

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞIR METAL VE RENK İÇEREN ATIKSULARIN
GİDERİMİNİN ADSORPSİYON/BİYOSORPSİYON
YÖNTEMLERİYLE ARAŞTIRILMASI

CANER DENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. MELTEM SARIOĞLU CEBECİ

SİVAS
2010

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından evre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Yrd.Doç.Dr. nsal AÇIKEL

ye Yrd.Doç.Dr. Eyüp ATMACA

ye (Danışman) Doç.Dr. Meltem SARIOğLU CEBECİ

ONAY

Bu tez çalışması, 20/07/2010 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 7 sayılı toplantısında kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

AĞIR METAL VE RENK İÇEREN ATIKSULARIN GİDERİMİNİN ADSORPSİYON/BİYOSORPSİYON YÖNTEMLERİYLE ARAŞTIRILMASI

Caner DENİZ

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2010, 131 sayfa

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden ağır metal (Cu^{+2} , Zn^{+2}) ve boyar maddelerin (azo reaktif boyları: Everzol Yellow [EYRS] ve Everzol Black [EBB] ve katyonik bazik boya: Methylene Blue(MB)) giderimi zeolit adsorbent ve anaerobik çamur biyosorbent olarak kullanılarak araştırılmıştır. Zeolit (Sivas, Yıldızeli bölgesinden) ve anaerobik çamur (Kayseri Atıksu Arıtma Tesisi) adsorbent/biyosorbent olarak sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübatörde 250 ml kapasiteli erlenmayerlerin 100 ml’lik çalışma hacminde ağır metaller ve boyları gidermek için kullanılmıştır. Başlangıç pH, başlangıç kirlilik konsantrasyonu zeolit/anaerobik çamur miktarı, temas süresi, sıcaklık değişik kimyasallarla ön arıtım(aktivasyon) (NaOH, CaCl_2 , NaCl deterjan) gibi çeşitli parametrelerin etkisi adsorpsiyon/biyosorpsiyon verimi üzerine araştırılmıştır.

Deneyisel denge değerleri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modellerine uymuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) denge deneylerinden önce ve sonra zeolit ve anaerobik çamurun yüzeyindeki morfolojiyi belirlemek için kullanılmıştır.

Doğal anaerobik çamurun EBB için biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından dolayı HTAB yüzey aktif maddesi ile anaerobik çamurun modifiye edilmesiyle yüksek biyosorpsiyon kapasitesi bulunmuştur.

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon mekanizmalarını incelemek için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliği test edilmiştir. Çalışmalarda boyar maddelerin ve ağır metallerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden model ile açıklandığı görülmüştür. Bu modellerin kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Sıcaklığın etkisine dayanarak çalışmada kullanılan ağır metal ve boyaların zeolit/anaerobik çamura adsorpsiyon ve biyosorpsiyonun termodinamik parametreler hesaplanarak (ΔH , ΔG ve ΔS) ekzotermik veya endotermik olarak belirlenmiştir.

Doğal zeolit tarafından adsorplanan Cu(II), Zn(II) ve MB'nin desorpsiyonu için 0.1M HCl, 0.1 M NaOH ve 0.1 M CaCl₂ kullanılmıştır ve HCl'nin ağır metaller için en iyi desorbent olduğu belirlenmiştir.

Zeolit ve anaerobik çamur gibi düşük fiyatlı adsorbent/biyosorbent atıksulardan ağır metal ve renk giderimi için kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon/biyosorpsiyon, zeolit, anaerobik çamur (biosolid), ağır metal (Cu(II), Zn(II)), boya (reaktif boyalar ve bazik katyonik boya), modifiye zeolit, ön işlem, desorpsiyon, tek ve ikili karışımlar, kinetik, termodinamik

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REMOVAL OF BEARING OF HEAVY METAL AND COLOR WASTEWATERS USING ADSORPTION/BIOSORPTION METHODS

Caner DENİZ

Master of Science Thesis, Department of Environmental Engineering

Supervisor Asist. Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

2010, 131 pages

In this study, adsorption/ biosorption method was selected for treatment of heavy metals (Cu^{+2} , Zn^{+2}) and dyes (azo reactive dyes: Everzol Yellow [ERY] and Everzol Black [ERB] and cationic basic dye: Methylene blue [MB]) from aqueous solution using zeolite as adsorbent and anaerobic sludge as biosorbent. Zeolite (Sivas, Yıldızeli region) and anaerobic sludge (Kayseri, wastewater treatment plant) were used as adsorbent/biosorbent (working volume of 100 ml) in 250 ml capacity of erlenmayer by using temperature controlled shaker to remove heavy metals(Cu, Zn) and dyes (MB,ERY,ERB).The effects of various parameters such as pH, initial concentration of pollutants, amount of zeolite/anaerobic sludge, contact time, temperature, pretreatment method (NaOH, CaCl_2 , ticari deterjan) onto adsorption/biosorption were investigated.

The experimental equilibrium data fitted to Freundlich and Langmuir adsorption isotherm models for single and binary pollutants. Scanner electron microscopy (SEM) analysis were used in order to find morfology of zeolite/anaerobic sludge before and after the equilibrium batch studies.

While no significant biosorption capacity was obtainedfor natural anaerobic sludge, high biosorption capacity was found when using anaerobic sludge with HTAB (hegzadesil trimetil amonyum bromür).

Kinetic models were used in order to explain adsorption/biosorption mechanism.

Pseudo-second order kinetic model was suitable for adsorption/biosorption kinetics. Kinetic parametres was calculated.

According to calculated thermodynamic parameters (ΔH , ΔG and ΔS), adsorption/biosorption of heavy metals and dyes on to zeolite/anaerobic sludge was exothermic or endothermic.

Desorbents (0,1 M HCl; 0,1 M NaOH; were used in order to geri kazanım Cu (II), Zn (II) and MB from adsorbed zeolite. HCl as desorbent was more effective than others for Cu, Zn heavy metals .

Low-cost adsorbents/biosorbents such as zeolite and anaerobic sludge can be used to remove heavy metals and dye from wastewaters.

Keywords: Adsorption/biosorption, zeolite, anaerobic sludge (biosolid), heavy metal (Cu(II), Zn(II)), dye (reactive dyes and basic cationic dye), modifiye zeolit, pretreatment, desorption, single and binary mixtures, kinetics, thermodynamic

TEŞEKKÜR

İdealimin gerçekleşmesine katkıda bulunan ve tez konumun seçimi, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasına kadar geçen süre içerisinde her zaman yakın ilgi ve desteğini veren, anlayış ve sabırla, değerli öneri ve eleştirileriyle beni yönlendiren, manevi katkılarını ve hoşgörüsünü esirgemeyen, Danışman Hocam Sayın Doç.Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Yüksek Lisans çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren ve yardımını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Ülker Aslı GÜLER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
ABSTRACT.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VIII
İÇİNDEKİLER	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIV
SİMGELER DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Atıksular.....	3
2.1.1. Atıksular ve Atıksuların Genel Özellikleri	3
2.1.2. Su Kalite Kriterleri ile Atıksu Standartları	4
2.2. Ağır Metaller.....	7
2.2.1. Ağır Metaller ve Çevresel Önemi	7
2.2.2. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	9
2.2.3. Bakır (II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri.....	11
2.2.4. Çinko (II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtma Yöntemleri	12
2.2.4.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	12
2.2.4.2. Kullanım Alanları	13
2.3. Boyar Maddeler	14
2.3.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	14
2.3.2. Atıksulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri	18
2.3.3. Metilen Blue (MB) Boyar Maddesini İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	21
2.3.4. Everzol Yellow 3RS H/C (EYRS).....	21
2.3.5. Everzol Black B (EBB).....	21
2.3.6. Yüzey Aktif Madde (Anaerobik Çamur Modifikasyonu).....	21
2.4. Adsorpsiyon	22
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	23
2.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	23
2.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	24
2.4.1.3. İyonik Adsorpsiyon.....	24
2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	24
2.4.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı	25
2.4.2.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü.....	25
2.4.2.3. Adsorbatın Çözünürlüğü.....	25
2.4.2.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü	25
2.4.2.5. Adsorbatın İyon Yükü	25
2.4.2.6. Çözeltilinin pH Değeri	26
2.4.2.7. Sıcaklık	26
2.4.2.8. Yüzey Gerilimi	26
2.4.2.9. Basınç.....	26
2.4.2.10. Adsorbatın Diğer Özellikleri	26

2.5. Biyosorpsiyon	27
2.5.1. Organik Kirleticilerin Gideriminde Biyosorpsiyon Uygulamaları	28
2.5.2. Boyaların Biyosorpsiyonu	31
2.5.3. Boyaların Biyosorpsiyonuna Etki Eden Faktörler	31
2.6. Çalışmada Kullanılan Biyosorbentler	32
2.6.1. Zeolit	32
2.6.1.1. Zeolitlerin Özellikleri ve Mineralojisi	34
2.6.1.2. Zeolitlerin Kristal Kimyası	35
2.6.1.3. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri	36
2.6.1.4. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri	37
2.6.1.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları	38
2.6.1.6. Tekstil Atıksularından Doğal Zeolit Kullanılarak Renk Giderimi	38
2.6.1.7. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal İyonlarının Giderimi	40
2.6.2. Anaerobik Çamur ve Biosorbent Olarak Kullanımı:	43
3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	45
3.1. Kesikli Sistemlerde Biyosorpsiyon Deneyleri	45
3.1.1. Biyosorpsiyon Verimi	45
3.1.2. Toplam Biyosorpsiyon Verimi	45
3.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	45
3.1.3.1. Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi	46
3.1.3.2. İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi	49
3.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği	50
3.1.4.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli (Boundary Layer Diffusion, Dış Kütle Aktarımı)	51
3.1.4.2. Parçacık İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion) (Weber-Morris) Modeli	52
3.1.4.3. Kinetik Modeller	53
3.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	54
3.1.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı	55
4. MATERYAL ve METOD	56
4.1. Çözeltilerin Hazırlanması	56
4.2. Kesikli ve Sürekli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar	59
4.3. Adsorbent/Biyosorbent Seçimi	59
4.4. Zeolit/Anaerobik Çamurun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon İçin Hazırlanması ..	60
4.5. Adsorbentin/Biyosorbentin Ön İşlemden Geçirilmesi	61
4.6. Kesikli Sistemlerde Yürütülen Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Çalışmaları	61
4.6.1. pH'ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	62
4.6.2. Başlangıç Kirleticili Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyona Etkisi	62
4.6.3. Adsorbent/Biyosorbent Miktarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	63
4.6.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	63
4.6.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	63
4.7. Desorpsiyon Çalışmaları	63
4.8. İki Bileşenli Giderim Çalışmaları	63

5. BULGULAR.....	64
5.1. Zeolit ve Anaerobik Çamurun Yapısal Olarak İncelenmesi:.....	67
5.2. pH'ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	67
5.3. Başlangıç Kirleticisi Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	72
5.4. Adsorbent/Biyosorbent Derişiminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi	76
5.5. Temas Süresinin Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi	81
5.6. Sıcaklığın Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi	85
5.7. İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi.....	90
5.8. Kinetik Sabitlerin İncelenmesi.....	95
5.9. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi.....	101
5.10. Desorpsiyon Çalışmaları.....	105
5.11. Doğal Halde Bulunan Zeolit Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları	106
5.11.1. Sabit Bakır (II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi	106
5.12. Ön İşlemden Geçirilmiş Zeolit Adsorbenti ve Anaerobik Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları	108
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	111
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü	15
Şekil 2.2 Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü	15
Şekil 2.3 Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	22
Şekil 2.4 Metal iyonları biyosorpsiyonu mekanizması.....	27
Şekil 3.1 Langmuir İzotermi	47
Şekil 3.2 Ferundlich İzotermi	49
Şekil 3.3 Adsorpsiyon Mekanizması	50
Şekil 4.1 Metilen blue boyasının kimyasal yapısı	56
Şekil 4.2 EBB boyasının kimyasal yapısı.....	57
Şekil 4.3 Modifiye anaerobik çamurun hazırlanma akım şeması	58
Şekil 4.4 X-ray diffraction (XRD) analizinin sonuçları	60
Şekil 4.5 Kesikli sistem deney düzeneği	62
Şekil 5.1 Zeolit adsorpsiyondan önceki SEM görüntüsü.....	64
Şekil 5.2 Zeolit ile MB'nun adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü	64
Şekil 5.3 Zeolit ile Zn(II)'nin adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü	65
Şekil 5.4 Anaerobik çamurun biyosorpsiyondan önceki SEM görüntüsü	65
Şekil 5.5 EYRS ile anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü	65
Şekil 5.6 Cu(II) ile anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü	66
Şekil 5.7 HTAB ile şartlandırılmış anaerobik çamurun SEM görüntüsü	66
Şekil 5.8 EBB ile şartlandırılmış anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki görünümü	66
Şekil: 5.9 pH'ın etkisi; Cu(II), Zn(II) ve MB'nin adsorpsiyon (zeolit) Kapasitesi	68
Şekil 5.10 pH'ın etkisi; Cu(II), Zn(II) ve MB'nin % Giderim Verimi	69
Şekil 5.11 pH'ın etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi	69
Şekil 5.12 pH'ın etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % Giderim Verimi	70
Şekil 5.13 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi	74
Şekil 5.14 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi	74
Şekil 5.15 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi	75
Şekil 5.16 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi	75
Şekil 5.17 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi	78
Şekil 5.18 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi	78
Şekil 5.19 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi	79
Şekil 5.20 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi	80
Şekil 5.21 Temas süresinin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi	82
Şekil 5.22 Temas süresinin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi	83
Şekil 5.23 Temas süresinin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi	83

Şekil 5.24 Temas süresinin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi	84
Şekil 5.25 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi.....	86
Şekil 5.26 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi	87
Şekil 5.27 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi.....	88
Şekil 5.28 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi	88
Şekil 5.29 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi	91
Şekil 5.30 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi	91
Şekil 5.31 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi	92
Şekil 5.32 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi	92
Şekil 5.33 MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi	93
Şekil 5.34 EYRS iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi	93
Şekil 5.35 EYRS iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi	94
Şekil 5.36 EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi	94
Şekil 5.37 EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi	95
Şekil 5.38 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği	96
Şekil 5.39 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği	96
Şekil 5.40 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği	98
Şekil 5.41 Zn (II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği	98
Şekil 5.42 EYRS iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği	100
Şekil 5.43 EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği	100
Şekil 5.44 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda 20 °C-50 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği	102
Şekil 5.45 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda 20 °C-50 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği	102
Şekil 5.46 MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği	103
Şekil 5.47 Farklı desorbentlere Cu(II), Zn(II) ve MB kazanımı	105
Şekil 5.48 pH 5.0'de Cu(II)-MB ikili karışımlarının zeolite adsorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözültiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (T=20°C, X ₀ =20 g/L).....	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri	6
Çizelge 2.2 Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar	7
Çizelge 2.3 Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği bakır(II) derişimleri	11
Çizelge 2.4 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon türleri.....	23
Çizelge 2.5 Bazı zeolitlerin kristal yapıları ve kimyasal özellikleri	36
Çizelge 3.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	48
Çizelge 4.1 Metilen mavi boyasının fiziksel özellikleri	56
Çizelge 4.2 Biyosorbentlerin ön işlem süreçleri.....	61
Çizelge 5.1 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum pH' lar.....	67
Çizelge 5.2 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum pH' lar.....	68
Çizelge 5.3 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından mdifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum pH	71
Çizelge 5.4 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum konsantrasyonlar.....	73
Çizelge 5.5 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum konsantrasyonlar.....	73
Çizelge 5.6 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum konsantrasyon.....	76
Çizelge 5.7 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum dozajlar	77
Çizelge 5.8 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum dozajlar	77
Çizelge 5.9 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum dozaj	80
Çizelge 5.10 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum temas süreleri.....	81
Çizelge 5.11 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum temas süreleri.....	82
Çizelge 5.12 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından mdifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum temas süresi.....	85
Çizelge 5.13 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum sıcaklıklar	86
Çizelge 5.14 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum sıcaklıklar	86
Çizelge 5.15 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından mdifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum sıcaklık.....	89
Çizelge5.16 Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci derece kinetik model adsorpsiyon sabitleri.....	97
Çizelge 5.17 Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Yalancı İkinci (Pseudo) Derece Kinetik Model Adsopsiyon Sabitleri ...	99
Çizelge 5.18 EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Yalancı İkinci (Pseudo) Derece Kinetik Model Biyosorpsiyon Sabitleri.....	101
Çizelge 5.19 Cu(II), Zn(II) Ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralıkları için Termodinamik Parametreler.....	104
Çizelge 5.20 Sabit Cu(II) iyon derişimlerinin başlangıç MB iyon derişimine etkisi sonucu elde edilen giderim verimleri.....	107
Çizelge 5.21 Ön işlemden geçirilen Cu(II), Zn(II) ve MB'nin adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri	109
Çizelge 5.22 Ön işlemden geçirilen Cu(II), EYRS ve EBB' nin biyosorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri	110

Çizelge 6.1	Ağır metaller (Cu(II) ve Zn(II)) ve boyar maddeler (MB, EYRS ve EBB) için belirlenen optimum koşullar	111
Çizelge 6.2	Değişik kimyasallarla MB' nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 75 mg/L, pH: 5.0, Xo: 2 g, 2 sa. temas süresi, 20 °C)	112
Çizelge 6.3	Değişik kimyasallarla Cu(II)'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 75 mg/L, pH: 5.0, Xo: 2 g, 2 sa. temas süresi, 20 °C)	113
Çizelge 6.4	Değişik kimyasallarla Zn(II)' nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 25 mg/L, pH: 7.0, Xo: 2 g, 4 sa. temas süresi, 20 °C)	113
Çizelge 6.5	Değişik kimyasallarla Cu(II)'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 25 mg/L, pH: 4.0, Xo: 0.1 g, 2 sa. temas süresi, 20°C)	113
Çizelge 6.6	Değişik kimyasallarla EYRS'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 100 mg/L, pH: 4.0, Xo: 0.1 g, 0.5 sa. temas süresi, 20 °C)	114
Çizelge 6.7	Değişik kimyasallarla EBB'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 100 mg/L, pH: 4.0, Xo: 0.1 g, 4 sa. temas süresi, 20°C)	114
Çizelge 6.8	Ağır metaller (Cu(II) ve Zn(II)) ve boyar maddeler (MB, EYRS ve EBB) için belirlenen Freundlich Sabitleri	115
Çizelge 6.9	Ağır metaller (Cu(II) ve Zn(II)) ve boyar maddeler (MB, EYRS ve EBB) için belirlenen Langmuir Sabitleri	115
Çizelge 6.10	Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Adsorpsiyon Sabitleri	116
Çizelge 6.11	Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Yalancı İkinci (Pseudo) Derece Kinetik Model Adsorpsiyon Sabitleri..	116
Çizelge 6.12	EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Yalancı İkinci (Pseudo) Derece Kinetik Model Biyosorpsiyon Sabitleri.....	117
Çizelge 6.13	Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralıkları için termodinamik parametreler.....	117
Çizelge 6.14	Cu(II), EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralıkları için termodinamik parametreler.....	118

SİMGELER DİZİNİ

b	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbatın adsorbente ilgili ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit, Langmuir sabiti (L/mg)
b_1	Birinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti
b_{11}	İkinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti
C_b	Kırılma noktası konsantrasyonu (mg/L)
Cad,den	Dengede, biyosorplanan kirletici madde derişimi (mg/L)
Cad,den_1	Dengede, birinci kirletici maddenin biyosorplanan derişimi (mg/L)
Cad,den_{11}	Dengede, ikinci kirletici maddenin biyosorplanan derişimi (mg/L)
$Cden$	Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L)
$Cden_1$	Birinci bileşenin, dengede adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg birinci bileşen/L çözelti)
$Cden_{11}$	İkinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan derişimi (mg ikinci bileşen/L çözelti)
Ce	Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_a	Adsorbent tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
Co	Kirletici maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
Co_1	Birinci kirletici maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
Co_{11}	İkinci kirletici maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
C_1	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat (g/L)
D	Yatak Derinliği (cm)
E	Sorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
K_F	Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)
K	Tanecik içi difüzyon modeli hız sabitidir (mg/g.dak ^{0.5})
k	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
$k_{1,ad}$	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
$k_{2,ad}$	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
Kc	Denge sabiti
m	Adsorban miktarı (g)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)
$qden$	Dengede, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)
$qden_1$	Birinci bileşenin, dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan miktarı (mg adsorplanan birinci bileşen/g adsorbent)
qe	Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)
q_{cq}	Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
qk	Kolondaki boyarmadde veya metal iyonu biyobirikim kapasitesi mg kirletici/gk.mo)
q_t	t anında biyosorplanan metal iyonumiktarı (mg/g)
Q^0	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)
Q_0	Adsorpsiyon gram adsorbent üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı ($Q_0=0$)(g/g)
Q_1	Adsorpsiyon sonrası adsorbent üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (qc)(g/g)

1. GİRİŞ

Son yıllarda nüfus artışına paralel olarak endüstriyel faaliyetlerin artması sonucu su, hava ve toprak kirlenmesi insan yaşamını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır. Avrupa ve Asya ülkelerinde görüldüğü gibi ülkemizde de hızlı sanayileşme ve nüfus artışının sonucu olarak su, hava ve toprak kirliliği bir problem olarak sık sık gündeme gelmeye başlamıştır. Bu problemler için acilen çözümler üretmek ve zararları en aza indirmek için önlemler almak gerekmektedir.

Genellikle endüstriyel atıklardan çevreye sızan ağır metaller ve endüstrinin niteliğine göre oluşan atık sularındaki renk parametresi çok önemli kirlilik unsurlarıdır. Doğal ve yapay yollarla ortama katılan ağır metaller kolayca birikip çevrede çok kompleks yapılar oluşturmaları nedeniyle tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Benzer şekilde boyarmaddeler gerek estetik açıdan, gerekse de toksisite açısından önemli kirleticilerdendir. Özellikle tekstil endüstrisi atıksuları her iki kirleticili bileşen açısından alıcı ortamda tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, endüstriyel atıksulardan ağırmetal ve renk parametrelerinin giderilmesi önem kazanmıştır. Bu kapsamda günümüzde fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma prosesleri kullanılmaktadır. Renk giderimi için; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, sorpsiyon ve iyon değiştirme, elektroliz, ileri oksidasyon prosesleri, bakteriyel parçalanma, aerobik ve anaerobik prosesler tercih edilmektedir. Ancak fiziksel ve kimyasal tekniklerin maliyeti yüksek olduğundan ve oluşan çamur problemlere yol açacağından biyolojik sistemler daha uygun kullanılmaktadır. Benzer şekilde boyarmaddelerin birkısmı gibi ağırmetaller biyolojik olarak bozunamadıklarından, kimyasal çöktürme, koagülasyon/flokülasyon, flotasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, membran filtrasyonu gibi fizikokimyasal proseslerden bazılarıdır. Kullanılan bu metotların çoğunda çok fazla kimyasal kullanılması, yani maliyetin yüksek olması alternatif ucuz proseslerin kullanılması yönünde çalışmalara yönelilmiştir. Adsorpsiyon/biyosorpsiyon prosesleri; atık materyallerin ve doğal malzemelerin düşük fiyatlı adsorbent/biyosorbent olarak kullanılması ile ticari aktif karbona alternatif olarak düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında adsorbent olarak Türkiye’de oldukça fazla bulunan zeolit minerali ve biyosorbent olarak farklı mikroorganizma gruplarını bünyesinde tutan, gözenekli bir yapıya sahip olan atıksu arıtma tesislerinden kolaylıkla temin edilen

anaerobik çamur(biosolid); ağırmetal ve boyar maddelerin sulu çözeltilerin gideriminde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, grafik ve çizelgeler halinde sunulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Atıksular

2.1.1. Atıksular ve Atıksuların Genel Özellikleri

Atıksu; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988). Atıksuların, su kirliliğindeki en doğal tanımı ise, su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklindedir.

Atıksuların özellikleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere başlıca üç kısımda incelenmektedir (Aksu, 1998; Atımtay ve Yetiş, 1992; Weber, 1972; Metcalf ve Eddy, 1991; Sağ, 1993; Açık, 1996).

1) Fiziksel Özellikler

Atıksuyun fiziksel özellikleri; suyun sıcaklığı, pH'ı suyun kokusu ve tadı, renk ve bulanıklığı, suda bulunan toplam katı madde derişimidir. Sıcaklık ve pH, nehirlerdeki ve göllerdeki biyolojik aktiviteyi etkileyen önemli parametrelerdendir. Sıcaklık, gazların sudaki çözünürlüğünü değiştirir. Ayrıca suyun yoğunluğu, vizkozitesi, yüzey gerilimi de sıcaklıkla değişim göstermektedir. Koku ve tad, suyun estetik değerini etkilemektedir. Diğer kirlitici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden biridir. Renk ve bulanıklık, suyun ışık geçirgenliğini ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler. Suyun estetik özelliklerini değiştirir. Toplam katılar ise, suda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş katıların göstergesidir.

2) Kimyasal Özellikler

Atıksuyun kimyasal özelliklerini, azotlu ve fosforlu maddeler, ağır metaller, radyoaktif maddeler, yağ ve gres, deterjanlar ve pestisitler belirlemektedir. Bunlar, suyun yoğunluğunu, tadım, osmotik basıncını, iletkenliğini, tuzluluğunu ve suda yaşayan canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Kimyasal kirliticiler üç gruba toplanabilirler.

a) Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Yerleşim alanlarından gelen atıksularda bulunan organik maddeler çoğunlukla biyolojik bozunmaya uğrayan maddeler olup, proteinler (yüksek molekül ağırlıklı polimerler), karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz) ve lipidler (sıvı ve katı yağlar) olmak üzere üç grupta toplanırlar. Atıksularda bulunan organik maddeler, BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) ve KOI (kimyasal oksijen ihtiyacı) cinsinden ifade edilmektedirler.

b) Bozulmadan Kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derşimleri alıcı ortamda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

c) Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, bakır, nikel, kadmiyum, krom, kurşun gibi ağır metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve yan uzun ömürlü radyoaktif maddelerdir.

3) Biyolojik Özellikler

Atıksuyun biyolojik özelliklerini ise, patojenik bakteri ve virüsler ile atıksuda ve atıksu artımında etken halde bulunan halleri ve protozoalar gibi diğer mikroorganizmalar belirlemektedir.

2.1.2. Su Kalite Kriterleri ile Atıksu Standartları

Su kirliliğini önlemek için yapılacak girişimlerde ilk yapılması gereken kirlilik standartlarının belirlenmesidir. Standart belirlemedeki amaç; su ortamlarında çeşitli kirleticilerin konsantrasyonları için üst limitlerin saptanmasıdır. Su kirliliği kontrolünün etkin bir biçimde yürütülebilmesi için özellikle tüm suların kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması ve bu sınırlandırmaya uygun düşecek şekilde kirlilik sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu sınırlar; kriterler, amaçlar ve standartlar çerçevesinde belirlenmektedir. Kriterler, herhangi bir amaç için kullanılacak olan suyun o amaca uygun olup olmadığını, o suda bulunabilecek kirletici unsurların insan ve canlı yaşamı üzerindeki etkilerini, hangi konsantrasyonlarda ve hangi koşullar altında ne tür zararların meydana gelebileceğini belirleyen bilgilerdir. Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri, suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Standartlar ise, kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak suyun özelliklerinin detaylı tanımıdır (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

Çevre kanununun Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği, 1988 yılında yayımlanarak yürürlüğe girmiş ve su kirliliği kontrolünü, su kaynaklarının ve su kalite kontrolüne yönelik yasal ve teknik esasları kapsayan bir bütün olarak ele almıştır. Bu yönetmelikten yararlanarak, başlıca dört ana su sınıfının kullanım ve kalite kriterleri belirlenerek Çizelge 2.1’de sunulmuştur (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

Yönetmelik, ayrıca kanalizasyona boşaltım koşullarını da esasa bağlamıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar ise Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988)

Su kalite parametreleri		Su kalite sınıfları*			
A) Fiziksel ve inorganik kimyasal parametreler		I	II	III	IV
1.	Sıcaklık (°C)	25	25	30	>30
2.	Ph	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3.	Çözünmüş oksijen (mgO ₂ /l) ^a	8	6	3	<3
4.	Oksijen doygunluğu	90	70	40	<40
5.	Klorür iyonu (mg Cl/l)	25	200	400 ^b	>400
6.	Sülfat iyonu (mgSO ₄ /l)	200	200	400	>400
7.	Amonyum azotu (mg NH ₄ -N/l)	0.2 ^c	1c	2 ^c	>2
8.	Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/l)	0.002	0.01	0.05	>0.05
9.	Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/l)	5	10	20	>20
10.	Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/l)	0.02	0.16	0.65	>0.65
11.	Toplam çözünmüş madde (mg/l)	500	1500	5000	>5000
12.	Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	>300
13.	Sodyum (mg Na ⁺ /l)	125	125	250	>250
B) Organik parametreler					
1.	KOI (mg/l)	25	50	70	>70
2.	BOI (mg/l)	4	8	20	>20
3.	Organik karbon (mg/l)	5	8	12	>12
4.	Toplam Kjeldahl-azotu (mg/l)	0.5	1.5	5	>5
5.	Emülsifiye yağ ve gres (mg/l)	0.02	0.3	0.5	>0.5
6.	Metilen mavisi aktif maddeleri (MBAS) (mg/l)	0.05	0.2	1	>1.5
7.	Fenolik maddeler (uçucu) (mg/l)	0.002	0.01	0.1	>0.1
8.	Mineral yağlar ve türevleri (mg/l)	0.02	0.1	0.5	>0.5
9.	Toplam pestisid (mg/l)	0.001	0.01	0.1	>0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri					
1.	Civa (µg Hg/l)	0.1	0.5	2	>2
2.	Kadmiyum (µg Cd/l)	3	5	10	>10
3.	Kurşun (µg Pb/l)	10	20	50	>50
4.	Arsenik (µg As/l)	20	50	100	>100
5.	Bakır (µg Cu/l)	20	50	200	>200
6.	Krom (toplam) (µg Cr/l)	20	50	200	>200
7.	Krom (µg Cr ⁶⁺ /l)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	>50
8.	Kobalt (µg Co/l)	10	20	200	>200
9.	Nikel (µg Ni/l)	20	50	200	>200
10.	Çinko (µg Zn/l)	200	500	2000	>2000
11.	Siyanür (µg S ⁻ /l)	10	50	100	>100
12.	Florür (µg F/l)	1000	1500	2000	>2000
13.	Serbest klor (µg Cl ₂ /l)	10	10	50	>50
14.	Sülfür (µg S ⁻ /l)	2	2	10	>10
15.	Demir (µg Fe/l)	300	1000	5000	>5000
16.	Mangan (µg Mn/l)	100	500	3000	>3000
17.	Bor (µg B/l)	1000 ^c	1000c	1000c	>1000
18.	Selenyum (µg Se/l)	10	10	20	>20
19.	Baryum (µg Ba/l)	1000	2000	2000	>2000
20.	Alüminyum (mg Al/l)	0.3	0.3	1	>1
21.	Radyoaktivite (pCi/l)				
	alfa-aktivitesi	1	10	10	>10
	beta-aktivitesi	10	100	100	>100
D) Bakteriyolojik parametreler					
1.	Fekal koliform (EMS/100 ml)	10	200	2000	>2000
2.	Toplam koliform (EMS/100 ml)	100	20000	100000	>10000

(*A sınıfı: İçme ve kullanma suyu; B sınıfı: Yüzme, batıkçılık ve rekreasyon suları; C sınıfı: Endüstri, tarım ve batıkçılıkta kullanılan sular; D sınıfı: Soğutma suyu)

Çizelge 2.2 Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar
(Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988)

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
PH	6. 5-10.0	6.0-10.0
Askıda kail madde (mg/l)	500	350
Yağ ve gres (mg/l)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/l)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOl) (mg/l)		
	4000	600
SO ₄ ⁻ (Sülfat) (mg/l)	1000	1000
Toplam Sülfür (S) (mg/l)	2	2
Fenol (mg/l)	20	10
Serbest klor (mg/l)	5	5
Toplam azot (N) (mg/l)	-(a)	40
Toplum fosfor (P) (mg/l)	-(a)	10
Arsenik (As) (mg/l)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN ⁻) (mg/l)		
	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/l)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/l)	0.2	2
Toplam krom (Cr) (mg/l)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/l)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/l)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/l)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/l)	10	10
Toplam kakyış (Sn) (mg/l)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/l)	5	5
Cl ⁻ (Klorür) (mg/l)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına	

2.2. Ağır Metaller

2.2.1. Ağır Metaller ve Çevresel Önemi

Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOI değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendine temizlenme ve arıtmada etken mikroorganizmaları dahi öldürebilen özellikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe sebep olan kurşun, krom, civa, kadmiyum, bakır, demir, nikel, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirlüten en önemli kaynak haline gelmiştir (Al-Asheh vd., 2003; D.S.İ, 1980).

Doğal ve yapay yollardan ağır metallerin sulardaki birikimi başlıca çevresel sorunların arasına girmiştir. Ancak doğal ortamlarda bu maddelerin, genellikle eser

miktarlarda bulunmaları, dolayısıyla ölçümlerinde görülen hata payının yanı sıra eser miktardaki bu kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerdeki dolanım yolunun da ayrıntılı olarak bilinmemesi nedeniyle, bu metallerin doğadaki dolanım hızları güçlükle saplanabilmektedir (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

Ağır metaller genelde protein molekülleri ile kuvvetli bağlar oluşturma eğilimindedirler ve birçok durumda enzim-metal kompleksini oluşturmaktadırlar. Bununla birlikte, ağır metallerin civa, kurşun vb. gibi olanları organizma için gerekli olan eser elementlerle rekabet içinde olup bu eser elementlerin yerini almakta, eser elementlerin de bakır, çinko gibi bazılarının yüksek konsantrasyonları belirli proteinlerin işlevlerini durdurmakta ya da bozabilmektedir. Örneğin; civa ve kurşun sinir sistemindeki belirli enzimler ile kuvvetli olarak birleşmekte ve sinir sisteminde bozukluklar oluşturmaktadır. Ayrıca civa, özel bir protein ile birleşerek DNA'nın fonksiyonlarını işlemez hale getirmektedir (Bayhan, 1996).

İnorganik maddeler, vücutla karaciğer ve böbrekte birikme eğilimi göstermektedirler. Baryum, sulara 1 mg/L sınırını aşarsa canlılarda böbrek ve dolaşım bozukluklarına sebep olmaktadır. Bakırın düşük miktarları sağlığa zararlı değildir. Ancak içme suyunda istenmeyen tat oluşturur. Aşırı bakır birikimi ise karaciğerde tahribata sebep olmaktadır. Krom kalıcı birikim yapan kirleticilerdendir. Balık ve sulardaki canlılar için çok düşük derişimlerde bile zehir etkisi göstermektedir. İnsan vücudunda ise akciğerlerde birikerek kansere sebep olmaktadır. Kurşun; hava, su, toprak yolu ile solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemi etkiler, böbrek ve beyin bozukluklarına sebep olur. Nikel ve kobaltın ise kansere sebep olabileceği düşünülmektedir (Şengül vd., 2001; Aksu vd., 1994).

Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynakları başlıca üç grupta toplanmaktadır (Aksu, 1998; D.S.İ. 1980; Mctcalf ve Eddy, 1991).

Maden Endüstrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenaj suları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içermektedir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, nikel, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında

oldukça fazla su kullanılmakta ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içermektedir.

Metal Endüstrisi

Başta demir-elik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal işleme gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve bu endüstrilerin atıksuları da bu metal iyonlarını içermektedir.

Sanayi Tesisleri

Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliğı ve zehirliliğı içeren atıksulardır. Otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrilerinin atıksuları bu gruba girmektedir.

2.2.2. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağılı olmakla birlikte, içmekle kimyasal olarak metal iyonunun çökelebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Çöktürmede, başlıca indirgeme-çökeltme, yükseltgeme-çökeltme ve nötralizasyon-çökeltme yöntemleri kullanılmaktadır. Ağır metal kirliliğı içeren atıksuların arıtımında kullanılan diğeri yöntemler arasında ise iyon değıştirme, adsorpsiyon ve elektrokoagölasyon sayılabilmektedir (Gurnham, 1965; Atımtay ve Yetiş, 1992).

a) İndirgeme-ökeltme Yöntemi

Bu yöntemle yüksek değıerlikli metal, çökelebilen bir bileşiği şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılmaktadır.

b) Yükseltgeme-ökeltme Yöntemi

Bu yöntemle indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır: Bu

basamaklar havalandırma, sedimentasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra bir filtre ile yükseltgenmiş metal sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından bu prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılmaktadır.

c) Nötralizasyon-Çökeltme Yöntemi

Bakır, çinko, nikel, demir, krom gibi ağır metal içeren atıksularda ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak ortam nötralize edilir. Metaller, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır.

d) İyon Değişirme Yöntemi

İyon değişirme yöntemi metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerle fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla en çok iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır.

e) Adsorpsiyon

Atıksudaki ağır metal iyonları, seçici olarak bir katı adsorbent yüzeyindeki aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunarak atıksudan ayrılırlar. Aktif karbon içerdiği büyük yüzey alanı ve poroz yapısından dolayı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılan bir adsorbenttir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı, son yıllarda araştırmacılar, araştırmalarını daha ucuz ve etken adsorbentlerin araştırılması üzerine yoğunlaştırmışlardır. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmaların adsorbent olarak kullanılması (biyosorpsiyon) son yılların en çok araştırılan konularından birisidir.

Ayrıca uçucu kül, çeşitli silikatlar, zeolit, bentonit, anaerobik çamur, atık aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar (odun talaşı, pirinç kabuğu, pancar küspesi, vb.) da ağır metal kirliliğinin gideriminde araştırılan adsorbentlerdendir (Calace vd., 2003; Ho, 2004).

f) Elektrokoagülasyon

Atıksularda, koagüle edilen partiküller atıksu içerisinde bulunan mikro koloidal parlıkülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, ağır metal, KOI, TOC ve AKM'nin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır (Can, 2002).

2.2.3. Bakır (II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Maden, metal kaplama, elektro kaplama, metal işleme, boya ve petrokimya endüstrilerinin atıksularında istenmeyen derişimlerde bakır(II) kirliliğine rastlanmaktadır (Drzymala vd, 2003). Atıksularda bakır; bakır(I), bakır(II), bakır(III) (çok düşük derişimlerde), $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ veya organik kompleksleri şeklinde bulunabilmektedir. Bakır düşük pH aralığında (pH 2.0-4.5) bakır(II) olarak bulunurken, daha yüksek pH'larda (pH 8.0-11.0) CuCO_3 şeklindedir. Bakırın atıksudan arıtımı; indirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanına ve elektroliz gibi yöntemlerle sağlanır. Çizelge 2.3'de ise bazı endüstri atıksularında yer alan bakır(II) derişimleri görülmektedir (Gurnham, 1965; Diamadopoulas vd., 1972; Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978; Aksu, 1998; Gönenç, 1991; Kim vd., 2003).

Çizelge 2.3 Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği bakır(II) derişimleri (Alp, 2007)

Proses	Bakır(II)
Kaplama banyoları	20-120
Bakır kaplanın banyo suları	183
Otomobil ısıtına sistemleri	24-33
Altın cevheri ekstraksiyonu	20
Asidik maden drenajı	51.6-128
Boya ve mürekkep formülasyonu	0-100
Porselen kaplama	0-12
Bakır kaynak tel kaplama banyosu	3640

2.2.4. Çinko (II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtma Yöntemleri

2.2.4.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko, alüminyum ve bakırdan sonra günümüzde tüketimi en fazla olan metaldir. Mavimsi beyaz renkli parlak bir metaldir. Kuru havada kararlı olmasına rağmen nemli havada bazik karbonatla beyaz kaplanır. H_2SO_4 veya HCl ile yavaş reaksiyon verir. Okside edici belirteçler ya da Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} gibi metal iyonları prosesi çok hızlandırır. Amonyak ve asetik asit ile yavaş reaksiyon verir. Alkali hidroksitlerde çinko teşkil ederek çözünür. Çinkonun kükürtle olan reaksiyonu çok şiddetlidir, çinko ve kükürt toz halinde ise reaksiyon patlamayla oluşur.

Atom Numarası: 30

Atom Ağırlığı: 65,38

Elektron Dağılımı: $[Ar]3d^{10}4s^2$

Yoğunluğu (g/cm^3): 7,14

Erime Noktası ($^{\circ}C$): 419,5

Kaynama Noktası ($^{\circ}C$): 908

Değerliği: +2

Kristal Yapısı: Hekzagonal

Tabii izotopları: 64(%48,89), 166(%27,81), 68(%18,57), 67(%4,11), 70(%0,62)

Suni Radyoaktif izotopları: 8 suni izotopu ve 2 izomeri vardır.

Standart elektrot potansiyeli ($E^{\circ}_{(aq)}Zn/Zn^{2+}$): 0,763 V

Çinko tabiatta çok az dağılmış olarak bulunur ve volkanik kayaların hemen hepsinde daima az miktarlarda çinkoya rastlanır. Yer kabuğunda ağırlıkça % 0,02 oranında bulunur. Başlıca çinko minerali, çok defa, çinko blendi denilen Sfalerit (ZnS)'dir. İdeal olarak % 67,90 çinko içerir. Sülfürün hekzagonal şekli olan Vurtsit çok daha az bulunur. Çinko, sülfürlerin yükseltgenmesinden teşekkül etmiş minerallerde de bulunur. Bu mineraller; Zinkit (ZnO), Goslarit ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), Smitsonit ya da Kalamın ($ZnCO_3$), Hemimorfit [$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$], Villemmit (Zn_2SiO_4), Franklinit [$(Zn,Mn)O \cdot Fe_2O_3$] ve Hidrozinkit [$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$] 'dir.

2.2.4.2. Kullanım Alanları

Korozyon önleme, demir levha kaplama, bronz, pirinç, Alman gümüşü gibi alaşımlarda malzeme olarak, diğer metalleri korozyondan korumak için koruyucu kaplama olarak, elektrik aparatlarında özellikle kuru pillerde, ev aletlerinde, dökümde, yazıcı boyalarında, yapı malzemelerinde, demiryolu vagon hatlarında, otomobil ekipmanlarında kullanılır. Ayrıca organik kimyada indirgeyici belirteç olarak, siyanür prosesinde altının ekstrakte edilmesinde, bronzun deoksidasyonunda, sabunlardan yağların saflaştırılmasında, kemik zambın ağartmada, sodyum hidrosülfür üretiminde ve demir tayininde indirgeyici madde olarak kullanılmaktadır. Çinko oksit, çinko peroksit ve çinko permanganatın lokal uygulamaya elverişli solüsyon ve pomatların tedavide cilt antiseptiği ve fungusid olarak yararlanılır.

Canlılar için gerekli iz elementler arasında çinko da bulunur. İnsan vücudu 2 g kadar çinko içerir. Yetişkin bir insan günde 8–20 mg çinko almalıdır. Çinko elementi 100 enzimin bileşiminde bulunur. Özellikle karbonik anhidraz enziminin temel bileşeni olarak alyuvarlarda bulunur. Çinko eksiliğinde durumunda enzim aktivasyonu yavaşlaşmaktadır. Bitki, gelişimi için de çinkoya ihtiyaç vardır, 400 mg/kg derişiminde zehirleyici etkisi vardır. Çinko bileşikleri ile ağız yolundan zehirlenmelere sık rastlanılmaz. Daha çok endüstride çinko oksit buharlarının solunmasıyla, başlangıçta öksürük, ateş, bulantı ve yorgunluk hissi oluşur. Sonrasında aşırı terleme meydana gelir. Ateş yükselme reaksiyonu, solunan çinko partiküllerinin, kan proteinleri ile yer değiştirilmesinden ileri gelmektedir. Ayrıca çinko sülfat toz ve buharlarıyla da akut zehirlenmelere rastlanılır. Çocuklarda ve bazen yetişkinlerde sindirim ve solunum yolu iltihapları, ateş, nefes darlığı, nefes yollarının daralması, zatürre ve solunum yetmezliği gibi belirtilere neden olabilirler. Adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, ülser ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir. Çinkonun deniz ürünlerini yemekten kaynaklanan herhangi bir insan hastalığına katkısı yoktur. Tedavisinde bulgulara dayalı olarak hidroelektrolitik denge sağlanır. İritasyona karşı kortikosteroidler verilebilir. Ağır vakalarda kan değişimi ya da diyalize başvurulabilir. Çinko akut zehirlenmelerinde B-6 vitamini ve nikotonik asitle tedavisi yapılması önerilmektedir.

Çinko'nun atıksudan arıtımı; adsorpsiyon, indirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme ve elektroliz gibi yöntemlerle sağlanır.

2.3. Boyar Maddeler

2.3.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Boyar maddeler; bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan ve birlikte işlem gördükleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir (Akın, 2006). Boyar madde molekülleri, kromojen gruplarını içerirler. Kromojen gruplar ise kromfor adı verilen grupları içeren aromatik yapılardır. Kromofor renk veren anlamına gelmektedir (Balcı, 2007).

Boyar maddeler; tekstil, deri, kâğıt, kozmetik, ilaç ve gıda gibi endüstrilerde oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Son yıllarda doğal boyar maddelere oranla sentetik boyar maddeler daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Bunun nedeni de, kullanımının kolay, ucuz ve doğal boyar maddelerle karşılaştırıldığında renklerinin dayanıklı ve çeşitli olmasıdır.

Boyar maddeler içerdikleri sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı biyolojik parçalanmaya dayanıklıdırlar ve uzun yıllar bozunmadan kalabilirler. Bazı azo boyalar anaerobik parçalanmaya uğramasına rağmen parçalanma sırasında aromatik aminler oluştuğundan dolayı çevre üzerinde oldukça olumsuz etkiler oluşturabilmektedirler (Banat vd. 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001; Brown ve Devitoli, 1993; Aksu, 2005).

Ayrıca boyalı atıksular; asit veya bazları, tuzları, sürfaktanları, çözünmüş ve askıda katı maddeleri ve boya prosesinden ya da diğer atıksu kaynaklarından gelen ağır metaller gibi diğer toksik bileşenleri de içerebilirler (Mishra ve Tripathy, 1993; Banat vd., 1996; Fu ve Viraraghavan, 2001; Robinson vd., 2001; Aksu, 2005).

Doğal bir su ortamına karışmaları halinde ise kimyasal yapılarından dolayı ışığın suya girişini engelledikleri için ortamdaki canlı hayatını olumsuz etkileyerek ekolojik dengenin bozulmasına neden olurlar (McKay, 1979). Boyar madde içeren atık suların doğrudan olarak alıcı ortama verilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik ve kanserojenik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etkisi ile birlikte çok düşük konsantrasyonları dahi estetik problemlere yol açar (Kapdan ve Kargı, 1998). Şekil 2.1 ve 2.2’de alıcı ortamlarda boyar madde görünümüne örnek verilmiştir.



Şekil 2.1 Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü (<http://pubs.usgs.gov>)



Şekil 2.2 Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü (<http://marrine.rutgers.edu>)

Boyar maddeler; genel olarak çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler göz önüne alınarak sınıflandırılmaktadırlar (Akın, 2006; Kurbanuva vd., 1998). Genel olarak boyar maddeler uygulama alanlarına göre üç grupta incelenmektedir (Misimi ve Tripalhy, 1993):

- 1) Katyonik boyar maddeler: Bazik boyar maddeler
- 2) Anyonik boyar maddeler: Direkt, asil ve reaktif boyar maddeler
- 3) İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers boyar maddeler

1) Katyonik Boyar Maddeler (Bazik Boyar Maddeler)

Bazik boyar maddeler, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomlarını içerirler. Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Yapılarından dolayı proton alan olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Genellikle modifiye poliakrilik benzeri sentetik kumaşları kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Bu boyalar renk sınıflaması içerisinde listelenen tüm boyaların %5'ini oluşturmaktadır. Bazik boyaların renkleri oldukça yoğundur ve çok düşük konsantrasyonlarda bile gözle görülebilirler Ancak yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür. (Seventekin, 1988; Aksu, 2005; Mishra ve Tripathy, 1993).

2) Anyonik Boyar Maddeler

a) Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler anyonik boyar maddeler olup çözücü grup olarak $-\text{SO}_3\text{Na}$ grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıklarına sahiptirler (Erkurt, 2006).

b) Asidik Boyar Maddeler

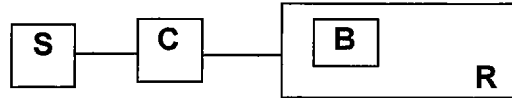
Asidik boyar maddeler genellikle yün, ipek, poliamid, kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Moleküllerinde bir veya birden fazla $-\text{SO}_3\text{H}$ sülfonik asit grubu veya COOH karboksilik asit grubu bulunmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

c) Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler diğer bütün boyar maddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona girebilen ve liflere gerçek kovalent bağlarla bağlanabilen ve yüksek ölçüde suda çözünebilen anyonik boyar maddelerdir (Mavruz, 2004). Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Molekül ağırlıkları genellikle 69-221 g/mol civarındadır. Küçük partikül özelliği elyafa hızlı bir şekilde nüfuz etmesini sağlar. Basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösterir. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar.

Reaktif boyalar, öncelikle selüloz esaslı lifler (pamuk, viskon, keten vb.) için geliştirilmiştir. Boyarmadde grubu olarak azo grubu içeren reaktif boyarmaddeler aşındırma baskılarda uygundur.

Reaktif boyarmaddeler Türkiye’de en fazla tüketilen boyarmaddelerdir. Pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşların %80’i reaktif boyarmaddelerle reklendirilmektedir. Bir reaktif boyarmadde molekülü aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Burada,

S: Suda çözünebilen grup (Sülfonik asit grupları)’u,

C: Moleküle renk veren grup (Sarı, turuncu ve kırmızı boyar maddeler monoazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert boyarmaddeler disazo yapısında, parlak ve açık mavi renkler ise antrakinin ve ftalosiyenin türevleri)’u,

B: Köprü bağları (Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan –NH-, –CO-, –SO2- gibi grupları)’nı ve

R: Reaktif grup (Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan grup’u göstermektedir.

Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddeler, vinilsülfon, diklorotriazin, difloroprimidin veya dikloroprimidin reaktif grubu içeren reaktif boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerle 50-60°C gibi düşük sıcaklıklarda boyama işlemi gerçekleştirilebilir. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddeler ise monoklorotriazin ve trikloroprimidin gibi reaktif gruplar içeren reaktif boyarmaddelerdir. Bu tip boyarmaddelerle yüksek sıcaklıklarda (80-85°C) boyama işlemi gerçekleştirilir. Yüksek reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddelerle, düşük reaktifliğe sahip boyarmaddelere oranla daha hızlı boyama sağlanır ve aynı zamanda kimyasal madde ve enerji tüketimi daha azdır. Düşük reaktifliğe sahip reaktif boyarmaddelerle boyama işleminde ise hidroliz tehlikesinin daha az olması nedeniyle boyarmadde kaybı daha azdır.

3) İyonik Olmayan Boyar Maddeler (Dispers Boyar Maddeler)

Bu tür boyar maddelerin %60'ı azo ve %25'i antrokinon bileşikleridir. Sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılmaktadır (Akın, 2006).

2.3.2. Atıksulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Boyar madde içeren atıksulardan renk giderimi için kullanılan genel bir yöntem yoktur. Atıksuyun çeşidine göre kullanılacak yöntem de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak sıralanabilir.

1) Biyolojik Yöntemler

a) Aerobik Arıtma

Boyar madde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan klasik aktif çamur sistemlerinde birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidirler. Bu nedenle, atık suda çözünmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememektedir. Ancak bakteri üzerine boyar maddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Fakat bu durum fiziksel bir durumdur. Azo boyar maddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde üretilmelerindendir. Böylece boyar maddenin ürün üzerindeki kalıcılığı artmış olmaktadır.(Willmott vd., 1998).

b) Anaerobik Arıtım

Boyar maddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanırlar ve azo bağının indirgenmesini sağlarlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik prosesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır. (Robinson vd., 2001).

2) Kimyasal Yöntemler

a) Oksidasyon

Kolay uygulanabilirliği açısından kimyasal yöntemler arasında en çok kullanılan yöntemdir. Klor, klordioksit, ozon ve hidrojen peroksit gibi farklı oksidantlar kullanılabilir (Akın, 2006). Hidrojen peroksit, sahip olduğu stabil saf yapısından dolayı kullanılmadan önce aktifleştirilmesi gerekmektedir (Slokar ve Marechal, 1998). Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Hidroksil radikalleri organik maddeyi okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin oluşumunu sağlamaktadır (Zepp, 1992).

Ozonla oksidasyon, atıksulardan renk gideriminde uygun bir yöntem gibi görünmekle birlikte oldukça pahalı bir arıtma yöntemidir. Özellikle tekstil endüstrisinde fazla miktarda su kullanıldığı göz, önüne alındığında sistemin gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetinin oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak ozon rengin tamamını uzaklaştırmakta pek başarılı olamamaktadır. Öte yandan bir başka problem ise boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla birlikte ortaya çıkan ürünlerin canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır (Akın, 2006). Boya içeren atıksuların ozonla oksidasyonunda, hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıkuya olan kütle transferidir. Ozonun önemli bir avantajı ise, ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamurun oluşmamasıdır (Wu ve Wang, 2001).

Boyar madde içeren atıksuların oksidasyon yöntemlerinden biri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntem de, klorun boya molekülünün amino grubuna etki etmesi sonucunda boya molekülünün azo bağının kırılması sağlanır (Slokar ve Marechal, 1998).

b) Kimyasal Çöktürme

Boyar maddelerin kimyasal arıtım yöntemlerinden biri de kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde atık suya ilave edilen bazı kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$) ile çözünmüş ve koloidal halde bulunan maddeler, yumaklaştırma ve çökeltme ile sudan ayrılırlar. Ancak kimyasal çöktürme, kullanılan koagülantlar nedeniyle çıkış suyunda fazla miktarda atık çamur oluşturması gibi bir dezavantaja

sahiptir (Lin ve Liu, 1994).

c) Elektrokimyasal Yöntemler

Sistem genel olarak alüminyum ya da demir bileşiklerinin floklayıcı bileşiklerini oluşturmada bir demir ya da alüminyum elektrot kullanılması esasına dayanır. Bu oluşan floklar kendi başına çökelebileceği gibi, ortama inorganik maddelerin eklenmesiyle birlikte daha iyi bir çökelme verimi sağlanmaktadır (Akın, 2006).

3) Fiziksel yöntemler

a) Membran Filtre

Membran filtrasyonu ile atık sulardan boyar maddeleri gidermek mümkündür. Bu yöntem sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı direnç gösterir. Bu durum bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca membran sistemlerinin, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları da bulunmaktadır. Ters osmoz membranları %90'nın üzerinde verim gösterirler. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlamaktadır ve membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşmaktadır (Machenbach, 1998; Akın, 2006).

b) Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir ve granüler ya da toz haldeki aktif karbon da en çok kullanılan yüksek verimli adsorbentlerdendir (Akın, 2006).

c) Koagülasyon – Flokülasyon

Boyar maddelerin yapılarında, son zamanlarda meydana gelen değişimler nedeniyle kireç, magnezyum ve demir tuzları gibi inorganik koagülantlar ile boyar maddelerin uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderim verimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmaktadır. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyar maddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklaşma kalitesi zayıf olup, ortama flokülant ilave

edilse bile çökelme verimini pek arttırmamaktadır. Bu bakımdan bu boyar maddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers ve sülfür boyar maddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dolayı da son derece kolay çökmekle olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olarak sağlanmaktadır (Akın, 2006).

2.3.3. Metilen Blue (MB) Boyar Maddesini İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Metilen Blue, kağıt ve pamuk boyama sanayi, yün sanayi ve kağıt kaplama sanayi gibi pek çok yerde geniş uygulama alanına sahip katyonik bir boyadır. Renkleri oldukça koyudur. Çok düşük derişimlerde dahi gözle görülebilirler. Aşırı Metilen Blue'ya maruz kalma kalp çarpıntısı, kusma, sarılık, doku tahribat gibi bazı sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir. Atıksulardan klasik renk giderme yöntemleri (koagülasyon-flokülasyon, oksidasyon, membran filtre, adsorpsiyon, biyosorpsiyon vb.) ile uzaklaştırılabilmektedir (Bulut ve Aydın. 2006).

2.3.4. Everzol Yellow 3RS H/C (EYRS)

Deneylerde tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan azo grubuna ait reaktif boya olan EYRS kullanılmıştır. Bu reaktif boya anyonik özellikte olup, azo boya grubundandır.

2.3.5. Everzol Black B (EBB)

Deneylerde tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan azo grubuna ait reaktif boya olan EBB kullanılmıştır. Bu reaktif bota anyonik özellikte olup, azo boya grubundandır.

2.3.6. Yüzey Aktif Madde (Anaerobik Çamur Modifikasyonu)

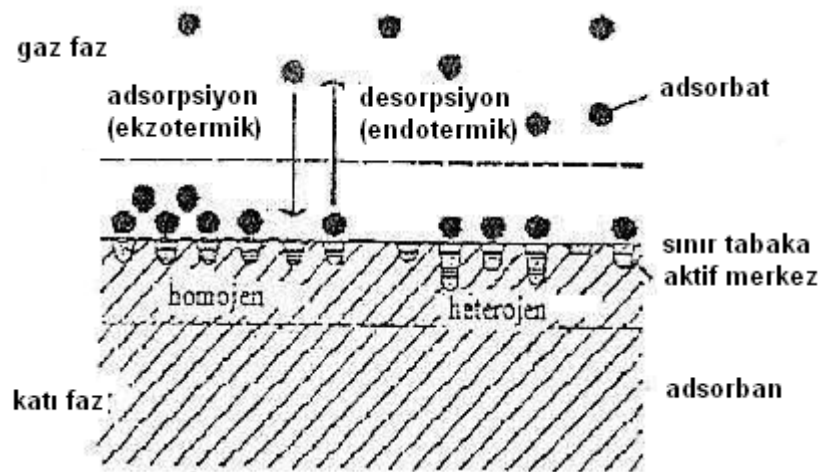
Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen neticelerden bu iki reaktif boyanın hem doğal zeolit hem de kısmen anaerobik çamurda sınırlı bir adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiş, bu nedenle zeolit ve/veya anaerobik çamur yüzeyinin katyonik yüzey aktif bir madde olan HTAB (hekza desil trimetil amonyum

bromür) ile modifiye edilmesiyle adsorplama/biyosorplama kapasitesinin artacağı anlaşılmıştır.

Bir amin bileşiği olan HTAB %99 saflık derecesine sahip moleküler ağırlığı 346,46 gramdır. HTAB sigma adlı firmadan temin edilmiştir.

2.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazdaki bir tür (iyonlar, atomlar) derişiminin diğeri bir fazda veya iki faz arasındaki ara yüzeyde (sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı gibi heterojen ve homojen fazlar) artması ya da yoğunlaşması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye adsorbat (adsorplanan), bu yüzeye sahip faza adsorban (adsorplayıcı) denir. Adsorbatın adsorpsiyon gerçekleştirmiş bu yüzeyden başka bir faza alınması/geçmesi adsorpsiyonun tersi bir süreç olan desorpsiyon olarak adlandırılır. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri şekil 2.3’de şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 2.3 Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri (Deniz, 2008)

Adsorpsiyonun yürütücü gücü sürecin fiziksel veya kimyasal olmasıyla ilgilidir. Örneğin, bir katı yüzeye fiziksel adsorpsiyonla katı fazı oluşturan ve örgü içinde yer alan atom, molekül veya iyonlar (örgü elementleri) çekim kuvvetlerince dengelenirken bu faz yüzeyindeki örgü elementleri dengelenmemiş kuvvetlere sahiptir. Bu yüzeylerde

de dengenin sağlanması yüzeyle temas halindeki diğer fazda (katı, sıvı veya gaz) bulunan örneğin bir çözeltideki çözünmüş türü katı yüzeyine çekerler ve bunun sonucu olarak yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur (Metcalf ve Eddy, 1972; Weber,1972).

Adsorpsiyon işlemlerinin birçok alanda önemi vardır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Gregg'den alınan Çizelge 2,4'de görülmektedir.

Çizelge 2.4 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon türleri (Weber,1972).

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürülmesi
Katı –Katı	Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaşıma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

2.4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklindeki adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyonda gaz ya da sıvı moleküllerinin katı yüzeyine Van der Waals kuvvetleriyle tutunması çok tabakalı olabilmektedir. Adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktirler. Adsorplayan-

adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olmayan fiziksel adsorpsiyon, tersinir bir olaydır; yani adsorpsiyon meydana geldikten sonra desorpsiyonda meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalır (Akın, 2006; Gürbüz,2006).

2.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikleri ile yüzey arasında genellikle kovalent bağlı bir kimyasal bağ oluşmaktadır. Çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzodermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olarak kimyasal adsorpsiyon, tersinmez bir olaydır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır (Akın, 2006).

2.4.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, bir iyonun seçimli olarak katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişime iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar adsorpsiyonla çok benzerdir.

2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

- Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır (Kayacan, 2007).
- Adsorbanın yüzey alanı
- Adsorbanın gözenek büyüklüğü
- Adsorbatın çözünürlüğü
- Adsorbatın molekül büyüklüğü
- Adsorbatın iyon yükü
- Çözeltinin pH değeri
- Sıcaklık

- Çözelti karışımları
- Yüzey gerilimi
- Basınç
- Adsorbatın diğer özellikleri

2.4.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığı söylenebilir. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

2.4.2.2. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü

Adsorpsiyondaki temel mantık adsorbatı, adsorban üzerine almaktır. Adsorbanın gözenek büyüklüğünün artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

2.4.2.3. Adsorbatın Çözünürlüğü

Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa, adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacağından (Lundelius kuralı) adsorpsiyon o kadar düşük olur.

2.4.2.4. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrollü bir süreçte, adsorpsiyon adsorbatın molekül kütlesi küçüldüğü oranda artan hızda gerçekleşir.

2.4.2.5. Adsorbatın İyon Yükü

Yükü adsorpsiyon yüzey yükü ile aynı olan iyonların adsorplanma miktarı elektrostatik etkileşim nedeniyle iyon yükü artıkça azalır.

2.4.2.6. Çözeltinin pH Değeri

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir.

2.4.2.7. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşmektedir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

2.4.2.8. Yüzey Gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltılabileceği ölçüde bu tip kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey geriliminin azaltılmasıyla adsorpsiyon genişletmiş olacaktır. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerde diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.

2.4.2.9. Basınç

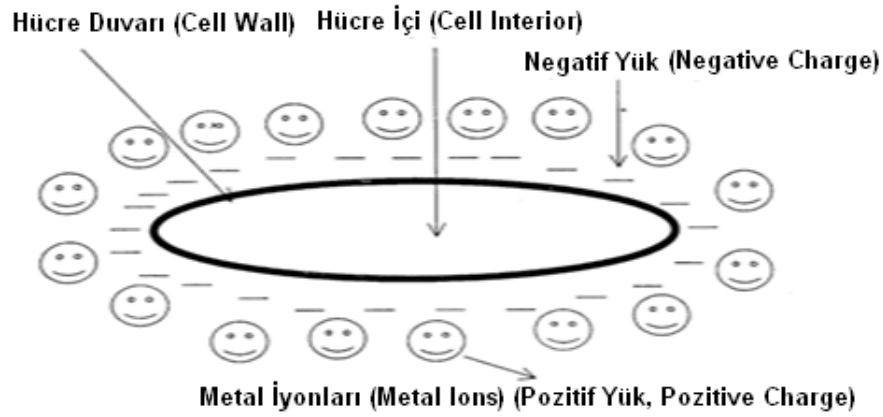
Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerden adsorpsiyonda da gazlardaki kadar etkin olmamasına karşın aynı kural geçerlidir.

2.4.2.10. Adsorbatın Diğer Özellikleri

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Buna ek olarak, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

2.5. Biyosorpsiyon

Bir çözeltiliden biokütle ile biyolojik olarak parçalanamayan metal ve boya gibi kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan tekniktir. Örneğin metal iyonları biyosorpsiyon mekanizması aşağıdaki Şekil 2.4’de (İleri, 2000) verilmektedir.



Şekil 2.4 Metal iyonları biyosorpsiyonu mekanizması (İleri, 2000)

Biyosorpsiyon olayı kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Genelde adsorpsiyon, iyon değişirme, kompleksasyon ve mikro çökeltme olaylarına dayanmakta olup, hızlı ve tersinir olaydır.

İki basamaklı biyosorpsiyon mekanizması:

1. Fiziksel Biyosorpsiyon: İyon değişimi, mikro çökeltme; yüzeyde; hızlı; 3-10 dakika

2. Kimyasal +Biyolojik Biyosorpsiyon: Difüzyon, kompleksasyon; içeriye doğru; yavaş; >10 dakika

Ağır metallerin mikroorganizma biyosorpsiyonunu birçok faktör etkilemektedir. Bu faktörler mikroorganizmanın yüzey özellikleri, film difüzyonu, film kalınlığı, çözeltinin sıcaklığı, pH, başlangıç metal iyon derişimi, karıştırma hızı, mikroorganizma derişimi gibi parametreleri içerir. Biyosorpsiyon olayında özellikle pH kritik bir prametredir.

Biyosorpsiyon; biyolojik parçalanmadan farklı olarak özellikle hücre duvarında gerçekleşen bağımsız proseslerin sayısını göstermek için kullanılır (fiziksel-kimyasal adsorpsiyon, elektro statik etkileşim iyon değişimi, kompleksleşme, mikro çökeltim).

Ham materyaller (deniz otları) ve endüstriyel işletmelerden gelen atıklar (fermantasyon atıkları, aktif çamur proses atıkları) hem yaşayan hem de ölü biokütleler (biomas) (alg, mantar, maya) zararlı organikleri atıksudan uzaklaştırmak için kullanılır (Aksu, 2005).

Biyosorpsiyon, değişik şekillerde (kimyasal işlem, ısısal vb.) inaktive edilmiş mikroorganizmalarla adsorpsiyon olarak tanımlanır (Aksu, 1998). Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikro çökeltme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir (Aksu, 2005).

Fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre biyosorpsiyonun bazı avantajları da aşağıda özetlenmiştir.

Biyosorbent olarak kullanılacak çamurun atıksu arıtma tesisinden kolaylıkla elde edilebilmesi

Oldukça ucuz, kolay elde edilebilen ve tekrar kullanılabilen biyosorbentlerin kullanılması

Kullanılan biyosorbentlerin büyük yüzey alanları nedeniyle biyosorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması

Metal iyonlarının seçimli adsorpsiyonu

Geniş aralıktaki çevresel koşulların (pH, iyonik kuvvet, sıcaklık) işletmeye uygunluğu

2.5.1. Organik Kirleticilerin Gideriminde Biyosorpsiyon Uygulamaları

Genel olarak biyosorpsiyon mekanizması boya, fenol, pestisit gibi organik kirleticilerin gideriminde kullanılır.

Sentetik boya malzemeleri, organik kirleticilerin bir grubudur. Boyahanelerde, tekstil, kağıt ve matbaa endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Boyalar, özellikle güneş ışığını azalttığı için sucul yaşamdaki fotosentetik aktiveye etkilidir ve aromatikler, metaller, kloridlerin vb. bulunması yüzünden bazı sucul yaşama toksik etki yapabilmektedirler. Boyalar genellikle, çok stabil olan ve biyolojik olarak parçalanmaları zor olan sentetik kökenli ve kompleks aromatik moleküllerdir. (Mishra, 1993 ve Fu, 2001)

Boyalar klasik arıtma sistemlerinden etkilenmeden geçme eğilimi gösterirler. Bu nedenle, bunların giderimi oldukça önemlidir.

Bakteri, mantar ve alg içeren mikroorganizmaların geniş türleri; anaerobik, aerobik ve ardışık anaerobik-aerobik arıtma prosesleri ile boyaların gideriminde kullanılır(Banat ve diğ., 1996).

Sınıflandırılması yapılan boyaların (asidik, bazik, disperse, metal-kompleks, reaktif) boya gideriminde mikroorganizmaların kabiliyeti, sistem tarafından arıtılacak atıksuyun türünün incelenmesinde önemlidir. Tekstil atıksuyunun bileşimi farklıdır ve organikler, nütrientler, tuzlar, sülfür bileşikleri, toksikleri ve boyayı içerir ve boya azaltma proseslerinde bu bileşenlerin herhangi birinin inhibisyon etkisi araştırılmıştır.

Organik kirleticilerin diğ er bir grubu olan fenollerin düşük konsantrasyonları organizmalara tehlikeli olduklarından öncelikli kirleticiler olarak dikkate alınırlar ve fenollerin çoğu insan sağ lığı için zararlı olduğ undan tehlikeli kirleticiler olarak sınıflandırılırlar. 0,005 mg/L konsantrasyonunda fenolle kirletilmiş olan iç me suyunun önemli tat ve diğ er sorunları bulunur. Fenolle kirletilmiş suyu tüketen insanlarda; ö lüme yol aç an ve kılcal damarlara zarar veren ş iddetli ağ rılara neden olur. Fenol iç eren sular, suyun klorla dezenfeksiyonu sırasında klorofenollerini oluşturur. Nitrofenoller, klorofenoller gibi fenol ve fenolik bileş enleri iç eren en önemli kirletici kaynakları; kağı t, kağı t hamuru endüstrileri, tahta koruyucu kimyasallar, eczacılık, ç özücüler, boyalar, pestisitler, petrol, demir-ç elik ve kok kö mürü endüstrilerinden atıksulara gelir(Ramvalho ve diğ ., 2002).

Atık sulardan fenolün giderimi için günümüzde geçerli olan yöntemler; mikrobiyal parçalanma, askıda katılarla adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, derin enjeksiyon, yakma, ayırma ve ışı ndır.

Bitki koruma ve hayvan sağ lığı kadar tarım için, pestisitlerin üretimi ve uygulanmasının artmasıyla toprak, yeraltı ve yüzey sularının kirliliğı ortaya çı kmıştır ki o iç me suyu ve besinlerdeki ortamlardan ya da doğ rudan maruz kalma yüzünden hem

evre hem de insan sağlığı ciddi riskler içermektedir. Pestisitlerin bazılarının süreli, toksik, mutojenik, kanserojenik ve tümorojenik oldukları belirtilmiştir.

Pestisitlerin birçok sınıflandırılması yapılabilir. En önemlisi ongonoklorid ve ongonofosfor bileşiklerdir. Ongonoklorid pestisitleri arasında en önemli ve genel kirleticiler diklorodifeniltrikloro etan ve metabolizması (DDTs), polyklorinot bifenil (PCBs), heksakloroheksan izomerleri (HCHs), serbest klor bileşikleri (CHLs), dieldrin vb. dir. Pestisitler geniş bir oran kapsadıkları için pestisit giderimi için tek bir yöntem üretmek muhtemelen zordur. Fotokimyasal ya da kimyasal arıtmalar sulardan sentetik organoklorid pestisitlerin giderimi için etkisizdir ve tehlikeli son ürünlere yol açar. Diğer yandan, ileri atıksu prosesleri ve askıda katılarla adsorpsiyon çok etkilidir ve suda nmeyen organik pestisitlerin giderimi için uygundur. Adsorpsiyon, sucul ortamdan giderim için, tüm bu biyolojik parçalanmayan organikler için uygundur. Bu proseslerde aktif çamur en yaygın olarak kullanılan adsorbenttir (Fu ve diğ., 2001).

Alternatif olarak biyosorpsiyon sulu çözeltilerden kirliliklerin giderilmesidir. Bu da l mikrobiyal kütlelerle gerçekleştirilir. Bakteri, maya, fungi ve algin yüzey özellikleri çözeltilerden kirleticilerin adsorplanarak giderilmesidir. Biyosorpsiyon terimi metabolizmaya bağımsız prosestir (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik enjeksiyon, iyon değişimi, kompleksleştirme ve mikro kelme). Anaerobik ya da aerobik metabolizmalı oksidasyondan tercihen hücre duvarında tutunmaya bağlı bir prosestir. Biyosorpsiyon, yüksek seçicilikte ve verimde iyi giderim performansındadır(Gupta ve diğ., 1990).

Adsorpsiyon süresince canlı biyomasın devamlılığını sürdürebilmek zordur. Çünkü mikroorganizmalara organik toksisitenin etkisi ve nütrientlerin sürekli sağlanması gerekir. Biyosorpsiyonda l mikrobiyal hücrelerin kullanımı su arıtımı için daha avantajlıdır. Çünkü l organizmalar toksik atıklardan etkilenmezler, sürekli bir besin sağlama ihtiyaı yoktur, rejenere edilebilirler ve tekrar kullanılabilirler ya da depo edilebilirler. İşletimleri kolaydır ve rejenerasyonları basittir. Üstelik l hücreler canlı hücrelerden daha büyük ya da aynı ölçüde kirletici birikimi gösterirler.

Biyosorpsiyon genelde atıksularda ki ağır metallerin giderimi için kullanıldığı halde kirletilmiş doğal sular ve endüstriyel atıksularından organiklerin giderimi içinde dikkate alınmaktadır.

Biyosorpsiyon çalışmalarının büyük bir kısmı organiklerin özelliklerine göre kesikli sistemlerde yürütülmektedir. Bu prosesler oldukça basittir.

Rutin olarak filtrasyon santrifüjlenerek laboratuarda uygulanır, ancak endüstriyel proseslerde bu uygun değildir. Bu yüzden sürekli karıştırılmalı tank reaktörleri, akışkan yatak, hareketli yatak ve paket yatak kolonları gibi sürekli sistemler kullanılmalıdır. Sürekli işletimler için en uygun düzen paket kolonlardır.

Genel olarak biyosorpsiyon mekanizması boya, fenol, pestisit gibi organik kirleticilerin gideriminde kullanılır. Bu çalışmada ağırlıklı olarak boyalar üzerinde durulmuştur.

2.5.2. Boyaların Biyosorpsiyonu

Bakteri, fungi ve maya içeren mikroorganizmaların büyük bir çoğunluğu boyaların genel dağılımının biyosorpsiyonu için kullanılır. Tekstil boyalarının kimyaları çok farklıdır ve bu yüzden mikroorganizmalarla partiküler boyanın kimyasal yapısına, mikrobiyal biyokütlenin spesifik kimyasına ve boya çözeltisi ya da atıksuyun özelliklerine bağlıdır.

2.5.3. Boyaların Biyosorpsiyonuna Etki Eden Faktörler

- pH
- Sıcaklık
- Tuzluluk
- Ağırmetal İyonlarının Etkisi
- Çalkalama Hızının Etkisi
- Partikül Büyüklüğünün Etkisi

pH: pH, sadece biyosorpsiyon kapasitesi için değil boyanın rengi ve bazı boyaların çözünürlüğü içinde oldukça önemli bir parametredir (Hu, 1992).

Hu, asidik ortamda *Aeromonas* sp ile 11 reaktif boyanın biyosorpsiyonu için optimum pH'ı bulmuştur. pH 3'den 11'e doğru arttıkça boya giderimi azalmıştır. Buna göre asidik pH aralıklarında (+) yüklü bakteriyel hücre duvarları ile boya anyonlarının işbirliği içinde olduğu, bu nedenle düşük pH'ı önermiştir.

Sıcaklık: Çeşitli tekstil boya çıkış suları, yüksek sıcaklıklarda boşaltılırlar, ki bu sıcaklık gelecekteki biokütle tarafından biyosorpsiyonun gerçek uygulamasında biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli dizayn parametrelerindendir (Banat ve diğ., 1996).

Zhou ve Banks R. arrhizus ile humik asit biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Düşük sıcaklıkta yüksek biyosorpsiyonun meydana geldiğini gözlemlemişlerdir (16 ile 36°C arasında). Onlar R. arrhizus ve humik asit arasındaki biyosorpsiyonu ekzotermik proses olarak belirlemişlerdir ve mekanizma fiziksel adsorpsiyondur, düşük sıcaklıkta dominanttır (Zhou ve Banks, 1993).

Tuzluluk: Boya prosesleri tuzların büyük bir kısmını tüketirler. Boyalı atıksulardaki boya konsantrasyonu (ya da çözeltideki iyonik kuvvetler), biyosorpsiyon kapasite veriminde önemli faktörlerden biridir (Zhou ve Banks, 1991).

Ağır Metal İyonlarının Etkisi: Tekstil atıksuları, tekstil endüstrisinde kullanılan metal içerikli boyalar nedeniyle biyosorpsiyon hızını ve kapasitesini etkileyen bir faktördür. Metal iyonları, biyomas üzerinde boyanın biyosorpsiyonunu teşvik ederler ya da bağlanma alanları için boya molekülleriyle yarışır (Zhou ve Banks, 1993).

Çalkalama Hızının Etkisi: Kesikli biyosorpsiyon prosesinde yeterli karıştırma hızını sağlamak dış kütle transferi sağlamak için önemlidir ki biyosorpsiyonda karıştırma hızının etkisi araştırılmalıdır (Chu ve diğ., 2002).

Partikül Büyüklüğünün Etkisi: Biyosorpsiyon kinetikleri, biyosorbentin yüzey alanı ile ilişkilidir ki buda partikül büyüklüğü demektir yani partikül büyüklüğü biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir faktördür (Chu ve diğ., 2002).

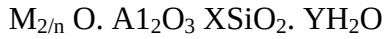
2.6. Çalışmada Kullanılan Biyosorbentler

2.6.1. Zeolit

Zeolitler K, Na, Ca, Mg (potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum) gibi alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alüminosilikatlardır. Zeolit mineralleri birbirleriyle ilişkili katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulan ve birbirine bağlı boşlukların çevrelediği kafes sisteminde bir yapıya sahiptirler. Zeolit; volkanik cam, kristalin ve kristalin olmayan killer, feldispat, feldispatoyid gibi birçok minerallerden oluşmaktadır

(Çerikcioğlu, 1997). Zeolit grubu mineraller, doğal olarak meydana gelmiş olan 40' dan fazla mineral türünü kapsamaktadır ve silikat içeren minerallerin en geniş grubu olma özelliğini taşımaktadır (Tsitsishvili, 1992). Zeolitlerin başlıca özellikleri, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, yüzey soğurma, gözenekli kafes yapısına sahip olma, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozunmadan su alıp vermeye uygunluğu (dehidratasyon ve rehidratasyon), düşük yoğunluklu olmaları ve silis bileşimine sahiptirler (İleri, 1978; Çerikcioğlu, 1997).

Bir zeolit mineral tipinin kimyasal yapı bileşimi aşağıda verilmiştir:



Burada; M; herhangi bir alkali (Na^+ , K^+) veya toprak alkali (Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++}) katyonu

n; katyonun değeri

X; 2'den 10'a kadar değişebilen sayılar

Y; 2'den 7'ye kadar değişebilen sayılardır (Tsitsishvili, 1992).

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerin yanı sıra kullanıldıkları alanlar; kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (DPT Raporu, 1996).

Bu yüksek lisans tezinin asıl konusunu oluşturan zeolitlerin atıksu arıtımındaki uygulamaları ise endüstriyel atıksulardan ağır metal iyonlarının giderilmesi ve tekstil atıksularından renk giderilmesi işlemleridir.

2.6.1.1. Zeolitlerin Özellikleri ve Mineralojisi

“Zeolit” kelime olarak “Kaynayan Taş” anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılması nedeni ile bu isim verilmiştir (DPT Raporu, 1996). Zeolitler K, Na, Ca, Mg (potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum) gibi alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alüminosilikatlardır. Kuvars ve feldispatlar gibi tektosilikat ailesinin üyesidirler ve SiO_4^{4-} tetraederlerinin üç boyutlu dizilimi ile oluşurlar. Zeolit mineralleri birbirleriyle ilişkili katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulan ve birbirine bağlı boşlukların çevrelediği kafes sisteminde bir yapıya sahiptirler.

Zeolit; volkanik cam, kristalin ve kristalin olmayan killer, feldispat, feldispatoyid ve hatta zeolitin kendisi gibi birçok minerallerden oluşmaktadır (Çerikcioğlu, 1997).

Zeolit grubu mineraller, doğal olarak meydana gelmiş olan 40’den fazla türü kapsamaktadır ve silikat içeren minerallerin en geniş grubu olma özelliğini taşımaktadır (Tsitsishvili, 1992). Zeolitlerin oluşum ortamları üzerine yapılan ilk çalışmalar bunların tuzlu alkali göller, alkali topraklar, derin deniz tortulları, düşük sıcaklıkta açık hidrolojik ve jeotermal sistemlere bağlı olduğunu göstermiştir. Tortul kayaçlardaki Zeolitlerin çoğu volkanojenik tortulların çökmesinden sonra volkanik camın gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Bunun dışında ender de olsa kil mineralleri, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (İleri, 1978). 1960’lardan önce, zeolit mineralleri asıl olarak bazalt, andezit ve diğer volkanik kayalarda, hidrotermal damar ve oyuklarda bulunmaktaydı. Bu şekilde yerleşmiş zeolitlerde çok iyi şekillenmiş kristaller oluşmaktadır. Ancak bu oyuk ve boşlukların çok küçük boyutta olmaları, burada bulunan zeolitlerin kaynak olarak kullanımını engellemektedir. Bilinen tüm zeolitler, hidrotermal oyuk ve boşluklarda bulunmuştur. Ancak sonraki yıllarda ilk olarak Japonya’da daha sonra U.S.A ve Avrupa ülkelerinde zeolitlerin geniş dağılımının asıl sedimanter kayaçlarda olduğu saptanmıştır. Bulunan bu zeolitler, tabaka halindedir ve ilk bulunanlardan önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Tsitsishvili, 1992).

Araştırmalar sonucunda zeolitlerin başlıca özelliklerinin yüksek iyon değiştirme kapasitesi, yüzeye soğurma, gözenekli kafes yapısında olmaları, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozunmadan su alıp vermeye uygunluğu (dehidratasyon ve rehidratasyon), düşük yoğunluklu olmaları ve silis bileşimine sahip olmaları olduğu

belirlenmiştir (İleri, 1978; Çerikçioğlu, 1997).

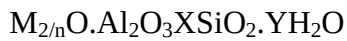
2.6.1.2. Zeolitlerin Kristal Kimyası

Zeolitler, kristal yapıları bozunmadan su alıp verme ve iyon değişimi özelliğine sahip, boşlukları su molekülleri ve iyonlar tarafından doldurulan alüminyum silikat bir iskelet yapısına sahiptirler.

Zeolit çatısının esas yapı bloğu tetrahedrandır. Merkezi, dikey olarak dört oksijen atomu ile bir silisyum veya alüminyum atomu tarafından oluşturulmuştur. Bu dörtyüzlülerin merkezinde Si^{+4} iyonları yer alır. Eğer her bir dörtyüzlünün merkezi katyon olarak yalnızca Si^{+4} ihtiva ederse yapı elektriksel olarak nötraldir ve silisyum-oksijen oranı $Si/O=2/1$ şeklindedir. Çünkü oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendisini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve bu da başka bir silisyum iyonu ile birleşir (Kuleyin, 1999). Genelde zeolit yapılarında Si^{+4} bazen Al^{+3} iyonu ile yer değiştirmiş durumda olmaktadır. Bu durum yapıda yük bozukluğuna neden olur. Yük dengesi yapının herhangi bir yerinde Na^{+} , Ca^{+} , K^{+} vs. gibi iki veya tek değerlikli katyon bulundurulur.

Kanallardaki katyonlar kolaylıkla yer değiştirebilirler ve bundan dolayı “yer değişebilir” ya da “extra çatı” katyonları olarak isimlendirilirler.

Bu nedenle bir zeolit tipinin kimyasal yapı bileşimi aşağıda verilmiştir:



Burada; M; herhangi bir alkali (Na^{+} , K^{+}) veya toprak alkali (Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++}) katyonu

n; katyonun değeri

X; 2’den 10’a kadar değişebilen sayılar

Y; 2’den 7’ye kadar değişebilen sayılardır (Tsitsishvili, 1992).

Bazı doğal zeolitlerin kristal yapıları ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.5.’de verilmiştir (Gottardi, 1978).

Çizelge 2.5 Bazı zeolitlerin kristal yapıları ve kimyasal özellikleri (Gottardi, 1978)

Na-Al Silikat	Kristal Sistemi	Kimyasal Bileşimi	Boşluk Çapı(Å)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Oranı
Analsim	Kübik	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆).16H ₂ O	2.6	3.6-5.8
Filipsit	Ortorombik	(Ca _{0.5} .Na.K) ₆ (Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂).12H ₂ O	4.2-4.4	2.8-4.8
Klinoptilolit	Monoklinal	Na ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂).24H ₂ O	≈4.7	8.5-10.5
Stilbit	Monoklinal	Na ₂ Ca ₄ (Al ₁₀ Si ₂₅ O ₇₂).34H ₂ O	4.1-6.2	3.0-7.7
Eriyonit	Hegzagonal	(K ₂ .Ca.Mg.Na ₂) _{4.5} (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂).27H ₂ O	3.6-4.8	5.8-7.4
Foyasit	Kübik	Na ₁₂ Ca ₁₂ Mg ₁₁ (Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₃₈₄).235H ₂ O	7.4	4.2-4.6
Mordenit	Ortorombik	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆).24H ₂ O	6.7-7.0	8.2-10.0
Natrolit	Ortorombik	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀).16H ₂ O	2.6-3.9	2.8-3.2

Zeolitlerin dörtyüzlü kafes sistemleri kararlı bir yapı göstermektedir. Bu kararlılık zeolitlere sulu koşullar altındaki minerallerden farklı bir özellik kazandırmaktadır (Gottardi, 1978).

2.6.1.3. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri

Volkanik kayalarda, bunların damar ve oyuklarında, höylandit, stilbit, analsim, natrolit, şabazit ve diğer zeolitlerin tek kristalleri bulunmaktadır. Boyutları genelde birkaç santimetredir, bazen 15-20 cm'ye ulaşmaktadır. Zeolitlerin boşluk boyutları ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri, önemli fiziksel özelliklerini oluşturmaktadır. Zeolitler iki kristalin birleşmesi ile tanımlanırlar. Bazı zeolitler çapraz şekillenmiş ikizler şeklinde görülür. Bu ikiz yapı genellikle şabazit kristallerinde görülmektedir. Eriyonit gibi Natrolit grubu mineraller ise iğne ve diken biçiminde dağılmış kümelerden oluşur. Mordenitler ise, karmaşık, lifli ve kaim kümelere sahiptirler.

Zeolitler, düşük kırılma indisleri ile tanımlanmaktadırlar. Örnekler, genellikle renksiz veya beyaz, bazen demirhidroksitler gibi safsızlıkların bulunmasına bağlı olarak sarı, kahverengi veya kırmızı olabilirler. İyon değiştirmiş bileşimlerin rengi (Ag, Ni, Ca, vs.), numunenin su ile bileşik meydana getirme derecesine bağlıdır. Birçok kobalt zeolit suyu verdiği durumda mavi, tekrar suyu aldığı anda ise leylak rengi veya kırmızı renktedir (Tsitsishvili, 1992).

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri de bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Mikro pencerelerle birleşerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır. Genellikle, 350°C-400°C’de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir (Flanigen ve Mumpton, 1981). Zeolitler, diğer mikro gözenekli yüzey soğuruculardan (silika jel, aktif karbon ve alumina gibi) farklı olarak, homojen bir mikropencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu nedenle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. İşte bu özelliklerinden dolayı, zeolitlere, “moleküler elek” adı verilir (Flanigen ve Mumpton, 1981).

Bir gaz veya sıvı ile temas eden dehidrate zeolitın gözenekleri bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay, diğer adsorbentlerden farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmi basınçlarında bile mümkündür (Çerikcioğlu, 1997). Diğer bir önemli özelliği de, adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere göre sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır (Ülkü ve Turgut, 1991). Zeolitlerin adsorbent olarak kullanılmaları genelde iki ana grupta toplanabilir. Bunların birincisi arıtma, ikincisi ise ayırma işlemleridir (Kuleyin, 1999). Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüzeye tutunmadan çok, mikro gözeneklerin doldurulması biçiminde düşünülmelidir (Çerikcioğlu, 1997).

2.6.1.4. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Zeolit kristalinin dış yüzeyine tutunan zeolit miktarı, kristal yapı içerisindeki gözenekleri dolduran molekül miktarının yaklaşık %1’i kadardır. Zeolitlerde adsorpsiyon ve iyon değişiminde önemli yapısal özelliklerden birisi olan gözenek boyutu zeolit türlerine göre farklı değerlerde olmaktadır. Örneğin Analsim’de gözenek boyutu 2.6Å iken, Mordenit’te en çok 7.0Å civarındadır. Analsim’de bulunan bu küçük gözenekler sadece su gibi küçük

moleküllerin çok yavaş olarak adsorplanmasma olanak sağlar. Gözenek boyutları yaklaşık 4Å civarında olan Eriyonit ve Şabazit ise n-parafinleri adsorplanırken, izoparafinler adsorplanamazlar (Ülkü ve Turgut, 1991).

2.6.1.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve göl sel türlerinde zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal Zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

2.6.1.6. Tekstil Atıksularından Doğal Zeolit Kullanılarak Renk Giderimi

Tekstil atıksuları genellikle gri renkli veya boyamada kullanılan esas boyanın rengindedir. BOI, toplam çözünmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksektir. Ayrıca elyaftan ekstrakte olan doğal kirleticiler ve elyafın işlenmesinde kullanılan kimyasal maddeleri de içermektedir. Bu yüksek renkli bileşikler atıksuyu estetik olarak kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını da azaltmaktadır. Boyaların bir kısmı bazı mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olup inhibisyona sebep olabilmektedir (Armağan ve diğ., 2003). Tekstil endüstrisi atıksularında son işlemler ve kumaş boyama proseslerinden kaynaklanan büyük miktarda boyarmadde bulunmaktadır. Boyamada ayrışmaya karşı çok dayanıklı boyaların kullanılması istendiğinden, oluşan boyahane atıksuları da biyolojik ayrışmaya karşı dirençlidir ve çok zor ayrışabilmektedir. Bu boyarmaddelerden reaktif boyaların kullanımı giderek artmaktadır.

Reaktif boyarmaddeler çözünmüş formda olup kimyasal koagülasyon/flokülasyon ve biyolojik arıtma gibi konvansiyonel metotlarla giderilmeleri kolay

değildir.

Düşük bakım bedeli, yüksek verimi ve işletme kolaylığı nedeniyle adsorpsiyon, atıksulardan renk giderim için uygulanan en etkili tekniklerden birisidir. Aktif karbon ve reçineler konsantre atıksulardan kirleticilerin giderilmesinde en iyi adsorban olarak kullanılmıştır (McKay, 1979). Tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon ile renk gideriminde aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu işlem pahalı bir uygulamadır ve rejenerasyona ihtiyaç duymaktadır. (McKay, 1979). Bu nedenle birçok araştırmacı, montmorillonite ve sepiyolit /metil yeşili, doğal zeolit/ bazik boya, turba, jift, nano ölçekli modifiye silika, diatoma silikası (Al-Qodah, 2006), zeolit ve sepiyolit gibi daha ekonomik adsorban ile çalışmalar yapmıştır.

Özdemir ve diğ.’nin (2007), “*Sabit Yataklı Modifiye Zeolit Kolon Reaktörde Tekstil Atıksuyundan Renk Giderimi ve Zeolit Yatağın Rejenerasyonu*” başlıklı çalışmalarında, sabit yataklı modifiye zeolit kolon reaktörde gerçek tekstil atıksularından adsorpsiyon işlemiyle renk giderimi araştırılmıştır. Reaktif boyarmaddelerin kullanıldığı bir tekstil endüstrisi boyahane çıkışından alınan atıksudan, doğal minerallerden zeolit kullanılarak adsorpsiyonla renk giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için doğal zeolit yüzeyi, tipik kuaterner amin yüzey aktif maddesi hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları modifiye zeolit kullanılan sabit yataklı kolon reaktörde yürütülmüştür. Renk giderim veriminde modifiye orijinal zeolit, rejenerasyon sonunda yemden modifiye edilmiş zeolitten daha iyi performans göstermiştir. Zeolitin adsorpsiyon kapasitesi, atıksu besleme debisine bağlı olarak belirli bir çalışma süresi sonunda azalmaktadır.

Armağan ve diğ.’nin, “*Boyar Maddelerin Doğal Kil Mineraller Kullanılarak Adsorpsiyonu: Katı Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi*” başlıklı çalışmada, tekstil endüstrisinde boyama işleminde kullanılan ve piyasa adı Everzol Black B, Everzol Yellow 3RS H/C, Everzol Red 3BS olan reaktif boyar maddelerin doğal kil minerallerinden zeolit kullanılarak adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylerde; pH, karıştırma süresi, katı konsantrasyonu ve boya konsantrasyonları belli başlı parametreler olarak ele alınmıştır. Bu kapsamda zeolit ile boya maddelerinin adsorpsiyonu mekanizmasını ortaya koymak amacıyla, katı konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona olan etkileri de incelenmiştir. Zeolitin Everzol Yellow 3RS H/C ve

Everzol Black B'nin zeolit üzerinde % 35 oranında absorblandığı anlaşılmaktadır. Bu oran Everzol Red 3BS için ise % 25 olmaktadır. Zeolitin pH'nın 7.8 değerine kadar yatay devam eden adsorpsiyon yoğunluğu daha sonra artmaya başlamaktadır.

Literatürde yukarda verilen örnekler dışında son yıllarda da zeolitle renk giderim çalışmaları devam etmektedir

2.6.1.7. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal İyonlarının Giderimi

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir. Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir (Marques, 1999; Patterson, 1977). Mikroorganizmaların biosorban olarak ağır metal gideriminde kullanımı yüksek performans ve düşük sorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir. Beyaz çürükçül mantarlar üzerine Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} ve Cu^{+2} ağır metallerinin biosorpsiyon çalışmasında, Pb^{+2} 'un en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Mikroalg, deniz yosunu, sucul bryophytes ve diğer bazı su bitkileri metal kirliliğinin değerlendirilmesinde sadece bio-indikatör olarak değil aynı zamanda metallerin ve organiklerin gideriminde başarıyla uygulanmıştır. Metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi çoğu endüstrilerin proses ve atıksuları, ağır metal içermektedir. Atık ve proses sularından değerli metalleri geri kazanma teknolojisi daha ekonomik üretim amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. İyon değiştirme, değiştiricinin metale karşı seçiciliğe sahip olması ve diğer iyon konsantrasyonlarının düşük olması durumunda ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Metalin geri kazanımının ekonomikliği yüksek seçicilikte özel reçinelerin kullanımı ile

sağlanmaktadır. Ağır metalin geri kazanımının ekonomik olmadığı ve kimyasal özellikleri nedeniyle kolaylıkla ayırlamadığı atıksularda doğal zeolit gibi seçici katyon değiştiricilerin kullanılması uygun olmaktadır. Ouki (1999) yaptığı çalışmada klinoptilolit ve şabazit ile ağır metal gideriminde %99'a ulaşan arıtma verimleri elde etmiştir ve bu çalışmada zeolit türlerinin ağır metaller için seçicilik sıralamasını (Ouki, 1999) Klinoptilolit için $Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni$ olarak vermiştir.

Son elli yılda zeolit çalışmaları oldukça yoğun olarak devam etmesine rağmen doğal zeolit kullanımı son yıllarda önem kazanmıştır. Doğal zeolitler, sulardan iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırmaktadır. Klinoptilolit zeoliti Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+2} gibi ağır metal iyonlarına karşı oldukça yüksek kapasitede seçiciliğe sahiptir. Klinoptilolit zeoliti ülkemizde özellikle Ege Bölgesinde Bigadiç ve Gördes yörelerinden çıkarılmaktadır. İyon değiştirici olarak kullanılabilen zeolit, sentetik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında ekonomik bir doğal maddedir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere bir de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularında bulunur. Batarya, cam, benzin (fuel oil), kibrit, patlayıcı madde ve fotoğraf malzemelerinin üretildiği fabrikalarda hammadde olarak kullanılır. Doğal maden yataklarından kolaylıkla ayrıştırılması, korozyona karşı dayanıklılığı gibi özelliklerinden dolayı, sanayide çok sık kullanılan bir ağır metaldir. Kurşun diğer ağır metaller gibi, besin zincirinde birikim yapar ve biyolojik olarak parçalanamayan bir elementtir.

Türkman ve diğ.'nin (2001), “Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi” başlıklı çalışmalarında, Manisa kentinden getirilen iyon değiştirici klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atıksulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmada 1.0-2.0 mm boyutundaki zeolit, aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. Zeolit örnekleri 1 M NaCl çözeltisi ile 2 mL/dk akış hızında aktive edilmiştir. İyon değiştirme çalışması; kesikli deney düzeneğinde, farklı karıştırma zamanları, karıştırma hızları ve Pb^{+2} konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun çinko madeni işleme tesisi ham atıksu numunelerinde sürekli akışlı kolonda yapılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda aktive edilmiş zeolitle daha yüksek arıtma verimi elde edilmiştir. Ülkemizde bulunan zeolitlerin endüstriyel atıksu arıtımında özellikle metal gideriminde bir potansiyel

olabileceği anlaşılmaktadır. Zeolitin aktivasyonu ile giderme verimi artışı %15'e ulaşmaktadır. NaCl ile aktivasyon kolay uygulanabilir ve ekonomik bir işlemdir. Aktive edilmiş zeolit çalışmasında 30 dakika temas süresinde en yüksek giderme verimi sağlanmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre daha uzun temas süreleri gerekli görülmemektedir. Optimum verimin belirlenmesi çalışmasında yüksek karıştırma hızlarında daha yüksek arıtma verimleri elde edilmiştir. Klinoptilolit zeoliti ülkemizde özellikle Ege Bölgesinde (Gördes, Bigadiç) bulunmaktadır. Diğer iyon değiştiricilerle kıyaslandığında oldukça ekonomik bir malzeme olduğu görülmektedir.

Atıksulardan kromun uzaklaştırılmasında çöktürme, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve adsorpsiyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Atıksulardan kromun çöktürme yoluyla uzaklaştırılması konusunda çeşitli çalışmalar olmakla birlikte adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma konusunda çok fazla bir çalışma bulunmamaktadır. Adsorpsiyon yöntemi giderek önem kazanmakta ve gaz ayırma, nem giderme, koku giderme, renk giderme vb. işlemler yanında endüstriyel atıksulardan bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Toprak ve diğ.'nin (2000), "*Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ile Deri Sanayii Atık Sularından, Kromun Giderilmesi*" konulu çalışmalarında, Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitlerinin asit aktivasyonunu takiben deri sanayii atık sularındaki kromun uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneylerde Uğur-Gül Dericilik Napa-Süet-Deri Fabrikası'ndan kromlama işleminden sonra oluşan atıksu kullanılmıştır. Sülfürik ve nitrik asitlerle optimum koşullarda aktive edilmiş klinoptilolit örnekleriyle atıksulardan krom iyonlarının giderimi amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Atıksuyun krom derişimi azaldıkça birim klinoptilolit krom iyonlarının adsorplama kapasitesinde azalma meydana gelmektedir. Metilen mavisi adsorpsiyonu dikkate alınarak H₂SO₄, HNO₃ ve HC1 kullanılarak aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri ile (Toprak ve Girgin, 1999) yapılan krom adsorpsiyonu deneylerinde en uygun pH 1,35 olarak belirlenmiş ve aktive edilmiş klinoptilolit söz konusu ortamda en fazla miktarda bulunan Cr₂O₂⁻⁷ iyonlarını adsorplama eğiliminde olduğu anlaşılmıştır. Nitrik asit ve sülfürik asit kullanılarak aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri ile çözeltiden krom adsorpsiyonu amacıyla yapılan optimizasyon deneylerinde çözeltideki krom derişimin artması ve dolayısı ile ortamdaki Cr₂O₂⁻⁷ miktarının artması ile birim klinoptilolit tarafından adsorplanan krom miktarı artmaktadır. Adsorpsiyon süresinin artması ile

birim klinoptilolit tarafından tutulan krom miktarı başlangıçta artmakta ancak daha sonra bir azalma eğilimi gözlenmektedir. Çözeltideki krom derişiminin artması ile adsorplanan krom miktarı artmakla birlikte, işlem süresinin artması ile desorpsiyon etkili olaya başlamakta ve giderek ilerleyen sürelerde adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş gözlenmektedir. Klinoptilolit/Krom çözeltisi oranı azalmasına bağılı olarak birim klinoptilolit tarafından adsorplanan krom miktarı, her iki asitle aktivasyon durumunda da düzenli bir artış gözlenmektedir. Sonuç olarak, Bigadiç yöresinden temin edilen doğal klinoptilolit $\text{Cr}_2\text{O}_2^{-7}$ iyonlarının adsorplama özelliğı göstermekte, sülfürik ve nitrik asitlerle aktive edilmesini takiben bu özelliğı daha da artırılabilmektedir.

Kurama ve diğ.'nin (1995), “Doğal Klinoptilolit İyon Değişim Özellikleri Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} / Na^+ Dengesi” başlıklı çalışmalarında, daha önce yapılan jeolojik araştırmalarla; zengin klinoptilolit rezervine sahip olduğı saptanan Bigadiç bölgesi zeolitlerinin ağır metal iyonları; Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} ile iyon değişim potansiyelleri incelenmiştir. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} iyonları ile çalışılan bu araştırmada, klinoptilolit Pb^{+2} iyonları için yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Değişim izotermi dikkate alındığında değişim seçiciliğı; $\text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$ şeklinde bir azalış göstermektedir.

Literatürde yukarıda verilen örnekler dışında son yıllarda da zeolitle ağır metal giderim çalışmaları devam etmektedir

2.6.2. Anaerobik Çamur ve Biosorbent Olarak Kullanımı

Son yıllarda ucuz ve etkili biyosorbentler (tarımsal ve endüstriyel atıklar, arıtma çamurları, baktari, alg, maya, mantar vb mikroorganizma grupları), doğal inorganik adsorbentler gibi çeşitli araştırmacılar tarafından yaygın olarak çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan anaerobik çamur ile ilgili literatürde (renk ve ağırmatel giderimi) çalışmalar mevcuttur (Forgacs ve diğ., 2004; Hawari ve diğ, 2006; Wang ve diğ., 2006; Sarioğlu ve diğ., 2010; Otero ve diğ, 2003; Hullebush ve diğ, 2005; Caner ve diğ, 2009).

Anaerobik biyometaryeller genellikle yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) proseslerinden ve anaerobik çürütücülerden alınan örneklerle değişik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon dışında canlı mikroorganizma

grupları içeren anaerobik çamurla çalışmalar da literatürde mevcuttur (Sarıoğlu ve Bişgin, 2007; Sarıoğlu ve diğ. 2007; Sarıoğlu ve Bişgin, 2010; Sarıoğlu ve diğ, 2010). Biyometaryal olarak kullanmadan önce birçok biyomastan farklı olarak anaerobik çamur için immolizasyon gerekli değildir. Yüksek asidik ve bazik durumlarda anaerobik çamurun yapısal bozulumu zordur. Bu avantajlarından dolayı diğer biyosorbentlere göre daha tercihli kullanılır.

Anaerobik granüller oldukça iyi aglomerasyon özelliğine sahip olup iyi çökelme özelliğinde olan kompakt ve porlu yapıdaki mikroorganizmalarına sahiptir. Genellikle granül çamurun yapısında bakteri ve protozoa bulunmaktadır. Temel olarak archae bakteri (methan bakterileri) ve yağlar içerir. Doğal anaerobik çamur dışında değişik kimyasallarla şartlandırılmış anaerobik çamurun kirletici gideriminde kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Hawari ve diğ, 2006; Sarıoğlu ve Güler, 2010). Örneğin Ca iyonları ile şartlandırılmış ve anaerobik çamur Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır ($q_{Cu(II)}$: 55 mg/g bulunmuştur). Ağır metal biyosorpsiyonu dışında (Hullebush ve diğ 2005; Tokcaer ve Yetiş, 2006; Hawari ve diğ, 2006) boyar maddelerin gideriminde (Wang ve diğ, 2006; Caner ve diğ. 2009) çalışılmıştır. Literatürde özellikle katyonik boyaların (MB, Rhodamine B) biyosorpsiyon kapasitesi yüksekken anyonik boyaların (Eosin Y, Burazol Blue ED) biyosorpsiyon kapasiteleri düşük bulunmuştur. Bu durum literatürde anaerobik çamurun yüzey özelliklerine dayandırılmaktadır.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

3.1. Kesikli Sistemlerde Biyosorpsiyon Deneyleri

3.1.1. Biyosorpsiyon Verimi

Biyosorpsiyon verimi, dengede biyosorbentin biyosorpladığı kirletici derişiminin (metal iyonu ya da boyar madde derişimi), başlangıç kirletici derişimine oranı olarak Eşitlik 3.1 ile tanımlanmıştır:

$$\%Ads = \frac{Cad, den}{Co} \times 100 \quad [3-1]$$

3.1.2. Toplam Biyosorpsiyon Verimi

Toplam biyosorpsiyon verimi ise, ikili metal iyonu ya da boyar madde karışımlarında, dengede, biyosorbentin biyosorpladığı her bir metal iyonu ya da boyar madde derişimleri toplamının, metal iyonu ya da boyar maddenin başlangıç derişimlerinin toplamına oranı olarak Eşitlik 3.2 ile tanımlanmıştır:

$$\%Ads_{top} = \frac{Cad, den_1 + Cad, den_{11}}{Co_1 + Co_{11}} \times 100 \quad [3-2]$$

3.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir dengeye oluşana kadar devam eder. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbentin birim ağırlığına adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir.

Adsorpsiyonun denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich modelleri en yaygın olarak kullanılan modellerdir (Weber, 1972).

3.1.3.1. Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon/biyosorpyon ve ön prosesini tanımlamak için birçok matematiksel model kullanılmıştır. Freundlich, Langmuir ve BET modelleri en yaygın kullanılan izoterm modelleridir. BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonu temsil ederken Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu temsil eder (Wang ve diğ., 2004). Bu tez kapsamında deney sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlandığından bunlarla ilgili teorik bilgi aşağıda verilmiştir.

1) Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğunu farz eder. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Yener ve Aksu, 1999). Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Bu izoterm adsorpsiyonun tersinir olduğunu kabul eder (Wang ve diğ., 2004).

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tüm yüzey boyunca üniormdur. Adsorpsiyon hızı, adsorplanacak madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Dcsorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi aşağıdaki koşullar kabul edilerek türetilmiştir (Reynolds ve Richards, 1996).

1. Adsorpsiyon için kullanılabilir sınırlı bir alan vardır.
2. Yüzey üzerine adsorplanan kirletici madde sadece bir molekül tabakası kalınlığındadır. Adsorpsiyon tersinirdir bir denge koşulu sağlanır (Wang ve diğ., 2004).

Langmuir modeli Eşitlik 3.3 ile ifade edilmiştir:

$$q_{den} = \frac{Q^0 C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad [3.3]$$

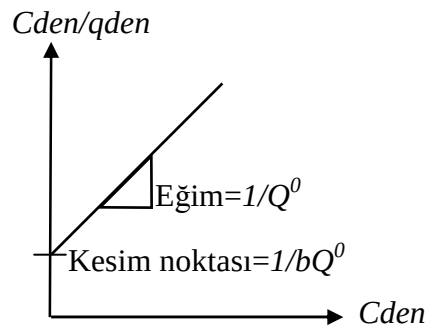
Eşitlik 3.3’de verilen q_{den} , Eşitlik 3.4 ile tanımlanır:

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{X} \quad [3-4]$$

Eşitlik 3.3’ün doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 3.5 elde edilmiştir:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{Q^0} + \frac{1}{b Q^0} \quad [3-5]$$

C_{den}/q_{den} ’e karşı C_{den} grafiğinin eğimi $1/Q^0$ ’ı, y eksenini kesim noktası $1/bQ^0$ ’ı verir. Q^0 ve b ’nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret etmektedir (Şekil 3.1). Düşük konsantrasyonlarda BET modeli Langmuir modeline dönüşür (Wang ve diğ., 2004).



Şekil 3.1 Langmuir İzotermi (Benefield vd., 1982)

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik.3.6) ve bu

sahilin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003) (Çizelge 3.1).

$$R_L = \frac{1}{1 + bCo} \quad [3.6]$$

Çizelge 3.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2) Freundlich İzotermi

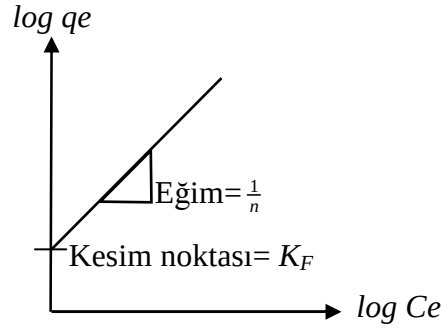
Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Eşitlik 3.7).

$$qe = K_F Ce^{\frac{1}{n}} \quad [3.7]$$

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale gelirdir (Eşitlik 3.8).

$$\log qe = \log K_F + \frac{1}{n} \log Ce \quad [3.8]$$

$\log qe$ 'nin $\log Ce$ 'ye karşı değişiminin grafiklendirilmesiyle oluşan doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F/S$ yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Şekil 3.2) (Chiou ve Li, 2002).



Şekil 3.2 Ferundlich İzotermi (Benefield vd, 1982)

Özel durumlarda *Temkin*, *Dubinin-Radushkevich* ve *Toth* gibi bazı izotermelerde kullanılmaktadır (Kayacan, 2007).

3.1.3.2. İki Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi

1) İki Bileşenli Langmuir İzotermi

İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel olarak tanımlanmasında ise, çok bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin iki bileşenli sistemler için basitleştirilmiş şekilleri kullanılmaktadır. Bunlardan Langmuir izoterm eşitliği Eşitlik 3.9 ile verilmektedir (Alp, 2007).

$$Cden_1 = \frac{Q^o b_1 \frac{Cden_1}{\alpha}}{1 + b_1 \frac{Cden}{\alpha} + b_{11} \frac{Cden_{11}}{\beta}} \quad [3.9]$$

2) İki Bileşenli Freundlich İzotermi

Eşitlik 3.10'de ise iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich izoterm eşitliği sunulmuştur.

$$qden_1 = \frac{K_{F1} (Cden_1)^{\left(\frac{1}{n_1} + x\right)}}{(Cden_1)^x + y (Cden_{11})^z} \quad [3.10]$$

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden dolayı ortalama derişim

aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk göstermektedir (Bellot and Condoret, 1993).

3.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

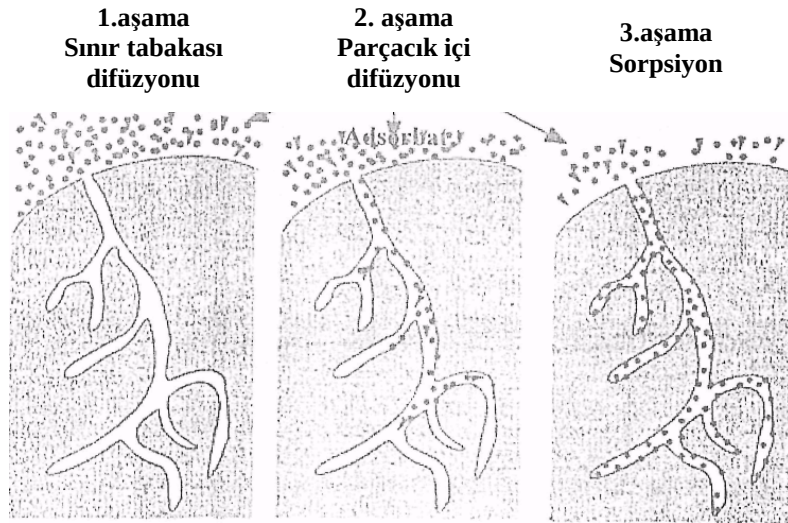
Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorbent ile adsorbentin temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önemlidir (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 temel aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 3.3) (Sawyer ve McCarty. 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskin vd., 2003):

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport): Adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Adsorpsiyon işlemi sırasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.

2. Sınır tabakası difüzyonu (Film mass transfer/boundary layer diffusion): Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbentin por yapısına doğru ilerler.

3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion): Bu aşama da adsorbat adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon: Bu aşamada adsorbat adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur.



Şekil 3.3 Adsorpsiyon Mekanizması (Aeresol & Particulate Research Lab.)

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir (Başbüyük ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Keskin vd., 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başbüyük ve Forster, 2003).

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon/biyosorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi, kütle transferi ve adsorpsiyon hızı gibi potansiyel hız kontrol basamaklarının belirlenmesi için deneysel verilere uygulanan kinetik ifadeler geliştirilmiştir.

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmanın nasıl gerçekleştiğini araştırmak için Sınır Tabaka Difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve Parçacık İçi Difüzyonu (Weber Morris modeli) ile adsorpsiyon/biyosorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek için de Yalancı (Pseudo) birinci mertebe ve Yalancı (Pseudo) ikinci mertebe kinetik modeller aşağıda sunulmuştur (Sağ ve Kutsal, 2000; Özdemir 2006). Adsorpsiyon dengeye ulaşıncaya kadar geçen süre, denge süresi olarak tanımlanıp; bu süre deneysel çalışmalar ile belirlenir. Birinci ve ikinci derece reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar geçen adsorpsiyon/biyosorpsiyon hızını açıklamada kullanılabilir (Sağ ve Kutsal, 2000; Şencan, 2006).

3.1.4.1. Sınır Tabaka Difüzyon Modeli (Boundary Layer Diffusion, Dış Kütle Aktarımı)

Ağır metal iyonlarının yüzeydeki derişimi C_s 'in, biyosorpsiyon prosesinin başlangıcında, $t = 0$ 'da tanecik içi difüzyonun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanan model, Sınır Tabaka Difüzyon Modeli olarak adlandırılır. Metal iyonları ya da boya derişiminin zamana bağlı değişimi, sıvı-katı kütle aktarım katsayısı β_L 'ye eşitlik 3.11 ile bağlıdır:

$$\frac{dc}{dt} = -\beta_L \cdot S (C - C_s) \quad [3.11]$$

Burada C, herhangi bir t anında çözünen derişimdir ve t = 0 anında C = Co'dır. Cs tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanı olarak adlandırılmaktadır. Eşitlik 3.12, Eşitlik 3.11'ün sadeleştirilmiş halidir:

$$\left[d(C/Co)/dt \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta_L \cdot S \quad [3.12]$$

Eşitlik 3.12'ye göre zamanın C/Co değışiminin t = 0'da eğriye çizilen teğetin eğimi C=Co'dır. Cs verecektir.

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin araştırmak için -log C/Co değerin zamana (ilk 5-10 dk'lık kısım için) karşı grafiğı çıkartılır. Oluşan eğrinin doğrusallığının l'e yakınlık derecesi film difüzyonunun etkisinin bir ölçüsü olarak tanımlanır (Balcı, 2007).

3.1.4.2. Parçacık İçi Difüzyon (Intraparticle Diffusion) (Weber-Morris) Modeli

Dış kütle aktarımı, yüksek çalkalama hızları için dahi ihmal edilemez, ancak iyi karıştırılan kesikli bir sistemde taneciğı çevreleyen sınır tabakası oldukça küçülmüş veya çalkalama hızı denge üzerinde etkin bir parametre değilse dış kütle aktarımı oldukça azalır. Bu durumda tanecik içi difüzyon hız belirleyici olabilir. Bu fikri açıklayan Weber-Morris eşitliğı aşağıdaki şekilde yazılabilir (Eşitlik 3.13):

$$q = K * t^{\frac{1}{2}} \quad [3.13]$$

Bir çok proses için bu modele göre zamanın kareköküne karşı biyosorbent kütlesi başına giderim (q) miktarı grafiğı geçirildiğinde bir doğru elde edilecek ve bu doğrular orjinden geçiyorsa tanecik içi difüzyon hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilecektir. Tanecik içine difüzyon aslında yatışkın olmayan bir prosestir ve K'nın değeri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe zamanla azalır. Sulu çözeltilerden çözünen biyosorpsiyonu için yüzey göçünün önemi daha azdır ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir.

Birçok proses için bu modele göre zamanın kareköküne karşı biyosorbent kütlesi başına giderim (q) miktarı grafiğe geçirildiğinde, dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait lineer kısım ve daha sonra denge eğrisi gözlemlenmiştir (Garg vd., 2004; Sarkar vd., 2003; Singh ve Pant, 2004; Rengaraj vd., 2004; Choy vd., 1999).

3.1.4.3. Kinetik Modeller

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen birinci dereceden reaksiyon denklemidir (Ho ve Wang, 2004; Özdemir 2006; Şencan 2006). Reaksiyon denklemi aşağıda ifade edilmiştir (Eşitlik. 3.15):

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = -\frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad [3.14]$$

Yalancı birinci dereceden hız eşitliği pek çok durumda toplam adsorpsiyon/biyosorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon/biyosorpsiyon ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. (Babuşcu, 2007).

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir (Kabak, 2008) (Eşitlik 3.15).

$$\frac{1}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad [3.15]$$

İkinci dereceden hız eşitliği (Eşitlik 3.16):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad [3.16]$$

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t 'ye karşı ayrı ayrı grafiğe dökülmesiyle $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler üzerinden değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Balcı, 2007).

3.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorbat, biyosorbent ile temas ettirildiğinde biyosorbentin adsorbatı hemen biyosorplanmaya başladığı, daha sonra biyosorplanma hızı yavaşlayarak belli bir süre sonunda sabit kaldığı gözlemlenmektedir, iki sistemde biyosorplanma hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir. Yani denge durumu söz konusudur. Biyosorbentteki adsorbat derişimi ile çözeltide bulunan adsorbat derişimi dengededir ve bu da biyosorpsiyon prosesinin dengede tersinir bir sistem olduğunu göstermektedir. Böylece termodinamik çalışmalar, bu sistem için uygulanabilmektedir,

Biyosorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek biyosorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir.

Biyosorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Biyosorpsiyonun spontane (kendiliğinden olabilme) olması için Eşitlik.3.20’de ΔH^O ve ΔG^O değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003).

$$\Delta G^O = \Delta H^O - T\Delta S^O \quad [3.17]$$

Belirli bir sıcaklıkla yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 3.18 yardımı ile hesaplanır (Dakiky vd., 2002; Nollet vd., 2003; Aksu. 2002).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad [3.18]$$

Eşitlik 3.18 yardımı ile bulunan K_e , Eşitlik.3.19’da yerine konularak Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky vd.. 2002; Nollet vd., 2003).

$$\Delta G^O = - RT \ln K_e \quad [3.19]$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^O - \Delta H^O}{R} \times \frac{1}{T} \quad [3.20]$$

Eşitlik 3.20 kullanılarak, $\ln K_e$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van’t Hoff) oluşan doğrunun eğimi ve kesini noktası ile ΔH^O ve ΔS^O hesaplanmaktadır.

ΔH^o 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^o 'in negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılmaktadır, ΔS^o 'ın pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade etmektedir (Nollet vd., 2003).

3.1.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı

Adsorpsiyon izotermi, tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle eşitliği aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (Eşitlik 3.21):

$$V(C_o - C_1) = W(Q_1 - Q_o) = WQ_1 \quad [3.21]$$

Eşitlik 3.21 düzenlenecek olursa, Q_1 yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi şekilde açıklayan izoterminin q_e değeri yazılırsa Eşitlik.3.22 elde edilir.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_o - C_1}{q_e} \equiv \frac{C_o - C_e}{\frac{Q^o b C_e}{1 + b C_e}} \equiv \frac{C_o - C_e}{K_F C_e^{1/n}} \quad [3.22]$$

Eşitlik.3.22 yardımıyla belirli bir hacimdeki atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli adsorbent miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön bir tahminde bulunarak tasarım yapılması kolaylaşır (Doğan ve Alkam, 2003).

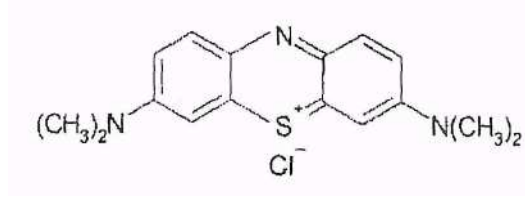
4. MATERYAL ve METOD

4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Ağır metal çözeltilerinin hazırlanması: Cu(II) çözeltisi, bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kimyasalından gerekli miktarlar alınarak (3,9319g) ve Zn(II) çözeltisi; Çinko klorür (ZnCl_2) kimyasalından gerekli miktarlar alınarak (2,08g) 1000 mg/L konsantrasyonunda 1L hacminde hazırlanmıştır. Farklı Cu(II) ve Zn(II) iyon derişimleri stok metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Boya çözeltilerinin hazırlanması

Metilen Blue (MB) stok çözeltisinin hazırlanması: Metilen Blue boyasının çözeltisi, Şekil 4.1'de kimyasal yapısı ve Çizelge 4.1'de fiziksel özellikleri verilen Metilen Blue boyasından ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gerekli miktarlar alınarak (1g) ve 1000 mg/L konsantrasyonunda 1 L hacminde hazırlanmıştır. Farklı Metilen Blue boya derişimleri stok boya çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.



Şekil 4.1 Metilen blue boyasının kimyasal yapısı

Çizelge 4.1 Metilen blue boyasının fiziksel özellikleri

Sınıflandırma Numarası	52015
Suda çözünürlük	%3.55
Alkolde çözünürlük	%1.48
λ max	663 nm
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

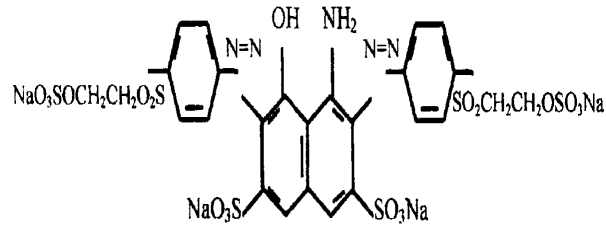
Everzol Yellow 3RS H/C (EYRS) stok çözeltisinin hazırlanması: EYRS stok çözeltisi, EYRS boyasından gerekli miktar alınarak (lg) 1000 mg/L konsantrasyonunda 1 L hacminde hazırlanmıştır.

. Farklı EYRS boya derişimleri stok boya çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Literatürde kimyasal yapısı hakkında bilgi bulunamamıştır.

Everzol Black B (EBB) stok çözeltisinin hazırlanması: EBB stok çözeltisi, EBB boyasından gerekli miktar alınarak (lg) 1000 mg/L konsantrasyonunda 1 L hacminde hazırlanmıştır.

Farklı EBB boya derişimleri stok boya çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

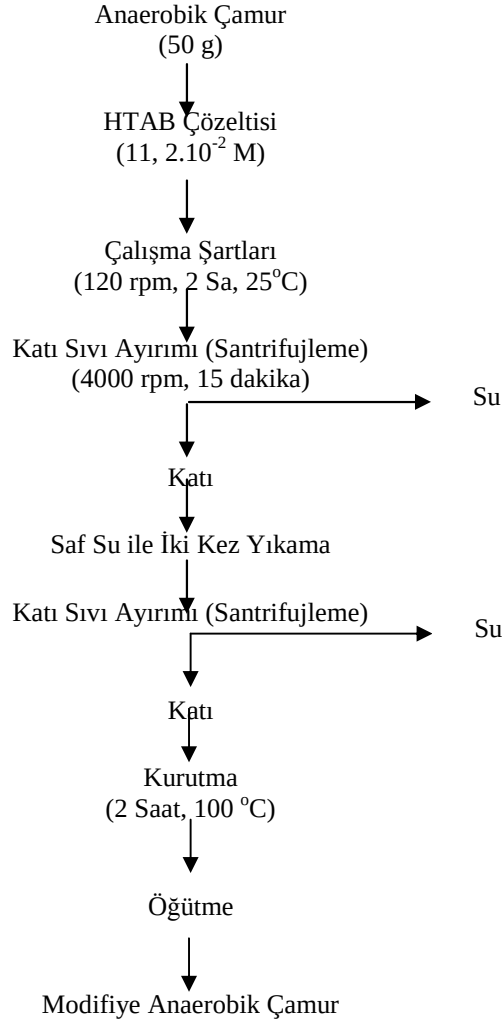


Şekil 4.2 EBB boyasının kimyasal yapısı

Kimyasallar kullanılmadan önce nemlerinin giderilmesi için etüvde 110°C’de 2 saat kurutulmuştur. Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler distile su ile hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler HC1 ile asitlendirilerek karanlık ortamda saklanmıştır.

Ayrıca; hazırlanan çözeltilerin pH ayarlamaları NaOH ve H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Modifiye anaerobik çamurun hazırlanması (HTAB: hekza desil trimetil amonyum bromür)



Şekil 4.3 Modifiye anaerobik çamurun hazırlanma akım şeması

Molekül ağırlığı 346.46 olan bir kuarternary amin olan HTAB (hekza desil trimetil amonyum bromür) anaerobik çamur yüzeyinin modifiye edilmesi için kullanılmıştır. Modifiye edilmiş anaerobik çamurun hazırlanma adımları Şekil 4.3’de görülmektedir. Organik bileşiklerin modifiye edilmiş killer ile giderilmesine ait çalışmalar mevcuttur. Modifiye bentonit kullanılarak benzen toliene, etilenve oxylene giderilmesi; modifiye edilmiş katı mineraller kullanılarak benzen tolien ethylenenin adsorpsiyonu sıvı atıklardaki tetraklorometanın modifiye bentonit ile giderilmesi (Smit,

1990); modifiye bentonit kullanılarak nitrobenzen, aniline ve naphtalaminin adsorpsiyonu (Zhu, 1997) bu çalışmalardan birkaçıdır. Ayrıca zeolit ile renk giderim çalışmalarında modifikasyon yapılmıştır (Armagan ve diğ., 2004).

0.02 M bir litrelik HTAB çözeltisi hazırlanmış içerisine 50 gram anaerobik çamur konularak 120 rpm de 2 saat 25 °C de karıştırıldı. Daha sonra 15 dakika santrifüjlenmiştir. Saf su ile 2 kez yıkandıktan sonra aynı koşullarda santrifüjlenip 2 saat 100°C de kurutulmuş ve biyosorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

4.2. Kesikli ve Sürekli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar

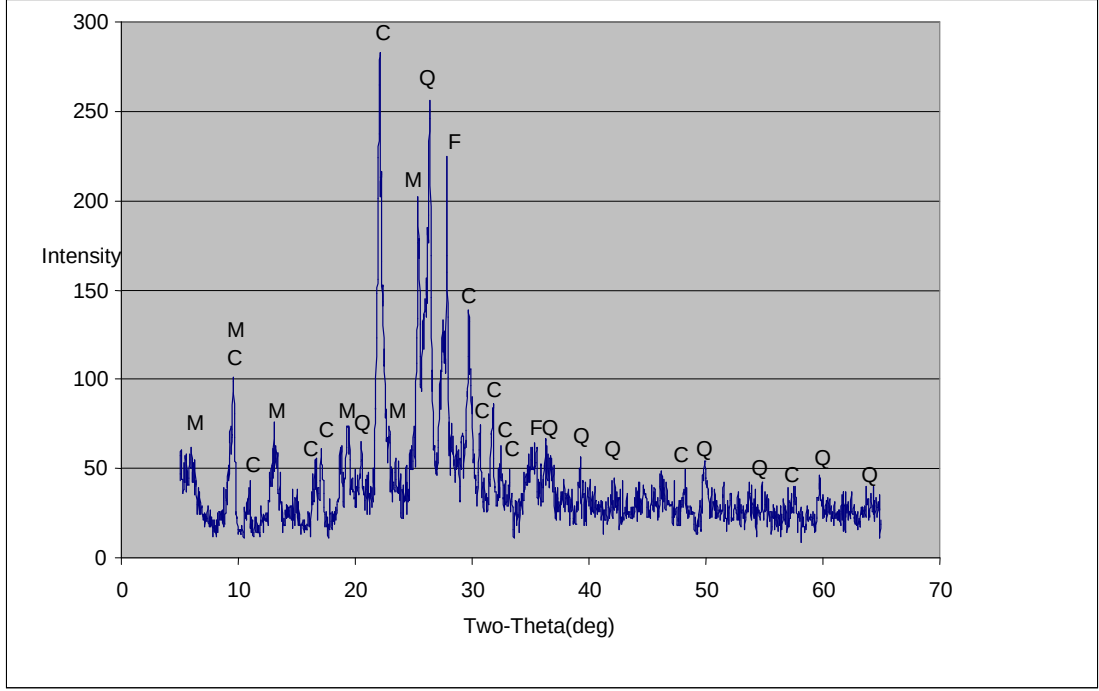
Deneylerde, WTW-(Inolab) marka pHmetre kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışma boyunca santrifüjleme işlemlerinde Hettich (EBA 21) marka santrifüj kullanılmıştır. Kesikli sistem çalışmaları Gerhard marka çalkalamalı inkübatörde sürdürülmüştür. Bakır ve Çinko iyon derişimlerinin tayinleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GBC Avanta Σ) kullanılarak bakır (II) için λ : 217.9 nm, Çinko (II) için λ : 213.9 nm’de absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir. Metilen Blue, Everzol Black B ve Everzol Yellow 3RS H/C boylarının maksimum dalga boyları ise, Uv-spektrofotometre (CHEBIOS) ile $\lambda_{\max}$: 663 nm, 592 nm ve 416 nm absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir.

4.3. Adsorbent/Biyosorbent Seçimi

Adsorbent olarak zeolit, biyosorbent olarak anaerobik çamurun doğal hallerinin ve ön işleminden geçirilmiş hallerinin kullanılarak deneylerin yürütülmesi planlanmıştır. Bu amaçla adsorbent olarak kullanılan zeolit Sivas ilinin Yıldızeli İlçesinden alınmış olup, biyosorbent olarak kullanılacak olan anaerobik çamur Kayseri’deki atıksu arıtma tesisinin çamur çürütücü kısmından alınmıştır. Çamur çürütücüden alınan anaerobik çamur çökmeye bırakılmıştır. Daha sonra 60°C’de etüvde 72 saat bekletilmiştir. Tam olarak kurumayan anaerobik çamur saf su ile birkaç kez yıkanmış ve ardından tekrar etüvde 60 °C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

Sivas Yıldızeli Yöresi zeolit örnekleri klinoptilolit, mordanit, feldispat ve kuartz karışımlarından oluşmaktadır. Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde Rigaku D Max III C marka X-ray diffractometer (XRD) ile minerolojik özellikleri

belirlenmiştir. Ön denemeden geçirilen uygun boyuttaki 0.125 mikrometrenin altındaki zeolit örneklerinin XRD sonuçları Şekil 4.4’de verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre örnekteki temel minerallerin klinoptililt ve mordenit olduğu görülmektedir. FT-IR spektro ölçümleri için Mattson 1000 FTIR spectrohotometer (UK) kullanıldı. Zeolit örneklerinin doğal ve optimum koşullarda adsorplandıktan sonraki boya ve ağırmetal için yapısal değişimi incelendi. Örneklerin peleti Pellets KBr ile hazırlandı.



C: Klinoptililit M: Mordenit Q: Kuartz F: Feldispat

Şekil 4.4 X-ray diffraction (XRD) analizinin sonuçları

4.4. Zeolit/Anaerobik Çamurun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon İçin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan zeolit farklı çaplara sahip eleklerden (125 μm , 355 μm , 500 μm) geçirilerek elenmiş ve deneylerde 125 mikrometrenin altında kalan zeolitler deneylerde adsorbent olarak kullanılacaktır. Biyosorbent olarak kullanılması kararlaştırılan anaerobik çamur distile su ile yıkandıktan sonra etüvde 60°C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

4.5. Adsorbentin/Biyosorbentin Ön İşlemden Geçirilmesi

Metal (Cu^{+2} , Zn^{+2}) ve boya (MB, EYRS ve EBB) çözeltilerinin giderim çalışmalarında; adsorbent/biyosorbent (zeolit/anaerobik çamur) doğal ya da adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitelerini artırmak amacıyla ön işlemden geçirilerek kullanılmışlardır. Bu amaçla adsorbent ve biyosorbent dört farklı ön işlemden geçirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu ön işlemlerden geçirilen adsorbent/biyosorbent belirlenen koşullarda ön deneme çalışmalarında kullanılmış, doğal adsorbent/biyosorbentin giderim verimi göz önünde tutularak en iyi giderim verimine sahip olan işlem görmüş adsorbent/biyosorbent kesikli sistemlerdeki deneylerde kullanılmıştır. Ön işlemlerde yapılan işlemler Çizelge 4.2’de aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.2 Biyosorbentlerin ön işlem süreçleri

Ön işlemde kullanılan madde	İşlem Süreci
0.1 M NaOH ile ön işlem	25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm’de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.
0.1 M CaCl_2 ile ön işlem	200 mL hacminde 0.1 M CaCl_2 çözeltisi içerisine 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm’de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır.
0.1 M NaCl ile ön işlem	200 mL hacminde 0.1 M NaCl çözeltisi içerisine 25 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm’de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır..
Ticari deterjan	30 g ticari çamaşır deterjanı 200 mL saf suda çözüldü. 15 g kurutulmuş biyosorbent konularak 24 saat 130 rpm’de çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır

4.6. Kesikli Sistemlerde Yürütülen Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem çalışmalarında tek bileşenli, iki bileşenli ağır metal ve iki bileşenli ağır metal+boya iki bileşenli boya + boya giderimine etki eden parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar yürütülmüştür. Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon deneyleri kesikli sistemde 250 mL’lik erlenlerle 100 mL’lik hacimlerde çalışılmıştır. Kullanılan bu erlenlerin ağızları adsorpsiyon/biyosorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Deneyler, literatür incelenmesi sonucunda seçilen

130 rpm sabit karıştırma hızında çalkalamalı inkübatörde yürütülmüştür (Şekil 4.5). Deney sonunda çözeltilerden biyosorbentler 4000 rpm’de santrifüjlenerek uzaklaştırılmıştır. Çözeltide kalan metal iyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve boya derişimi de Uv-spektrofotometrede absorbens değeri okunarak tayin edilmiştir.



Şekil 4.5 Kesikli sistem deney düzeneği

4.6.1. pH’ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon prosesine pH’ın etkisini belirleyebilmek için 100 mg/L konsantrasyonunda, 100 mL hacmindeki metal (Cu^{+2} , Zn^{+2}) ve boya (MB, EBB, EYRS) çözeltilerinin, başlangıç pH’ları 2, 3, 4, 5, 6, 7’ye ayarlanmıştır. 20g/L adsorbent/biyosorbent (zeolit, anaerobik çamur) eklenerek, 2 saat temas süresinde oda sıcaklığında (20°C) çalkalamalı inkübatörde deneyler yürütülmüştür.

4.6.2. Başlangıç Kirlenici Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyona Etkisi

25-250 mg/L konsantrasyonunda ve 100 mL hacmindeki metal iyonları (Cu^{+2} , Zn^{+2}) ve boyalar (MB, EYRS ve EBB) çözeltileri ile optimum pH’da, 20 g/L adsorbent/biyosorbent (zeolit, anaerobik çamur) eklenerek, 2 saat temas süresinde oda sıcaklığında (20°C) çalkalamalı inkübatörde çalışılmış ve izoterm verileri elde edilmiştir.

4.6.3. Adsorbent/Biyosorbent Miktarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Belirlenen başlangıç pH'larında ve yine belirlenen metal ve boya konsantrasyonlarında 100 mL hacminde hazırlanan çözeltilere farklı dozajlarda (2, 5, 10, 15, 20 g/L) adsorbent/biyosorbentler (zeolit, anaerobik çamur) ilave edilmiş ve 2 saat temas süresinde oda sıcaklığında (20°C) adsorbent/biyosorbent miktarının, adsorpsiyon/biyosorpsiyona etkisi incelenmiştir.

4.6.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

pH, başlangıç kirletici konsantrasyonu ve biyosorbent dozajı belirlendikten sonra temas süresinin etkisini ve kinetiğini belirlemek amacıyla farklı temas sürelerinde (15-30-60-120-240-360-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür.

4.6.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Tüm koşullar belirlendikten sonra, termodinamik çalışmalarda kullanılmak üzere farklı sıcaklıklarda (20-30-40-50°C) kesikli sistemde çalışılmıştır.

4.7. Desorpsiyon Çalışmaları

Doğal halde bulunan ye ön işlemden geçirilmiş olan adsorbent/biyosorbent kesikli sistem çalışmalarında doygunluğa ulaştıktan sonra, HCl ve adsorbent/biyosorbentin ön işlemden geçirilmesi işleminde kullanılan kimyasallar desorbent olarak kullanılmış ve kesikli sistem çalışmalarında belirlenen koşullarda biyosorbentlere desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Sürekli sistemde rejenerasyon için burada en iyi desorpsiyonu sağlayan kimyasal kullanılacaktır.

4.8. İki Bileşenli Giderim Çalışmaları

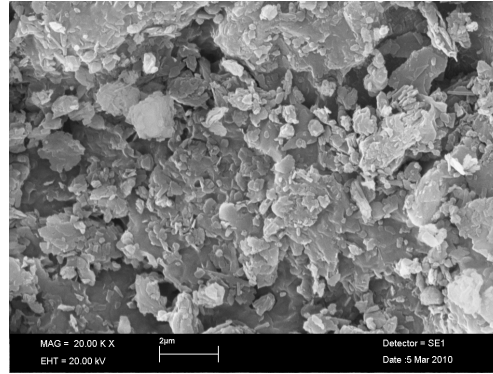
Tek bileşenli yapılan (Cu^{+2} , Zn^{+2} , MB, EYRS VE EBB kesikli sistemde giderim çalışmaları) çalışmalar sonucunda elde edilen veriler değerlendirilmiş ve iki bileşenli giderim çalışmaları için çalışma koşulları oluşturulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda bulunan (0-250 mg/L) iki ayrı kirleticinin (Cu^{+2} , Zn^{+2} , MB, EYRS ve EBB) adsorbent/biyosorbent kullanılarak çözeltiden giderim verimleri araştırılmıştır.

5. BULGULAR

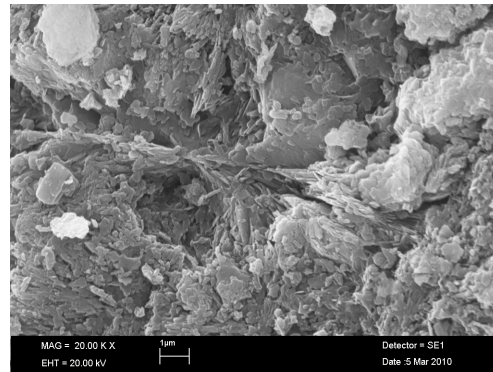
5.1. Zeolit ve Anaerobik Çamurun Yapısal Olarak İncelenmesi:

Zeolitin Cu (II), Zn(II), MB ve aerobik çamurun Reatif boyalar (EYRS, EBB) ve Cu(II) ile adsorpsiyon/biyosorpsiyondan önceki ve sonraki yapısal değişimi ve morfolojisini belirlemek için SEM görüntüleri Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’ de verilmiştir.

SEM görüntülerine bakıldığında, anaerobik çamurun ve zeolitin heterojen yapıya sahip olduğu, yüzey üzerinde boşluk ve gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. Dış yüzeydeki bu gözenekler ve boşluklar, adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesi açısından önemlidir. Çalışmada kullanılan kirleticilerle adsorpsiyon/biyosorpsiyonun gerçekleşmesinden sonraki SEM görüntülerinde kısmen boşlukların dolduğu ve kirleticilerin yüzeyde depolandığı düşünülmektedir.



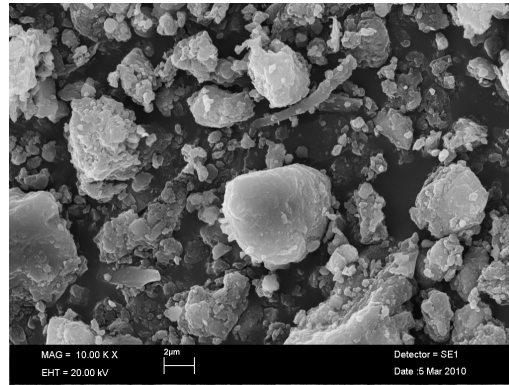
Şekil 5.1 Zeolitin adsorpsiyondan önceki SEM görüntüsü



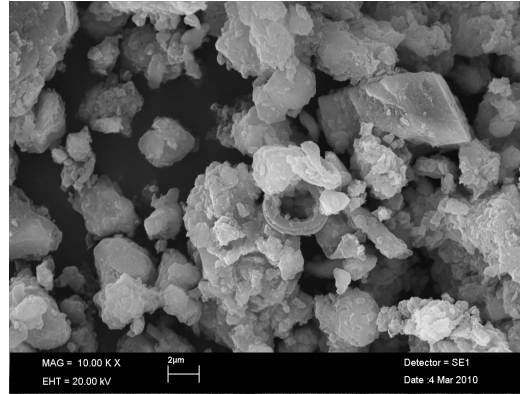
Şekil 5.2 Zeolit ile MB’nun adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



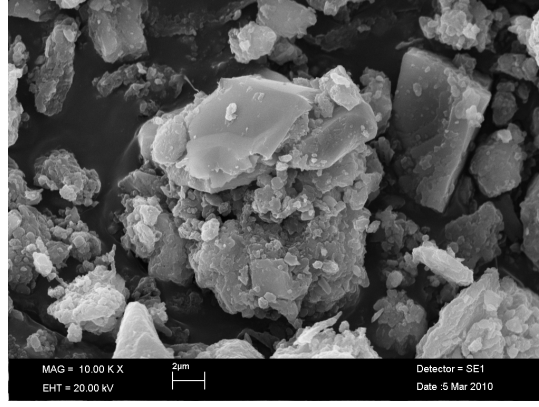
Şekil 5.3 Zeolit ile Zn(II)'nin adsorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



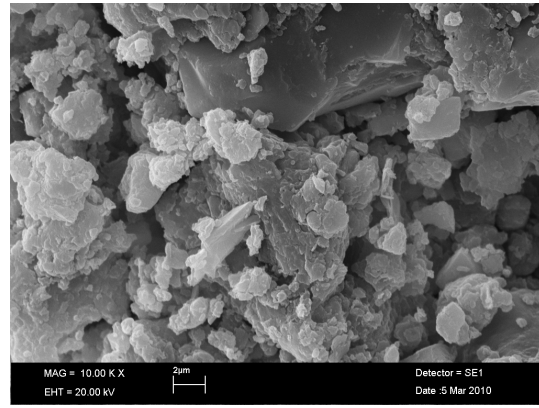
Şekil 5.4 Anaerobik çamurun biyosorpsiyondan önceki SEM görüntüsü



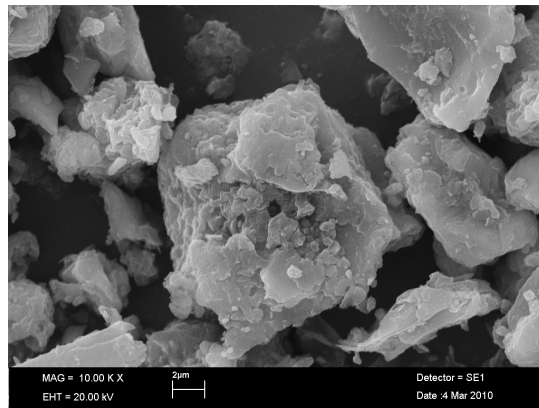
Şekil 5.5 EYRS ile anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



Şekil 5.6 Cu(II) ile anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki SEM görüntüsü



Şekil 5.7 HTAB ile şartlandırılmış anaerobik çamurun SEM görüntüsü



Şekil 5.8 EBB ile şartlandırılmış anaerobik çamurun biyosorpsiyondan sonraki görünümü

5.2. pH'ın Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Ortam pH'ının metallerin çözelti kimyasını, adsorbent/biyosorbentteki fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonların rekabetini etkilediği için ağır metal ve boyanın adsorpsiyonunda/biyosorpsiyonunda, önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir (Veglio ve Beolchini, 1997). Başlangıç pH'ının; Cu(II), Zn(II), MB, EYRS ve EBB iyonlarının birim adsorbent/biyosorbent ağırlığı başına adsorplanan/biyosorplanan Cu(II), Zn(II), MB, EYRS ve EBB miktarına etkisi 100 mg/L başlangıç kirletici iyon derişiminde 2 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH 2.0-7.0 aralığında incelenmiştir (Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12). Zeolitte, Cu(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 5.0'de 5.0 mg/g, Zn(II) için pH 7.0'de 4.7 mg/g ve MB için pH 5.0'de 5.0 mg/g olarak bulunmuştur. Anaerobik çamurda, Cu(II) için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi pH 4.0'de 4.9 mg/g, EYRS için pH 4.0'de 4.4 mg/g ve EBB için pH 4.0'de 2.2 mg/g olarak bulunmuştur.

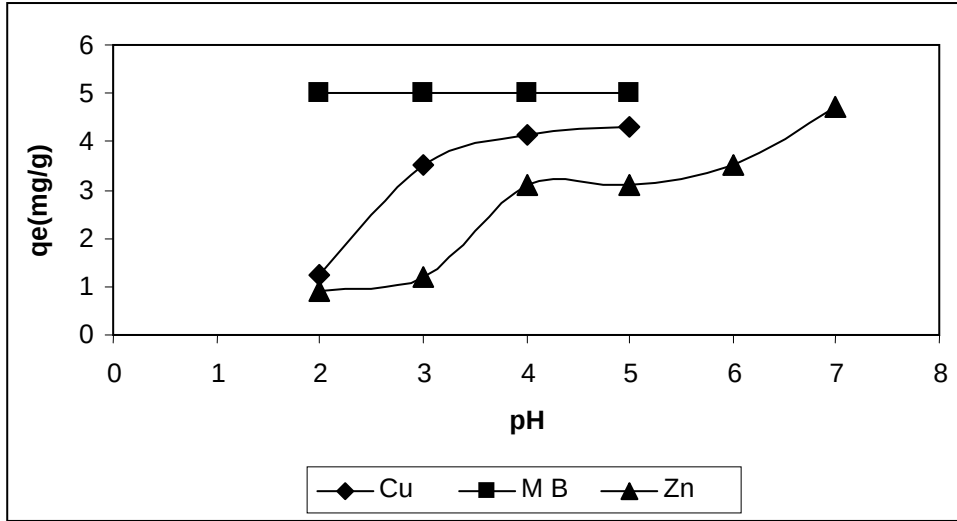
Çizelge 5.1'de Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum pH'lar ve Çizelge 5.2'de Cu(II), EYRS ve EBB için optimum pH'lar verilmiştir.

Çizelge 5.1 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum pH'lar

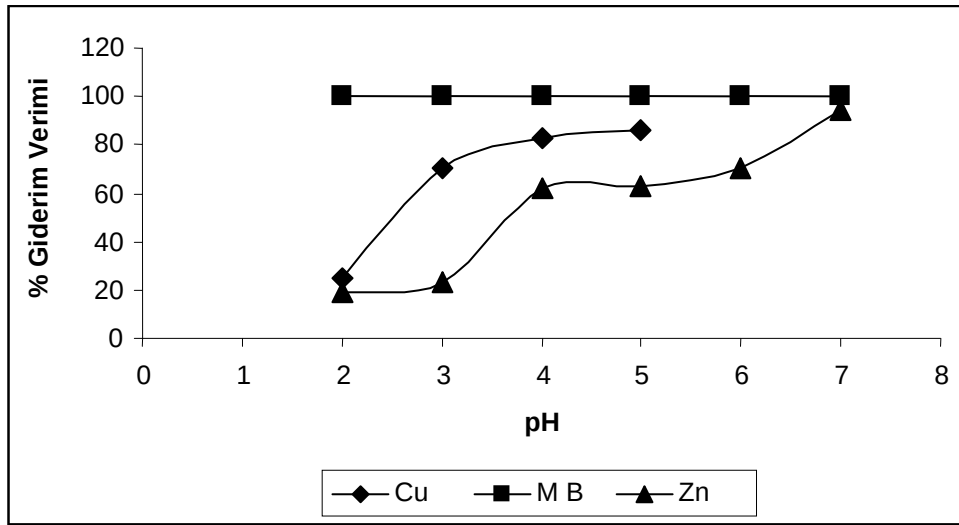
	Optimum pH	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	5	86	5.0
Zn(II)	7	94	4.7
MB	5	100	5.0

Çizelge 5.2 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum pH'lar

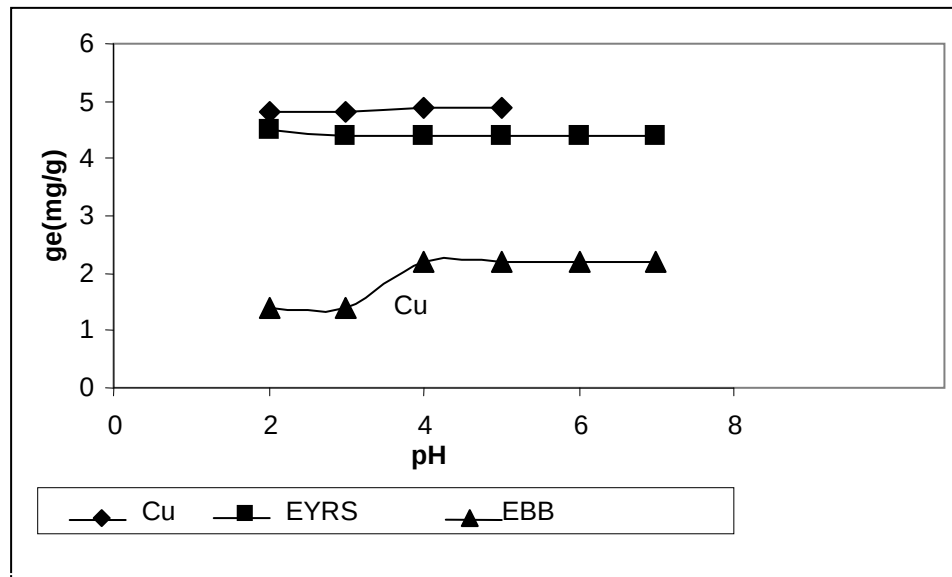
	Optimum pH	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	4	97	4.9
EYRS	4	88	4.4
EBB	4	45	2.2



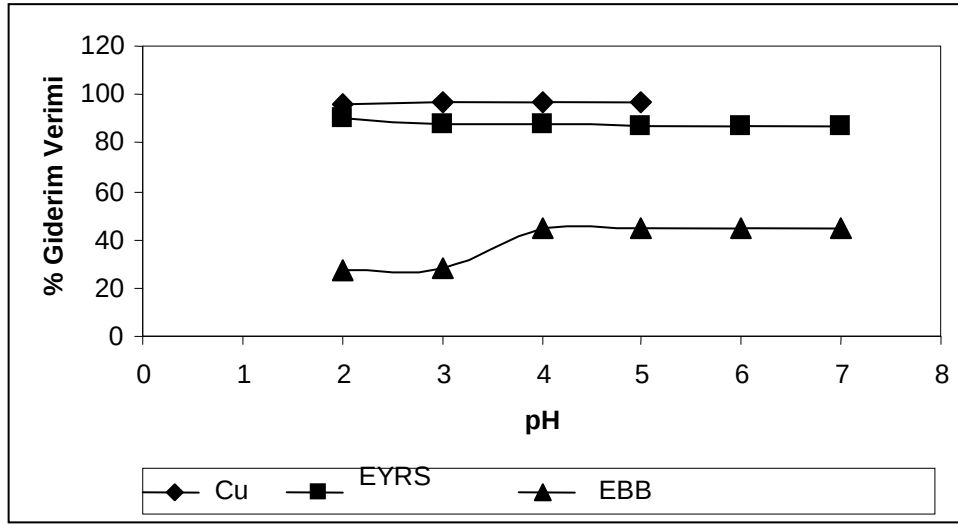
Şekil: 5.9 pH'ın etkisi; Cu(II), Zn(II) ve MB'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi (Şartlar; Cu(II), Zn(II) ve MB için Co: 100, 100,100 mg/L, pH:2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:20 g/L, T: 20°C, temas süresi:2 sa)



Şekil 5.10 pH'ın etkisi; Cu(II), Zn(II) ve MB'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), Zn(II) ve MB için Co: 75, 25, 75 mg/L, pH:2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:20 g/L, T: 20°C, temas süresi:2 sa)



Şekil 5.11 pH'ın etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için Co:100, 100, 100 mg/L, pH:2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:20 g/L, T: 20°C, temas süresi:2 sa)



Şekil 5.12 pH'ın etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için Co:100, 100, 100 mg/L, pH: 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, Xo:20 g/L, T: 20°C, temas süresi:2 sa)

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon/biyosorpsiyon proseslerinde pH'ya bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbentin/biyosorbentin yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin/biyosorbentlerin yüzeyleri H^+ değişimi bakımından daha yoğundur. Bu nedenle hidrojen iyonları ile aynı yüke sahip Cu(II), Zn(II) iyonlarının adsorbentin/biyosorbentin yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır. Ortam pH'ının artırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Böylece (-) yüklü yüzeyler ile Cu(II), Zn(II) ve katyonik boya olan MB'nin elektrostatik etkileşimi artacaktır. Ancak Cu(II) ve MB'nin düşük pH değerlerinde de adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitelerinin fazla değişmemeleri (+) yükle kaplanan adsorbent ve biyosorbente elektrostatik çekimin yanı sıra iyon değişiminin de olabileceğinin göstergesi olabilir (Muhammad vd., 2010; Graham vd., 2001; Müjde ve Özer 2003).

Ayrıca pH'ın 6'dan büyük değerlerinde ise çözeltideki Cu(II) iyonlarının hidrolizi ile farklı hidrokso Cu(II) iyonları oluşmakta ve sonuçta Cu(II) iyonları mavi renkte bakır (II) hidroksit olarak çökelmeye başlamaktadır. pH>6.2 ise sulu çözeltiden Cu(II) gideriminde hem adsorpsiyon hem de çökeltme ile giderim görülmektedir.

Doğan ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan Perlit ile Metilen Blue gideriminin kinetiği ve mekanizması çalışmasında pH değerleri 3 ile 11 arasında çalışılmış ve pH değerleri arttıkça Metilen Blue' nun adsorpsiyonu da artmıştır. Bu artışı negatif yüklü yüzeylerle katyonik özellikteki boyaların elektrostatik etkileşimi olarak açıklamışlardır. Perlit yüzeyi ile boya bileşiklerinin elektostatik etkileşim gücünün pH değerleriyle arttığını belirtmişlerdir.

HTAB yardımıyla modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak giderim verimini ve biyosorpsiyon kapasitesini artırmak amaçlanmış olup, optimum parametreler tekrar belirlenmiştir.

Başlangıç pH'ının; EBB iyonunun birim biyosorbent ağırlığı başına biyosorplanan EBB miktarına etkisi 100 mg/L başlangıç kirletici iyon derişiminde 2 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (20°C) ve pH 2.0-7.0 aralığında ve 2 gram modifiye anaerobik çamur kullanılarak incelenmiştir. Modifiye anaerobik çamurda, EBB için optimum pH 4.0 olduğu görülmüştür. pH 4.0'de maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 5.0 mg/g, giderim verimi de % 100 olarak bulunmuştur. HTAB ile modifiye edildiğinde anaerobik çamurun giderim veriminin ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin büyük oranda arttığı görülmüştür. Çizelge 5.3'de doğal anaerobik çamur ile modifiye anaerobik çamur kullanılması sonucu elde edilen optimum pH, maksimum biyosorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi gösterilmiştir

Çizelge 5.3 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum pH

	Optimum pH	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Doğal anaerobik çamur	4	45	2.2
Modifiye anaerobik çamur	4	100	5.0

5.3. Başlangıç Kirletici Konsantrasyonunun Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç Cu(II), Zn(II), MB, EYRS ve EBB derişiminin adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesine etkisi, başlangıç kirletici derişimi 25-250 mg/L, 2 saat temas süresinde 20°C oda sıcaklığında, Cu(II), Zn(II), MB, EYRS ve EBB için sırasıyla 5.0, 5.0, 7.0, 4.0, 4.0 olacak şekilde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekiller incelendiğinde Şekil 5.13'de Cu(II) ve MB'da başlangıç kirletici derişimi arttıkça, birim adsorbent (zeolit) ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarının arttığı görülmektedir. Zn(II)'de ise başlangıç kirletici derişimi arttıkça, birim adsorbent (zeolit) ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarının 100 mg/L'ye kadar arttığı daha sonrada azaldığı görülmektedir. Şekil 5.14'de Cu(II), Zn(II) ve MB'nin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L kirletici derişiminde %100, %94 ve %96 giderim verimi sağlanırken 250 mg/L kirletici derişiminde giderim verimi Cu(II) için % 52'ye ve Zn(II) için %3'e düşerken MB için % 99'a çıkmıştır. 25 mg/L Cu(II), Zn(II) ve MB konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesi ise 5.0 mg/g, 1.2 mg/g ve 1.2 mg/g iken 250 mg/L Cu(II), Zn(II) ve MB konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) için 7.8 mg/g ve MB için 14.9 mg/g'a ulaşırken Zn(II)'de 0.4 mg/g'a düşmüştür. Şekil 5.15 ve Şekil 5.16 incelendiğinde başlangıç kirletici derişimi arttıkça, birim biyosorbent (anaerobik çamur) ağırlığı başına biyosorplanan kirletici miktarının da arttığı görülmektedir. Cu(II), EYRS ve EBB'nin giderim verimlerine bakıldığında, 25 mg/L krletici derişiminde % 100, % 74 ve % 27 giderim verimi sağlanırken 250 mg/L kirletici derişiminde Cu(II) % 97'ye düşmüştür, buna karşın EYRS % 89'a ve EBB' de % 51'e çıkmıştır. 25 mg/L Cu(II), EYRS ve EBB konsantrasyonlarında biyosorpsiyon kapasitesi ise 1.3 mg/g, 0.9 mg/g ve 0.3 mg/g iken 250 mg/L Cu(II), EYRS ve EBB konsantrasyonlarında biyosorpsiyon kapasitesi 12.01 mg/g, 11.1 mg/g ve 5.0 mg/g'a ulaşmıştır. Otero ve arkadaşları (2003), atık çamurdan ürettikleri adsorbentlerle MB giderimi çalışmışlardır. Farklı başlangıç Metilen Blue konsantrasyonunda yapılan çalışmada, 1500 mg/L başlangıç boya derişimine kadar yüksek giderim verimi elde etmişlerdir. Bunu da MB'nin katyonik bir boya ve aktif çamur yüzeyinin (-) yüklü olmasına bağlamışlardır.

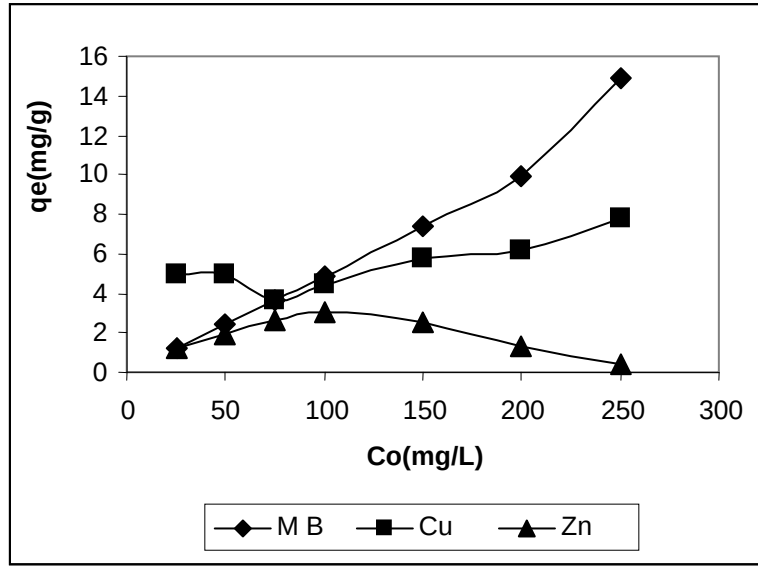
Çizelge 5.4'de Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum konsantrasyonlar ve Çizelge 5.5'de Cu(II), EYRS ve EBB için optimum konsantrasyonlar verilmiştir.

Çizelge 5.4 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum konsantrasyonlar

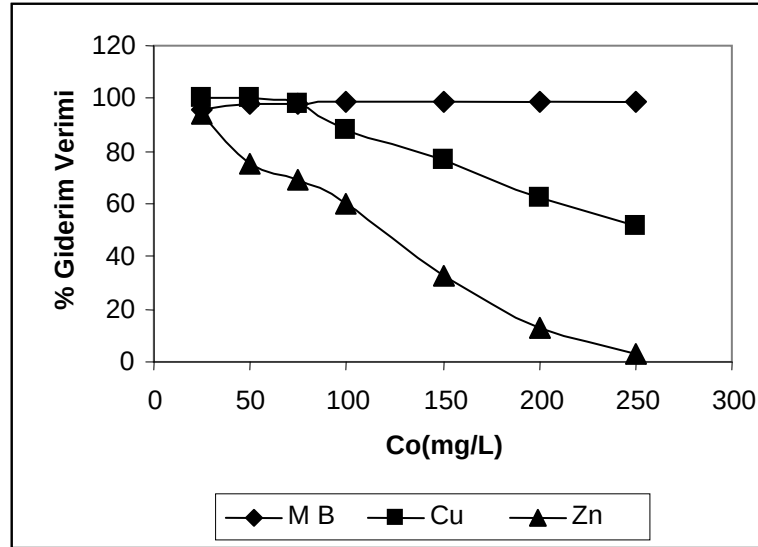
	Optimum Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	75	98	3,69
Zn(II)	25	94	1,2
MB	75	98	3,98

Çizelge 5.5 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum konsantrasyonlar

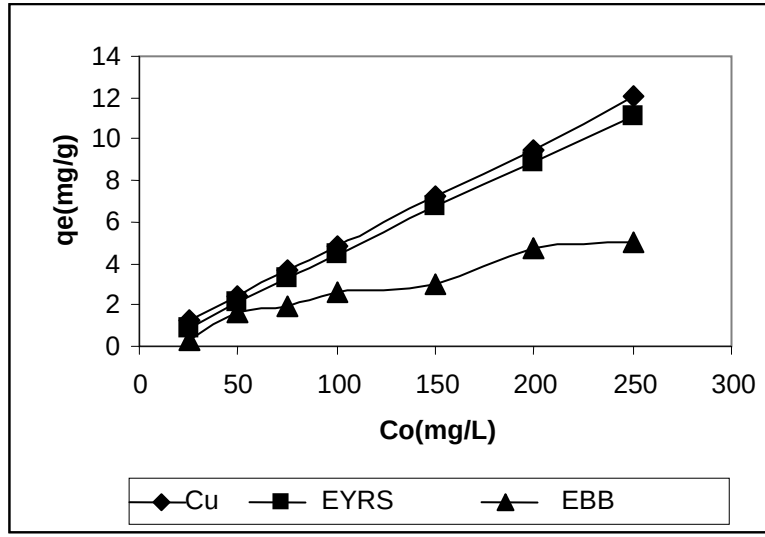
	Optimum Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	25	100	1,25
EYRS	100	88	4,4
EBB	100	51	2,6



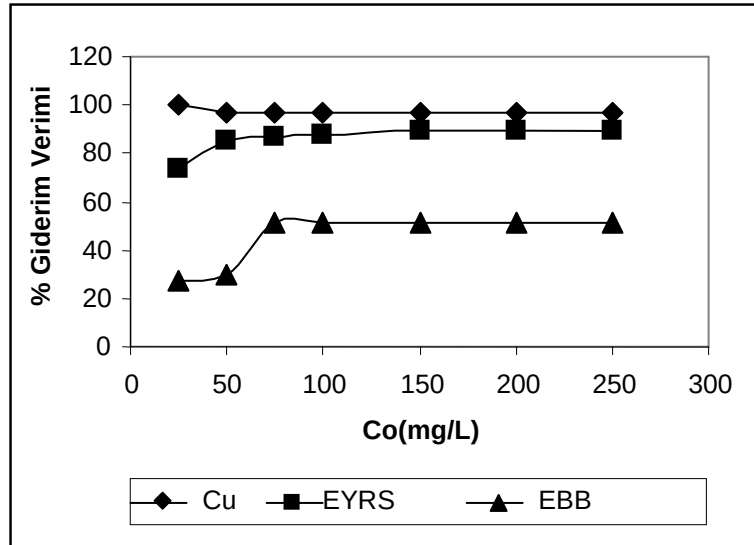
Şekil 5.13 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi, (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5.0, 5.0, 7.0, Xo: 20 g/L, temas süresi: 2 sa, T:20°C).



Şekil 5.14 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5.0, 5.0, 7.0, Xo: 20 g/L, temas süresi: 2 sa, T:20°C).



Şekil 5.15 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, Xo:20 g/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C)



Şekil 5.16 Başlangıçtaki kirletici derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, Xo:20 g/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C)

Başlangıç EBB derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi, başlangıç kirletici derişimi 25-250 mg/L, 2 saat temas süresinde, 2 gram modifiye anaerobik çamur kullanılarak ve 20°C oda sıcaklığında, EBB için 4.0 olacak şekilde çalışılmıştır.

Yapılan deney sonucu optimum konsantrasyonun 100 mg/L olduğu ve bu konsantrasyonda maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 4.7 mg/g ve giderim veriminin

de %89 olduğu Çizelge 5.6’da görülmektedir.

Çizelge 5.6 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum konsantrasyon

	Optimum Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Doğal anaerobik çamur	100	51	2.6
Modifiye anaerobik çamur	100	89	4.7

5.4. Adsorbent/Biyosorbent Derişiminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyona Etkisi

Adsorbent/biyosorbent miktarının adsorpsiyonun/biyosorpsiyonun kapasitesini etkilediği yapılan literatür çalışmalarından bilinmektedir. Bu nedenle Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda ve Cu(II), EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda, zeolitin adsorpsiyona ve anaerobik çamurun biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, adsorbent derişiminin (1-20 g/L aralığında) birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Cu(II) iyon miktarına etkisi; 75 mg/L başlangıç Cu(II) iyon derişiminde optimum pH 5.0’de, Zn(II) iyon miktarına etkisi; 25 mg/L başlangıç Zn(II) iyon derişiminde optimum pH 7.0’de ve MB iyonuna etkisi ise 75 mg/L başlangıç MB iyon derişiminde, optimum pH 5.0’de incelenmiştir (Şekil 5.17 ve Şekil 5.18). Ayrıca, biyosorbent derişimin (1-20 g/L aralığında) birim biyosorbent ağırlığı başına biyosorplanan Cu(II) iyon miktarına etkisi; 100 mg/L başlangıç Cu(II) iyon derişiminde optimum pH 4.0’de, EYRS iyon miktarına etkisi; 100 mg/L başlangıç EYRS iyon derişiminde, optimum pH 4.0’de ve EBB iyon miktarına etkisi ise 100 mg/L başlangıç EBB iyon derişiminde, optimum pH 4.0’de incelenmiştir (Şekil 5.19 ve 5.20).

Şekil 5.18’de görüldüğü üzere X_0 : 1 g/L iken, sırasıyla Cu(II), Zn(II) ve MB’nun çözültiden giderim verimi %23, %35 ve %90 olduğu, X_0 : 20 g/L’de ise sırasıyla Cu(II), Zn(II) ve MB’nun çözültiden giderim verimi %98, %96 ve %98’e

ulaşmıştır. X_0 : 5 g/L'den sonra adsorbent (zeolit) derişimin artması ile MB iyonunun çözeltiden giderim verimi değişmemiştir (%98). Birim adsorbent kütlesinde adsorplanan miktarı ise adsorbent derişimi arttıkça azaldığı gözlemlenmektedir (şekil 5.17). Bunun nedeni; Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının bağlanacağı yüzey alanlarının artması olabilir.

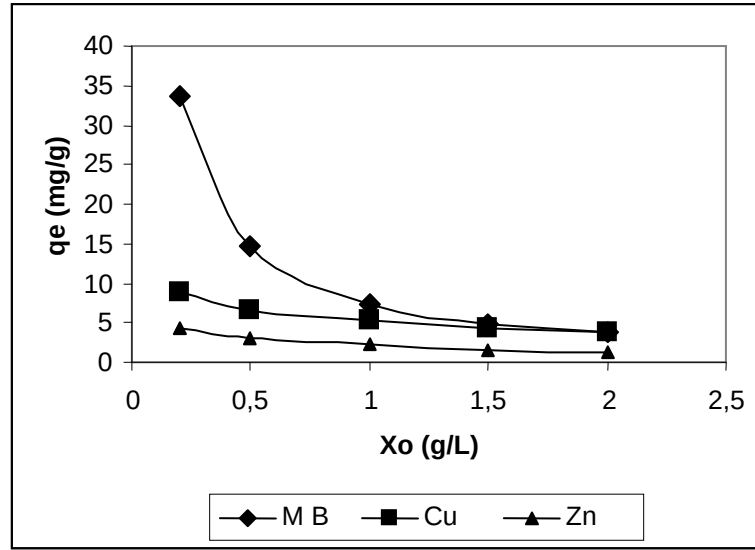
Çizelge 5.7'de Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum dozajlar ve Çizelge 5.8'de Cu(II), EYRS ve EBB için optimum dozajlar verilmiştir.

Çizelge 5.7 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum dozajlar

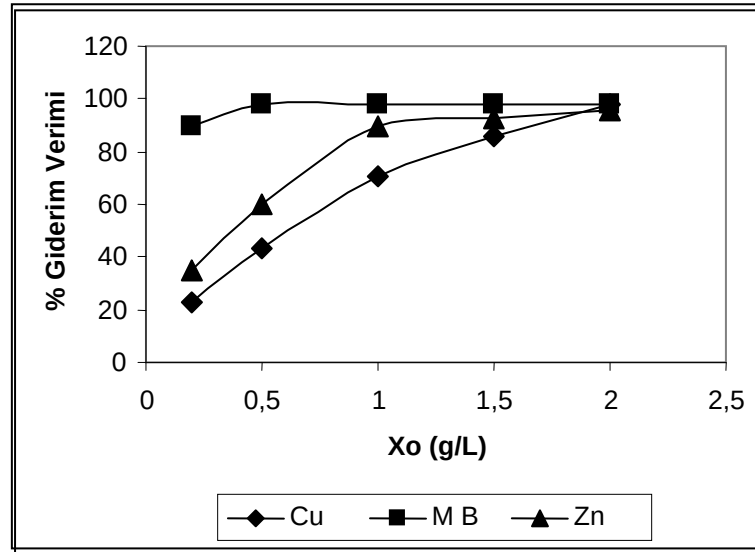
	Optimum Dozaj (gr/100 ml)	Giderim Verimi (%)	q _e (mg/g)
Cu(II)	2	98	3,7
Zn(II)	2	96	1,2
MB	2	98	3,7

Çizelge 5.8 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum dozajlar

	Optimum Dozaj (gr/100 ml)	Giderim Verimi (%)	q _e (mg/g)
Cu(II)	0,1	100	100
EYRS	0,1	91	91
EBB	0,1	16	16



Şekil 5.17 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi, (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5,0, 5,0, 7,0, Co: 75mg/L, 25 mg/L ve 75 mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C)

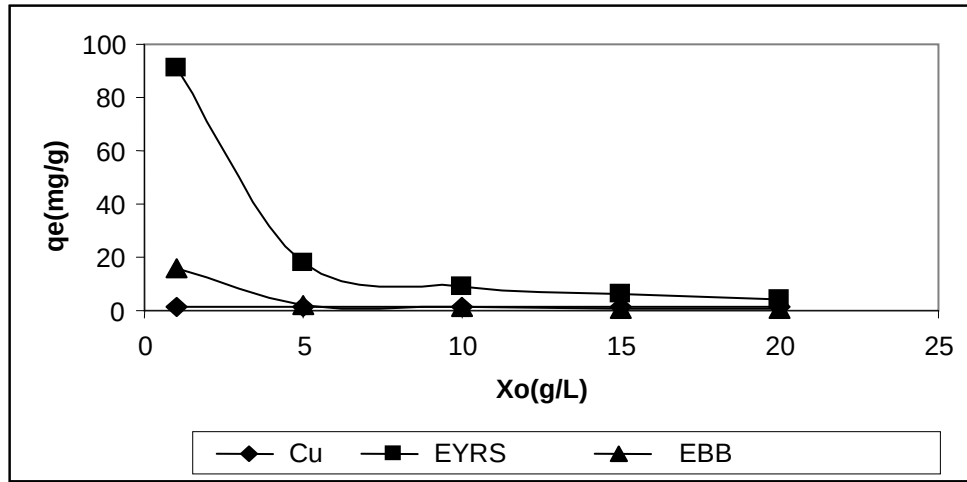


Şekil 5.18 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5,0, 5,0, 7,0, Co: 75mg/L, 25 mg/L ve 75 mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C).

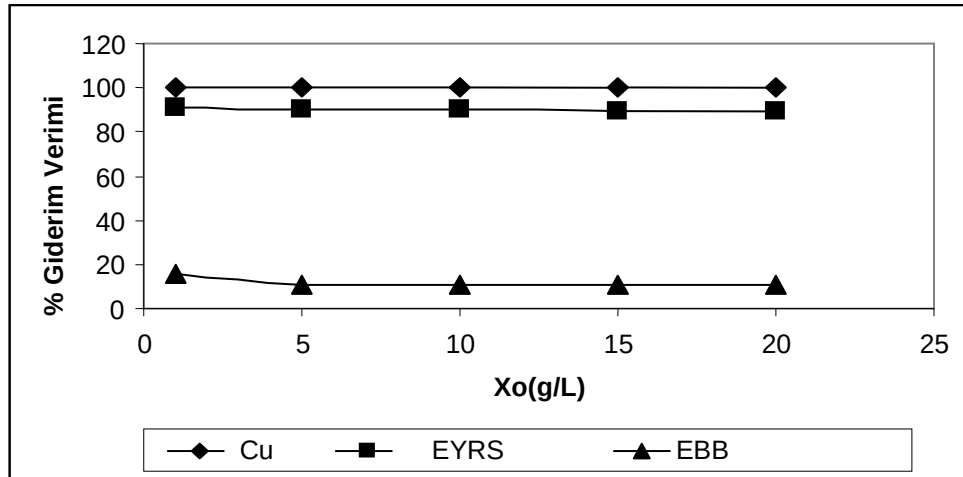
Şekil 5.20'ye baktığımızda farklı biyosorbent (anaerobik çamur) derişimleri Cu(II) giderimini hiç etkilememiş olup giderim verimi Xo: 1 g/L'de iken bile %100

olup X_0 : 20 g/L'de de %100 dır. EYRS'de farklı biyosorbent derişimleri giderim verimini çok etkilememiş yaklaşık %90'larda her derişimde giderim verimi elde edilmiştir. Sadece EBB'de giderim veriminde biyosorbantın derişimi arttıkça küçük bir düşüş görülmüştür (%5) ve daha sonra giderim verimi X_0 : 5 g/L'den sonra sabit kalmıştır. EYRS ve EBB'de birim biyosorbent kütleinde biyosorplanan miktarı ise biyosorbent derişimi arttıkça azaldığı gözlemlenmektedir. Cu(II)'de ise birim biyosorbent kütleinde biyosorplanan miktar ise biyosorbent derişimi arttıkça değişmediği gözlemlenmektedir (Şekil 5.19).

Biyosorbent derişimi arttıkça kirleticinin çözeltiden giderim veriminin artması ise şu şekilde açıklanabilir. Biyosorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için, biyosorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Biyosorbentın yüzey özellikleri arasından biyosorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alanı değeridir ve artan yüzey alan değeri ile kirleticinin giderim verimi artış gösterir; fakat bu artış orantılı değildir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler ve çok küçük parçalara bölünmüş ve yüzey alanı artırılmış olan katılarda yüksek giderim verimi sağlanmaktadır (Gürbüz, 2006).



Şekil 5.19 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi, (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, C_0 : 25mg/L, 100mg/L ve 100mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C)



Şekil 5.20 Adsorbent/Biyosorbent derişiminin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, Co: 25mg/L, 100mg/L ve 100mg/L, temas süresi: 2 sa, T: 20°C)

HTAB ile şartlandırılan anaerobik çamurda optimum dozajı belirlemek için farklı dozaj miktarlarında çalışılmıştır. Biyosorbent derişimin (1-20 g/L aralığında) birim biyosorbent ağırlığı başına EBB iyon miktarına etkisi ise 100 mg/L başlangıç EBB iyon derişiminde, optimum pH 4.0'de oda sıcaklığında incelenmiştir ve optimum dozaj 10 gr/L olarak bulunmuştur. Optimum dozajda giderim veriminin %96 maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 9.6 mg/g olduğu bulunmuştur ve Çizelge 5.9'da aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 5.9: Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum dozaj

	Optimum Dozaj (gr/100 ml)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Doğal anaerobik çamur	0.1	16	1.6
Modifiye anaerobik çamur	1	96	9.6

5.5. Temas Süresinin Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi

Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının adsorpsiyonuna ve Cu(II), EYRS ve EBB iyonlarının biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (15-30-60-120-240-360-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Şekil 5.21 ve 5.22’de Cu(II), Zn(II) ve MB için temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Şekil 5.21’de temas süresinin artması ile birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir. Bustard ve ark.(1998), yaptıkları *K.marxianus* IMB3 ile Remazol Golden Yellow’un adsorpsiyonu ile ilgili çalışmada bu artışın nedenini kirletici madde ile adsorbent arasındaki işbirliği olarak açıklamışlardır. Şekil 5.22’de temas süresinin artması ile Cu(II), Zn(II) ve MB’nin giderim veriminin arttığı görülmektedir. MB’nin giderimi 2 saatten sonra sabit kaldığı ve giderim veriminin % 99’da sabitlendiği belirlenmiştir. Cu(II) ve Zn(II)’de ise temas süresi arttıkça giderim verimi artmıştır.

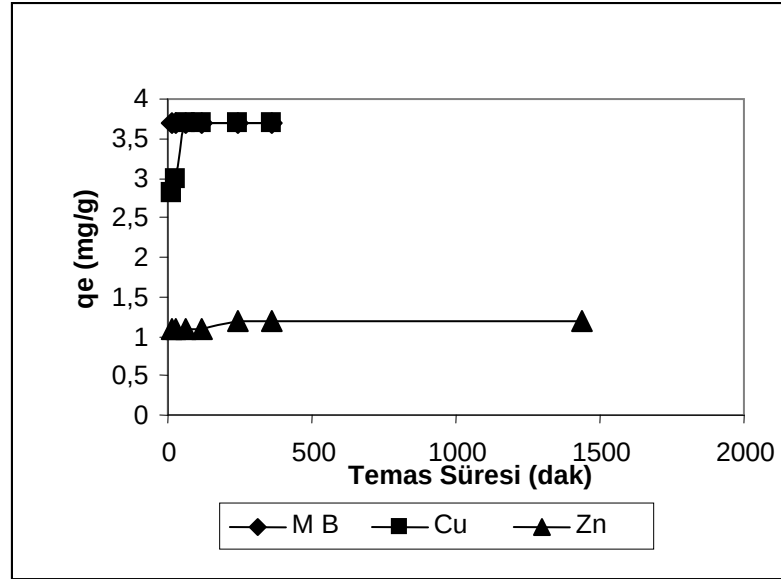
Çizelge 5.10’da Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum temas süreleri ve Çizelge 5.11’de Cu(II), EYRS ve EBB için optimum temas süreleri verilmiştir.

Çizelge 5.10 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum temas süreleri

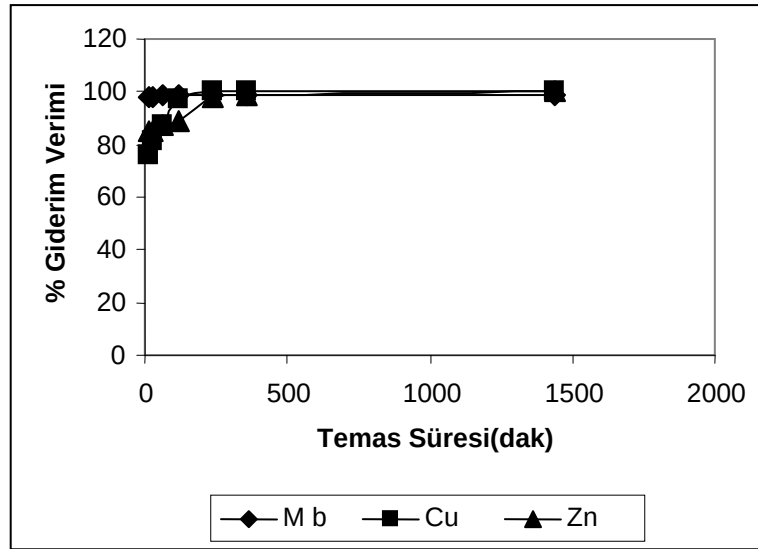
	Optimum Temas Süresi (saat)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	2	97	3,7
Zn(II)	4	98	1,2
MB	2	99	3,7

Çizelge 5.11 Cu(II), EYRS ve EBB için optimum temas süreleri

	Optimum Temas Süresi (saat)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	2	84	19,89
EYRS	0,5	90	90
EBB	4	20	20

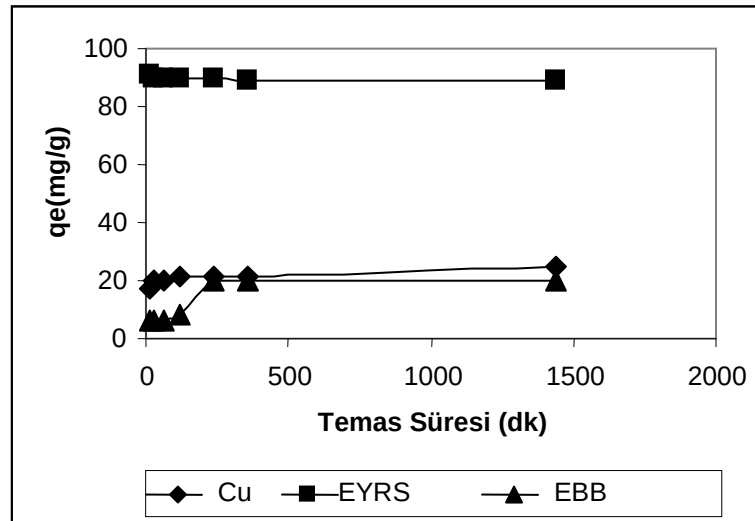


Şekil 5.21 Temas süresinin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5.0, 5.0, 7.0, Xo: 20, 20, 20 g/L, Co:75 mg/L, 25 mg/L ve 75 mg/L, T: 20°C).

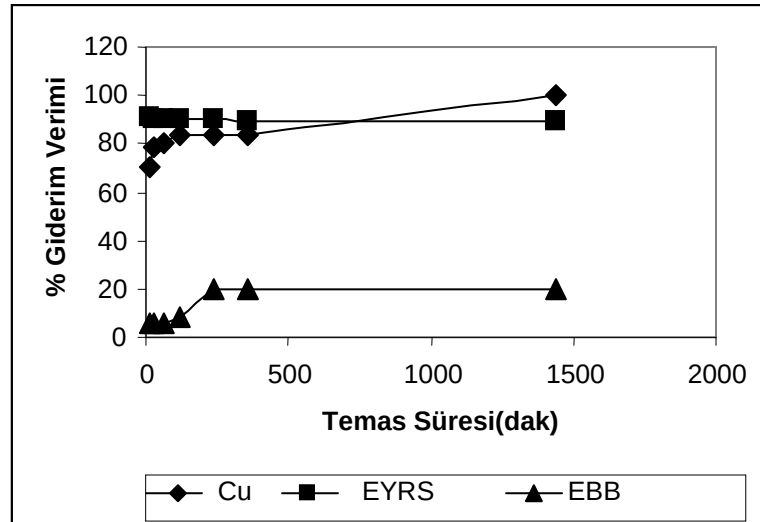


Şekil 5.22 Temas süresinin etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5.0, 5.0, 7.0, X_o : 20, 20, 20 g/L, C_o :75 mg/L, 25 mg/L ve 75 mg/L, T: 20°C).

Şekil 5.24'de görüldüğü gibi temas süresi arttıkça Cu(II), EYRS ve EBB'nin giderim verimi artmıştır. Şekil 5.23'de ise temas süresi arttıkça birim biyosorbent kütlelerinde biyosorplanan Cu(II), EYRS ve EBB miktarları küçük oranda da olsa arttığı görülmektedir.



Şekil 5.23 Temas süresinin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, X_o :1, 1, 1 g/L, C_o :25 mg/L 100mg/L ve 100mg/L, T: 20°C)



Şekil 5.24 Temas süresinin etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, Xo:1, 1, 1 g/L Co:25 mg/L 100mg/L ve 100mg/L, T: 20°C)

HTAB ile modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak EBB giderilmek amaçlanmıştır. Bu nedenle pH 4.0'de, oda sıcaklığında, 10 gr/L biyosorbent kullanılarak EBB iyonlarının biyosorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı temas sürelerinde (15-30-60-120-240-360-1440 dk) çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan deneysel çalışma sonucu optimum temas süresinin 0.5 saat olduğu ve buna karşılık gelen maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin 10 mg/g, giderim veriminde %100 olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.12'de görüldüğü gibi HTAB ile modifiye edilen anaerobik çamurun doğal anaerobik çamura göre daha iyi bir biyosorbent olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.12 Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum temas süresi

	Optimum Temas Süresi (saat)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Doğal anaerobik çamur	4	20	20
Modifiye anaerobik çamur	0,5	100	10

5.6. Sıcaklığın Adsorpsiyona/Biyosorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Cu(II), Zn(II) ve MB'ye etkisi optimum pH değeri olarak saptanan sırasıyla pH 5.0, 7.0 ve 5.0, başlangıç Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının 75, 25 ve 75 mg/L derişiminde, temas süresi Cu(II), Zn(II) ve MB için 120, 240 ve 120 dk ve Cu(II), Zn(II) ve MB için X_0 20, 20 ve 20 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'da farklı sıcaklıklarda, birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan miktarlar ve giderim verimleri gösterilmektedir. MB ve Zn(II)'ye bakıldığında sıcaklık değişimi ile adsorbent kapasitesinde kaydadeğer bir değişiklik görülmemektedir. Sıcaklık değeri 20°C'den 50°C'ye çıktığında giderim verimi MB'de %99'dan %98'e düşmüş olup çok önemsiz bir düşüş görülmektedir. Zn(II)'de ise sıcaklık değeri 20°C'den 50°C'ye çıktığında giderim verimi %94'den %100'e çıkmıştır. Cu(II)'ye bakıldığında sıcaklık değişimi ile adsorbent kapasitesinde hafif bir artış (%3) gözlenmiş olup, sıcaklık 20°C'den 50°C'ye çıktığında giderim verimi %97'den %100'e çıkmıştır ve 30°C'de %100'de sabit kalmış 30°C'den 50°C'ye kadar aynı giderim verimi elde edilmiştir.

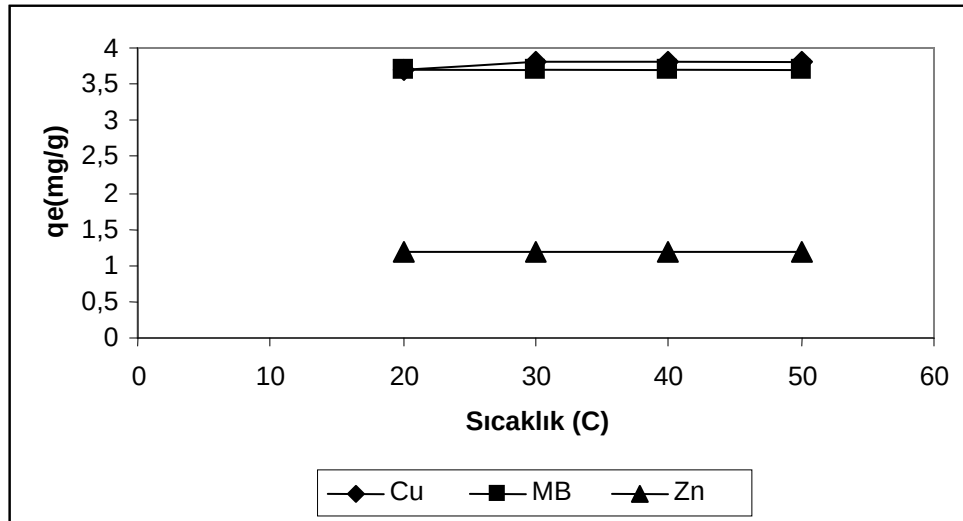
Çizelge 5.13'de Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum sıcaklıklar ve Çizelge 5.14'de Cu(II), EYRS ve EBB için optimum sıcaklıklarlar verilmiştir.

Çizelge 5.13 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum sıcaklıklar

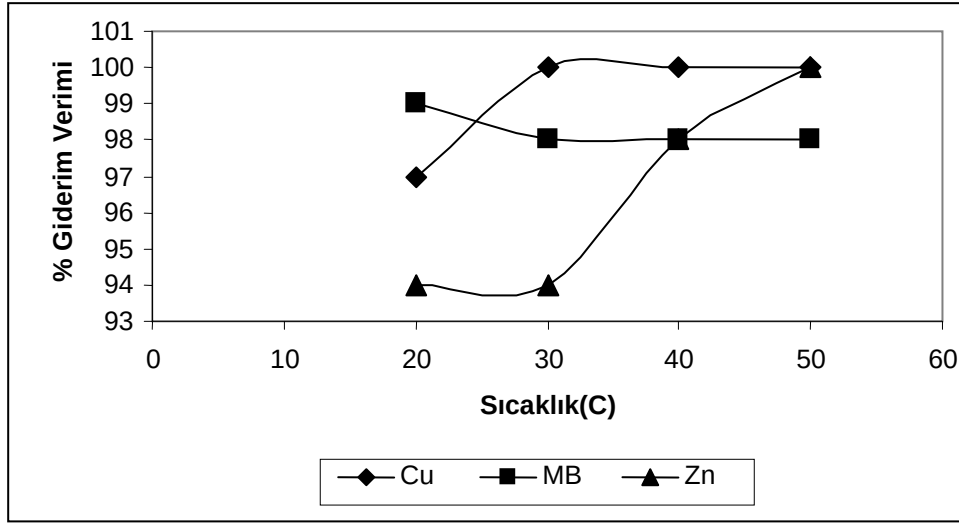
	Optimum Sıcaklık (°C)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	20	97	3,7
Zn(II)	20	94	1,2
MB	20	99	3,7

Çizelge 5.14 Cu(II), Zn(II) ve MB için optimum sıcaklıklar

	Optimum Sıcaklık (°C)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Cu(II)	20	85	20,01
EYRS	20	90	90
EBB	20	20	20



Şekil 5.25 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin adsorpsiyon (zeolit) kapasitesi, (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5.0, 5.0, 7.0, Xo: 20, 20, 20 g/L, Co: 75, 25 ve 100 mg/L, Cu(II) Zn(II) ve MB için temas süresi: 120, 240, 120 dk).

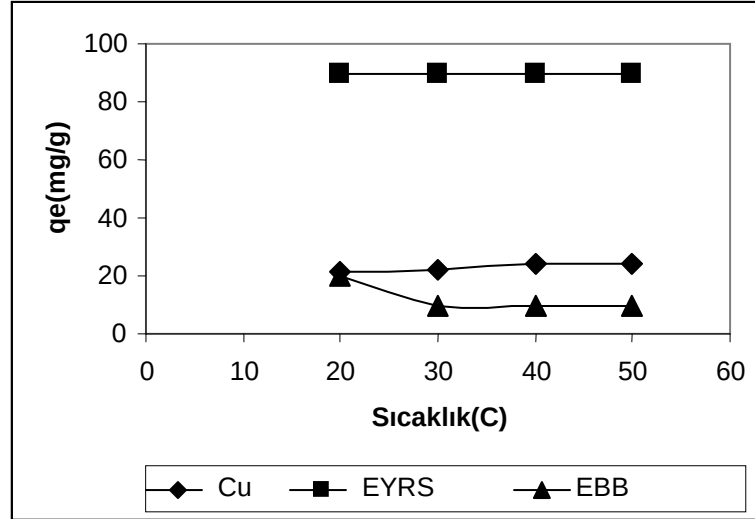


Şekil5.26 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), MB ve Zn'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), MB ve Zn için pH: 5.0, 5.0, 7.0, X_o : 20, 20, 20 g/L, Co : 75, 25 ve 100 mg/L, Cu(II) Zn(II) ve MB için temas süresi: 120, 240, 120 dk).

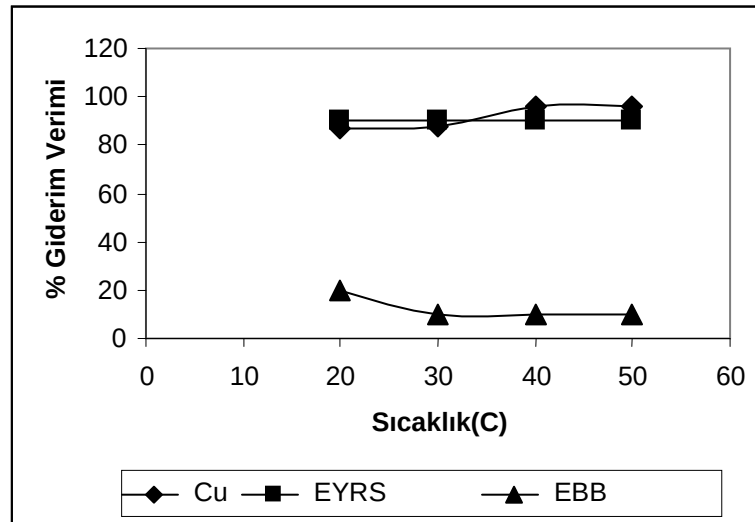
Sıcaklığın birim biyosorbent ağırlığı başına biyosorplanan Cu(II), EYRS ve EBB'ye etkisi optimum pH değeri olarak saptanan sırasıyla pH 4.0, 4.0 ve 4.0, başlangıç Cu(II), EYRS ve EBB iyonlarının 25, 100 ve 100 mg/L derişiminde, temas süresi Cu(II), EYRS ve EBB için 120, 30 ve 240 dk ve Cu(II), EYRS ve EBB için X_o 1, 1 ve 1 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de farklı sıcaklıklarda birim biyosorbent ağırlığı başına biyosorplanan miktarlar ve giderim verimleri gösterilmektedir. Cu(II) ve EYRS iyonlarına bakıldığında sıcaklık değişimi ile biyosorbent kapasitesinde pek bir değişiklik görülmemiştir, sadece EBB'de sıcaklık 20°C'den 50°C'ye çıktığında biyosorbent kapasitesi 20 mg/g'dan 10 mg/g'a düşmüştür. Sıcaklık 20°C'den 50°C'ye çıktığında giderim verimlerine bakarsak Cu(II)'nin giderim verimin arttığı, EYRS'nin giderim veriminin değişmediği ve EBB'nin giderim veriminde azalıp sonrada 30°C'de sabit kaldığı şekilde de görülmektedir.

Sıcaklık arttıkça, biyosorbentin biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermiği ile açıklanabilir. Bu da bize sıcaklığı artmasıyla, biyosorbentin yapısının değiştiğini ya da iyon değişimlerinin yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon prosesinin genelinde daha az olduğunu göstermektedir. Fiziksel

biyosorpsiyonda da sıcaklık artışıyla biyosorpsiyon miktarı azalmaktadır (Chu ve Chen, 2002; Zhou ve Banks, 1993).



Şekil 5.27 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon (anaerobik çamur) kapasitesi, (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, X_o :1, 1, 1 g/L Co:25, 100 ve 100mg/L, Cu(II), EYRS ve EBB için temas süresi: 120, 30, 240 dk)



Şekil 5.28 Sıcaklık değişiminin adsorpsiyona/biyosorpsiyona etkisi; Cu(II), EYRS ve EBB'nin % giderim verimi (Şartlar; Cu(II), EYRS ve EBB için pH: 5.0, 4.0, 4.0, X_o :1, 1, 1 g/L Co:25, 100 ve 100 mg/L, Cu(II), EYRS ve EBB için temas süresi: 120, 30, 240 dk)

Sıcaklık arttıkça, biyosorbentin biyosorplama kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon prosesinin ekzotermiği ile açıklanabilir. Bu da bize sıcaklığın artmasıyla, biyosorbentin yapısının değiştiğini ya da iyon değişimlerinin yüksek sıcaklıklarda biyosorpsiyon prosesinin genellikle daha az olduğunu göstermektedir. Fiziksel biyosorpsiyonda da sıcaklık artışıyla biyosorpsiyon miktarı azalmaktadır (Chu ve Chen 2002; Zhou ve Banks,1993).

Biyosorbent olarak kullanılan HTAB ile modifiye edilen anaerobik çamurda optimum sıcaklığı belirlemek için; sıcaklığın birim biyosorbent ağırlığı başına biyosorplanan EBB'ye etkisi optimum pH değeri olarak saptanan 4.0, başlangıç EBB iyonlarının 100 mg/L derişiminde, temas süresi EBB için 30 dk ve EBB için X_0 10 g/L olacak şekilde sıcaklık 20-50°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. 20-50°C arasındaki tüm sıcaklıklarda giderim veriminin modifiye edilmiş anaerobik çamur kullandıktan sonra %100'e çıktığı ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesinde 10 mg/g olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.15'de biyosorbent olarak doğal ve modifiye anaerobik çamur kullanımı sonucu optimum sıcaklık ve bu sıcaklıklara karşılık gelen giderim verimleri, maksimum biyosorbent kapasiteleri verilmiş olup; HTAB ile modifiye edilen anaerobik çamurun doğal anaerobik çamura göre çok daha iyi bir biyosorbent olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.15: Doğal anaerobik çamur ile HTAB tarafından modifiye edilen anaerobik çamur kullanılarak elde edilen optimum sıcaklık

	Optimum Sıcaklık (°C)	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Doğal anaerobik çamur	20	20	20
Modifiye anaerobik çamur	20	100	10

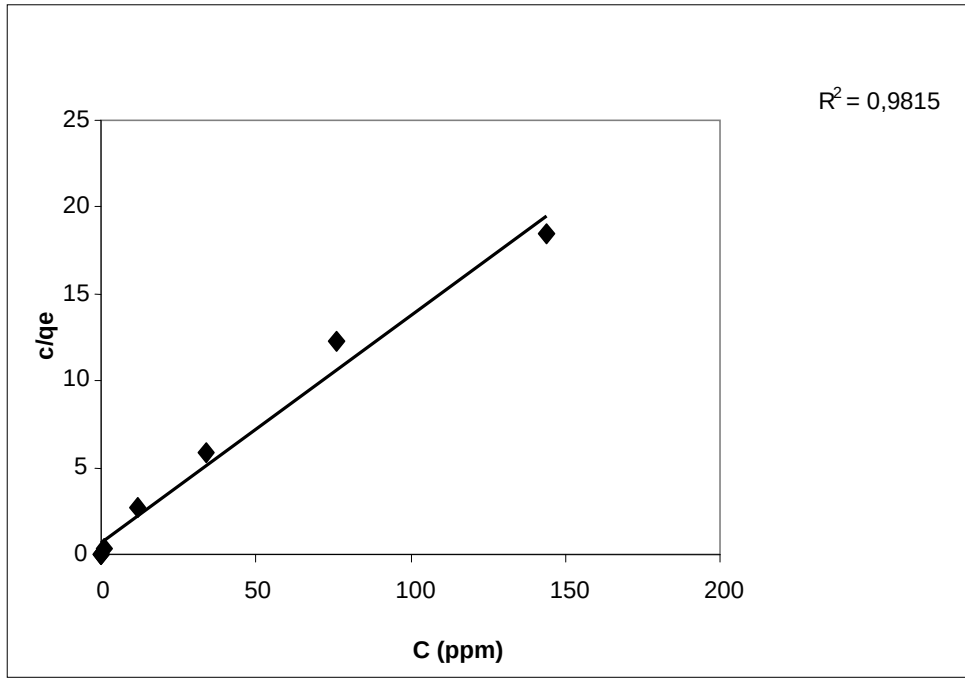
5.7. İzoterm Modellerinin Elde Edilmesi

Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda, Cu(II), Zn(II) ve MB için sırasıyla pH: 5.0, 7.0 ve 5.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen q_{den} ve C_{den} değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyarlanmıştır. Benzer şekilde Cu(II), EYRS ve EBB için sırasıyla pH: 5.0, 4.0 ve 4.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen q_{den} ve C_{den} değerleri izoterm uygulamalarında kullanılmıştır.

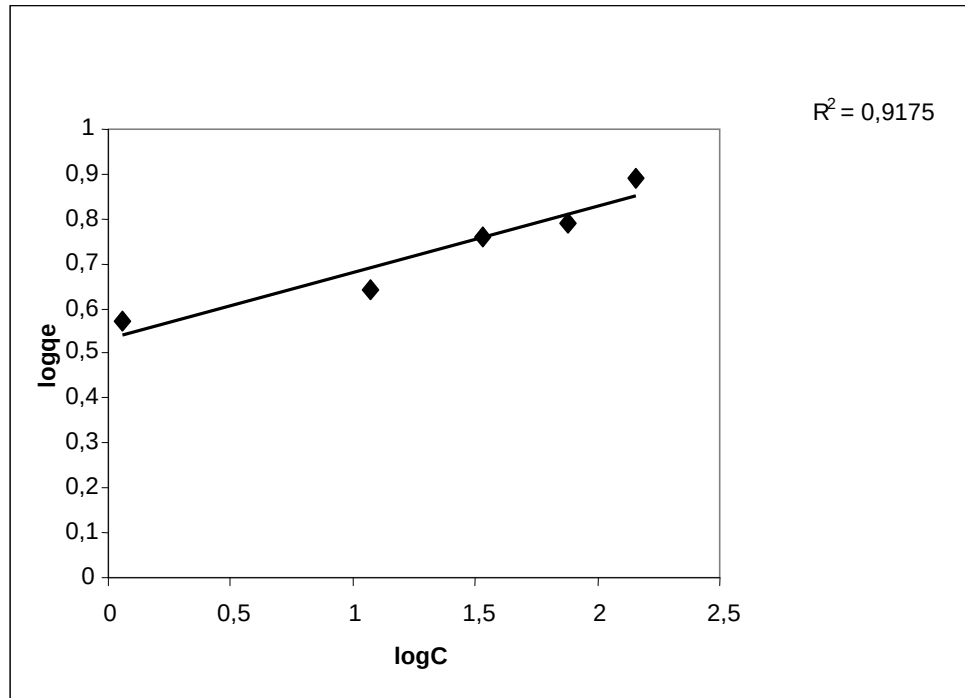
Langmuir ve Freundlich İzoterm Modeli:

Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda Cu(II), Zn(II) ve MB için sırasıyla pH: 5.0, 7.0 ve 5.0'de, 20°C'de farklı başlangıç kirletici konsantrasyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi Cu(II), Zn(II) ve MB için sırasıyla Şekil 5.29, Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.32, Şekil 5.33'de gösterilmektedir. K_F değeri adsorpsiyon kapasitesin (L/g), n değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunu verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir. n 'nin değeri sıfıra ne kadar yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Cu(II) için $n:6.8$ $K_F:3.4$, Zn(II) için $n:1.3$ $K_F:1.2$ ve MB için $n:2.2$ $K_F: 1,2$ olarak hesaplanmıştır. Cu(II), Zn(II) ve MB'nin zeolite adsorpsiyonunda $n > 1$ olduğu gözlenmiştir. Bu değer 1'den büyük olması zeolit Cu(II), Zn(II) ve MB'yi etkin olarak adsorplayabildiğini göstermektedir.

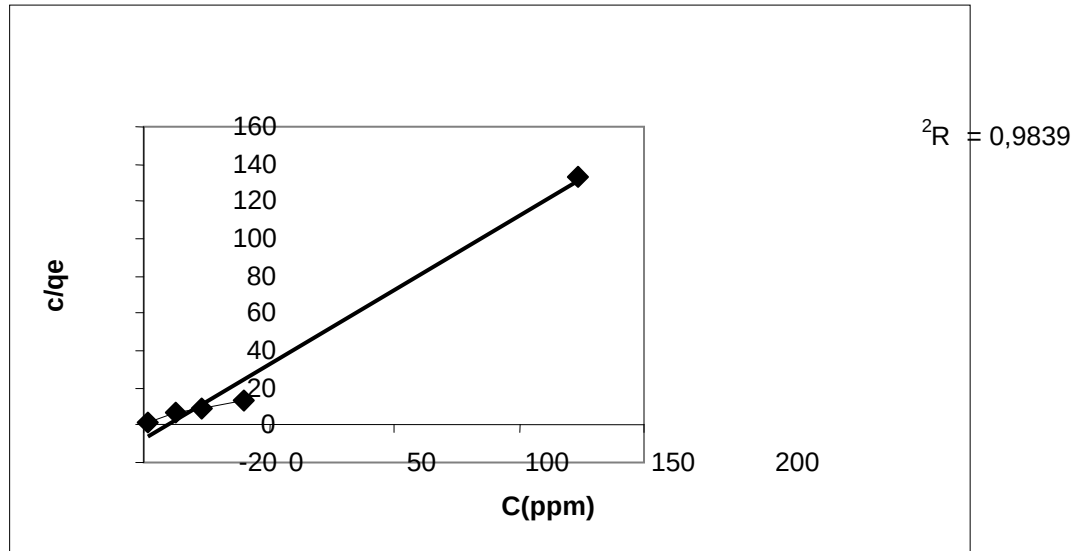
EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda EYRS ve EBB için sırasıyla pH: 4.0 ve 4.0'de, 20°C'de farklı başlangıç kirletici konsantrasyonunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi EYRS ve EBB için sırasıyla Şekil 5.34, Şekil 5.35 ve Şekil 5.36, Şekil 5.37'de gösterilmektedir. K_F değeri adsorpsiyon kapasitesin (L/g), n değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunu verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir. n 'nin değeri sıfıra ne kadar yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. EYRS için $n:1.1$ $K_F: 31.4$ ve EBB için $n:2.7$ $K_F: 5.0$ olarak hesaplanmıştır. EYRS ve EBB'nin anaerobik çamura biyosorpsiyonunda $n > 1$ olduğu gözlenmiştir. Bu değer 1'den büyük olması anaerobik çamurun EYRS ve EBB'yi etkin olarak adsorplayabildiğini göstermektedir.



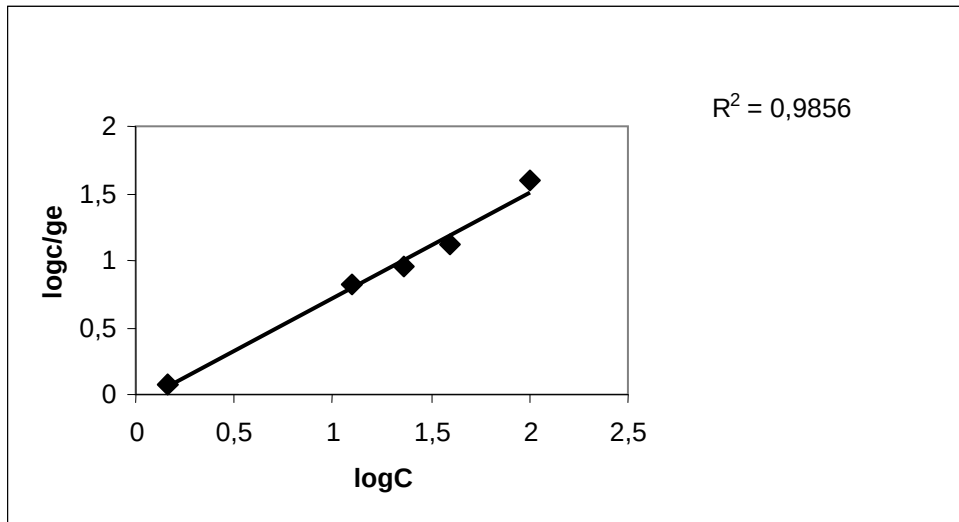
Şekil 5.29 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



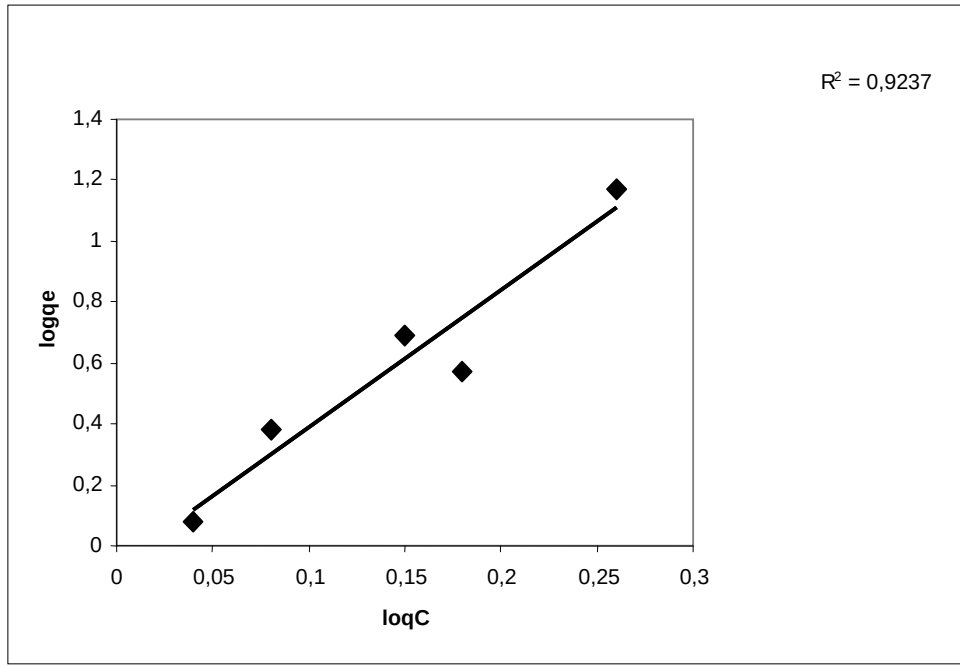
Şekil 5.30 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



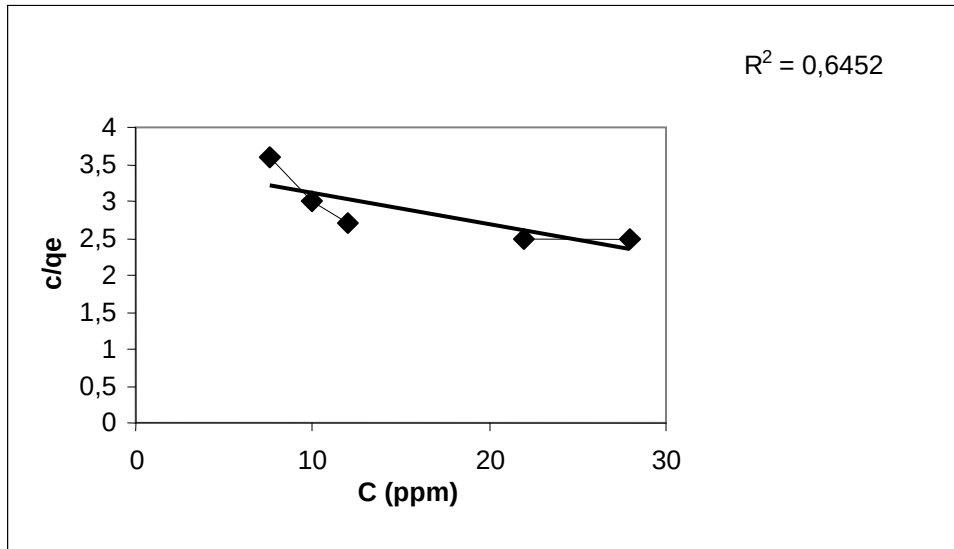
Şekil 5.31 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



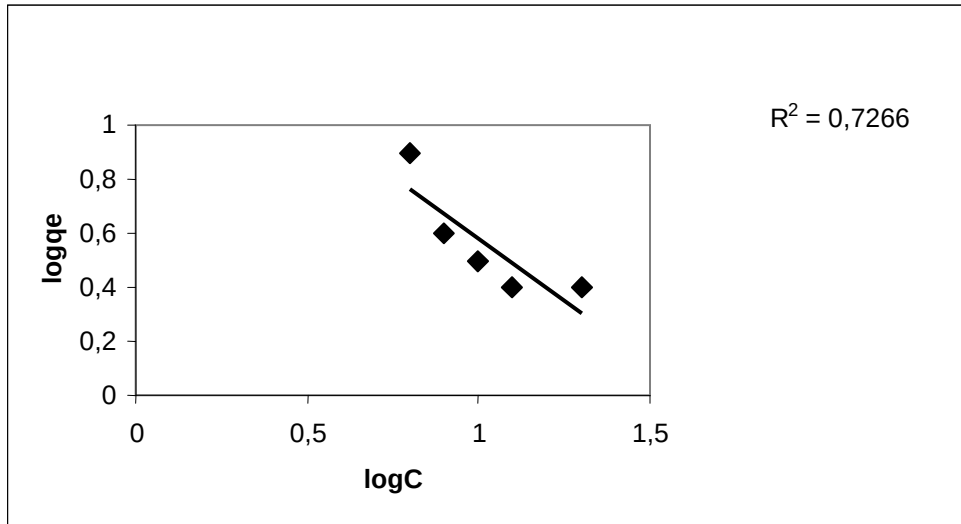
Şekil 5.32 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



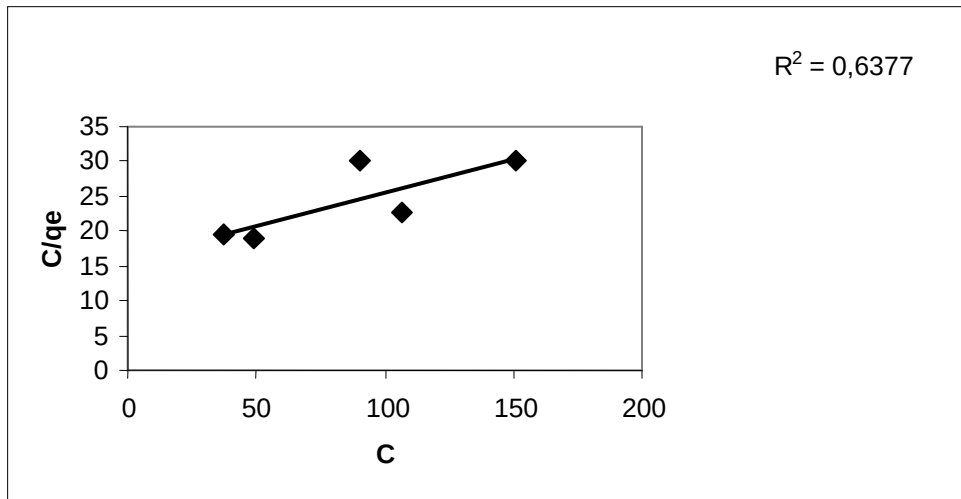
Şekil 5.33 MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



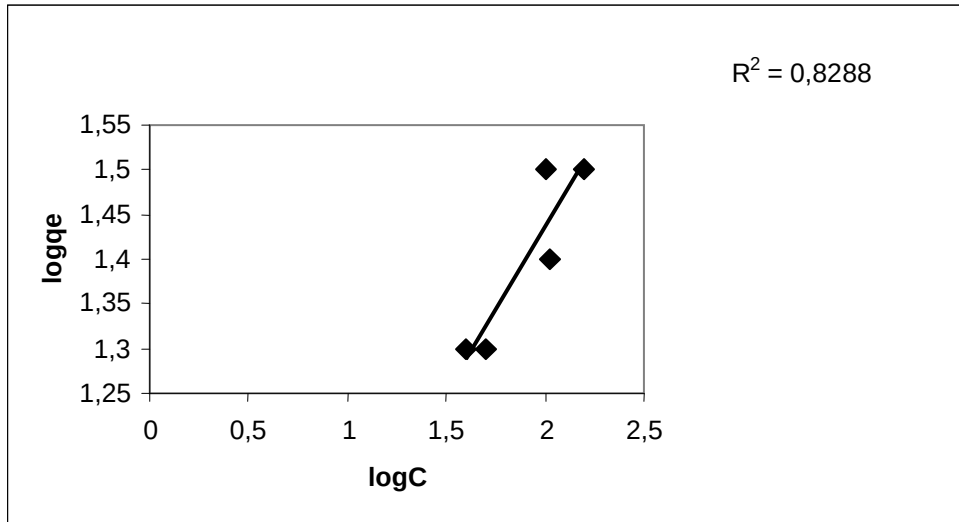
Şekil 5.34 EYRS iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



Şekil 5.35 EYRS iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi



Şekil 5.36 EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Langmuir İzotermi



Şekil 5.37 EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen Freundlich İzotermi

5.8. Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

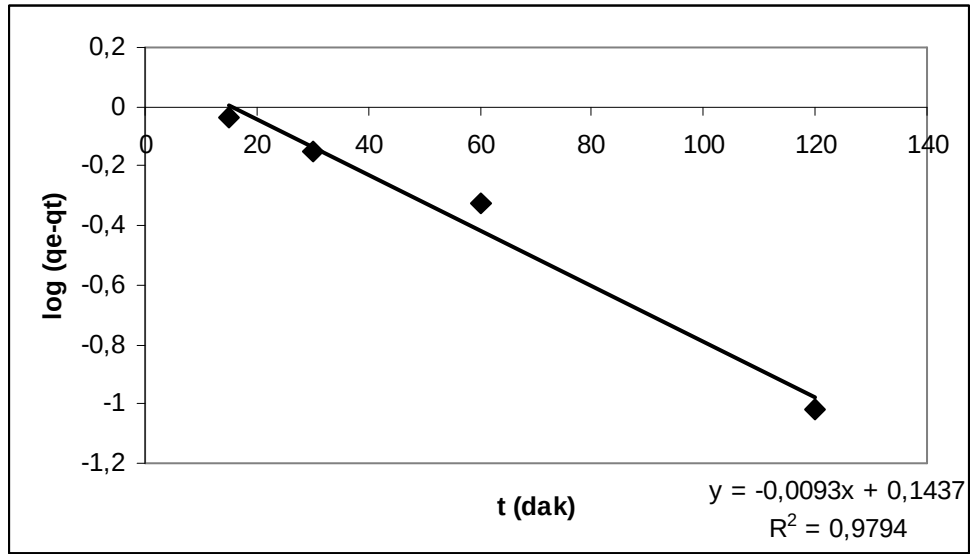
Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiği belirlenmek istenmiştir ve deneysel verilere, yalancı (Pseudo) birinci derece kinetik modeli ve yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modeli uygulanmış ve kinetik sabitler hesaplanmıştır.

EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda, biyosorpsiyon kinetiği belirlenmek istenmiştir ve deneysel verilere, yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modeli uygulanmış ve kinetik sabitler hesaplanmıştır.

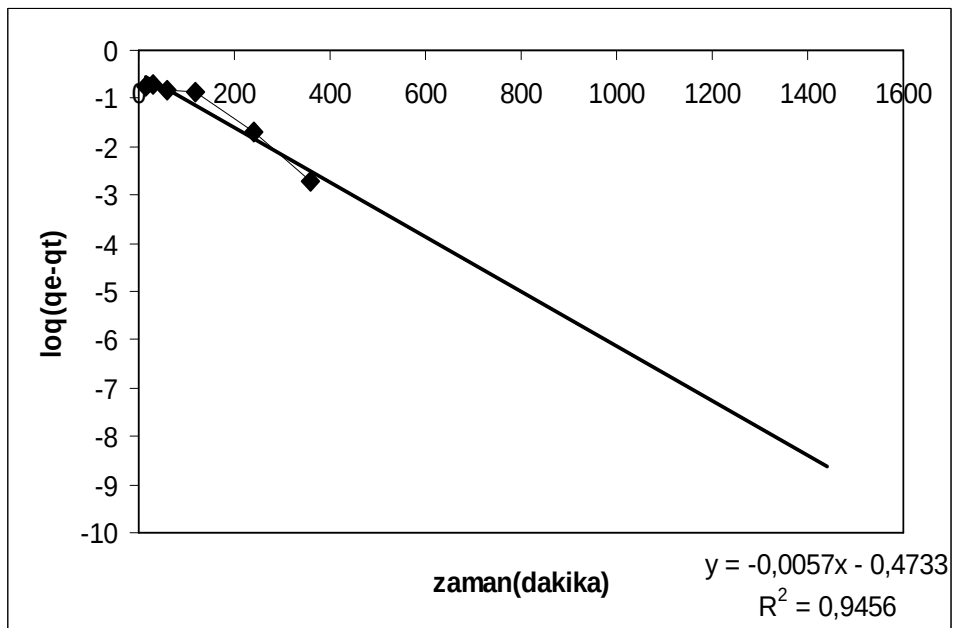
Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği:

Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda, Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla pH 5.0 ve 7.0 ve 20°C sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t'ye karşı loq (qe-qt) grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.38 ve Şekil 5.39). Bu nedenle tez kapsamında sadece Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği modeli gösterilmiştir. Bu grafiklerin değerlendirilmesiyle elde edilen birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$) ve dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Cu(II) ve Zn(II) iyon miktarları (q_{teorik}) Çizelge 5.16'da sunulmuştur. Bulunan $q_{deneysel}$ değerleriyle q_{teorik} değerleri birbirinden oldukça farklıdır. Yapılan çalışmalarda çoğu durumda genellikle birinci derece kinetik model düşük istatistiksel ilişki ve yüksek hata

vermiştir.



Şekil 5.38 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 5.0, X_o : 20 g/L, Co : 75 mg/L)



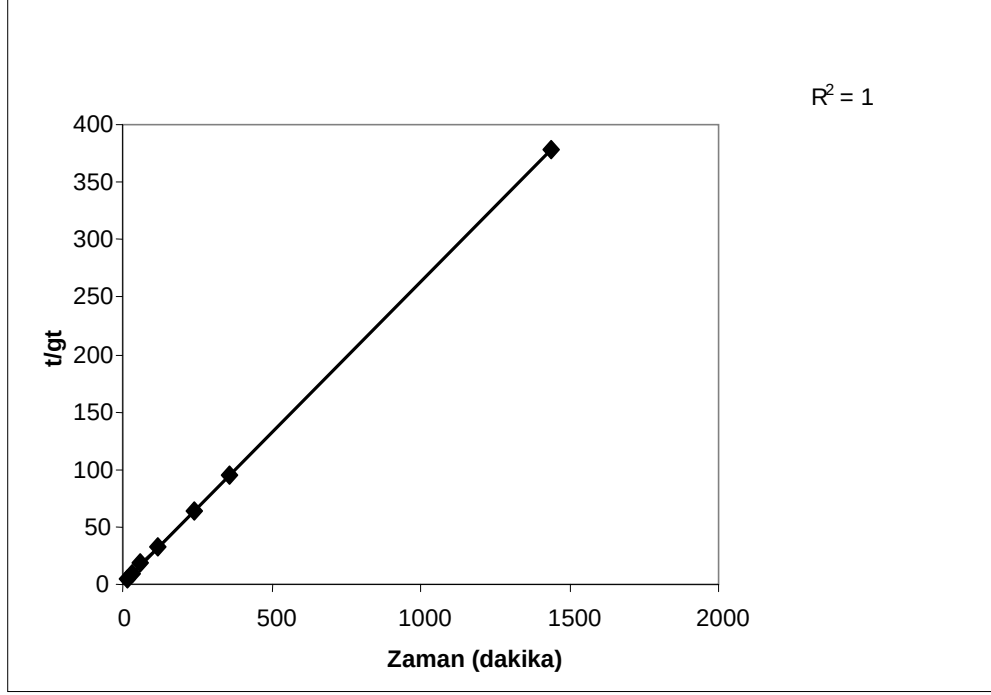
Şekil5.39 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 5.0, X_o : 20 g/L, Co : 25 mg/L)

Çizelge5.16: Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci derece kinetik model adsorpsiyon sabitleri

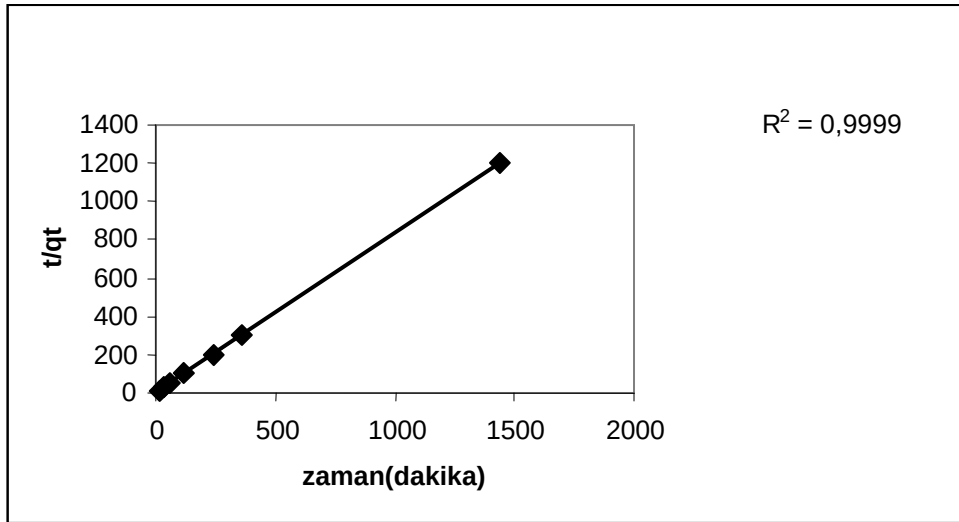
	q_{deneysel} (mg/g)	$k_{1,\text{ad}}$	q_{teorik} (mg/g)	R^2
Cu(II)	3,8	0,0214	1,4	0,979
Zn(II)	1,2	0,0131	0,3	0,946

Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Kinetiği:

Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunun yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla pH 5.0 ve 7.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak çizilen t'ye karşı t/qt grafiği Şekil 5.40 ve Şekil 5.41'de verilmiştir. Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri $k_{2,\text{ad}}$, q_{teorik} ve h (mg/g.dk) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.17'de sunulmuştur. Çizelgeden de görüldüğü gibi yalancı ikinci derece kinetik model için, q_{deneysel} değerleriyle q_{teorik} yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir. En yüksek $k_{2,\text{ad}}$ değeri Zn(II)'nin zeolite adsorpsiyonunda elde edilirken en düşük $k_{2,\text{ad}}$ değeri ise Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilmiştir. Başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h; mg/g.dk), Cu(II) için 0.72 mg/g.dk ve Zn(II) için 0.30 mg/g.dk olarak bulunmuştur.



Şekil 5.40 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH:5.0, X_o :20 g/L, C_o : 75 mg/L)

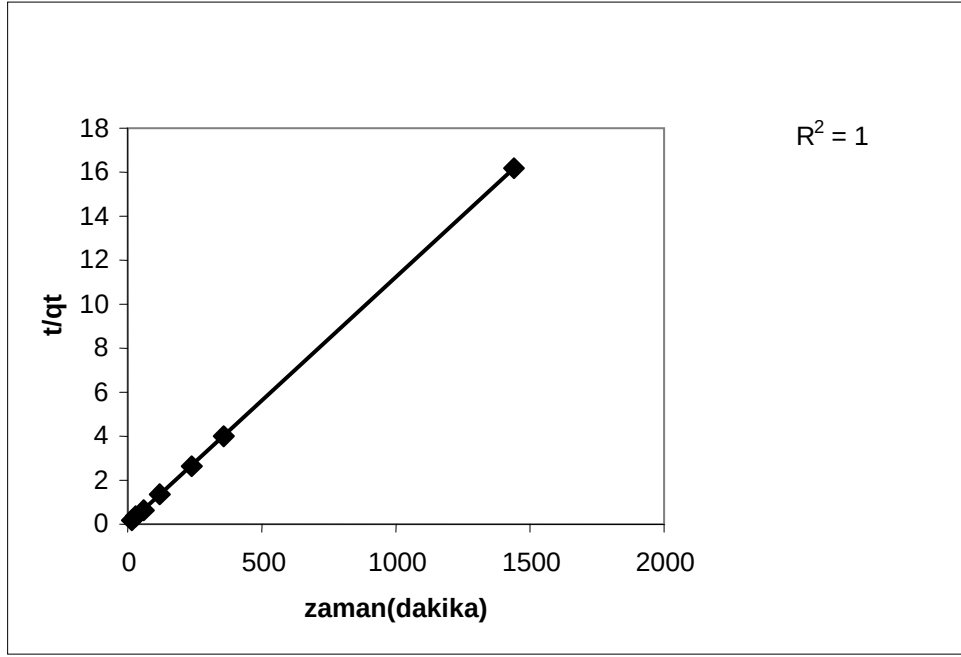


Şekil 5.41 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 7.0, X_o : 20 g/L, C_o : 25 mg/L)

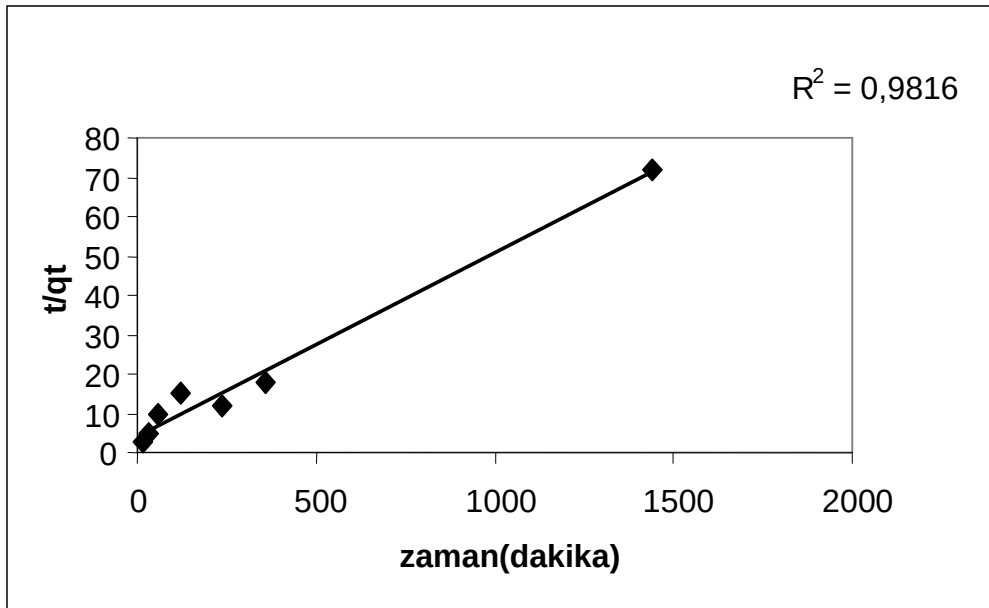
Çizelge 5.17 Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model adsorpsiyon sabitleri.

	q_{deneysel} (mg/g)	$k_{2,\text{ad}}$	q_{teorik} (mg/g)	h (mg/g.dk)	R^2
Cu(II)	3,8	0,05	3,8	0,72	1
Zn(II)	1,2	0,21	1,2	0,30	0,999

EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda, yalancı (Pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere EYRS ve EBB için sırasıyla pH 4.0 ve 4.0'de ve 20°C sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak çizilen t 'ye karşı t/qt grafiği Şekil 5.42 ve Şekil 5.43'de verilmiştir. EYRS ve EBB'nin anaerobik çamura biyosorpsiyonunun, yalancı (Pseudo) ikinci derece biyosorpsiyon kinetiğini incelediğimizde; Çizelge 5.18'den de görüldüğü gibi q_{teorik} değerlerinin q_{deneysel} değerleriyle yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir. En yüksek $k_{2,\text{ad}}$ değeri EYRS'nin anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilirken, en düşük $k_{2,\text{ad}}$ değeri EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilmiştir. Başlangıçtaki sorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk), EYRS için 0.89 mg/g.dk ve EBB için 0.22 mg/g.dk olarak bulunmuştur.



Şekil 5.42 EYRS iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 4.0, X_o :1 g/L, Co : 100 mg/L)



Şekil 5.43 EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model grafiği (Şartlar: pH: 4.0, X_o : 1 g/L, Co : 100 mg/L)

Çizelge 5.18 EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model biyosorpsiyon sabitleri

	$q_{\text{deneysel}} \text{ (mg/g)}$	$k_{2,\text{ad}}$	$q_{\text{teorik}} \text{ (mg/g)}$	$h \text{ (mg/g.dk)}$	R^2
EYRS	89,30	0,01	89,34	0,89	1
EBB	21	0,0005	20	0,2205	0,988

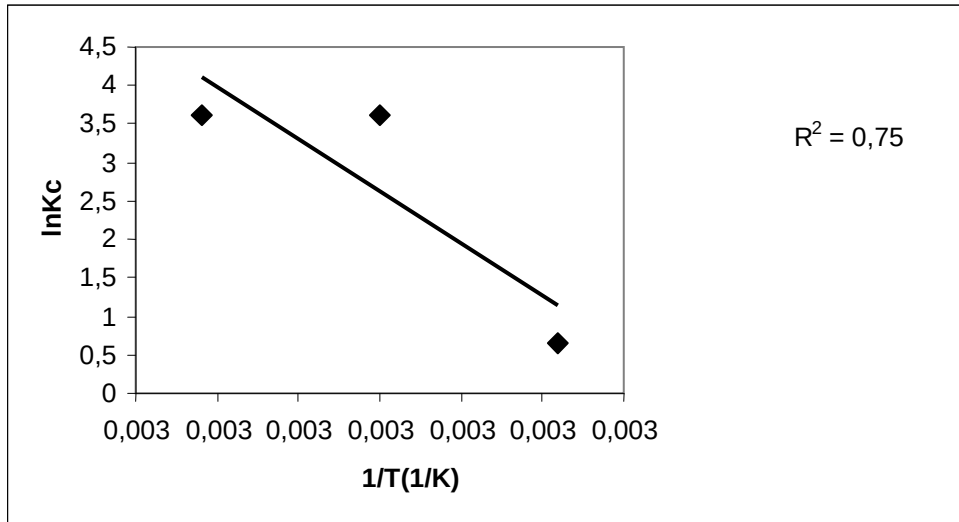
5.9. Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_c$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 5.44, Şekil 5.45 ve Şekil 5.46'da ki grafiklerin eğiminden, çalışılan sıcaklıklar için, grafiklerin kesim noktalarından da Arrhenius sabitleri hesaplanmış ve çizelge 5.19'da sunulmuştur.

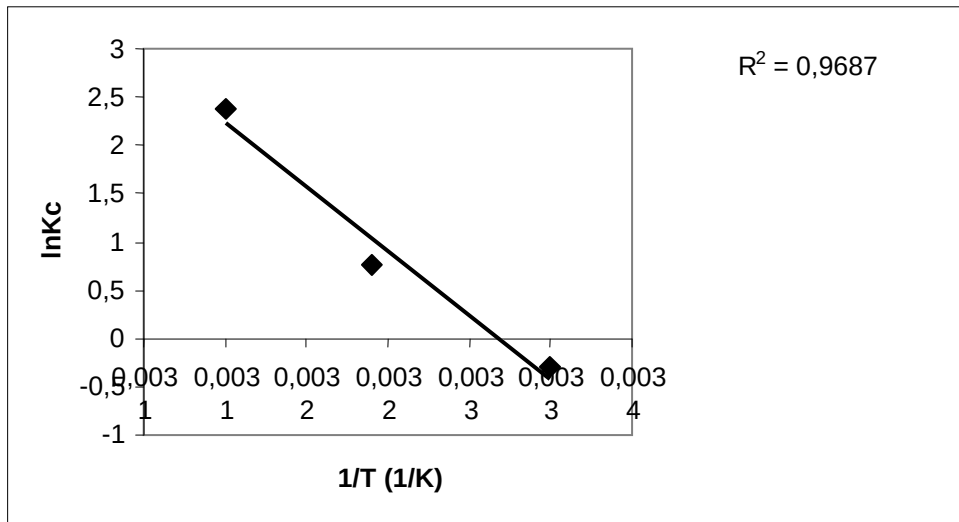
Çizelge 5.19'dan da görüldüğü üzere Cu(II) ve MB boyar maddesi için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri sırasıyla negatif (-), Zn(II)'nin ise pozitif (+) bulunmuştur. ΔG 'nin (-) olması adsorpsiyonun istemli (spontane) gerçekleştiğini göstermektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003). ΔG 'nin (+) olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini, adsorpsiyon işlemi için enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gösterir.

Cu(II) ve MB'nin zeolite adsorpsiyonu işleminde ise sisteme dışarıdan hiçbir enerji eklemesi olmadan meydana gelmektedir.

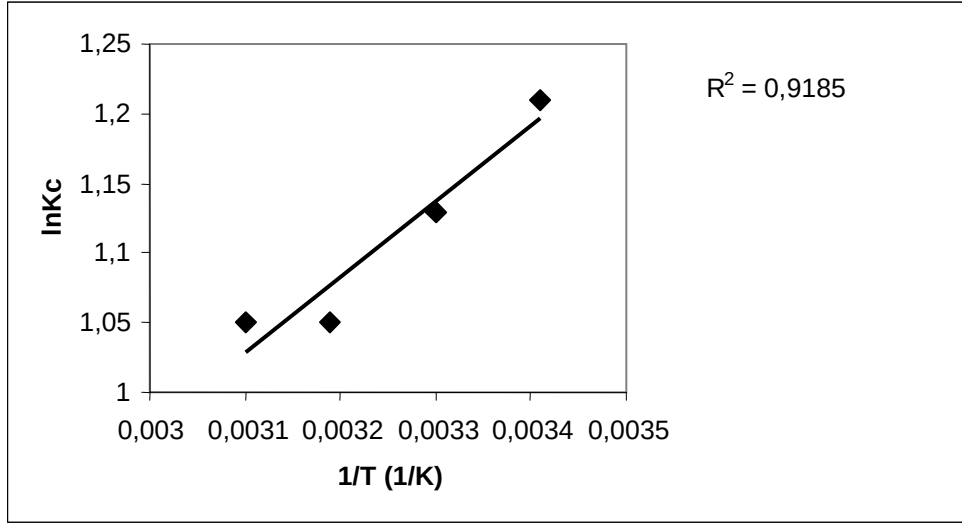
Adsorpsiyon entalpisi (ΔH) değerinin de (-) olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu işaret eder. Yine çizelge 5.19'a bakıldığında Cu(II) ve Zn(II)'nin ΔH değerinin (-) yani ekzotermik olduğunu, MB'nin ΔH değerinin ise (+) yani endotermik olduğu görülmektedir. Bu durumda denge sabiti K_c değerlerine bakıldığında Cu(II)'nin K_c değerleri artan sıcaklıkla ilk seferde artmış daha sonra sabit kalmıştır. Bu durum, artan sıcaklıkla adsorplanan Cu(II) iyon miktarının ilk başta arttığını daha sonra sabit kaldığını göstermektedir. Zn(II) için K_c değerlerine bakıldığında Zn(II)'nin K_c değerleri artan sıcaklıkla artmıştır. Bu durum artan sıcaklıkla adsorplanan Zn(II) iyon miktarının arttığını göstermektedir. Bu durumun tersi de ekzotermik durumlarda söz konusudur.



Şekil 5.44 Cu(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5.0, X_o :20g/L, C_o :75 mg/L)



Şekil 5.45 Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:7.0, X_o :20g/L, C_o :25 mg/L)



Şekil 5.46 MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda 20°C-50°C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (Şartlar pH:5.0, X_o :20g/L, C_o :75 mg/L)

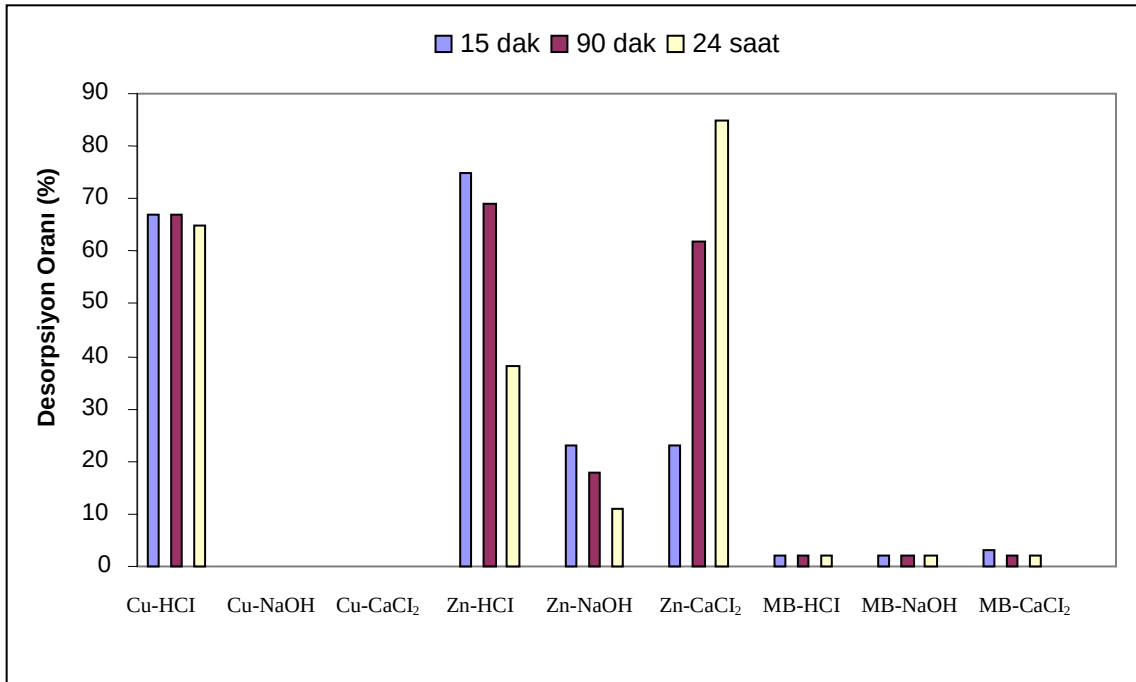
Çizelge 5.19 Cu(II), Zn(II) Ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralıkları için Termodinamik Parametreler

T(K)	Cu (II)				Zn(II)				MB			
	K _c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)	K _c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)	K _c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)
293	1,91	-4653	47,18	-13500	0,8	535,9	43,4	-13,262	3,36	-29,48	-0,6649	546,13
303	37,5	-9119	17,18	-13500	0,7	755,7	43,34	-13,262	3,08	-28,47	-0,6649	546,13
313	37,5	-9420	47,18	-13500	2,1	-1977,7	43,34	-13,262	2,85	-27,32	-0,6649	546,13
323	37,5	-9721	47,18	-13500	10,8	-6391,3	43,34	-13,262	2,85	-28,20	-0,6649	546,13

5.10. Desorpsiyon Çalışmaları

Cu(II), Zn(II) ve MB ile adsorpsiyon işleminde doygunluğa ulaşan zeolit'e 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH ve 0,1M CaCl₂ desorbentleri kullanılarak desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. HCl'nin desorbent olarak seçilmesinin nedeni hiçbir metalde çökelmeye sebep olmamasıdır (Hong vd.,1999). 100 mL hacmindeki desorbentlere Cu(II), Zn(II) ve MB ile doygunluğa ulaşmış olan zeolit ilave edilmiş 15 dk, 90 dk ve 24 saat çalkalamalı inkübatörde desorbentlere zeolit temas ettirilmiştir. 15 dk, 90 dk ve 24 saat sonra çözeltiye geçen Cu(II), Zn(II) ve MB miktarları ölçülmüştür (Şekil 5.47). Desorpsiyon oranı, eşitlik 5.1 ile ifade edilmiştir.

Desorpsiyon oranı (g/L)=[Desorbe edilen metal iyon miktarı (mg/L)/Adsorbe edilen metal iyon miktarı(mg/g)]*100 [Eşitlik 5.1]



Şekil 5.47 Farklı desorbentlere Cu(II), Zn(II) ve MB kazanımı

Şekil5.47'den HCl, NaOH ve CaCl₂ desorbentleri ile Cu(II), Zn(II) ağır metalleri ve MB boyar maddesinin geri kazanımına bakıldığında HCl desorbentinin Cu(II) ve Zn(II) ağır metallerinde MB boyar maddesine göre daha etkin olduğu görülmektedir. Zn(II) ağır metalinin HCl ve CaCl₂'deki desorpsiyonu NaOH'e göre daha yüksektir. MB boyar maddesi ise üç desorbentte de desorpsiyon oranı %2-3 oranında olup

desorpsiyonu düşüktür.

5.11. Doğal Halde Bulunan Zeolit Kullanılarak Yapılan İki Bileşenli Sistem Çalışmaları

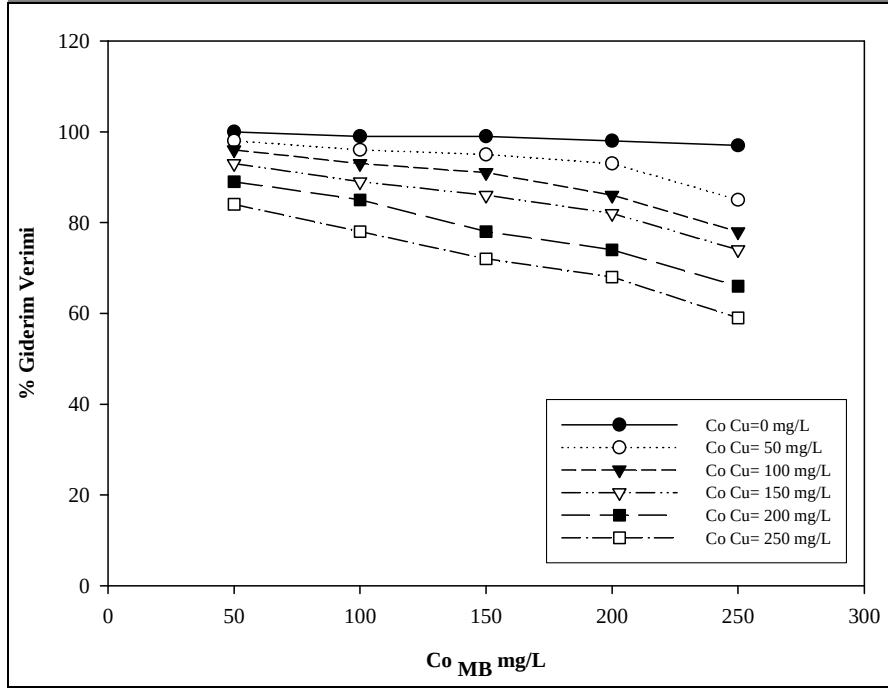
Cu(II)-MB ikili karışımının adsorpsiyonu için zeolit adsorbent olarak kullanılmış ve adsorpsiyon çalışmaları, her bir bileşen içinde iyi giderim verimlerinin sağlandığı ortak bir pH değerinde, temas süresinde, adsorbent (zeolit) miktarında ve 20°C’de çalışılmıştır. Çalışmalarda her deney seti için birinci kirleticinin başlangıç derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, ikinci kirleticinin derişimi 50-250 mg/L aralığında sabit tutulmuştur.

5.11.1. Sabit Bakır (II) İyon Derişimlerinin Başlangıç Metilen Blue Boyar Maddesinin Derişimine Etkisi

Cu(II)-MB ikili karışımların zeolite adsorpsiyon çalışmaları, pH 5.0’de, 2 sa temas süresinde ve 20 g/L adsorbent kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 20°C’de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç MB boyar maddesinin derişimi 50-250 mg/L aralığında değiştirilirken, 250 mg/L’ye kadar değişen Cu(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, MB başlangıç derişiminin biyosorpsiyon dengesi ve MB boyar maddesi, Cu(II) iyonunun biyosorpsiyon verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek bileşen durumundaki verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır Şekil 5.48’de, pH 5.0’de farklı konsantrasyonlardaki sabit Cu(II) iyon derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimlerinin grafiği verilmiştir. Sabit tutulan Cu(II) kirletici iyon derişiminin, konsantrasyonu 0-250 mg/L arasında değişen MB giderimini etkilediği görülmüştür (çizelge 5.4). Şekil 5.48’e bakıldığında da ortamdaki Cu(II) iyonunun derişiminin artması çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimini azalttığı görülmektedir. Sonuç olarak Cu(II) iyonunun, MB boyar maddesinin biyosorpsiyonuna etkisinin azaltıcı yönde (antagonistik) olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.20 Sabit Cu(II) iyon derişimlerinin başlangıç MB iyon derişimine etkisi sonucu elde edilen giderim verimleri

Cu (II) → Sabit MB → Değişen	%Giderim Verimi
Cu (II) 0 mg/L → MB 50 mg/L	100
Cu (II) 0 mg/L → MB 100 mg/L	100
Cu (II) 0 mg/L → MB 150 mg/L	100
Cu (II) 0 mg/L → MB 200 mg/L	100
Cu (II) 0 mg/L → MB 250 mg/L	100
Cu (II) 50 mg/L → MB 50 mg/L	98
Cu (II) 50 mg/L → MB 100 mg/L	98
Cu (II) 50 mg/L → MB 150 mg/L	98
Cu (II) 50 mg/L → MB 200 mg/L	98
Cu (II) 50 mg/L → MB 250 mg/L	95
Cu (II) 100 mg/L → MB 50 mg/L	89
Cu (II) 100 mg/L → MB 100 mg/L	88
Cu (II) 100 mg/L → MB 150 mg/L	87
Cu (II) 100 mg/L → MB 200 mg/L	85
Cu (II) 100 mg/L → MB 250 mg/L	83
Cu (II) 150 mg/L → MB 50 mg/L	90
Cu (II) 150 mg/L → MB 100 mg/L	88
Cu (II) 150 mg/L → MB 150 mg/L	86
Cu (II) 150 mg/L → MB 200 mg/L	84
Cu (II) 150 mg/L → MB 250 mg/L	80
Cu (II) 200 mg/L → MB 50 mg/L	86
Cu (II) 200 mg/L → MB 100 mg/L	85
Cu (II) 200 mg/L → MB 150 mg/L	81
Cu (II) 200 mg/L → MB 200 mg/L	79
Cu (II) 200 mg/L → MB 250 mg/L	76
Cu (II) 250 mg/L → MB 50 mg/L	84
Cu (II) 250 mg/L → MB 100 mg/L	80
Cu (II) 250 mg/L → MB 150 mg/L	76
Cu (II) 250 mg/L → MB 200 mg/L	73
Cu (II) 250 mg/L → MB 250 mg/L	70



Şekil 5.48 pH 5.0’de Cu(II)-MB ikili karışımlarının zeolite adsorpsiyonunda farklı sabit Cu(II) iyonu derişimlerinde çözeltiden giderilen MB boyar maddesinin giderim verimleri (T=20°C, X₀=20 g/L)

5.12. Ön İşlemden Geçirilmiş Zeolit Adsorbenti ve Anaerobik Çamur Biyosorbenti Kullanılarak Yapılan Kesikli Sistem Çalışmaları

Deneyisel çalışmalarda kullanılan adsorbent/biyosorbent Çizelge 4.2’de belirtilen ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ön işlemden geçirilen zeolit/anaerobik çamur belirlenen koşullarda ön deneme çalışmalarında kullanılmıştır. Ön işlem görmüş zeolite bağlı olarak Cu(II), Zn(II) ve MB’nin qe (mg/g) ve % giderim verimi çizelge 5.21’de verilmiştir.

Çizelge 5.21 Ön işleminden geçirilen Cu(II), Zn(II) ve MB'nin adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri

Ön İşlem Yöntemi				
Zeolit	Alkali Çözeltiler		Tuz Çözeltileri	
	NaOH	Ticari Deterjan	CaCl ₂	NaCl
Cu(II)				
qe (mg/g)	3,8	3,6	3,7	3,1
Giderim Verimi (%)	100	96	99	82
Zn(II)				
qe (mg/g)	1,3	1,2	1,2	1,1
Giderim Verimi (%)	100	97	98	95
MB				
qe (mg/g)	3,7	37	37	3,7
Giderim Verimi (%)	98	98	99	98

Cu(II), Zn(II) ve MB'nin doğal zeolitle giderim verimine ve qe'sine baktığımızda, Cu(II) için % giderim verimi %99 qe 3.7 mg/g yapılan deneysel çalışmalardan belirlenmiştir. Zeolitin çeşitli kimyasallarla ön işleminden geçirilmesine rağmen giderim veriminde ve qe'sinde çok fazla bir değişiklik görülmemiştir ve hatta zeolitin doğal hali ile giderimin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2'deki ön işlemlerden geçirilen anaerobik çamur belirlenen koşullarda ön deneme çalışmalarında kullanılmıştır. Ön işlem görmüş anaerobik çamura bağlı olarak Cu(II), EYRS ve EBB'nin qe (mg/g) ve giderim verimi çizelge 5.22'de verilmiştir. Cu(II), EYRS ve EBB'nin anaerobik çamurda giderim verimine ve qe'lerine baktığımızda, Cu(II) için % giderim verimi %84 qe 21.1 mg/g olup, EYRS için % giderim verimi %90 qe 90 mg/g ve EBB için % giderim verimi %20 qe 20 mg/g bulunmuştur.

Çizelge 5.22 Ön işlemde geçirilen Cu(II), EYRS ve EBB'nin biyosorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri

Ön İşlem Yöntemi				
Anaerobik Çamur	Alkali Çözeltiler		Tuz Çözeltileri	
	NaOH	Ticari Deterjan	CaCl ₂	NaCl
Cu(II)				
qe (mg/g)	16,3	16,5	20,22	22,67
Giderim Verimi (%)	85	66	81	91
EYRS				
qe (mg/g)	90,4	90,2	90,2	90,2
Giderim Verimi (%)	90	90	90	90
EBB				
qe (mg/g)	6	13	3	26
Giderim Verimi (%)	6	13	3	26

Anaerobik çamur çeşitleri kimyasallarla ön işlemde geçirildikten sonra, EYRS'nin giderim veriminin çok fazla değişmediği gözlenmiş olup sadece EBB'de NaCl ile şartlandırılan anaerobik çamurla doğal anaerobik çamura göre % giderimin arttığı görülmektedir. NaCl ile şartlandırılan anaerobik çamur ile doğal anaerobik çamura göre Cu(II) nin % giderim veriminin arttığı belirlenmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, sulu çözeltilerden ağır metal (Cu(II), Zn(II)) ve boyar maddelerin (azo reaktif boyaları: Everzol Yellow 3RS H/C [EYRS] ve Everzol Black B [EBB] ve katyonik bazik boya: Methylene Blue(MB)) giderimi zeolit adsorbent ve anaerobik çamur biyosorbent olarak kullanılarak araştırılmıştır. Zeolit (Sivas, Yıldızeli bölgesinden) ve anaerobik çamur (Kayseri Atıksu Arıtma Tesisi) adsorbent/biyosorbent olarak sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübatörde 250 ml kapasiteli erlenmayerlerin 100 ml’lik çalışma hacminde ağır metaller ve boyaları gidermek için kullanılmıştır.

Başlangıç pH, başlangıç kirlilik konsantrasyonu zeolit/anaerobik çamur miktarı, temas süresi, sıcaklık gibi optimum koşullar ağır metaller ve boyar maddeler için belirlenmiştir. Çizelge 6.1’de ağır metaller (Cu(II) ve Zn(II)) ve boyar maddeler (MB, EYRS ve EBB) için belirlenen optimum koşullar gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Ağır metaller (Cu(II) ve Zn(II)) ve boyar maddeler (MB, EYRS ve EBB) için belirlenen optimum koşullar

Adsorbent ve biyosorbentler		Optimum Koşullar				
		pH	Konsantrasyon (mg/L)	Dozaj (g/100ml)	Temas Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)
Zeolit	Cu(II)	5	75	2	2	20
	Zn(II)	7	25	2	4	20
	MB	5	75	2	2	20
Anaerobik Çamur	Cu(II)	4	25	0,1	2	20
	EYRS	4	100	0,1	0,5	20
	EBB	4	100	0,1	4	20
Modifiye (HTAB) Anaerobik Çamur	EBB	4	100	1	0,5	20

Değişik kimyasallarla ön arıtım (aktivasyon) (NaOH, CaCl₂, NaCl ve ticari deterjan gibi) ve çeşitli parametrelerin etkisi adsorpsiyon/biyosorpsiyon verimi üzerine araştırılmıştır. Doğal zeolit ve anaerobik çamurun çalışmada kullanılan kirleticiler için

giderim verimini ve adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesini arttırmak için kimyasal şartlandırıcılar (NaOH, CaCl₂, NaCl ve ticari deterjan) kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.2, Çizelge 6.3, Çizelge 6.4, Çizelge 6.5, Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7’de verilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi hem zeolit hem de anaerobik çamur için kullanılan şartlandırıcılar giderim verimini adsorpsiyon/biyosorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde değiştirmemiştir. Doğal zeolitin kirletici giderme verimi genel olarak yüksek olduğu belirlenmiştir. Doğal zeolit ile en iyi giderim verimi sırasıyla MB (%98)> Cu(II) (%97)> Zn(II) (%94) olarak belirlenmiştir. Doğal anaerobik çamurun giderim verimi sırasıyla Cu(II) (%100)> EYRS (%90)> EBB (%20) olarak bulunmuştur. EBB boyar maddesinin %20’ lik düşük giderme verimi NaCl şartlandırıcısıyla ancak % 26’ya çıkarılmıştır (Çizelge 6.7). Doğal anaerobik çamurun EBB için biyosorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından dolayı HTAB yüzey aktif maddesi ile anaerobik çamurun modifiye edilmesiyle yüksek biyosorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Co:100 mg/L EBB başlangıç konsantrasyonu için 30 dakikalık temas süresinde giderim verimi %100’e çıktığı belirlenmiştir. Negatif yüklü olan anaerobik çamur yüzeyinin HTAB kullanarak pozitif yükle kaplanması reaktif azo boyası olan EBB’ nin giderim verimini ve biyosorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Çizelge 6.2 Değişik kimyasallarla MB’nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 75 mg/L, pH: 5.0, Xo: 2 g, 2 sa. temas süresi, 20 °C)

	Şartlandırıcılar	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Zeolit + şartlandırıcılar	NaOH	98	3,7
	CaCl ₂	98	3,7
	NaCl	98	3,7
	Ticari deterjan	98	3,7
Doğal Zeolit	-	98	3,7

Çizelge 6.3 Değişik kimyasallarla Cu(II)'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 75 mg/L, pH: 5.0, Xo: 2 g, 2 sa. temas süresi, 20 °C)

	Şartlandırıcılar	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Zeolit + şartlandırıcılar	NaOH	100	3,8
	CaCl ₂	99	3,7
	NaCl	82	3,1
	Ticari deterjan	96	3,6
Doğal Zeolit	-	97	3,7

Çizelge 6.4 Değişik kimyasallarla Zn(II)'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 25 mg/L, pH: 7.0, Xo: 2 g, 4 sa. temas süresi, 20°C)

	Şartlandırıcılar	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Zeolit + şartlandırıcılar	NaOH	100	1,3
	CaCl ₂	98	1,2
	NaCl	95	1,2
	Ticari deterjan	97	1,2
Doğal Zeolit	-	94	1,2

Çizelge 6.5 Değişik kimyasallarla Cu(II)'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 25 mg/L, pH: 4.0, Xo: 0.1 g, 2 sa. temas süresi, 20°C)

	Şartlandırıcılar	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Anaerobik Çamur + şartlandırıcılar	NaOH	98	1,2
	CaCl ₂	99	1,2
	NaCl	96	1,1
	Ticari deterjan	98	1,2
Doğal Anaerobik Çamur	-	100	1,3

Çizelge 6.6 Değişik kimyasallarla EYRS'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 100 mg/L, pH: 4.0, Xo: 0.1 g, 0.5 sa. temas süresi, 20 °C)

	Şartlandırıcılar	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Anaerobik Çamur + şartlandırıcılar	NaOH	90	90,4
	CaCl ₂	90	90,2
	NaCl	90	90,2
	Ticari deterjan	90	90,2
Doğal Anaerobik Çamur	-	90	90

Çizelge 6.7 Değişik kimyasallarla EBB'nin ön arıtımı (Şartlar; Co: 100 mg/L, pH: 4.0, Xo: 0.1 g, 4 sa. temas süresi, 20°C)

	Şartlandırıcılar	Giderim Verimi (%)	qe (mg/g)
Anaerobik Çamur + şartlandırıcılar	NaOH	6	6
	CaCl ₂	3	3
	NaCl	26	26
	Ticari deterjan	13	13
Doğal Anaerobik Çamur	-	20	20

XRD analizi ile zeolitin mineral yapısında klinoptilolit ve mordanit olduğu belirlenmiş, farklı tane boyutlarında ön denemeler yapıldıktan sonra deneyler için 0,125 mikrometre altı elek boyutundaki zeolit örnekleri ile, anaerobik çamur için de kurutulan ve öğütülen örnekler ile çalışılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) denge deneylerinden önce ve sonra zeolit ve anaerobik çamurun yüzeyindeki morfolojiyi belirlemek için kullanılmıştır. SEM taramaları, doğal haldeki gerek zeolitin gerekse anaerobik çamurun gözenekli yapısını göstermiş, ağır metal ve boyalarla adsorpsiyon/desorpsiyon işleminden sonra boşluklarda daralmalar ve görünümde bozulmalar gözlenmiştir.

Deney sonuçları, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modellerine uymuştur. Deneylerden elde edilen izoterm model sonuçları Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 6.8 Ağır metaller (Cu(II) ve Zn(II)) ve boyar maddeler (MB, EYRS ve EBB) için belirlenen Freundlich Sabitleri

		K_F (L/g)	n	R^2
Zeolit	Cu(II)	3,4	6,8	0,92
	Zn(II)	1,2	1,3	0,99
	MB	1,2	2,2	0,92
Anaerobik çamur	Cu(II)	2,8	1,6	0,98
	EYRS	31,4	1,1	0,73
	EBB	5,0	2,7	0,82

Çizelge 6.9 Ağır metaller (Cu(II) ve Zn(II)) ve boyar maddeler (MB, EYRS ve EBB) için belirlenen Langmuir Sabitleri

		Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Zeolit	Cu(II)	7,62	0,20	0,98
	Zn(II)	1,3	0,11	0,98
	MB	-	-	-
Anaerobik çamur	Cu(II)	3,1	0,18	0,98
	EYRS	-	-	-
	EBB	10,4	0,006	0,63

Çizelge 6.9'dan görüldüğü gibi; zeolitın Cu(II)'ye adsorpsiyon kapasitesi, anaerobik çamurdan yüksek olduğu belirlenmiştir ($Q^0_{Cu(II)}$: 7,62 mg/g).

Reaktif anyonik boyaların anaerobik çamura biyosorpsiyon kapasitesi, katyonik boyaların anaerobik çamurda tutunma kapasitelerine göre kısmen düşük bulunmuştur (Sarıoğlu ve Güler, 2010; Wong ve diğ, 2006, Liu, F ve diğ., 2010).

Desorpsiyon çalışmaları yalnızca doğal zeolit için denenmiştir. Doğal zeolit tarafından adsorplanan Cu(II), Zn(II) ve MB nun desorpsiyonu için 0.1 M HCl, 0.1 M NaOH ve 0.1 M $CaCl_2$ kullanılmıştır ve HCl nin ağır metaller için en iyi desorbent olduğu belirlenmiştir. MB boyar maddesinin geri kazanımına bakıldığında üç desorbentte de desorpsiyon oranı %2-3 oranına olup desorpsiyonu düşüktür.

Adsorpsiyon/biyosorpsiyon mekanizmalarını incelemek için yalancı (Pseudo) birinci dereceden ve yalancı (Pseudo) ikinci dereceden hız eşitliği test edilmiştir. Çalışmalarda boyar maddelerin ve ağır metallerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden model ile açıklandığı görülmüştür. Bu modellerin kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Grafiklerden elde edilen I. ve II. dereceden yalancı (Pseudo) hız sabitleri $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve dengede birim adsorpsiyon/biyosorpsiyon ağırlığı başına adsorlanan/biyosorplanan Cu(II) Zn(II) ve MB (q_{teorik}) Çizelge 6.10, Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12’de sunulmuştur. I. derece için bulunan q_{teorik} değeri ile $q_{deneysel}$ değerleri birbirinden oldukça farklıdır. Yapılan çalışmalarda genel olarak I derece kinetik model düşük korolasyon ve yüksek hata vermiştir. Bu durum I derece kinetik modelin kısa sürede dengeye ulaşan sistemler için daha uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.10 Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonundan elde edilen yalancı birinci (Pseudo) derece kinetik model adsorpsiyon sabitleri

	$q_{deneysel}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$	q_{teorik} (mg/g)	R^2
Cu(II)	3,8	0,0214	1,4	0,979
Zn(II)	1,2	0,0131	0,3	0,946

Çizelge 6.11 Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model dsorpsiyon sabitleri.

	$q_{deneysel}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$	q_{teorik} (mg/g)	h (mg/g.dk)	R^2
Cu(II)	3,8	0,05	3,8	0,72	1
Zn(II)	1,2	0,21	1,2	0,30	0,999

Çizelge 6.12 EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda elde edilen yalancı ikinci (Pseudo) derece kinetik model biyosorpsiyon sabitleri

	q_{deneysel} (mg/g)	$k_{2,\text{ad}}$	q_{teorik} (mg/g)	h (mg/g.dk)	R^2
EYRS	89,30	0,01	89,34	0,89	1
EBB	21	0,0005	20	0,2205	0,988

Sıcaklığın etkisine dayanarak çalışmada kullanılan ağır metal ve boyaların zeolit/anaerobik çamura adsorpsiyon ve biyosorpsiyonun termodinamik parametreler hesaplanarak (ΔH , ΔG ve ΔS) ekzotermik veya endotermik olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon/biyosorpsiyon entapisi (ΔH) değerinin (-) olması adsorpsiyon/biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterir.

Çizelge 6.13 Cu(II), Zn(II) ve MB iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralıkları için termodinamik parametreler

T(K)	Cu (II)				Zn(II)				MB			
	K_c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)	K_c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)	K_c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)
293	1,91	-4653	47,18	-13,500	0,8	535,9	43,4	-13,262	3,36	-29,48	-0,6649	54,613
303	37,5	-9119	17,18	-13,500	0,7	755,7	43,34	-13,262	3,08	-28,47	-0,6649	54,613
313	37,5	-9420	47,18	-13,500	2,1	-1977,7	43,34	-13,262	2,85	-27,32	-0,6649	54,613
323	37,5	-9721	47,18	-13,500	10,8	-6391,3	43,34	-13,262	2,85	-28,20	-0,6649	54,613

Cu(II) ve Zn(II) için ΔS değerlerinin (+) olması zeolite ağır metallerin adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde raslantılığın arttığı söylenebilir. Çalışmada kullanılan ağır metallerin zeolite adsorpsiyonu ΔH değerlerinin (-) olmasından dolayı ekzotermiktir. Ayrıca serbest enerji değişiminin düşük olması fiziksel adsorpsiyon olduğunu düşündürmektedir. MB'nin zeolite adsorpsiyonu endotermik reaksiyon olarak düşünülmektedir.

Çizelge 6.14 Cu(II), EYRS ve EBB iyonlarının anaerobik çamura biyosorpsiyonunda, 20°C-50°C sıcaklık aralıkları için termodinamik parametreler

T(K)	Cu (II)				EYRS				EBB			
	K _c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)	K _c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)	K _c	ΔG (kJ/mol)	ΔS	ΔH (kJ/mol)
293	1,69	-3126	44,01	11,5	0,8	-5559,2	0	0	3,36	3361,7	-11,254	28,827
303	33,2	-6124	44,01	11,5	0,7	-5542,1	0	0	3,08	5567,3	-11,254	28,827
313	36,5	-6286	44,01	11,5	2,1	-5725	0	0	2,85	5751	-11,254	28,827
323	37,5	-6414	44,01	11,5	10,8	-5907,9	0	0	2,85	5934,8	-11,254	28,827

Çizelge 6.14'den görüldüğü üzere Cu(II) ve EBB boyasının anaerobik çamura biyosorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir. EYRS'nin anaerobik çamura biyosorpsiyonundaki termodinamik parametrelerin hesabı sıcaklıktan etkilenmediği için yorumlanmamıştır.

İkili çalışmalarda amaç ağır metal ve renk karışımı içeren kirleticilerin giderimi olduğundan ve kirleticilerin birbirleri üzerine olumlu veya olumsuz etkileri belirlemek olduğundan zeolit ile çalışmada en iyi giderim verimini sağlayan ağır metal Cu(II) ile MB karışımı çalışılmıştır. Çalışılan kirlilik konsantrasyon aralığında Cu(II) yüksek konsantrasyonlarda MB giderimini bir miktar düşürdüğü görülmüştür.

Gerek zeolit gerekse anaerobik çamur genel olarak ağır metal giderimi için uygundur. Benzer şekilde katyonik boya gideriminde (MB) her iki adsorban kullanılabilir. Anaerobik çamurla reaktif anyonik boyaların giderimi bazı durumlarda düşük biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Anyonik EBB boyasının giderim verimi düşükken diğer anyonik boyanın (EYRS) giderim verimi daha yüksek bulunmuştur. Bu durum boyaların yapısal özelliklerini ve anaerobik çamurun yüzey özelliklerine bağlıdır. Bu çalışmada biyosorbentin HTAB ile modifikasyonu EBB boyasının giderimini %100'e çıkarmıştır.

Zeolit ve anaerobik çamur gibi düşük fiyatlı adsorbent/biyosorbent atıksulardan ağır metal ve renk giderimi için kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Açıkel, Ü. (1996). Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metal İyon Karışımlarının Yeşil Alglerden *C. Vulgaris*'e Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Akaya, G. (2005). Supranol Red 3BW (Acid Red 274) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyomma Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Mersin.
- Akın, A.H.(2006), Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Küçük Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD). Ankara, 123-134
- Aksu, Z. and Kutsal, T. (1990). A Compurative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metal Ions with *Chlorella vulgaris*, Environ. Technol., 11, 979-987.
- Aksu, Z., Sağ. Y. and Kutsal, T. (1990). A Comparative Study of the Adsorption of Chromium(VI) Ions to *Chlorella vulgaris* and *Zooglocac rumigera*, Environ. Technol., 11,33-44.
- Aksu, Z., Sağ, Y., Niourbakhsh, M ve Kutsal, T. (1994). Atıksulardaki Bakır (II), Krom (VI) ve Kurşun (II) İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalara Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırılmalı Olarak incelenmesi. Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, Yayın No:2().
- Aksu, Z. (1998). Biosorption of Heavy Metals by Mieroalgae in Bateh and Continuous Systems, Algae for Wastewater Treatment, (Wong, Y.S., Tam, N.F.Y.,-eds), 37-53, Germany.
- Aksu. Z. (1998). Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Yeşil Alglerden *Chlorella vulgaris*'e Adsorpsiyonun Kesikli Düzendeki Karıştırılmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens, Ankara, 34-42
- Aksu, Z. and Yener, J. (2001). A Comperative Adsorpton/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols on to Various Sorbenls. Waste Managment. 21, 695-702.

- Aksu, Z. (2002). Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parametres of the Biosorption of Nickel(II) Ions Onto *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochem.*, 38, 89-99.
- Aksu, Z. (2005). Application of Biosorption For the Removal of Organic Pollutants: a Kevew, *Process Biochemislry*, 40. 997-1026
- Al-Asheh. S., Banat, F. and Al-Rousan. D. (2003). Beneficial Reuse of Chicken Feathers of Heavy Metals From Wastewater, *Journal of Cleaner Production* 11, 321-326.
- Al-Qodah, Z. (2006). Biosorption of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution by Activated Sludge. *Desalination*, 196, 164-176.
- Alp, T. (2007). Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Manian Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Sivas.
- Armağan, B., Turan, M., Çelik, M. S., (2003). Boyar Maddelerin Doğal Kil Mineraller Kullanılarak Adsorpsiyonu: Katı Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi, 5. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- Armağan, B., Turan, M., Çelik, M. S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dye, into zeolite. *Desalination* 170 (2004), 33-39
- Armağan, B., Turan, M., Çelik, M. S. (2004).Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*. 170, 33-39
- Atımtay, A. ve Yetiş. Ü. (1992). Atıksu Özelliklen ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtım Kitabı İçinden. (Editörler; Tanyolac, A., Çelebi, S.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Bölüm 3, 67-83, Ankara.
- Babuşcu, F., (2007). Modifiye ve Ham Zeolit Kullanılarak Boyar Madde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Gebze, 94s.
- Balcı, B. (2007). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyphus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD.). Adana.

- Banal, L, Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R. (1996). Microbial Decolorization of Textile Dye-Containing Effluents: A Review. *Biosource Technology*, 58:217-227.
- Banat M, Nigam P, Sing D, Marchant R. Microbial Decolourization of textile-dye containing Effluents: a review. *Bioresour Technol* 1996;58:2127
- Başer. İ. ve İnancı, Y. (1990). Boyarmadde Kimyası, Marmara Üni., Yayın No: 482, İstanbul, 214s.
- Basibüyük M., Forster, C.F., An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system. *Process Biochemistry* 38, 1311-1316, (2003)
- Bayhan, Y. (1996). Çapraz Akis Mikrofiltrasyon Sistemi Kullanılarak *S. Cerevisiae* ile Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üni. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. ABD, Erzurum
- Balcı, B. (2007). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD, Adana.
- Bellot, J.C. and Condoret, J.S. (1993). Modelling of Liquid Chromatography Equilibria, *Process Biochemistry*, 28, 365-376.
- Benefield, L.D., Judkins, JR, J.F., and Weand, B.L. (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Englewood Cliffs, New Jersey, p. 433-435.
- Brown. M.A., and Devitoli, S.C. (1993). Predicting Azo Dye Toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 249-324.
- Bulut, Y. and Aydın, H. (2006). A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene in a Adsorption on Wheat Shells, *Desalination* 194, 259-267.
- Bustard, M., McMullan, G. and McHale, AP. (1998). Biosorption of Textile Dyes by Biomass Derived from *Kluyveromyces Marxianus* IMB3, *Bioprocess Eng.*, 19, 427-30.
- Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M. and Tosti, G. (2003). Metal Ion Removal From Water by Sorption on Paper Mill Sludge, *Cehemosphere*, 51, 9, 797-803.

- Can O. T. (2002). Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens., Gebze.
- Caner, N., Kiran, İ., İlhan, S. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. Journal of Hazardous Materials. 165 (2009), 279-284
- Cheremisinoff, Paul N. and Ellerbusch, Fred. (1978). Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science, Michigan.
- Chiou, M.S. and Li, H.Y. (2002). Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads, Journal of Hazardous Materials, 233-248.
- Choy K.K.H., McKay, G. and Porter, J.F. (1999) Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon, Resources. Conservation and Recycling, 27, 57-71.
- Chu HC, Chen KM. Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. Process Biochem 2002;37:1 129—34.
- Chu, H.C. and Chen, K.M. (2002). Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes on Biomass, Process bio., 37, 1129-1134.
- Çerikçioğlu, B., 1997, Doğal Zeolitler, Yüksek Lisans Semineri, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Deniz, C. (2008). Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Mekanizmasının kirleticilerin Gideriminde kullanımı. Cumhuriyet Üniversitesi. Yüksek Lisans Semineri. 1-21
- Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A. ve Özdemir, Y., (2004). Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption Onto Perlite, Journal of Hazardous Materials, B 109, 141-148.
- Doğan, M. and Alkan, M. (2003). Removal of Methly Violet From Aqueous Solution by Perlite, Journal of Colloid and Interface Sci., 267, 1, 32-41.
- DPT, 1996, VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel ihtisas Komisyonu Raporu, Diğer Endüstri Mineralleri, Cilt-1, Ankara, Yayın No; DPT: 2421-ÖİK:480.
- D.S.İ. (1980). Metal Kaplama Sanayi Atıksuları, D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, Kİ-703.

- Dakiky, Y., M., Khamiş, M., Manassra, A., Mer'eb, M. (2002). Selective Adsorption of Chromium in Industrial Wastewater. Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances In Environ. Res.*, 6: 533-540.
- Diamadopoulos, E., Samaras, P. and Sakellaropoulos, G.P. (1972). The Effect of Activated Carbon Properties on the Adsorption of Toxic Substances, *Water Science and Technology.*, 25, 153-160.
- Drzymala, J., Kapusniak, J. and Tomasik, P. (2003). Removal of Lead Minerals From Copper Industrial Flotation Concentrates by Xanthenes Flotation in the Presence of Dextrin, *Int. J. Miner. Process.* 70, 147-155.
- Erkurt, F. (2006). Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Ens. Çevre Mühendisliği ABD.
- Flanigen, E.M. and Mumpton, F.A., 1981, Commercial Properties of Natural Zeolites. in *Minerology and Geology of Natural Zeolites*, F.A. Mumpton ed., Book Crafters Inc., Michigan., pp. 165-174.
- Forgacs, E., Cserhoti, T. and Oros, G. Removal of Synthenic dyes from wastewaters: a review. *Environment international* 30 (2004). 953-971
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2001). Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: a Review, *Bioresource Tech.*, 79, 251-262.
- Garg V.K., Amita M., Kumar R. and Gupta R. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood sawdust: a timber industry waste, *Dyes and Pigments*, 63, 243-250.
- Gottardi, G., 1978, *Minerology and Crystal Chemistry of Zeolites*, Natural Zeolites; Occurrence, Properties, Use Ed. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press Ltd., p. 537.
- Gönenç, I. E. (1991). Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtması, Su Kirlenmesi Araştırmaları Türk Milli Komitesi Teknoloji İletimi Semineri No:1, İstanbul Sanayi Odası, 16-19.
- Graham, N., Chen, X.G. and Jeyaseelan, S. (2001). The Potential Application of Activated Carbon from Sewage Sludge to Organic Dyes Removal, *Water Sci. Technol.*, 34 (2), 245-252.

- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K. and Jain, N. (1990). Biosorption of Chromium (VI) From Aqueous Solutions by Green Algae *Spirogyra* Species, Water Research, 35, 17, 4079-4085.
- Gurnham, C. F. (1965). Industrial Waste Water Control, Academic Press, USA, 168-199, 221-285, 339-357.
- Gürbüz, M.G. (2006). Bakır (II) ve Nikel (II) İyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üni. Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD, Mersin.
- Han, R., Zhang, L., Song, J., Zhang, M., Zhu, M. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. Carbohydrate Polymers 79 (2010) 1140–1149
- Hawari, H., Mulligan, U. (2006). Pb(II) biosorption using anaerobically digested sludge. Journal of Hazardous Materials. B 137, 1674-1680.
- Ho, Y.S. and Wang, C.C. (2004). Pseudo-Isotherms for The Sorption of Cadmium Ions Onto Tree Fern., Process Biochem., 39, 759-763.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999). Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, Process Biochem., 34, 45 1-465.
- Harward, D.O. and Trapnel, B. M. W. 1964. Chemisorption, Butter worth, 2nd ed., 67-159, 226-257, USA.
- Hu TL, Sorption of Reactive dyes by Aeromonas biomass. Water Sci Technol 1992;26:357-66
- Hullebush, E., Peerbolte, A. (2005). Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: Isotherms and sequential extraction. Chemosphere. 58, 493-505
- İleri, S., 1978, Zeolitler, Hacettepe Üniversitesi Yer bilimleri Enstitüsü yayını, Ankara, ss.40-44.
- İleri, R. (2000). Çevre Biyoteknolojisi Kitabı, Sakarya Üniversitesi Çevre Müh. Bölümü, Değişik Yayınları, 651S. Adapazarı.

- Kabak, H. (2008). Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplama Özelliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 138s.
- Kaptan, I. ve Kargı, F. (1998). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, Turkish Journal of Engineering & Environmental Scien, 24, 161-169.
- Kayacan, S. (2007). Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 84s.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Yüceer, A., Başbüyük, M. and Forster, C.F. (2003). Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum.*), Process Biochem., 39, 2, 179-183
- Kim, M.S., Hong, K.M. and Chung, J.G., (2003). Removal of Cu(II) From Aqueous Solutions by Adsorption Process with Anatase-Type Titanium Dioxide, Water Research, 37, 3524-3529.
- Kuleyin, A., 1999, Doğal Klinoptilolit ile Sızıntı Suyu ve Atıksudan Ağır Metal ve Amonyak Giderimi, Doktora Tezi, OMU Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, s.115.
- Kurama, H., Kaya, M., 1995. Doğal klinoptilolitinin İyon Değişim Özellikleri Pb^{++} , Cu^{++} , Hg^{++}/Na^{+} Dengesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 24-33
- Lin, S.H. and Liu, W.Y. (1994). Continuous Treatment of Textile Water b Ozonation and Coagulation, Journal of Environ, Eng. ASCE, 120, 437-446.
- Machenbach, I. (1998). Membrane Technology for Dyehous Effluent Treatment, Membrane Technology, 96, 7-11.
- Marques, P.A., Pinheiro, H.M., Teixeira, J.A. and Rosa, M.F. (1999). Removal Efficiency of Cu(II), Cd(II), Pb(II) by Waste Brewery Biomass: pH and Cation Association Effects, Desalination, 124, 137-144.
- Mavruz, S. (2004). Tekstilde Suyun, Jet Makinelerinde Uygulanan Reaktif Boyamalara Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği ABD, Adana

- Mckay, G. (1979). Waste Colour Removal From Textile Effluents, Am. Dyes. Rep., 68, 29-36.
- Metcalf, L. and Eddy, H.P. (1991). Wastewater Engineering, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.
- Metcalf, L. and Eddy, H.P., 1972. Waste Water Engineering. Mc. Graw Hill, 346-353, USA
- Metcalf, L. and Eddy, H.P. (1991). Wastewater Engineering, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.
- Mishra, G. and Tripathy, M. (1993). A Critial Review of the Treatment for the Colorization of Textile Effluent, Colourage, 40, 35-38.
- Muhamad, H., Doan, H. and Lohi, A. (2010).Batch and Continuous Fixed-Bed Column Biosorption Cd⁺² and Cu⁺², Chemical Engineering Journal, 158, 369-377.
- Müjde, B. ve Özer, A. (2003). Şeker Pancarı Küspesi Karbonizasyon Ürünü ile Sulu Çözeltilerden Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu, F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15 (2), 233-243
- Nollet, F., Roels, M., Lutgen, Y., Ash. P. and Van Der Meeren P., Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, Chemosphere, 53, 655-665.
- Oğuz, M., 1986. Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201.
- Ouki S.K., Kavannagh M. (1999): “Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites”, Water Science & Technology, Vol.39, No. 10-11, pp 115-122.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I. and Moran, A. (2003). Kinetic and Equilibrium Modelling of the Methylene Blue Removal From Solution by Adsorbent Materials Produced from Sewage Sludges, Biochemical Eng. Journal, 15, 59-68.
- Özdemir, Ö., Turan, M., Zahid Turan, A., Faki, A. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bedcolumn system by surfactant-modified zeolite (SMZ). Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 647–654
- Özdemir, T. (2006). Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon ve Taşınımının İncelenmesi, Doktora Tezi; Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

Mühendisliği Anabilimdalı, Elazığ, 138s.

- Özdemir, O., Armağan, B., Turan, M.,(2004). Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporo us minerals. *Dyes and Pigments*. 62, 49-60
- Patterson, J. W. (1977). *Wastewater Treatment*, Science Publishers Inc., U.S.A.
- Peric, J., Trgo, M, and Vukojevic Medvidovic N, Removal of zinc, copper and lead bynatural zeolite a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* 38 (2004) 1893–1899
- Ramalho P A, Scholze H. Cardoso MH, Ramalho MT, Oliveira Campos AM. Improved conditions for the aerobic reductive decolourisation of azo dyes by *Candida zeylanoides*. *Enzyrae Microbial Technol* 2002; 31:S4S-54.
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C.K. and Yi, J. (2004). Removal of Cooper From Aqueous Solution by Aminated and Protonated Mesoporous Aluminas: kinetics and equilibrium, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 14-21.
- Reynold, T. D. and Richards P. A. (1996). *Unit Operation and Process in Environmental Engineering*, Second Edition, PWS Publishing Company 20 Park Plaza, Bostan, MA 2116, 798p.
- Robinson, T., Memullan, G., Marchant, R., and Nigam, P. (2001). Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Sağ, Y. and Kutsal, T. (2000). Determination of the Biosorption Heats of Heavy Metal Ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, 6, 145-151.
- Sağ, Y. (1993). Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması için En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Sarkar M., Acharya P.K. and Bhattacharya B. (2003). Modelling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water from Diffusion and Activation Energy Parameters”, *Journal of Clloid and Interface Science*, 266, 28-32.
- Sarioglu, M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish

- (Dogantepe) zeolite. Separation and Purification Technology 41 (2005) 1–11
- Sarioğlu, M., Bali, U., Bisgin, T. The removal of C.I. Basic Red 46 in a mixed methanogenic anaerobic culture. Dyes and Pigments 74 (2007), 223-229
- Sarioğlu, M. ve Bisgin, T. Removal of Maxilon Yellow GL in a mixed methanogenic anaerobic culture. Dyes and Pigments 75 (2007), 544-549
- Sarioğlu, M., Akkoyun, S. and Bisgin, T. (2010). Decolorization of Basic Red 46 and Methylene Blue by anaerobic sludge: Biotic and abiotic processes. Desalination and water Treatment. 23, in press
- Sawyer, C.N. and Mccarty P.L. (1978). Chemistry for Environmental Engineering, Mcgraw Hill Inc., Singapore, s. 519.
- Seventekin, N. (1988). Boyar Madde Kimyasına Giriş Kitabı, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, 129, Bornova-İzmir.
- Singh T.S. and Pant K.K. (2004). Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina, Separation and Purification Technology, 36,, 139-147.
- Slokar, Y.M., and Marechal, A.M.L. (1998). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigment, 37, 4, 335-356.
- Su Kirliliği Yönetmeliği. (1988). Resmi Gazete, 4 Eylül, Sayı 19919.
- Şencan, A. (2006). Sulu Çözelti ve Deri Endüstrisi Atıksuyundan Cr^{+6} İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi ile Biyosorpsiyonunu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 80s.
- Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A. (2001). Çevre Kimyası Kitabı, s. 232, İzmir. Toprak R. Ve Girgin I. (2000). Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayii atık sularından kromun giderilmesi, TUB_TAK, T. J. Engin. Environmental Scientist, 343-351.
- Toprak R. Ve Girgin I. (2000). Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayii atık sularından kromun giderilmesi, TUB_TAK, T. J. Engin. Environmental Scientist, 343-351.
- Toprak, R. ve Girgin, İ., Balıkesir-Bigadi Klinoptilolitlerinin Adsorplama Özelliklerinin İyileştirilmesi İçin Anorganik Asitlerle Aktivasyonu",

- Yerbilimleri, 21, 201-209, 1999.
- Tsitsishvili, G.V., 1978, Adsorption and Catalytic Properties of Some Soviet Natural Zeolites, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Ed. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press, pp. 397-401.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., v.d., 1992, Natural Zeolites, Ellis Harwood Ltd. (Erd. Williams, P.A.), p. 290.
- Türkman, A., Aslan, Ş., Ege İ., (2001), "Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi (Lead Removal From Wastewaters By Natural Zeolites)" DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13-19 Mayıs.
- Tünay, O. ve Kapdaşlı, N.I. (1996). 1. Fiziksel Kimya, ISBN: 975-561-087-1, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, 168s.
- Ülkü, S. ve Turgut, F., 1991, Zeolitler ve Uygulama Alanları, Ulusal Kil Sempozyumu Tebliğleri, ss. 387-399.
- Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of Metals by Biosorption: A review, Hydrometallurgy. 44, 301-316.
- Wang, L.K., Hung, Y. Ve Shamas, N.K. (2004). Advanced Physicochemical Treatment Process, Handbook of Environmental Engineering, Volume 4, 690p.
- Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q.B. and Yu, H.Q. (2006). Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Dye Biosorption by Anaerobic Sludge, Sep. Purif. Technol., 50, 1-7.
- Weber, J. R., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley Interscience, USA. 45-56
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89; 3 1-60
- Wilmott, N., Guthrie, J., and Nelson, G. (1998). The Biotechnology Approach to Colour Removal From Textile Effluent, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114,38-41.
- Wu, J., and Wang, T. (2001). Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, Water Research, 35, 4, 1093-1099.

Yener, J. Ve Aksu, Z. (1999). Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, Tr. J. of Engineering Environmental Science, 23 (1999), s.93-104.

Zepp, RG. (1992). Hydroxyl Radical Formation In Aqueous Reactions (Ph 3-8) of Iron (II) With Hidrojen Peroksit: The Phot-Fenton Reaction. Trans II, Environ. Sci Technol., 26, 313-319.

Zhou JL, Banks CJ. Removal of Mum i c acid fraction by Rhizopuzs Arrhizus: uptake and kinetic studies. Environ Techanol 1991;12:859-69

Zhou JL. Banks CJ. Mechanism of humic acid colour removal from Natural Waters by fungal biomass biosorption. Chemosphere 1993;27:607-20.

<http://marine.rutgers.edu>

<http://pubs.usgs.gov>.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Caner DENİZ
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 19/01/1983
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Soğukkuyu Mah.Akıncıvanç Sok. (1844 Sokak) Yıkımlar Apt. No:50 Daire:19 Bayraklı/İzmir
E-posta Adresi	caner.canerdeniz@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sivas Lisesi, 2000
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2006

İş Tecrübesi

TEİAŞ	Çevre mühendisi, 2010-
-------	------------------------