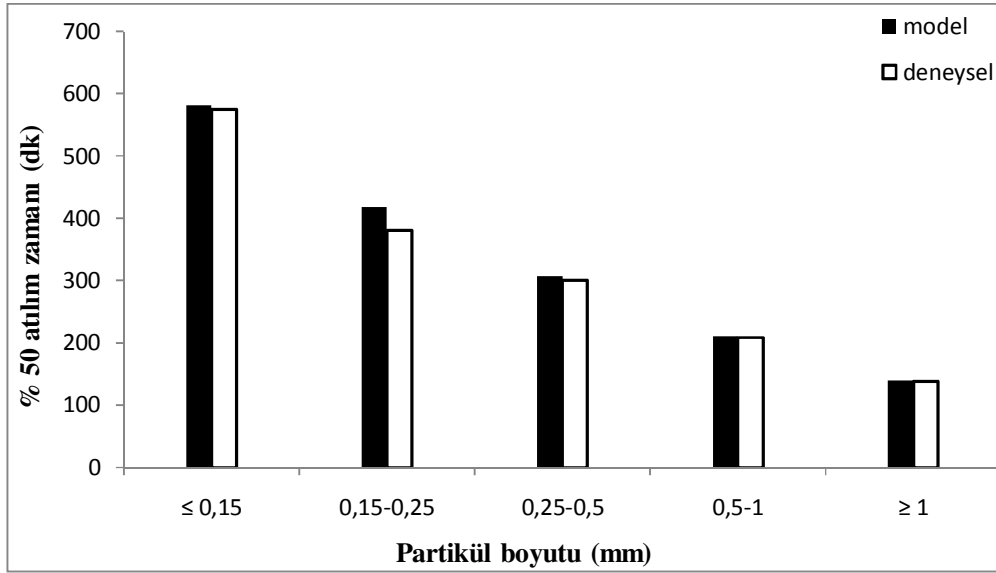


Şekil 4.95. Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Nikel iyonlarının atılım zamanları da partikül boyutunun artmasıyla azalmaktadır. Farklı partikül boyutlarında nikel iyonları için deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları şekil 4.96'da verilmiştir.

Gül yağı fabrikası atığının ≤ 0.15 mm partikül boyutunda 100 mg/L nikel çözeltisinin %50'sinin kolondan atılımı modele göre 582 dakikada gerçekleşirken, deneysel verilerden hesaplanan süre 8 dakika daha az bulunmuştur. Korelasyon katsayılarının da yüksek olduğu çizelge 4.13'den görülmektedir. Nikel iyonlarının farklı partikül boyutlarında model ve deneysel verileri arasındaki standart sapma 0.15-0.25 mm partikül boyutunda %7.14, 0.5-1 mm partikül boyutunda ise %0.5 olarak gerçekleşmiştir.

Farklı partikül boyutlarında nikel iyonları için hesaplanan k_{YN} partikül boyutu arttıkça artmakta ve ≤ 0.15 mm'de 0.0053, 0.25-0.5 mm'de 0.0061 ve 0.5-1 mm'de 0.0064 olmaktadır.



Şekil 4.96. Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} çözeltisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, $YY=15$ cm, $pH=4.5$, Akış hızı= 10 ml/dk, $T=25^0C$)

Çizelge 4.12. Gül yağı fabrikası atığı ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		$\tau_{MOD}(\text{dak})$	$\tau_{DEN}(\text{dak})$	k_{YN}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	335	329	0,0053	0,9876	24,76
	75	263	254	0,0060	0,9847	0,88
	100	203	198	0,0063	0,9935	0,14
	150	123.7	128	0,0074	0,9914	8,98
Akış hızı (ml/dk)	5	539	531	0,0034	0,9901	9,94
	10	203	198	0,0063	0,9935	0,14
	15	28	24	0,0062	0,9927	0,01
pH	2	72.5	74	0,0090	0,9833	0,54
	3	119	120	0,0070	0,9962	0,23
	4.5	203	198	0,0063	0,9935	0,14
	5	150	150	0,0068	0,9946	0,24
Yatak Yüksekliği (cm)	5	14	15.5	0,0075	0,9829	0,36
	10	126	119	0,0069	0,9881	0,15
	15	203	198	0,0063	0,9935	0,14
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	746	740	0,0044	0,9848	25,65
	0.15-0.25	654	650	0,0043	0,9974	13,78
	0.25-0.5	514	520	0,0039	0,9842	7,22
	0.5-1	338	340	0,0058	0,9705	3,00
	≥ 1.0	203	198	0,0063	0,9935	0,14

Çizelge 4.13. Gül yağı fabrikası atığı ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		$\tau_{MOD}(\text{dak})$	$\tau_{DEN}(\text{dak})$	k_{YN}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	201.5	202	0,0064	0,9945	0,25
	75	162	156	0,0066	0,9916	0,29
	100	140	138	0,0065	0,9932	0,43
	150	69	59	0,0067	0,9850	0,26
Akış hızı (ml/dk)	5	399	394	0,0050	0,9835	0,98
	10	140	138	0,0065	0,9932	0,43
	15	47	46	0,0096	0,9919	0,47
pH	2	11	13	0,0112	0,9889	0,23
	3	59	54	0,0010	0,9942	0,03
	4	140	138	0,0065	0,9932	0,43
	5	82	77	0,0080	0,9935	0,32
Yatak Yüksekliği (cm)	5	5	8	0,0141	0,9847	0,45
	10	71	67	0,0103	0,9979	0,1
	15	140	138	0,0065	0,9932	0,43
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	582	574	0,0053	0,9900	18,48
	0.15-0.25	418	380	0,0057	0,9836	7,14
	0.25-0.5	307	300	0,0061	0,9857	0,94
	0.5-1	211	209	0,0064	0,9864	0,50
	≥ 1.0	140	138	0,0065	0,9932	0,43

Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} giderimine Yoon-Nelson modelinin uygulanması

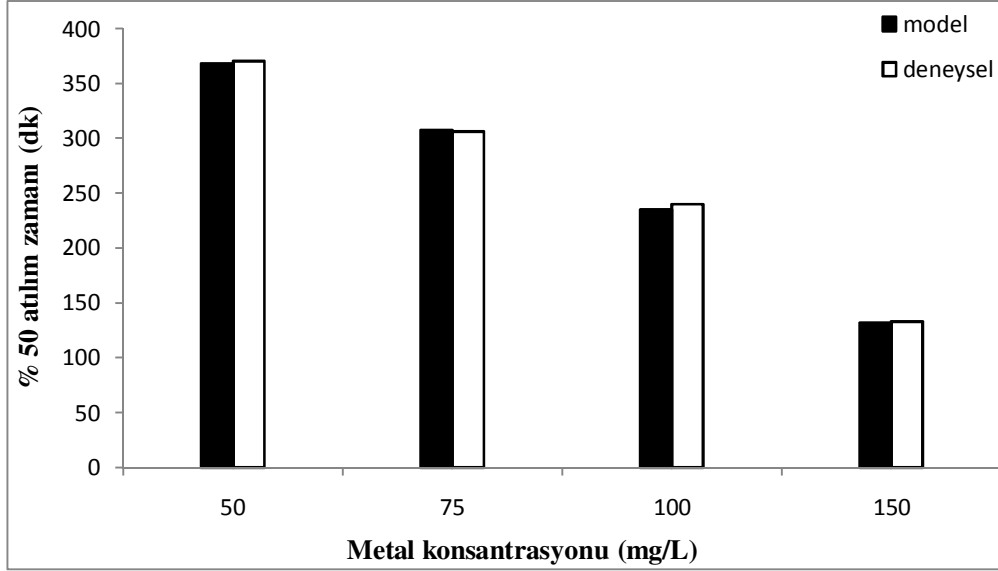
Yoon-Nelson modelinin sabit yatak sisteminde, bakır ve nikel iyonlarının adsorpsiyonuna uygulanmasında, besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, besleme çözeltisinin kolondaki akış hızı, besleme çözeltisinin giriş pH değeri, adsorbentin partikül boyutu ve yatak yüksekliği parametrelerinin farklı değerlerinde elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Yoon-Nelson modelinden besleme çözeltisinin %50'sinin kolondan atılımı için geçen süre (τ), ve Yoon-Nelson modeli sabiti, (k_{YN}) eşitlik 2.15'den hesaplanmıştır.

Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

Besleme çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon sistemi üzerindeki etkisi 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında belirlenmeye çalışılmıştır; Bu konsantrasyonlar bakır ve nikel iyonları için aynıdır. Verilerin modellenmesi ile oluşturulan atılım eğrileri, deneysel atılım eğrileri ile karşılaştırılmıştır. Adams-Bohart modelinden elde edilen atılım eğrileri ile Yoon-Nelson modelinden elde edilen atılım eğrileri benzer olduğundan bu kısımda çok fazla karşılaştırmalı atılım eğrisi grafiği verilmemiştir. Burada deneysel (t) ve tahmin edilen (τ) %50 atılım zamanları karşılaştırılmıştır.

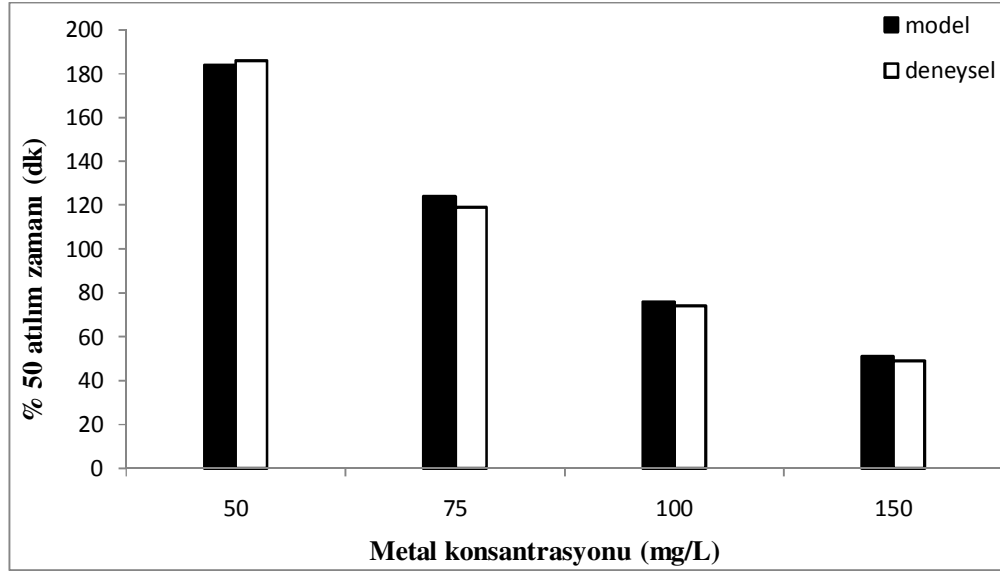
Şekil 4.97'de bakır iyonlarının %50'sinin kolondan atılması için gerekli olan süreler karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonunun artması ile çözeltinin kolondan atılımı hızlanmaktadır. Deneysel ve modelden elde edilen süreler birbirlerine çok yakın olmakla beraber, 50 mg/L Cu^{2+} çözeltisinin yarısı çözüldükten uzaklaştırıldığında modele göre geçen süre 368 dakika iken, bu değer deney sonuçlarından 370 dakika olarak hesaplanmıştır. 150 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonu, 75 mg/L'ye indiğinde ise deneysel sonuçlara göre 133 dakika geçmiş, model uygulandığında ise bu süre 132 dakika olarak bulunmuştur.

Yoon-Nelson sabiti, Cu^{2+} konsantrasyonunun değişmesine bağlı olarak değişmiş ve 100 mg/L Cu^{2+} iyonu konsantrasyonunda $k_{YN}=0.0079$, 50 mg/L'de $k_{YN}=0.0062$ olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyonlarda korelasyon katsayıları da sırasıyla 0.9865 ve 0.985'tir. Diğer değerler çizelge 4.14'te görölmektedir.



Şekil 4.97. Lifli atık çay ile Cu^{2+} çözeltisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4.5, T=25⁰C, PB ≥1 mm)

Nikel iyonlarının deneysel %50 atılım zamanları ile modelden hesaplanan %50 atılım zamanları şekil 4.98'de verilmiştir. Yoon-Nelson modeline göre, 50 mg/L başlangıç çözeltisinin %50'sinin kolondan atılımı 184 dakikada, 150 mg/L çözeltinin kolondan atılımı 51 dakikada gerçekleşirken, deneysel atılım zamanları da bu değerlere yakın olarak gerçekleşmiş, 50 ve 150 mg/L'lerde sırasıyla 186 dakika ve 49 dakika olarak bulunmuştur. Buradan Yoon-Nelson modelinin uygunluğunun yanı sıra deneysel çalışmaların sağlıklı bir şekilde yürütölmesinin önemi açıkça ortadadır. Korelasyon katsayısı 100 mg/L için 0.996 ve 150 mg/L için 0.9956 gibi yüksek değerlerdedir.



Şekil 4.98. Lifli atık çay ile Ni^{2+} çözeltilisinin başlangıç konsantrasyonlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (Akış Hızı= 10 ml/dk, YY= 15 cm, pH=4, T=25⁰C, PB ≥1 mm)

Besleme çözeltilisinin akış hızı

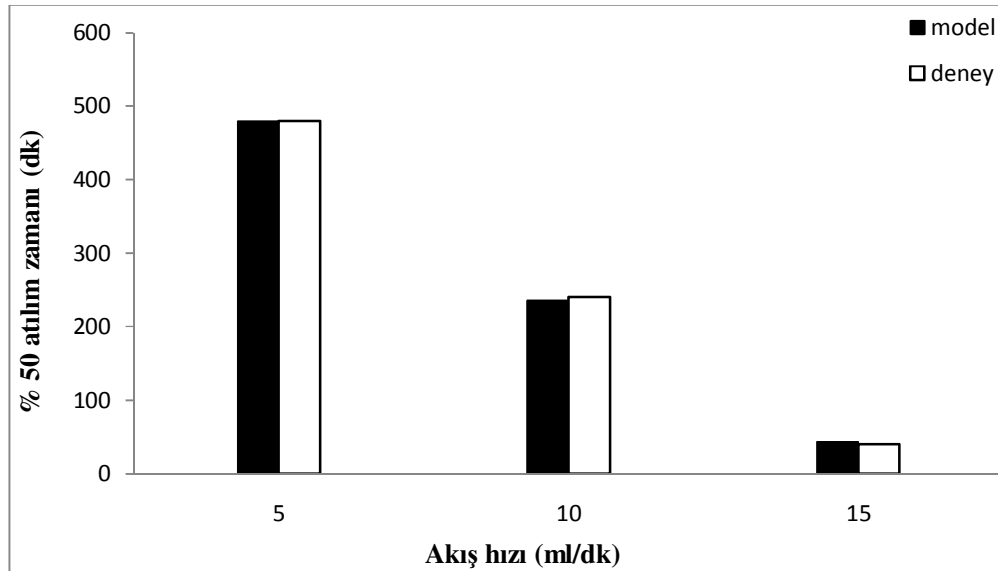
Akış hızı sürekli sistem çalışmalarında sistem performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Genellikle sabit yatak kolonlarında düşük akış hızı tercih edilir. Bu şekilde yatağın maksimum kullanımı sağlanmış olur. Akış hızının etkisi belirlenirken bakır ve nikel iyonları, kolondan 5 ml/dk, 10 ml/dk ve 15 ml/dk hızlarda geçirilmiştir. Deneysel veriler Yoon-Nelson modeline uygulanarak, sonuçlar grafiksel olarak ifade edilmiştir.

Şekil 4.99'da bakır iyonlarının, şekil 4.100'de ise nikel iyonlarının deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları karşılaştırılmıştır.

Görüldüğü gibi bakır iyonları için farklı akış hızlarında deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları oldukça yakındır. 5 ml/dk akış hızında, 100 mg/L bakır konsantrasyonunun yarısının kolondan atılması için geçmesi gereken süre modelden 479.16 dakika olarak bulunmuş, verilen hızda deneysel %50 atılım ise 480

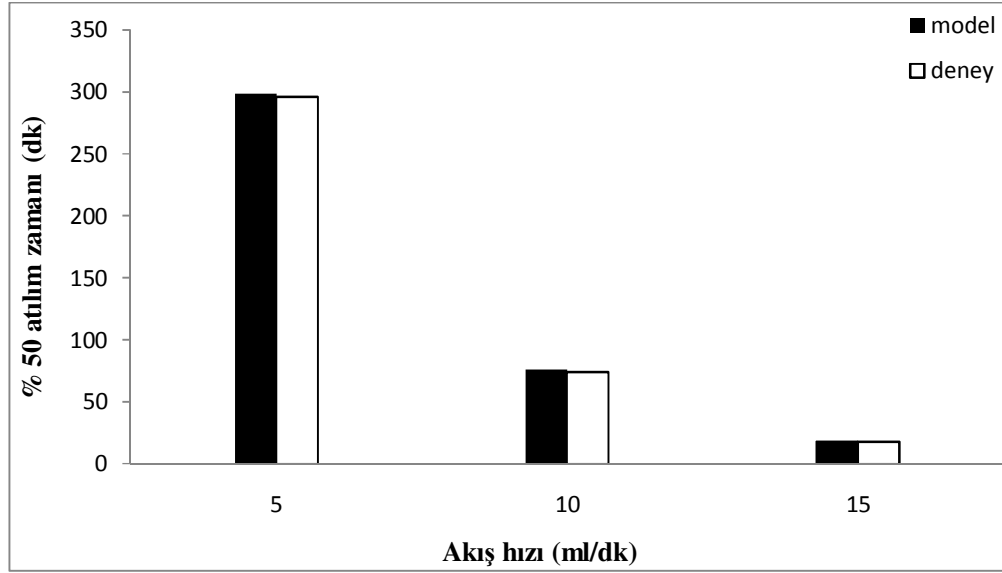
dakikada gerçekleşmiştir. 15 ml/dk akış hızında ise modelden elde edilen zaman 43 dakika, deneysel zaman ise 40 dakika'dır.

Yoon-Nelson sabiti akış hızının artmasıyla artarak 5, 10, 15 ml/dk akış hızlarında sırasıyla 0.0043, 0.0079, 0.0085 olarak bulunmuştur. Deneysel verilerle, modelden elde edilen veriler arasındaki standart sapmalar 5, 10, 15 ml/dk akış hızları için sırasıyla %6.25, %1.33 ve %0.58 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.99. Lifli atık çay ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, YY=15 cm, T=25⁰C, PB \geq 1 mm)

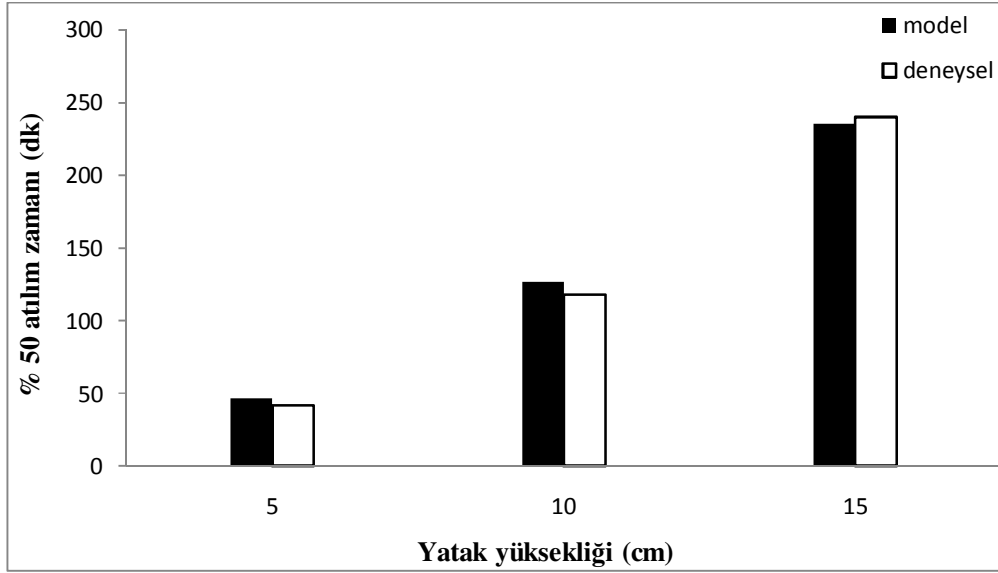
Şekil 4.100'de Ni^{2+} iyonları için deneysel ve model %50 atılım zamanları karşılaştırılmıştır. 5 ml/dk akış hızında modelden hesaplanan değerle, deneysel değer arasında 2 dakikalık bir fark oluşurken, 15 ml/dk akış hızında deneysel ve model %50 atılım zamanları 18 dakika olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.100. Lifli atık çay ile Ni^{2+} çözeltisinin farklı akış hızlarında Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0= 100$ mg/L, pH=4.5, YY= 15 cm, T=25⁰C, PB \geq 1 mm)

Yatak yüksekliği

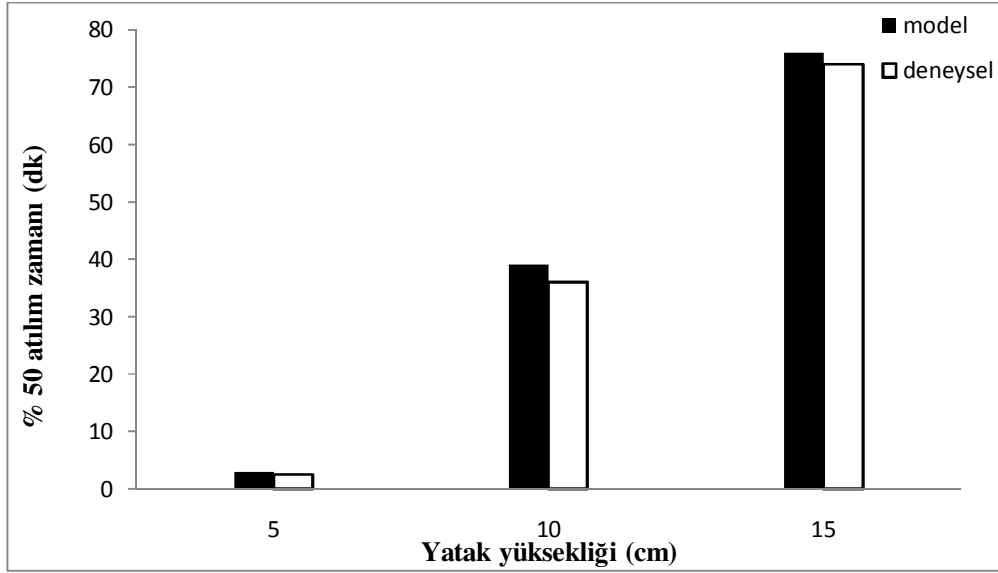
Bakır ve nikel iyonlarının adsorpsiyonun modellenmesinde yatak yüksekliği olarak 5 cm, 10 cm, 15 cm seçilmiştir. Bu yüksekliklerde çalışılarak elde edilen veriler grafikte ifade edilmiştir. Şekil 4.101’de bakır iyonlarının farklı akış hızlarında deneysel ve modelden elde edilen %50 atılım zamanları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.101. Lifli atık çay ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$, $PB \geq 1$ mm)

Tüm akış hızlarında küçük sapmalar olsa da, değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülebilir. 5 cm yatak yüksekliğinde modelden hesaplanan değer 46.7 dakika, deneysel değer 42 dakikadır. 10 cm yatak yüksekliğinde ise model ve deneysel %50 atılım zamanları sırasıyla 127 dakika ve 118 dakikadır. 5 cm yatak yüksekliğinde korelasyon katsayısı oldukça yüksek olmakta, 10 cm yatak yüksekliğinde ise biraz düşmektedir. Verilen yatak yüksekliklerinde korelasyon katsayıları sırasıyla 0.9959 ve 0.9788'dir.

Şekil 4.102'de nikel iyonlarının farklı akış hızlarında deneysel ve modelden elde edilen %50 atılım zamanları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.102. Lifli atık çay ile Ni^{2+} çözeltisinin farklı yatak yüksekliklerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, pH=4, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1$ mm)

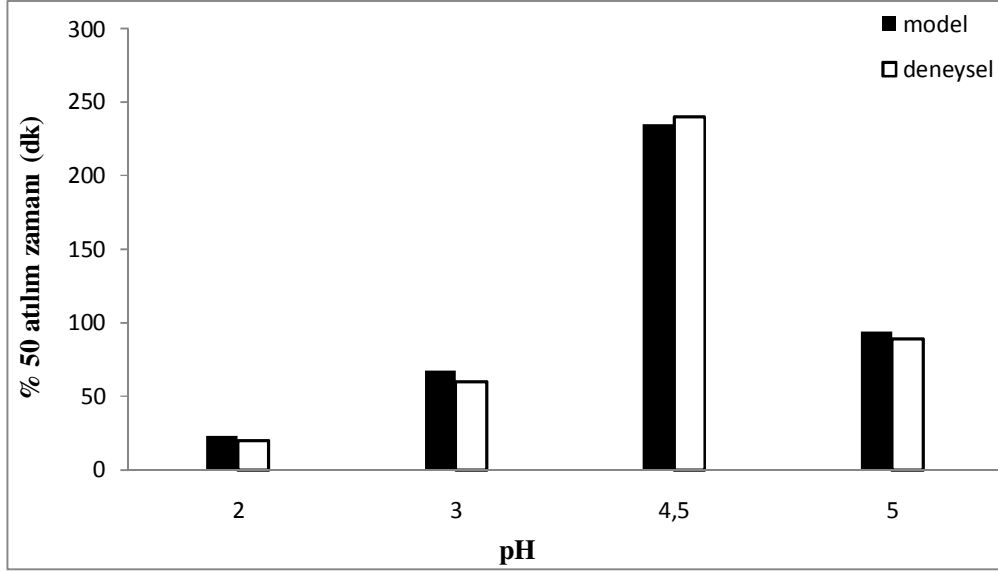
5 cm yatak yüksekliğinde nikel iyonlarının kolondan atılımı çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu yükseklikte Yoon-Nelson modelinden hesaplanan değer 3 dakika, deneysel %50 atılım zamanı 2.5 dakikadır. 10 cm yatak yüksekliğinde ise model %50 atılım zamanı 39 dakika ve deneysel %50 atılım zamanı 36 dakikadır. Yoon-Nelson sabiti yatak yüksekliği arttıkça azalmakta ve 5 cm yatak yüksekliğinde 0.0137, 10 cm yatak yüksekliğinde 0.0109 olarak hesaplanmıştır.

Besleme çözeltisinin pH değeri

pH etkisi belirlenirken bakır ve nikel iyonlarının başlangıç pH değeri, bakır iyonları için 2, 3, 4.5, 5 ve nikel iyonları için 2, 3, 4, 5 olarak değiştirilmiştir. Deneysel veriler Yoon-Nelson modeline uygulanarak, sonuçlar deneysel verilerle birlikte grafiksel olarak ifade edilmiştir.

Şekil 4.103'de bakır iyonlarının, şekil 4.104'de ise nikel iyonlarının deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları verilmiştir. Deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları arasında küçük sapmalar vardır. pH=2'de 100 mg/L

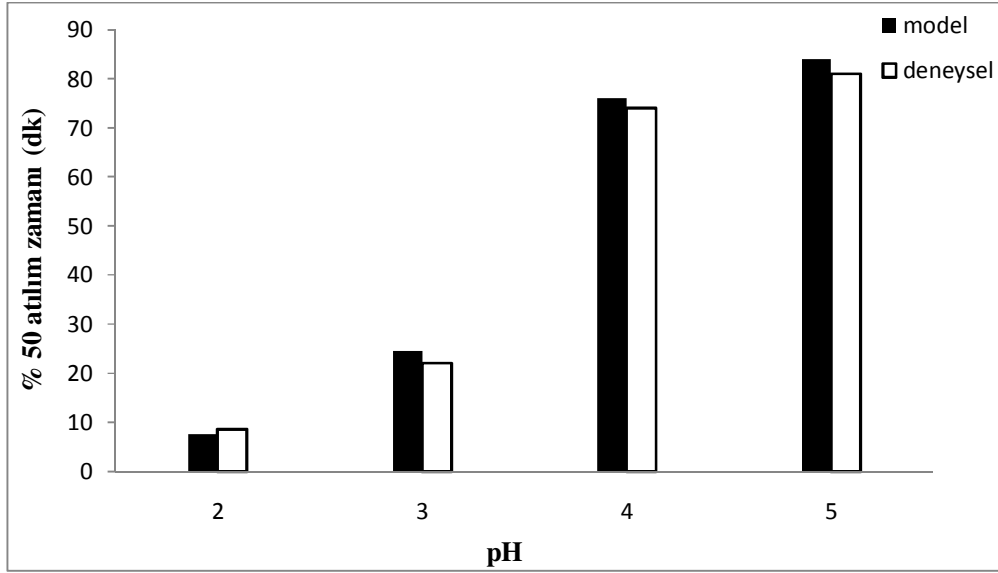
bakır iyonunun yarısının kolondan atılması için geçmesi gereken süre modelden 23 dakika olarak bulunmuş, verilen hızda deneysel %50 atılım ise 20 dakikada gerçekleşmiştir. pH=3'te ise model ve deneysel değerler sırasıyla 67.7 dakika ve 60 dakika olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.103. Lifli atık çay ile Cu^{2+} çözeltilisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{PB} \geq 1$ mm)

Nikel iyonlarının adsorpsiyonunun farklı pH değerlerinde modellenmesinden elde edilen Yoon-Nelson sabiti pH değerinin artmasıyla azalmakta, pH=2'de 0.0141 olurken pH=5'te 0.0079'a düşmektedir.

Nikel iyonlarının %50'sinin kolondan atılması için gereken süre pH değeri arttıkça artmaktadır. pH=2'de nikel iyonlarının kolondan %50 atılım zamanı modelden 7.5 dakika olarak bulunmuş, pH=3'te ise artarak 24.5 dakikaya yükselmiştir. pH arttıkça grafikten de görüldüğü gibi bu artış devam etmektedir. pH=2 ve pH=3 değerlerinde deneysel %50 atılım zamanları sırasıyla 8.5 dakika ve 22 dakika olarak bulunmuştur.

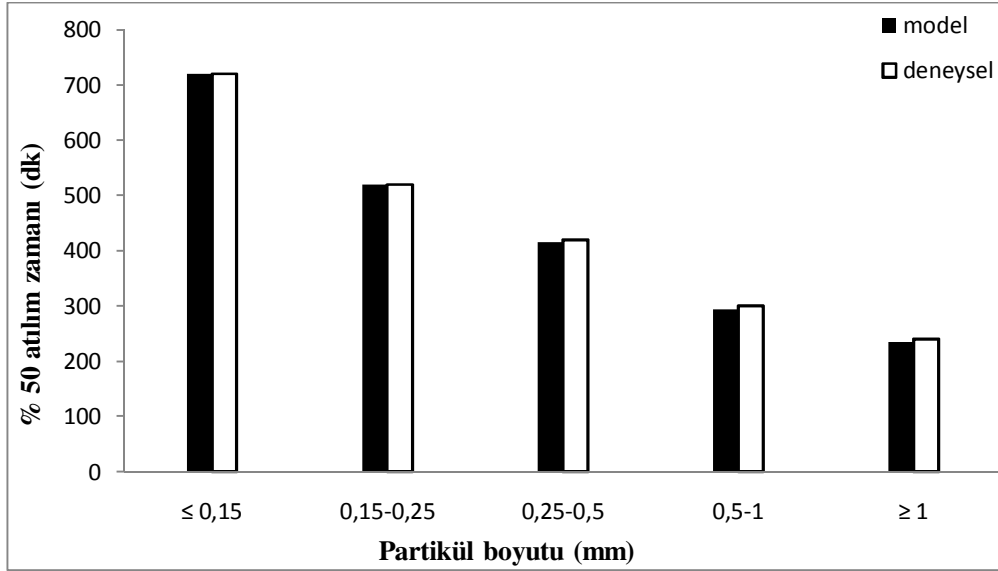


Şekil 4.104. Lifli atık çay ile Ni^{2+} çözeltisinin başlangıç pH değerlerinde Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_o=100$ mg/L, YY=15 cm, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}C$, $PB \geq 1$ mm)

Partikül boyutu

Partikül boyutu iki metal iyonu içinde ≤ 0.15 mm, 0.15-0.25 mm, 0.25-0.50 mm, 0.50-1.0 mm ve ≥ 1.0 mm olarak değiştirilmiştir. Şekil 4.105’de farklı partikül boyutlarında bakır iyonları için modelden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanları verilmiştir. Partikül boyutu azaldıkça adsorpsiyon daha iyi gerçekleştiğinden, çözeltinin kolondan atılımı için daha uzun süreler gerekmektedir. Görüldüğü gibi en küçük boyuttan, en büyük boyuta doğru atılım süresi sürekli azalmaktadır.

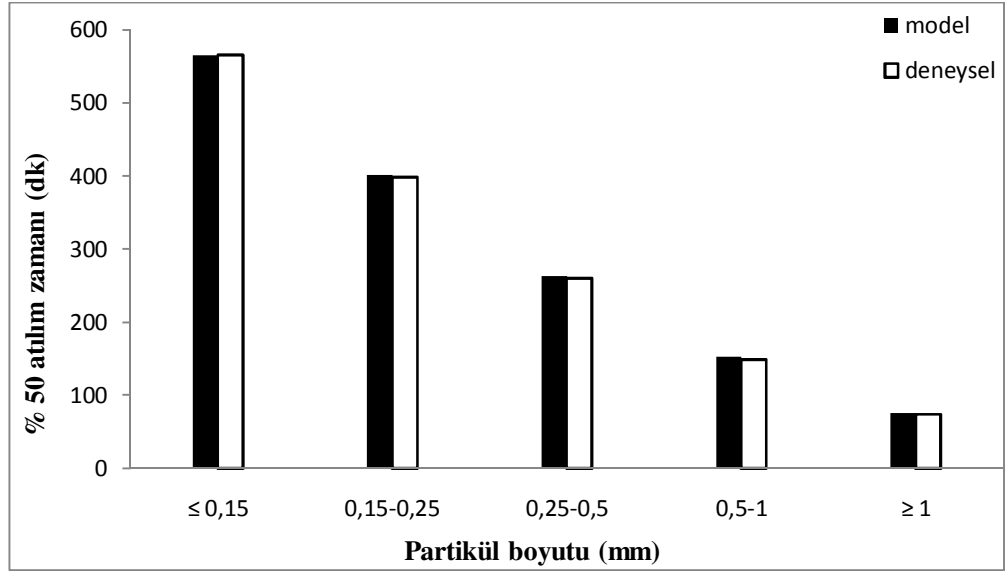
Partikül boyutu ≤ 0.15 mm olduğunda %50 çözelti atılımı 720 dakikada gerçekleşmiş, bu değer hem modelden hem de deneysel olarak aynı bulunmuştur. 0.15-0.25 mm arasındaki partikül boyutunda ise modelden yaklaşık 518 dakika olarak bulunan değer, deneysel verilerden 520 dakika olarak hesaplanmıştır. Partikül boyutu artmaya devam ettikçe atılım zamanları da artarak ilerlemektedir. k_{YN} partikül boyutunun azalmasına bağlı olarak, 0.25-0.5 mm’de, 0.0057 ve 0.15-0.25 mm ‘de 0.0054 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.105. Lifli atık çay ile Cu^{2+} çözeltisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, $T=25^{\circ}\text{C}$)

Bakır iyonlarında olduğu gibi nikel iyonlarında da atılım zamanları partikül boyutunun küçülmesi ile elde edilen daha fazla yüzey alanından dolayı artmaktadır. Şekil 4.106'da farklı partikül boyutlarında nikel iyonları için deneysel ve modelden hesaplanan %50 atılım zamanları verilmiştir.

0.15-0.25 mm partikül boyutunda nikel çözeltisinin %50'sinin kolondan atılımı modelden 401 dakika olarak, deneysel sonuçlardan ise 398 dakika olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayılarının da yüksek olduğu çizelge 4.15'den görülmektedir. Nikel iyonlarının farklı partikül boyutlarında model ve deneysel veriler arasındaki standart sapma ise ≤ 0.15 mm partikül boyutunda %11.54, 0.25-0.5 mm partikül boyutunda ise %1.29 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.106. Lifli atık çay ile Ni²⁺ çözeltisinin farklı partikül boyutlarında adsorpsiyonunda Yoon-Nelson modelinden hesaplanan ve deneysel %50 atılım zamanlarının karşılaştırılması (C₀= 100 mg/L, YY=15 cm, pH=4.5, Akış hızı=10 ml/dk, T=25⁰C)

Çizelge 4.14. Lifli atık çay ile bakır iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		τ_{MOD} (dak)	τ_{DEN} (dak)	k_{YN}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	368	370	0,0062	0,9850	11,27
	75	307	306	0,0069	0,9757	2,38
	100	235.3	240	0,0079	0,9865	1,33
	150	132	133	0,0073	0,9834	0,63
Akış hızı (ml/dk)	5	479.2	480	0,0043	0,9843	6,25
	10	235.3	240	0,0079	0,9865	1,33
	15	43	40	0,0085	0,9942	0,58
pH	2	23	20	0,0102	0,9916	0,02
	3	67.7	60	0,0086	0,996	1,89
	4.5	235.3	240	0,0079	0,9865	1,33
	5	94	89	0,0069	0,9924	0,13
Yatak Yüksekliği (cm)	5	46.7	42	0,0121	0,9959	0,13
	10	127	118	0,0085	0,9788	0,11
	15	235.3	240	0,0079	0,9865	1,33
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	720	720	0,0042	0,9909	14,81
	0.15-0.25	519.7	520	0,0054	0,9875	4,97
	0.25-0.5	416	420	0,0057	0,9739	2,76
	0.5-1	294	300	0,0063	0,9739	2,17
	≥ 1.0	235.3	240	0,0079	0,9865	1,33

Çizelge 4.15. Lifli atık çay ile nikel iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modelinin uygulanmasından hesaplanan parametreler

		$\tau_{MOD}(\text{dak})$	$\tau_{DEN}(\text{dak})$	k_{YN}	R^2	ϵ (%)
Besleme çözeltisi konsantrasyonu (mg/L)	50	184	186	0,0069	0,9815	0,01
	75	124	119	0,0089	0,9848	0,01
	100	76	74	0,0084	0,996	0,05
	150	51	49	0,01	0,9956	0,11
Akış hızı (ml/dk)	5	298	296	0,0056	0,9851	1,13
	10	76	74	0,0084	0,996	0,05
	15	18	18	0,0106	0,9881	0,55
pH	2	7.5	8.5	0,0141	0,9723	4,96
	3	24.5	22	0,012	0,9876	0,47
	4	76	74	0,0084	0,996	0,05
	5	84	81	0,079	0,9968	0,04
Yatak Yüksekliği (cm)	5	3	2.5	0,0137	0,9936	2,43
	10	39	36	0,0109	0,9945	0,37
	15	76	74	0,0084	0,996	0,05
Partikül boyutu (mm)	≤ 0.15	565	565	0,0055	0,9861	11,54
	0.15-0.25	401	398	0,0063	0,9901	1,20
	0.25-0.5	263	260	0,0062	0,9863	1,29
	0.5-1	152	149	0,007	0,9905	0,43
	≥ 1.0	76	74	0,0084	0,996	0,05

5. SONUÇ

Bu çalışmada, gül yağı fabrikası atığı, lifli atık çay ve serpantinli killi kumun sentetik çözeltilerden Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu adsorbentlerle Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderilmesi; kesikli ve sürekli adsorpsiyon sistemlerinde ayrı ayrı araştırılarak, kesikli çalışmalardan elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine; sürekli çalışmalardan elde edilen deneysel verilerde Adams-Bohart ve Yoon-Nelson modellerine uygulanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında;

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde adsorbent miktarı arttıkça metal iyonlarının arıtım yüzdelerinin arttığı buna karşın birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarının azaldığı görülmüştür. 2 g/L adsorbent ile 50 mg/L Cu^{2+} iyonu %77 oranında giderilirken, 10 g/L adsorbent ile %94 giderilmektedir. Aynı adsorbent konsantrasyonlarında Ni^{2+} iyonlarının giderim verimleri ise %69 ve %93 olarak gerçekleşmiştir.

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde, her iki metalin gideriminde de adsorpsiyonun büyük bir kısmının ilk 20 dakika içerisinde gerçekleştiği ve yaklaşık 40. dakikadan sonrada dengeye geldiği gözlenmiştir. Ayrıca, Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının her ikisinde de; başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun artmasıyla adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metal iyonu miktarının (q_e) arttığı gözlenmiştir. 30 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonunda gül yağı fabrikası atığının 1 gramının adsorpladığı bakır miktarı 5.62 mg/g iken 150 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonunda 17.3 mg/g'a yükselmiştir. 30 mg/L Ni^{2+} konsantrasyonunda gül yağı fabrikası atığının 1 gramının adsorpladığı nikel miktarı 5.53 mg/g iken 150 mg/L Ni^{2+} konsantrasyonunda 16.85 mg/g'a yükselmiştir.

Gül yağı fabrikası atığı ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, karıştırma hızının artması ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir. Cu^{2+} iyonları

180 rpm karıştırma hızında % 72, 300 rpm karıştırma hızında %89, 420 rpm karıştırma hızında %92 ve Ni^{2+} iyonları 180 rpm, 300 rpm, 420 rpm karıştırma hızlarında sırasıyla %67, %88 ve %92 oranında giderilmiştir.

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde partikül boyutunun etkisi araştırılırken, beş farklı partikül boyutunda çalışılmış ve partikül boyutu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Cu^{2+} iyonları ≤ 0.15 mm partikül boyutunda %97.5, ≥ 1 mm partikül boyutunda %67 ve Ni^{2+} iyonları ≤ 0.15 mm partikül boyutunda %95, ≥ 1 mm partikül boyutunda %60 giderilmiştir.

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} iyonunun gideriminde en yüksek giderme veriminin pH=4.5'te, Ni^{2+} iyonunun gideriminde ise en yüksek giderme veriminin pH=4.0'de elde edildiği gözlenmiştir. pH değerinin 2'den 3'e artmasıyla Cu^{2+} iyonlarının giderim verimi %39'dan, %64'e; Ni^{2+} iyonlarının giderim verimi %34'ten %60'a yükselmiştir.

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde, sıcaklığın etkisini araştırmak için farklı sıcaklıklarda farklı metal konsantrasyonlarının giderimi araştırılmış ve bütün konsantrasyonlarda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarında yapılan deneylerde gül yağı fabrikası atığı ile her iki metal iyonunun gideriminde elde edilen adsorpsiyon izotermine, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine göre daha çok uygunluk gösterdiği ve sıcaklığın artmasıyla adsorbent adsorpsiyon kapasitesinin (Q^0) arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin (Q^0) sıcaklığın artmasına paralel olarak arttığı fakat yüksek sıcaklıklarda artış hızının yavaşladığı ve bu nedenle $60^{\circ}C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun gerçekleşeceği ortamın uygunluğunun bozulabileceği düşünülmüştür.

Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde adsorbent miktarı arttıkça adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan metal miktarının azaldığı görülmüştür. Cu^{2+} iyonlarının gideriminde 2 g/L adsorbent kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi

14.75 mg/g iken bu deęer 10 g/L adsorbent konsantrasyonunda 4.1 mg/g'a dūřmüřtür. Aynı adsorbent konsantrasyonlarında Ni²⁺ iyonlarının gideriminde 2 g/L adsorbent kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi 14.25 mg/g iken bu deęer 10 g/L adsorbent konsantrasyonunda 3.9 mg/g'a dūřmüřtür.

Lifli atık ay ile Cu²⁺ iyonlarının gideriminde ise en yüksek verim pH=4.5'de, Ni²⁺ iyonlarının gideriminde en yüksek verim pH=4.0'de elde edilmiştir. Lifli atık ay miktarı arttıkka, adsorbentin Cu²⁺ ve Ni²⁺'yi giderme verimleri artmaktadır. Buna karşılık adsorbent kütlesinde adsorplanan metal iyonu miktarları azalmaktadır.

Lifli atık ay ile Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonunun gideriminde, her iki metal iyonu iinde metal iyonlarının artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı buna karşılık birim adsorbent kütlesinde adsorplanan metal iyonu miktarının arttığı gözlenmiştir. 30 mg/L Cu²⁺ konsantrasyonunda lifli atık ayın 1 gramının adsorpladığı bakır miktarı 4.7 mg/g iken 150 mg/L Cu²⁺ konsantrasyonunda 16.5 mg/g'a yükselmiştir. 30 mg/L Ni²⁺ konsantrasyonunda lifli atık ayın 1 gramının adsorpladığı nikel miktarı 4.44 mg/g iken 150 mg/L Ni²⁺ konsantrasyonunda 16.2 mg/g'a yükselmiştir.

Lifli atık ay ile her iki metal iyonunun gideriminde karıştırma hızının artmasıyla uzaklaştırılan metal miktarı artmıştır. Cu²⁺ iyonlarının 180 rpm'de %62 oranında giderildiğı, karıştırma hızının 420 rpm'e artırılmasıyla giderme veriminin de %81'e yükseldiğı görülmüştür. Ni²⁺ iyonlarının gideriminde ise karıştırma hızının 180 rpm'den 420 rpm'ye artmasıyla uzaklaştırma verimi %60'tan %76.5'e yükselmiştir.

Lifli atık ay ile Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının gideriminde lifli atık ayın partikül boyutu arttıkka giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Cu²⁺ iyonları ≤0.15 mm partikül boyutunda %87, ≥1 mm partikül boyutunda %47 ve Ni²⁺ iyonları ≤0.15 mm partikül boyutunda %86, ≥1 mm partikül boyutunda %46 giderilmiştir.

Lifli atık ay ile Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonunun gideriminde, sıcaklığın artmasının lifli atık ayın metal giderme veriminin artmasına neden olduğı gözlenmiştir. Farklı

sıcaklıklarda metal iyonu konsantrasyonu değiştirilerek sonuçların Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde elde edilen adsorpsiyon izotermelerinde, her iki metalin gideriminden elde edilen sonuçların bütün sıcaklıklarda Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine yüksek derecede uyum sağladığı görülmüştür.

Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonunun gideriminde; adsorpsiyon dengesi yaklaşık 30 dakikada elde edilmiş hemen hemen bütün konsantrasyonlarda denge zamanının aynı olduğu gözlenmiştir. Metal konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. 30 mg/L Cu^{2+} iyonu %74, 150 mg/L Cu^{2+} iyonu %46 ve 30 mg/L Ni^{2+} iyonu %68, 150 mg/L Ni^{2+} iyonu %37 giderilmiştir.

Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} gideriminde en yüksek giderme verimi pH=4.5’de elde edilirken, Ni^{2+} iyonunun giderimine en yüksek giderme verimi pH=4’te elde edilmiş ve her iki metal iyonu için de pH’ın azalmasıyla giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Cu^{2+} pH=4.5’te %69.5, Ni^{2+} ise pH=4’te %60 oranında giderilmiştir.

Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda adsorbent konsantrasyonunun etkisi incelenirken, adsorbent konsantrasyonu 2, 5 ve 10 g/L olarak değiştirilmiş, adsorbent konsantrasyonunun artmasıyla giderme veriminin arttığı buna karşılık birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan metal derişiminin azaldığı görülmüştür. 2 g/L adsorbent konsantrasyonunda Cu^{2+} iyonları %54, Ni^{2+} iyonları %46 ve 10 g/L adsorbent konsantrasyonunda Cu^{2+} iyonları %72, Ni^{2+} iyonları %66 oranında giderilmiştir.

Serpantinli killi kum ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında karıştırma hızının artması ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderim veriminin arttığı, karıştırma hızının 180 rpm’den 300 rpm’ye yükselmesiyle meydana gelen artışın, 300 rpm’den 420 rpm’ye yükselmesiyle meydana gelen artıştan daha fazla olduğu görülmüştür. Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının karıştırma hızına bağlı olarak giderim verimleri sırasıyla 180 rpm için %56

ve %48, 300 rpm için %69.5 ve %60, 420 rpm için %74.5 ve %69 olarak gerçekleşmiştir.

Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde deneysel veriler Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Serpantinli killi kum ile Cu^{2+} 'nin gideriminde elde edilen deneysel verilerin Freundlich izotermine diğer modellerden daha iyi uyum sağladığı, Ni^{2+} 'nin gideriminde ise üç izoterm modeline de uyum sağladığı görülmüştür.

Sabit yataklı kolonlarda yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sabit yataklı kolonlarında yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. Metal konsantrasyonunun artmasıyla adsorbent kullanım hızının da arttığı ve adsorbent daha hızlı kullanıldığı için adsorpsiyon sisteminin daha erken atılıma ulaştığı görülmüştür. 50 mg/L Cu^{2+} içeren çözelti adsorpsiyon kolonunda 20.46 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, 150 mg/L Cu^{2+} içeren çözelti 27.67 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmiştir. 50 mg/L Ni^{2+} içeren çözelti ise 12.65 mg/g yatak kapasitesi ile 150 mg/L Ni^{2+} iyonu içeren çözelti 22.48 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmiştir.

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} gideriminde, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda en yüksek yatak kapasitesi pH=4.5'de, Ni^{2+} iyonunun gideriminde ise pH=4.0'de elde edilmiştir. Adsorbent yatağının tükenme zamanının da her iki metal iyonu için de pH değerinin artmasıyla arttığı görülmüştür. pH=2'de yatağın doygunluğa ulaşma zamanı Cu^{2+} iyonları için 420 dakika, Ni^{2+} iyonları için 300 dakika, pH=3 te ise yatağın doygunluğa ulaşma zamanları Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için sırasıyla 600 ve 420 dakika olarak gerçekleşmiştir.

Gül yağı fabrikası atığı ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde, kolondaki yatak yüksekliğinin artmasıyla metal uzaklaştırma kapasitesinde de artış olmuştur. Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonunun her ikisinde de kolon yüksekliğinin artmasıyla atılım zamanı da artmıştır. Her iki metal iyonunda, EBCT değeri kolonun yüksekliğinin artmasıyla birlikte artmış; kolon yüksekliği 10 cm, 20 cm ve 30 cm olduğunda EBCT değeri sırasıyla 1.57, 3.14 ve 4.71 dakika olarak hesaplanmıştır.

Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının gideriminde; her iki metal iyonunda da akış hızı arttığında yatakta kalış zamanının azaldığı görülmüştür. Bu nedenle, atılım zamanının ve yatak kapasitesinin artan akış hızıyla azaldığı görülmüştür. Akış hızı azaldıkça, EBCT artmış ve 5 ml/dak akış hızında 9.42 dakika iken 10 ml/dak akış debisinde 4.71 dakikaya düştüğü görülmüştür.

Gül yağı fabrikası atığı ile Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının gideriminde, adsorbentin partikül boyutu azaldıkça atılıma ulaşmak için gerekli olan yatak hacmi sayısı artmaktadır. Aynı zamanda küçük partikül boyutlarında daha yüksek yatak kapasitesi elde edilmiştir. ≤ 0.15 mm partikül boyutunda gül yağı fabrikası atığı ile 100 mg/L Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyon çalışmasında yatağın tükenmesi 331 BV'de gerçekleşirken, 0.5-1 mm partikül boyutunda 203.8 BV'de gerçekleşmiştir. Benzer şekilde Ni^{2+} iyonları için de yatak hacminin partikül boyutunun artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. ≤ 0.15 mm partikül boyutunda yatak 293 BV'de tükenirken, 0.5-1 mm partikül boyutunda 165.6 BV'de tükenmiştir.

Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonunun gideriminde, her iki metal iyonunda da besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. Besleme çözeltisi konsantrasyonu arttıkça, kullanılan yatak hacmi sayısı azaldığı, adsorbentin kullanım hızının arttığı gözlenmiştir. 50 mg/L Cu^{2+} 142.06 mg/g yatak kapasitesi ile giderilirken, 150 mg/L Cu^{2+} içeren çözelti 195.36 mg/g yatak kapasitesi ile, 50 mg/L Ni^{2+} 78 mg/g yatak kapasitesi ile 150 mg/L Ni^{2+} iyonu içeren çözelti 99.3 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmiştir.

Lifli atık çay ile Cu^{2+} gideriminde, en yüksek giderim $\text{pH}=4.5$ 'te gerçekleşmiştir. pH değeri azaldıkça BV değerinin azaldığı ve adsorbentin kullanım hızının arttığı görülmüştür. Ni^{2+} gideriminde en yüksek yatak kapasitesi $\text{pH}=5.0$ 'de elde edilmiştir. Lifli atık çay ile Ni^{2+} gideriminde, pH değeri arttıkça atılım için gerekli yatak hacmi sayısının arttığı ve adsorbentin kullanım hızının azaldığı görülmüştür. Adsorbent yatağı Cu^{2+} iyonlarının varlığında $\text{pH}=2$ 'de 76.4 BV'de, $\text{pH}=4.5$ 'te 140 BV'de; Ni^{2+} iyonlarının varlığında ise $\text{pH}=2$ 'de 63.7 BV'de, $\text{pH}=4$ 'te 102 BV'de tükenmiştir.

Lifli atık çay ile Cu^{2+} gideriminde, kolon yüksekliği arttıkça Cu^{2+} iyonunun gideriminde yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. Lifli atık çay ile Ni^{2+} iyonunun gideriminde 15 cm yatak yüksekliğinde 100 mg/L Ni^{2+} iyonu 87.7 mg/g yatak kapasitesi ile giderilmiştir. EBCT değerleri; Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının gideriminde kolon yüksekliğinin 5 cm'den 15 cm'e artmasıyla 1.57 dakikadan 4.71 dakikaya yükselmiştir.

Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde, her iki metal iyonu için de akış hızı ne kadar yüksekse atılım zamanına o kadar erken ulaşılmış ve akış hızının artmasıyla EBCT değerinin azaldığı görülmüştür. 5 ml/dk akış hızında Cu^{2+} 'nın adsorpsiyonunda dengeye 1200 dakikada ulaşılmış, Ni^{2+} iyonları için bu değer 900 dakika olarak gerçekleşmiştir.

Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde, her iki metal iyonunda da adsorbentin partikül boyutu küçüldükçe, kolondan atılım zamanı ve yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. Adsorbentin partikül boyutunun artmasıyla BV değerlerinin azaldığı görülmüştür. Cu^{2+} iyonları için ≤ 0.15 mm partikül boyutunda yatak 1500 dakikada doyumluğa ulaşırken bu sürenin 0.25-0.5 mm partikül boyutunda 960 dakikaya düştüğü gözlenmiştir. Ni^{2+} iyonları için ≤ 0.15 mm partikül boyutunda yatak 1320 dakikada, 0.25-0.5 mm partikül boyutunda 840 dakikada doyumluğa ulaşmıştır.

Gül yağı fabrikası atığı ve lifli atık çay ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminden elde edilen deneysel verilere, maksimum sorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için Adams-Bohart modeli uygulanmıştır. Gül yağı fabrikası atığı ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde; optimum çalışma şartlarında modelin deneysel

verilere uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır. Gül yağı fabrikası atığı ile yapılan adsorpsiyon denemelerinden elde edilen deneysel verilere Adams-Bohart modeli uygulandığında regresyon katsayısının yüksek olduğu görülmüştür. Lifli atık çay ile Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda gideriminde deneysel ve modelden hesaplanan atılım eğrilerinin birbirine uyum sağladığı görülmüştür.

Gül yağı fabrikası atığı ile yapılan Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminden elde edilen deneysel verilere Yoon Nelson modelinin uygulanması sonucu hesaplanan C_t/C_0 değerleri deneysel C_t/C_0 değerleriyle karşılaştırıldığında uyumun yüksek olduğu ve regresyon katsayılarının çok yüksek olduğu görülmüştür. Standart sapmanın da çoğu durumda 1'in çok altında olduğu görülmüştür. Deneysel ve modelden tahmin edilen %50 atılım için gerekli zamanlar birbirine yakın gerçekleşmiştir. Lifli atık çay ile yapılan denemelerde Yoon-Nelson modelinin her iki metal iyonun gideriminden elde edilen verilere de uyduğu, deneysel ve modelden tahmin edilen %50 atılım zamanlarının birbirlerine yakın gerçekleştiği ve regresyon katsayılarının çok yüksek standart sapmanın ise çok düşük olduğu görülmüştür. Sadece düşük partikül boyutlarında ve düşük akış hızlarında çıkış konsantrasyonunun sıfır veya sıfıra yakın olması nedeniyle standart sapmanın yüksek olduğu görülmüştür.

Gül yağı fabrikası atığı, lifli atık çay ve serpantinli killi kum yapılan deneylerde lifli yapıdaki atık çayın yatak kapasitesinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Serpantinli killi kum ile yapılan kesikli çalışmalarda yatak kapasitesinin gül yağı fabrikası atığı ve lifli atık çaya göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Serpantinli killi kumun yıkama esnasında küçük partiküllerinin yıkama suyu ile birlikte ayrılmasının bu mineral malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olduğu düşünülmüştür. Gül yağı fabrikası atığı ve lifli atık çay, Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını yüksek yatak kapasitesi ile gidermiş ve diğer ağır metal iyonlarını da yüksek oranda giderebileceği düşünülmüştür.

Fabrika atıklarının adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması ile hem fabrika atıkları değerlendirilerek alıcı ortamda kirlilik unsuru olmaları engellenecek hem de bu atıkların çevre mühendisliğinde yaygın olarak

kullanılan pahalı bir adsorbent olan aktif karbona alternatif adsorbent olarak kullanılması mümkün olacaktır.

Sonuç olarak bu çalışma bir atık ile başka bir atığı giderme prensibine dayandığı için çevreye dost arıtma teknolojilerine örnek teşkil edeceği düşüncesini taşımaktayız.

KAYNAKLAR

- Ajmal, M., Khan, A.H., Ahmad, S. and Ahmad A., 1998. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes, *Water Research*, 32(10), 3085-3091.
- Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R., 1997, Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff, *J. Chem.Tech. Biotechnol.*, 69,27-34.
- Aksu, Z., Gönen F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, 39, 599-613.
- Aksu Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Anirudhan, T.S. and Radhakrishnan, P.G., 2008. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 702–709.
- Atkins P.W., 1998. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Sixth Edition, 849.
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M. and Portier R.J., 2003. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons, *Bioresource Technology*, 89, 115-119.
- Baral, S.S., Das, N., Ramulu, T.S., Sahoo, S.K., Das, S.N. and Chaudhury, G. R., 2009. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1427–1435.
- Basha, S. and Murthy, Z.V.P., 2007, Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*, *Process Biochemistry* 42, 1521–1529.
- Bayat B., 2002. Combined removal of zinc(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by adsorption onto high-calcium Turkish fly ash, *Water, Air, and Soil Pollution* 136, 69-92.
- Bayramoğlu, G. and Arıca M.Y., 2009. Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 100, 186–193.
- Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,(Doktora Tezi).
- Bohart, G. and Adams E.N., 1920. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 523–544.
- Borba, C.E. Guirardello, R. Silva, E.A. Veit, M.T. and Tavares C.R.G., 2006. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves, *Biochemical Engineering Journal*, 30, 184–191.
- Chen, J.P. and Wang X., 2000. Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed bed columns, *Separation and Purification Technology*, 19,157-167.
- Chen, X.C., Wang, Y.P., Lin, Q., Shi, J.Y., Wu, W.X. and Chen Y.X., 2005. Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1, *Colloids Surf. B:Biointerfaces*, 46, 101–107.

- Chen, H. and Wang A., 2009. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgite composite, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 223–231.
- Chiron, N., Guilet, R. and Deydier E., 2003. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models, *Water Research*, 37, 3079–3086.
- Chu, K. H. and Hashim, M. A., 2007. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 928–932.
- Darnall, D.W., Grene B., Hosea M., Mc Pherson R.A., Henzl M. and Alexander M.D., 1986. Recovery of heavy metals by immobilized algae. *Industrial Division of the Royal Society of Chemistry Annual Chemical Congress* (Ed. R. Thomson), p. 1-24.
- Das, A., Bhowal, A. and Datta S., 2008. Continuous Biosorption in Rotating Packed-Bed Contactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 4230–4235.
- Dastgheib, S.A. and Rockstraw, D.A., 2002. A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells, *Carbon*, 40, 1843–1851.
- Demirbaş, Ö., Alkan, M. and Doğan, M., 2002. The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material, *Adsorption*, 8, 341–349.
- Demirbas, E. Dizge, N., Sulak, M.T. and Kobya M., 2009. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 148, 480–487.
- Dizge, N., Demirbas, E. and Kobya M., 2009. Removal of thiocyanate from aqueous solutions by ion exchange, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1367–1376.
- Doana, H.D. Lohia, A., Dang, V.B.H. and Dang-Vuc T., 2008. Removal of Zn⁺² and Ni⁺² by adsorption in a fixed bed of wheat straw, process safety and environment protection, 8 6, 259–267.
- Doğan, M., Abak, H. and Alkan M., 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 172–181.
- Dökmeci, İ., 1999. Toksikoloji. Nobel Tıp Kitabevleri, (3. baskı), s 339, 346, 488–501.
- Dönmez, G. and Aksu Z., 2002. Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, *Process Biochemistry*, 38, 751–762.
- Duffus, J.H., 2002. Heavy metals—A meaningless term? (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp. 793–807.
- Dündar, M., Nuhoglu, Ç. and Nuhoglu Y., 2008. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 86–95.
- Ekmeçyapar, F., Aslan, A., Bayhan, Y.K. and Cakici A., 2006. Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis* hoffm., *Journal of Hazardous Materials*, B137, 293–298.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C. and Veglio F., 2001. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*, 60, 129–141.
- Feng, N., Guo, X. and Liang S., 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1286–1292.

- Fourest, E., Canal, C. and Roux J.C., 1994. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation, *Fems Microbiol. Rev.*, 14, 325–332.
- Gabaldón, C., Izquierdo, M., Martín, M. and Marzal, P., 2008. Fixed-Bed Removal of Free and Complexed Ni from Synthetic and Industrial Aqueous Solutions, *Separation Science and Technology*, 43, 1157–1173.
- Genç-Fuhrman, H., Wu, P., Zhou, Y. and Ledin, A., 2008. Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent, *Desalination* 226, 357–370.
- Gérente, C., du Mesnil, P.C., Andrés, Y., Thibault, J.F. and P Le Cloirec, P., 2000. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides Sorption mechanism approach, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 135–144.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. and Garg V.K., 2005. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 211–220.
- Guo, X., Shuzhen Zhang, S. and Shan X.Q., 2008. Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134–142.
- Gülensoy H., 1984. Kompleksometrenin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 76-77.
- Hamdaoui O., 2009. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 737–746.
- Han, R., Lu, Z., Zou, W., Daotong, W., Shi, J. and JiuJun Y., 2006. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand II. Equilibrium study and competitive adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 480–488.
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J. and Liu H., 2007. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 713–718.
- Hasar H., 2003. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, *Journal of Hazardous Materials* B97,49-57.
- Hawari, A.H. and Mulligan, C.N., 2006. Heavy metals uptake mechanisms in a fixed-bed column by calcium-treated anaerobic biomass, *Process Biochemistry* 41, 187–198.
- Ijagbemi, C.O., Mi-Hwa Baek, M.H. and Kim, D.S., 2009. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Article in pres.
- Jiang, Y., Pang, H. and Liao, B., 2009. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1–9.
- Kaçar B., 1987. Çayın Biyokimyası ve İşlenme Teknolojisi. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Yayını No: 6, 329 s., DSI Matbaası, Ankara.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. and Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-I, *Metalurji Dergisi*, Sayı 136, s. 47-53.
- Kalmykova, Y., Strömvall, A.M. and Steenari B.M., 2008. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on *Sphagnum* peat from solutions with low metal concentrations *Journal of Hazardous Materials*, 152,885–891.

- Karpuzcu, M. 2006, Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, Kubbealtı Neşriyatı, İstanbul, Sayfa 35-329.
- Kiran, B. and Kaushik A., 2008. Cyanobacterial biosorption of Cr(VI): Application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies, Chemical Engineering Journal, 144, 391–399.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F. and McKay G., 2000. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char, Chemical Engineering Science, 55, 5819-5829.
- Ko, D.C.K., Lee, V. K.C., Porter, J.F. and McKay G., 2002. Improved design and optimization models for the fixed bed adsorption of acid dye and zinc ions from effluents, J. Chem. Technol. Biotechnol., 77, 1289-1295.
- Ko, D.C.K., Porter, J.F. and McKay G., 2003. Fixed bed studies for the sorption of metal ions onto peat, Trans IChemE,81,Part B, 73-86.
- Koivula, M.P., Kujala, K., Rönkkömäki, H. and Mäkelä, M., 2009. Sorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers Journal of Hazardous Materials, 164, 345–352.
- Kürkçüoğlu M., 1988. Türk Gül Yağının Üretimi ve Özelliklerinin Tespiti. Y. Lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fak., Eskişehir.
- Li, Q., Su, H., Li, J. and Tan T., 2007. Application of surface molecular imprinting adsorbent in expanded bed for the adsorption of Ni²⁺ and adsorption model Journal of Environmental Management, 85, 900–907.
- Lin, L.C., Li, J.K. and Juang R.S., 2008. Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes, De salination, 225, 249–259.
- Liu, Y., Cao, Q., Luo, F. and Chen, J., 2009. Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae, Journal of Hazardous Materials, 163, 931–938.
- Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R. and Sastre de vince M.E., 2006. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, Environ. Pollut., 142, 264–273.
- Lodeiro, P., Herrero, R. Sastre de Vicente M.E., 2006. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column, Journal of Hazardous Materials, B137,244–253.
- Maji, S.K., Pal, A., Pal, T. and Adak A., 2007. Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil, Separation and Purification Technology, 56, 284–290.
- Maiti, A., DasGupta, S., Basu, J. K. and De S., 2008. Batch and Column Study: Adsorption of Arsenate Using Untreated Laterite as Adsorbent, Ind. Eng. Chem. Res., 47 (5), 1620-1629.
- Malkoç, E. and Nuhoglu Y., 2003. The removal of chromium(VI) from synthetic wastewater by *Ulothrix zonata*. Fresenius environmental Bulletin, 12(4), 376-381.
- Malkoç E., 2005. Farklı Adsorbent Türleri İle Atıksulardan Metal Katyonlarının Giderimi Ve Modellenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora tezi), Erzurum.
- Malkoç, E. and Nuhoglu Y., 2005. Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, Journal of Hazardous Materials, B127, 120–128.

- Malkoç, E., Nuhoglu, Y. and Dündar M., 2006. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 142–151.
- Malkoç, E. and Nuhoglu Y., 2007. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 1020–1029.
- Malkoç, E. and Nuhoglu Y., 2007. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies, *Separation and Purification Technology*, 54, 291–298.
- Matheickal, J.T. and Yu Q.M., 1996. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia radiata*, *Water Sci. Technol.*, 34, 1–7.
- McKay, G. and Bino M.J., 1990. Simplified optimization procedure for fixed bed adsorption systems. *Water, Air, Soil Pollution*, 51, 33–41.
- McKay, G., Porter, J.F. and Prasad G.R., 1999. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials., *Water, Air, and Soil Pollution*, 114, 423–438.
- Meena, A. K., Kadirvelu, K., Mishra, G.K., Rajagopal, C. Nagar P.N., 2008. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), *Journal of Hazardous Materials*, 150, 604–611.
- Mohan, D. and Chander S., 2001. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 183–196.
- Mukhopadhyay, M., Noronha, S.B. and Suraiashkumar G.K., 2008. Copper biosorption in a column of pretreated *Aspergillus niger* biomass, *Chemical Engineering Journal*, 144, 386–390.
- Muraleedharan, T.R. and Venkobachar C., 1990. Mechanism of biosorption of copper(II) by *Gonedarma lucidum*. *Biotech. and Bioeng.*, 35, 320–325.
- Niu, C., Wu, W., Wang, Z., Li, S. and Wang J., 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by crosslinked carboxymethyl konjac glucomannan, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 209–214.
- Nuhoglu, Y., Malkoç, E., Gürses, A. and Canpolat N., 2002. The removal of Cu(II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*. *Bioresource Technology*, 85, 331–333.
- Nuhoglu, Y. and Malkoç E., 2009. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory, *Bioresource Technology*, 100, 2375–2380.
- Onyango, M.S., Leswif, T.Y., Ochieng, A., Kuchar, D., Otieno, F.O. and Matsuda H., 2009. Breakthrough Analysis for Water Defluoridation Using Surface-Tailored Zeolite in a Fixed Bed Column, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 931–937.
- Özcan Ö., 1998. Isparta İli ve Çevresinde Gül Tarımı ve Türkiye Ekonomisine Katkısı, Y. Lisans tezi, Marmara Ün., Sosya Bil. Ens., İstanbul.
- Özdemir, Ö. ve Turan, M., 2007. Sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde tekstil atıksuyundan renk giderimi ve zeolit yatağın rejenerasyonu, *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü Cilt:17, Sayı:3*, 35–44.
- Özer, A., Özer, D. and Özer A., 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, *Process Biochem.*, 39, (12), 2183–2191.

- Özsoy, H.D. and Kumbur H., 2006. Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 911–916.
- Pagnanelli, F., Trifoni, M., Beolchini, F., Esposito, A., Toro, L. and Veglio F., 2001. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems, *Process Biochemistry*, 37, 115-124.
- Perrich J.R., 1981. *Activated Carbon for Wastewater Treatment*, Boca Raton: CRC Pres.
- Picardo, M.C., Ferreira, A.C.M. and da Costa, A.C.A., 2009. Continuous thorium biosorption–Dynamic study for critical bed depth determination in a fixed-bed reactor *Bioresource Technology* 100, 208–210.
- Qaiser, S., Saleemi, A.R. and Umar M., 2009. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves:Batch and column study *Journal of Hazardous Materials*, 166, 998–1005.
- Quintelas, C., Fernandes, B., Castro, J., Figueiredo, H. and Tavares T., 2008. Biosorption of Cr(VI) by a *Bacillus coagulans* biofilm supported on granular activated carbon (GAC) *Chemical Engineering Journal*, 136, 195–203.
- Rahman, M.S. and Islam M.R., 2009. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust, *Chemical Engineering Journal*, 149, 273–280.
- Rajamohan, N. and Sivaprakash B., 2008. Biosorption of heavy metal using brown seaweed in a regenerable continuous column, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 3, 572–578.
- Ren, Y., Wei, X. and Zhang M., 2008. Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 14–22.
- Rether, A., 2002. *Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen*, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi.
- Ross, S. and Olivier J.P., 1964. *On Physical Adsorption*: John Wiley and Sons, USA, p 9-11, 17-18.
- Sağ Y., 1993. *Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 28.
- Salamatina, B., Kamaruddin, A.H. and Abdullah A.Z., 2008. Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column *Chemical Engineering Journal*, 145, 259–266.
- Sarı, A., Tuzen, M., Cıtak, D. and Soylak M., 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, *Journal of Hazardous materials*, 148, 387–394.
- Saygideger, S., Osman Gulnaz, O., Istifli, E.S. and Yucel N., 2005. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment, *Journal of Hazardous Materials*, B126, 96–104.

- Selvaraj, K., Chandramohan, V. and Pattabhi S., 1997. Removal of Cr⁶⁺ from solution and chromium plating industry wastewater using photofilm waste sludge. *Ind. J. Chem. Technol.* 18, 641–646.
- Sen Gupta, B., Curran, M., Hasan, S. and Ghosh, T.K., 2009. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss, *Journal of Environmental Management*, 90, 954–960.
- Sharma, D.C. and Forster C.F., 1993. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Wat. Res.* 27, 1201–1208.
- Shukla, S. R. Pai R.S., 2005. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres, *Bioresource Technology*, 96, 1430–1438.
- Shukla, S. R., Gaikar, V. G., Pai, R.S. and Suryavanshi, U.S., 2009. Batch and column adsorption of Cu(II) on unmodified and oxidized coir, *Separation Science and Technology*, 44, 40–62.
- Simeonova, A., Godjevargova, T. and Ivanova D., 2008. Biosorption of Heavy Metals by Dead *Streptomyces fradiae*, *Environmental Engineering Science*, 25, 627–633.
- Singh, S., Srivastava, V. C. and Mall I.D., 2009. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 332, 50–56.
- Smith, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, Mc-Graw-Hill International Book London.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P. and Namiński, J., 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21–28.
- Şengil, İ.A. and Özacar M., 2008. Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 277–285.
- Şengil, İ.A., Özacar M. and Türkmenler H., 2009. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1046–1052.
- Şengül, F. ve Küçükgül Y.E., 1998. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, *Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, İzmir*, 162-165.
- Taner, F., Karaaslan S., Ünyayar A., Öztürk F.F., Mazmancı M.A., Nalçacı O.B. ve Urgan M., 1995. Özmaya fabrikası atıksularının anaerobik arıtımının araştırılması. *Çevre Sempozyumu, Erzurum*, s 103-110.
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. and Ho Y.S., 2005. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, B123, 135–144.
- Tosun, İ., Gönüllü, M.T. Arslankaya E., 2002. Gül yağı sanayi proses atıkları özelliklerinin belirlenmesi. 1. Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu, Atatürk Üniv., Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü, 1, 864-873, Erzurum.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Ho, C.Y. and Chen L.Y., 1999. Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, B69,53-66.
- Ünlü, M. and Ersoz M., 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 272–280.

- Velea, I., Voicu, A. and Lazar, I., 1995. Biosorption of some metallic ions from industrial effluents using fungal strains and bacterial exopolysaccharides. In: C.A. Jerez, T. Vargas, H. Toledo and J.V. Wiertz, Editors, *Biohydrometallurgical Processing*, University of Chile.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. and Velan, M., 2004. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column *Journal of Hazardous Materials*, B113, 223–230.
- Vijayaraghavan, K., Jagan, J., Palanivelu, K. and Velan M., 2005. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chem. Eng. J.*, 106, 177–184.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. and Velan M., 2005. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies, *Separation and Purification Technology*, 44, 53–59.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. and Velan M., 2005. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column, *Chemosphere*, 60, 419–426.
- Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Loureiro, J.M. and Boaventura R.A.R., 2008. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column, *Bioresource Technology*, 99, 5830–5838.
- Yan, G., Viraraghavan, T., 2001, Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. Rouxii* biomass, *Bioresource Technology*, 78, 243–249.
- Yin, C.Y., Aroua, M.K. and Daud., W.M.A.W., 2009, Fixed-bed adsorption of metal ions from aqueous solution on polyethyleneimine-impregnated palm shell activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 148, 8–14.
- Walker, G.M. and Weatherley L.R., 1997. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Wat.Res.*, 31 (8), 2093–2101.
- Weng, C.H., Tsai, C.Z., Chua, S.H. and Sharma Y.C., 2007. Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay, *Separation and Purification Technology*, 54, 187–197.
- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S. and Haron, M.J., 2003. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk *Process Biochemistry*, 39, 437–445.
- Wu, C., Maurer, C., Wang, Y., Xue, S. and Davis, D.L., 1999. Water Pollution and Human Health in China, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 107, No. 4, pp. 251–256.
- Yahaya, Y. A., Don, M.M. and Bhatia S., 2009. Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 189–195.
- Yu, Q. and Kaewsarn P., 2000. Adsorption of Ni^{2+} from Aqueous Solutions by Pretreated Biomass of Marine Macroalga *Durvillaea potatorum*, *Separation Science and Technology*, 35(5), pp. 689–701.
- Zheng, W., Li, X.M., Yang, Q., Zeng, G.M., Shen, X.X., Zhang, Y. and Liu J.J., 2007. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 534–539.

- Zhi-rong, L., Li-min, Z., Peng, W., Kai, Z., Chuan-xi, W. and Hui-hua, L., 2008. Competitive adsorption of heavy metal ions on peat, *J China Univ Mining & Technol.*, 18, 0255–0260.
- Zhoua, L., Wang, Y., Liu, Z. and Huang Q., 2009. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 995–1002.
- Zou, W., Han, R., Chena, Z., Jinghua, Z. and Shi J., 2006. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 279, 238–246.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Bölüm 1. olarak 2001 yılında mezun oldu. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı. Yüksek lisansı 2004 yılında tamamlayarak Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı.

Halen Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Doktora öğrenimini sürdürmektedir.