



**DERİ SANAYİ ATIKSULARINDAN KROM(VI)
VE SÜLFATIN FARKLI AKTİF KARBON
ADSORPSİYONLARIYLA GİDERİMİ**

Elçin GENÇ

Yüksek Lisans Tezi

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER
2021**

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DERİ SANAYİ ATIKSULARINDAN KROM(VI) VE SÜLFATIN FARKLI
AKTİF KARBON ADSORPSİYONLARIYLA GİDERİMİ**

Elçin GENÇ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DERİ SANAYİ ATIKSULARINDAN KROM(VI) VE SÜLFATIN FARKLI AKTİF KARBON ADSORPSİYONLARIYLA GİDERİMİ

Elçin GENÇ

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali Rıza DİNÇER

Deri sanayiden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonu karmaşık bir yapıya sahip olup, yüksek miktarda organik ve inorganik madde içermektedir. Deri atıksularının arıtılmasına yönelik literatürde birçok arıtım metodu denenmiştir. Bu çalışmada ise adsorpsiyon yöntemi ile sülfat ve krom(VI) giderimi incelenmiştir. Adsorban olarak iki farklı türde aktif karbon kullanılarak, bu aktif karbonların giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Adsorbanlar, farklı dozlarda, farklı sürelerde ve farklı pH'larda atıksulara ilave edilmiş ve bu değişkenlerinde adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda giderimin her iki adsorbanda yüksek olduğu pH=4' te, adsorban olarak granül aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon sonucunda elde edilen giderim veriminin, hindistan cevizi aktif karbonuna göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sülfat gideriminde 60 dk karıştırma sonrasında en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşıldığından dönüm noktası 60 dk, krom(VI) gideriminde ise 120 dk karıştırma sonrasında en yüksek adsorpsiyon verimine ulaşıldığından dönüm noktası 120 dk olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Sülfat Giderimi, Krom(VI) Giderimi, Adsorban, Adsorpsiyon, Aktif Karbon

2021, 62 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

REMOVAL OF CHROMIUM(VI) AND SULPHATE FROM LEATHER INDUSTRY WASTEWATERS WITH DIFFERENT ACTIVATED CARBON ADSORPTIONS

Elçin GENÇ

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Environmental Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Ali Rıza DİNÇER

The characterization of wastewater originating from the leather industry has a complex structure and contains high amounts of organic and inorganic substances. Many treatment methods have been tried in the literature for the treatment of leather wastewater. In this study, sulphate and chromium(VI) removal was investigated by adsorption method. The removal efficiencies of these activated carbons were compared by using two different types of activated carbon as adsorbent. Adsorbents were added to wastewater in different doses, at different times and at different pH, and their effect on the adsorption was investigated in these variables. As a result of the study, it was determined that the removal efficiency obtained as a result of the adsorption with granular activated carbon as the adsorbent was higher than the coconut activated carbon at pH=4, where removal was high in both adsorbents. Since the highest adsorption efficiency was achieved after 60 minutes of mixing in sulphate removal, the turning point was 60 minutes, and the turning point was determined as 120 minutes, since the highest adsorption efficiency was reached after 120 minutes of mixing in chromium(VI) removal.

Keywords: Sulphate Removal, Chromium(VI) Removal, Adsorbent, Adsorption, Activated Carbon

2021, 62 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	v
ŞEKİL DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
TEŞEKKÜR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi	1
1.1. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. DERİ ENDÜSTRİSİ	3
2.1. Deri Endüstrisinde Su Kullanımı	4
2.2. Deri Endüstrisinde Atıksu Karakteri	5
2.3. Mevzuat Kapsamında Deri Endüstrisi Deşarj Standartları	6
3. ADSORPSİYON	7
3.1. Çalışmada Kullanılan Adsorban Çeşitleri.....	9
3.1.1. Granül Aktif Karbon	10
3.1.2. Hindistan Cevizi Aktif Karbonu.....	10
4. MATERYAL VE YÖNTEM	11
4.1. Veri Analizi.....	11
4.2. Numunelerin Hazırlanması	12
4.3. Sülfat Tayininde Kullanılan Cihaz, Malzeme ve Kimyasallar.....	12
4.4. Krom(VI) Tayininde Kullanılan Cihaz, Malzeme, Çözelti ve Kimyasallar	13
4.5. Sülfat Tayini.....	13
4.6. Krom(VI) Tayini	15
5. BULGULAR	19
5.1. Atıksu Numunesinde Sülfat Giderim Çalışması Bulguları.....	19
5.1.1. Atıksu Numunesinde Sülfat Analizi	19
5.1.2. Granül Aktif Karbon İle Sülfat Giderim Çalışması Bulguları	19
5.1.3. Hindistan Cevizi Aktif Karbonu İle Sülfat Giderim Çalışması Bulguları	24
5.2. Atıksu Numunesinde Krom(VI) Giderim Çalışması Bulguları	30
5.2.1. Atıksu Numunesinde Krom(VI) Analizi.....	30

5.2.2. Granül Aktif Karbon İle Krom(VI) Giderim Çalışması Bulguları	30
5.2.3. Hindistan Cevizi Aktif Karbonu İle Krom(VI) Giderim Çalışması Bulguları	35
6. SONUÇLAR	41
6.1. Sülfat Giderim Çalışması Sonuçlarının Değerlendirilmesi	41
6.2. Krom(VI) Giderim Çalışması Sonuçlarının Değerlendirilmesi	44
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	53



ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Konvansiyonel deri üretimi sırasında her bir proseste kullanılan su miktarları	4
Çizelge 2.2. Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.....	6
Çizelge 5.1. 0,5 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74).....	19
Çizelge 5.2. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74).....	20
Çizelge 5.3. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74).....	20
Çizelge 5.4. 0,5 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4).....	22
Çizelge 5.5. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4).....	22
Çizelge 5.6. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4).....	23
Çizelge 5.7. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74).....	25
Çizelge 5.8. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74).....	25
Çizelge 5.9. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74).....	26
Çizelge 5.10. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4).....	27
Çizelge 5.11. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4).....	28
Çizelge 5.12. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4).....	29
Çizelge 5.13. 0,5 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4).....	31
Çizelge 5.14. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4).....	31
Çizelge 5.15. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4).....	32
Çizelge 5.16. 0,5 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7).....	33
Çizelge 5.17. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7).....	34

Çizelge 5.18. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7)	34
Çizelge 5.19. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4,11).....	36
Çizelge 5.20. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4,11).....	36
Çizelge 5.21. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4,11).....	37
Çizelge 5.22. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7).....	38
Çizelge 5.23. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7).....	38
Çizelge 5.24. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7).....	39
Çizelge 6.1. Granül aktif karbon ile 60 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonucu	41
Çizelge 6.2. Hindistan cevizi aktif karbonu ile 60 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonucu	42
Çizelge 6.3. Değerlendirme çalışmasında granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları	43
Çizelge 6.4. SO_4^{-2} adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri	44
Çizelge 6.5. Granül aktif karbonu ile 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları	45
Çizelge 6.6. Hindistan cevizi aktif karbonu ile 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları	45
Çizelge 6.7. Değerlendirme çalışmasında granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları	46
Çizelge 6.8. Cr^{+6} adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri	48

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 3.1. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi	7
Şekil 3.2 Adsorpsiyon mekanizmasının şematik gösterimi	9
Şekil 3.3. Granül aktif karbon	10
Şekil 3.4. Hindistan cevizi aktif karbonu	10
Şekil 4.1. Orbital çalkalayıcıda numunelerin çalkalanma süreci görseli	12
Şekil 4.2. SO_4^{-2} kalibrasyon eğrisi	15
Şekil 4.3. Cr^{+6} tayini için hazırlanan numunelerin görseli	17
Şekil 4.4. Cr^{+6} kalibrasyon eğrisi.....	17
Şekil 5.1. Granül aktif karbon ile SO_4^{-2} giderimi (pH=7,74)	21
Şekil 5.2. Granül aktif karbon ile SO_4^{-2} giderimi (pH=4)	24
Şekil 5.3. Hindistan cevizi aktif karbonu il SO_4^{-2} giderimi (pH=7,74).....	27
Şekil 5.4. Hindistan cevizi aktif karbonu ile SO_4^{-2} giderimi (pH=4).....	30
Şekil 5.5. Granül aktif karbon ile Cr^{+6} giderimi (pH=4).....	32
Şekil 5.6. Granül aktif karbon ile Cr^{+6} giderimi (pH=7).....	35
Şekil 5.7. Hindistan cevizi aktif karbonu ile Cr^{+6} giderimi (pH=4)	37
Şekil 5.8. Hindistan cevizi aktif karbonu ile Cr^{+6} giderimi (pH=7)	40
Şekil 6.1. SO_4^{-2} gideriminde Langmuir izotermi grafiği	44
Şekil 6.2. Cr^{+6} gideriminde Langmuir izotermi grafiği.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

H ₂ S	: Hidrojen sülfür
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
TKN	: Toplam kjeldahl azotu
pH	: Asitlik ve bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
g	: Gram
dk	: Dakika
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
HCl	: Hidroklorik asit
SO ₄ ²⁻	: Sülfat
Cr ⁺⁶	: Krom(VI)
S ²⁻	: Sülfür
BaCl ₂	: Baryum klorür
BaSO ₄	: Baryum sülfat
µm	: Mikrometre
ml	: Mililitre
l	: Litre
mg	: Miligram
mg/l	: Miligram/litre
nbb	: Nefelometrik bulanıklık birimi

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimin her aşamasında bilgi ve desteğiyle yanımda olan, tecrübelerini aktaran danışmanım Doç. Dr. Ali Rıza Dinçer' e ve tez çalışmalarımlın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkânlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan Çevre Endüstriyel Analiz Laboratuvarlarına teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2021

Elçin GENÇ
Çevre Mühendisi



1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Atıksularda yer alan kirletici maddelerin giderimi artan endüstrileşme ile birlikte üzerinde çalışmalar yapılan konuların başında gelmektedir. Endüstriyel tesisler atıksularını çevreye zarar vermeyecek, belirlenen deşarj limitlerinin altında olacak şekilde arıtmak durumundadırlar.

Deri endüstrisi en fazla kirlilik oluşturan ve işleme sırasında oldukça yüksek miktarlarda atıksu oluşturan endüstrilerden biridir. Atıksuya karışan kimyasal maddeler alıcı ortamda toksik etki yaparak çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden modern teknolojiler kullanılarak deri imalatı yapılmaktadır. İmalat aşamasında en son teknikler kullanılmasına rağmen ham deri, işleme tesislerine üzerinde yün, kıl, yağ ve et parçaları ile gönderilmektedir. Derinin bu parçalarından ayrılması deri işleme sanayinin kirlilik miktarının artmasına ve oluşan atıksuyun arıtımının zorlaşmasına neden olmaktadır (Küçükpelvan vd., 2017).

Deri endüstrisinde tabaklama işlemi sırasında kullanılan krom, atıksuyun kirlilik miktarını değiştirmektedir. Cr^{+6} 'nın insan sağlığı üzerinde kansorejen etkisi bulunduğu rapor edilmiştir (Küçükpelvan vd., 2017). Derinin işlenmesi sırasında az miktarda Cr^{+6} 'nın kullanılması bile atıksuyun arıtımını olumsuz etkilemektedir (Kalender, 1981).

Deri endüstrisinde elde edilen son ürün için bir dizi işlem yapılmaktadır. İşlemler sonucunda oluşan atıksuda kirletici parametreler arasında yer alan sülfat olumsuz etkilere neden olmaktadır. Sülfat anaerobik koşullarda endüstriyel atık suların iletildikleri beton kanallarda bakterilerin etkisi ile hidrojen sülfüre indirgenmekte ve oluşan H_2S okside olarak rutubetle beraber H_2SO_4 meydana getirmektedir. Böylece beton boruların korozyonuna neden olmaktadır. Ayrıca H_2S varlığından dolayı düşük pH'larda kokuya neden olduğu bilinmektedir (Duranoğlu, 2011).

Deri endüstrisi atıksuyundaki SO_4^{-2} ve Cr^{+6} 'nın giderilmesi için fiziksel, kimyasal, biyolojik, ileri arıtım ve bu arıtım metotlarının kombinasyonları üzerine ülkemizde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmada ise SO_4^{-2} ve Cr^{+6} 'nın adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada deri sanayi atıksularında adsorpsiyon yöntemi ile SO_4^{-2} ve Cr^{+6} 'nın giderimi amaçlanmıştır. Deneysel giderim çalışmalarının yapıldığı atıksu numuneleri, deri işleme kapasitesiyle Türkiye'deki üretimin önemli bir kısmını gerçekleştiren iki farklı Karma Organize Sanayi Bölgesi' ne ait arıtma tesislerinden temin edilmiştir. SO_4^{-2} gideriminde çalışılan atıksu numunesi, ham madde olarak küçükbaş ve büyükbaş hayvan derilerini kullanan Deri Organize Sanayi bölgesinden temin edilmiştir. Cr^{+6} gideriminde çalışılan atıksu numunesi ise ayakkabı, döşeme ve ayrıca kürk, süet mamül, deri üretiminde rol alan Deri Organize Sanayi bölgesinden temin edilmiştir.

Derinin işlenmesi sonucu büyük hacimlerde atıksu oluşmaktadır. Meydana gelen bu atıksu, yüksek miktarda kıl, yün, deri parçaları, krom bileşikleri, kireç, sodyum sülfat, sodyum hidroksit ve fenollü maddeleri içermektedir. Bu maddelerin geri dönüşüm olanakları oldukça kısıtlıdır. Bu kirleticilerin giderilmesi için fiziksel, kimyasal, biyolojik, ileri arıtım ve bu arıtım metotlarının kombinasyonları üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, deri üretim prosesleri ve prosesler sonrasında açığa çıkan atıksuda SO_4^{-2} ve Cr^{+6} 'nın adsorpsiyonla giderimi incelenmiştir.

Atıksuda SO_4^{-2} ve Cr^{+6} giderimi için Granül Aktif Karbon ve Hindistan Cevizi Aktif Karbon olmak üzere iki farklı aktif karbon türü, farklı dozlarda, farklı karıştırma sürelerinde ve farklı pH'larda atıksulara ilave edilmiş ve bu şekilde SO_4^{-2} ve Cr^{+6} giderimi analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında, farklı aktif karbon karakterizasyonunun, adsorpsiyon süresinin, kullanılan aktif karbon miktarının ve atıksuyun pH'sının giderime etkileri tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine göre değerlendirilmiştir.

2. DERİ ENDÜSTRİSİ

Deri endüstrisi, her çeşit ham ve yarı işlenmiş hayvan derilerinin vidala, yarma, yarma süet, kürk, napa, küçükbaş vidala, güderi, kösele gibi işlenmiş deri çeşitlerine veya bunların üretimindeki ara ürünlere karşı gelen yarı işlenmiş deriye dönüştüren kuruluşları kapsar. Bu kuruluşların bünyesinde yer alan prosesler;

- Ön İşlemler (Islatma, Kireçleme, Kıl giderme)
- Tabaklama (sepilme)
- Islak Bitirme
- Son işlemler olarak sıralanmaktadır.

Ham derinin işlenmesi sırasında deri; ıslatma, kireçleme, kıl giderme gibi ön işlemlerden geçirilmektedir. Bu aşamada deri, üzerinde bulunan et parçalarından kurtarılarak ileri proseslerde kullanılan kimyasalların deriye nüfus etmesi kolaylaştırılmaktadır (Küçükpelvan vd., 2017).

Ön işlemler uygulandıktan sonra deri, tabaklama işlemine hazır duruma getirilir. Tabaklama işlemi deriye kararlı bir form vermek ve yüksek ısı dayanıklılığı sağlamak için tabaklama maddeleri yardımıyla gerçekleştirilir. Tabaklamada kullanılan maddeler mineral, bitkisel ve sentetik organik maddeler olarak sıralanabilir. Deriye verdiği eşsiz özellikleri ile en çok kullanılan mineral tabaklama maddesi kromdur (Özgünay vd., 2007).

Islak bitirme işlemleri ise nötralizasyon, ağartma, retenaj, boyama ve yağlama adımlarından oluşmakta olup bu işlemler genellikle tek bir proses içerisinde gerçekleştirilmektedir (Karabay, 2008).

Retenaj, boyama ve kurutma işlemlerinden geçen krust birkaç işleme daha tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerin amacı deriyi daha yumuşak hale getirmek ve küçük hataları kapatmaktır. Deri organik çözücü veya su bazlı boya ve vernik ile işlenerek derinin direnci artırılır, görünümü düzelir ve yüzeyi homojen bir hal alır. Bu işlemden sonra deriye son şekli verilerek işlem konfeksiyon aşamasıyla sonlandırılmaktadır (Küçükpelvan vd., 2017).

Deri endüstrisinden kaynaklanan atıklar, endüstriyel atık suların en önemlileri arasında yer almaktadır. Kirletici parametreler Cr^{+6} , toplam krom, KOİ, BOİ, AKM, sülfür, yağ ve grestir (Pehlivanoğlu vd.,1998). Bu kirletici parametreler atıksularla yüzeysel sulara

taşındıklarında zamanla çökelerek dipte çamur oluşturmakta, bu da göl ve barajların dolmasına, oksijen dengesinin bozulmasına ve bulanıklığa kadar birçok soruna neden olmaktadır. Ayrıca kromun toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur (Tunay vd., 1991).

Deri sanayinde hayvan derilerinin bozulmaz ve kullanılabilir duruma getirilebilmesi yani tabaklanabilmesi için çoğunlukla krom tuzları kullanılmaktadır. Son yıllarda tabaklama için çeşitli alternatif maddeler geliştirilse de krom tuzlarının daha ekonomik olması ve hiçbir maddenin krom tuzlarının deriye verdiği özelliklerin yerini tek başına sağlayamaması gibi nedenler tabaklama işleminde krom tuzlarını vazgeçilmez kılmaktadır (Çetinkaya vd.,2010). SO_4^{-2} ise sülfürik asidin yoğun kullanımı nedeniyle atıksuya geçmektedir (Küçükpelvan vd., 2017).

2.1. Deri Endüstrisinde Su Kullanımı

Deri işlenmesi sırasında, üretim alanlarının ve ekipmanların temizliği, prosesler sonucunda derideki istenmeyen kalıntı ve parçaların uzaklaştırılması, ham derilerinin dolaplarda yıkanması ve ıslatılması, deri ile kimyasal maddenin bütünleşmesi ve boyama sonrasında kullanılan kimyasalların taşınması amacı ile su kullanılmaktadır (Küçükpelvan vd., 2017).

Çizelge 2.1. Konvansiyonel deri üretimi sırasında her bir proseste kullanılan su miktarları (Ludvik, 2000)

Proses	Deşarj / Ham deri (m^3/t)
Islatma	7-9
Kireçleme	9-15
Kireç Giderme, Sama	7-11
Tabaklama	3-5
Islak Bitirme İşlemleri	7-13
Son İşlemler	1-3
Toplam	34-56

Endüstride su kullanımı, yıkamada kullanılan suya, üretim prosesine, derinin cinsine, işlemlerin dolap ve havuzlarda gerçekleşmesine bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir. Literatürde verilen geniş su kullanım aralıklarının nedeni de budur (Genceli, 1997).

2.2. Deri Endüstrisinde Atıksu Karakteri

Deri endüstrisinden kaynaklanan atıksulardaki kirletici parametreler; KOİ, BOİ, Toplam Askıda Katı Madde, pH, Yağ ve Gres, Amonyak, TKN, Sülfür, Toplam Çözünmüş Katı, SO_4^{2-} , Cr^{+6} , Yüzey Aktif Madde vb. olarak sayılabilir. Arıtma sisteminin daha basit ve etkili yapılması için derinin işlenmesi sırasında krom ve sülfür içeren atıksular ayrı toplanıp ön işlemler uygulanarak daha sonra diğer atıksular ile birleştirilmektedir (Küçükpelvan vd., 2017).

Sülfürlü atıksular; kıl giderme işlemi sırasında yıkama suları sonucu oluşmakta, bu atıksuların arıtılmasında genellikle dengeleme sonrası sülfür oksidasyonu, nötralizasyon ve karbonizasyon prosesleri uygulanmaktadır (Kabdaşlı vd., 1992).

Kromlu atıksuların ön işlem uygulanarak arıtılması ile kromun geri kazanımı sağlanarak tehlikeli atık oluşumu azaltılmaktadır. Ayrım yapıldığı durumda basit çöktürme işleminin uygulanması yeterli olurken, yapılmadığı durumda krom giderimi için kimyasal çöktürme uygulanmaktadır (Kabdaşlı vd., 1992).

Deri endüstrisinin atıksu karakteri ve arıtılabilirlik kriterine göre kategorize edilmesi net biçimde yapılamamaktadır. Bunun nedeninin, deri atıksularının benzer veya aynı arıtma alternatifleri ile arıtılabilmesi olduğu düşünülebilir. Başka bir deyişle üretim proseslerindeki farklılık sonucu farklılaşan atıksu karakteri ön arıtma yapılarak homojenize edilebilir. Ön arıtma sonrasında ise atıksular benzer arıtma teknolojileri ile arıtılabilmektedir (Töre vd., 2004).

Deri atıksularının ortak arıtma tesislerinde arıtılabilmesi için deri üretiminin Organize Sanayi Bölgelerinde yapılması tercih edilmektedir. Endüstri atıksuları için her bir endüstri kuruluşunun ayrı arıtma tesisi yapması, çok büyük yatırımlar gerektirdiği için merkezi arıtma tesisi yapılması tercih edilmektedir. Organize Sanayi Bölgelerinde ilk yatırım ve işletme maliyeti, uygun arıtma tesisinin seçilmesi bölgedeki endüstrilerin katılım paylarının hesaplanması için önemli olmaktadır (Küçükpelvan, 2019).

2.3. Mevzuat Kapsamında Deri Endüstrisi Deşarj Standartları

2004 yılında yayınlanan Su Kirliliđi Kontrolü Yönetmeliđi kapsamında endüstriler üretim tiplerine göre gruplandırılmıştır. 16 adet olarak oluşturulan bu sektörlerden biri de deri ve deri mamulleri sanayisidir.

Su Kirliliđi Kontrolü Yönetmeliđi kapsamında deri endüstrisinden kaynaklanan atıksuların alıcı ortama deşarj standartları Çizelge 2.2' de yer almaktadır.

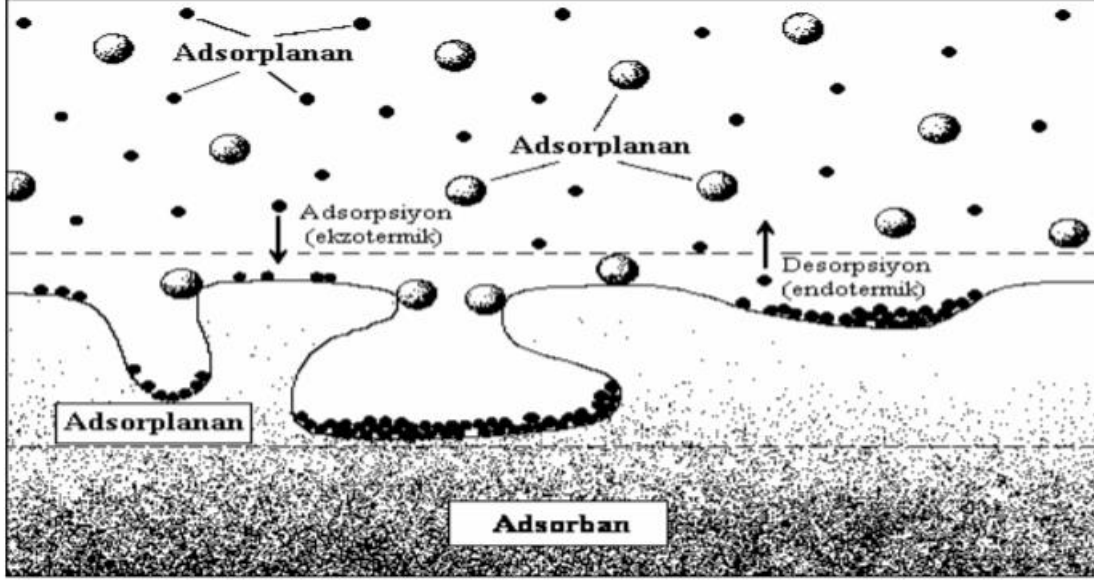
Çizelge 2.2. Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/l	300	200
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/l	125	-
Toplam Kjeldahl-Azotu (TKN)*	mg/l	120	90
Toplam Kjeldahl-Azotu (TKN)**	mg/l	60	45
Yağ ve Gres	mg/l	30	20
Sülfür	mg/l	2	1
Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0,5	0,3
Toplam Krom	mg/l	3	2
Balık Biyodenyi	mg/l	4	4
pH	mg/l	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260

*Büyükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler **Küçükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler ile atıksularının miktarca %20-%65'i deri sektöründen kaynaklanan karışık endüstriler için uygulanır.

3. ADSORPSİYON

Yüzeyde tutunan maddeye adsorban, tutan katıya adsorblayıcı ve tutulan maddenin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Aktif karbon, silika jel, aktive edilmiş alüminyum, alüminosilikatlar yaygın kullanılan adsorbentlerdir (Karakaş, 2019).



Şekil 3.1. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi (Bilgiç, 2013)

Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir durum olduğu için adsorpsiyon, bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır (Choy vd.,1999). Adsorpsiyon teknikleri, biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin (boyalar, ağır metaller, pestisidler vb.) uzaklaştırılması için etkili ve cazip bir yöntem olmakla beraber, doğal adsorbentlerin kullanımıyla da oldukça popülerdir (Aksu, 2005).

Adsorpsiyonda doğal ve yapay malzemeler kullanılmaktadır. Bunların içerisinde doğal ürünler içinde çeşitli özellikteki killer, kitosan, aktif karbon örnek verilebilir. Bu çalışmada doğal ürünlerden biri olan aktif karbon türü kullanılmıştır. Adsorpsiyon yöntemi giderek önem kazanmakta ve gaz ayırma, nem giderme, koku giderme, renk giderme vb. işlemler yanında endüstriyel atık sulardan bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Toprak vd., 1999).

Bir adsorpsiyon olayında, adsorbentin kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir (Erdem vd., 2005).

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır;

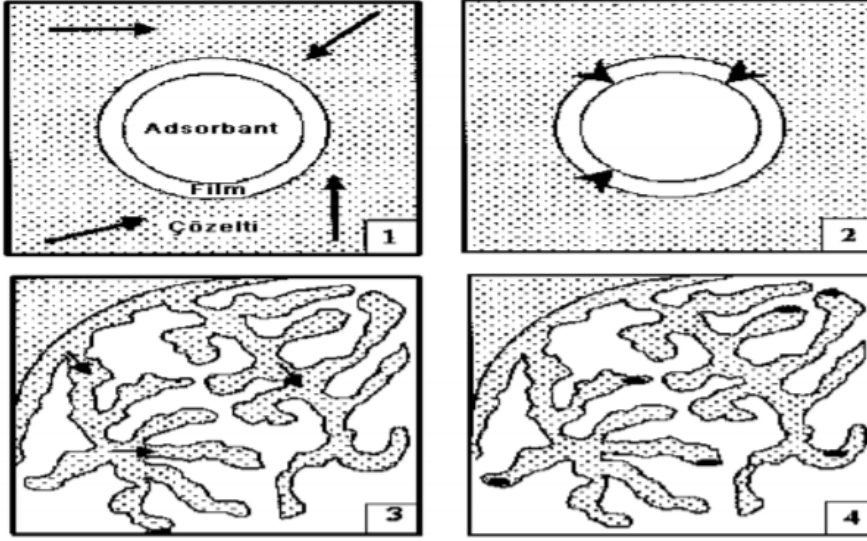
Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorbanın geri kazanımı kolaydır. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür (Savcı, 2005).

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplayan ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki yapışma kuvveti fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorplanan maddenin desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği düşünülmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir ve aktivasyon enerjisi büyüktür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir (Savcı, 2005).

İyonik adsorpsiyon, seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir (Savcı, 2005).

Adsorpsiyon mekanizması temel olarak dört adımda gerçekleşir. Bu adımlar;

1. Çözeltideki maddelerin adsorbanta doğru yönelerek film tabakasına girmesi,
2. Film tabakasına giren maddelerin, film tabakasından adsorbantın yüzeyine geçmesi,
3. Maddelerin, adsorbantın gözeneklerine girmesi,
4. Maddelerin adsorbantın gözeneklerindeki aktif yüzeye tutunmasıdır.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Özdemir, 2011)

3.1. Çalışmada Kullanılan Adsorban Çeşitleri

Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayrımında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atıksu arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbon kullanılmaktadır. Özetle günlük yaşamda çeşitli amaçlarla kullandığımız aktif karbon vazgeçilemez bir maddedir (Stoeckli vd., 1984).

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18. yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. On beş yıl sonra ise Rus akademisyen Lovits'in organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin renginin gidermek için odun kömürü kullandığını görmekteyiz (Stoeckli vd.,1984).

Ticari aktif karbonlar, tahta, linyit, kömür, kemik, petrol artıkları ve hindistan cevizi kabuklarını içeren değişik ham maddelerden hazırlanabilir.

Karbon tarafından çözüldüden adsorpsiyonda gözlenmiş ilişkilerin açıklanmasında, gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemlidir (Küçükgül, 2004).

3.1.1. Granül Aktif Karbon

Çalışmada granül aktif karbon kullanılmıştır. Ticari aktif karbonların yüzey alanları genellikle 400-1500 m²/gr arasındadır (Abu El-Shar vd.,1999).



Şekil 3.3. Granül aktif karbon

3.1.2. Hindistan Cevizi Aktif Karbonu

Çalışmada kullanılan hindistan cevizi aktif karbonu kullanılmıştır. Ticari aktif karbonların yüzey alanları genellikle 400-1500 m²/gr arasındadır (Abu El-Shar vd., 1999).



Şekil 3.4. Hindistan cevizi aktif karbonu

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Veri Analizi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltilde adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır ve adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltilde kalan çözünen derişimi, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarına karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir (Arslan, 2009).

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Langmuir izotermine göre yapılmıştır.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını, diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izotermine; adsorpsiyon, adsorban başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorban miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izotermine adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorban konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır (Beyhan, 2003).

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Aynı zamanda Langmuir, bütün aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve eşit ilgiye sahip olduklarını da kabul eder (Langmuir, 1918).

$$C_e \text{ (mg l}^{-1}\text{)} / q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 1/(Q_0 \cdot K_L) + (1/Q_0 \text{ (g)}) \cdot C_e \text{ (mg l}^{-1}\text{)} \quad (4.1)$$

Bu denklemlerde C_e (mg l⁻¹) değeri dengedeki çözeltildeki SO₄⁻² ve Cr⁺⁶ konsantrasyonunu, q_e (mg g⁻¹) değeri adsorbe olan SO₄⁻² ve Cr⁺⁶ miktarını, K_L değeri Langmuir sabitini, Q_0 (g) adsorbe edilebilecek olan maksimum SO₄⁻² ve Cr⁺⁶ miktarını vermektedir. Denklem C_e/q_e ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi $1/Q_0$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/Q_0 \cdot K_L$ değerini vermektedir (Namasivayam vd.,2001).

4.2. Numunelerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan aktif karbon tartımları analitik terazide yapılmıştır. Terazi 0,0001 gram hassasiyetine sahip ve kendi kalibrasyonunu otomatik olarak yapabilen bir cihazdır.

Çalışmada kullanılan 100 ml atıksu numunelerine 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon ilave edilerek 30 dk, 60 dk, 45 dk, 90 dk ve 120 dk sürelerinde orbital çalkalayıcıda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir.

Sallama hızı optik-elektronik ayarlanabilen orbital çalkalayıcıda hazırlanan numunelerin adsorpsiyonu, 150 rpm dönme hızında, dairesel karıştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Orbital çalkalayıcıda numunelerin karıştırılma süreci

4.3. Sülfat Tayininde Kullanılan Cihaz, Malzeme ve Kimyasallar

SO₄⁻² tayininde kullanılan cihaz ve malzemeler;

- Manyetik Karıştırıcı
- Türbidimetre
- Analitik Terazi
- pH Metre
- Enjektör
- 0,45 µm filtre
- Cam Malzemeler (beher, erlen vb.)

SO₄⁻² tayininde kullanılan kimyasal maddeler;

- Magnezyum Klorür (MgCl₂·6H₂O)
- Sodyum Asetat (CH₃COONa·3H₂O)
- Potasyum Nitrat (KNO₃)
- Asetik Asit (CH₃COOH) (% 100) (60.05 g/mol)
- Baryum Klorür (BaCl₂)

Çalışmada Sülfat analizleri 2100N model Hach-Lange marka türbidimetre ile yapılmıştır. Türbidimetre 0 - 4000 NBB ölçüm aralığına sahiptir.

4.4. Krom(VI) Tayininde Kullanılan Cihaz, Malzeme, Çözelti ve Kimyasallar

Cr⁺⁶ tayininde kullanılan cihaz ve malzemeler;

- Spektrofotometre
- pH Metre
- Cam Malzemeler (beher, erlen, balon joje vb.)

Cr⁺⁶ tayininde kullanılan kimyasal maddeler;

- Nitrik Asit (HNO₃) (63,01 g/mol)
- Sodyum Hidroksit Çözeltisi (5 N NaOH)
- Fosforik Asit (H₃PO₄)
- Potasyum Dikromat (K₂Cr₂O₇)
- Sülfürik Asit (H₂SO₄)

Cr⁺⁶ tayininde kullanılan çözeltiler;

- Stok Krom Çözeltisi, 500 mg/l

Çalışmada Cr⁺⁶ Genesys model Thermo Fisher marka spektrofotometre ile yapılmıştır.

4.5. Sülfat Tayini

SO₄⁻² doğaya geniş bir şekilde yayılmıştır ve doğal sularda birkaç mg/l' den g/l' ye kadar geniş konsantrasyonlarda bulunabilir (Stieg vd.,1997).

Bu çalışmada kullanılan atıksu numunesinde SO_4^{2-} tayini SM 4500- SO_4^{2-} :E metodu ile analiz edilmiştir.

Analiz prensibinde SO_4^{2-} iyonları $BaCl_2$ ile üniform büyüklükte $BaSO_4$ kristalleri oluşturarak çökelir. $BaSO_4$ süspansiyonunun ışık absorpsiyonu fotometre ile ölçülür ve oluşturulan standart eğrisi ile karşılaştırma yapılarak SO_4^{2-} konsantrasyonu belirlenir (Stieg vd., 1997).

Bu çalışmada kullanılan atıksu numunesi çalışma süresince numunede organik maddelerin bulunması durumunda bakteriler SO_4^{2-} , S^{2-} e indirgeyebileceğinden $4\ ^\circ C$ de saklanmıştır.

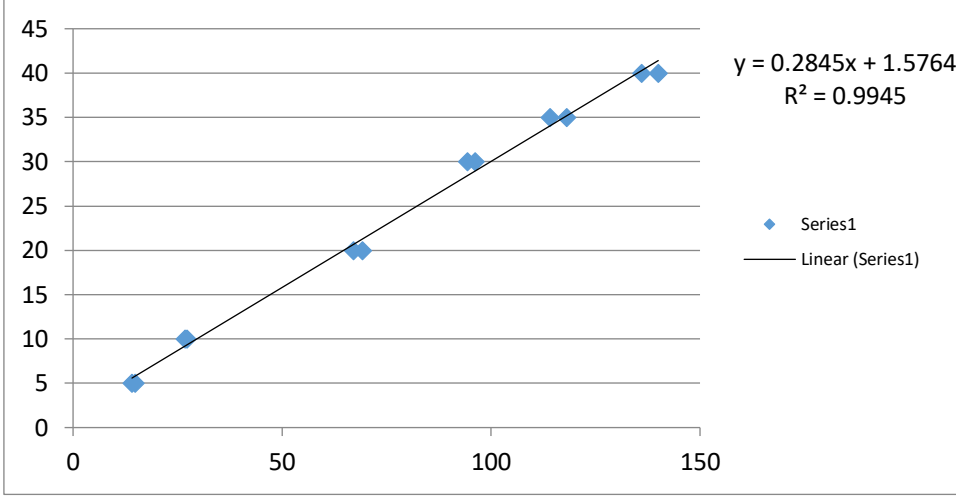
Çalışmada kullanılan numunenin pH değeri 7,74 olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon süreci numunenin pH değeri olan 7,74 değiştirilmeden numune üzerine aktif karbon ilavesi ile karıştırma ve pH değeri HCl ile 4'e ayarlandıktan sonra aktif karbon ilavesi olmak üzere farklı iki pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

500 ml suda 30 gr $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 5 gr $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 1 g KNO_3 , 20 ml CH_3COOH çözünerek 1000 ml' ye saf su ile tamamlanarak tampon çözelti hazırlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan atıksu numunesi analiz esnasında 10 kat seyreltilerek çalışılmış ve hesaplamalar seyreltme oranı dikkate alınarak yapılmıştır.

45 ml su üzerine 5 ml numune $0,45\ \mu m$ filtre ile enjektör yardımıyla süzümüştür. 50 ml'lik numune 100 ml'lik behere alınmış ve üzerine 10 ml Tampon-A çözeltisi ilave edilmiştir. Numunenin bulanıklığı turbidimetrenin küvetine konularak ilk okunan değer olarak kaydedilmiştir. Küvetten çıkarılan numunenin üzerine 1 spatül dolusu $BaCl_2$ ilave edilmiş ve akabinde manyetik karıştırıcıda 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırılan numune tekrar turbidimetrenin küvetine konularak 5 dk sonunda turbidimetredeki değer kaydedilmiştir.

Akabinde SO_4^{2-} konsantrasyonlarının grafiği çizilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 4.2. SO₄²⁻ Kalibrasyon eğrisi

Elde edilen değerler ile SO₄²⁻ miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$$(\text{Bulanıklık}(\text{Atıksu} + \text{BaCl}_2)(\text{nbb}) - \text{Bulanıklık}(\text{Atıksu})(\text{nbb})) \cdot 0,2845 + 1,5764) \times \text{SF}^*$$

(4.2)

*Seyreltme Oranı

Tampon A çözeltisi kullanıldığından SO₄²⁻ konsantrasyonu BaCl₂ ilave edilmeden ölçülen değer çıkartıldıktan sonra doğrudan belirlenmiştir.

Atıksuda renk ve askıda katı maddeler fazla olduğunda girişime neden olacağından ve kullanılan atıksu numunesi deri endüstrisinden elde edildiği için askıda katı maddeler içerdiğinden filtrasyon ile askıda katı madde giderimi yapılarak analizler çalışılmıştır.

4.6. Krom(VI) Tayini

Cr alaşımlarda, elektrokaplamlarda ve pigmentlerde kullanılır. Cr bileşikleri halinde Cr⁺³, Cr(OH)⁺², Cr(OH)₂⁺ ve Cr(OH)₄⁻ olarak, 6 değerlikli halinde ise Cr⁺⁶, CrO₄⁻², Cr₂O₇. Cr⁺³ olarak bulunur (Vitale vd., 2009).

Cr, kayalarda, hayvanlarda, bitkilerde, toprakta ve volkanik toz ve gazlarda doğal olarak bulunan bir elementtir. Atmosferdeki en önemli endüstriyel Cr kaynakları ferrokrom üretimi ile ilgili olanlardır. Cevher rafineri, kimyasal ve refrakter işleme, çimento üreten tesisler, otomobil fren balatası ve otomobiller için katalitik konvertörler, deri tabaklamaları ve Cr pigmentler de atmosferik Cr yüküne katkıda bulunur (EPA, 1998).

Cr bitkiler için gerekli değildir, fakat hayvanlar için gerekli eser bir elementtir. 6 değerlikli bileşiklerinin solunmasının kanserojen olduğu ve doku için korozif olduğu bilinmektedir. Doğal sularda Cr için sınır değerler suyun sertliği ve alkalinitesi ile bağlantılıdır (Vitale vd., 2009).

Cr doğada +3 yüklüdür, indirgenme reaksiyonuyla +6 değerlik alır. Toz formdaki krom, deri tabaklamada uzun yıllardır kullanılmaktadır. Deriye uzun süre dayanma özelliği kazandırır. Bu çalışmada kullanılan atıksu numunesinde Cr⁺⁶ tayini SM 3500-Cr:B metodu ile analiz edilmiştir. Cr⁺⁶ tespiti için örnek asit ile çözünürleştirilir, asit çözeltisinde difenil karbazid ile reaksiyon sonucu kalorimetrik olarak ölçülür. Kalorimetrik metot doğal ve arıtılmış sularda 100-1000 µg/L aralığındaki Cr konsantrasyonları için uygundur (Vitale vd., 2009).

Çalışmada kullanılan numunenin pH değeri 4,11 olarak ölçülmüştür. Analiz çalışmalarında ultra saf su kullanılmıştır. Analitik işlemler sırasında muhtemel krom kayıplarına karşı, standart numuneye ve atıksu numunesine aynı işlemler uygulanmıştır.

Kimyasal kaynaklı analiz hatalarının önüne geçmek için blank numune hazırlanmıştır. Blank numunesi için 100 ml ultra saf suyun pH'sı sülfürik asit (H₂SO₄) ile 4'e indirilmiştir. Akabinde 5 damla fosforik asit (H₃PO₄) ve 2 ml difenilkarbazid çözeltisi (250 mg 1,5-difenilkarbazid'in 50 ml asetonda çözünmesiyle elde edilmektedir) eklenmiştir.

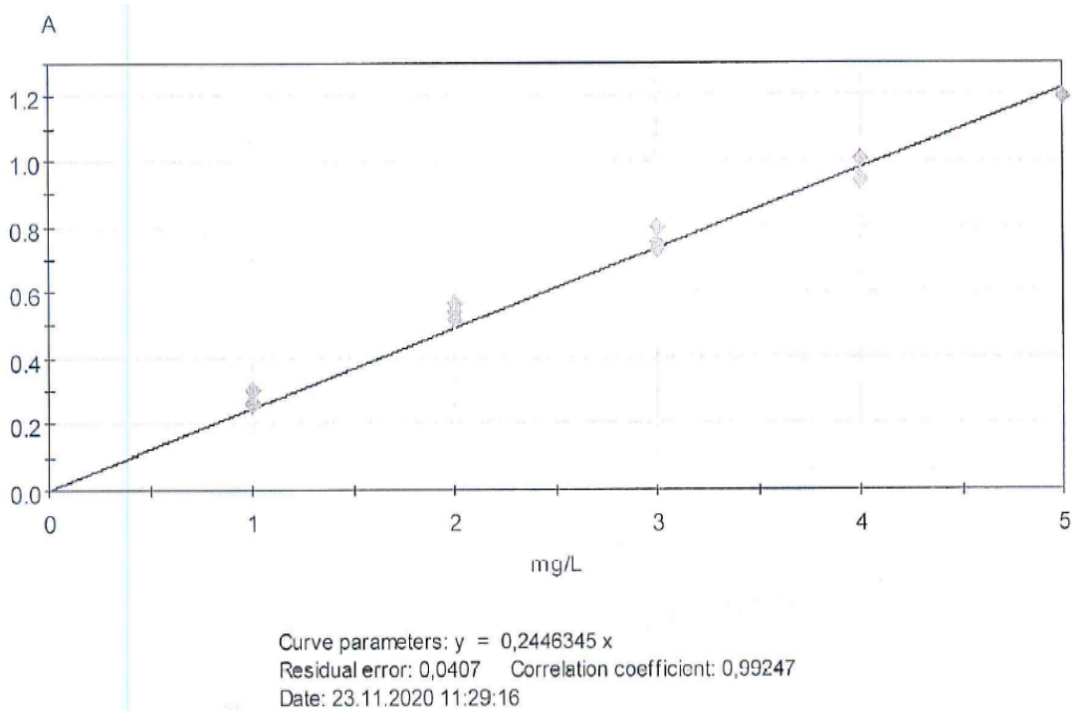
Blank numune ile birlikte standart çözelti de hazırlanmıştır. Standart çözelti, miktarı bulunmak istenen maddenin bilinen konsantrasyonlardaki çözeltisidir. Standart çözelti için 100 ml ultra saf suya 0,1 ml standart krom çözeltisi (141,4 mg K₂Cr₂O₇'nin suda çözünmesi ve hacmin 100 ml' ye tamamlanması ile elde edilmektedir) eklenir. Akabinde 5 damla fosforik asit (H₃PO₄) ve 2 ml difenilkarbazid çözeltisi (250 mg 1,5-difenilkarbazid'in 50 ml asetonda çözünmesiyle elde edilmektedir) eklenmiştir.

Blank numune ve standart çözeltinin akabinde atıksu numunesi ön işleme tabi tutulmuştur. 100 ml numune 0,45 µm filtreden süzülmüştür. Akabinde 5 damla fosforik asit (H₃PO₄) ve 2 ml difenilkarbazid çözeltisi (250 mg 1,5-difenilkarbazid'in 50 ml asetonda çözünmesiyle elde edilmektedir) eklenmiştir.



Şekil 4.3. Cr⁺⁶ tayini için hazırlanan numunelerin görünümü

Ön işlem süreci tamamlandıktan sonra spektrofotometreden sonuçlar alınmıştır. Öncelikle cihaz ölçümün yapılacağı dalga boyuna getirilmiştir ($\lambda=540$ nm). Küvete öncelikle blank numune konulmuştur. Blank numune ile cihazın sıfır ayarı yapılmıştır. Akabinde küvete standart numune konulmuştur ve cihazda okuma yapıldıktan sonra sonuç kaydedilmiştir. Standart okumasından sonra atıksu numunesi küvete konulmuştur ve cihaz okuma yaptıktan sonra sonuç kaydedilmiştir. Akabinde krom konsantrasyonlarının grafiği çizilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 4.4. Cr⁺⁶ kalibrasyon eğrisi

Düzeltilmiş absorbans kullanılarak kalibrasyon eğrisinden örneğin konsantrasyonu hesaplanır. Absorbans düzeltme değeri 0,2446345 olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda Cr⁺⁶ konsantrasyonunun mg/l olarak hesabı için aşağıdaki formül elde edilmiştir.

$$\text{Cr}^{+6} (\text{mg l}^{-1}) = 0,2446345 \cdot \text{Cr}^{+6}(\text{mg l}^{-1}) \quad (4.3)$$



5. BULGULAR

5.1. Atıksu Numunesinde Sülfat Giderim Çalışması Bulguları

5.1.1. Atıksu Numunesinde Sülfat Analizi

Çalışmada kullanılan atıksu numunesinde adsorpsiyon süreci öncesi SO_4^{-2} analizi yapılmış olup sonuç 350,13 mg/l olarak tespit edilmiştir.

5.1.2. Granül Aktif Karbon İle Sülfat Giderim Çalışması Bulguları

Atık suya 0,5 g, 1 g ve 2 g miktarlarında granül aktif karbon ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sürelerinde orbital çalkalayıcıda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin sonunda numunelerde sülfat tayini gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıda yer alan çizelgelerde belirtilmiştir.

Çizelge 5.1. 0,5 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)
7,74	30	318,7
7,74	45	298,5
7,74	60	267,1
7,74	90	300,1
7,74	120	325,1

Çizelge 5.1. incelendiğinde 0,5 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{-2} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=7,74 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 318,7 mg/l, 298,5 mg/l, 267,1 mg/l, 300,1 mg/l ve 325,1 mg/l sülfat değerleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda ilk 60 dk zaman periyodunda en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürecinde sülfat konsantrasyonu 300 mg/l'nin üzerine çıkmıştır. Bu durumda aktif karbonun uzun karıştırma sürecinde tutmuş olduğu sülfatı tekrar ortama verdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.2. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)
7,74	30	272,3
7,74	45	266,4
7,74	60	254,3
7,74	90	268,2
7,74	120	283

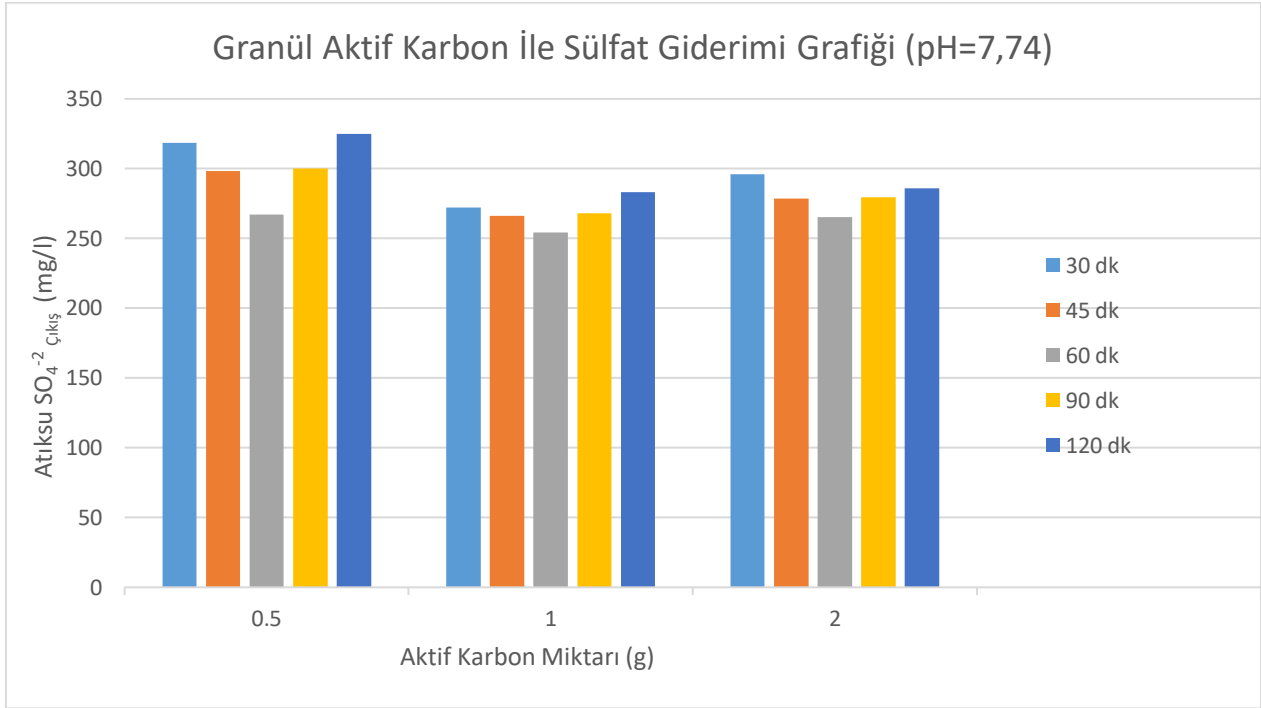
Aynı çalışma 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.2.'de belirtilmiştir. pH=7,74 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları sırasıyla 272,3 mg/l, 266,4 mg/l, 254,3 mg/l, 268,2 mg/l ve 283 mg/l bulunmuştur. 0,5 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 1 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmiştir. Çizelge 5.2. incelendiğinde 1 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{-2} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.3. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=7,74)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)
7,74	30	296,1
7,74	45	278,4
7,74	60	265,2
7,74	90	279,7
7,74	120	285,9

Aynı çalışma 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.3.'te belirtilmiştir. 2 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{-2} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. Aynı pH değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon

sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonu ilk 60 dk zaman periyodunda azalmış, 90 ve 120 dk zaman sonunda çıkış sülfat konsantrasyonları tekrar yükselmiştir.



Şekil 5.1. Granül aktif karbon ile SO_4^{2-} giderimi (pH=7,74)

Şekil 5.1.'de pH=7,74 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 1 g ve 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir. Sülfat adsorpsiyonunda pH=7,74'te optimum doz 1 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmektedir. Adsorban miktarının yüksek olması verimde artışa yol açmamıştır. Uzun süreli çalkalama süresinde aktif karbondaki tutulan sülfatın tekrar desorbe olduğu bulunmuştur.

Çalışma, atıksu numunesinin pH değeri HCl ile 4'e düşürülerek tekrarlanmıştır.

Çizelge 5.4. 0,5 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)
4	30	277,2
4	45	251,4
4	60	220,8
4	90	230,4
4	120	225,8

Çizelge 5.4. incelendiğinde 0,5 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{-2} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=4 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 277,2 mg/l, 251,4 mg/l, 220,8 mg/l, 230,4 mg/l ve 225,8 mg/l sülfat değerleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda ilk 60 dk zaman periyodunda en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürecinde sülfat konsantrasyonu yükselmiştir. Bu durumda aktif karbonun uzun karıştırma sürecinde tutmuş olduğu sülfatı tekrar ortama verdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.5. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)
4	30	252,1
4	45	231,8
4	60	206,2
4	90	218,0
4	120	224,0

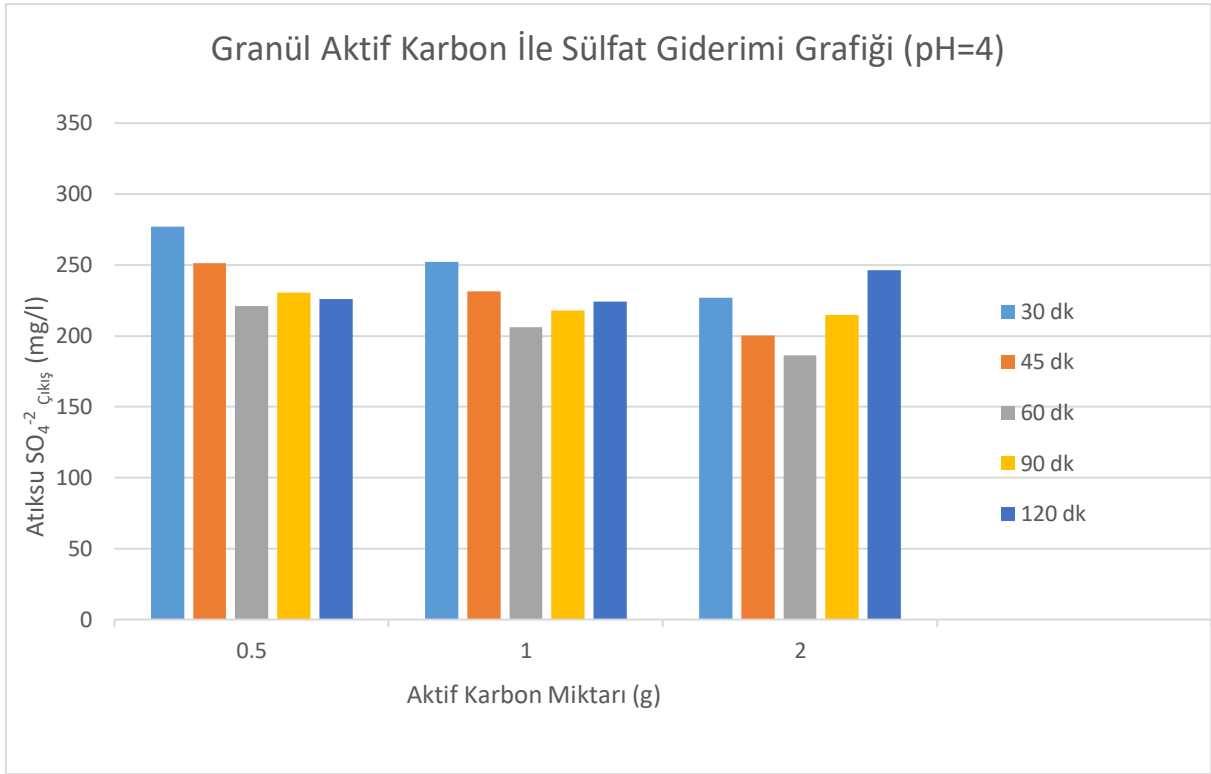
Aynı çalışma 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.5.'te belirtilmiştir. pH=4'te 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları sırasıyla 252,1 mg/l, 231,8 mg/l, 206,2 mg/l, 218,0 mg/l ve 224,0 mg/l bulunmuştur. 0,5 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 1 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde

edilmiştir. 60 dk adsorpsiyon zamanında verim en yüksek değere ulaşmıştır. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmiştir. Çizelge 5.5. incelendiğinde 1 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.6. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{2-} sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{2-} Çıkış (mg/l)
4	30	227,1
4	45	200,3
4	60	186,1
4	90	214,9
4	120	246,2

Aynı çalışma 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde pH=4'te tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.6.'da belirtilmiştir. 2 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. Aynı pH değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonu ilk 60 dk zaman periyodunda azalmış, 90 ve 120 dk zaman sonunda çıkış sülfat konsantrasyonları tekrar yükselmiştir.



Şekil 5.2. Granül aktif karbon ile SO_4^{2-} giderimi (pH=4)

Şekil 5.2’de pH=4 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 1 g ve 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir. Sülfat adsorpsiyonunda optimum doz pH=4’te 2 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmektedir. Uzun süreli karıştırma süresinde aktif karbondaki tutulan sülfatın tekrar desorbe olduğu bulunmuştur. Maksimum giderimin asidik pH’ta olduğu tespit edilmiştir.

5.1.3. Hindistan Cevizi Aktif Karbonu İle Sülfat Giderim Çalışması Bulguları

Atık suya 0,5 g, 1 g ve 2 g miktarlarında aktif karbon ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sürelerinde orbital çalkalayıcıda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin sonunda numunelerde sülfat tayini gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıda yer alan çizelgelerde belirtilmiştir.

Çizelge 5.7. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{2-} sonuçları (pH=7,74)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{2-} Çıkış (mg/l)
7,74	30	274,0
7,74	45	263,7
7,74	60	256,9
7,74	90	269,2
7,74	120	282,5

Çizelge 5.7. incelendiğinde 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=7,74 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 274,0 mg/l, 263,7 mg/l, 256,9 mg/l, 269,2 mg/l ve 282,5 mg/l sülfat değerleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda ilk 60 dk zaman periyodunda en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürecinde sülfat konsantrasyonu yükselmiştir. Bu durumda aktif karbonun uzun karıştırma sürecinde tutmuş olduğu sülfatı tekrar ortama verdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.8. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{2-} sonuçları (pH=7,74)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{2-} Çıkış (mg/l)
7,74	30	263,7
7,74	45	260,4
7,74	60	258,5
7,74	90	261,2
7,74	120	269,4

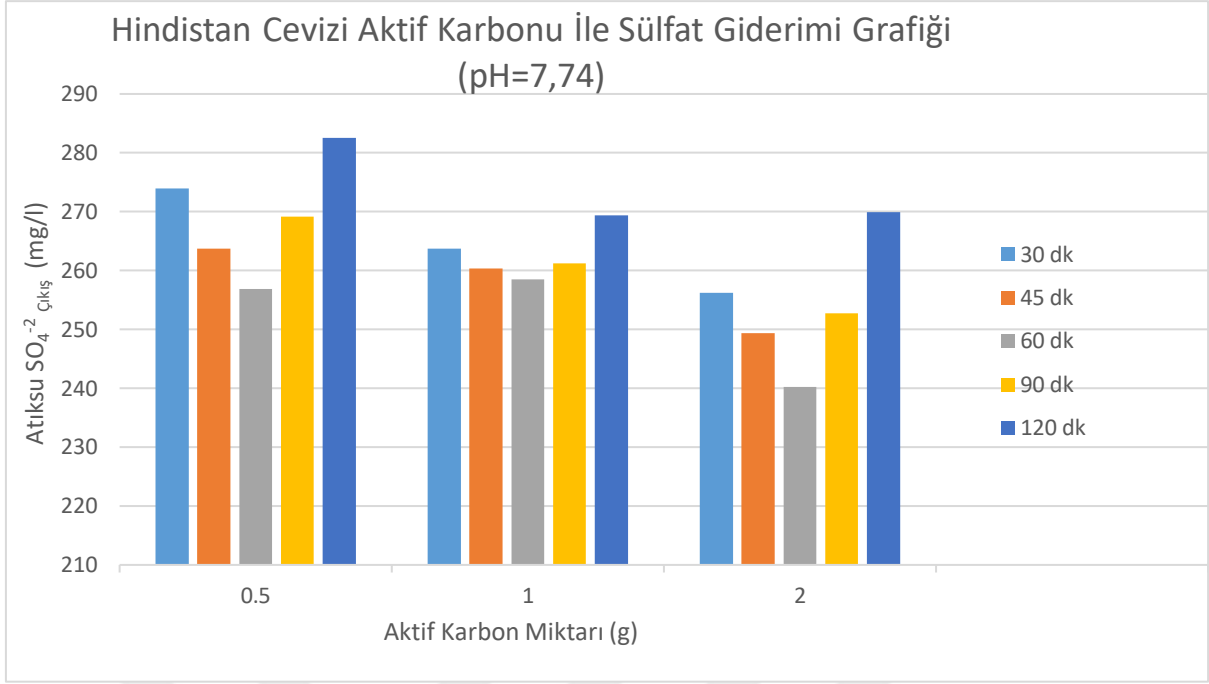
Aynı çalışma 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.8.'de belirtilmiştir. pH=7,74'de 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları sırasıyla 263,7 mg/l, 260,4 mg/l, 258,5 mg/l, 261,2 mg/l ve 269,4 mg/l

bulunmuştur. 60 dk adsorpsiyon zamanında verim en yüksek değere ulaşmıştır. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmiştir. Çizelge 5.8. incelendiğinde 1 g hindistan cevizi aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.9. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{2-} sonuçları (pH=7,74)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{2-} Çıkış (mg/l)
7,74	30	256,2
7,74	45	249,4
7,74	60	240,2
7,74	90	252,7
7,74	120	269,9

Aynı çalışma 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.9.'da belirtilmiştir. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. Aynı pH değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonu ilk 60 dk zaman periyodunda azalmış, 90 ve 120 dk zaman sonunda çıkış sülfat konsantrasyonları tekrar yükselmiştir.



Şekil 5.3. Hindistan cevizi aktif karbonu ile SO₄⁻² giderimi (pH=7,74)

Şekil 5.3'te pH=7,74 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 1 g ve 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir. Sülfat adsorpsiyonunda pH=7,74 değerinde optimum doz 2 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmektedir. Adsorban miktarının yüksek olması verimde artışa yol açmıştır. Uzun süreli karıştırma süresinde aktif karbonda tutulan sülfatın tekrar desorbe olduğu bulunmuştur.

Çalışma, atıksu numunesinin pH değeri HCl ile 4'e düşürülerek tekrarlanmıştır.

Çizelge 5.10. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO₄⁻² sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO ₄ ⁻² Çıkış (mg/l)
4	30	243,9
4	45	239,4
4	60	232,8
4	90	240,6
4	120	246,1

Çizelge 5.10. incelendiğinde 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=4 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 243,9 mg/l, 239,4 mg/l, 232,8 mg/l, 240,6 mg/l ve 246,1 mg/l sülfat değerleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonucunda ilk 60 dk zaman periyodunda en yüksek adsorpsiyon gerçekleşmiştir. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürecinde sülfat konsantrasyonu yükselmiştir. Bu durumda aktif karbonun uzun karıştırma sürecinde tutmuş olduğu sülfatı tekrar ortama verdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.11. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{2-} sonuçları (pH=4)

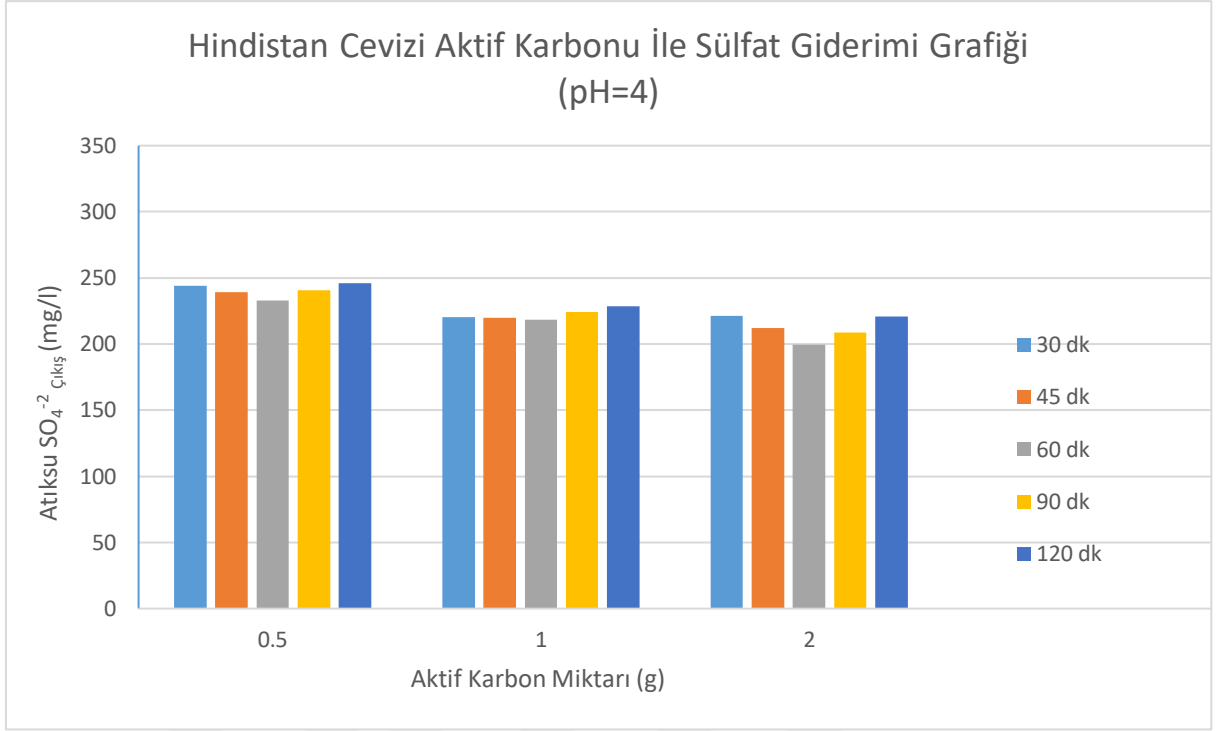
pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{2-} Çıkış (mg/l)
4	30	220,6
4	45	220,1
4	60	218,4
4	90	224,3
4	120	228,7

Aynı çalışma 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.11.'de belirtilmiştir. pH=4'te 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları sırasıyla 220,6 mg/l, 220,1 mg/l, 218,4 mg/l, 224,3 mg/l ve 228,7 mg/l bulunmuştur. 0,5 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 1 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. 60 dk adsorpsiyon zamanında verim en yüksek değere ulaşmıştır. 90 ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmiştir. Çizelge 5.11. incelendiğinde 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.12. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{2-} sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	SO_4^{2-} Çıkış (mg/l)
4	30	221,4
4	45	212,3
4	60	199,4
4	90	208,7
4	120	221,0

Aynı çalışma 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde pH=4'te tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.12.'de belirtilmiştir. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek SO_4^{2-} giderimi 60 dk sürede gerçekleşmiştir. Aynı pH değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonu ilk 60 dk zaman periyodunda azalmış, 90 ve 120 dk zaman sonunda çıkış sülfat konsantrasyonları tekrar yükselmiştir.



Şekil 5.4. Hindistan cevizi aktif karbonu ile SO_4^{2-} giderimi (pH=4)

Şekil 5.4'te pH=4 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış sülfat konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 1 g ve 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir. Sülfat adsorpsiyonunda optimum doz pH=4 değerinde 2 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmektedir. Uzun süreli karıştırma süresinde aktif karbonda tutulan sülfatın tekrar desorbe olduğu bulunmuştur. Maksimum giderimin asidik pH'ta olduğu tespit edilmiştir.

5.2. Atıksu Numunesinde Krom(VI) Giderim Çalışması Bulguları

5.2.1. Atıksu Numunesinde Krom(VI) Analizi

Çalışmada kullanılan atıksu numunesinde adsorpsiyon süreci öncesi Cr^{+6} analizi yapılmış olup sonuç 4,582 mg/l olarak tespit edilmiştir.

5.2.2. Granül Aktif Karbon İle Krom(VI) Giderim Çalışması Bulguları

Atıksuya 0,5 g, 1 g ve 2 g miktarlarında aktif karbon ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sürelerinde orbital çalkalayıcıda

adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin sonunda numunelerde Cr^{+6} tayini gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıda yer alan çizelgelerde belirtilmiştir.

Çizelge 5.13. 0,5 g granül aktif karbon 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr^{+6} Çıkış (mg/l)
4	30	3,666
4	45	3,589
4	60	3,482
4	90	3,371
4	120	3,266

Çizelge 5.13. incelendiğinde 0,5 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr^{+6} giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=4 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 3,666 mg/l, 3,589 mg/l, 3,482 mg/l, 3,371 mg/l ve 3,266 mg/l Cr^{+6} değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.14. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr^{+6} Çıkış (mg/l)
4	30	3,642
4	45	3,618
4	60	3,591
4	90	3,354
4	120	2,811

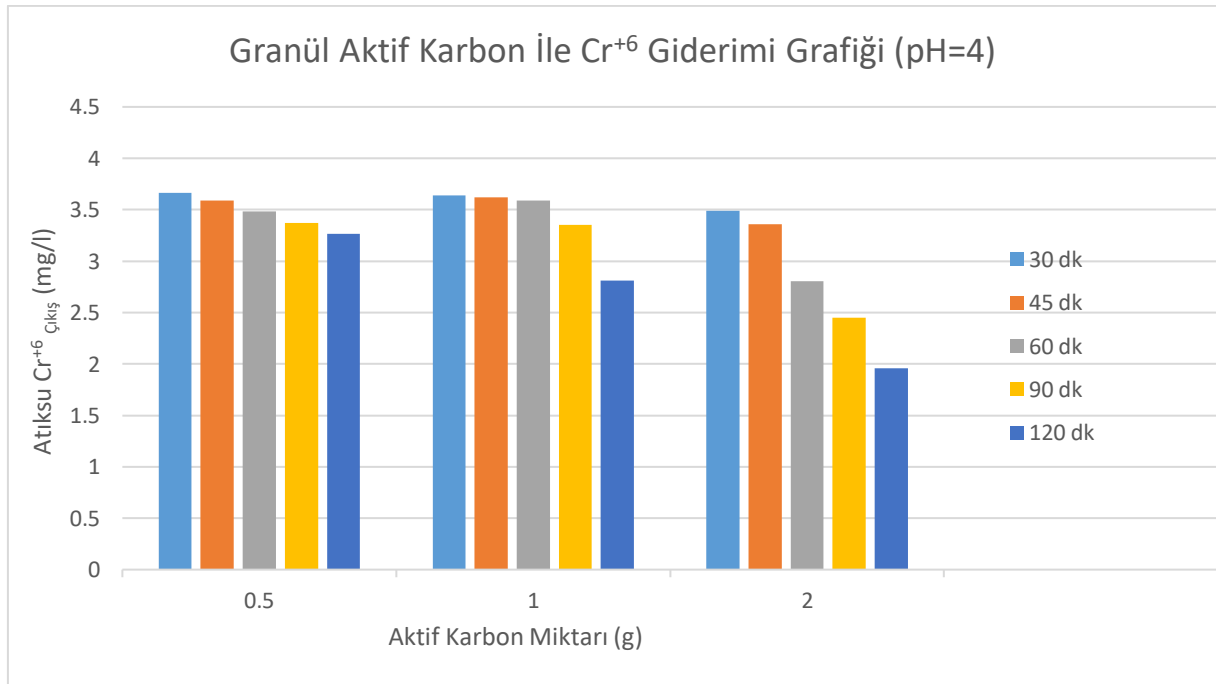
Aynı çalışma 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.14.'te belirtilmiştir. pH=4'te 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr^{+6} konsantrasyonları sırasıyla 3,642 mg/l, 3,618 mg/l, 3,591 mg/l, 3,354 mg/l ve 2,811 mg/l bulunmuştur. 0,5 g aktif karbon

adsorpsiyon değerlerine göre 1 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. Çizelge 5.14. incelendiğinde 1 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr^{+6} giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.15. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr^{+6} Çıkış (mg/l)
4	30	3,490
4	45	3,361
4	60	2,804
4	90	2,449
4	120	1,958

Aynı çalışma 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.15.'te belirtilmiştir. 1 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 2 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. 2 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr^{+6} giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.



Şekil 5.5. Granül aktif karbon ile Cr^{+6} giderimi (pH=4)

Şekil 5.5'te pH=4 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr^{+6} konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir. Cr^{+6} adsorpsiyonunda pH=4'te optimum doz 2 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış Cr^{+6} konsantrasyonları yükselmektedir. Adsorban miktarının yüksek olması verimde artışa yol açmıştır. Uzun süreli karıştırma süresinde aktif karbonda tutulan Cr^{+6} miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Çalışma, atıksu numunesinin pH değeri 7'ye getirilerek tekrarlanmıştır.

Çizelge 5.16. 0,5 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr^{+6} Çıkış (mg/l)
7	30	3,638
7	45	3,609
7	60	3,597
7	90	3,412
7	120	3,204

Çizelge 5.16. incelendiğinde 0,5 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr^{+6} giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=7 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 3,638 mg/l, 3,609 mg/l, 3,597 mg/l, 3,412 mg/l ve 3,204 mg/l Cr^{+6} değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.17. 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları (pH=7)

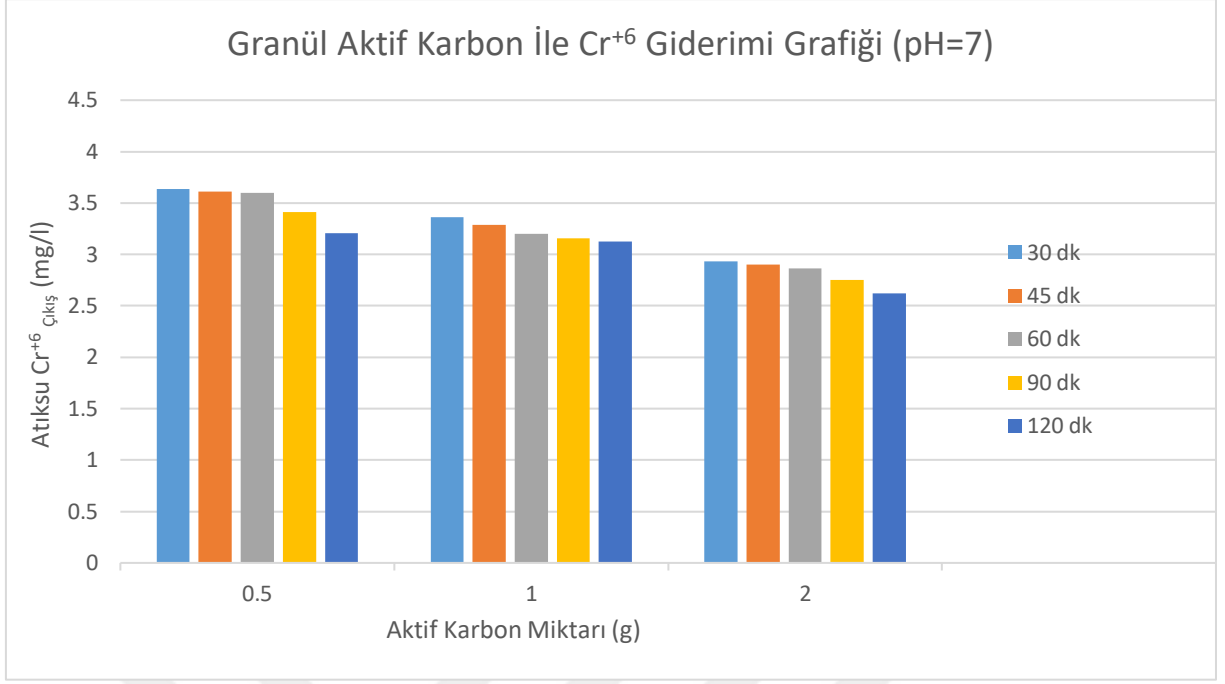
pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr ⁺⁶ Çıkış (mg/l)
7	30	3,364
7	45	3,285
7	60	3,200
7	90	3,157
7	120	3,128

Aynı çalışma 1 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.17.'de belirtilmiştir. pH=7'de 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr⁺⁶ konsantrasyonları sırasıyla 3,364 mg/l, 3,285 mg/l, 3,200 mg/l, 3,157 mg/l ve 3,128 mg/l bulunmuştur. 0,5 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 1 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. Çizelge 5.14. incelendiğinde 1 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr⁺⁶ giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.18. 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları (pH=7)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr ⁺⁶ Çıkış (mg/l)
7	30	2,934
7	45	2,899
7	60	2,861
7	90	2,751
7	120	2,620

Aynı çalışma 2 g granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.18.'de belirtilmiştir. 1 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 2 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. 2 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr⁺⁶ giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.



Şekil 5.6. Granül aktif karbon ile Cr^{+6} giderimi (pH=7)

Şekil 5.6'da pH=7 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr^{+6} konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir. Cr^{+6} adsorpsiyonunda pH=4'te optimum doz 2 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış sülfat konsantrasyonları yükselmektedir. Adsorban miktarının yüksek olması verimde artışa yol açmıştır. Uzun süreli karıştırma süresinde aktif karbondaki tutulan Cr^{+6} miktarının arttığı tespit edilmiştir. Maksimum giderimin asidik pH'ta olduğu tespit edilmiştir.

5.2.3. Hindistan Cevizi Aktif Karbonu İle Krom(VI) Giderim Çalışması Bulguları

Atıksuya 0,5 g, 1 g ve 2 g miktarlarında aktif karbon ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk sürelerinde orbital çalkalayıcıda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin sonunda numunelerde krom(VI) tayini gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıda yer alan çizelgelerde belirtilmiştir.

Çizelge 5.19. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr ⁺⁶ Çıkış (mg/l)
4	30	4,431
4	45	3,903
4	60	3,331
4	90	3,189
4	120	3,012

Çizelge 5.19. incelendiğinde 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr⁺⁶ giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=4 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 4,431 mg/l, 3,903 mg/l, 3,331 mg/l, 3,189 mg/l ve 3,012 mg/l Cr⁺⁶ değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.20. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları (pH=4)

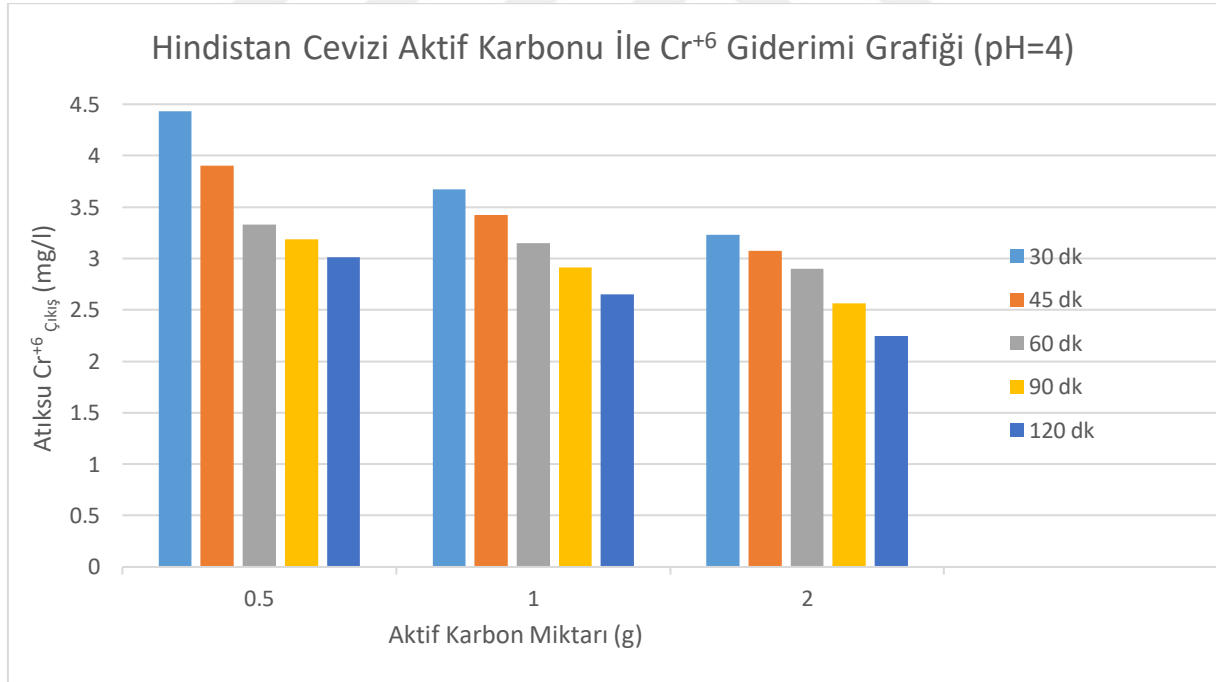
pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr ⁺⁶ Çıkış (mg/l)
4	30	3,674
4	45	3,424
4	60	3,146
4	90	2,915
4	120	2,652

Aynı çalışma 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.20.'de belirtilmiştir. pH=4'te 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr⁺⁶ konsantrasyonları sırasıyla 3,674 mg/l, 3,424 mg/l, 3,146 mg/l, 2,915 mg/l ve 2,652 mg/l bulunmuştur. 0,5 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 1 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. Çizelge 5.20. incelendiğinde 1 g granül aktif karbon ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr⁺⁶ giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.21. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları (pH=4)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr ⁺⁶ Çıkış (mg/l)
4	30	3,229
4	45	3,077
4	60	2,898
4	90	2,561
4	120	2,248

Aynı çalışma 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.21.'de belirtilmiştir. 1 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 2 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr⁺⁶ giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.



Şekil 5.7. Hindistan cevizi aktif karbonu ile Cr⁺⁶ giderimi (pH=4)

Şekil 5.7'de pH=4 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr⁺⁶ konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir.

Cr⁺⁶ adsorpsiyonunda pH=4'te optimum doz 2 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış Cr⁺⁶ konsantrasyonları yükselmektedir. Adsorban miktarının yüksek olması verimde artışa yol açmıştır. Uzun süreli karıştırma süresinde aktif karbonda tutulan Cr⁺⁶ miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Çalışma, atıksu numunesinin pH değeri 7'ye getirilerek tekrarlanmıştır.

Çizelge 5.22. 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları (pH=7)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr ⁺⁶ Çıkış (mg/l)
7	30	3,907
7	45	3,701
7	60	3,482
7	90	3,354
7	120	3,253

Çizelge 5.22. incelendiğinde 0,5 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr⁺⁶ giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir. pH=7 değerinde 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon süresinde sırasıyla 3,907 mg/l, 3,701 mg/l, 3,482 mg/l, 3,354 mg/l ve 3,253 mg/l Cr⁺⁶ değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.23. 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları (pH=7)

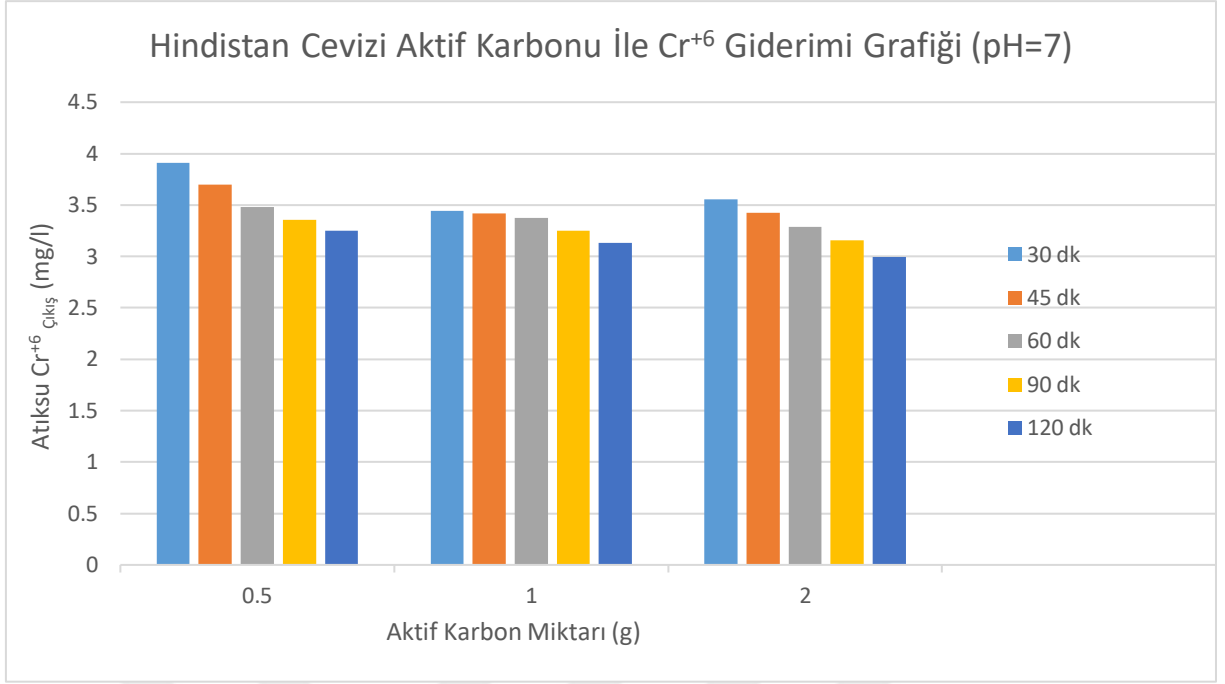
pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr ⁺⁶ Çıkış (mg/l)
7	30	3,443
7	45	3,418
7	60	3,372
7	90	3,247
7	120	3,131

Aynı çalışma 1 g hindistan cevizi aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.23.'te belirtilmiştir. pH=7'de 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr^{+6} konsantrasyonları sırasıyla 3,443 mg/l, 3,418 mg/l, 3,372 mg/l, 3,247 mg/l ve 3,131 mg/l bulunmuştur. 0,5 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 1 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. Çizelge 5.23. incelendiğinde 1 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr^{+6} giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.24. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları (pH=7)

pH	Adsorpsiyon Süresi (dk)	Cr^{+6} Çıkış (mg/l)
7	30	3,566
7	45	3,427
7	60	3,286
7	90	3,154
7	120	2,996

Aynı çalışma 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon denemesi şeklinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.24.'te belirtilmiştir. 1 g aktif karbon adsorpsiyon değerlerine göre 2 g aktif karbon adsorpsiyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. 2 g hindistan cevizi aktif karbonu ile değişken sürelerle yapılan adsorpsiyon denemesinde en yüksek Cr^{+6} giderimi 120 dk sürede gerçekleşmiştir.



Şekil 5.8. Hindistan cevizi aktif karbonu ile Cr⁺⁶ giderimi (pH=7)

Şekil 5.8’de pH=7 değerinde 0,5 g, 1 g ve 2 g aktif karbon konsantrasyonlarında 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sürelerinde çıkış Cr⁺⁶ konsantrasyonları gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimleri 2 g aktif karbon kullanımında gerçekleşmiştir. Cr⁺⁶ adsorpsiyonunda pH=4’te optimum doz 2 g olarak tespit edilmiştir. Düşük adsorban oranında çıkış Cr⁺⁶ konsantrasyonları yükselmektedir. Adsorban miktarının yüksek olması verimde artışa yol açmıştır. Uzun süreli karıştırma süresinde aktif karbondaki tutulan Cr⁺⁶ miktarının arttığı tespit edilmiştir. Maksimum giderimin asidik pH’da olduğu tespit edilmiştir.

6. SONUÇLAR

6.1. Sülfat Giderim Çalışması Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışmada atıksuda SO_4^{-2} giderimi için granül aktif karbon ve hindistan cevizi aktif karbonu olmak üzere iki farklı aktif karbon türü, farklı dozlarda, farklı karıştırma sürelerinde ve farklı pH'larda atıksuya ilave edilmiş ve giderim analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında farklı aktif karbon karakterizasyonunun, adsorpsiyon süresinin, aktif karbon miktarının ve atıksuyun pH'ının SO_4^{-2} giderimine etkileri tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon süreci öncesi SO_4^{-2} analizi yapılmış olup sonuç 350,13 mg/l olarak tespit edilmiştir. Akabinde granül aktif karbon ile yapılan SO_4^{-2} giderimi çalışmasının sonucunda en yüksek SO_4^{-2} giderimi verimi pH=4'te 2 g aktif karbonla 60 dk sürede adsorpsiyon gerçekleştirildiğinde elde edilmiştir. Giderim veriminin en yüksek olduğu sonuçlar Çizelge 6.1.'de yer almaktadır.

Çizelge 6.1. Granül aktif karbon ile 60 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonucu

SO_4^{-2} Sonucu 350,13 mg/l olan Atıksu Numunesinde Adsorpsiyon Sonuçları				
Aktif Karbon Miktarı (gr)	Adsorpsiyon Süresi (dk)	pH	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)	Giderim Verimi (%)
2	60	4	186,15	48

Granül aktif karbon ile pH =4'te 60 dk süren adsorpsiyonda aktif karbon miktarının 0,5 g'dan 1 g'a çıkartılması SO_4^{-2} gideriminde %4, 1 g'dan 2 g'a çıkartılması ise %6 verime olanak sağlamıştır.

Hindistan cevizi aktif karbonu ile yapılan SO_4^{-2} giderimi çalışmasının sonucunda en yüksek SO_4^{-2} giderimi verimi pH=4'te 2 g aktif karbonla 60 dk sürede adsorpsiyon gerçekleştirildiğinde elde edilmiştir. Giderim veriminin en yüksek olduğu sonuçlar Çizelge 6.2.'de yer almaktadır.

Çizelge 6.2. Hindistan cevizi aktif karbonu ile 60 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonucu

SO_4^{-2} Sonucu 350,13 mg/l olan Atıksu Numunesinde Adsorpsiyon Sonuçları				
Aktif Karbon Miktarı (gr)	Adsorpsiyon Süresi (dk)	pH	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)	Giderim Verimi (%)
2	60	4	199,45	43

Hindistan cevizi aktif karbonu ile pH =4'te 60 dk süren adsorpsiyonda aktif karbon miktarının 0,5 g'dan 1 g'a çıkartılması SO_4^{-2} gideriminde %3, 1 g'dan 2 g'a çıkartılması ise %6 verime olanak sağlamıştır.

Çalışma sonucunda giderimin her iki adsorbanda yüksek olduğu pH=4'te, adsorban olarak granül aktif karbon ile 60 dk süren adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} gideriminin, hindistan cevizi aktif karbonuna göre giderimde daha verimli olduğu tespit edilmiştir.

60 dk çalkalama sonrasında en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşıldığı için dönüm noktası 60 dk olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda granül aktif karbon ve hindistan cevizi aktif karbon üzerinde başlangıç SO_4^{-2} konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık %48 ve %43'ü adsorbe olmuştur.

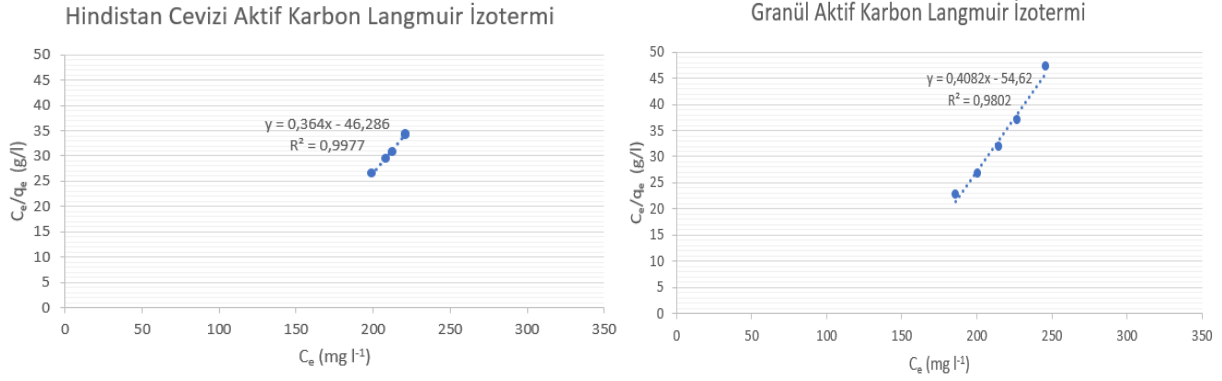
SO_4^{-2} giderim veriminin düşük olması nedeniyle değerlendirme yapabilmek adına saf su üzerine 1,0353 g Na_2SO_4 kimyasalı ilave edilerek, SO_4^{-2} sonucu 346,7 mg/l olan numune elde edilmiştir. Çalışma sonucunda granül aktif karbonla yapılan SO_4^{-2} giderimi veriminin hindistan cevizi aktif karbonuna göre daha yüksek olması nedeniyle değerlendirme çalışması granül aktif karbon ile pH=4 ve pH=7 de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.3. Değerlendirme çalışmasında granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{-2} sonuçları

SO_4^{-2} Sonucu 346,7 mg/l olan Saf su Numunesinde Adsorpsiyon Sonuçları					
Aktif Karbon Miktarı (gr)	Adsorpsiyon Süresi (dk)	pH	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)	pH	SO_4^{-2} Çıkış (mg/l)
0,5	30	7	286,8	4	263,2
	45	7	283,1	4	265,9
	60	7	282,8	4	260,3
	90	7	290,5	4	269,1
	120	7	304,6	4	276,5
1	30	7	264,3	4	252,6
	45	7	265,8	4	249,8
	60	7	263,6	4	244,0
	90	7	266,7	4	259,5
	120	7	314,9	4	272,9
2	30	7	270,8	4	260,9
	45	7	268,1	4	257,1
	60	7	262,3	4	242,9
	90	7	273,4	4	255,2
	120	7	295,6	4	258,6

Atıksu numunesinde yapılan çalışmada olduğu gibi saf su ile yapılan deneme çalışmasında da SO_4^{-2} giderim verimi en yüksek pH=4'te 2 g aktif karbon kullanılarak 60 dk adsorpsiyonda gerçekleşmiştir.

Giderimin her iki adsorbanda yüksek olduğu pH=4'te 2 g aktif karbon ile adsorpsiyon sonucunda elde edilen SO_4^{2-} gideriminin matematiksel tanımlamasında Langmuir adsorpsiyon modeli kullanılmıştır. Şekil 6.1'de izotermelere ait grafikler verilmiştir.



Şekil 6.1. SO_4^{2-} gideriminde Langmuir izotermi grafiği

Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri hesaplanarak sonuçlar Çizelge 6.4.'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. SO_4^{2-} adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

Adsorban	Langmuir İzotermi		
	Q_0 (mg g ⁻¹)	K_L (l mg ⁻¹)	R^2
Granül Aktif Karbon	2,44978	0,007473	0,9802
Hindistan Cevizi Aktif Karbon	2,747253	0,007864	0,9977

SO_4^{2-} adsorpsiyonu iki adsorban için de Langmuir adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ($R^2 > 0,95$).

6.2. Krom(VI) Giderim Çalışması Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışmada atıksuda Cr^{+6} giderimi için granül aktif karbon ve hindistan cevizi aktif karbonu olmak üzere iki farklı aktif karbon türü, farklı dozlarda, farklı karıştırma sürelerinde ve farklı pH' larda atıksuya ilave edilmiş ve giderim analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında farklı aktif karbon karakterizasyonunun, adsorpsiyon süresinin, aktif karbon miktarının ve atıksuyun pH'ının Cr^{+6} giderimine etkileri tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon süreci öncesi Cr^{+6} analizi yapılmış olup sonuç 4,582 mg/l olarak tespit edilmiştir. Akabinde granül aktif karbon ile yapılan krom(VI) giderimi çalışmasının sonucunda en yüksek Cr^{+6} giderimi verimi $pH=4$ 'te 2 g aktif karbonla 120 dk sürede adsorpsiyon gerçekleştirildiğinde elde edilmiştir. Giderim veriminin en yüksek olduğu sonuçlar Çizelge 6.5'te yer almaktadır.

Çizelge 6.5. Granül aktif karbonu ile 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları

Cr^{+6} Sonucu 4,582 mg/l olan Atıksu Numunesinde Adsorpsiyon Sonuçları				
Aktif Karbon Miktarı (gr)	Adsorpsiyon Süresi (dk)	pH	Cr^{+6} Çıkış (mg/l)	Giderim Verimi (%)
2	120	4	1,958	57

Granül aktif karbon ile $pH=4$ 'te 120 dk süren adsorpsiyonda aktif karbon miktarının 0,5 g'dan 1 g'a çıkartılması Cr^{+6} gideriminde %10, 1 g'dan 2 g'a çıkartılması ise %19 verime olanak sağlamıştır.

Hindistan cevizi aktif karbonu ile yapılan Cr^{+6} giderimi çalışmasının sonucunda en yüksek Cr^{+6} giderimi verimi $pH=4$ 'te 2 g aktif karbonla 120 dk sürede adsorpsiyon gerçekleştirildiğinde elde edilmiştir. Giderim veriminin en yüksek olduğu sonuçlar Çizelge 6.6.'da yer almaktadır.

Çizelge 6.6. Hindistan cevizi aktif karbonu ile 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} sonuçları

Cr^{+6} Sonucu 4,582 mg/l olan Atıksu Numunesinde Adsorpsiyon Sonuçları				
Aktif Karbon Miktarı (gr)	Adsorpsiyon Süresi (dk)	pH	Cr^{+6} Çıkış (mg/l)	Giderim Verimi (%)
2	120	4	2,248	51

Hindistan cevizi aktif karbonu ile $pH=4$ 'te 120 dk süren adsorpsiyonda aktif karbon miktarının 0,5 g'dan 1 g'a çıkartılması Cr^{+6} gideriminde %8, 1 g'dan 2 g'a çıkartılması ise %8 verime olanak sağlamıştır.

Çalışma sonucunda giderimin her iki adsorbanda yüksek olduğu pH=4'te, adsorban olarak granül aktif karbon ile 120 dk süren adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ gideriminin, hindistan cevizi aktif karbonuna göre gideriminde daha verimli olduğu tespit edilmiştir.

120 dk çalkalama sonrasında en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşıldığı için dönüm noktası 120 dk olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda granül aktif karbon ve hindistan cevizi aktif karbon üzerinde başlangıç Cr⁺⁶ konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık %57 ve %51'si adsorbe olmuştur.

Cr⁺⁶ giderim veriminin düşük olması nedeniyle değerlendirme yapabilmek adına saf su üzerine standart Cr⁺⁶ çözeltisi ilave edilerek, Cr⁺⁶ sonucu 4,492 mg/l olan numune elde edilmiştir. Çalışma sonucunda granül aktif karbonla yapılan Cr⁺⁶ giderimi veriminin hindistan cevizi aktif karbonuna göre daha yüksek olması nedeniyle değerlendirme çalışması granül aktif karbon ile pH=4 ve pH=7 te gerçekleştirilmiştir.

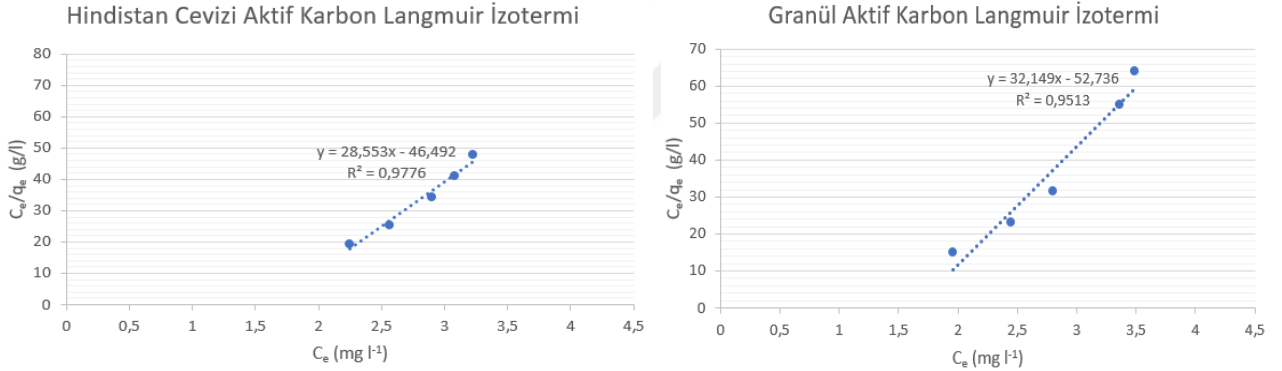
Çizelge 6.7. Değerlendirme çalışmasında granül aktif karbon ile 30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr⁺⁶ sonuçları

Cr⁺⁶ Sonucu 4,492 mg/l olan Saf su Numunesinde Adsorpsiyon Sonuçları					
Aktif Karbon Miktarı (gr)	Adsorpsiyon Süresi (dk)	pH	Cr⁺⁶ Çıkış (mg/l)	pH	Cr⁺⁶ Çıkış (mg/l)
0,5	30	7	2,457	4	2,423
	45	7	1,765	4	1,731
	60	7	1,301	4	1,294
	90	7	1,134	4	1,126
	120	7	0,987	4	0,975
1	30	7	1,584	4	1,569
	45	7	1,029	4	1,011
	60	7	0,502	4	0,499
	90	7	0,233	4	0,227
	120	7	0,053	4	0,045

2	30	7	0,498	4	0,501
	45	7	0,226	4	0,218
	60	7	Tespit Edilemedi	4	Tespit Edilemedi
	90	7	Tespit Edilemedi	4	Tespit Edilemedi
	120	7	Tespit Edilemedi	4	Tespit Edilemedi

Atıksu numunesinde yapılan çalışmada olduğu gibi saf su ile yapılan deneme çalışmasında da Cr^{+6} giderim verimi en yüksek 2 g aktif karbon kullanıldığında elde edilmiştir.

Giderimin her iki adsorbanda yüksek olduğu pH=4'te 2 g aktif karbon ile adsorpsiyon sonucunda elde edilen Cr^{+6} gideriminin matematiksel tanımlamasında Langmuir adsorpsiyon modeli kullanılmıştır. Şekil 6.2'de izotermelere ait grafikler verilmiştir.



Şekil 6.2. Cr^{+6} gideriminde Langmuir izotermi grafiği

Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri hesaplanarak sonuçlar Çizelge 6.8.'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Cr⁺⁶ adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

Adsorban	Langmuir İzotermi		
	Q ₀ (mg g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R ²
Granül Aktif Karbon	0,02966	0,596659	0,9513
Hindistan Cevizi Aktif Karbon	0,035023	0,614149	0,9776

Cr⁺⁶ adsorpsiyonu iki adsorban için de Langmuir adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır (R²>0,95).

Literatür çalışmaları incelendiğinde; Treybal (1981), adsorbanın fizikokimyasal yapısının adsorpsiyonun hızı ve kapasitesi üzerinde büyük ölçüde etkisi bulunmaktadır. Adsorpsiyon adsorbanın büyük ölçüde yüzey alanına bağlı olduğundan adsorpsiyon hızı ve kapasitesi spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbanın spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmını belirtmektedir. Bu nedenle adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonun verimini arttırmaktadır.

Namasivayam ve arkadaşları (2007), anyon giderilmesi ile ilgili olarak yaptıkları çalışmalarda hindistan cevizi kabuğundaki lifler kullanılarak elde edilen aktif karbon vasıtasıyla sulardaki SO₄⁻² miktarının azaltılabileceğini belirlemişlerdir.

Bingöl (2013) tarafından bildirildiğine göre, başlangıç pH'nın denge adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırıldığında pH=4.5'da en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı gözlenmiştir sebebi ise kitosan partikül adsorbant yüzeyinin, pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. SO₄⁻² iyonlarının sudan adsorblanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. Adsorbent derişiminin kitosan partikülle SO₄⁻² adsorpsiyonuna etkisi farklı adsorban miktarlarında incelenmiş, Adsorban derişiminin artmasıyla ortamdan uzaklaştırılan SO₄⁻² miktarının da arttığı görülmüştür.

Arslan (2009) tarafından bildirildiğine göre, adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorban ile çözeltinin temas süresidir. Adsorban etrafını çevreleyen sıvı film tabakasındaki maddeyi hızla adsorplar ve ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Çünkü belirli bir süre sonunda

adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ifade eder.

Weber (1972), adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacaktır ve buna paralel olarak adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır.

Selvi vd. (2001), hindistan cevizi ağacından hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr^{+6} giderimi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada çalkalama süresi, krom konsantrasyonu ve pH değiştirilerek adsorpsiyon verileri Langmuir adsorpsiyon izotermi modeline uygulamışlar. Cr^{+6} adsorpsiyonunun pH' a bağlı olduğu maksimum uzaklaştırmanın asidik pH'ta olduğu tespit etmişlerdir.

Dakiky vd. (2002), yün, zeytin, talaş tozu, çam yaprakları, kaktüs yaprakları ve mangal linyit kömürü kullanarak endüstriyel atık sulardan Cr^{+6} 'yı uzaklaştırmışlardır. Seçimli metal adsorpsiyonu üzerinde pH, temas süresi, metal konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abu El-Shar, W.Y., Gharaibeh, S.H., Mahmoud, S. (1999). Removal of dyes from aqueous solutions using low-cost sorbents made of solid residues from olive-mill wastes and solid residues from refined Jordanian oil shale. *Environ. Geol.* 39 (10), 1090–1098.
- Arslan, G. (2013). Investigation of the use of surface-modified *Rhizopus arrhizus* and sugar beet pulp for the biosorption of the anionic and cationic dyes. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi), Ankara.
- Arslan S. (2009). Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40 (3-4), 997-1026.
- Atasoy A.D., Karabulut B.Y. (2019). Ağır Metallerin Çeşitli Gözenekli Malzemeler Üzerinde Adsorpsiyonu, Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23,2, 427-432.
- Beyhan, M. (2003). Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Bingöl, İ.S. (2013). Kitosan partikül ile atık sulardan SO₄-2 giderilmesi (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Choy, K.K.H., McKay, G., Porter, J.F. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, *Resour. Conserv. Recy.*, 27, 57-71.
- Çetinkaya, F., Çetinkaya, Y. (2010). Derinin Tabaklanması İşleminde Maskeleyen Maddeleri Kullanımının Krom Alımı Üzerine Etkisinin Araştırılması. *Hayvansal Üretim*, 51(1), 40-47.
- Çırakoğlu S. (2008) . Zn⁺²'nin Valeks Tanin Reçinesiyle Adsorpsiyonu Ve Geri Kazanılması, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Duranoğlu, D. (2012). Sulfate removal from wastewater by chemical precipitation method. *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 30,39-55.
- Erdem, E., Çölgeçen, G., Donat R. (2005). The removal of textile dyes by diatomite earth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 314-319.

- Genceli Ateş, E. (1997). Deri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği ve Kinetik Karakterizasyonu, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kabdaşlı, I., Tünay, O. (1992). Deri Endüstrisinde Arıtma Uygulamaları, İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu.
- Kalender, A. (1981). Deri sanayi sıvı atıklarının aktif çamur metodu ile tasfiyesinin kinetiği üzerine bir araştırma (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Karabay, S. (2008). Waste Management In Leather Industry, M.Sc.Thesis, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Karakaş M. (2019). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi İle Cr(VI) Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Küçükgül E.Y. (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, 6,3, 41-56.
- Küçükpelvan, H., Yarıntepe, C.C, Öz, N.A. (2017). Deri atıksunun arıtım metotları. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3, 1, 59-96
- Küçükpelvan, H. (2019). Deri atıksuyundan elektrohizoliz prosesi ile hidrojen gazı üretimi (Yüksek Lisans Tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.
- Ludvik, J. (2000). The Scope For Decreasing Pollution Load In Leather Processing, Undo.
- Namasivayam, C., Sangeetha D. (2007). Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. WOS.
- Namasivayam, C., Radhika, R., Suba, S., 2001. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. Waste Manage. 21, 381–387.
- Özdemir Z.Z. (2011). Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon İle Zeytin Atıksularında Kirlilik Parametrelerine Bakış, (Yüksek Lisans Tezi), T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Özgünay, H., Çolak S., Mutlu M. M., Akyüz F. (2007). Characterization Of Leather Industry Wastes, Polish J. Of Environ. Stud. 16, 6, 867-873.

- Pehlivanoglu E., Ertas T. T., Tanik A., Kutahya A. (1998). Chemical Treatability Of Dyeing Bath Wastewaters in Textile Industry, First International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in The Middle East Region, 671-677.
- Savcı, S. (2005). Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı Ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorblanabilirliğinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K. (2001). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, 80, 87–89.
- Stieg, S., Fisher, B.R., Mathre, O. B., Wright, T.M. (1997). 4500-SO₄²⁻ Sulfate. Approved by Standard Methods Committee, Editorial revisions, 2011.
- Stoeckli H. F., Kraehenbuehl F. (1984). The External Surface of Microporous Carbons, derived from Adsorption and Immersion Studies, *Carbon*, 22, 297.
- Toprak, R., Girgin, İ. (2000). Aktifleştirilmiş Klinoptilolit İle Deri Sanayi Atık Sularından Kromun Giderilmesi, 1999 Turk J Engin Environ Sci 24, 343–351.
- Töre, G.Y., Kuru, N., Çokgör, E.U., Orhon, D. (2004). Çorlu deri organize sanayi bölgesi üretim profili ve atıksularının biyolojik arıtılabilirlik esaslı karakterizasyonu. *SDDK*, 16-22.
- Treybal, R.E. (1981). *Mass Transfer Operations*. Third Edition. McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 565-585.
- Tunay, O., Ovez, S., Alp K., Sakar S., Sunter İ. (1991). Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtılması, Teknoloji İletimi Semineri No: 1, İSO-SKATMK.
- U.S. Environmental Protection Agency, (1999). Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium VI. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development.
- Vitale, R.J., Gonter, E., Oostdyk, T. S., Condike, B. J., Anderson, D. K., Bright, A., Cahill, R. A., Clary, A. F., Gonter, C. E., Grohse, P. G., Hillman, D. C., Holler, A.C., Hughes, A., Jennett, J. C., Minear, R. A., Moore, M. O., Oelker, G. L., Perera, S. K., Poff, J. G., Skousen, J. G., vd. 2009. 3500-Cr Chromium – B Colorimetric Method. Approved by Standard Methods Committee, Editorial revisions, 2011 and 2020.
- Weber, W.J. (1972). *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, 199-255.