



**PALAMUT MEŞESİ (*Quercus ithaburensis*) ATIĞI İLE  
SABİT YATAKLI KOLONDA Cr(VI) BİYOSORPSİYONU**  
**(CR(VI) BIOSORPTION BY WASTE ACORN OF QUERCUS  
ITHABURENSIS IN FIXED BEDS)**

Emine MALKOÇ\*, Yaşar NUHOĞLU\*

**ÖZET/ABSTRACT**

Bu çalışmada, deri sepileme maddesi üreten bir fabrikanın atığı olarak ortaya çıkan palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı ile Cr(VI) iyonunun giderimi sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda incelenmiştir. Cr(VI) biyosorpsiyonuna kolon yüksekliği ve Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi araştırılmış; palamut meşesi atığı ile Cr6+ iyonunun gideriminde, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı, kullanılan yatak hacmi sayısı(BV)'nin azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda, kolon yüksekliğinin artmasıyla kırılma zamanı, kullanılan yatak hacmi sayısı(BV) ve yatak kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modeline uygunluğu araştırılmıştır.

*In this paper, the biosorption of Cr(VI) ions onto waste acorn of Quercus ithaburensis, which was produced by valeks industries, was tested using fixed bed adsorption column. The experiments were carried out as a function of column height and Cr(VI) ion concentrations. The results of the biosorption studies indicated that an increase in Cr(VI) ion concentrations yielded increases in bed capacities and a decreases in the bed volumes (BV). Also an increase in column height resulted in increased breakthrough time, the bed volumes (BV) and bed capacities. The experimental data were analyzed to fitting to the Thomas model and the Yoon-Nelson model.*

**ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS**

Adsorpsiyon, Krom, Sabit yataklı kolon, Adsorpsiyon modeli  
*Adsorption, Chromium, Fixed bed column, Adsorption model*

## 1. GİRİŞ

Fiziksel özellikleri bakımından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$  ten daha yüksek olan metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal girmektedir.

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metaller ile kirletilen atıksular, genellikle BOI (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri düşük ve asidik sulardır. Bu atıksuların alıcı ortama ulaşması suda yaşayan canlıları olumsuz etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması biyolojik arıtma sistemlerinin verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara ve kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir (Türkman vd., 2001). Bu araştırmada giderimi yapılan Cr(VI) iyonları yaygın olarak; elektrokaplama, deri tabaklama, nükleer santral tesisleri, tekstil endüstrileri ve kromat hazırlama gibi endüstrilerden alıcı ortama verilmektedir (Sarin and Pant, 2006).

Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasında; kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon veya redüksiyon, iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal işlemler, membran teknolojileri, ters osmoz ve evaporasyon gibi metal giderim teknolojileri kullanılmaktadır (Kaewsarn, 2002; Kratochvil ve Volesky, 1998; Veglio vd., 2002; Rich ve Cherry, 1987; Chandra vd., 1998). Fakat bu teknolojiler ağır metal iyonlarının yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda verimli arıtım sağlamak ve özellikle çözelti içerisinde düşük konsantrasyonlarındaki metallerin (1-100mg/L) arıtımında etkisiz kalmakta veya çok pahalı olmaktadır (Kaewsarn, 2002; Volesky, 1990; İleri, 2000). Ayrıca bu ileri teknolojik işlemlerle tam olarak metallerin arıtılmaması, pahalı ekipman ihtiyaçları, yüksek kimyasal madde ve enerji ihtiyaçları ve işlem sonucunda toksik özellikte çamur oluşturma gibi dezavantajları da vardır (Aksu vd., 2002).

Sıvı endüstriyel atıklar için uygulanan proseslerden birisi de adsorpsiyon metodu olup; sıvı ortama ilave edilen bir katı adsorplayıcı madde yardımıyla istenilmeyen maddelerin katı yüzeyine adsorplanarak ortamdaki uzaklaştırılmasından ibarettir (Karpuzcu, 1984). Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar, daha ekonomik, etkili ve güvenli teknoloji geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştırılmıştır (Patterson, 1985). Adsorpsiyon, çevre mühendisliğinde kullanılan önemli bir arıtım tekniğidir ve endüstriyel atıksuların arıtılmalarında birçok uygulama alanlarına sahip olan bir prosesdir. Uygun fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon sıkça kullanılmaktadır (Kahvecioğlu vd., 2002).

Biyolojik adsorbentler ile adsorpsiyon (biyosorpsiyon), ucuz adsorpsiyon materyallerinin kullanıldığı alternatif teknolojilerden biri olup sulu çözeltilerden Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Se gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Çoğu biyolojik materyaller ağır metalleri bağlamasına rağmen, bunlardan sadece yeteri kadar yüksek metal bağlama kapasitesi ve ağır metaller için seçiciliği olanlar geniş uygulama alanı bulmaktadır. Adsorpsiyon alanında esas olan pahalı olmayan ve bol miktarda bulunan biyomateryallerin seçilmesidir. Bu konuda birçok araştırma yapılmıştır. Akça ağaç talaşı (kayın ağacı talaşı uçucu kül ve küspe), kurutulmuş aktif çamur, küspe, badem kabuğundan elde edilen aktif karbon, doğal zeolitler ve hayvan kemikleri gibi maddelerin ağır metal gideriminde başarı ile kullanıldığı kaydedilmiştir (Yu vd., 2003; Acar ve Malkoç, 2004; Rao vd., 2002; Aksu vd., 2002; Gupta vd., 2003; Hasar 2003; Türkman vd., 2001; Al -Asheh vd., 2002).

Bu araştırmada kullanılan fabrika atıklarının adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması ile hem fabrika atıkları değerlendirilerek alıcı ortamda

kirlilik unsuru olmaları engellenmekte hem de bu atıkların çevre mühendisliğinde yaygın olarak kullanılan pahalı bir adsorbent olan aktif karbona alternatif adsorbent olarak kullanılması mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada, "Salihli Palamut ve Valeks Sanayii T.A.Ş." işletmesinden, palamut meşesinin kabuk ve kadehlerinden tanenli madde ve valeks elde edildikten sonra oluşan atıklar ile, sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında Cr(VI) iyonlarının giderimine kolon yüksekliği ve metal konsantrasyonunu etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulguların modellere uygunluğu tartışılmıştır.

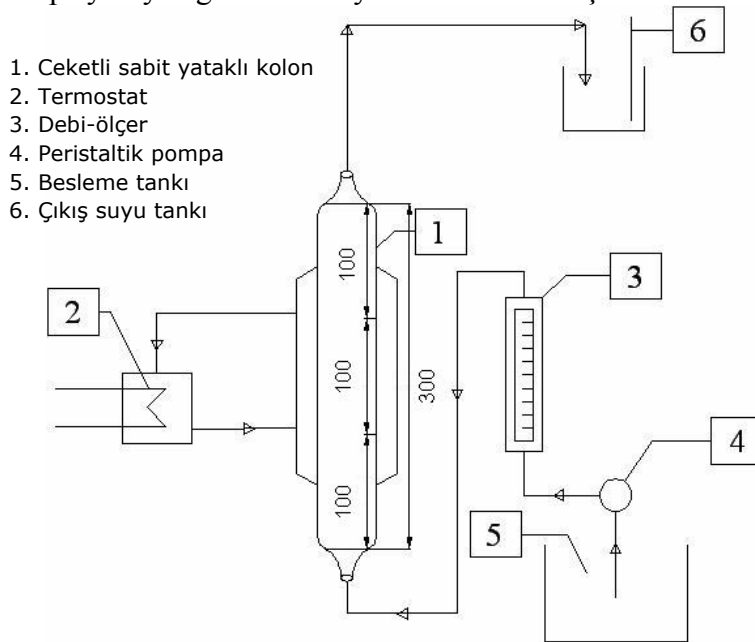
## 2. YÖNTEM

### 2.1. Adsorbent

Cupuliferae familyasının tanınmış türlerinden biri de *Quercus ithaburensis* yani palamut meşesidir. Kadehlerinin oldukça gelişmiş olmasıyla karakteristik bir özellik gösteren palamut meşesi, diğer meşelere oranla daha çok ilgi çekmektedir. Palamut meşesi, en fazla 20 metreye kadar boylan, çapı 1 metreden fazla olabilen yuvarlak tepeli bir ağaçtır. yılında Salihli'de kurulan özel sektöre ait "Salihli Palamut ve Valeks Sanayii T.A.Ş." işletmesinde, palamut meşesinin kabuk ve kadehlerinden tanenli madde ve valeks elde edilmektedir. Çalışmalarda kullanılan palamut meşesi atığı bu işletmeden temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan palamut meşesi atığı, herhangi bir işleme tabi tutulmadan, distile su ile yıkanarak geniş bir yüzeye serilip 3-4 gün kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Sürekli adsorpsiyon kolonlarında yapılan denemelerde, adsorbentlerin boyutu 1.0-3.0 mm olarak alınmıştır. Palamut meşesi atığının yüzey alanı  $1.94 \text{ m}^2/\text{g}$  ölçülmüştür.

### 2.2. Sabit Yataklı Adsorpsiyon Kolonunda Adsorpsiyon Çalışmaları

Şekil 1'de de görüldüğü gibi, kolon deneyleri 30 cm yükseklikte ve 2 cm iç çapa sahip sabit yataklı cam kolonda yürütülmüştür. Kolon peristaltik pompa yardımıyla alttan beslenmiştir. Örnekler, belirli aralıklarla çıkıştan alınmıştır. Adsorpsiyon kolonu besleme solüsyonu ile adsorpsiyon yatağı tükeninceye kadar beslenmiştir.



Şekil 1. Sürekli sabit yataklı kolon

1g/L'lik  $Cr^{6+}$  stok çözeltisi,  $K_2Cr_2O_7$ 'den hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan krom çözeltileri stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için  $H_2SO_4$  ve NaOH kullanılmıştır.  $Cr^{6+}$  derişimi, spektrofotometrik yöntem yardımıyla tayin edilmiştir. 0.5 gr s-iphényl carbazid 100 ml asetonunda çözülmüştür. 1 ml numune üzerine 1 ml 0.2 N'lik  $H_2SO_4$  ve 1 ml s-diphényl carbazid çözeltisi eklendikten sonra 50 ml'ye seyreltilerek 540 nm'de okuma yapılmıştır (Sağ, 1993).

### 2.3. Sabit Yataklı Adsorpsiyon Kolonunun Çalışma Prensibi ve Yatak Kapasitesinin Bulunması

Kesikli deneylerden elde edilen sorpsiyon kapasitesi, metal-adsorbent sisteminin etkinliliği hakkında faydalı bilgiler verir. Ancak, kesikli deneylerde dengeye ulaşmak için kısa zaman gerektirdiğinden elde edilen sonuçlar, uzun sürede dengeye ulaşan kolon sistemleri gibi çoğu artırım sistemlerinde uygulanamaz. Aynı zamanda akış kolonundaki adsorpsiyon dengede olmadığı için kolon boyunca akış modelleri eşit olmadığından yatak tam olarak tükenmez (McKay vd., 1999). Bu nedenle adsorpsiyon kolonları kullanılarak denge çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç vardır (Zulfadhly vd., 2001). Sabit yataklı kolonun dinamik davranışı, çıkış kirletici konsantrasyonu-zaman profili yani kırılma eğrisine göre tanımlanır (Aksu ve Gönen, 2004; Chu, 2004).

Kolon çalışmalarındaki ana amaç; önceden belirlenen kirletici konsantrasyonuna ulaşmaya kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarındaki servis zamanını veya verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir (Lehmann vd., 2001). Yapılan kolon çalışmalarında, adsorpsiyon proseslerini giriş akış hızı, besleme çözeltisi konsantrasyonu, yatak yüksekliği gibi deneysel değişkenlerin nasıl etkilediği araştırılmaktadır (Ghorai ve Pant, 2004). Kırılma eğrisi, verilen yatak yüksekliği için, çıkış hacmi veya zamanın fonksiyonu olarak  $C_t$  (çıkış konsantrasyonu)/ $C_0$  (giriş konsantrasyonu) değişimi olarak tanımlanır. Çıkış hacmi ( $V_{eff}$ ) Eşitlik 1'deki gibi hesaplanır.

$$V_{eff} = Qt_{toplam} \quad (1)$$

Q: Akış hızı (Dakikada kolona gönderilen kirletici solüsyon miktarı, ml/dak)

$t_{toplam}$ : Toplam akış zamanı (Kolon tam tükeninceye kadar geçen zaman, dak)

$t$ 'ye karşılık  $C_{ad}$  ( $C_0 - C_t =$  giriş konsantrasyonu - çıkış konsantrasyonu) miktarı grafiğe geçirilerek elde edilen kırılma eğrisi altındaki alan (A) toplam adsorbe edilen adsorban miktarını bulmak için kullanılır. Verilen farklı deneysel şartlar için, toplam adsorbe edilen adsorbat miktarı ( $q_{top}$ ;mg) aşağıdaki gibi yazılabilir (Eşitlik 2 ve Eşitlik 3).

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} C_{ad} dt \quad (2)$$

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} (C_0 - C_t) dt \quad (3)$$

Kolona gönderilen kirletici miktarı ( $m_{top}$ ) ise Eşitlik 4'teki bağıntı ile bulunur.

$$m_{top} = C_0 Q t_{top} \quad (4)$$

Akış hacmine göre kirleticinin ayrılma yüzdesi yani kolon performansı, toplam adsorbe edilen adsorban miktarının kolona gönderilen adsorban miktarına oranından bulunur (Eşitlik 5).

$$\text{Toplamayrılma\%} = \frac{q_{top}}{m_{top}} * 100 = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \quad (5)$$

Adsorpsiyon, atıksu arıtımı için iyi bilinen denge ayırma prosesidir. Adsorpsiyondaki denge çalışmalarının amacı, adsorbent kapasitesi veya deneysel şartlar altında kirleticinin gramı başına ayrılması gerekli miktar hakkında bilgi vermektir. Kesikli sistemlerdeki adsorpsiyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi kolon çalışmalarındaki adsorpsiyon dengesini temsil etmediği için, deneysel çalışmalardan elde edilen verilere uygun modellerin uygulanması gerekmektedir.

Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorban miktarı (maximum kolon kapasitesi)  $q_{eq}$  Eşitlik 6'daki bağıntı ile hesaplanır.

$$q_{eq} = \frac{q_{top}}{X} \quad (6)$$

Burada,  $X$ , Adsorbent miktarını (g) göstermektedir. Kırılma noktası ve yatak hacminin sayısı (BV), bir sabit yataklı kolonun performansının değerlendirilmesinde genellikle kullanılır. Genellikle kırılma, giriş konsantrasyonunun %3-5'ine karşılık gelen çıkış konsantrasyonu olarak ifade edilir (Paul Chen vd., 2003; Chen ve Wang, 2000). Kolona gönderilen kirlitici konsantrasyonu ile kolondan çıkan kirlitici konsantrasyonu eşit oluncaya kadar adsorpsiyon işlemine devam edilir ve eşitlik sağlanıncaya kadar geçen süreye kırılma (atılım) zamanı denir. Yatak hacmi sayısı Eşitlik 7'deki bağıntı yardımıyla bulunur.

$$\text{Yatak Hacmi Sayısı (BV)} = \frac{\text{Arıtılan atıksu hacmi}}{\text{Adsorbent yatağının hacmi}} \quad (7)$$

Adsorbent mekanizmasının modellenmesi için kullanılan iki ana model parametresi temas süresi veya boş yatak temas süresi (EBCT) ve adsorbent kullanım hızıdır. Sabit sıvı akış hızları, kirlilik konsantrasyonu ve adsorbent özellikleri için, bu iki parametre adsorpsiyon sisteminin yatırım ve işletme maliyetlerini belirler (Ko vd., 2000; Ko vd., 2002; Perrich, 1981; McKay ve Bino, 1990). EBCT, boş kolonu sıvı ile doldurmak için gerekli zamandır (Eşitlik 8).

$$\text{EBCT} = \frac{\text{Adsorbent yatağının hacmi (ml)}}{\text{Sıvının akış hızı (ml/dak)}} \quad (8)$$

Atılımda arıtılan sıvının her bir hacmi (birim hacim) başına kullanılan adsorbent kütlesi olarak tanımlanan adsorbent kullanım hızı (AKH) Eşitlik 9'da verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$\text{AKH (g/L)} = \frac{\text{Kolondaki adsorbent kütlesi (g)}}{\text{Atılımda arıtılan solüsyon hacmi (L)}} \quad (9)$$

#### 2.4. Sabit Yataklı Kolonda Model Çalışmaları

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarının başarılı bir şekilde planlanması için, konsantrasyon-zaman profilinin veya kırılma eğrisinin tahmin edilmesi gerekmektedir. Sabit yataklı kolonlardaki adsorpsiyonun dinamik davranışını doğru şekilde tanımlayabilmek için model geliştirmek oldukça zordur. Adsorpsiyon kolonlarının dinamik davranışını belirlemek için basit matematiksel modeller geliştirilmiş ve sabit yataklı adsorpsiyon yataklarının performansını karakterize eden modeller tartışılmıştır (Aksu ve Gönen, 2004).

Matematiksel modeller, teknolojik alanda laboratuarda yapılan küçük ölçekteki çalışmaların endüstriyel ölçüğe uygulanmasında önemli bir rol oynar. Uygun modeller; proses mekanizmalarını tanımlamak, deneysel verileri açıklamak ve analiz etmek, optimize prosesler ve değişen deneysel şartlara tahmini cevap vermek için yardımcı olur (McKay vd., 1999).

Sabit yataklı kolonlarda, yatak performansını karakterize etmek için aşağıdaki modeller tartışılmıştır.

#### 2.4.1. Thomas modeli

Kolon deneylerinin başarılı şekilde planlanması için kırılma eğrisinin tahmin edilmesi gerekmektedir. Kırılma eğrisinin tahmini için pek çok çalışma yapılmıştır (Aksu ve Gönen, 2004; Yan ve Viraraghavan, 2001; Kapoor ve Viraraghavan, 1998). Adsorpsiyon kolon tasarımı için kullanılan modeller arasında en bilineni Thomas modelidir (Eşitlik 10).

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}}{Q}(q_0 X - C_o V_{eff})\right)} \quad (10)$$

Bu eşitlikte simgeler aşağıdaki gibi açıklanabilir:

$k_{TH}$ : Adsorpsiyon hızı sabiti (Thomas hız sabiti) (ml/(dak mg))

$q_0$ : Adsorbantın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (yatağın adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g)

$V_{eff}$ : Kolondan atılan hacim ( $Q \cdot t$ )ml

$X$ : Kolondaki adsorbent kütlesi (g)

$Q$ : Akış hızı (ml/dak)

Thomas modelinin lineer hali ise Eşitlik 11'deki gibidir (Tranter vd. 2003; Volesky ve Prasetyo 1994).

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH} q_0 X}{Q} - \frac{k_{TH} C_o}{Q} V_{eff} \quad (11)$$

Adsorpsiyon hız sabiti  $k_{TH}$  ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi  $q_0$ , farklı deneysel şartlarda  $V_{eff}$ 'e karşı  $\ln[(C_o/C_t)-1]$ 'in grafiğe geçirilmesi ile belirlenmektedir (Tranter vd., 2003).

#### 2.4.2. Yoon ve Nelson Modeli

Yoon ve Nelson tarafından yapılan araştırmalar neticesinde aktif kömürle gaz ve buhar adsorbatlarının kırılma eğrileri ve adsorpsiyonunun nispeten basit modeli geliştirilmiştir. Bu model, her bir adsorbat molekülünde adsorpsiyon sistemindeki azalan hızın adsorbentteki muhtemel kirletici atılımı ve kirletici adsorpsiyonu ile orantılı olduğu kabulüne dayanmaktadır. Eşitlik 12'de verilen Yoon ve Nelson eşitliği tek bileşenli sisteme göre aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Tsai vd., 1999; Aksu ve Gönen, 2004).

$$\ln \frac{C_t}{C_o - C_t} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (12)$$

$k_{YN}$ : Hız sabiti (1/dak)

$\tau$ : %50 adsorbat atılımı için gerekli zaman (dak)

$t$ : Adsorbatın kolondan kırılma zamanı (dak)

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

Deneysel ve tahmin edilen  $C_t/C_0$  değerleri (kırılma eğrileri) birbirine uygunluk göstermekte ve ortalama % hata (sapma) Eşitlik 13'deki bağıntıdan hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{(C_t/C_0)_{den} - (C_t/C_0)_{mod}}{(C_t/C_0)_{den}} \right]}{N} * 100 \quad (13)$$

N: Kolondan alınan numune sayısını

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

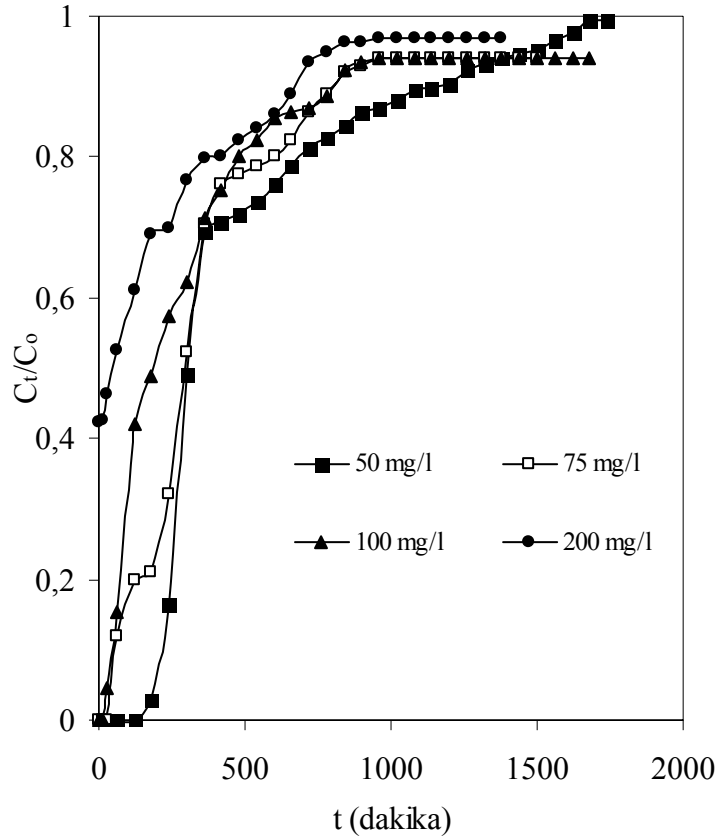
#### 3.1. $Cr^{6+}$ Giderimine Besleme Konsantrasyonunun Etkisi

Palamut meşesi atığı ile yapılan kolon çalışmalarında, besleme metal konsantrasyonu 50-200 mg/L arasındaki değerlerde denenmiştir.  $Cr^{6+}$  denemelerinde 10 cm yüksekliğindeki adsorpsiyon kolonu kullanılmış ve 10 g adsorbent ile doldurulmuştur. En yüksek giderim  $pH=2.0$ 'de elde edildiğinden denemeler  $pH=2.0$ 'de yürütülmüştür (Malkoc vd., 2006).

50 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonunun kırılma zamanı 1680 dakika iken, 100 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonunun kırılma zamanı 780 dakika sürmüştür (Şekil 2). Şekil 2'den de görüldüğü gibi, adsorpsiyon işleminin başlangıcında, adsorbent henüz kullanılmadığından çıkış konsantrasyonu sıfırdır veya çok düşüktür. Adsorpsiyon ilerledikçe ve adsorbent dereceli olarak doymaya başladığı için, çıkış konsantrasyonu hızlı şekilde artarak besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonuna ulaşmaktadır (Lehmann vd., 2001). Palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  iyonunun gideriminde, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. 50 mg/L  $Cr^{6+}$  içeren besleme çözeltisi kolona gönderildiğinde adsorpsiyon kolonunun yatak kapasitesi Eşitlik 3 ve 6'ya göre hesaplanarak 22.458 mg/g bulunarak 100 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonu için bu değer 26,647 mg/g ve 200 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonu içinde 35.403 mg/g değerine yükselmektedir.

Besleme çözeltisi konsantrasyonu arttıkça, kullanılan yatak hacmi sayısı azalmaktadır. Yatak hacmi sayısı (BV) Eşitlik 7'ye göre hesaplanmıştır. 50 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonu 535 BV kullanılarak kolondan atılırken 100 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonu 248 BV'de kolondan atılmıştır. BV değerlerinin azalmasıyla adsorbentin kullanım hızının arttığı görülmüştür.

Yüksek konsantrasyonlardaki besleme konsantrasyonlarında adsorbent daha büyük hızla kullanılarak kırılma noktasına daha erken ulaşılmıştır. 50 mg/L  $Cr^{6+}$ , 75 mg/L  $Cr^{6+}$ , 100 mg/L  $Cr^{6+}$  ve 200 mg/L  $Cr^{6+}$  konsantrasyonlarında, adsorbentin kullanılma hızı sırasıyla, 0.59 g/L, 0.794 g/L, 1.28 g/L ve 1.38 g/L değerindedir. Yapılan denemeler boyunca kullanılan adsorbentin ağırlığı ve akış hızı sabit tutulduğundan Eşitlik 8'e göre hesaplanan EBCT değeri 3.14 dakika olup bütün konsantrasyonlarda sabit kalmaktadır.



Şekil 2. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme konsantrasyonlarında  $\text{Cr}^{6+}$ 'nın kırılma eğrileri ( $T=25^\circ\text{C}$ , Yatak yüksekliği=10 cm,  $\text{pH}=2.0$ ,  $\text{PB}=1.0\text{-}3.0$  mm, Akış debisi=10 ml/dak.)

### 3.2. $\text{Cr}^{6+}$ Giderimine Kolon Yüksekliğinin Etkisi

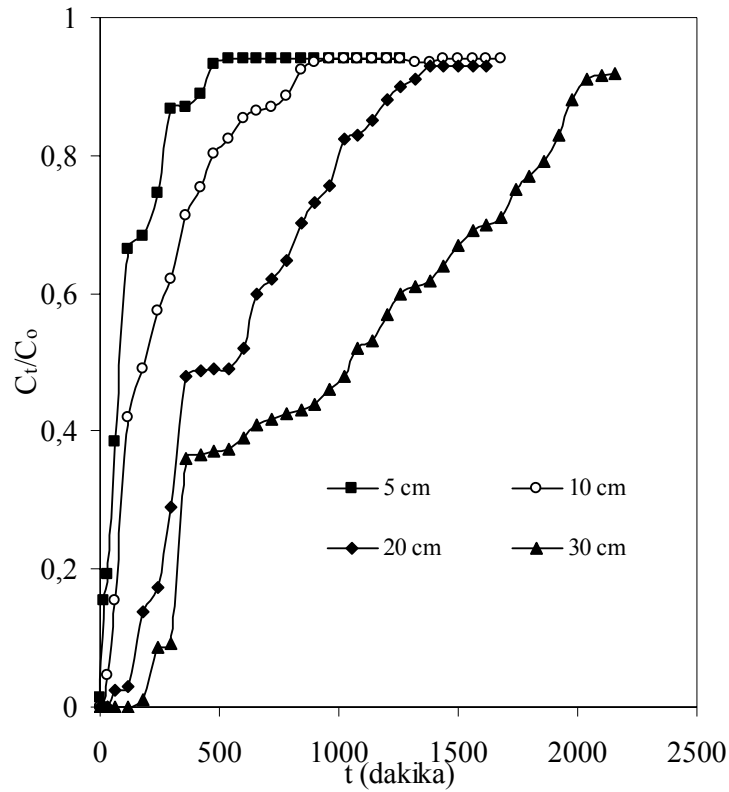
Palamut meşesi atığı ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde kolon yüksekliğinin etkisi incelenirken,  $\text{Cr}^{6+}$  iyonu 5 cm, 10 cm, 20 cm ve 30 cm kolon yüksekliğine karşılık gelen; 5 g, 10 g, 20 ve 30 g adsorbent ile doldurulmuştur.

Şekil 3'de de görüldüğü gibi,  $\text{Cr}^{6+}$  iyonunun kolon yüksekliğinin artmasıyla kırılma zamanı da artmaktadır. 5 cm'lik kolonda 100 mg/L  $\text{Cr}^{6+}$  iyonu 300 dakikada %88 oranında kolondan atılırken, 10 cm adsorpsiyon kolonunda bu süre 780 dakikaya ve 30 cm kolon yüksekliğinde ise 2400 dakikaya çıkmaktadır. kırılma zamanına yatak derinliğinin etkisi, giriş metal konsantrasyonunun etkisinden daha fazladır (Al-Asheh vd., 2002).

Kolon yüksekliği arttıkça  $\text{Cr}^{6+}$  iyonunun gideriminde yatak hacmi sayısında artmaktadır. 5 cm, 10 cm, 20 cm ve 30 cm kolon yüksekliklerinde BV değerleri sırasıyla 191, 248, 250 ve 255'dir. Adsorbentin kullanılma hızı artan kolon yüksekliği ile azalma göstermektedir. 5 cm kolon yüksekliğinde hız 1.67 g/L iken 10 cm yükseklikte 1.28 g/L olmakta ve 30 cm yükseklikte ise 1.25 g/L değerine düşmektedir. EBCT değerleri;  $\text{Cr}^{6+}$  iyonunun gideriminde kolon yüksekliğinin artmasıyla 1.57 dakikadan 9.42 dakikaya,  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunda ise 3.14 dakikadan 9.42 dakikaya yükselmiştir.

Yatak derinliği arttıkça, kolon içindeki kirletici solüsyonun bekleme süresi de arttığı için, kirletici moleküller adsorbent içinde daha derinlere nüfuz etmekte ve adsorpsiyonun yatak kapasitesi de artmaktadır (Ko vd. 2000). 5 cm yatak yüksekliğinde 100 mg/L  $\text{Cr}^{6+}$  iyonu 25.54 mg/g yatak kapasitesinde giderilirken 10 cm'de 26.647 mg/g ve 30 cm kolon yüksekliğinde ise 34.53 mg/g değerinde giderilmektedir.



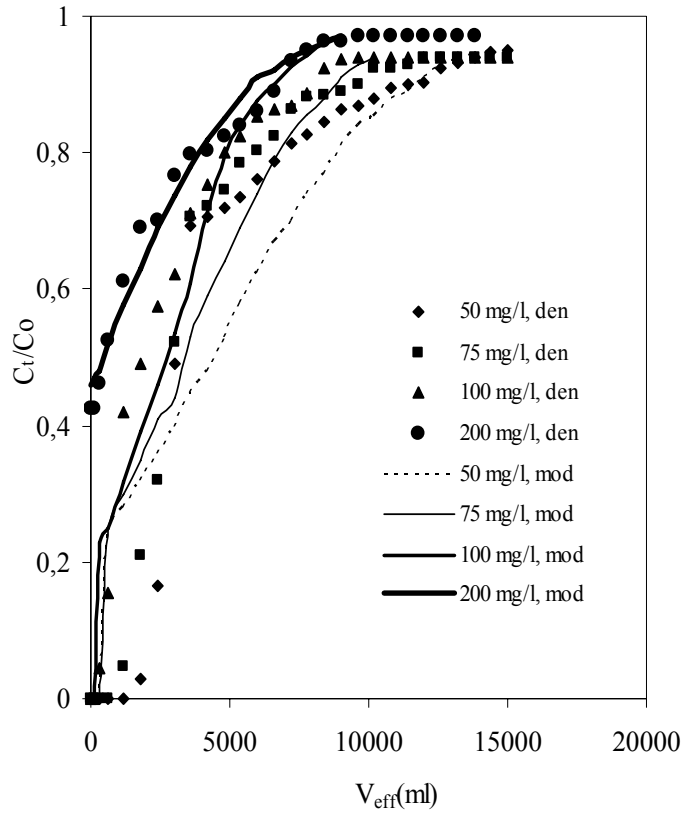


Şekil 3. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde  $Cr^{6+}$ 'nin atılım eğrisi (T=25°C, pH=2.0,  $C_0=100$  mg/L, PB=1.0-3.0 mm, Akış debisi=10 ml/dak.)

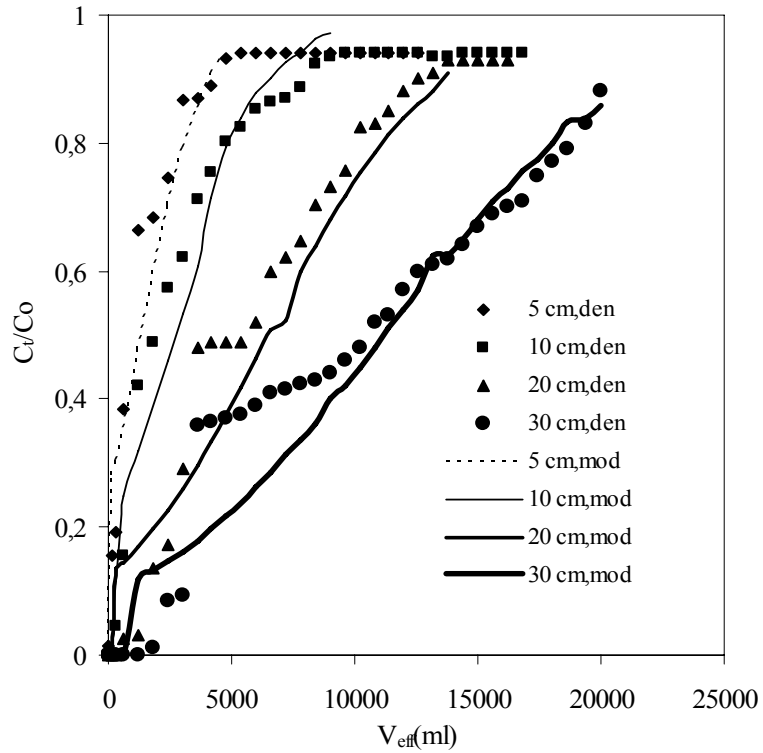
### 3.3. Palamut Meşesi Atığı ile $Cr^{6+}$ Giderimine Thomas Modelinin Uygulanması

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda, palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  iyonunun gideriminde adsorpsiyon prosesini etkileyen parametreler olarak; kolona gönderilen besleme çözeltisinin konsantrasyonu ve kolon yüksekliği faktörleri incelenmiştir. İncelenen parametreler için Thomas modeli sabitleri ( $k_{TH}$ ,  $q_{mod}$ ), Eşitlik 8 kullanılarak bulunmuş ve kırılma eğrileri çizilmiştir. Deneysel atılım eğrileri ile modelden elde edilen atılım eğrileri grafiğe geçirilerek % standart sapmaları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sistemine, besleme çözeltisinin konsantrasyonunun etkisi incelenirken  $Cr^{6+}$  konsantrasyonları 50-200 mg/L arasında değiştirilmiştir. Palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  gideriminde Thomas modeli ile elde edilen  $C_t/C_0$  değerleri ve atılım eğrileri Şekil 4'de görülmektedir.  $Cr^{6+}$  gideriminde deneysel verilerin Thomas modeline uygulanması sonucu, korelasyon katsayılarının düşük olduğu Çizelge 1'den görülmektedir. 50 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonunda en düşük korelasyon katsayısı (0.786) elde edilmiştir. Standart sapma da yine bu konsantrasyonda %42.2 oranında bulunmuştur.

Thomas modeli,  $Cr^{6+}$  gideriminde 5, 10, 20 ve 30 cm kolon yüksekliklerindeki deneysel verilere uygulanmıştır. Deneysel ve tahmin edilen konsantrasyonlardan belirlenen  $C_t/C_0$  değerleri ile çizilen atılım eğrileri Şekil 5'de gösterilmiştir. Kolon yüksekliğinin sabit yataklı adsorpsiyon denemelerinde önemli bir yer tuttuğu önceki bölümlerde belirtilmiştir. Palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  gideriminde, kolon yüksekliği arttıkça  $k_{TH}$  sabiti azalmaktadır. En yüksek korelasyon katsayısı 20 cm kolon yüksekliğinde 0.97 olarak kaydedilmesine rağmen, standart sapmanın da bu yükseklikte en yüksek olduğu Çizelge 1'den görülmektedir. Thomas modelinde de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 30 cm kolon yüksekliğinde elde edilmiştir. 5 cm kolon yüksekliğinde 100 mg/L  $Cr^{6+}$  iyonunun 10 g palamut meşesi atığı ile gideriminde, deneysel yatak kapasitesi  $q_{den}$  25.54 mg/g iken modelden tahmin edilen yatak kapasitesi  $q_{mod}$  26.46 mg/g'dır ve değerler arasında %1.66 standart sapma mevcuttur.



Şekil 4. Thomas modeline göre palamut meşesi atığı ile  $\text{Cr}^{6+}$  gideriminde farklı besleme konsantrasyonlarında deneysel ve tahmin edilen atılım eğrilerinin karşılaştırılması ( $\text{pH}=2.0$ , Akış debisi=10 ml/dak., Yatak yüksekliği=10 cm, Sıcaklık=25<sup>0</sup>C, PB=1.0-3.0 mm)



Şekil 5. Thomas modeline göre palamut meşesi atığı ile  $\text{Cr}^{6+}$  gideriminde farklı kolon yüksekliklerinde deneysel ve tahmin edilen atılım eğrilerinin karşılaştırılması ( $C_0=100$  mg/L, Akış debisi=10 ml/dak.,  $\text{pH}=2.0$ , Sıcaklık=25<sup>0</sup>C, PB=1.0-3.0 mm)

Çizelge.1 Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  iyonunun gideriminde, farklı deneysel şartlarda Thomas modelinden tahmin edilen parametreler

Deneysel Değişken		Thomas Modeli Parametreleri				
		$q_{den}$ (mg/g)	$q_{mod}$ (mg/g)	$k_{TH}$ (ml/mg.dak)	$R^2$	$\epsilon$ (%)
$C_0$ (mg/L)	50	22.45	<21.67	0.00006	0.786	42.20
	75	26.06	25.20	0.00005	0.798	34.80
	100	26.65	27.23	0.00005	0.847	25.10
	200	35.40	38.43	0.00002	0.979	1.10
Kolon Yük. (cm)	5	25.54	26.46	0.00008	0.899	1.66
	10	26.65	27.23	0.00005	0.847	9.26
	20	29.12	32.45	0.00003	0.970	34.20
	30	34.53	37.43	0.00002	0.816	27.50

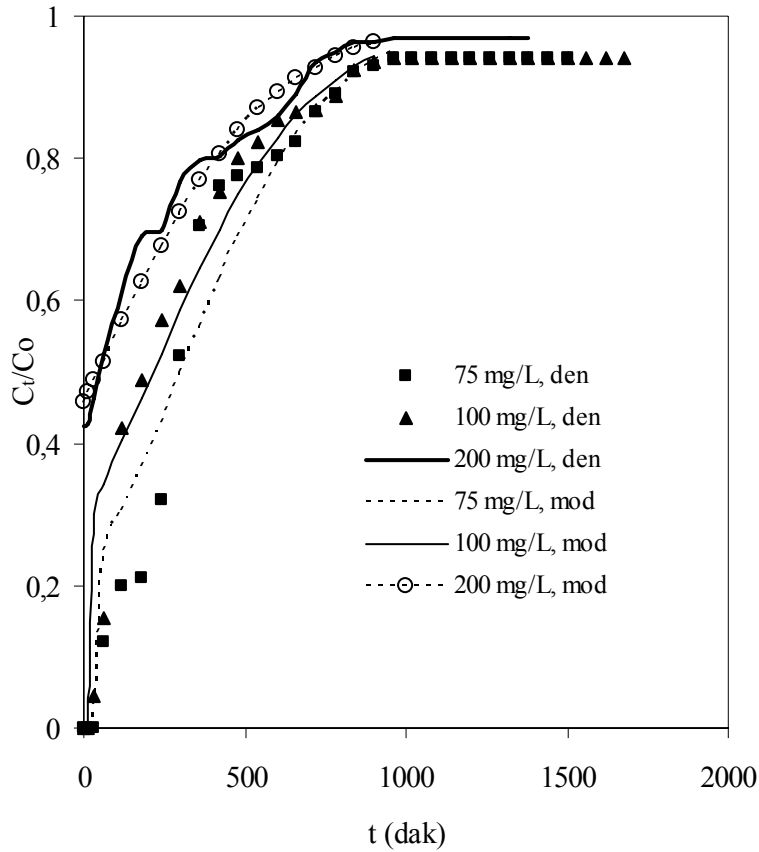
### 3.4. Palamut Meşesi Atığı ile $Cr^{6+}$ Giderimine Yoon-Nelson Modelinin Uygulanması

Yoon ve Nelson modeli, kirletici molekülünün adsorpsiyonundaki hız azalmasının, muhtemelen kirleticinin adsorpsiyonu ve adsorbent üzerindeki kirleticinin atılımı ile orantılı olduğu kabulüne dayanmaktadır (Tsai vd., 1999). Palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  iyonunun sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda atılım davranışını araştırmak için Yoon-Nelson modeli uygulanmıştır. Kolona gönderilen besleme çözeltisi konsantrasyonunun miktarı ve kolon yüksekliği parametrelerinde  $K_{YN}$  (hız sabiti) ve  $\tau$  (%50 kirletici atılımı için gerekli zaman) bulunmuştur. Modelden hesaplanan  $C_t/C_0$  değerleri ile deneysel  $C_t/C_0$  değerleri aşağıdaki şekillerde grafiksel olarak gösterilmiştir.

Şekil 6 ve Çizelge 1'den de görüldüğü gibi düşük  $Cr^{6+}$  konsantrasyonlarında standart sapma çok yüksektir. Palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  gideriminde, farklı besleme konsantrasyonlarında yapılan adsorpsiyon denemelerindeki deneysel verilerin Yoon-Nelson modeline uyumunun az olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık deneysel verilerden hesaplanan  $\tau_{den}$  değerleri ile modelden hesaplanan  $\tau_{mod}$  değerleri birbirine yakındır.

Çizelge 2. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  iyonunun gideriminde, farklı deneysel şartlarda Yoon-Nelson modelinden tahmin edilen parametreler

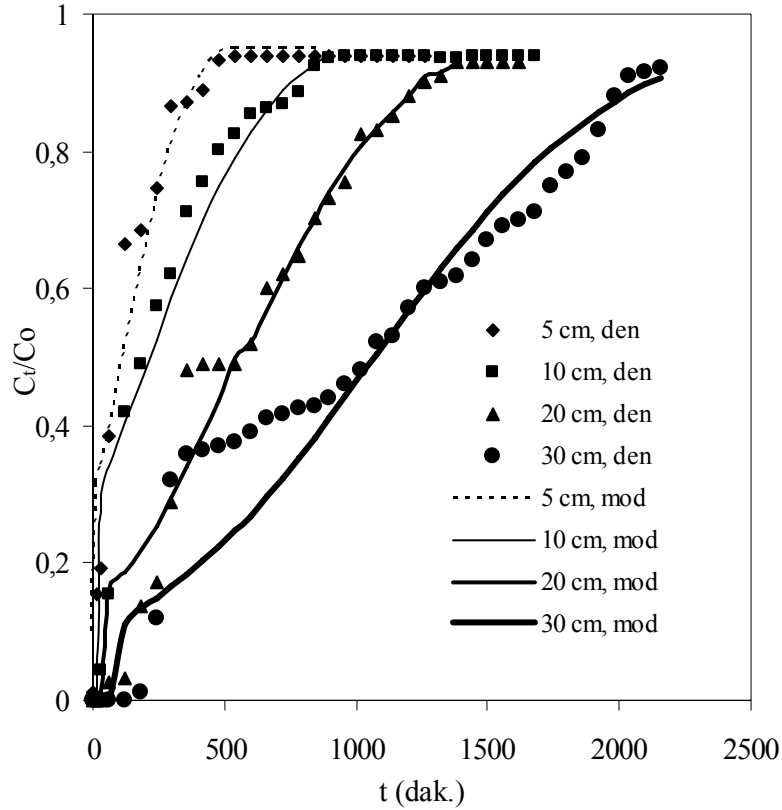
Deneysel Değişken		Thomas Modeli Parametreleri				
		$\tau_{den}$ (min)	$\tau_{mod}$ (min)	$k_{YN}$ (1/min)	$R^2$	$\epsilon$ (%)
$C_0$ (mg/L)	50	308	338	0.0029	0.7440	47.30
	75	294	301	0.0045	0.8989	11.47
	100	189	214	0.0041	0.9200	40.00
	200	44	44	0.0038	0.9792	0.25
Kolon Yük. (cm)	5	78	113	0.0078	0.8969	50.40
	10	189	214	0.0041	0.9200	35.60
	20	393	573	0.0032	0.9571	42.30
	30	1042	1069	0.0021	0.8165	24.60



Şekil 6. Yoon-Nelson modeline göre palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  gideriminde farklı besleme konsantrasyonlarında deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması (pH=2.0, Akış debisi=10 ml/dak., Yatak yüksekliği=10 cm, Sıcaklık=25<sup>0</sup>C, PB=1.0-3.0 mm)

En düşük korelasyon katsayısı (0.744) ve en yüksek standart sapma (%47.3) 50 mg/L'de elde edilmiştir. 200 mg/L  $Cr^{6+}$  konsantrasyonunda en yüksek korelasyon katsayısı (0.9792) ve en düşük standart sapma (%0.25) bulunmuştur.

Palamut meşesi atığı ile  $Cr^{6+}$  gideriminde, kolon yüksekliğinin etkisini araştırmak için yapılan çalışmalardan elde edilen deneysel verilere Yoon-Nelson modeli uygulandığında denenen tüm kolon yüksekliklerinde standart sapma çok yüksek bulunmuştur. Çizelge 2'den de görüldüğü gibi, kolon yüksekliği arttıkça deneysel ve modelden tahmin edilen  $\tau$  değerleri de artmaktadır. Yatak derinliği arttıkça, kolon içinde kirletici solüsyonun bekleme süresi de arttığı için, kirletici moleküller adsorbent içinde daha derinlere nüfuz etmekte ve adsorpsiyonun yatak kapasitesi de artmaktadır (Ko vd., 2000). Ayrıca kolon yüksekliği arttıkça  $k_{YN}$  model sabitinde azaldığı görülmektedir. 5 cm kolon yüksekliğinde modelden tahmin edilen  $\tau_{mod}$  değeri 113 dakika iken 20 cm kolon yüksekliğinde  $\tau_{mod}$  573 dakika ve 30 cm kolon yüksekliğinde ise  $\tau_{mod}$  1069.5 dakikadır. Şekil 7'den de görüldüğü gibi, modele en iyi uyum ve en düşük korelasyon katsayısı (0.8165) 30 cm kolon yüksekliğinde gerçekleşmiştir. Standart sapmanın çok yüksek (%50.4) olduğu 5 cm adsorpsiyon kolonunda  $\tau_{den}$  değeri 78 dakika iken modelden tahmin edilen  $\tau_{mod}$  değeri 113 dakika olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. Yoon-Nelson modeline göre palamut meşesi atığı ile Cr<sup>6+</sup> gideriminde farklı kolon yüksekliklerinde deneysel ve tahmin edilen kırılma eğrilerinin karşılaştırılması (C<sub>0</sub>=100 mg/L, Akış debisi=10 ml/dak., pH=2.0, Sıcaklık=25<sup>0</sup>C, PB=1.0-3.0 mm)

#### 4. SONUÇ

Palamut meşesi atığı ile Cr<sup>6+</sup> gideriminde, kolon yüksekliği arttıkça Cr<sup>6+</sup> iyonunun gideriminde yatak hacmi sayısının ve yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. Palamut meşesi atığı ile Cr<sup>6+</sup> iyonunun gideriminde, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. Besleme çözeltisi konsantrasyonu arttıkça, kullanılan yatak hacmi sayısı azalmış ve adsorbent kullanılması hızı ise artmıştır. Deneysel verilerin Thomas modeline uygulanmasında sonucunda genellikle 0.78'in üzerinde regresyon katsayısı elde edilmiştir. Palamut meşesi atığı ile Cr<sup>6+</sup> gideriminde elde edilen veriler Yoon-Nelson modeline uygulandığında standart sapmanın çok yüksek olduğu görülmektedir. Palamut meşesi atığı ile Cr<sup>6+</sup> gideriminde, elde edilen deneysel sonuçları, Thomas modelinin Yoon-Nelson modelinde daha iyi tanımlayabileceği görülmüştür. Sonuç olarak, fabrika atığı olan palamut meşesi atığının alternatif adsorbent olarak kullanılmak suretiyle Cr<sup>6+</sup> iyonlarının giderimi üzerine yapılan bu çalışma, bir atık ile başka bir atığı giderme prensibine dayandığı için çevreye dost arıtma teknolojilerine örnek gösterilebilir.

#### KAYNAKLAR

- Acar F.N., Malkoc E. (2004): "The Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by *Fagus orientalis* L.", *Bioresource Technology*, Vol. 94, No.1, p. 13-15.
- Aksu Z., Açıkel Ü., Kabasakal, E., Sezer S. (2002): "Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) onto Dried Activated Sludge", *Water Research*, Vol. 36, p. 3063-3073.

- Aksu Z., Gönen F. (2004): "Biosorption of Phenol by Immobilized Activated Sludge in a Continuous Packed Bed: Prediction of Breakthrough Curves", *Process Biochemistry*, Vol. 39, p. 599-613.
- Al-Asheh S., Abdel-Jabar N., Banat F. (2002): "Packed-Bed Sorption of Copper Using Spent Animal Bones: Factorial Experimental Design, Desorption and Column Regeneration", *Advances in Environmental Research*, Vol. 6, p. 221-227.
- Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. (1998): "Removal of Metal Ions Using an Industrial Biomass with Reference to Environmental Control", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 53, p. 107-120.
- Chen J.P., Wang X. (2000): "Removing Copper, Zinc, and Lead Ion by Granular Activated Carbon in Pretreated Fixed Bed Columns", *Separation and Purification Technology*, Vol. 19, p. 157-167.
- Chu K.H. (2004): "Improved Fixed-Bed Models for Metal Biosorption", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 97, p. 233-239.
- Ghorai S., Pant K.K. (2004): "Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-Bed", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 98, No. 1-2, p. 165-173.
- Gupta V.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K. (2003): "Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste", *Water Research*, Vol. 37, No. 16, p. 4038-4044.
- Hasar H. (2003): Adsorption of Nickel(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Almond Husk", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97, p. 49-57.
- İleri R., 2000, "Çevre Biyorekolojisi", Değişim Yayınları, Adapazarı.
- Kaewsarn P. (2002): "Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions By Pre-treated Biomass of Marine Algae *Padina sp.*", *Chemosphere*, Vol. 47, p. 1081-1085.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S. (2002): "Metallerin Çevresel Etkileri-I", *Metalurji ve Malzeme Müh.Bölümü, İTÜ, İstanbul*.
- Kapoor A., Viraraghavan T. (1998): "Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Immobilized Fungal Biomass in Continuous Mode", *Water Res.*, Vol. 32, No. 6, p. 1968-1977.
- Karpuzcu M. (1984): "Çevre Mühendisliğine Giriş", İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Kratochvil D., Volesky B. (1998): "Advances in the Biosorption of Heavy Metals", *Trends in Biotechnology*, Vol.16, p. 291-300.
- Ko D.C.K., Porter J.F., McKay G. (2000): "Optimised Correlations for the Fixed-Bed Adsorption of Metal Ions on Bone Char", *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, p. 5819-5829.
- Ko D.C.K., Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G. (2002): "Improved Design and Optimization Models for the Fixed Bed Adsorption of Acid Dye and Zinc Ions from Effluents", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 77, p. 1289-1295.
- Lehmann M., Zouboulis A.I., Matis K.A. (2001): "Modelling the Sorption of Metals from Aqueous Solutions on Goethite Fixed-Beds", *Env. Pol.*, Vol. 113, p. 121-128.
- Malkoç E., Nuhoglu Y., Abalı Y. (2006): "Cr(VI) Adsorption by Waste Acorn of *Quercus ithaburensis* in Fixed Beds: Prediction of Breakthrough Curves", *Chemical Eng. Journal*, Vol. 119, p. 61-68.
- McKay G., Bino M.J. (1990): "Simplified Optimization Procedure for Fixed Bed Adsorption Systems", *Water Air Soil Pollution*, Vol. 51, p. 33-41.
- McKay G., Porter J.F., Prasad G.R. (1999): "The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials", *Water Air and Soil Pollution*, Vol.114, p. 423-438.

- Paul Chen J., Yoon, J.T., Yiacoumi S. (2003): "Effects of Chemical and Physical Properties of Influent on Copper Sorption onto Activated Carbon Fixed-Bed Columns", Vol. 41, p. 1635-1644.
- Patterson J.W. (1985): "Industrial Wastewater Treatment Technology", Butterworth Publishers, P. 466 (2 nd).
- Perrich J.R. (1981): "Activated Carbon for Wastewater Treatment", Boca Raton: CRC Press.
- Rao M., Parwate A.V., Bhole A.G. (2002): "Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from Aqueous Solution Using Bagasse and Fly Ash", Waste Management, Vol. 22, p. 821-830.
- Rich G., Cherry K. (1987): "Hazardous Waste Treatment Technologies", Pudvan Publ. Co., Newyork.
- Sağ Y. (1993): "Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi", Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, p. 28.
- Sarin V., Pant K.K. (2006): "Removal of Chromium from Industrial Waste by Using *Eucalyptus bark*", Bioresource Technology, Vol. 97, No. 1, p. 15-20.
- Tranter T.J., Herbst R.S., Todd T.A., Olson A.L., Eldredge H.B. (2003): "Application of a Second Order Kinetic Model for The Preliminary Design of an Adsorption Bed System Using Ammonium Molybdophosphate-Polyacrylonitrile for The Removal of <sup>137</sup>Cs from Acidic Nuclear Waste Solutions", Advances in Environmental Research, Vol. 7, p. 913-923.
- Tsai W.T., Chang C.Y., Ho C.Y., Chen L.Y. (1999): "Adsorption Properties and Breakthrough Model of 1,1-Dichloro-1-Fluoroethane on Activated Carbons", Journal of Hazardous Materials, Vol. 69, p. 53-66.
- 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, Vol. 3, No. 2, p. 13-19.
- Veglio F., Esposito A., Reverberi A.P. (2002): "Copper Adsorption on Calcium Alginate Beads: Equilibrium pH-Related Models", Hydrometallurgy, Vol. 65, p. 43-57.
- Volesky B. (1990): "Biosorption of Heavy Metals", CRC Pres, Boca Raton, 396, Florida.
- Volesky B., Prasetyo I. (1994): "Cadmium Removal in a Biosorption Column", Biotechnol. Bioeng., Vol. 43, p. 1010-1015.
- Yan G., Viraraghavan T. (2001): "Heavy Metal Removal in a Biosorption Column by Immobilized *M. Rouxii* Biomass", Bioresource Technology, Vol. 78, p. 243-249.
- Yu L.J., Shukla S.S., Dorris K.L., Shukla A., Margrave J.L. (2003): "Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Maple Sawdust", Journal of Hazardous Materials, Vol. 100, p. 53-63.
- Zulfadhly Z., Mashitah M.D., Bhatia S. (2001): "Heavy Metals Removal in Fixed-Bed Column by the Macro Fungus *Pycnoporus sanguineus*", Environmental Pollution, Vol. 112, p. 463-470.