

**T.C.  
SİİRT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİİRT ÇEVRESİNDE BULUNAN DOĞAL KİL MİNERALLERİ İLE ATIK  
SULARDAN BAKIR, KURŞUN VE KADMIYUMUN GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet Şirin BATUR**

**(12803003)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. İbrahim TEĞİN**

**Eylül-2018  
SİİRT**

## TEZ KABUL VE ONAYI

**Mehmet Şirin BATUR** tarafından hazırlanan “**Siirt Çevresinde Bulunan Doğal Kil Mineralleri ile Atık Sulardan Bakır, Kurşun ve Kadmiyumun giderilmesi**” adlı tez çalışması 05/09/2018 tarihinde aşağıda jüri tarafından oy birliği/oy çokluğuyla Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda “Yüksek Lisans Tezi” olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Ömer Yavuz




#### Danışman

Doç. Dr. İbrahim TEĞİN


#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi. Uyan Yüksel

### İmza

  
.....  
  
.....  
  
.....

Yukarıda sonucu onaylarım.

  
Doç. Dr. Fevzi HANSU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi BAP Merkezi tarafından 2014-SİÜFEB-YL2 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet Şirin BATUR



## ÖN SÖZ

Hızla artan nüfus artışı, sanayileşme, teknolojik gelişmeler; havada, suda ve toprakta oluşan olumsuz gelişmeler çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Kirliliğin en önemli sebeplerinden birisi endüstriden kaynaklanan atıksulardır.

Atıksulardan ağır metallerin giderimi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin çoğu ağır maliyetlidir. Ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de adsorbsiyondur. Adsorbsiyon yönteminin avantajı düşük maliyet ve çevre dostu olmasıdır.

Bu çalışmada ağır metal olan bakır, kurşun ve kadmiyum iyonlarını Siirt çevresi doğal kil mineralini adsorbent olarak kullanılabilirliği üzerinde durulmuştur.

Mehmet Şirin BATUR  
SİİRT-2018



## İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ.....	iii
TABLolar LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ABSTRACT.....	xiv
TEŞEKKÜR.....	xv
1. GİRİŞ.....	16
1.1. Ağır Metal Riskleri.....	17
1.1.1. Ağır metal zehirlenmelerinin tesirleri.....	18
1.1.2. Metallerin toksik etkileri.....	18
1.1.3. Metal toksisitesi ve etkileyen faktörler.....	18
1.1.4. Metallere nasıl maruz kalıyoruz?.....	19
1.1.5. Metallerin çevresel etkileri.....	20
1.1.6. Ağır metallerin etkileri.....	20
1.1.7. Kurşun (Pb).....	21
1.1.8. Bakır(Cu).....	21
1.1.9. Kadmiyum (Cd).....	22
1.2. Killer ve bileşenleri.....	22
1.2.1. Killeri tanıma aracı.....	23
1.2.1.1. X ışınları kırınımı.....	23
1.2.1.2. Diferansiyel Termik Analiz (DTA).....	23
1.2.1.3. Elektron mikrografları.....	23
1.2.2. Killere etki eden faktörler.....	23
1.3. Kil türleri.....	24
1.3.1. Kaba seramik killer.....	24
1.3.2. İnce seramik killeri.....	24
1.3.3. Refrakter killer.....	24
1.3.4. Bağlayıcı killer.....	24
1.3.5. Tuğla-kiremit killeri.....	24
1.3.6. Çimento killeri.....	24
1.4. Türkiye’de ve Dünyada kil yatakları.....	25
1.5. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	26
1.5.1. Klorit.....	26
1.5.2. Montmorillonit.....	27
1.5.3. İllit kil mineralleri.....	27
1.6. Adsorpsiyon.....	29
1.6.1. Gaz adsorpsiyonu.....	29
1.6.2. Çözeltilerin adsorpsiyonu.....	30
1.6.3. Adsorpsiyon izotermi.....	31
1.6.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	34
1.6.4.1. Kimyasal Etkileşimlere İlişkin Kinetik Modeller.....	34
1.6.4.1.1. Yalancı-Birinci Derece Kinetik Modeli.....	34
1.6.4.1.2. Yalancı-İkinci Derece Kinetik Modeli.....	35
1.6.4.1.3. Elovich Kinetik Modeli.....	36

1.6.4.2. Kütle Transferlerini Esas Alan Kinetik Modeller .....	36
1.6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	37
2. KAYNAK TARAMASI .....	39
3. MATERYAL VE METOT .....	41
3.1. Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler .....	41
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	41
3.3. Doğal Kilin Karakterizasyon Çalışmaları ve Kimyasal Bileşimi .....	41
3.3.1. DWXRF ve XRD Analizi .....	42
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizleri .....	44
3.3.4. Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) .....	50
3.3.4. BET (Yüzey Alanı ve Porozite) .....	51
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	52
3.5. Optimizasyon Çalışmaları .....	53
3.5.1. Metal Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi .....	53
3.5.2. Metal Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi .....	53
3.5.3. Adsorpsiyonuna Metal Konsantrasyonun Etkisi .....	53
4.1. Optimizasyon Çalışmaları .....	54
4.1.1. Metal Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi .....	54
4.1.2. Metal Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi .....	56
4.1.3. Adsorpsiyonuna Metal Konsantrasyonun Etkisi .....	59
4.2. Adsorpsiyon İzotermi .....	61
4.2.1. Cu (II) Adsorpsiyon İzoterm verileri .....	61
4.2.2. Cd (II) Adsorpsiyon İzoterm verileri .....	64
4.2.2. Pb (II) Adsorpsiyon İzoterm verileri .....	69
4.3.1. Cu (II) Adsorpsiyon için Termodinamik Fonksiyonlarının Hesaplanması ..	73
4.3.2. Cd (II) Adsorpsiyon için Termodinamik Fonksiyonlarının Hesaplanması ..	76
4.3.3. Pb (II) Adsorpsiyon için Termodinamik Fonksiyonlarının Hesaplanması ...	79
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	81
4.4.1. Cu(II) Adsorpsiyon kinetiği .....	82
4.4.2. Cd(II) Adsorpsiyon kinetiği .....	86
4.4.3. Pb (II) Adsorpsiyon kinetiği .....	90
4.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması .....	94
4.5.1. Cu (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Aktivasyon Enerjisi .....	94
4.5.2. Cd (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Aktivasyon Enerjisi .....	94
4.5.3. Pb (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Aktivasyon Enerjisi .....	95
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	97
6. KAYNAKLAR .....	98
ÖZGEÇMİŞ .....	101

## TABLULAR LİSTESİ

## TABLULAR LİSTESİ

<b>Tablo 1.1.</b> Ağır metal sınır değerleri .....	19
<b>Tablo 1.2.</b> Toprakta kullanılabilen stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları .....	20
<b>Tablo 1.3.</b> Toprakta on yıllık ortalama esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek metal yükü sınır değerleri.....	20
<b>Tablo 3.1.</b> Örnekler içerisindeki ağırlıkça kil oranları.....	42
<b>Tablo 3.2.</b> Kil örneğinin DWXRF analizi sonucu elde edilen ağırlıkça % kimyasal bileşim.....	43
<b>Tablo 3.3</b> AAS’de metal ölçümlerine ait parametreler .....	53
<b>Tablo 4.1.</b> Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri .....	64
<b>Tablo 4.2.</b> Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri .....	68
<b>Tablo 4.3.</b> Pb (II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri .....	72
<b>Tablo 4.4.</b> Cu(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon termodinamik verileri .....	74
<b>Tablo 4.5.</b> Cu(II) adsorpsiyonunda termodinamik fonksiyon verileri .....	75
<b>Tablo 4.6.</b> Cd(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon termodinamik verileri (V=25 mL, m=1 g, t= 120 dk.) .....	77
<b>Tablo 4.8.</b> Pb(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon termodinamik verileri.....	80
<b>Tablo 4.9.</b> Pb(II) adsorpsiyonunda termodinamik fonksiyon verileri.....	81
<b>Tablo 4.10.</b> Cu(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği verileri .....	82
<b>Tablo 4.11.</b> Cu (II) adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo-first ve Pseudo-second order, Intraparticle Difüzyon ve Elovich kinetik modeli sabitleri .....	85
<b>Tablo 4.12.</b> Cd (II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği verileri .....	86
<b>Tablo 4.13.</b> Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo-first ve Pseudo-second order, Intraparticle Difüzyon ve Elovich kinetik modeli sabitleri .....	89

<b>Tablo 4.14.</b> Pb (II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği verileri.....	90
<b>Tablo 4.15.</b> Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo-first ve Pseudo-second order, Intraparticle Difüzyon ve Elovich kinetik modeli sabitleri ( V=25 mL, m= 1,0 g).....	93
<b>Tablo 4.16.</b> Cu (II) adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.....	94
<b>Tablo 4.17.</b> Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.....	95
<b>Tablo 4.18.</b> Pb (II) adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.....	95





## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Klorit örneği.....	26
Şekil 1.2. Montmorillonit örnekleri.....	27
Şekil 1.3. İllit kil örneği.....	28
Şekil 1.4. Giles izoterm sınıflandırması.....	30
Şekil 3.1. Kil örneğine ait XRD spektrumu.....	43
Şekil 3.2. Doğal kil örneğinin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 3.3. Cu(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin SEM görüntüleri ...	45
Şekil 3.4. Cd(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin SEM görüntüleri ...	46
Şekil 3.5. Pb(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin SEM görüntüleri...	47
Şekil 3.6. Kil örneğinin EDX analiz spektrumu .....	48
Şekil 3.7. Cu(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin EDX analiz spektrumu .....	48
Şekil 3.8. Cd(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin EDX analiz spektrumu .....	49
Şekil 3.9. Pb(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin EDX analiz spektrumu	49
Şekil 3.10. Doğal kilin FT-IR spektrumu .....	50
Şekil 3.11. Kil örneğinin TG-DTA spektrumları.....	51
Şekil 4.1a. Cu(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Cu(II) derişimi: 1307,5 ppm, Temas süresi: .....	54
120 dk; Sıcaklık: 25 °C).....	54
Şekil 4.1b. Cd(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Cd(II) derişimi: 401,33 ppm; .....	55
Temas süresi: 120 dk; Sıcaklık: 25 °C).....	55
Şekil 4.1c. Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Pb(II) derişimi: 6019,8 ppm; .....	56
Temas süresi: 120 dk; Sıcaklık: 25 °C).....	56
Şekil 4.2. Cu(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cu(II) derişimi: 1307,5 ppm)	57

Şekil 4.3. Cd (II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cd(II) derişimi: 401,33 ppm)	58
Şekil 4.4. Pb(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Pb (II) derişimi: 6019,8 ppm)	58
Şekil 4.5. Cu(II) adsorpsiyonuna konsatrasyonun etkisi (pH: 6; Temas süresi: 120 dk)	59
Şekil 4.6. Cd (II) adsorpsiyonuna konsatrasyonun etkisi (pH: 6; Temas süresi: 120 dk)	60
Şekil 4.7. Pb (II) adsorpsiyonuna konsatrasyonun etkisi (pH: 6; Temas süresi: 120 dk)	61
Şekil 4.8. Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 4.9. Cu(II) iyonu için Freunlich adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 4.10. Cu(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 4.11. Cu(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi	63
Şekil 4.12. Cd (II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	65
Şekil 4.13. Cd (II) iyonu için Freunlich adsorpsiyon izotermi	65
Şekil 4.14. Cd (II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi	66
Şekil 4.15. Cd (II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi	67
Şekil 4.16. Pb (II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	69
Şekil 4.17. Cd (II) iyonu için Freunlich adsorpsiyon izotermi	69
Şekil 4.18. Pb (II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi	70
Şekil 4.19. Pb (II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi	71
Şekil 4.20. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu Ce-Kc Çizimi	73
Şekil 4.21 Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Adsorpsiyonu için $1/T - \ln K_c$ Çizimi	75
$\ln K^{\circ} = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S/R$	75
Şekil 4.22 Farklı Sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu Ce-Kc Çizimi	76
Şekil 4.23 Farklı Sıcaklıklarda Cd(II) Adsorpsiyonu için $1/T - \ln K_c^{\circ}$ Çizimi	78
Şekil 4.24 Farklı Sıcaklıklarda Pb (II) adsorpsiyonu Ce-Kc Çizimi	79
Şekil 4.25 Farklı Sıcaklıklarda Pb (II) Adsorpsiyonu için $1/T - \ln K_c^{\circ}$ Çizimi	80
Şekil 4.26. Cu (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-first order kinetik modeli eğrisi	83
Şekil 4.27. Cu (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-second order kinetik modeli	83

Şekil 4.28. Cu(II) adsorpsiyonu için Intraparticle Difüzyon Kinetik Modeli.....	84
Şekil 4.29. Cu(II) Adsorpsiyonu için Elovich Kinetik Modeli.....	85
Şekil 4.30. Cd (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-first order kinetik modeli.....	87
Şekil 4.31. Cd (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-second order kinetik modeli .....	87
Şekil 4.32. Cd (II) adsorpsiyonu için Intraparticle Difüzyon Kinetik Modeli.....	88
Şekil 4.33. Cd (II) Adsorpsiyonu için Elovich Kinetik Modeli.....	89
Şekil 4.34. Pb (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-first order kinetik modeli .....	91
Şekil 4.35. Pb (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-second order kinetik modeli.....	91
Şekil 4.36. Pb (II) adsorpsiyonu için Intraparticle Difüzyon Kinetik Modeli .....	92
Şekil 4.37. Pb (II) Adsorpsiyonu için Elovich Kinetik Modeli .....	93
Şekil.4.38. Sulu Çözeltiden Cu(II) Adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius Çizimi .....	94
Şekil 4.39. Sulu Çözeltiden Cd (II) Adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius Çizimi .....	95
Şekil 4.40. Sulu Çözeltiden Pb(II) Adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius Çizimi.....	96

## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

- FTIR:** Fourier transform infrared  
**AAS:** Atomic Absorpsiyon spektrofotometresi  
**SEM:** Scanning electron mictoscopy  
**q<sub>t</sub>:** t zamanında birim adsorplayıcı miktarı tarafından adsorplanan miktarı (mg/g)  
**q<sub>e</sub>:** Denge oluştuğunda adsorplayıcı miktarı tarafından adsorplanan miktarı (mg/g)  
**q:** Adsorplanan miktar (mg/g)  
**λ<sub>max</sub>:** Maximum dalga boyu  
**A:** absorbans  
**% R:** yüzde adsorplanan miktar  
**% D:** yüzde desorplanan miktar  
**C<sub>0</sub>:** Adsorplananın başlangıç derişimi (mg/L)  
**b:** Adsorpsiyon enerjisi veya adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (L mg<sup>-1</sup>)  
**q<sub>m</sub>:** tek tabaka adsorpsiyon veya adsorplayıcının adsorplama kapasitesi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (mg g<sup>-1</sup>)  
**K<sub>F</sub>:** Adsorplayıcının adsorplama eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti [(mg/g)(mg/L)<sup>-1/n</sup>]  
**n:** adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti  
**ε=** Polanyi adsorpsiyon potansiyeli (=RT ln(1+(1/C<sub>e</sub>)))  
**B:** Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol<sup>2</sup> kJ<sup>-2</sup>)  
**E:** Ortalama adsorpsiyon enerjisi (kJ mol<sup>-1</sup>)  
**B<sub>T</sub>:** Adsorpsiyon ısısına ilişkin Temkin izoterm sabiti (J mol<sup>-1</sup>)  
**K<sub>T</sub>:** Maksimum bağlanma enerjisine ilişkin Temkin bağlanma denge sabiti (L mg<sup>-1</sup>)  
**ΔG<sup>0</sup>:** Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol<sup>-1</sup>)  
**ΔH<sup>0</sup>:** Entalpi değişimi (kJ mol<sup>-1</sup>)  
**ΔS<sup>0</sup>:** Entropi değişimi (kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)  
**K<sub>L</sub>:** Adsorpsiyon denge sabiti (= q<sub>m</sub>b)  
**C<sub>e</sub>:** Adsorplananın denge derişimi (mg/L)  
**C<sub>a</sub>:** Adsorplanan derişim (mg/L)  
**C<sub>d</sub>:** Desorplanan derişim (mg/L)  
**m:** Biyosorplayıcı dozu (g)  
**V:** çözeltili hacmi (mL)  
**pH<sub>b</sub>:** başlangıç pH'ı  
**pH<sub>s</sub>:** son pH  
**t:** Denge temas süresi (dk)  
**k<sub>1</sub>:** Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk<sup>-1</sup>)  
**k<sub>2</sub>:** Ho-McKay adsorpsiyon hız sabiti (g mg<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup>)  
**h:** Ho-McKay başlangıç adsorpsiyon hızı (mg g<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup>)  
**t<sub>1/2</sub>:** Adsorpsiyon yarılanma süresi (dk)  
**E<sub>a</sub>:** Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (J/mol)  
**k<sub>0</sub>:** Adsorpsiyon hız sabiti (g mol<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup>)  
**k<sub>d</sub>:** Weber-Morris difüzyon hız sabiti (mol g<sup>-1</sup> dk<sup>-1/2</sup>)  
**C:** Sınır tabaka kalınlığı ifade eden Weber-Morris sabiti (mg/g)  
**C<sub>t</sub>:** t anındaki adsorplanan derişimi (mg L<sup>-1</sup>)  
**S<sub>s</sub>:** Tanecik içermeyen adsorplanan çözeltilisinin birim hacmindeki adsorban taneciklerinin yüzey alanı (m<sup>-2</sup>)  
**ε<sub>p</sub>:** Adsorplayıcı taneciklerinin gözenekliliği  
**d<sub>p</sub>:** Adsorplanan taneciğin çapı(cm)  
**ρ<sub>p</sub>:** Adsorplayıcının yoğunluğu (g cm<sup>-3</sup>)  
**R:** Evrensel gaz sabiti (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)  
**T:** Çözeltili sıcaklığı (K)

- $\alpha$** : Elovich adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )  
 **$\beta$**  : Adsorplanan tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlılığını ifade eden Elovich parametresidir ( $\text{g mg}^{-1}$ )  
 **$R^2$** : Korelasyon katsayısı  
 **$q_{e,\text{cal}}$** : Hesapla belirlenen adsorplanan miktar ( $\text{mg/g}$ )  
 **$q_{e,\text{exp}}$** : Deneysel belirlenen adsorplanan miktar ( $\text{mg/g}$ )



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SİİRT ÇEVRESİNDE BULUNAN DOĞAL KİL MİNERALLERİ İLE ATIK  
SULARDAN BAKIR, KURŞUN VE KADMIYUMUN GİDERİLMESİ**

**Mehmet Şirin BATUR**

**Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman : Doç. Dr. İbrahim TEĞİN**

**2018, 100 Sayfa**

Bu çalışmada, Siirt Çevresinde Bulunan Doğal Kil Mineralleri kullanılarak sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bunun için, Siirt Çevresinde Bulunan Doğal Kil Mineralinin FT-IR, SEM, EDX, X-Ray (XRD ve XRF,) TG-DTA ve BET ile karakterizasyonu yapılmıştır. Kil Mineralleri Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ile muamele edilmiş ve pH, sıcaklık, adsorban miktarı, tanecik boyutu metal derişimi ve temas süresi gibi farklı parametreleri incelenmiştir. Ayrıca Freundlich ve Langmuir izotermlerinin adsorpsiyon parametreleri ( $k$ ,  $n$ ,  $A_s$ ,  $K_b$ ) ve termodinamik parametreler ( $\Delta H$  ve  $\Delta G$ ) hesaplanmıştır. Çözeltide kalan metal konsantrasyonları Perkin Elmer AA700 spektrometer cihazıyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Siirt Çevresinde Bulunan Doğal Kil Minerallerinin adsorban olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyona etki eden pH, sıcaklık, adsorban miktarı, metal konsantrasyonu ve süre parametrelerindeki artışın sorpsiyonu artırdığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, bakır, kadmiyum, kinetik, kurşun, kil, termodinamik

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# THE AQUEOUS ENVIRONMENT USING NATURAL CLAY MINERALS FOUND AROUND SIIRT HAVE TRIED TO REMOVE HEAVY METALS SUCH AS Cu (II), Pb (II) AND Cd (II)

Mehmet Şirin BATUR

Department of Chemistry  
Graduate School Of Natural And Applied Sciences  
Siirt University

Supervisor : Assoc. Prof. İbrahim TEĞİN

2018, 100 Pages

In this study, the aqueous environment using natural clay minerals found around Siirt have tried to remove heavy metals such as *Cu (II)*, *Pb (II)* and *Cd (II)*. To that end, a natural clay mineral Siirt around was characterized by FTIR, SEM, EDX, X-ray (XRD and XRF) TGA-DTA and BET technics. The different parameter such as pH, temperature, amount of adsorbent, the particle size the metal concentration and contact time was evaluated. Also adsorption parameters ( $k$ ,  $n$ ,  $A_s$ ,  $K_b$ ) of the Freundlich and Langmuir isotherm and thermodynamic parameters ( $\Delta H$  and  $\Delta G$ ) is calculated. Metal concentration remaining in solution was performed with a Perkin Elmer 700 spectrometer device. The obtained results showed Siirt found around natural clay minerals can be used as adsorbent. Also affecting the adsorption pH, temperature, amount of adsorbent, the increase in metal concentration and time was observed to increase the sorption parameters.

**Key words:** adsorption, kinetics, copper, cadmium, clay, termodinamic

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, çalıőmalarım boyunca bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgi birikiminden yararlandığım danıőmanım Değerli Hocam Doç.Dr. İbrahim Teğin'e teőekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca zor zamanlarımda her zaman yanımda olan, beni destekleyen aileme, akrabalarıma ve arkadaşlarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Siirt Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine özellikle Dr. Gurbet CANPOLAT'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım

Mehmet Şirin BATUR





## 1. GİRİŞ

Zehirli ağır metallerin son yıllardaki önemi; yüzeydeki sular ve yeraltı sularına karışımları ve bunun canlılar üzerine oluşturabileceği olumsuz etkiler sebebiyle büyük önem kazanmaktadır. Arıtma çamurlarının ziraatta kullanımı, endüstrilerin arıtılmamış veya yarı arıtılmış çıkış sularını yüzeysel sulara deşarj etmeleri, ziraatta gübre ve pestisitlerin kullanımı ağır metallerin yüzey sularına geçmesinde ana kaynakları teşkil etmektedir. Araziye serilen arıtma çamurları bünyelerinde barındırdıkları Cu, Zn, Cd ve Ni nedeniyle yalnızca insanlar ve diğer canlılar üzerinde değil aynı zamanda ürünler üzerinde de olumsuz etki meydana getirmektedir (Atanassova, 1999). Bu elementlerden herhangi birinin fazla miktarda bulunması sudan yararlanmamızı engeller. Konsantrasyonlarının ölçülerek kontrol edilmesi tehlike oluşturacak miktarda olduklarında da ortamdan uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Endüstri tipi, insan topluluklarının yaşam şekilleri ve atıkların doğaya bilinçsizce atılması gibi faktörler ağır metallerin yüzeyde birikmelerini tetikleyen etmenler arasındadır.

Bünyesinde ağır metaller veya diğer toksik maddelerden bir veya birkaçını barındıran kullanılmış sulara verilmesi, buradaki su ortamında bulunan canlılar için zehirleyici etki yapmakta ve mevcut bulunan canlı hayatını riske sokmaktadır. Toksik maddelerin su yataklarına verilmesi kitle halinde balık ölümlerine yol açmaktadır. Yüksek düzeydeki zehirlenmeler, zehirlenme etkisi yüksek olan maddelerin düşük derişimlerde veya zehirleyici etkisi az olan maddelerin yüksek derişimlerde meydana gelebilir. Kirleticilerle canlı organizmaların temas süreleri de zehirleyici etkinin gücünü arttırabilmektedir. Suya bağılı olan bitkiler ve hayvan organizması üzerinde metallerin birincil etkisi görülmektedir, aynı zamanda; yiyeceklerdeki biyoakümülyasyon ve biyokonsantrasyon ile oluşan ikincil etkilerde çağımızda sıkça gözlemlenebilen bir durum olup bu olay suya bağılı olmayan türlerinde toksik etkiye maruz kalmasına neden olmuştur.

Sulardan ağır metallerin ayrıştırılmasında fizikokimyasal ve biyolojik pek çok metot kullanılmıştır. Bu metotlar içerisindeki kirleticilerin doğal killerle adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması, aktif karbon ve zeolitler gibi diğer maddelere göre doğal killerin daha ucuz olması nedeniyle son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal stabilitesi oldukça değışken yüzeysel ve yapısal özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Kil

türünün sorpsiyon özelliğini en önemli faktör kilin kimyasal özelliği ve gözenek yapısıdır. Killer bunun yanı sıra katı atık birikim sahalarında çoğunlukla tavan ve taban örtü teşkilinde ve yan seddelerin oluşturulmasında da kullanılmaktadır (Goncaoglu, 2001). Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nde de belirtildiği üzere, depolama alanlarının sızdırmazlık hale getirilmesi gerekmektedir.

Killer kaolen, illit ve montmorillonit gibi spesifik mineralli ve küçük kristalli yapıya sahiptir. Bu kristal yapıda silika tetrahedral ve magnezyum ya da alüminyum oktahedral olmak üzere iki farklı tabaka mevcut olabilir. Silika tetrahedral tek bir silis atomu etrafındaki dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Mg ya da Al oktahedral ise Al, Mg, Fe veya farklı bir atom etrafındaki altı  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonundan oluşmaktadır. Bu iki farklı tabaka türünün farklı şekillerde, farklı atomlarla birleşmesi ile farklı kil türleri oluşmakta ve katı atık depolama sahalarında kaplama malzemesi olarak gerekli standartları sağlayan kil türleri sıklıkla kullanılmaktadır.

Sulardaki ağır metallerin giderilmesinde genellikle bentonit ve montmorillonit killeri kullanılmaktadır. Bu kil türleri yüksek spesifik yüzey alanları, düşük fiyatları ve kolaylıkla temin edilebilen killer olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Montmorillonit iki tetrahedral tabaka arasında yer alan oktahedral tabakadan meydana gelmektedir. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Al^{3+}$  olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetle tutulurlar.

Bu çalışmada Siirt kili kullanılarak çözeltideki ağır metaller giderilmeye çalışılmış ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Kil için gereken izotermeler tespit edilmiş, adsorpsiyon için; konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkileri parametre olarak seçilmiştir.

### 1.1. Ağır Metal Riskleri

Vücutta tabii olarak bulunan bazı metallerin sağlığımız için yararlıdır. Örneğin demir kansızlığı önlemektedir, çinko ise 100'e fazla enzim reaksiyonunda yer almaktadır. Metallerin vücudumuzda düşük bir oranda bulunmaktadır. Vücudumuzda bu orandan fazla bulunursa zehirlenme etkisi yapar.

Ağır metallerin yoğunluğu suyun yoğunluğundan çok fazla olduğundan vücutta yeterince işlenemez ve vücutta birikir. Ağır metaller, civa, nikel, kurşun, arsenik, kadmiyum, alüminyum, platin, çinko ve bakır elementleridir. Ağır metallerin vücuda yararı yoktur ve vücut için çok zararlıdırlar.

Yaşadığımız alanlarda suya, yiyeceklere ve havaya üretilen kimyasal maddeler aracılığıyla vücudumuza nefes ya da temas yoluyla geçebilmekte ve vücudumuzda zamanla birikebilmektedir.

### **1.1.1. Ağır metal zehirlenmelerinin tesirleri**

Yapılan araştırmalar sonucunda, ağır metallerin zihinsel ve nörolojik fonksiyonları etkileyerek insan davranışlarını olumsuz ve doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Zehirli metallerin işleyişini etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, zehir atma sistemleri (böbrekler, cilt, bağırsaklar, karaciğer), hormonal sistem enzimler, mide-bağırsak, bağışıklık, boşaltım ve üretim sistemleri sistemidir.

Ağır metallerin vücuda az oranda da alınması sonucu büyük problemlere sebep olabilmektedir. Vücudun bağışıklık sistemini, sinir sistemini ve genler üzerinde kalıcı hasarlara sebep olabilmektedir.

### **1.1.2. Metallerin toksik etkileri**

Metalleri diğer zehirli maddelerden ayıran en önemli farkları, insanlar tarafından ne oluşturulabilir nede yok edilebilir olmalarıdır. Periyodik tablodaki elementlerin çoğunu metaller oluşturur. Birçok metal, insan ve hayvanlar vücutta sentezleyememektedir. Bu metallerin eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut yapısını zehir etkisi oluşturabilirler. Metaller ve tuzları tıpta ve veteriner hekimlikte ilaç, pestisit (fungusit, insektisit, herbisit, rodendisit gibi) olarak da kullanılmaktadır. Yaklaşık 30'a yakın metalin insanlarda toksisite oluşturduğu bilinmektedir.

### **1.1.3. Metal toksisitesi ve etkileyen faktörler**

Metaller, insanlar tarafından hava, su, toprak ve besinlere çevreden alınarak besinler ve içme suları ile vücuda girebilirler. Normal besinlerin içerisinde ya da kirli ortamlardan da alınabilmektedir. Hava, su, toprak, doğal kaynaklar ve teknolojik nedenlerle metallerle kirlenebilir.

Göller, denizler ve akarsular endüstri atıkları sonucu ağır metallerle kirlenebilir. Metaller parçalanmaya karşı dayanıklıdır. Bazı metaller bitkilerde ve hayvanlarda da birikebilmektedir. Toprak kirliliği sonucu yine bitkilerin yapısına ağırmetaller geçebilmektedir. Fosil yakıtlarının yakılması sonucu birçok ağır metal havayı kirletebilmektedir. Ayrıca egzoz gazlarından çıkan kurşun bileşenleri trafiğin yoğun olduğu bölgeleri kirletmektedir.

#### 1.1.4. Metallere nasıl maruz kalıyoruz?

Metallerin toksik etkileri metalden metale göre değişmektedir. Metaller birden fazla organ ya da sistemleri direkt etkilemektedir. Ama bazı metaller özellikle bazı organları daha çok olumsuz etkilemektedir. Kadmiyuma özellikle böbreklere çok etkisi olmakla beraber karaciğer ve akciğerlere de olumsuz etkisi vardır.

**Tablo 1. 1.** Ağır metal sınır değerleri

Kirlilik Parametreleri	Sınır Değerler
Klorür İyonu (mg/L)	(Toplam) 25
Sodyum (mg/L)	" 125
Kobalt	(mg/kg Fırın KuruToprak) 20
Arsenik	" 20
Molibden	" 10
Kalay	" 20
Baryum	" 200
Florür	" 200
Serbest siyanid	" 1
Kompleks siyanid	" 5
Sülfür	" 2
Brom	" 20
Benzen	" 0,05
Bütil benzen	" 0,05
Toliol	" 0,05
Xylol	" 0,05
Fenol	" 0,05
Selenyum	" 5
Talyum	" 1
Uranyum	" 5
Polisiklik aromatik hidrokarbon bileşikleri	" 5
Organo klorlu bileşikler	" 0,5
Tarımsal Mücadele İlaçları –Bireysel	" 0,5
Tarımsal Mücadele İlaçları –Toplam	" 2
PCB Poliklorlandırılmış bifeniller	" 0,5
Hexaklor benzol	" 0,1
Pentaklor benzol	" 0,1
Ψ- HCH (lindan)	" 0,1

**Tablo 1.2.** Toprakta kullanılabilir stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları

(METAL)	Sınır Değerler (mg/kg fırın kuru materyal)
Kurşun	1200
Kadmiyum	40
Krom	1200
Bakır	1750
Nikel	400
Çinko	4000
Cıva	25

**Tablo 1.3.** Toprakta on yıllık ortalama esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek metal yükü sınır değerleri

Ağır Metal (Toplam)	Sınır Yük Değeri (gr/da/yıl, kuru maddede)
Kurşun	1500
Kadmiyum	15
Krom	1500
Bakır	1200
Nikel	300
Çinko	3000
Cıva	10

### 1.1.5. Metallerin çevresel etkileri

Ağır metallerin çevreye yayılmasını en önemlisi endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp tesisleridir. Havaya yayılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla tüm canlıları etkilemektedir. Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir.

### 1.1.6. Ağır metallerin etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Atanassova, 1999). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük

konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır.

Ağır metallerin insan vücudunda oluşturdukları etki ve aşamalar kısaca aşağıdaki maddelerle sıralayabiliriz.

1. Kimyasal reaksiyonlara etki edenler,
2. Fizyolojik ve taşıma sistemlerine etki edenler,
3. Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler,
4. Alerjen olarak etki edenler ve
5. Spesifik etki edenler olarak sıralamak mümkündür.

### **1.1.7. Kurşun (Pb)**

Kurşunun insan sağlığını tehdit eden bir madde olduğu eskiden beri bilinmektedir. Kurşunun zehir etkisi tanecik büyüklüğüne, vücuda alınma ve vücut sıvısında çözünmesine bağlıdır. Kurşun sis, duman, buhar ve toz şeklinde solunum yolu, su, içecek, yiyecek şeklinde ağız yoluyla, organik kurşun bileşikler ise cilt yolu ile alınmaktadır. Kurşun kil mineralleri, demir oksitleri tarafından güçlü bir şekilde tutulur. Bu sebeple havaya, suya verilen kurşun toprakta bağlanır. Sularda kurşun, sudaki canlıların metalik zehirlenmelerine sebep olur. Kurşunun topraktan bitkiye geçmesi kireç miktarına ve pH gibi değerlere bağlıdır. Asidik ortamda kurşun alınması daha şiddetli olur. Kurşunun bir yandan ekonomik önemi varken bir yandan da canlılara tehlikesi vardır. Bu nedenle kurşunu olabildiğince geri kazanmak zorunluluğu doğmaktadır. Kurşunun çevrede yaygın olarak bulunması, biyolojik analizler yapılırken güçlük çıkarır ve kirliliği önlemek için özel önlemler alınmasını gerektirir. Toz ve duman söz konusu olduğu durumlarda tanecik boyutu küçüldükçe oksitlenmesi kolaylaşır ve toksik derecesi artar. Saf metal kurşundan çok buharı ve oksitleri çok daha tehlikelidir.

### **1.1.8. Bakır(Cu)**

Bakırın en önemli özelliklerinin arasında iyi elektrik ve ısı iletkenliği, korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride değişik amaçlı kullanılmaktadır. Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya bilerekten bakır tuzlarının yutulması sonucu

zehirlenme gerçekleşir. Ayrıca alınan miktara bağlı olarak koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L' dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (Goncaoğlu, 2001).

### **1.1.9. Kadmiyum (Cd)**

Yeryüzünde nadir olarak bulunan Cd; çinko benzeri bir geçiş elementi olup, yumuşak ve gümüş beyazı rengindedir. Kadmiyum oksit, kadmiyum klorür, kadmiyum sülfat ve kadmiyum sülfid şekillerinde bulunabilen ve özel bir tat ve kokusu olmayan bir maddedir. Kadmiyum, orman yangınları, rüzgârların getirdiği toprak parçacıkları ve volkanik patlamalarla atmosfere doğal yollardan karışır. Kadmiyum havadan solunarak, kadmiyum bulaşmış yiyeceklerin yenmesiyle, sigara dumanından, kadmiyumla kirlenmiş suların içilmesiyle vücuda alınabilir. Vücutta çok uzun süre kalabilir ve düşük düzeyde maruz kalırsa bile yıllar içinde birikebilir.

### **1.2. Killer ve bileşenleri**

Kil kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince boyutlu, yeterince su katıldığı zaman plâstik özelliği artan bir malzemedir.

Kil mineralleri esasen alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen demir veya magnezyum alır. Alkali mineraller doğada alkali metaller kil minerallerinin bileşenleridir. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat genellikle birkaç mineralin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller «kil olmayan malzeme» olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları bulundurlar.

Killerin oluşum aşamalarının öğrenmek için yapılan sentez çalışmaları şöyledir.

a) Yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler; b) Kristalin mineraller ve kimyasal ayrıştırma yöntemleri ile yapılan sentezler; c) Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler.

Killerin kimyasal analizleri kısmen kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede kullanılırlar, fakat X ışınları difraksiyonu ve diferansiyel termik analizler gibi tanıma metotları için iyi bir yardımcı usuldür.

### **1.2.1. Killeri tanıma aracı**

Killerin tanınmasında aşağıdaki araç ve yöntemler kullanılmaktadır.

#### **1.2.1.1. X ışınları kırınımı**

Bu yöntemle kilin yapısındaki kil mineralleri ve kuars, kalsit, pirit, feldspat gibi diğer maddeler de tespiti yapılabilir.

#### **1.2.1.2. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)**

Bir madde içinde bulunan termik değişimlerin tespiti esasına dayanarak yapılır. Kil malzemesi 1000 dereceye kadar düzenli olarak artan birisiyle ısıtılır. Isınma işlemleri esnasında oluşan buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon değişimi, bozulma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir.

#### **1.2.1.3. Elektron mikrografları**

Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin genelinde bunların belirlenmesinde yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımıyla kil mineralinin cinsi belirlenir

### **1.2.2. Killere etki eden faktörler**

Kil minerali bileşimi, kil olmayan mineraller, organik bileşimler, çözünebilir tuzlar ve dokusu gibi faktörlerdir. Killerin bileşiminde yer alan bazı bileşiklerin ve kirleticilerin etkileri vardır. Serbest silis; plastiği azaltır, kuruma ve pişme sırasında küçülmeyi azaltır. Alüminyum bileşikleri; plastik olmayan alüminyum bileşikleri kilin plastikliğini azaltır. Alkali bileşikler; Kilin kuruma küçülmesini azaltır ve kolaylaştırır. Kalsiyum bileşikleri; düşük sıcaklıklarda kilin küçülmesini azaltabilir ve kurumayı kolaylaştırır.



### **1.3. Kil türleri**

#### **1.3.1. Kaba seramik killeri**

Bu killerin  $Fe_2O_3$  tenörü % 1 civarında, kuruma küçülmesi 110 °C de % 6, pişme küçülmesi de 1350 °C de % 5-6 oranında, plastisite 30-40 arasında bulunmalı, en az 1250 °C ye kadar deformasyon görülmemelidir. Kuvars çok ince taneli olmalıdır.  $Al_2O_3$  tenörü genellikle % 25-35 arasındadır ve ateş zaiyatı % 10-13 olmalıdır.

#### **1.3.2. İnce seramik killeri**

$Fe_2O_3$  tenörü %5 kuruma küçülmesi 110 °C de % 5-6 pişme küçülmesi %3-4, pişme rengi beyaz, plastisite 20-30  $Al_2O_3$  tenörü % 20-30 olmalı, en az 1500 °C kadar ateşe dayanıklılık bulunmalıdır. Ateş zaiyatı %10 civarında olmalıdır.

#### **1.3.3. Refrakter killeri**

Ateşe dayanıklılık 1580 °C den fazla  $Fe_2O_3$  tenörü % 3 ten az  $Al_2O_3$  tenörü % 35 den fazla, kuruma ve pişme küçülmesi ise % 12 nin altında olmalıdır, bu tip killerde plastisite suyu genellikle % 35-40 arasındadır. Ateş zaiyatı % 15'i geçmemelidir.

#### **1.3.4. Bağlayıcı killeri**

Bu killerin  $Al_2O_3$  tenörü genellikle % 32-35 arasındadır.  $Fe_2O_3$  tenörü % 1-2 arasında bulunur. En az 1500 °C' ye kadar ateşe dayanıklılık aranır. Plastisite suyu % 35-45 arasında değişir.

#### **1.3.5. Tuğla-kiremit killeri**

Kuvars, alkali, kalker, demir bileşikleri, montmorillonit, mika, feldispat gibi eritkenleri bol olan 950-1050 C arasında sinterleşen, pişme rengi kırmızı olan, ateş zaiyatı genellikle % 20' nin üzerinde bulunur (Akıncı, 1967).

#### **1.3.6. Çimento killeri**

Çimento sanayisinde büyük ölçüde kullanılan killeri daha çok karbonat miktarı

yüksek olan marn ve marnlı killerdir. Bunlara da yukarıda bahsedilen plastiside, pişme ve kuruma küçülmesi, pişme rengi ve kuru bağlama mukavemeti gibi özellikler aranmaz. Bu killerin jeolojik ve teknolojik etüdü kendine ait özellikler gösterir, fakat seramik killeri kadar detay etüde ihtiyaç yoktur; kullanılan kil, killi marn, marn ve marnlı killer birçok hallerde denizel oluşumludur. Killerin kullanım alanlarına veya teknolojik özelliklere göre sınıflanması konusunda belirli bir norm olmamakla beraber dış ülkelerde mevcut normlar daha ziyade mineralojik bileşimi esas almaktadır.

#### **1.4. Türkiye’de ve Dünyada kil yatakları**

M.T. A. Enstitüsü 1968 taşocakları envanterine göre yurdumuzda 44 adet kil ruhsat sahası vardır. Fakat linyit ve alüminyum adı altında ve maden kanunu kapsamı içinde kömür ve boksitlerle birlikte işletilen pek çok kil yatağı vardır, bu tip yatakların en çok olduğu bölge İstanbul, Kilyos, Sarıyer, Kısırkaya, Ağaçlı bölgesi ile Beykoz-Şile arasındadır. Şiferton yataklarımız Zonguldak bölgesindedir, üretim 20 bin tona yakındır. Refrakter killerde genellikle Zonguldak-İstanbul arasında işletilir. Seramik killeri ise genellikle Bilecik-Söğüt bölgesinde işlenmektedir. Toplam refrakter ve seramik kil rezervimiz bilinen yataklar itibarıyla 7 milyon ton civarındadır. Fakat hiçbir bölgede bu konuda görünür ve işletilebilir rezerv çalışmaları yapılmamıştır. Sondajlı çalışmaların yapılması halinde yılda 50000 tona yaklaştığı tahmin edilen yurtiçi tüketimini karşılayabilecek iyi kalite rezervleri bulmak mümkündür. Birçok bölgemizde ise kil kömür ve boksit yatağı aynı anda bulunmaktadır (Akıncı, 1967).

İngiltere’de madencilik sektöründe taşkömüründen sonra en önemli yeri kaolin ve seramik killeri almıştır. Üretim seramik killerinde 700 000 ton olup bunun yarısı ihraç edilmektedir. Büyük kil yatakları Almanya, A.B.D. Rusya, Japonya, Fransa; büyük şiferton yatakları Çekoslovakya, Güney Afrika ve Polonya ile Batı Almanya’da bulunur. Batı Almanya ve Çekoslovakya’da genellikle linyit yataklarının eşliğinde ateşe dayanıklı killer daha geniş yer tutar. Polonya’da taşkömürü formasyonuna bağlı şiferton yatakları ve üst kretase formasyonuna bağlı refrakter killer sık sık görülür, gerek yurdumuzda gerekse dünyada tersiyer formasyonunda özellikle havzalarında kil oluşumu son derece yaygındır (Akıncı, 1967).

## 1.5. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Killer kristalin kimyasal bileşenine, buldukları ortama kristal yapılarına göre sınıflandırılırlar.

### 1.5.1. Klorit

Bu gruba giren kil minerallerinde strüktürel ünite bir mika benzeri (2:1) tabaka ile bir brunit tabakasından meydana gelmiştir. Bu bakımdan strüktürelünite 2:1:1 veya 2,2 şeklinde gösterilmektedir. Topraklarda fazla bulunan klorit mineralleri sedimentler, bazaltik, serpantin kayaların parçalanmasıyla ortaya çıktığı gibi toprakta da teşekkül edebilir.



Şekil 1.1. Klorit örneği

**Kimyasal Bileşimi:**  $(Mg, Fe, Al)_6 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_8$

**Kristal Sistemi:** Monoklinik

**Kristal Biçimi:** Kristalleri levhamsı, pseudo-hegzagonal, bazen prizmatik

**Sertlik:** 2 - 3

**Özgül Ağırlık:** 2.6 - 3.3

**Dilinim:** {001} mükemmel

**Renk ve Şeffaflık:** Yeşil; sarı, kahverengi

**Parlaklık:** Camsı

**Ayırıcı Özellikleri:** Tipik yeşil rengi, dilinimi, elastik olmayan yapraklanması

**Bulunuşu:** Klorit, magmatik kayalarda, piroksen, ve mika minerallerinin alterasyonu

ile oluşur. Metamorfik kayalarda yaygın olarak bulunan ve yeşil-şist fasiyesini karakterize eden bir mineraldir.

### 1.5.2. Montmorillonit

Bu minerallerde birim yapı üç tabakadan meydana gelmiştir. İki silisyum tetrahedron tabakası arasında bir alüminyum oktahedron tabakası mevcuttur. Bu nedenle montmorillonit grubu kil minerallerine 2,1 tipide denir. Bütün tetrahedronların uçları aynı istikamette ve ünitenin merkezine doğrudur. Her bir silisyum tetrahedronun uç atomu ve oktahedron tabakasındaki hidroksiller ortak bir tabaka meydana getirir. Oktahedron ve tetrahedron tabakalarına ait ortak atom oksijendir. Ünitelerin üst üste yığılmaları sırasında, bu üniteler arasındaki oksijen-oksijen bağlarının zayıflığı kil minerallerinin birbirinden ayrılmasını kolaylaştırır. Su, polar moleküller ve katyonlar kristal ünitelerin arasına kolaylıkla girebilirler. Üniteler arasındaki mesafe katyonun veya organik molekülün cinsine göre değişir. Örneğin; tabakalar arası mesafe Mg saturasyonunda 14 Å, Mg-Gliseron saturasyonunda 18 Å ve K saturasyonunda 12,5Å'dır (Akıncı, 1967).



Şekil 1.2. Montmorillonit örnekleri

### 1.5.3. İllit kil mineralleri

İllit terimi, mika tipi kil minerallerini ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Hidrate mika teriminin kapsamı ise illitten daha geniştir. Bir primer mineral olan muskovitte Si iyonlarının %25'i Al ile yer değiştirmiştir. İllit minerallerinde

oktahedron tabakasındaki Al'un bir kısmı Mg ile yer değiştirebilir. İllit muskovite göre daha az K<sup>+</sup> ihtiva eder. Bu gruba giren minerallerde esas strüktür montmorillite olduğu gibi silisyum tetrahedron tabakasından meydana gelmiştir. Ünitenin montmorillonitten farkı Si atomlarının yerine Al atomlarının geçmesiyle ortaya çıkan negatif yükün K<sup>+</sup> iyonları tarafından doyurulmasıdır. İllitte Si levhasındaki tetrahedronların merkezinde mevcut Si atomlarının takriben % 15 nin yerini Al almıştır. Strüktürel üniteler arasına yerleşmiş olan K atomlarının bağlayıcı etkisi nedeniyle illit minerallerinde ünitelerin genişlemesi çok güçtür. İllit tabakaları arasındaki mesafe doyurulan katyonun cinsine bağlı olmaksızın her zaman 10 Å<sup>0</sup>dur. Minerallerin katyon değişim kapasiteleri orta derecededir. İllit mineralleri K ve NH<sub>4</sub> fiksasyonunda önemli rol oynar.

İllit mika olan ve olmayan olarak iki kısma ayrılabilir. Mika olmayan illitler; primer minerallerin koloit ve iyonlar halinde ayrışmasıyla ortaya çıkan ürünlerin tekrar birleşmesiyle oluşurlar. Mika olan illitler ise, mika tabakaları arasındaki K iyonlarının eksilmeleri sonucu oluşurlar. İllit mineralleri toprakta zamanla parçalanmaya maruz kalır. Bu durumda K<sup>+</sup> iyonları H iyonlarıyla yer değiştirir ve bağların zayıflaması sonucu kristal şişebilir. Bu mineraller toprakta K kaynağı olarak önem taşır.



şekil 1.3. İllit kil örneği

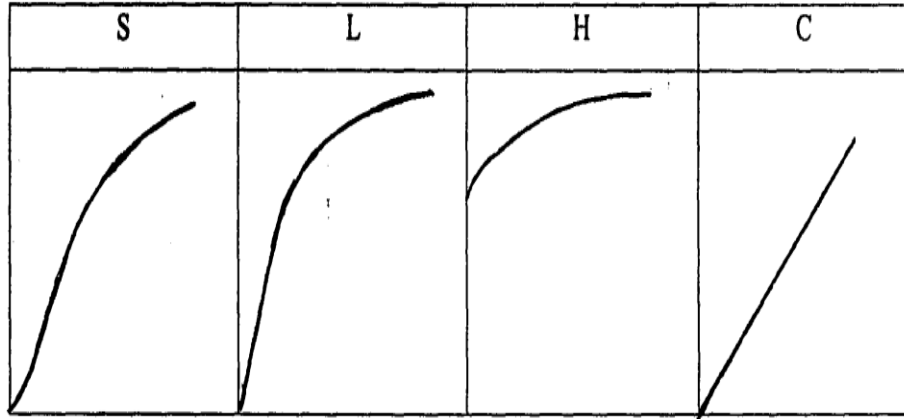


## 1.6.2. Çözeltilerin adsorpsiyonu

Katı yüzeyler sadece gaz fazlarını değil, çözeltiden çözülmüş maddeleri ve çözücüyü de adsorbe ederler. Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece gaz ile katı arasındaki kuvvetler etkili olur. Fakat çözeltiden adsorpsiyonda durum daha farklı ve karmaşıktır.

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; kutuplaşma, yapı ve molekül ağırlığıdır. Polaritesi yüksek moleküller genellikle suda iyi çözünür. Çözünürlüğü yüksek olan moleküller, zorlukla adsorplana bildiğinden, adsorpsiyon kolaylığını düşürür. Büyük molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve daha kolay adsorplanır. Çözeltiden adsorpsiyona etki eden faktörler; sıcaklık, pH, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplanan konsantrasyonu, çalkalama hızı, adsorplananın konsantrasyonu, adsorplayıcının yüzeyi, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın tanecik boyutu, katı-sıvı oranı, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

Giles, çözülmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı, çözeltiden adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.4'de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır (Bulut, 2003).



Şekil 1.4. Giles izoterm sınıflandırması

**S-TİPİ:** Bu tip izoterm, apsis eksenine doğru dış bükeydir. Çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin olduğunda ve adsorplayıcının mono fonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

**L-TİPİ:** Langmuir tipi izoterm, apsis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir durumun olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

**H-TİPİ:** Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir temastan, özellikle kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkar.

**C-TİPİ:** Orijinden geçen düz bir doğru biçindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasında sabit bir dağılım vardır. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır.

### 1.6.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta, denge anında adsorplanan madde miktarını  $q_e$  (mg/g), çözeltilde adsorplanmadan geriye kalan madde konsantrasyonuna  $C_e$  (mg/L) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir (Dursun, 2006).

Adsorpsiyon denge verilerini değerlendirmek üzere en yaygın kullanılanları Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleridir.

#### 1.6.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterm modeli, adsorplayıcı yüzeyindeki adsorplanma tek tabaka adsorpsiyonu ve adsorpsiyonun yapısal bakımından adsorplayıcı yüzeyinin homojen olması kanaatine dayalıdır.

Langmuir denklemi, sıvı-katı durumları için, Denk. 1.2 da gösterildiği şekilde ifade edilmektedir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.2)$$

Denk. 1.2'nin doğrusallaştırılmasıyla Denk. 1.3 elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.3)$$

$q_m$  ve  $b$  değerleri, Denk. 1.3' e göre  $C_e$ ' ye karşı  $(C_e/q_e)$  çizilen Langmuir çizgi grafiğinin sırasıyla eğim ve kayma değerleri ile belirlenir. Adsorpsiyon çok az, yani  $b C_e \ll 1$  ise, denge birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı, çözeltilde adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu şekilde;

$$q_e = q_m b C_e \quad (1.4)$$



dir. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise  $bC_e \gg 1$  olup, dengede birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Denk. 1.5 ile ifade edilir.

$$q_e = q_m \quad (1.5)$$

olur.

Langmuir izoterminin esas özelliği denge faktörü olan  $R_L$  gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (1.6)$$

$R_L$  değerinin 1'den büyük çıkması halinde adsorpsiyon işlemi uygun değil, 1'e eşit olması durumunda doğrusal, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Annadurai ve ark., 2008).

### 1.6.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon ısısına bağımlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli (Freundlich, 1906) tanımlanmıştır. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, basınçla ya da derişimle hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artışı görülmektedir. Bu değişimi göstermek için Freundlich denklemi Denk. 1.7 kullanılır.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.7)$$

Denk. 1.7.'in doğrusallaştırılmış şekli Denk. 1.8'le elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.8)$$

Denk. 1.8'e göre,  $\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $n$  ve  $K_F$  belirlenir.  $1/n$  değerinin 0-1 arasında yer alması adsorpsiyon olayının istemli olduğunu işaret eder. Ayrıca, bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğinin artması anlamını taşımaktadır. Ayrıca  $1/n$  değerinin 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline uygun-uyumlu olduğunu gösterir (Honga ve ark., 2009).

### 1.6.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Bu izoterm, homojen veya sabit adsorpsiyon potansiyeline sahip adsorplayıcı yüzeyi oluşunu kabul etmediğinden, D-R izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinden daha geneldir. Bu izoterm modeli, Denk. 1.9' de gösterildiği şekilde ifade edilmektedir.

$$q_e = q_m e^{-B\epsilon^2} \quad (1.9)$$

Denk 1.9'ün doğrusallaştırılmasıyla Denk. 1.10 elde edilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B \epsilon^2 \quad (1.10)$$

Denk. 1.10' göre  $\epsilon^2$  ye karşı  $q_e$  D-R çizgisel grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $q_m$  ve B değerleri, belirlenir.

Adsorpsiyonda, adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel etkileşme sonucunu gerçekleştirdiği hakkında bilgi edinmek üzere kullanılmaktadır. Bu amaçla, B, adsorpsiyon enerjisinden yararlanarak, E enerjisi Denk. 1.11' den hesaplanır.

$$E = 1/\sqrt{2B} \quad (1.11)$$

### 1.6.3.4. Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin modeli, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, lineer olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkinizotermi, Denk. 1.12' de görüldüğü şekilde ifade edilmektedir.

$$q_e = (RT/b) \ln (K_T C_e) \quad (1.12)$$

Denklem 1.12'nin doğrusallaştırılmasıyla Denk. 1.13 elde edilir.

$$q_e = B \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (1.13)$$

Burada,

$$B_T = (RT/b) \quad (1.14)$$

Burada  $B = RT/b$  dir.  $\ln C_e$ ' ye karşı  $q_e$  eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $B_T$  ve  $K_T$  belirlenir.

#### 1.6.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitliklerdir. Adsorpsiyon kademeleri ve süresi adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, pH ve karıştırma hızı sıcaklık, gibi parametrelere de bağlıdır (Özacar ve ark., 2008).

##### 1.6.4.1. Kimyasal Etkileşimlere İlişkin Kinetik Modeller

###### 1.6.4.1.1. Yalancı-Birinci Derece Kinetik Modeli

Lagergren (1898), tarafından geliştirilen yalancı-birinci derece kinetik modele göre, sıvı-katı sistemleri için adsorplama kapasitesinin süre ile değişimi, Denk.1.15 ile ifade edilebilmektedir. Bu model, Lagergren kinetik modeli olarak da ifade ediliyor.

$$dq_1/dt = k_{ads,1} (q_e - q_t) \quad (1.15)$$

Denk. 1.15'in  $t=0$  için  $q_t=0$  ve  $t=t$  için  $q_t=q_t$  sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki Lagergren çizgisel denklemi (Denk. 1.16) elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_{ads,1} / 2.303 t \quad (1.16)$$

Denk. 1.15'in  $t=0$  için  $q_t=0$  ve  $t=t$  için  $q_t=q_t$  sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki Lagergren çizgisel denklemi (Denk. 1.16) elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_{ads,1} / 2.303 t \quad (1.17)$$

Denk. 1.16' ye göre,  $t'$  ye karşı  $\log(q_e - q_t)$  değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla  $k_{ads,1}$  ve  $q_e$  değerleri belirlenmektedir.

Denk. 1.15'in  $t=0$  için  $q_t=0$  ve  $t=t$  için  $q_t=q_t$  sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki Lagergren çizgisel denklemi (Denk. 1.16) elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_{ads,1} / 2.303 t \quad (1.18)$$

Denk. 1.16' ye göre,  $t$ ' ye karşı  $\log(q_e - q_t)$  değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla  $k_{ads,1}$  ve  $q_e$  değerleri belirlenmektedir.

#### 1.6.4.1.2. Yalancı-İkinci Derece Kinetik Modeli

Ho ve McKay (1999)'nin tarafından geliştirilen yalancı-ikinci derece kinetik modele göre adsorplama durumunun zamanla değişimi Denk. 1.17 ile ifade edilmektedir. Bu model, Ho-McKay kinetik modeli olarak da ifade edilmektedir.

$$dq_t/dt = k_{ads,2} (q_e - q_t)^2 \quad (1.19)$$

Denk. 1.17'ün  $t=0$  için  $q_t=0$  ve  $t=t$  için  $q_t=q_t$  sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda, Denk. 1.18 elde edilir.

Denk. 1.18'ün lineerleştirilip düzenlenmesi ile Denk. 1.19 elde edilir.

$$t/q_t = 1/k_{ads,2} q_e^2 + 1/q_e \cdot t \quad (1.20)$$

Denk. 1.19'e göre  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla  $q_e$  ve  $k_{ads,2}$  değerleri belirlenir.

Ho-McKay kinetik modelinden belirlenen hız sabitinden ve Denk. 1.20'dan  $h$  değerleri hesaplanabilmektedir.

$$h = k_{ads,2} q_e^2 \quad (1.21)$$

$t_{1/2}$ , adsorplananın adsorplayıcı üzerinde adsorpsiyon dengesi için gerekli sürenin yarısına, yani bir adsorpsiyon sistemi için yarı denge süresidir. Bu değer, değişik sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalarda belirlendiğinde, sıcaklıkla azalıyor ise olayın endotermik, azalıyor ise ekzotermik olduğunu ifade eder.  $t_{1/2}$ 'den

$$t_{1/2} = 1/k_{ads,2} q_e \quad (1.22)$$

$E_a$  ise, bir adsorpsiyon olayının fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştiği

hususunda ipuçları vermektedir. Literatürde, aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ mol<sup>-1</sup> arasında yer alması durumunda olayın fiziksel, 40-800 kJ mol<sup>-1</sup> arasında yer alması durumunda ise kimyasal olduğunu ifade ettiği belirtilmektedir (Nollet ve ark., 2003). E<sub>a</sub>, Denk. 1.22'den belirlenir.

$$\ln k_{ads,2} = \ln k_0 - E_a/RT \quad (1.23)$$

#### 1.6.4.1.3. Elovich Kinetik Modeli

Zeldovich ve Roginsky tarafından geliştirilen Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kemisorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiş bir kinetik modeldir (Bhattacharya ve Gupta, 2006). Elovich denklemi Denk. 1.23 ile ifade edilmektedir.

$$dq/dt = \alpha e^{-\beta q} \quad (1.24)$$

Denk. 1.23' un integrasyonundan Denk. 1.24 elde edilmiştir:

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (1.25)$$

Denk. 1.24'e göre ln t değerlerine karşı q<sub>t</sub> değerleri arasında çizilen doğrunun kayma değerlerinden ve eğiminden sırasıyla β ve α sabitleri hesaplanır.

#### 1.6.4.2. Kütle Transferlerini Esas Alan Kinetik Modeller

Çözeltiden adsorpsiyonda, hızı ve dengeden dolayı temas süresini etkileyen önemli etken sınır tabaka direncidir. Adsorplananın, adsorplayıcı yüzeyinden uzaklaştırılmasında ya sıvı faz kütle transfer hızı ya da parçacık içi kütle transfer hızı etkili olmaktadır. Adsorpsiyon sürecine ve kinetiğine difüzyonun etkisini Weber ve Morris (1963)'te Denk. 1.25 ile ifade etmişlerdir:

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (1.26)$$

Denk. 1.25' e göre, t' ye karşı q<sub>t</sub> çizgisel grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla k<sub>i</sub> ve C sabitleri belirlenmektedir. C değerinin yüksek olması sınır tabaka etkisinin fazla olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon kinetiğine kütle transfer etkisini gösteren yöntemlerden biri de McKay ve ark. (1981)'de tarafından geliştirilen denklem, Denk. 1.26'de verilen

eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\ln (C_t/C_0 - 1/1+mk) = \ln(mk/1+mk) - (1+mk/mk) \beta S_s t \quad (1.27)$$

$m$  ve  $S_s$  değerleri ise Denk. 1.27 ve Denk. 1.28 denklemleriyle hesaplanabilmektedir (Gupta ve ark., 2001; Mittal ve ark., 2009).

$$m = W/V \quad (1.28)$$

$$S_s = 6m/ (1-\epsilon_p) d_p p_p \quad (1.29)$$

Adsorpsiyon sürecinin sadece gözenek difüzyonu ile kontrol edildiği durumda aşağıda denklemleri verilen Bangham modeli kullanılmaktadır (Naiya ve ark., 2008; Mall ve ark., 2007; Mane ve ark., 2007). Bangham modeli Denk. 1.29'de verilen eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\log \log (C_0/C_0 - q_t m) = \log (k_B m/ 2.303 V) + \alpha_B \log t \quad (1.30)$$

### 1.6.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi termodinamik parametreleri olayını tamamen anlamak için değerli bilgiler vermektedir. İki şekilde hesaplama yapılır.

1. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun istemli gerçekleşmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir (Singh and Pant, 2003; Nollet ve ark., 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (1.31)$$

Veya

$$\ln K_L = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (1.32)$$

Denk. 1.31'ye göre,  $\ln k_e$ 'ye karşı  $1/T$  çizgisel grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  termodinamik parametreleri belirlenir. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir.

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranımı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir.  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  aşağıdaki şu

denklemlerden hesaplanabilmektedir (Liu ve ark., 2001).

$$\ln b = \ln b^1 - \Delta H^0 / RT \quad (1.33)$$

$$\ln b^1 = - \Delta G^0 / RT \quad (1.34)$$

$$\Delta S^0 = \Delta H^0 - \Delta G^0 / T \quad (1.35)$$

$$b = \Delta S^0 / R \quad (1.36)$$

burada b, Langmuir sabiti (L mg<sup>-1</sup>)'dir.

$\Delta H^0$ 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değeri ise endotermik bir olay olduğunu gösterdiği ve  $\Delta G^0$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun istemli gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta S^0$ 'in negatif değeri ise çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorban-sıvı faz) ara yüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir.

## 2. KAYNAK TARAMASI

Killerin gücü partiküller arası ve partikül içi gözeneklilikten kaynaklanmaktadır. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilmektedir. Suda çözünürlüğü fazla olan, kalıcılığı diğer pestisit gruplarına göre daha az olmasına rağmen çok daha toksik olan 2,2 Dichlorovinilfosfat (DDVP)'in atık sudan giderimi, adsorpsiyon, fotodegradasyon ve mikrobiyolojik arıtım yöntemleri ve bu yöntemlerin koordinasyonları ile giderilmeye çalışılmıştır. DDVP'nin farklı derişimleri alınıp deneylerden önce süresince Phi potansiyel ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

Ceylan ve ark. (2002), bentonit + NaCO<sub>3</sub>'ün bitkisel hormon olan Indol-3-asetik asit'i oldukça yüksek düzeyde adsorbe ettiğini tespit etmişlerdir. 1 gram bentonit + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün 2,45 mg. Indol-3-Asetik Asit'i adsorbe ettiği hesaplanmıştır.

Kipling tarafından organik bileşiklerin bazı katılar üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Ancak çözeltiden adsorpsiyonla ilgili çalışmalar kısmen daha az ve çözeltiden adsorpsiyon zor ve karışık olduğu bilinmektedir (Gökırmak, 2006).

Güzel (1991) tarafından bir pestisit olan 2,4,5-T (2,4,5-Triklorofenoksi asetik asit)'nin çeşitli aktif karbonların üzerindeki adsorpsiyonunu incelendiği bilinmektedir. Adsorplayıcı olarak, ülkemiz tarımsal atıklarından olan fındık ve badem kabuklarından çeşitli koşullarda hazırlanan aktif karbonların yanı sıra ticari aktif karbonları da kullanmışlardır. Bu aktif karbonlar üzerinde -196°C'da azot gazı adsorpsiyonları ve 25 sulu çözeltiden 2, 4, 5- Triklorofenoksi asetik asitin adsorpsiyonlarını belirlemişlerdir. Elde edilen özgül yüzey alana, yüz de erişilebilir yüzey alanı ve yüzde adsorpsiyon verimi değerlerinden, fındık buğundan üretilen aktif karbonun badem kabuğundan üretilenden daha etkili adsorkaplayıcı olduğunu bulmuşlardır. 2,4,5-T'nin sulu çözeltiden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında en etkili ürünün, sülfllrik asitle kimyasal aktivasyonun ardından karbondioksit gazı ile 4 saat gibi uzun süre fiziksel aktivasyonla hazırlanan aktif karbon olduğunu bulmuşlardır. Ticari (Merck) aktif karbonlarda sulu çözeltiden 2, 4, 5 T'yi uzaklaştırma % 60–80 dolayında, hazırlanan aktif karbonlarda ise en yüksek, yaklaşık %50 dolayında bulmuşlardır (Kul, 1994).

Çok toksik yapıda olan ve parçalanıp bozulma ihtimali olmayan bazı klorlu yapıdaki pestisitlerin dışındaki tarım ilaçlarının çoğu halen büyük miktarda kullanıldığı



bilinmektedir (Kul, 1994). Bu kimyasal yapıdaki tarım ilaçlarının taşınması, depolanması, kullanılması hatta sentezlenmesi bile büyük bir çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Araştırmalar sonucu; negatif yüklü durumda olan bentonit kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorpladığı belirtilmektedir. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları  $H^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Al^{+3}$  olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunur, zayıf elektriksel kuvvetle tutulduğunu ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirliğini açıklamışlardır. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilediğini bulmuşlardır. Kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki etkileşimde etkin olan parametrelerden birisi pH olduğunu ve düşük pH değerleri ağır metallerin kil mineralleri üzerinde adsorplanma seviyesini azalttığını açıklamışlardır (Bakırcı, 1990).

Kul (1994)'te sepiloid, bentonit ve kaolin olmak üzere üç farklı kilin 0.500 g, 0.750g, 1.000g, 1.250g ve 1.500 gramlarında, herbirinin adsorplama miktarlarının birbirinden farklı olduğunu tespit etmiştir. Üzerlerinde hiçbir işlem uygulamadan doğrudan pestisitlerin adsorpsiyonunda kullanılan killerden alınan sonuç son derece memnuniyet vericidir. Bu haliyle kullanılsa dahi oldukça ekonomik bir şekilde, suya karışması muhtemel olan ve suya karıştığı takdirde insan sağlığı için son derece tehlikeli olan pestisitleri uzaklaştırmak mümkün olmaktadır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal ve Malzemeler

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan doğal kil örneği geniş bir alana yayılmış olup Siirt ilinden temin edilmiştir. Doğal kil örneği değirmende öğütülüp 100 mesh'lik elekten elenmiş ve homojenize edilmiştir. Son olarak 105 °C sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilip kurutulduktan sonra ağzı kapalı cam şişelerde deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

Ağır metaller analitik saflıktaki  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tuzlarından hazırlanmıştır. HCl (marka) ve NaOH (marka) pH çalışmaları için kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler seyreltik  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde bir gece bekletilip saf suyla yıkanmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

- Kırıcı-Öğütücü
- AAS (Perkin Elmer AA700 Model) (Perkin Elmer AAnalyst 700)
- pH metre (Crison Basic 20)
- Çalkalamalı termostatlı su banyosu (Mettler WB29)
- X-ray difraktometrisi (BRUKER AXS D8)
- X-ray Floresans spektrometresi (PANALYTICAL AXIOS ADVANCED)
- FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 400)
- SEM (LEO 440 COMPUTER CONTROLLED DIGITAL)
- UV/VIS (Perkin Elmer Lambda 20 UV/VIS Spectrometer)
- BET Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik)\_(Gemini VII Series Surface Area Analyz)
- Metler analitik terazi

#### 3.3. Doğal Kilin Karakterizasyon Çalışmaları ve Kimyasal Bileşimi

Siirt çevresinde bulunan doğal kil minerallerinin yapılan Mineraloji-petrografi analizinde, örnekler koyu kahve yeşil renkli karbonat ve kil içeren konsolide olmayan

Çökel ürünleri temsil etmektedir. Örnekler mikroskop altında başlıca kuvars, kalsit, çört, klorit, serisit, limonit ve kil mineralleri içermektedir. Örneklerin kil içeriğini ve oranlarını belirlemek amacıyla XRD ve Raman konfokal spektrometre yöntemleri ile analizler yapılmıştır. Yapılan bu analiz sonuçlarına göre örnekler çoktan aza doğru kalsit, kuvars, klorit, tridimit, serisit, illit, plajiyoklaz, paligorskit ve daha az oranda hematit, montmorillonit ve limonit minerallerine rastlanmıştır. Örnekler kil olarak ağırlıkça illit içermekte olup içerik oranları Tablo 3.1.' de verilmiştir.

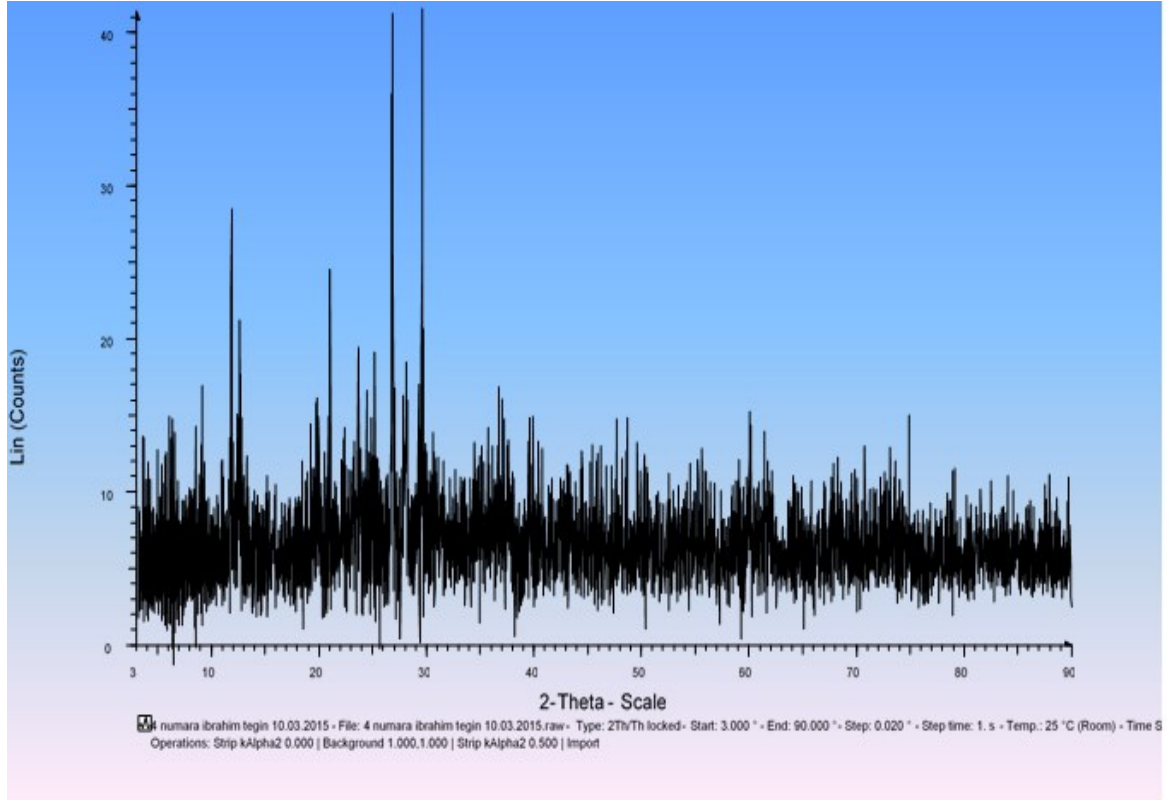
**Tablo 3.1.** Örnekler içerisindeki ağırlıkça kil oranları

<b>Örnek</b>	<b>Oran (%)</b>
Kayaçtaki Tüm kil	33,0
Bütün killerdeki illit	15,67

Yapılan Jeokimya analizinde örnek silika ve karbonatça zengin ürünleri temsil etmektedir.

### **3.3.1. DWXRF ve XRD Analizi**

-100 mesh boyutuna getirilmiş kuru kil örneğinde bulunan minerallerin tanımlanması ve kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla DWXRF ve XRD analizi yapılmıştır. Örneklerin XRF analizleri herhangi bir ön işleme maruz bırakılmaksızın, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Rigaku marka ZSX Primus II model dalga boyu dağılımlı WDXRF spektrometresi cihazı ile yapılmış olup % ağırlıkça kimyasal bileşemi Tablo 3.2 ve Şekil 3.1'de verilmiştir. Benzer şekilde XRD analizleri, Bruker AXS D8 XRD cihazı ile yapılmış olup difraksiyon 3-90° dereceleri arasında Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekilen XRD spektrumu Şekil 3.2 de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Kil örneğine ait XRD spektrumu

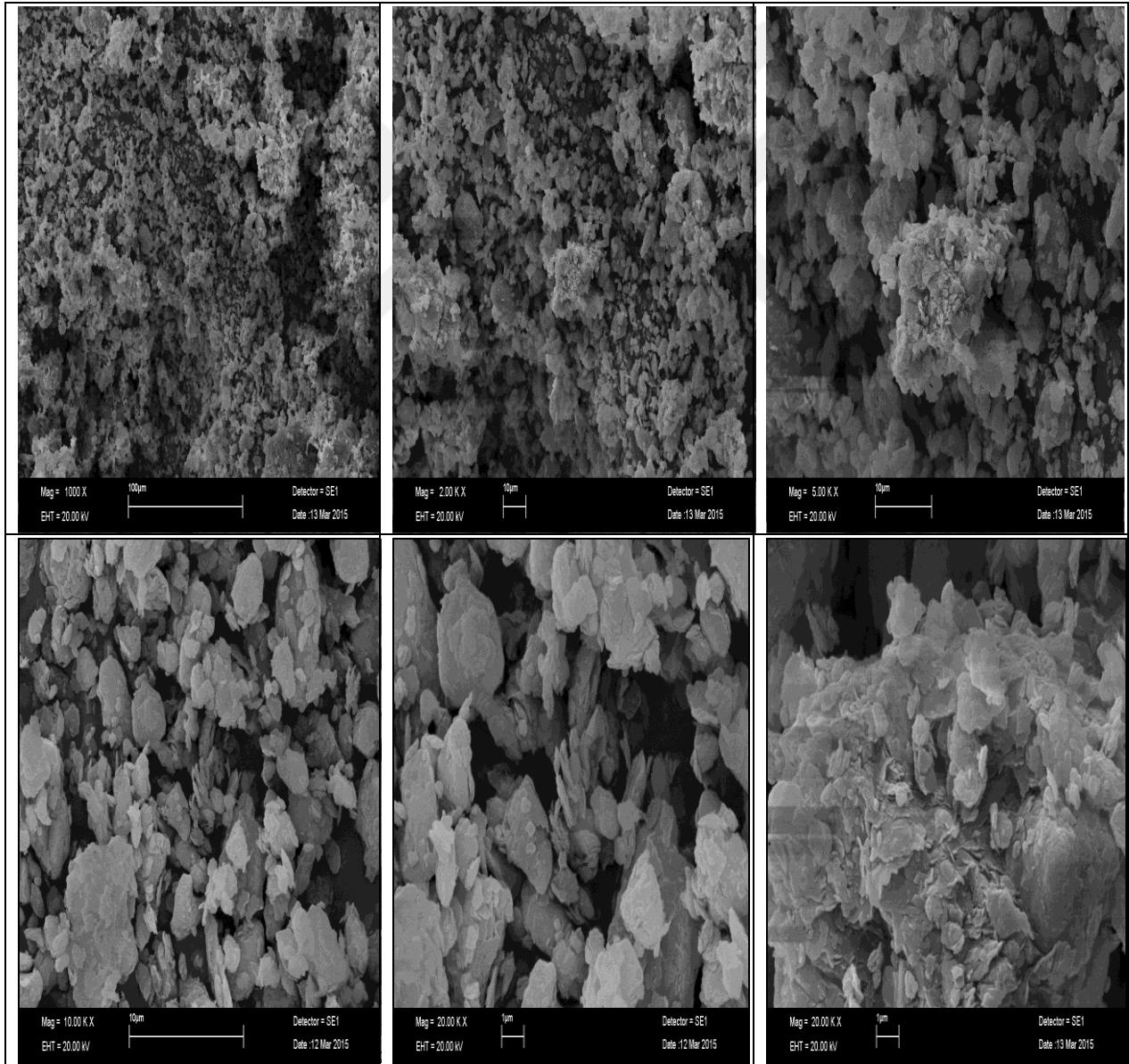
Tablo 3.2’de verilen doğal kilin metal oksit bileşimi incelendiğinde ana bileşenin; silika ( $\text{SiO}_2$ ), magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ), Hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) ve alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) olduğu,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  ’nin ise safsızlık düzeyinde olduğu görülmektedir. XRD sonuçlarına göre ise adsorbandın çoğunlukla minerallerinden oluştuğu gözlenmiştir.

**Tablo 3.2.** Kil örneğinin DWXRF analizi sonucu elde edilen ağırlıkça % kimyasal bileşim

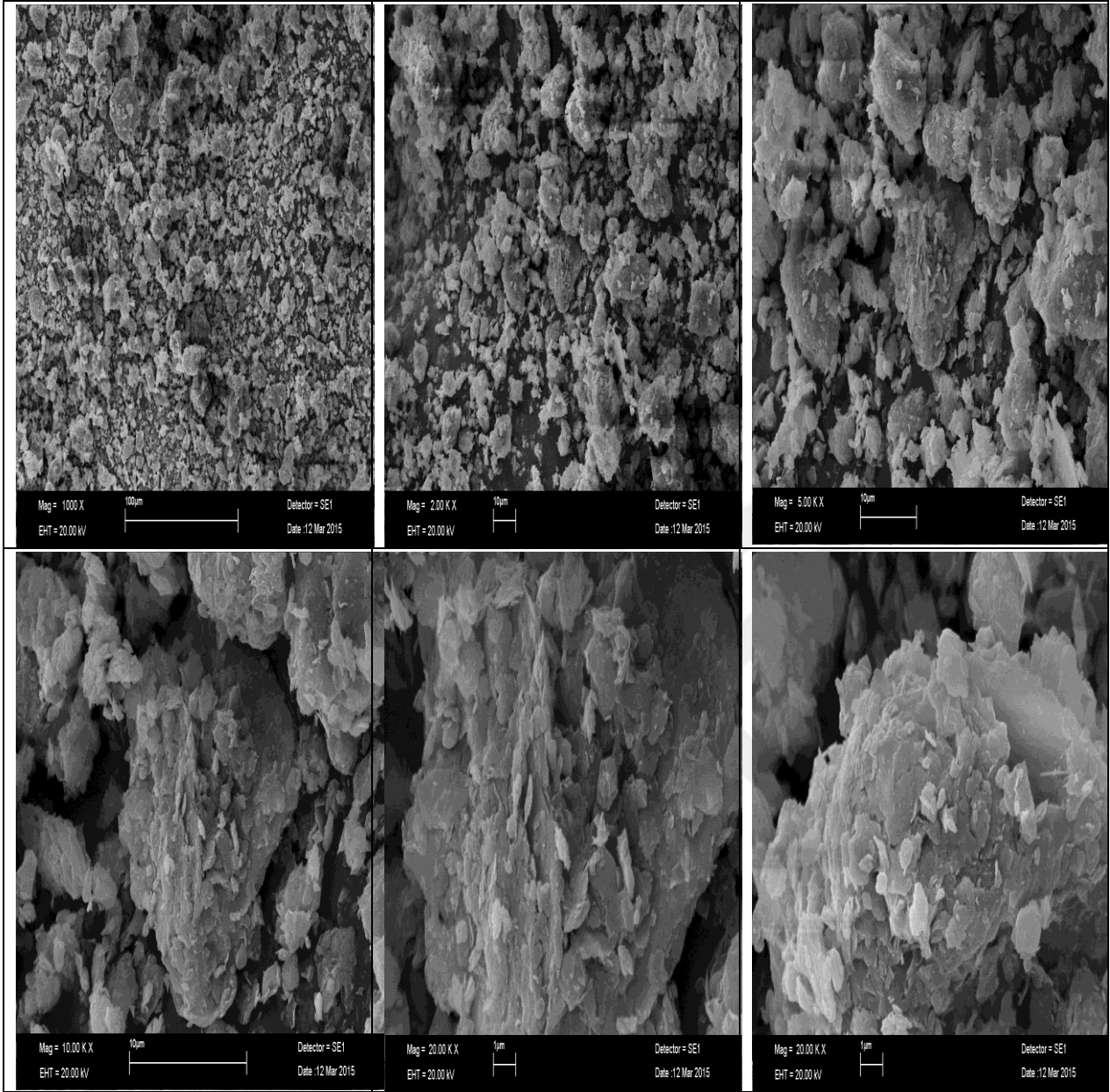
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	Cl	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	Ti	Cr
0,992	12,113	15,365	47,202	0,165	1,653	0,01	3,166	7,478	0,55	0,022
$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Ba
0,136	10,987	0,023	0,018	0,019	0,002	0,009	0,033	0,003	0,011	0,043

### 3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizleri

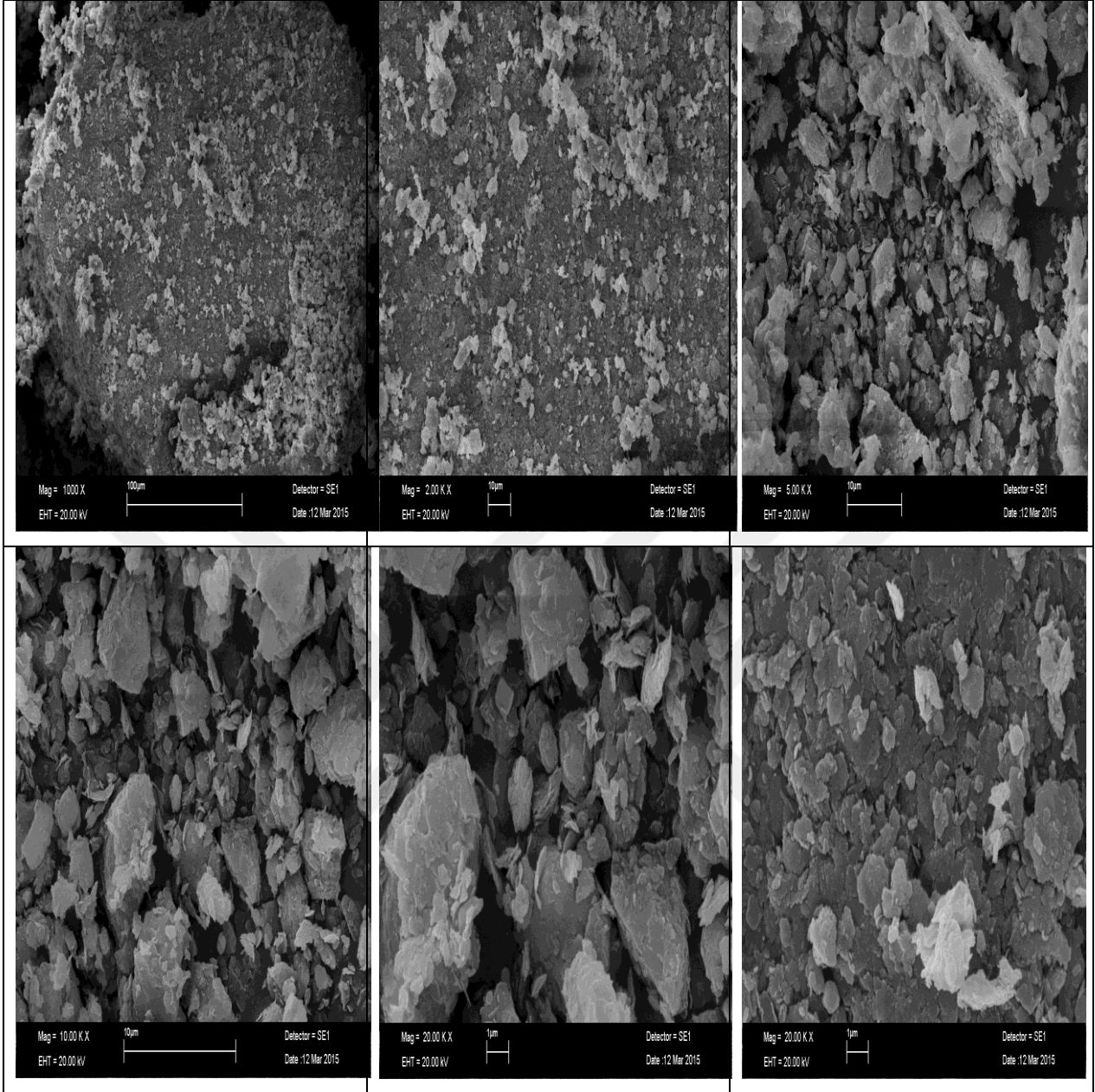
Metal etkileşiminden (adsorpsiyon) önceki ve sonrasında elde edilen kil örneklerin SEM görüntüleri Erciyes Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan LEO 440 Computer Controlled Dıgital SEM cihazı ile yapılmıştır. Numunelerin 35, 1000 ve 3500 büyütme görüntüleri Şekil 3.2.-5' te gösterilmiştir. Mikrokimyasal analiz ise Perkin Elmer Lambda 20 UV/VIS Spectrometer marka Enerji Saçılımlı X-Işını Spektroskopisi ile yapılmış spektrum Şekil 3.6-9' da verilmiştir.



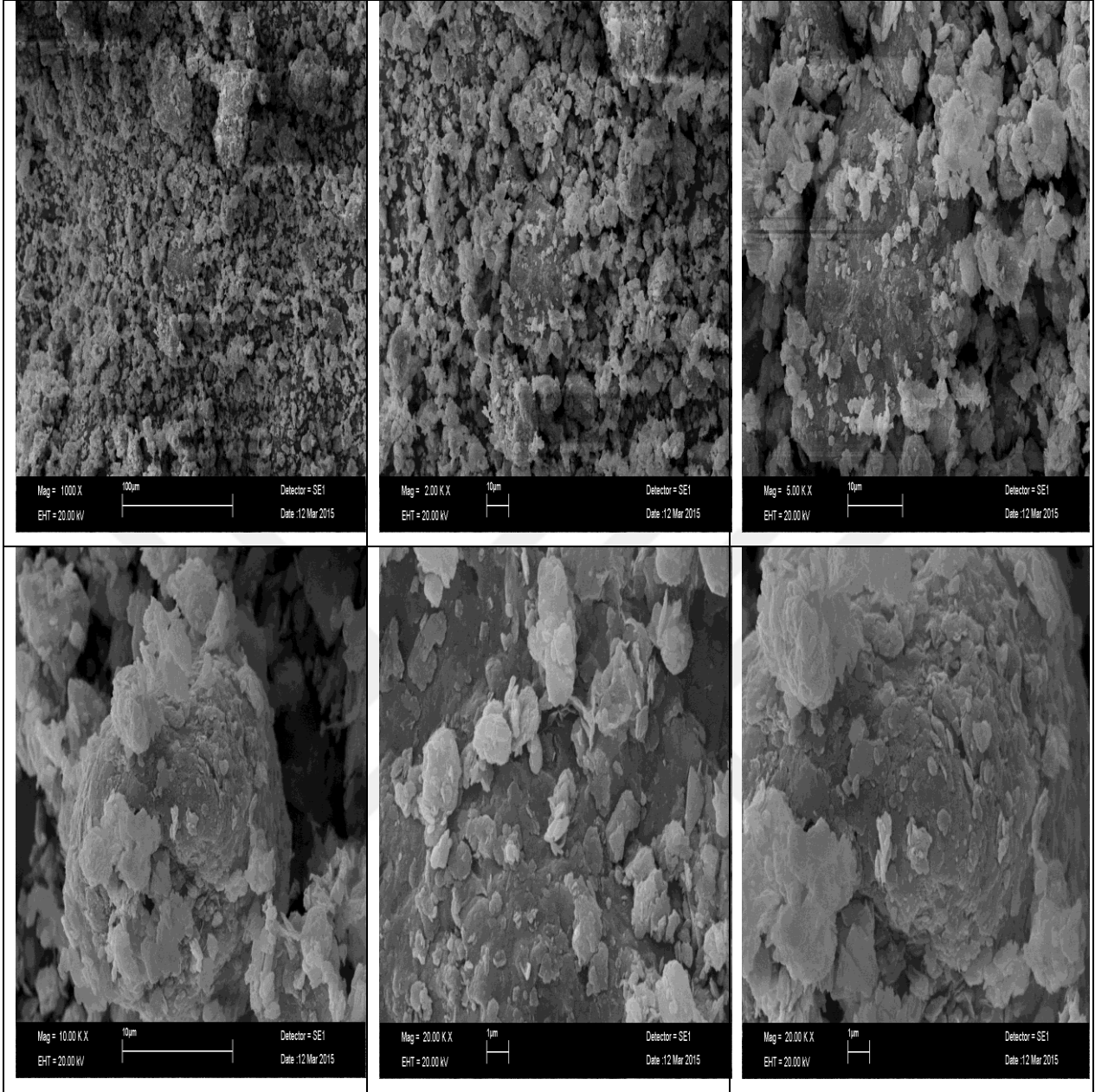
Şekil 3.2. Doğal kil örneğinin SEM görüntüleri



Şekil 3.3. Cu(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin SEM görüntüleri

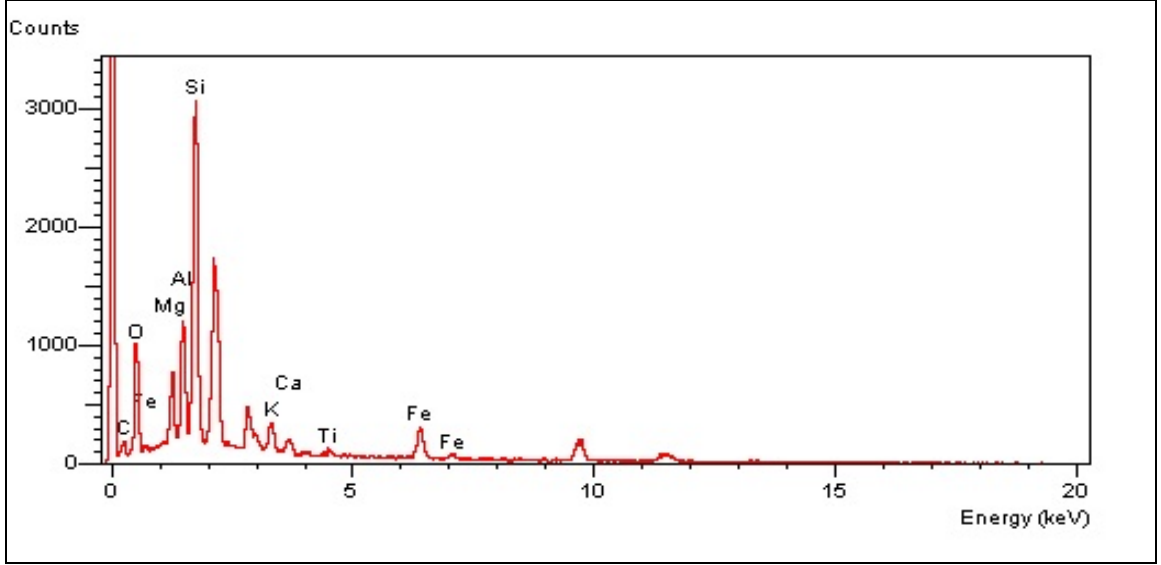


Şekil 3.4. Cd(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin SEM görüntüleri

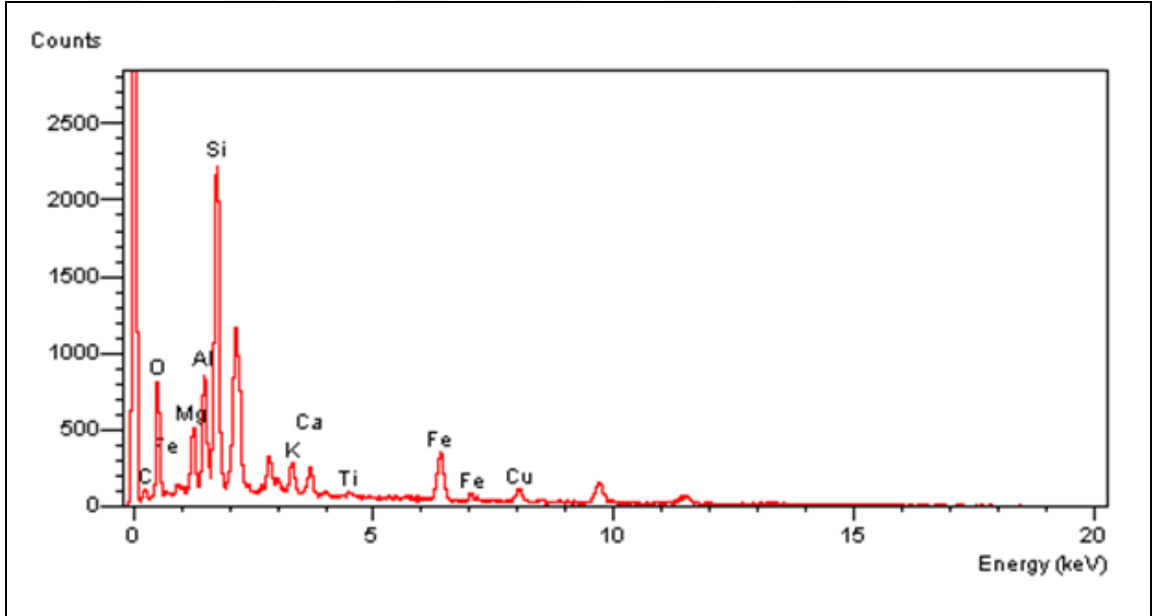


Şekil 3.5. Pb(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin SEM görüntüleri

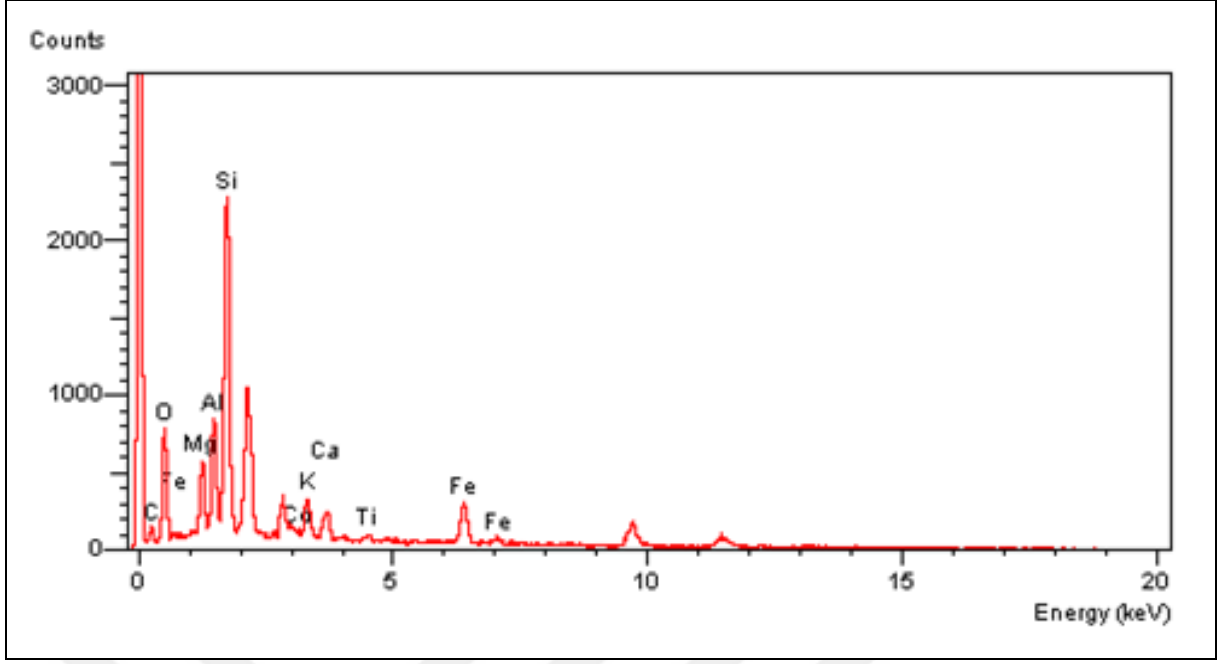




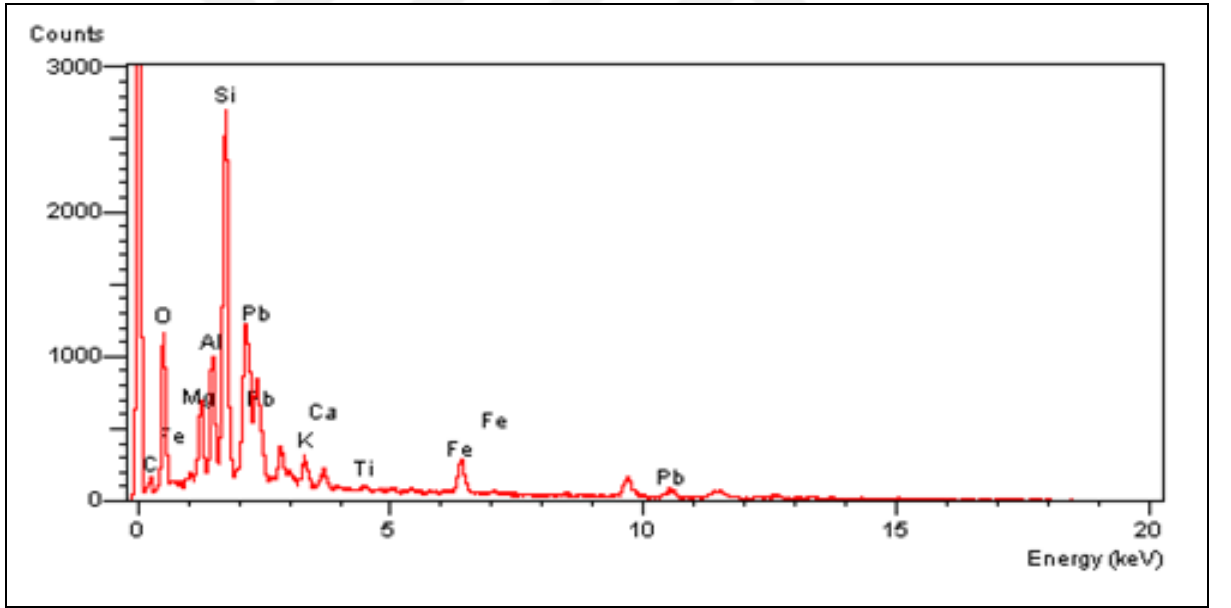
Şekil 3.6. Kil örneğinin EDX analiz spektrumu



Şekil 3.7. Cu(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin EDX analiz spektrumu



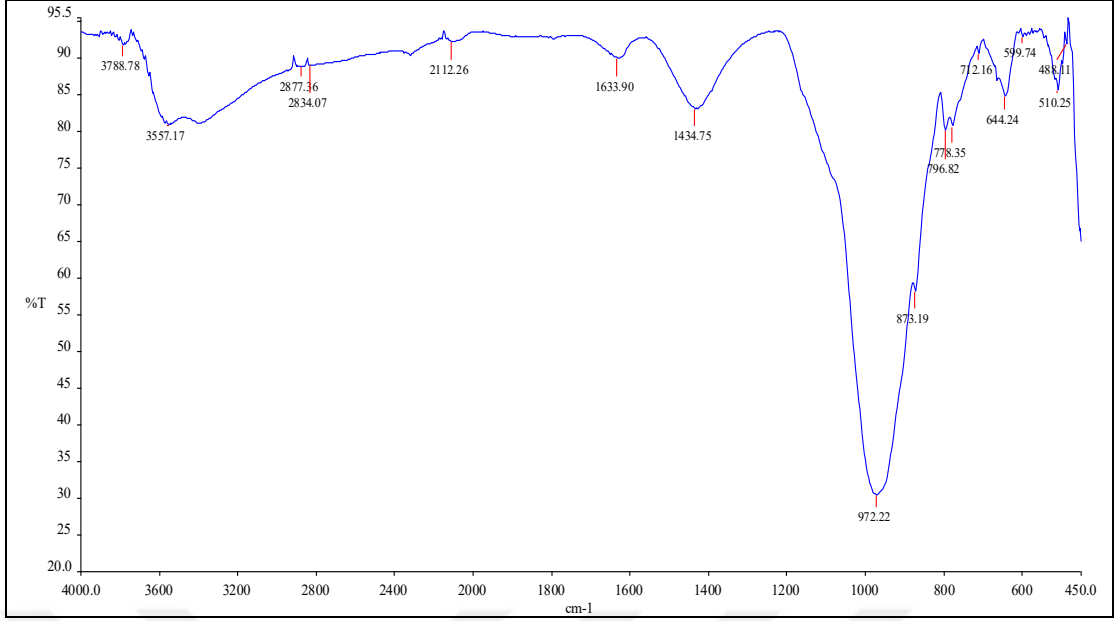
Şekil 3.8. Cd(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin EDX analiz spektrumu



Şekil 3.9. Pb(II) iyonunun adsorplanması sonrası kil örneğinin EDX analiz spektrumu

### 3.3.3. FT-IR Analizleri

Doğal kilde yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Perkin Elmer marka, Spektrum 400 model FT-IR cihazı kullanılmış olup spektrum Şekil 3.10' da verilmiştir.

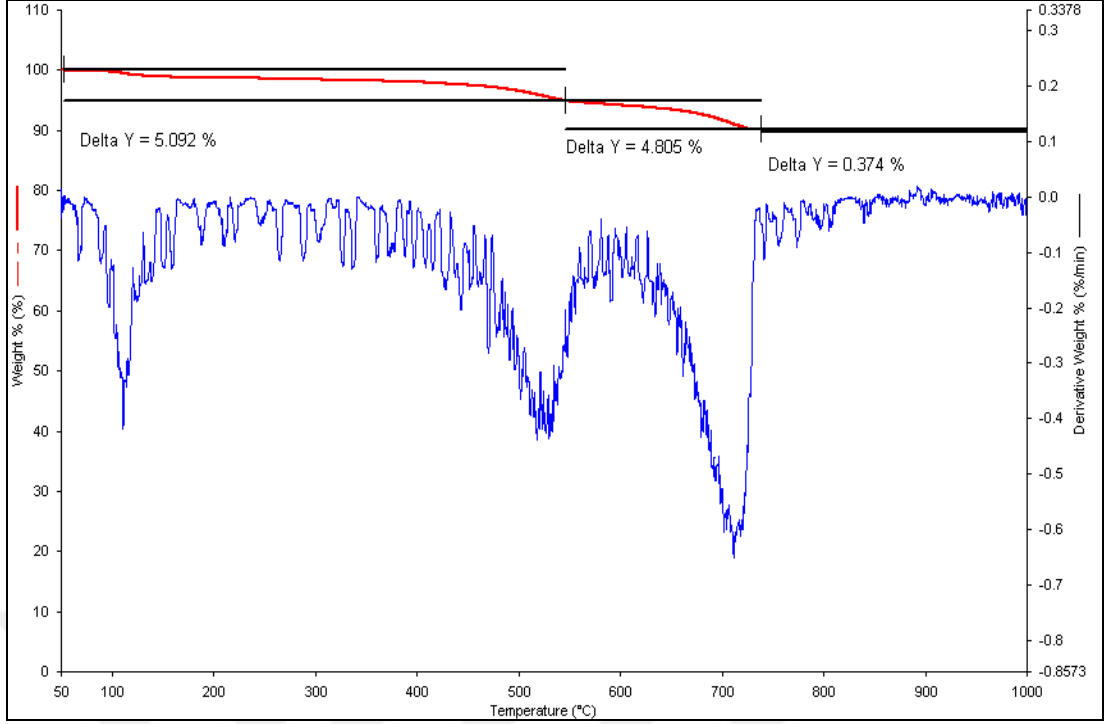


Şekil 3.10. Doğal kilin FT-IR spektrumu

Spektrum incelendiğinde; 3557 cm<sup>-1</sup>'de –OH grubundan kaynaklanan –O-H gerilmesine, 1693 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilme titreşimine, 1434 cm<sup>-1</sup>'de C-H düzlem içi eğilme titreşimine, 972 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesine ait olduğu düşünülen pikler görülmektedir.

### 3.3.4. Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)

Sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimini tespit eden Termogravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) gibi termal analizler Bruker marka Tensor 27 model cihazında 50-1000 °C sıcaklık aralığında 10 °Cdk<sup>-1</sup> ısıtma hızında yapılmış TG-DTA spektrumları Şekil 3.11'de verilmiştir. Yapılan termal analizler sonucunda doğal kil örneğinin tabakalar arası su çıkışı (dehidrasyon) ve kristal yapı suyunun çıkışı (dehidroksilasyon) sırasıyla % 5,092 ve % 4,805 kütle kaybıyla 100-200 °C sıcaklıkları arasında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.11. Kil örneğinin TG-DTA spektrumları

### 3.3.4. BET (Yüzey Alanı ve Porozite)

Doğal kil örneğinin spesifik yüzey alanı, statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplarıcı Azot gazı yardımıyla BET'e göre gerçekleştirilmiştir. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplanmıştır. ( $m^2/g$  veya  $cm^2/g$ ).

#### Yüzey Alan

P/p Tek nokta yüzey alanı= 0,299836513: 48,3358  $m^2 / g$

**BET Yüzey Alanı:** 6,2227  $m^2 / g$

**Langmuir Yüzölçümü:** 318.5036  $m^2 / g$

t-Arsa Dış Yüzölçümü: 44,6929  $m^2 / g$

Gözeneklerin BJH Adsorpsiyon kümülatif yüzey alanı mil genişliğine mil 1,7000 ila 300,0000: 23,588  $m^2 / g$

Gözeneklerin BJH Desorpsiyonlu kümülatif yüzey alanı mil genişliğine mil 1,7000 ila 300,0000: 53,6278  $m^2 / g$

- **Gözenek hacmi**

Gözeneklerin Tek noktadan adsorpsiyon toplam gözenek hacmi p / p az daha  
124.4308 nm genişliği = 0,984193625: 0,082624 cm<sup>3</sup> / g

Gözeneklerin Tek noktadan desorpsiyon toplam gözenek hacmi p / p az daha  
128.6209 nm genişliği = 0,984717718: 0,085173 cm<sup>3</sup> / g

T-Plot mikrogözenek hacmi: 0.002376 cm<sup>3</sup> / g

1,7000 nm ve 300,0000 mil genişliği arasındaki BJH toplam adsorpsiyon  
gözenek hacmi: 0.071876 cm<sup>3</sup>/g

1,7000 nm ve 300,0000 mil genişliği arasındaki BJH toplam desorpsiyon hacmi  
0.089490 cm<sup>3</sup>/g

- **Gözenek boyutu**

Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (BET tarafından 4V / A): 53,11104 nm

Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (BET tarafından 4V / A): 54,74934 nm

BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V / A): 12,1888 nm

BJH Boşalma ortalama gözenek genişliği (4V / A): 6,6749 nm

### 3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları batch metodu ile sabit sıcaklık, pH ve karıştırma hızında Şekil 3.14'de verilen Memmert WB29 model çalkalamalı termostatlı su banyosu düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının sulu çözeltileri sırasıyla Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzlarından stok çözelti olarak 1L'lik balon jöjelerde hazırlanılmış ve deneylerde istenilen konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır. 0,1 M NaOH ve HCl çözeltileri pH ayarlamaları için kullanılmıştır. Tüm deneysel serilerde 25 mL metal çözeltisi, -150 mikrona öğütülmüş doğal kil örneği (1.00 g) ile belirli koşullarda (pH, sıcaklık) çalkalamalı su banyosunda uygun temas süresine göre işlem görülmüştür. Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında alınan 25 mL örnekler, 4000 rpm'de santrifüjlendikten sonra geriye kalan metal derişimleri atomik absorpsiyon cihazı (AAS) ile belirlenmiştir. Bakır, kadmiyum ve kurşun metallerine ait ölçüm parametreleri tablo 3'de verilmiştir.

**Tablo 3.3** AAS'de metal ölçümlerine ait parametreler

	Element		
	Cu	Cd	Pb
Dalga boyu(nm)	324,75 ve 216,51	228,80	283,31
Alev tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Zemin düzeltmeleri	Döteryum lambası	Döteryum lambası	Döteryum lambası
Slit aralığı	2,7/0,8	2,7/1,35	2,7/1,05

### 3.5. Optimizasyon Çalışmaları

#### 3.5.1. Metal Adsorpsiyonuna pH'in etkisi

Adsorpsiyona pH'in etkisini incelemek amacıyla belirli konsantrasyondaki 25 mL Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) metal çözeltileri pH 2-9 aralığındaki farklı pH değerine göre 1,0 g adsorbanla 298.15 K sıcaklıkta 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında kalan metal miktarları AAS 'de ölçülmüştür. Elde edilen bir gram adsorban tarafından adsorplanan metal miktarları ( $q_e$ ) değerleri pH'a karşı grafiğe geçirilip Şekil 4.1a, Şekil 4.1b ve Şekil 4.1c'de gösterilmiştir.

#### 3.5.2. Metal Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

Optimum temas süresini belirlemek için 25 mL metal çözeltisi yaklaşık 1 g adsorbanla 293,15-318,15 K sıcaklık aralığında 3 farklı sıcaklıkta, farklı sürelerle (10-180dk) adsorpsiyona tabi tutuldu. Çözelti ortamında kalan metal iyonları AAS de okundu. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2-4'te verilmiştir.

#### 3.5.3. Adsorpsiyonuna Metal Konsantrasyonun Etkisi

25 mL farklı konsantrasyonlardaki metal çözeltisi yaklaşık 1 g adsorbanla 293,15-318,15 K sıcaklık aralığında 3 farklı noktada, 120 dakika sürelerle adsorpsiyona tabi tutuldu. Çözelti ortamında kalan metal iyonları AAS de okundu. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5-7'de verilmiştir.

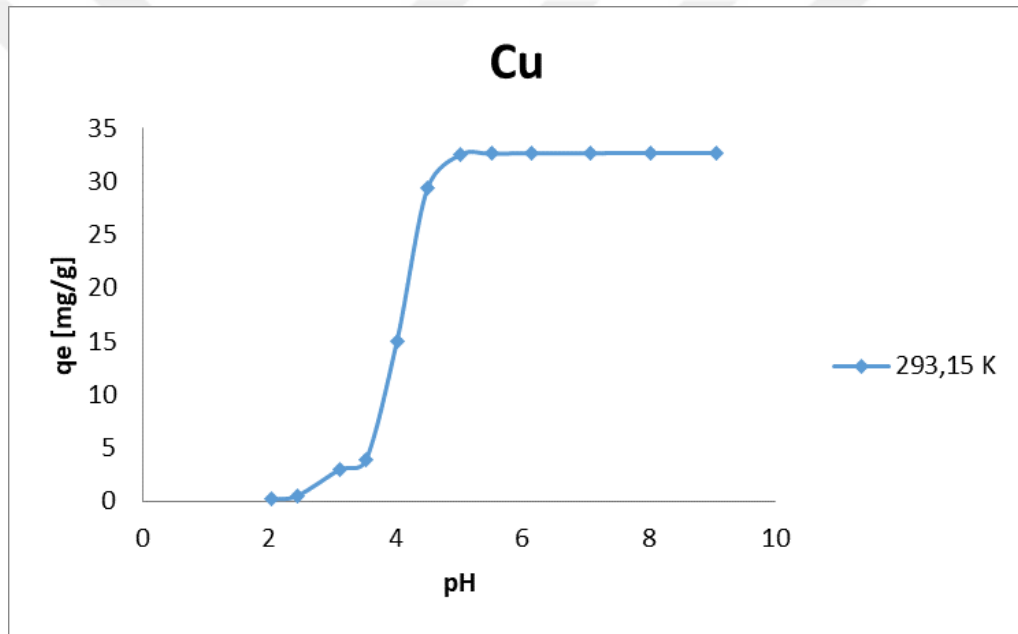
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Optimizasyon Çalışmaları

#### 4.1.1. Metal Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

##### 4.1.1.1. Cu (II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Adsorpsiyona pH'ın etkisini incelemek için yaklaşık 1300 ppm Cu(II) ieren 25 mL Cu(II) çözeltileri pH 2-9 aralığında farklı pH değerine göre 1,0 g adsorbanla 298.15 K sıcaklıkta 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan bakır miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.1a'da verilmiştir.

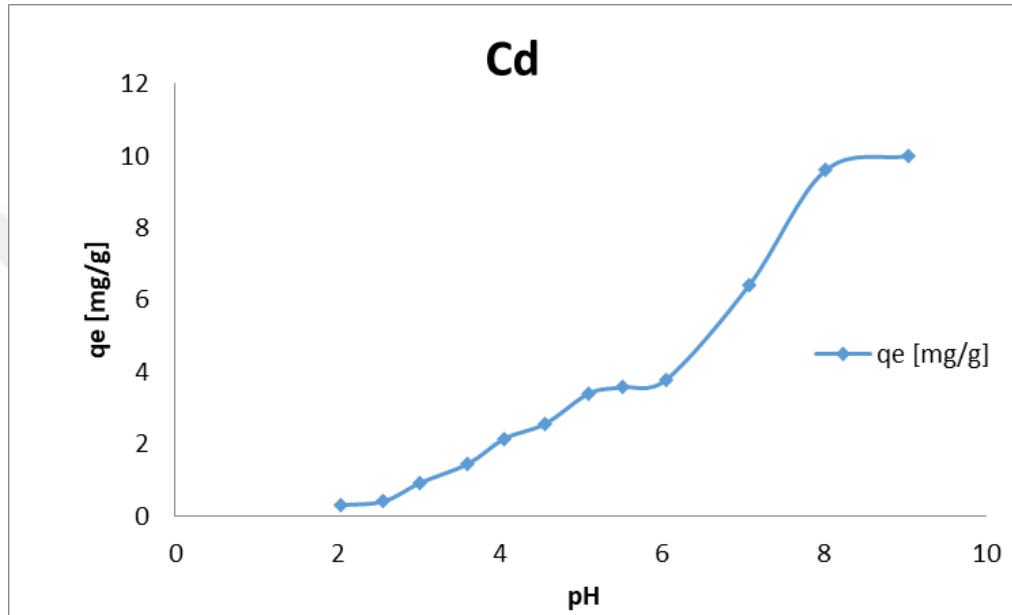


Şekil 4.1a. Cu(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Cu(II) derişimi: 1307,5 ppm, Temas süresi: 120 dk; Sıcaklık: 25 °C)

Şekil 4.1a incelendiğinde, denge pH'ıda gözönüne alındığı zaman pH 6'nın yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Cu (II) çalışmaları pH 6'da sürdürülmüştür.

#### 4.1.1.2. Cd (II) adsorpsiyonuna pH'in etkisi

Kadmiyum adsorpsiyona pH'in etkisini incelemek için yaklaşık 400 ppm Cu(II) ieren 25 mL Cd(II) çözeltileri pH 2-9 aralığında farklı pH değerine göre 1,0 g adsorbanla 298.15 K sıcaklıkta 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan kadmiyum miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.1b'de verilmiştir.



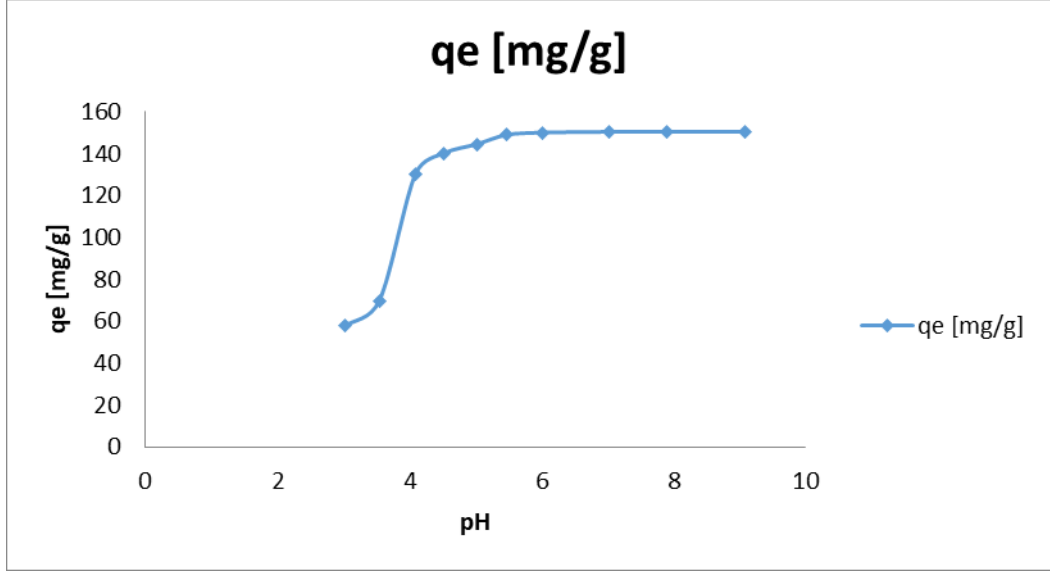
Şekil 4.1b. Cd(II) adsorpsiyonuna pH'in etkisi (Cd(II) derişimi: 401,33 ppm; Temas süresi: 120 dk; Sıcaklık: 25 °C)

Şekil 4.1b incelendiğinde, denge pH'ı, baz sarfıyatı ve yüksk pH'larda metalın çökmesi gözönüne alındığı zaman pH 6'nın yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Cd (II) çalışmaları pH 6'da sürdürülmüştür.

#### 4.1.1.3. Pb (II) adsorpsiyonuna pH'in etkisi

Kurşun adsorpsiyona pH'in etkisini incelemek için yaklaşık 6000 ppm Pb(II) ieren 25 mL Pb(II) çözeltileri pH 2-9 aralığında farklı pH değerine göre 1,0 g adsorbanla 298.15 K sıcaklıkta 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan kurşun miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.1c'de verilmiştir.



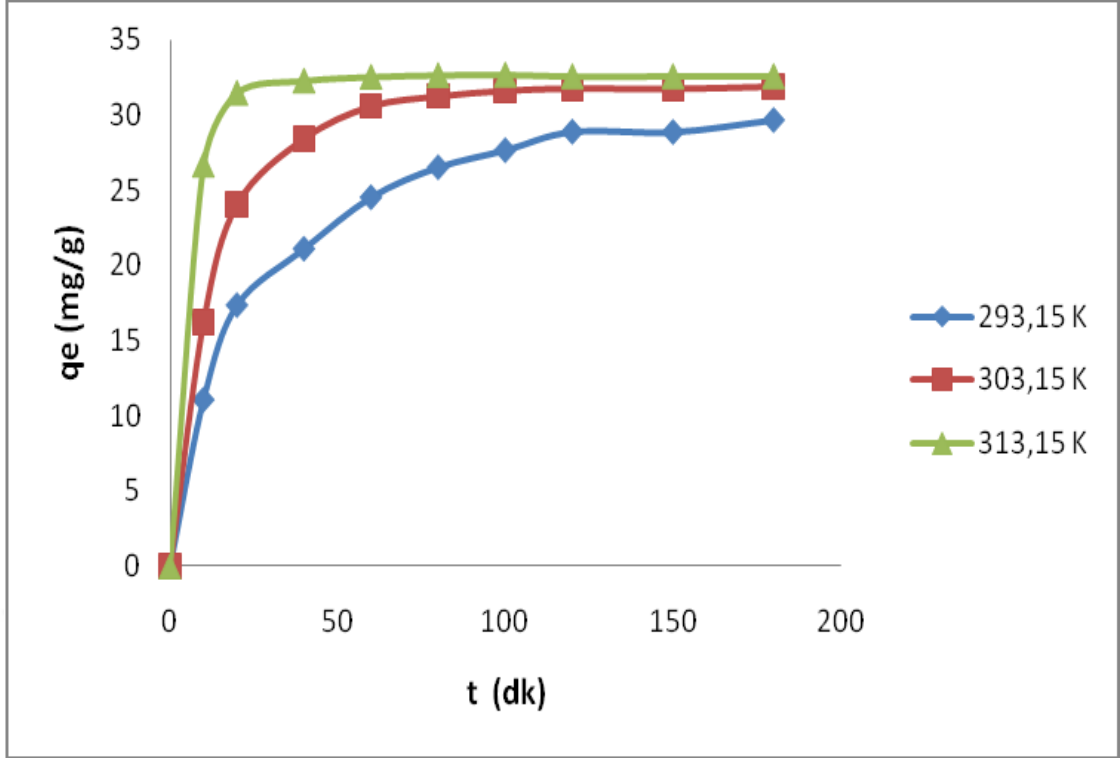


**Şekil 4.1c.** Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Pb(II) derişimi: 6019,8 ppm;  
Temas süresi: 120 dk; Sıcaklık: 25 °C)

Şekil 4.1c incelendiğinde, denge pH'ı, gözönüne alındığı zaman pH 6'nın yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Pb (II) çalışmaları pH 6'da sürdürülmüştür.

#### 4.1.2. Metal Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi

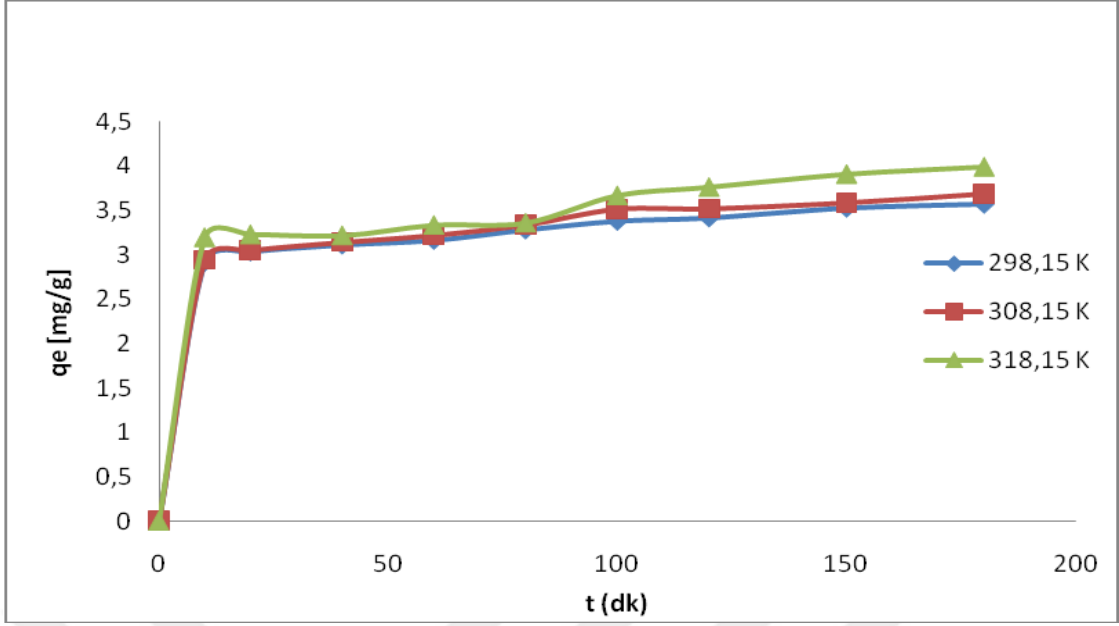
Bakır adsorpsiyona temas süresinin etkisini incelemek için yaklaşık 1307,5 ppm Cu(II) ieren 25 mL Cu(II) çözeltileri pH 6'da farklı temas süreleri ile 1,0 g adsorbanla 293,15, 303,15 ve 313,15 K sıcaklıkta 180 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan bakır miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Cu(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cu(II) derişimi: 1307,5 ppm)

Şekil 4.2 incelendiğinde, Cu(II) adsorpsiyonu için temas süresinin 120 dk sürenin yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Cu (II) adsorpsiyon çalışmaları için 120 dk süre ile devam edilmiştir.

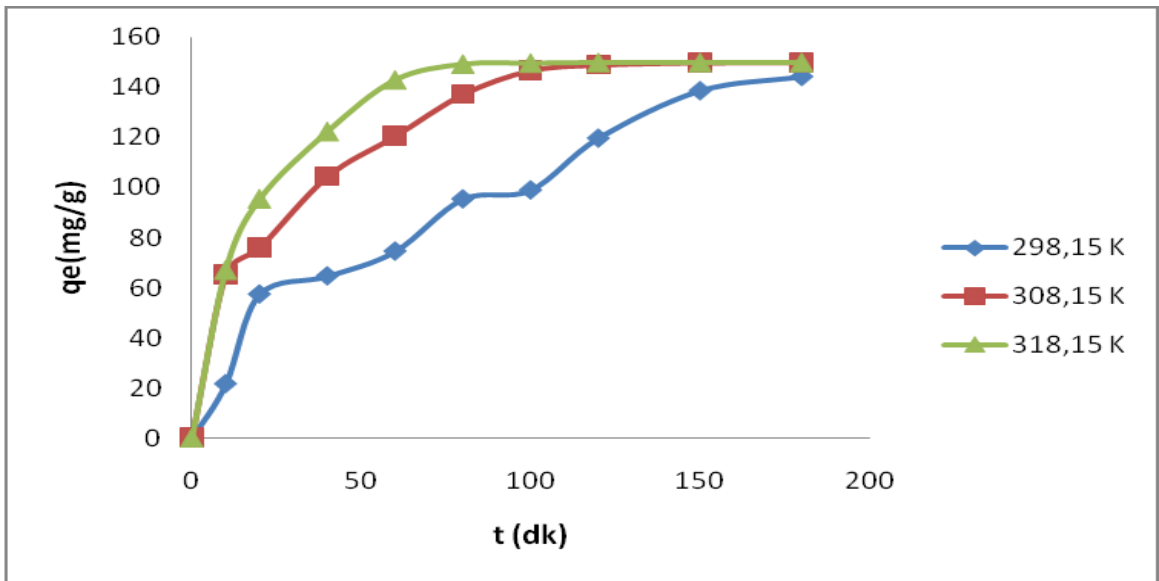
Kadmiyum adsorpsiyona temas süresinin etkisini incelemek için yaklaşık 401,33 ppm Cd(II) ieren 25 mL Cd(II) çözeltileri pH 6'da farklı temas süreleri ile 1,0 g adsorbanla 298,15, 3083,15 ve 318,15 K sıcaklıkta 180 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan kadmiyum miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Cd (II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cd(II) derişimi: 401,33 ppm)

Şekil 4.3 incelendiğinde, Cd(II) adsorpsiyonu için temas süresinin 120 dk sürenin yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Cd (II) adsorpsiyon çalışmaları için 120 dk süre ile devam edilmiştir.

Kurşun adsorpsiyona temas süresinin etkisini incelemek için yaklaşık 6019,8 ppm Pb(II) ieren 25 mL Pb(II) çözeltileri pH 6'da farklı temas süreleri ile 1,0 g adsorbanla 298,15, 3083,15 ve 318,15 K sıcaklıkta 180 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan kurşun miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.4'te verilmiştir.

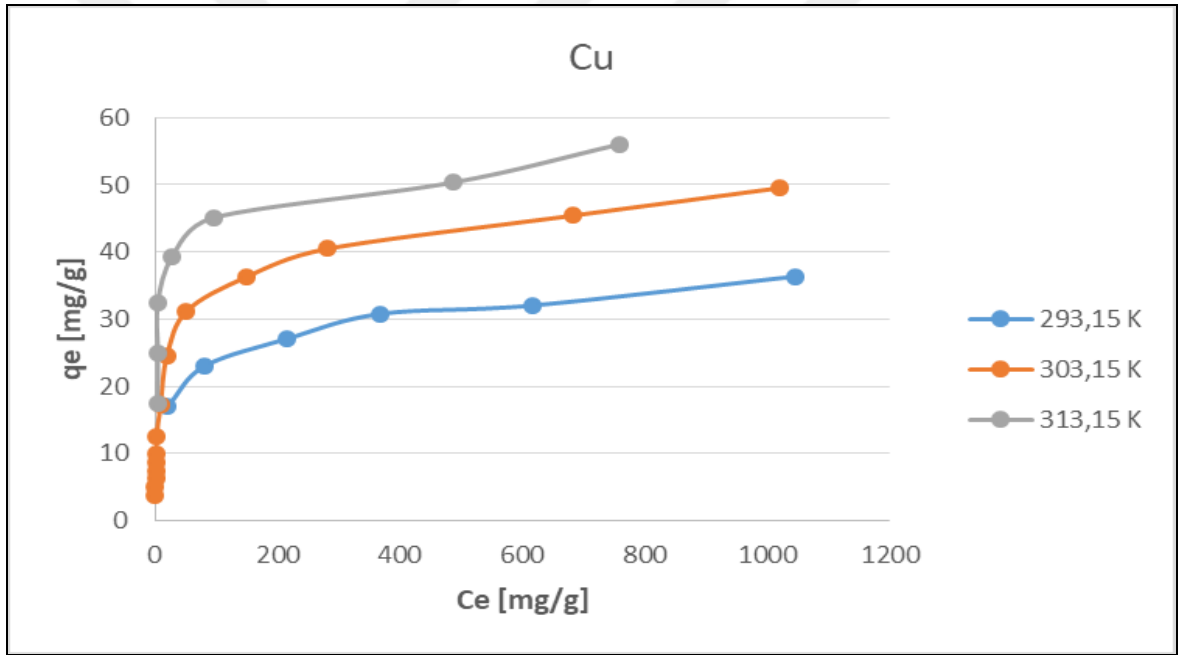


Şekil 4.4. Pb(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Pb (II) derişimi: 6019,8 ppm)

Şekil 4.4 incelendiğinde, Pb(II) adsorpsiyonu için temas süresinin 120 dk sürenin yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Pb (II) adsorpsiyon çalışmaları için 120 dk süre ile devam edilmiştir.

#### 4.1.3. Adsorpsiyonuna Metal Konsantrasyonunun Etkisi

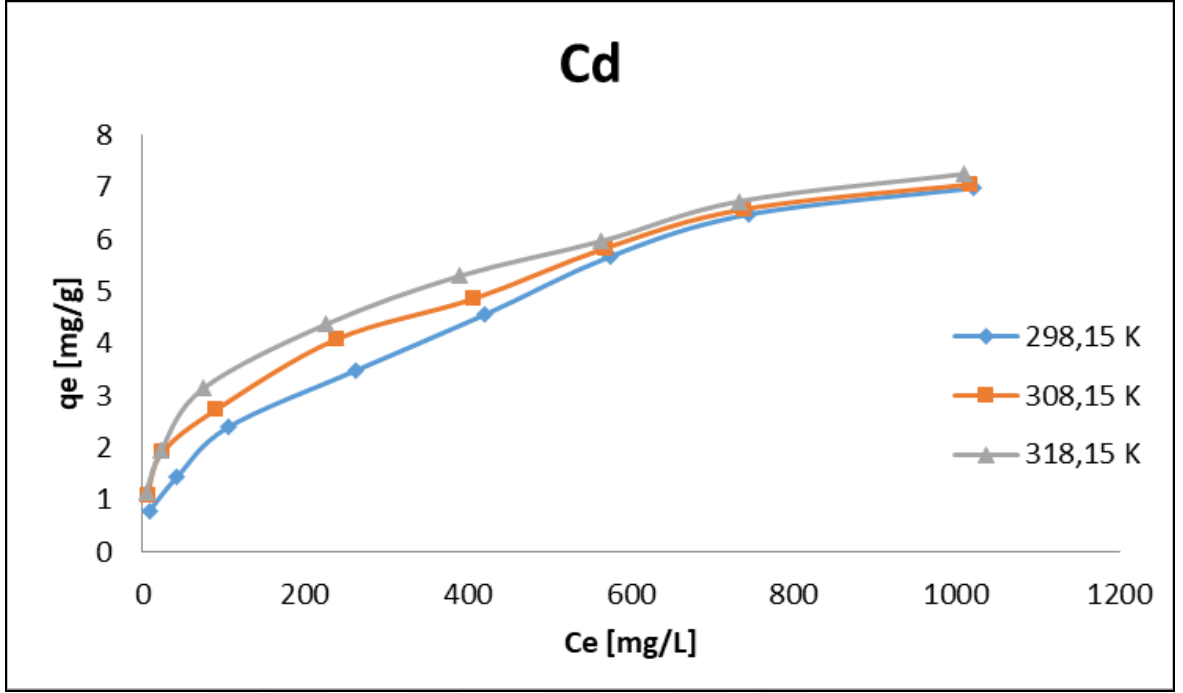
Bakır adsorpsiyona metal konsantrasyonu etkisini incelemek için yaklaşık 700-3000 ppm Cu(II) ieren 25 mL Cu(II) çözeltileri pH 6'da farklı metal konsantrasyonları ile 1,0 g adsorbanla 298,15, 3083,15 ve 318,15 K sıcaklıkta 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan bakır miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Cu(II) adsorpsiyonuna konsantrasyonunun etkisi (pH: 6; Temas süresi: 120 dk)

Şekil 4.5 incelendiğinde, Cu(II) adsorpsiyonu için metal konsantrasyonunun 1307 ppm Cu(II)'nin yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Cu (II) adsorpsiyon çalışmaları için 1307 ppm Cu(II) ile devam edilmiştir.

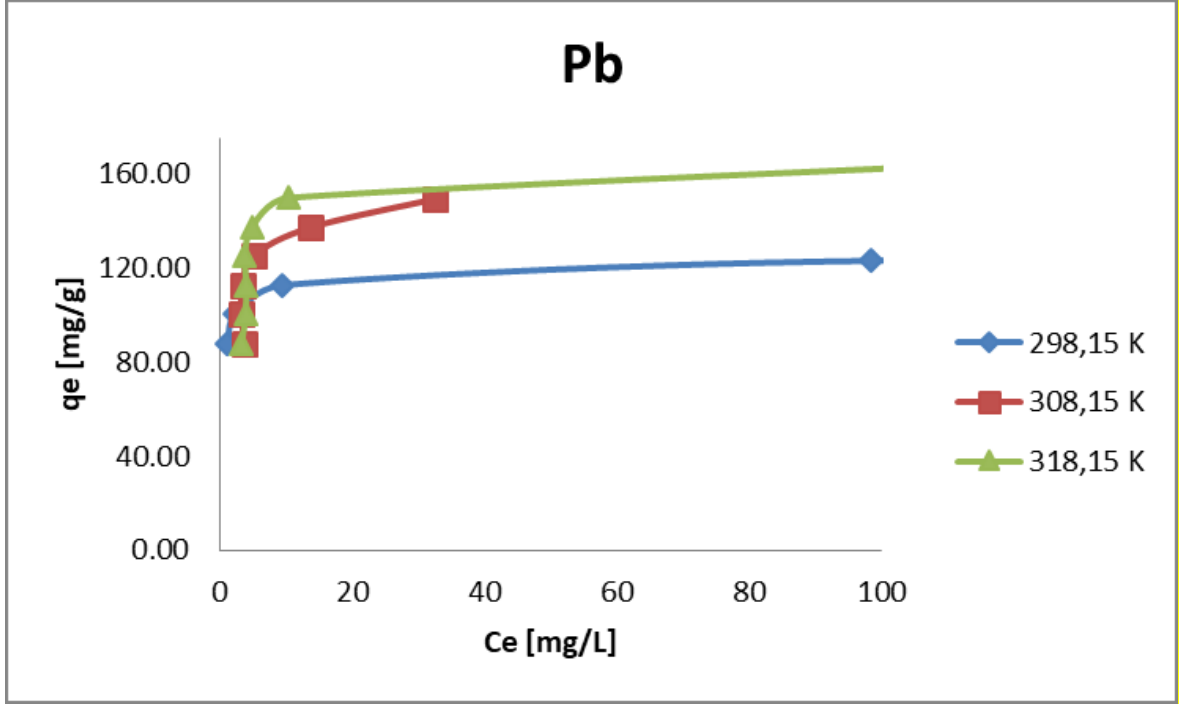
Kadmiyum adsorpsiyona metal konsantrasyonu etkisini incelemek için yaklaşık 50-1300 ppm Cd(II) ieren 25 mL Cd(II) çözeltileri pH 6'da farklı metal konsantrasyonları ile 1,0 g adsorbanla 298,15, 3083,15 ve 318,15 K sıcaklıkta 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan kadmiyum miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Cd (II) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (pH: 6; Temas süresi: 120 dk)

Şekil 4.6 incelendiğinde, Cd(II) adsorpsiyonu için metal konsantrasyonunun 401,33 ppm Cd(II)'nin yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Cd (II) adsorpsiyon çalışmaları için 401,33 ppm Cd(II) ile devam edilmiştir.

Kurşun adsorpsiyona metal konsantrasyonu etkisini incelemek için yaklaşık 3500-7000 ppm Pb(II) ieren 25 mL Pb(II) çözeltileri pH 6'da farklı metal konsantrasyonları ile 1,0 g adsorbanla 298,15, 308,15 ve 318,15 K sıcaklıkta 120 dk süreyle çalkalanmıştır. Çözelti ortamında geriye kalan kurşun miktarları AAS'de analiz edilmiştir. Elde edilen Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Pb (II) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (pH: 6; Temas süresi: 120 dk)

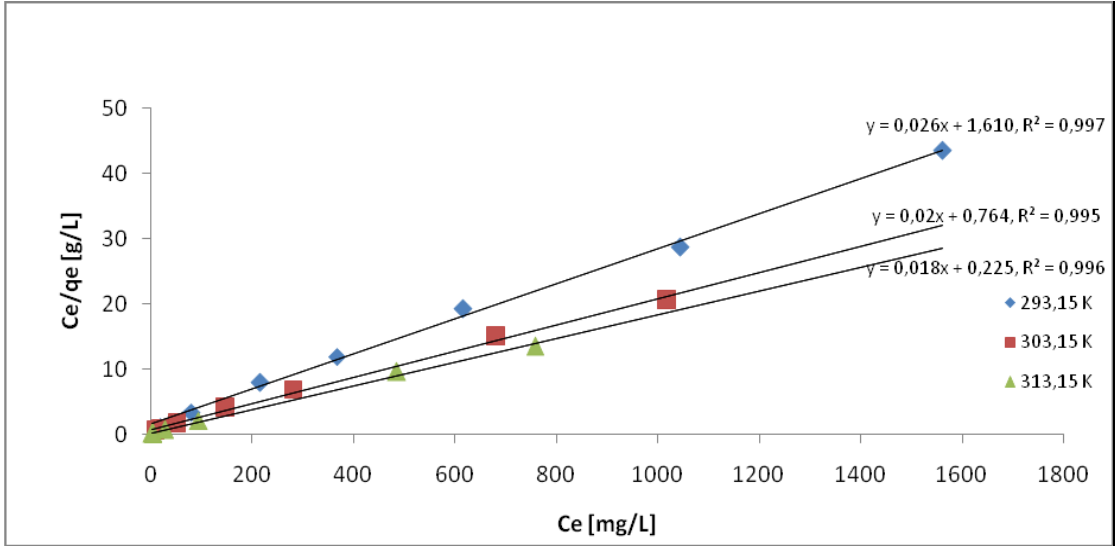
Şekil 4.7 incelendiğinde, Pb(II) adsorpsiyonu için metal konsantrasyonunun 6009 ppm Pb(II)'nin yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki Pb (II) adsorpsiyon çalışmaları için 6009 ppm Pb(II) ile devam edilmiştir.

#### 4.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

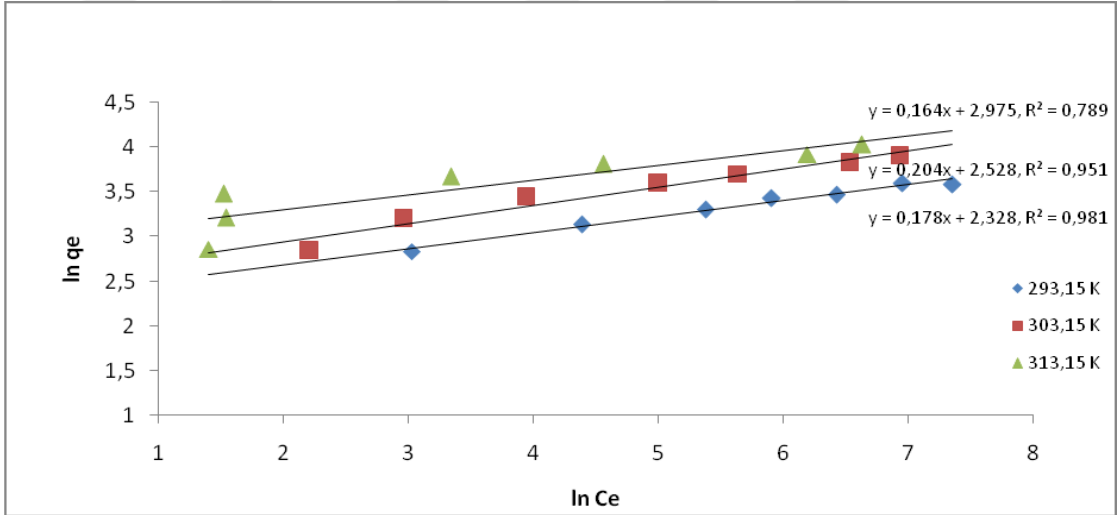
Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm denklemlerine uygulanmış ve elde edilen izoterm sabitleri Tablo 4.1-3. 'te verilmiştir.

##### 4.2.1. Cu (II) Adsorpsiyon İzoterm verileri

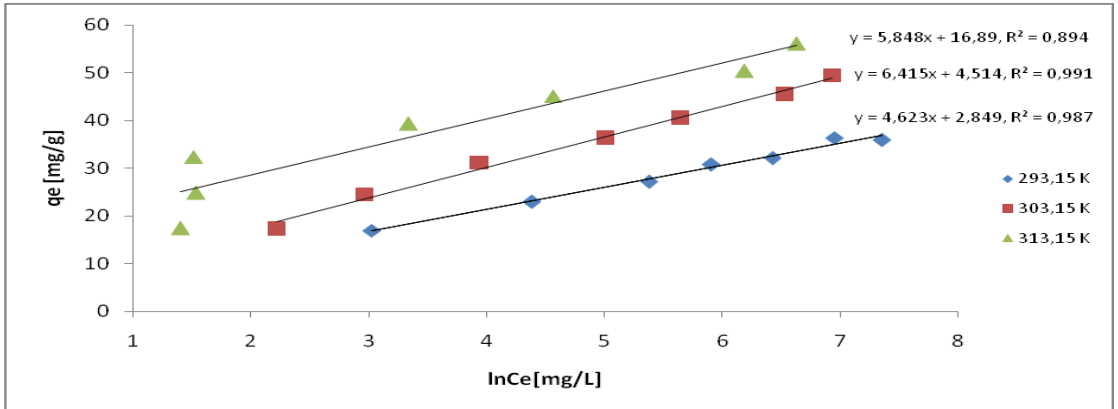
Cu (II) 'nin doğal kil adsorbenti üzerindeki deneysel verilerle elde edilen Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermeleri sırasıyla Şekil 4.8., Şekil 4.9., Şekil 4.10. ve Şekil 4.11' de gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ise Tablo 4.1'de verilmiştir.  $R^2$  değerlerinin büyüklüğü üzerinde değerlendirme yapıldığında adsorpsiyonun Langmuir tipine uyduğu anlaşılmaktadır. Tek tabaka adsorpsiyon kapasitelerinin ( $q_m$ ) sıcaklığın artmasına bağlı olarak 37,31 mg/g dan 55,25 mg/g arttığı tespit edilmiştir.



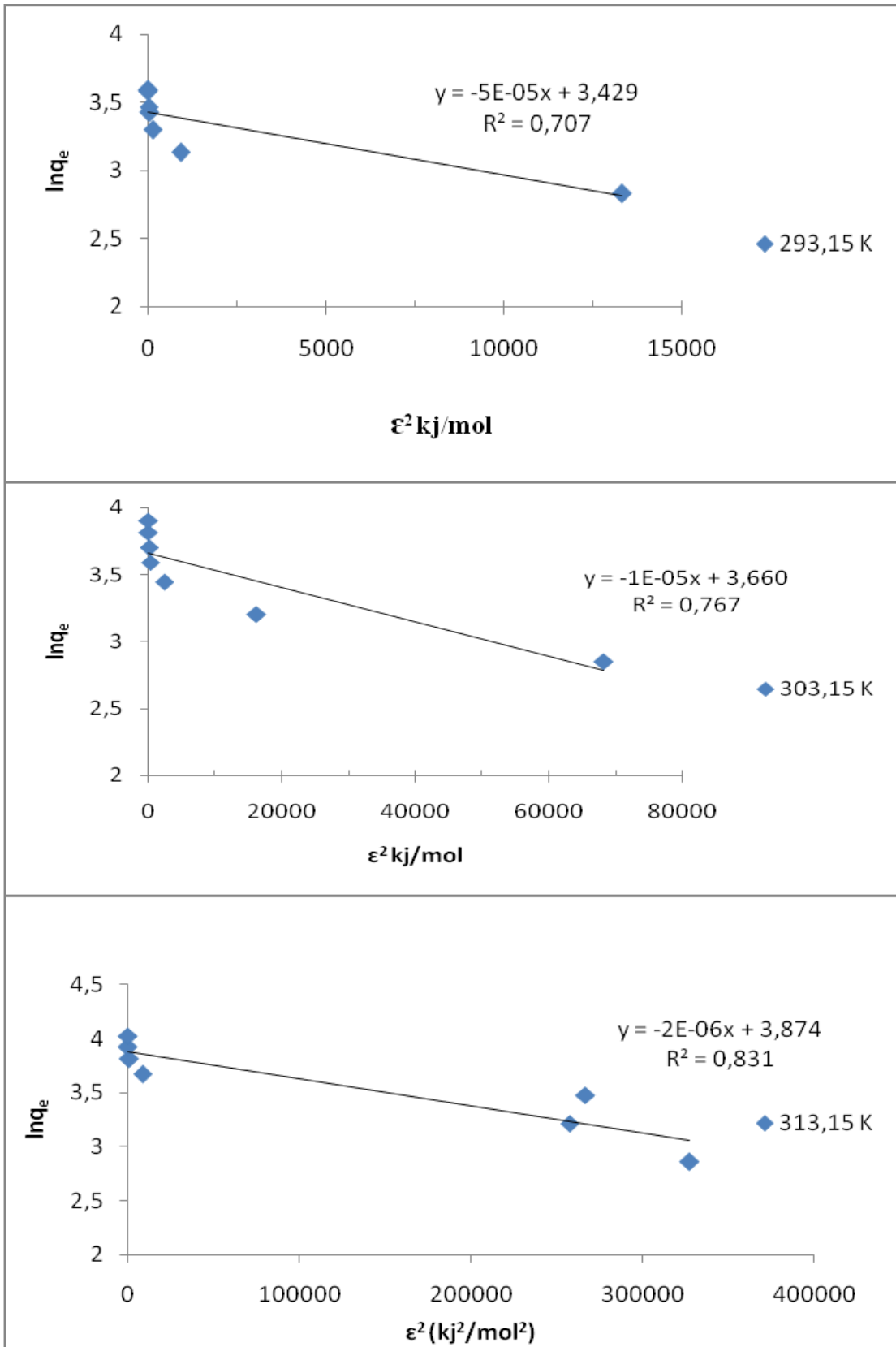
**Şekil 4.8.** Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermini  
( $C_0= 700,1000, 1300, 1600, 1900, 2500, 3000 \text{ mgL}^{-1}$ , pH=6, V= 25 mL; m= 1,0 g;  
t:120 dk)



**Şekil 4.9.** Cu(II) iyonu için Freunlich adsorpsiyon izotermini  
( $C_0= 700,1000, 1300, 1600, 1900, 2500, 3000 \text{ mgL}^{-1}$ , pH=6; V= 25 mL; m= 1,0 ;  
t:120 dk)



**Şekil 4.10.** Cu(II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermini  
( $C_0= 700, 1000, 1300, 1600, 1900, 2500, 3000 \text{ mgL}^{-1}$ ; pH=6; V= 25 mL; m= 1,0 g;  
t:120 dk)



**Şekil 4.11.** Cu(II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi ( $C_0 = 700, 1000, 1300, 1600, 1900, 2500, 3000 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ;  $V = 25 \text{ mL}$ ;  $m = 1,0 \text{ g}$ ;  $t = 120 \text{ dk}$ )

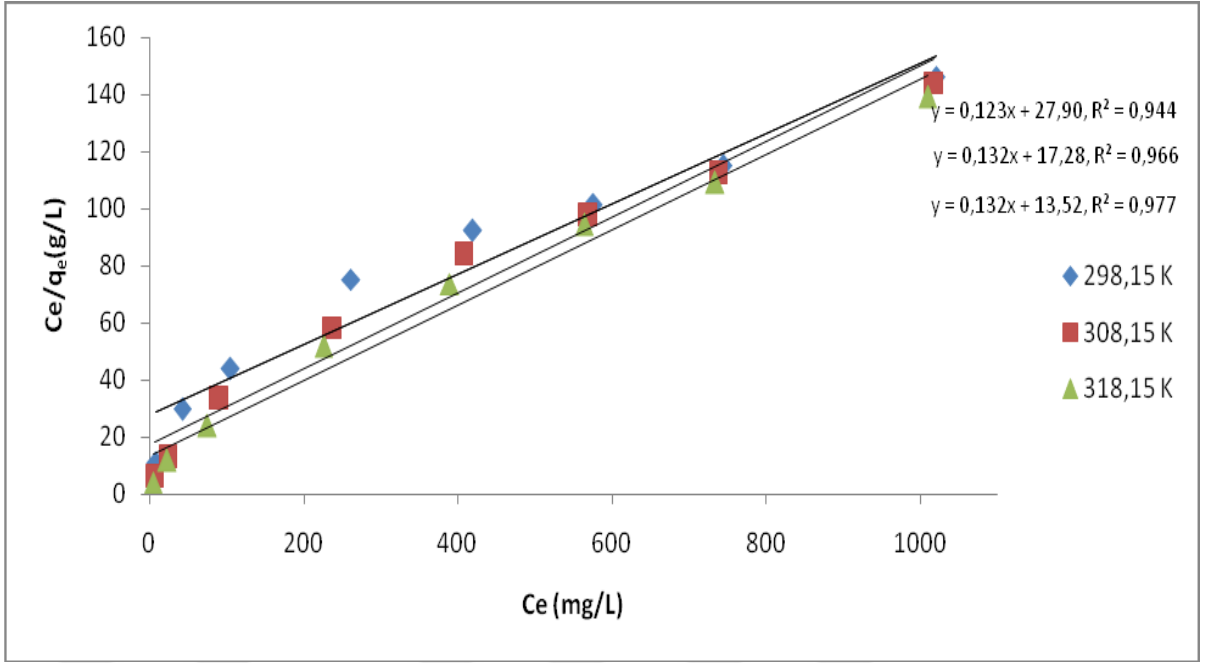


**Tablo 4.1.** Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri

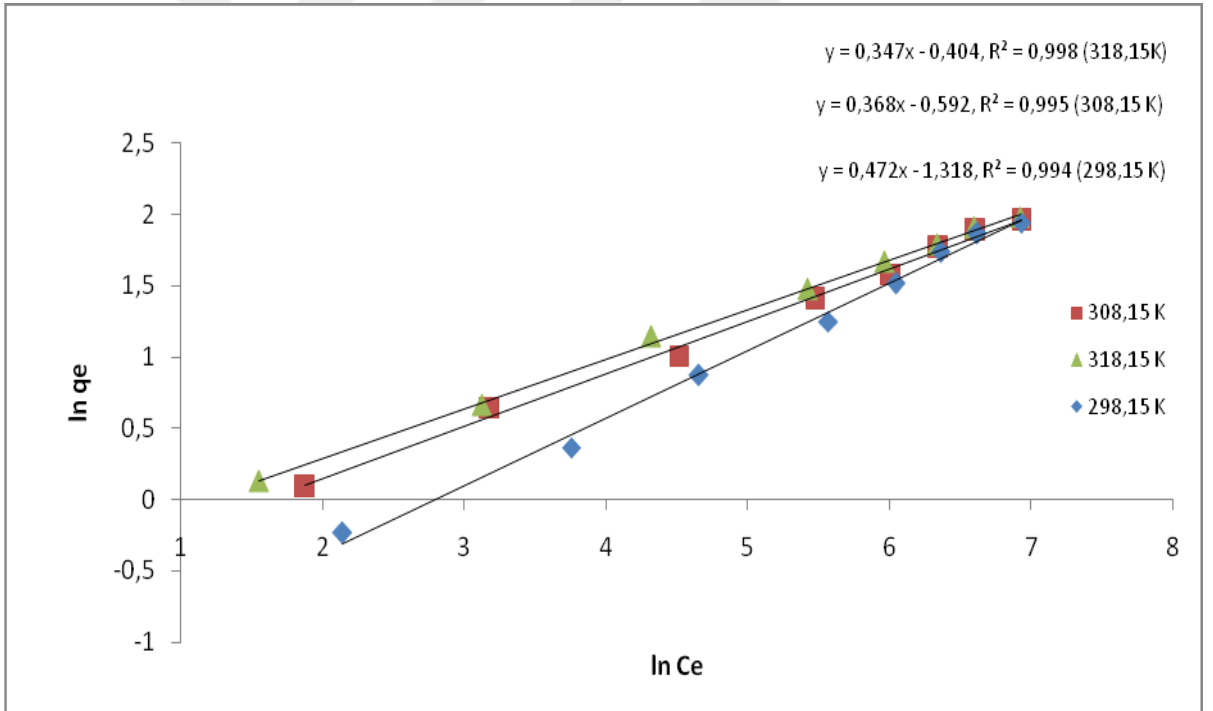
	Sıcaklık (K)		
	293,15	303,15	313,15
<b>Freundlich izoterm modeli</b>			
Kf	10,27	12,53	19,59
n	5,61	4,89	6,064
R <sup>2</sup>	0,9629	0,951	0,7856
<b>Langmuir izoterm modeli</b>			
q <sub>m</sub>	37,31	50,00	55,25
b	0,0166	0,0262	0,0803
R <sup>2</sup>	0,997	0,995	0,996
<b>Temkin izoterm modeli</b>			
A	1,85	1,99	17,96
b	527,19	392,88	445,23
R <sup>2</sup>	0,9874	0,9918	0,8944
<b>Dubinin-Radushkevich izoterm modeli</b>			
q <sub>m</sub>	30,85	38,87	48,16
β	5.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-6</sup>
R <sup>2</sup>	0,7071	0,767	0,8315
	100	223,61	500

#### 4.2.2. Cd (II) Adsorpsiyon İzoterm verileri

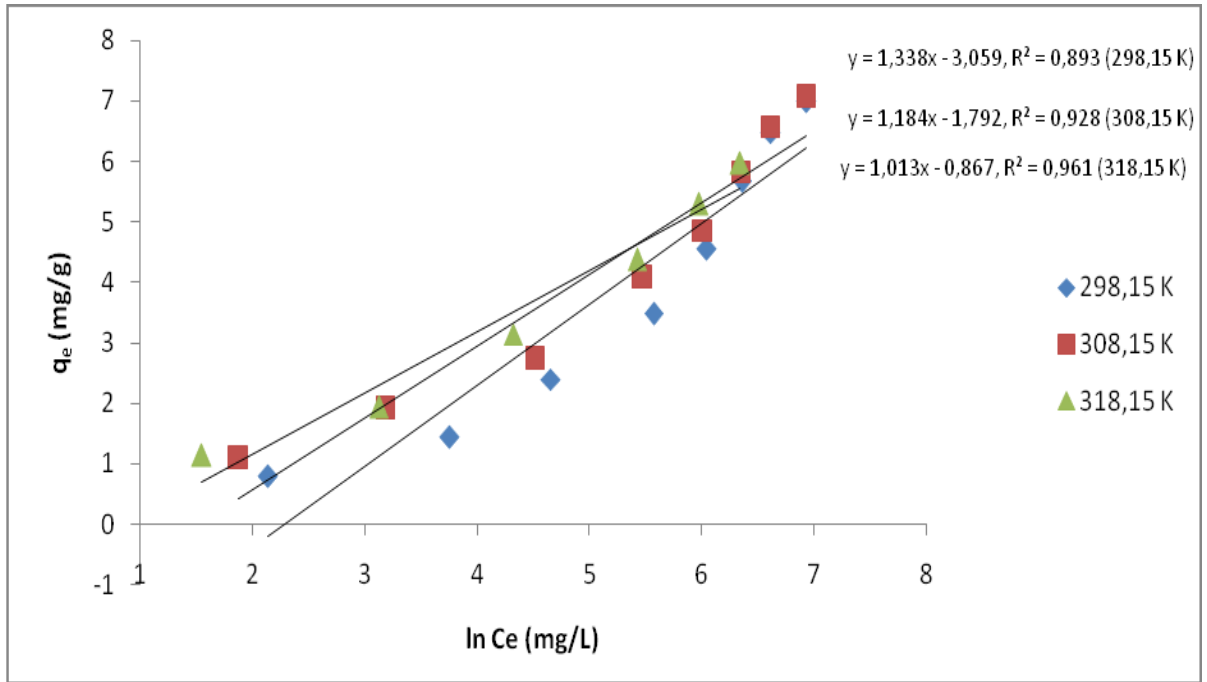
Cd (II) metalinin doğal kil adsorbenti üzerindeki deneysel verilerle elde edilen Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi sırasıyla Şekil 4.12., Şekil 4.13., Şekil 4.14. ve Şekil 4.15' de gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ise Tablo 4.2 de verilmiştir.



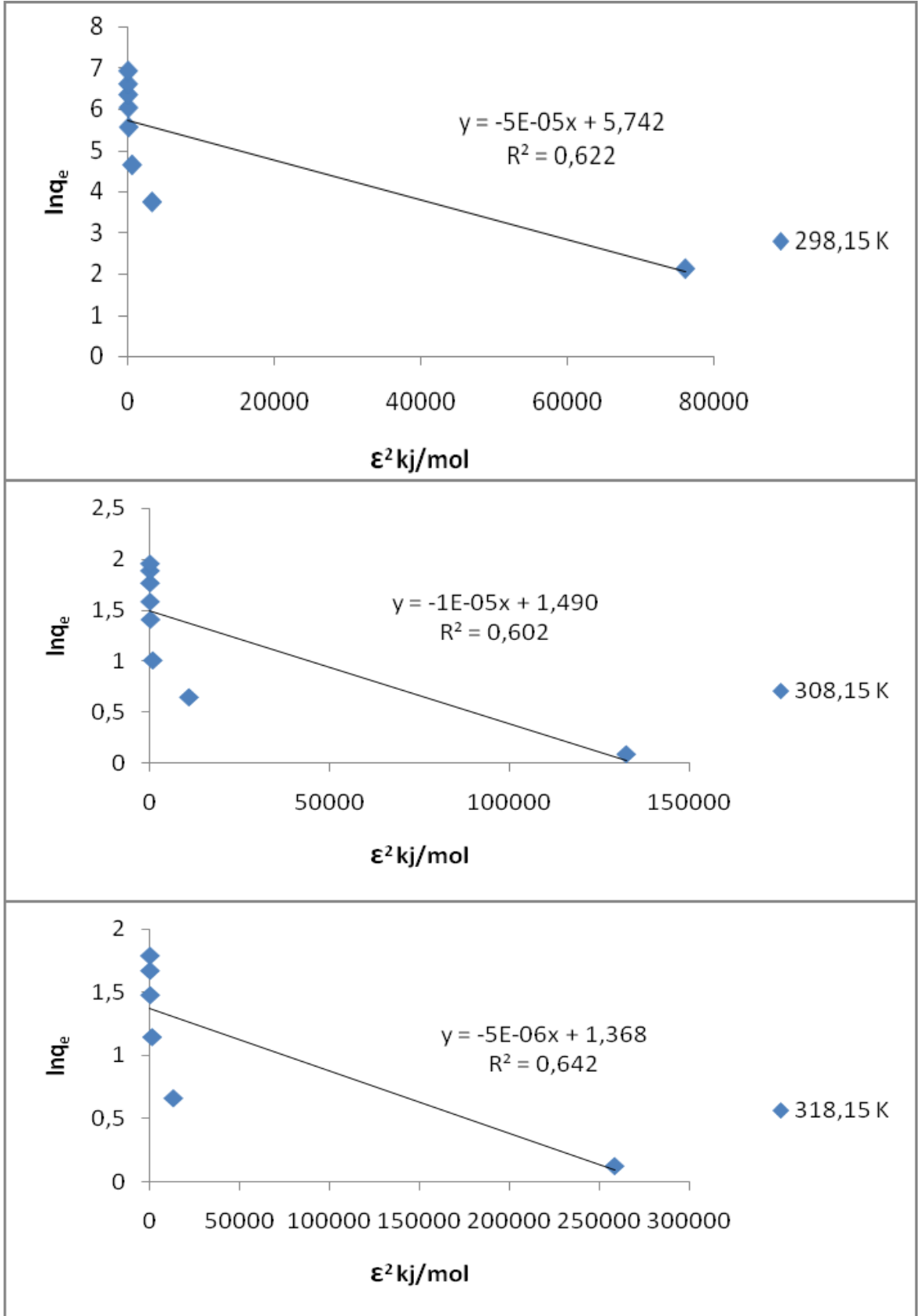
**Şekil 4.12.** Cd (II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi  
( $C_o$ =mg/L pH=6;  $V= 25$  mL,  $m= 1,0$  g;  $t:120$  dk)



**Şekil 4.13.** Cd (II) iyonu için Freunlich adsorpsiyon izotermi  
( $C_o$ =mg/L pH=6;  $V= 25$  mL,  $m= 1,0$  g;  $t:120$  dk)



**Şekil 4.14.** Cd (II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi  
 (C<sub>o</sub>=mg/L pH=6; V= 25 mL, m= 1,0 g; t:120 dk)



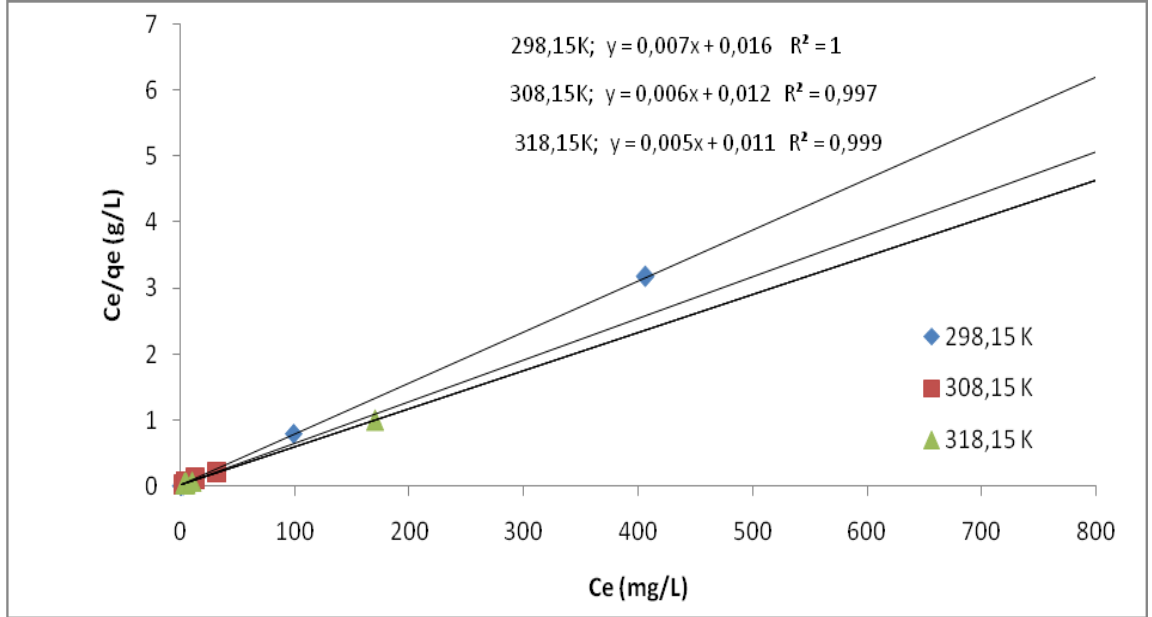
**Şekil 4.15.** Cd (II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi  
( $C_0$ =mg/L pH=6; V= 25 mL, m= 1,0 g; t:120 dk)

**Tablo 4.2.** Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri

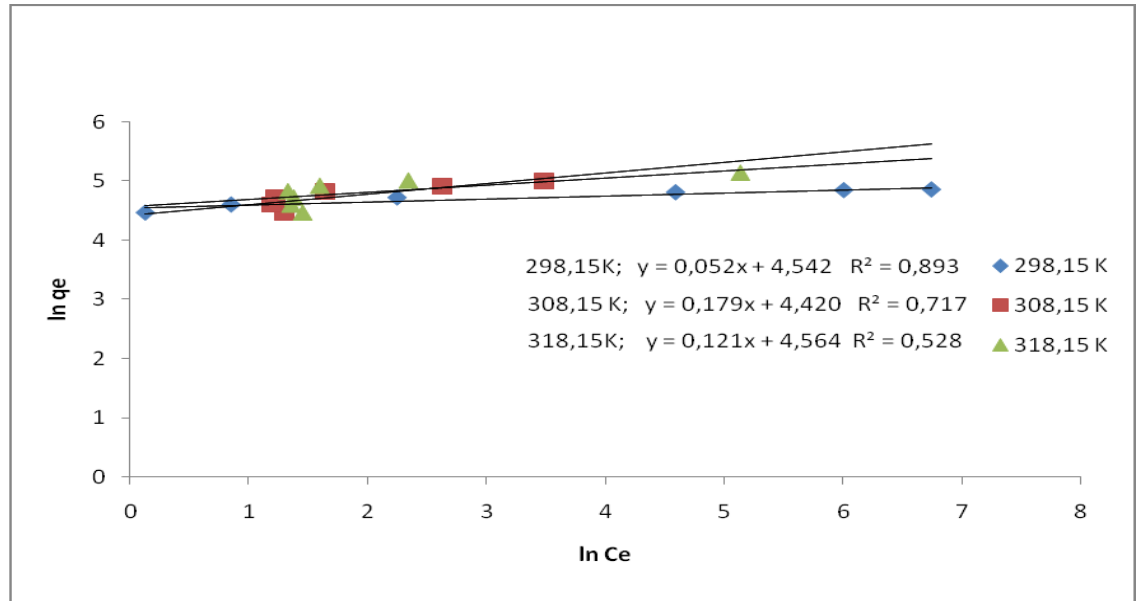
	Sıcaklık (K)		
	298,15	308,15	318,15
<b>Freundlich izoterm modeli</b>			
Kf	0,2675	0,5529	0,6658
n	2,12	2,72	2,87
R <sup>2</sup>	0,994	0,995	0,998
<b>Langmuir izoterm modeli</b>			
q <sub>m</sub>	8,13	7,54	7,58
b	4,407x 10 <sup>-3</sup>	7,67x10 <sup>-3</sup>	9,75x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,994	0,996	0,977
<b>Temkin izoterm modeli</b>			
A	0,1016	0,2203	0,4246
b	1852,74	2163,03	2398,02
R <sup>2</sup>	0,893	0,928	0,961
<b>Dubinin-Radushkevich izoterm modeli</b>			
q <sub>m</sub>	311,69	4,44	3,93
β	5.10-5	1.10-5	5.10-6
R <sup>2</sup>	0,622	0,602	0,642
E	100	223,61	316,23

#### 4.2.2. Pb (II) Adsorpsiyon İzoterm verileri

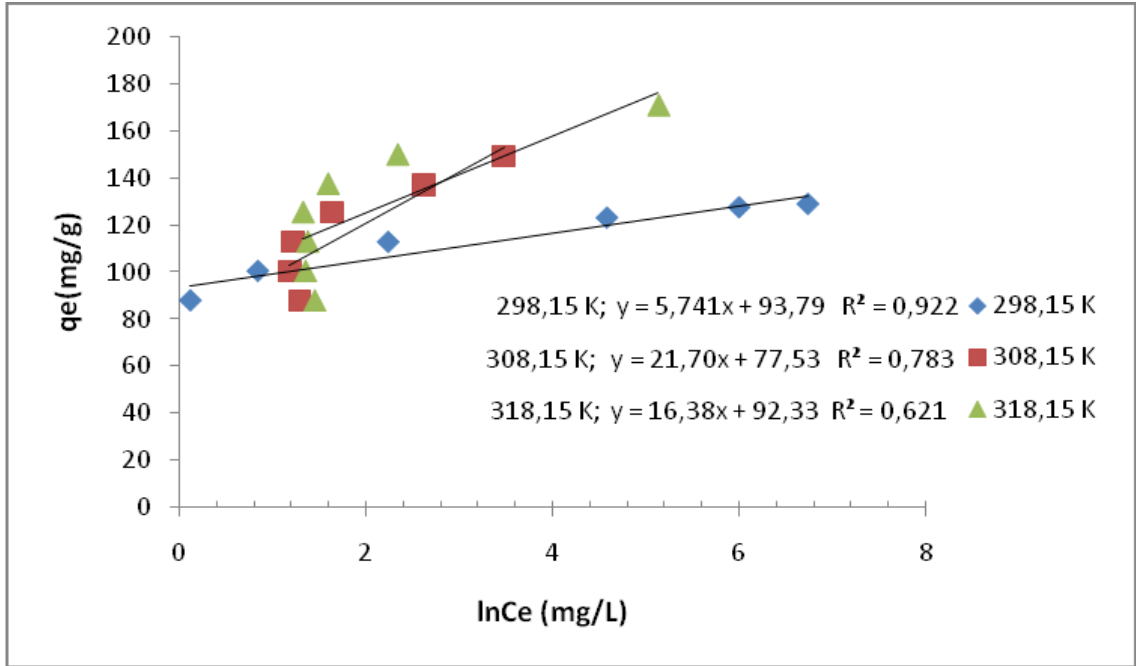
Pb (II) metalinin doğal kil adsorbenti üzerindeki deneysel verilerle elde edilen Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi sırasıyla Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19' da gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ise Tablo 4.3'te verilmiştir.



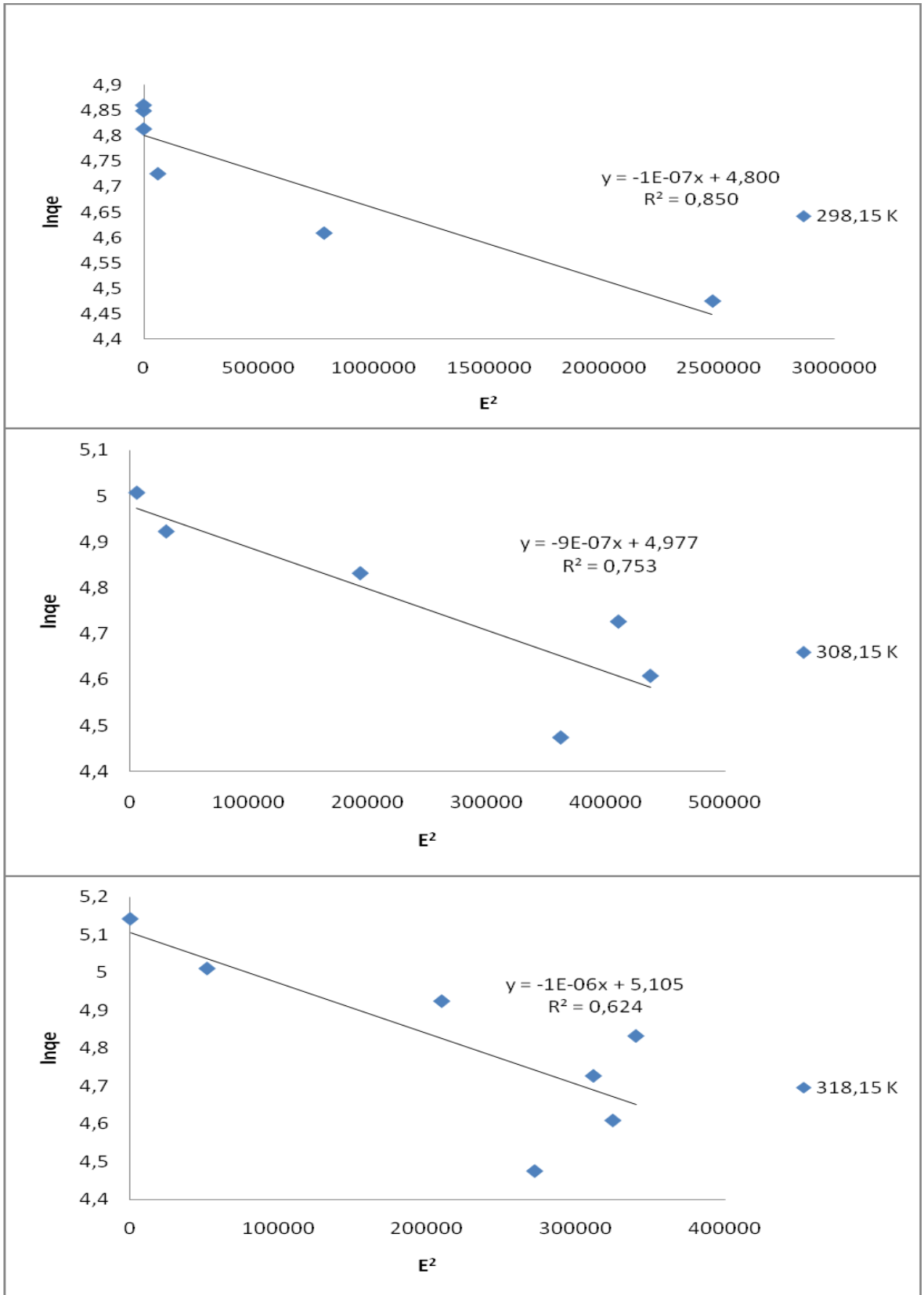
Şekil 4.16. Pb (II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi  
( $C_0$ =mg/L pH=6;  $V$ = 25 mL,  $m$ = 1,0 g;  $t$ :120 dk)



Şekil 4.17. Cd (II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi  
( $C_0$ =mg/L pH=6;  $V$ = 25 mL,  $m$ = 1,0 g;  $t$ :120 dk)



Şekil 4.18. Pb (II) iyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi  
( $C_o$ =mg/L pH=6;  $V$ = 25 mL,  $m$ = 1,0 g;  $t$ :120 dk)



**Şekil 4.19.** Pb (II) iyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi  
( $C_o$ =mg/L pH=6;  $V$ = 25 mL,  $m$ = 1,0 g;  $t$ :120 dk)



**Tablo 4.3.** Pb (II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri

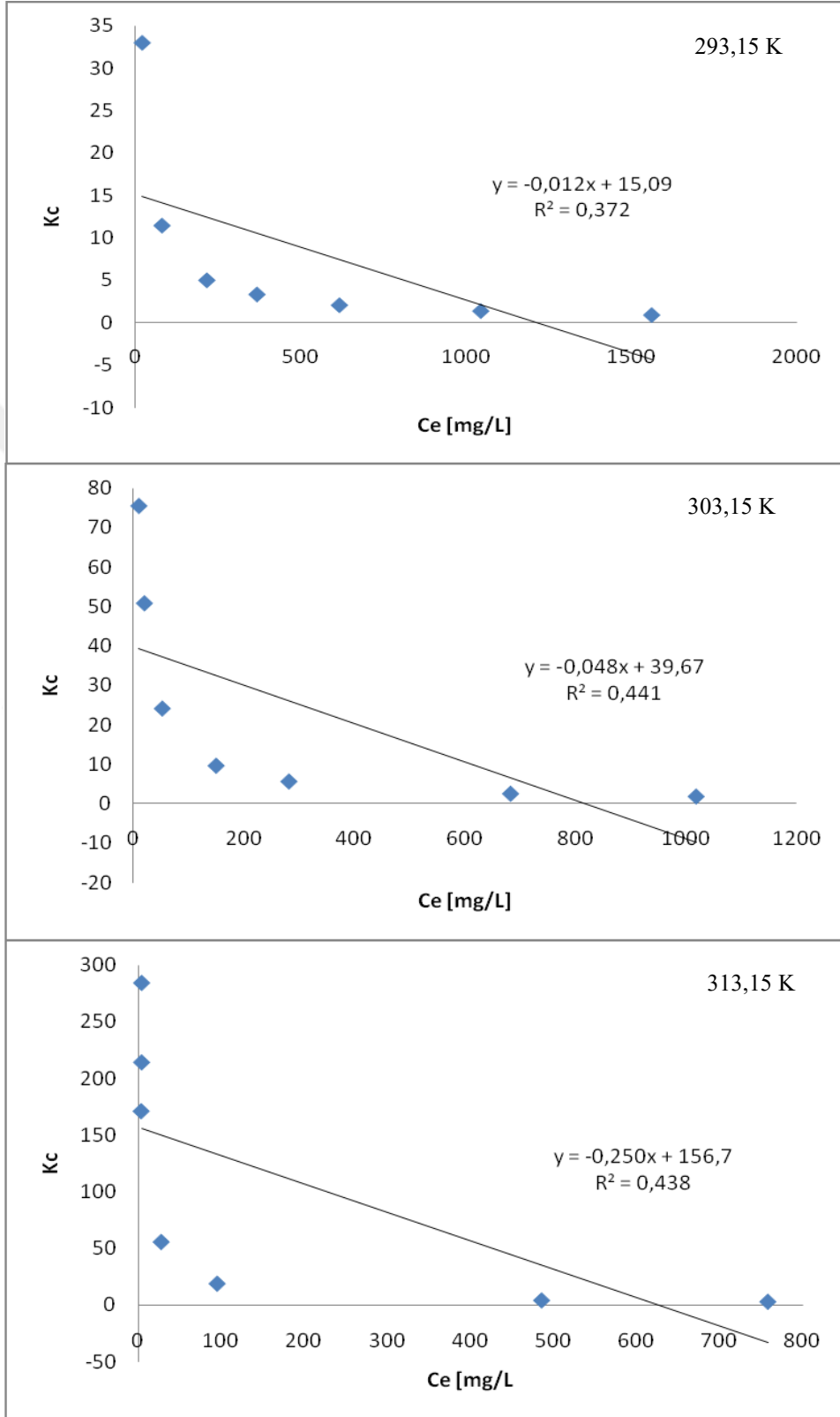
	Sıcaklık (K)		
	298,15	308,15	318,15
<b>Freundlich izoterm modeli</b>			
Kf	93,94	83,17	96,02
n	19,08	5,59	8,25
R <sup>2</sup>	0,8937	0,7175	0,5288
<b>Langmuir izoterm modeli</b>			
q <sub>m</sub>	129,87	158,73	172,21
b	0,4724	0,5250	0,4173
R <sup>2</sup>	<b>1,00</b>	<b>0,997</b>	<b>0,999</b>
<b>Temkin izoterm modeli</b>			
A	12422967,83	35,60	280,18
b	431,75	118,05	161,45
R <sup>2</sup>	0,922	0,783	0,6211
<b>Dubinin-Radushkevich izoterm modeli</b>			
q <sub>m</sub>	121,61	145,17	164,91
β	1.10-7	9.10-7	1.10-6
R <sup>2</sup>	0,850	0,753	0,624
E	2236,07	745,36	1000

### 4.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametreler ( $\Delta G^0$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) termodinamik denge sabiti  $K_0$ , adsorpsiyon reaksiyonu için sıcaklık değişimindeki değişikliklerden Bige ve Chung tarafından belirlenen yöntemle  $\ln(q_e/C_e)$ 'yi  $q_e$ 'ye karşı grafiği geçirilerek ve çizginin sıfıra indirilmesiyle hesaplanmıştır (Gaballah ve arkadaşları., 1997; Anirudhan ve Raji, 1997). Kilin Pb (II), Cd (II) ve Cu (II) ile etkileşimi için serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ )  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$  olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık ile  $\Delta G^0$  değişimlerinden, serbest entalpi,  $\Delta H^0$  ve entropi  $\Delta S^0$ , aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Raji ve Anirudhan, 1997).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

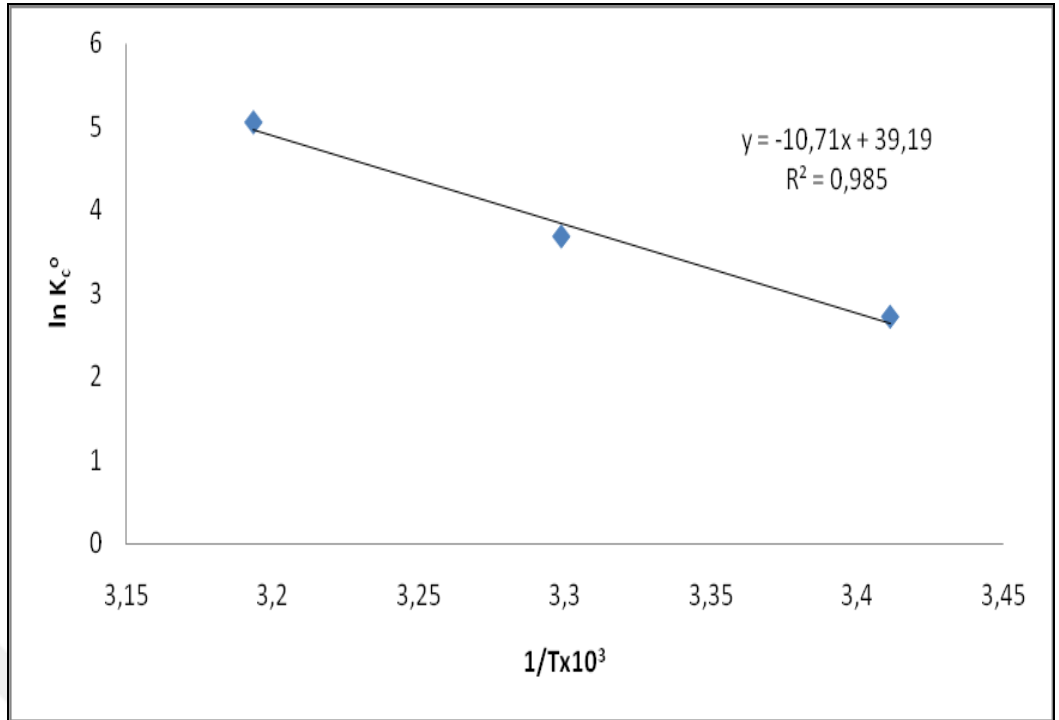
### 4.3.1. Cu (II) Adsorpsiyon için Termodinamik Fonksiyonlarının Hesaplanması



Şekil 4.20. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) adsorpsiyonu  $C_e$ - $K_c$  Çizimi

**Tablo 4.4.** Cu(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon termodinamik verileri (V=25 mL, m=1 g, t= 120 dk.)

T(K)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	C <sub>a</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Adsorpsiyon	K <sub>c</sub> (C <sub>a</sub> /C <sub>e</sub> )
<b>293,15</b>	700	20,62	679,38	16,98	97.05	32.95
	1000	80,34	919,66	22,99	91.97	11.45
	1300	216,15	1083,85	27,1	83.37	5.01
	1600	368,00	1232	30,8	77.00	3.35
	1900	617,40	1282,6	32,06	67.51	2.08
	2500	1045,20	1454,8	36,37	58.19	1.39
	3000	1562,40	1437,6	35,94	47.92	0.92
<b>303,15</b>	700	9,16	690,84	17,27	98,69	75.42
	1000	19,30	980,70	24,52	98,07	50.81
	1300	51,60	1248,4	31,21	96,03	24.19
	1600	149,12	1450,88	36,27	90,68	9.73
	1900	281,20	1618,80	40,47	85,20	5.76
	2500	682,70	1817,30	45,43	72,69	2.66
	3000	1019,04	1980,96	49,52	66,03	1.94
<b>313,15</b>	700	4,07	695,93	17,40	99,42	170.99
	1000	4,65	995,35	24,88	99,54	214.05
	1300	4,56	1295,44	32,39	99,65	284.09
	1600	28,23	1571,77	39,29	98,24	55.68
	1900	95,56	1804,44	45,11	94,97	18.88
	2500	486,20	2013,80	50,35	80,55	4.14
	3000	758,60	2241,40	56,04	74,71	2.95



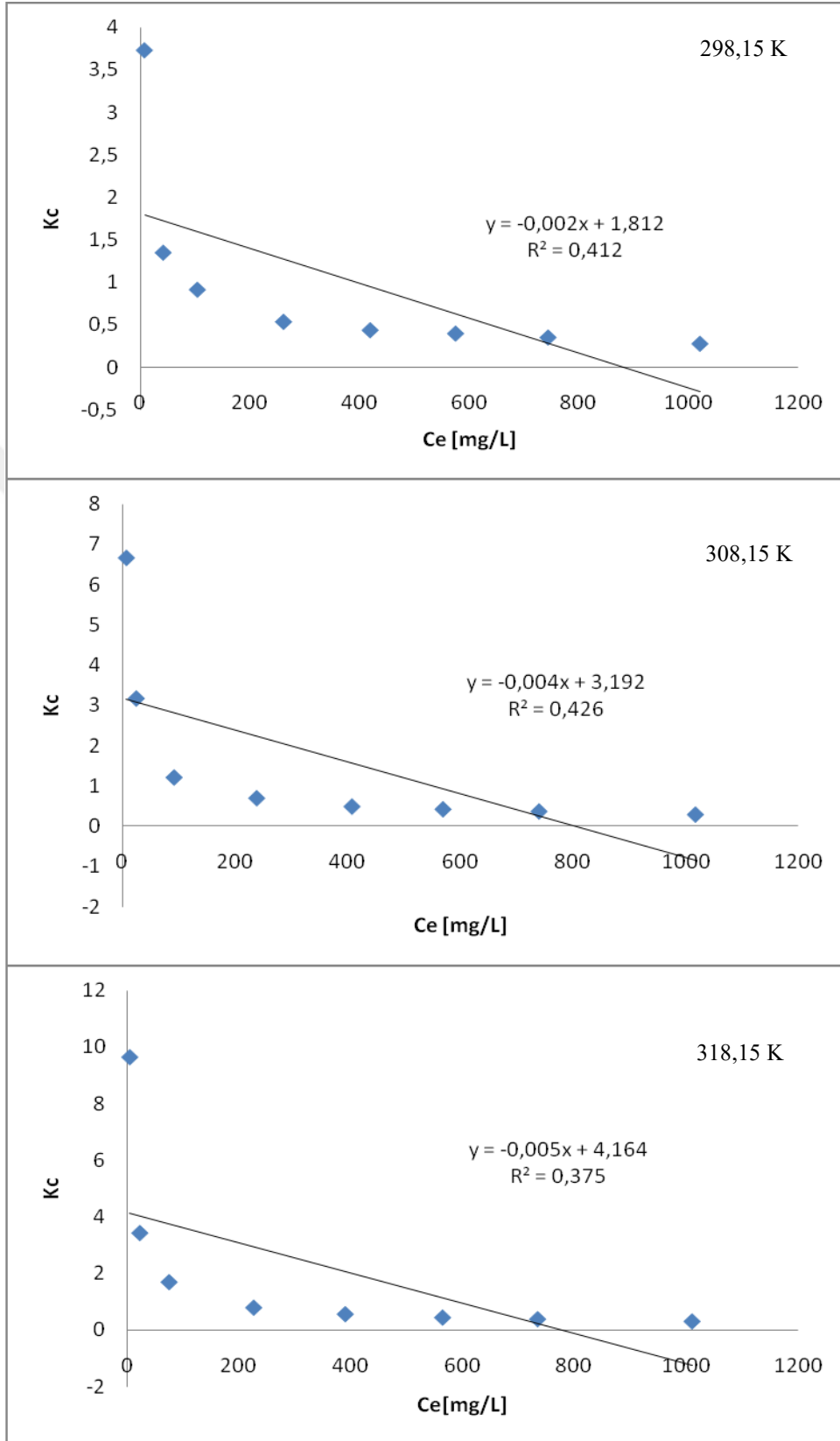
**Şekil 4.21** Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) Adsorpsiyonu için 1/T- lnKco Çizimi  
 $\ln K_c^\circ = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$

**Tablo 4.5.** Cu(II) adsorpsiyonunda termodinamik fonksiyon verileri

T (K)	1/T	Kc °	1/Tx10³	lnKc °	ΔG° (j/mol)	ΔH° (kj/mol)	ΔS° (kj/molK)
293,15	0,00341122	15,098	3,411223	2,714562	-6616,46		
303,15	0,0032987	39,676	3,2987	3,680746	-9277,47	89,10	0,33
313,15	0,00319336	156,73	3,193358	5,054521	-13160,4		

Tablo 4.6' da elde edilen veriler doğrultusunda  $\Delta G^\circ$  değerlerin negatif olması adsorpsiyon olayının istemli olduğu ayrıca sıcaklığın artmasıyla negatif değer de paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Serbest entropi değişiminin ( $\Delta S^\circ$ ) ise pozitif değeri metal adsorpsiyonu boyunca katı ile sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığı sonucu çıkarılmıştır. Pozitif  $\Delta H$  değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.

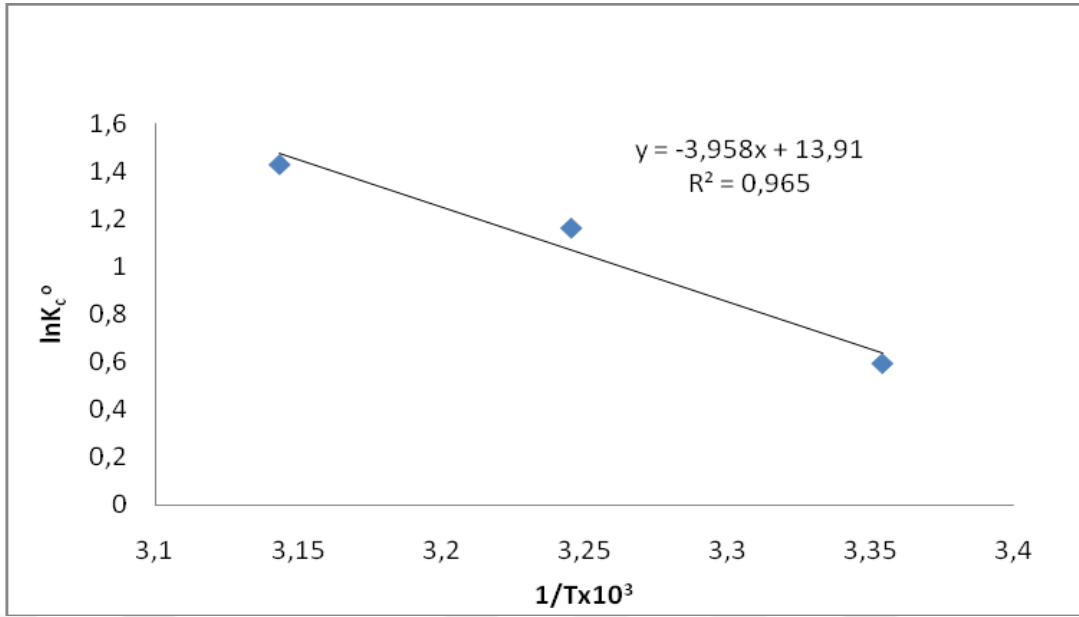
### 4.3.2. Cd (II) Adsorpsiyon için Termodinamik Fonksiyonlarının Hesaplanması



Şekil 4.22 Farklı Sıcaklıklarda Cd(II) adsorpsiyonu Ce-Kc Çizimi

**Tablo 4.6.** Cd(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon termodinamik verileri (V=25 mL, m=1 g, t= 120 dk.)

T(K)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Adsorpsiyon	Kc (Ca/Ce)
<b>298,15</b>	40,16	8.49	31,67	0.79	78.86	3.73
	100,33	42.75	57,58	1.44	57.39	1.35
	200,66	105.00	95,66	2.39	47.67	0.91
	401,33	262.00	139,33	3.48	34.72	0.53
	601,99	420.00	181,99	4.55	30.23	0.43
	802,66	575.60	227,06	5.68	28.29	0.39
	1003,33	744.20	259,13	6.48	25.83	0.35
	1300,31	1021.00	279,31	6.98	21.48	0.27
<b>308,15</b>	40,16	6.55	43,61	1.09	86.94	6.66
	100,33	24.10	76,23	1.91	75.98	3.16
	200,66	91.20	109,46	2.74	54.55	1.20
	401,33	238.10	163,23	4.08	40.67	0.69
	601,99	407.50	194,49	4.86	32.31	0.48
	802,66	569.30	233,36	5.83	29.07	0.41
	1003,33	740.00	263,33	6.58	26.25	0.36
	1300,31	1018.00	282,31	7.06	21.71	0.28
<b>318,15</b>	40,16	4.72	45,44	1.14	90.59	9.63
	100,33	22.74	77,59	1.94	77.33	3.41
	200,66	74.98	125,68	3.14	62.63	1.68
	401,33	226.30	175,03	4.38	43.61	0.77
	601,99	390.00	211,99	5.30	35.21	0.54
	802,66	564.00	238,66	5.97	29.73	0.42
	1003,33	734.00	269,33	6.73	26.84	0.37
	1300,31	1010.00	290,31	7.26	22.33	0.29



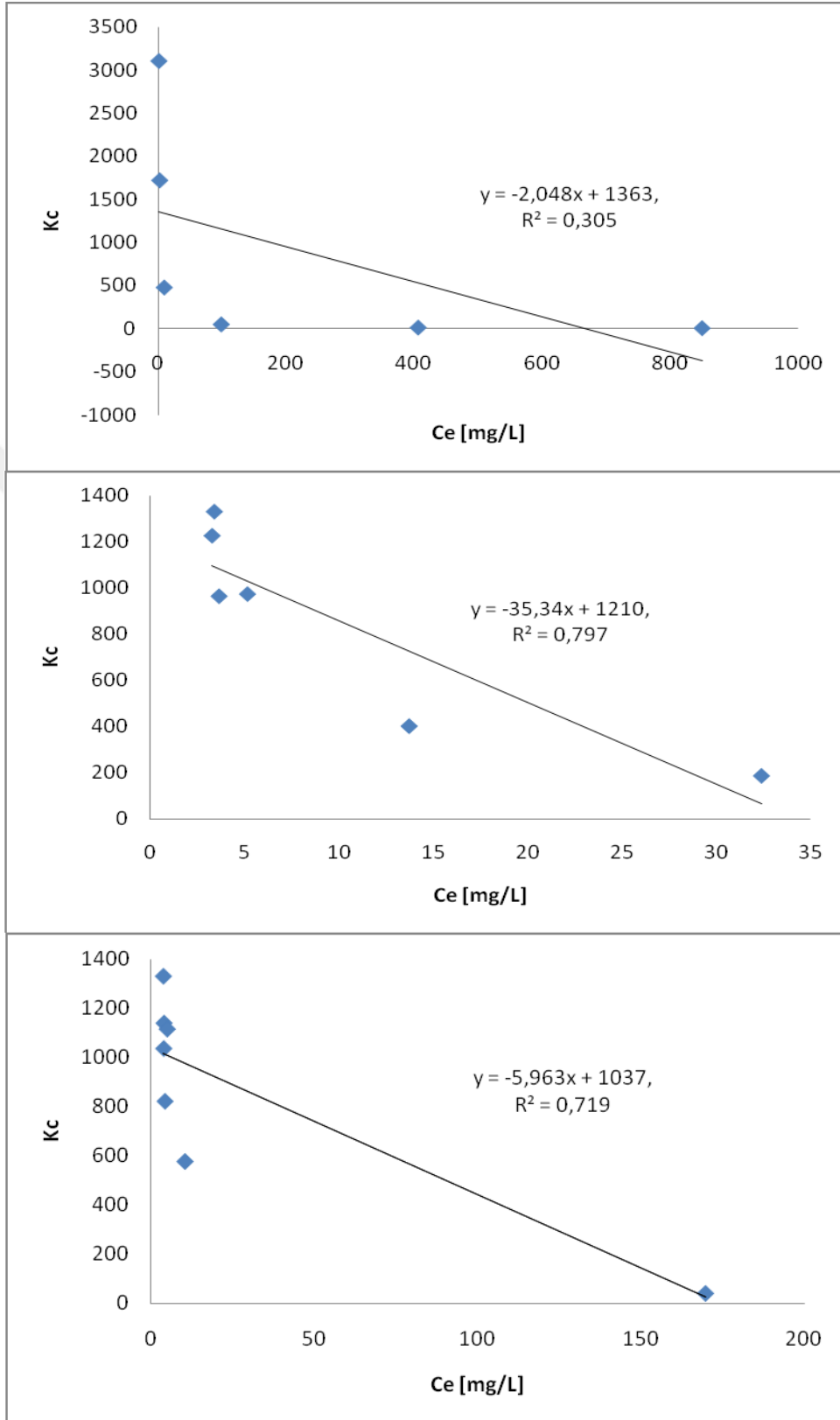
Şekil 4.23 Farklı Sıcaklıklarda Cd(II) Adsorpsiyonu için 1/T- lnK<sub>c</sub><sup>0</sup> Çizimi

Tablo 4.7. Cd(II) adsorpsiyonunda termodinamik fonksiyon verileri

T (K)	1/T	K <sub>c</sub> <sup>0</sup>	1/Tx10 <sup>3</sup>	lnK <sub>c</sub> <sup>0</sup>	ΔG <sup>0</sup> (j/mol)	ΔH <sup>0</sup> (kj/mol)	ΔS <sup>0</sup> (kj/molK)
298,15	0,003354	1,8128	3,354016	0,594873	-1474,67		
308,15	0,003245	3,1929	3,245173	1,16093	-2974,43	32,91	0,12
318,15	0,003143	4,1643	3,143171	1,426548	-3773,59		

Tablo 4.8' da elde edilen veriler doğrultusunda Cu(II)adsorpsiyon olayına benzer olarak ΔG<sup>0</sup> değerlerin negatif olması adsorpsiyon olayının istemli olduğu sonucu çıkmaktadır. Ayrıca serbest entropi değişiminin (ΔS<sup>0</sup>) ise pozitif değeri metal adsorpsiyonu boyunca katı ile sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığı sonucu çıkarılmıştır. Pozitif ΔH değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.

### 4.3.3. Pb (II) Adsorpsiyon için Termodinamik Fonksiyonlarının Hesaplanması

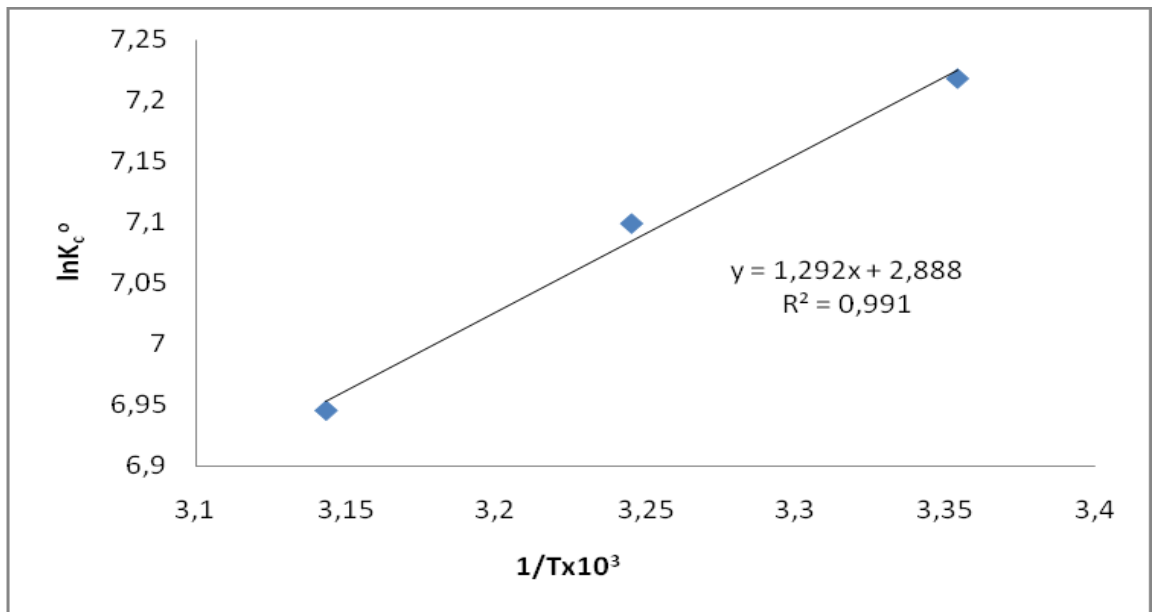


Şekil 4.24 Farklı Sıcaklıklarda Pb (II) adsorpsiyonu Ce-Kc Çizimi



**Tablo 4.8.** Pb(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon termodinamik verileri (V=25 mL, m=1 g, t= 120 dk.)

T(K)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Adsorpsiyon	Kc (Ca/Ce)
298,15	3516,31	1,13	3515,18	87,8795	99,97	3110,779
	4018,64	2,33	4016,31	100,4078	99,94	1723,738
	4520,97	9,43	4511,54	112,7885	99,79	478,4242
	5023,3	98,45	4924,85	123,1213	98,04	50,02387
	5508,75	406,12	5102,63	127,5658	92,63	12,56434
	6009,55	849,84	5159,71	128,9928	85,86	6,07139
308,15	3516,31	3,64	3512,67	87,81675	99,90	965,0192
	4018,64	3,27	4015,37	100,3843	99,92	1227,942
	4520,97	3,39	4517,58	112,9395	99,93	1332,619
	5023,3	5,15	5018,15	125,4538	99,90	974,3981
	5508,75	13,73	5495,02	137,3755	99,75	400,22
	6009,55	32,44	5977,11	149,4278	99,46	184,2512
318,15	3516,31	4,27	3512,04	87,82	99,88	965,02
	4018,64	3,87	4014,77	100,38	99,90	1227,94
	4520,97	3,96	4517,01	112,94	99,91	1332,62
	5023,3	3,77	5019,53	125,45	99,92	974,40
	5508,75	4,93	5503,82	137,38	99,91	400,22
	6009,55	10,39	5999,16	149,43	99,83	184,25



**Şekil 4.25** Farklı Sıcaklıklarda Pb (II) Adsorpsiyonu için  $1/T - \ln K_c$  Çizimi

**Tablo 4.9.** Pb(II) adsorpsiyonunda termodinamik fonksiyon verileri (V=50 mL, m=1 g, t=90 dak, hız=150 rpm)

T (K)	1/T	K <sub>c</sub> <sup>o</sup>	1/Tx10 <sup>3</sup>	lnK <sub>c</sub> <sup>o</sup>	ΔG <sup>o</sup> (j/mol)	ΔH <sup>o</sup> (kj/mol)	ΔS <sup>o</sup> (kj/molK)
298,15	0,003354	1363,8	3,354016	7,21803	-17893,3		
308,15	0,003245	1210,4	3,245173	7,098706	-18187,7	-10,7498	0,023987
318,15	0,003143	1037,9	3,143171	6,944955	-18371,2		

#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon, kütlenin bir sıvıyı (adsorbat) sıvı fazdan adsorban yüzeyine transfer ettiği fizikokimyasal bir işlemdir (Silva ve ark., 2004). Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili bir çalışma, işlemin verimliliği için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için istenir (Jain ve ark., 2003).

Çeşitli adsorpsiyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Kinetik modelleri metal iyonlarının adsorpsiyonunu tanımlar. Birinci mertebeden kinetik süreç, sıvı ve katı fazlar arasında kurulmuş bir denge ile tersinir reaksiyon için kullanılmıştır. Lagergren'in pseudo first-order birinci mertebe denklemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Taty-Costodes ve ark., 2003; Bulut ve Aydın, 2006).

Son zamanlarda Mckay ve Ho (1999), Vadivelan ve Kumar (2005), adsorpsiyon sisteminin çoğunun, ifade edilebilecek bir pseudo second-order kinetic modeli olduğunu belirtmiştir.

Bir diğer kinetik modeli, Parçacık difüzyon modeli (intraparticle diffusion model) denklemi olarak ifade edilir (Weber ve Morriss, 1963).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

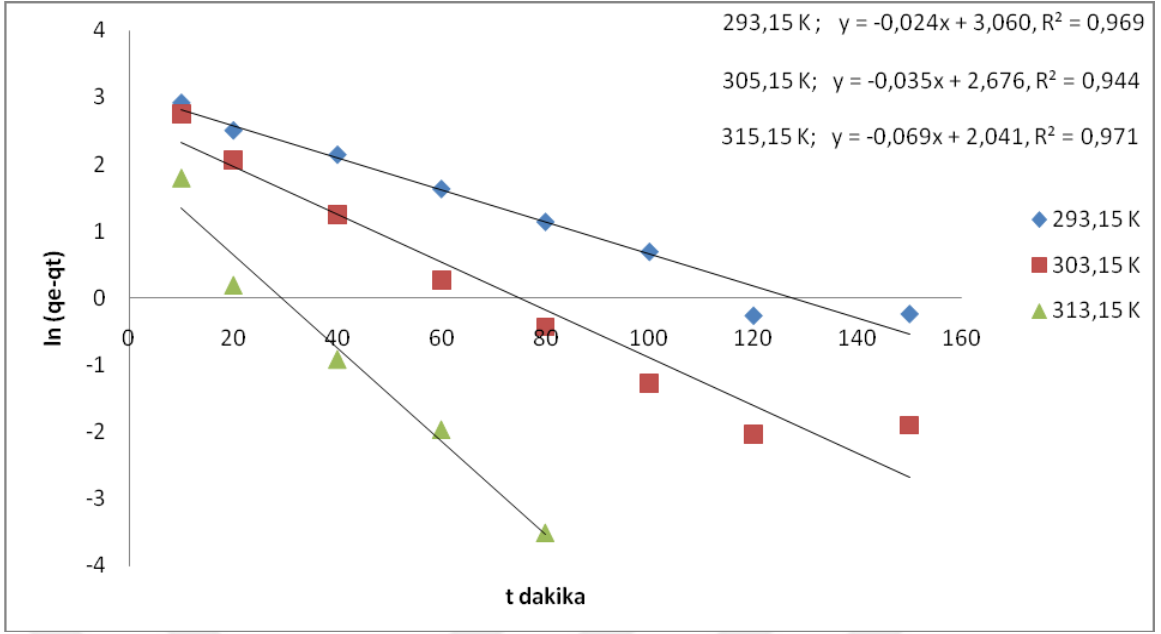
$q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) 'nin  $t$  (dk) ve  $k_{id}$  (mg g<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup>) sorpsiyon miktarı, intrapartikül difüzyon modelinin hız sabitidir.  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$ 'nin çizimi, herhangi bir adsorpsiyon sürecinin üç ana adımda gerçekleştiğini gösteren çok yönlü olabilir.

- (i) film difüzyonu
- (ii) (ii) parçacık veya gözenek difüzyonu
- (iii) (iç sorpsiyon

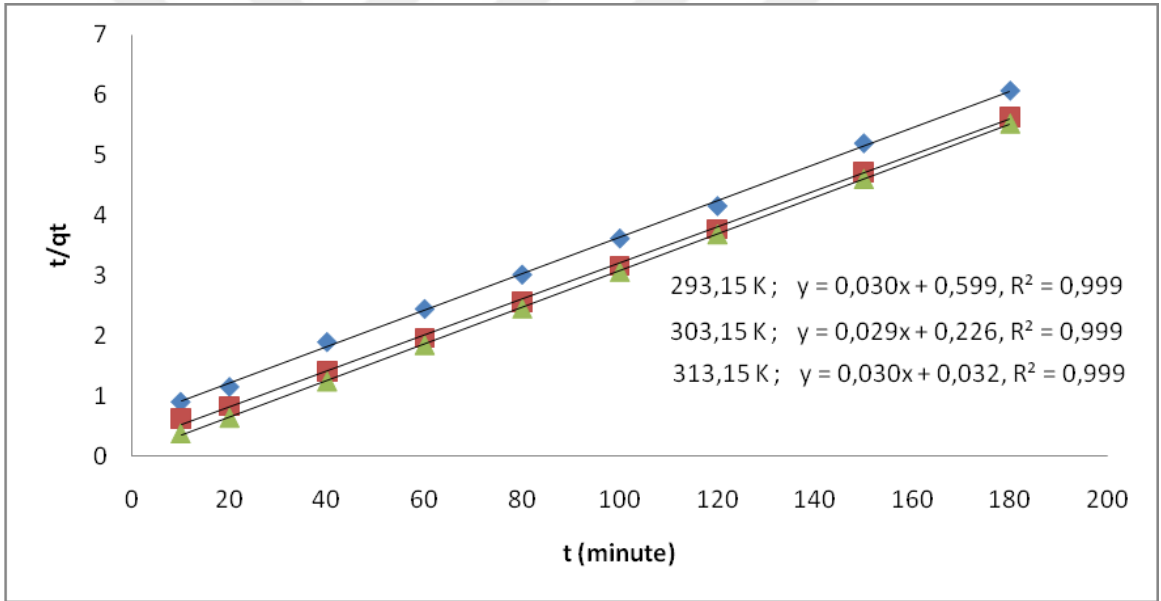
#### 4.4.1. Cu(II) Adsorpsiyon kinetiği

**Tablo 4.10.** Cu(II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği verileri (V=25mL, m=1.0 g, )

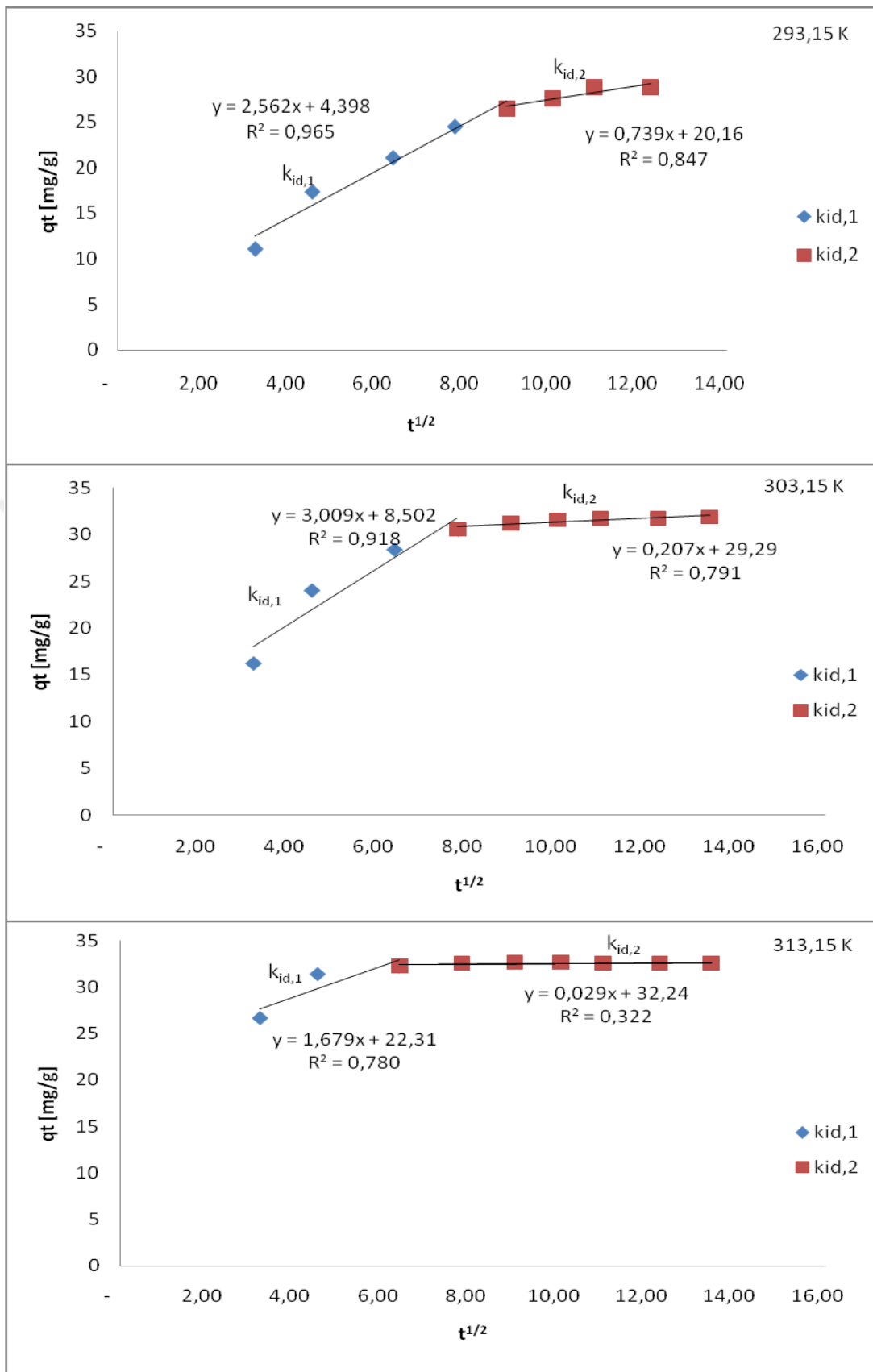
T(K)	t (dk.)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/L)
293,15	0	1307	0
	10	864,84	11,07
	20	613,36	17,35
	40	464,1	21,09
	60	327,06	24,51
	80	247,52	26,5
	100	202,51	27,63
	120	152,1	28,86
	150	154,07	28,84
	180	122,4	29,63
303,15	0	1307	0
	10	654	16,24
	20	345,5	24,06
	40	169,98	28,44
	60	84,15	30,59
	80	57,9	31,25
	100	42,8	31,62
	120	36,81	31,77
	150	37,56	31,75
	180	31,54	31,9
313,15	0	1307	0
	10	160,15	26,67
	20	48,98	31,45
	40	16,72	32,26
	60	6,08	32,52
	80	1,97	32,63
	100	0,63	32,66
	120	3,82	32,56
	150	4,83	32,56
	180	4,53	32,56



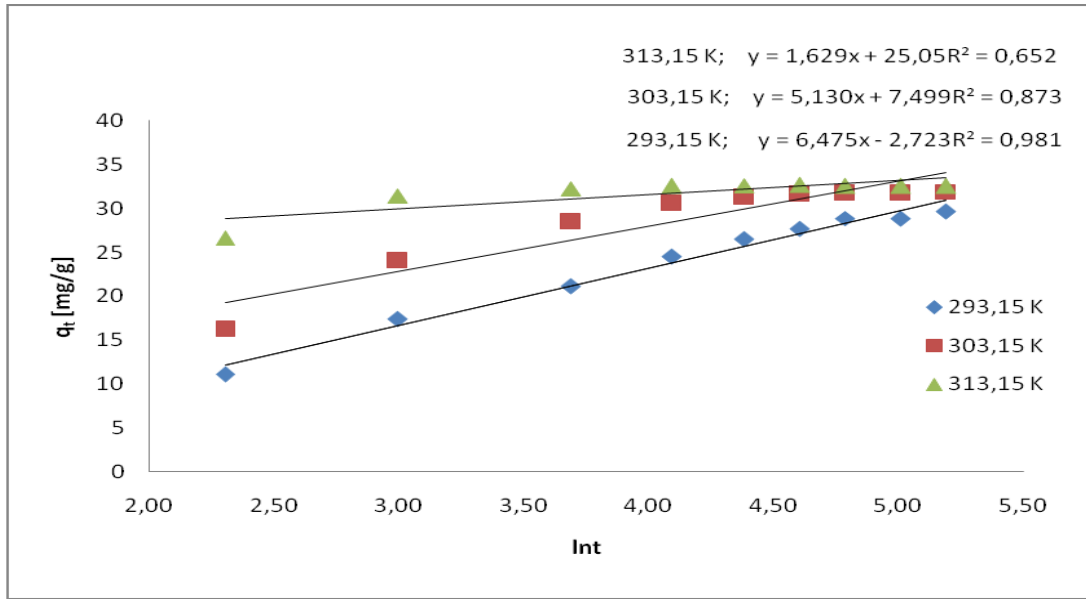
Şekil 4.26. Cu (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-first order kinetik modeli eğrisi



Şekil 4.27. Cu (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-second order kinetik modeli



Şekil 4.28. Cu(II) adsorpsiyonu için Intraparticle Difüzyon Kinetik Modeli



Şekil 4.29. Cu(II) Adsorpsiyonu için Elovich Kinetik Modeli

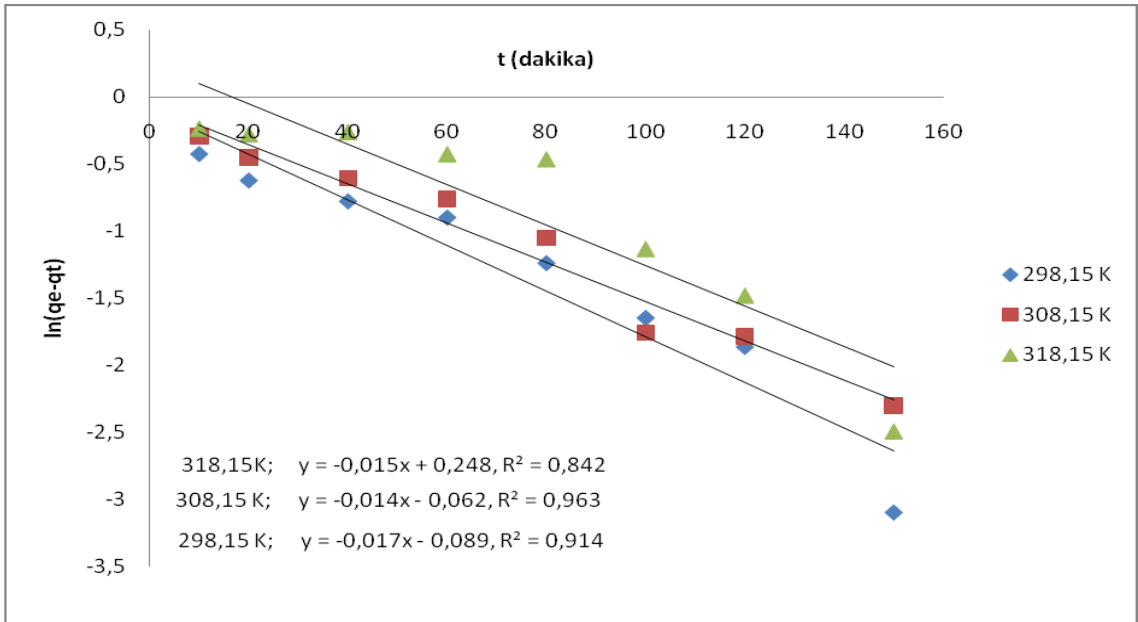
Tablo 4.11. Cu (II) adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo-first ve Pseudo-second order, Intraparticle Difüzyon ve Elovich kinetik modeli sabitleri ( V=25 mL, m= 1,0 g)

	Sıcaklık (K)		
	293,15	303,15	313,15
<b>Pseudo-first order kinetik modeli</b>			
$q_e(\text{mgg}^{-1})$	21,34	14,54	7,70
$k_1(\text{dak}^{-1})$	0,024	0,0357	0,0696
$R^2$	0,969	0,944	0,7856
<b>Pseudo-second order kinetik modeli</b>			
$q_e(\text{mgg}^{-1})$	32,85	33,55	32,79
$k_2(\text{dak}^{-1})$	0,0015	0,0039	0,0291
$R^2$	0,999	0,999	0,999
<b>Difüzyon kinetik modeli</b>			
$k_{id,1}(\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	2,5621	3,0094	1,6794
$R^2$	0,9651	0,918	0,7803
$C_1$	4,398	8,502	22,31
$k_{id,2}(\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	0,7398	0,2076	0,0297
$R^2$	0,8479	0,7913	0,3225
$C_2$	20,16	29,29	32,24
<b>Elovich kinetik modeli</b>			
$\beta(\text{mgg}^{-1})$	0,1544	0,1949	0,6138
$\alpha(\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1})$	4,2527	22,1289	77778274,9
$R^2$	0,9812	0,8736	0,652

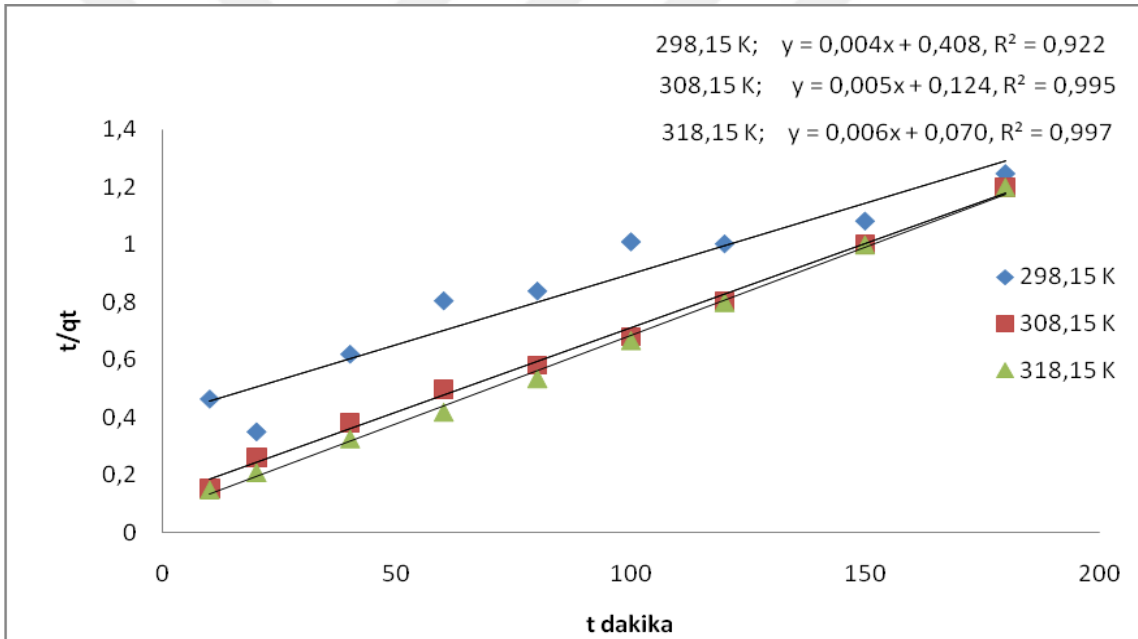
#### 4.4.2. Cd(II) Adsorpsiyon kinetiği

**Tablo 4.12.** Cd (II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği verileri ( V=25 mL, m=1.0 g)

T(K)	t (dk.)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/L)
298,15	0	401,33	0
	10	284,6	2,91825
	20	279,9	3,03575
	40	276,8	3,11325
	60	274,7	3,16575
	80	270	3,28325
	100	266,1	3,38075
	120	264,6	3,41825
	150	260,2	3,52825
	180	258,4	3,57325
308,15	0	401,33	0
	10	283,9	2,93575
	20	279,5	3,04575
	40	275,8	3,13825
	60	272,7	3,21575
	80	268	3,33325
	100	260,9	3,51075
	120	260,7	3,51575
	150	258	3,58325
	180	254	3,68325
318,15	0	401,33	0
	10	273,5	3,19575
	20	272,2	3,22825
	40	272,7	3,21575
	60	268	3,33325
	80	267	3,35825
	100	254,7	3,66575
	120	250,9	3,76075
	150	245,1	3,90575
	180	241,8	3,98825

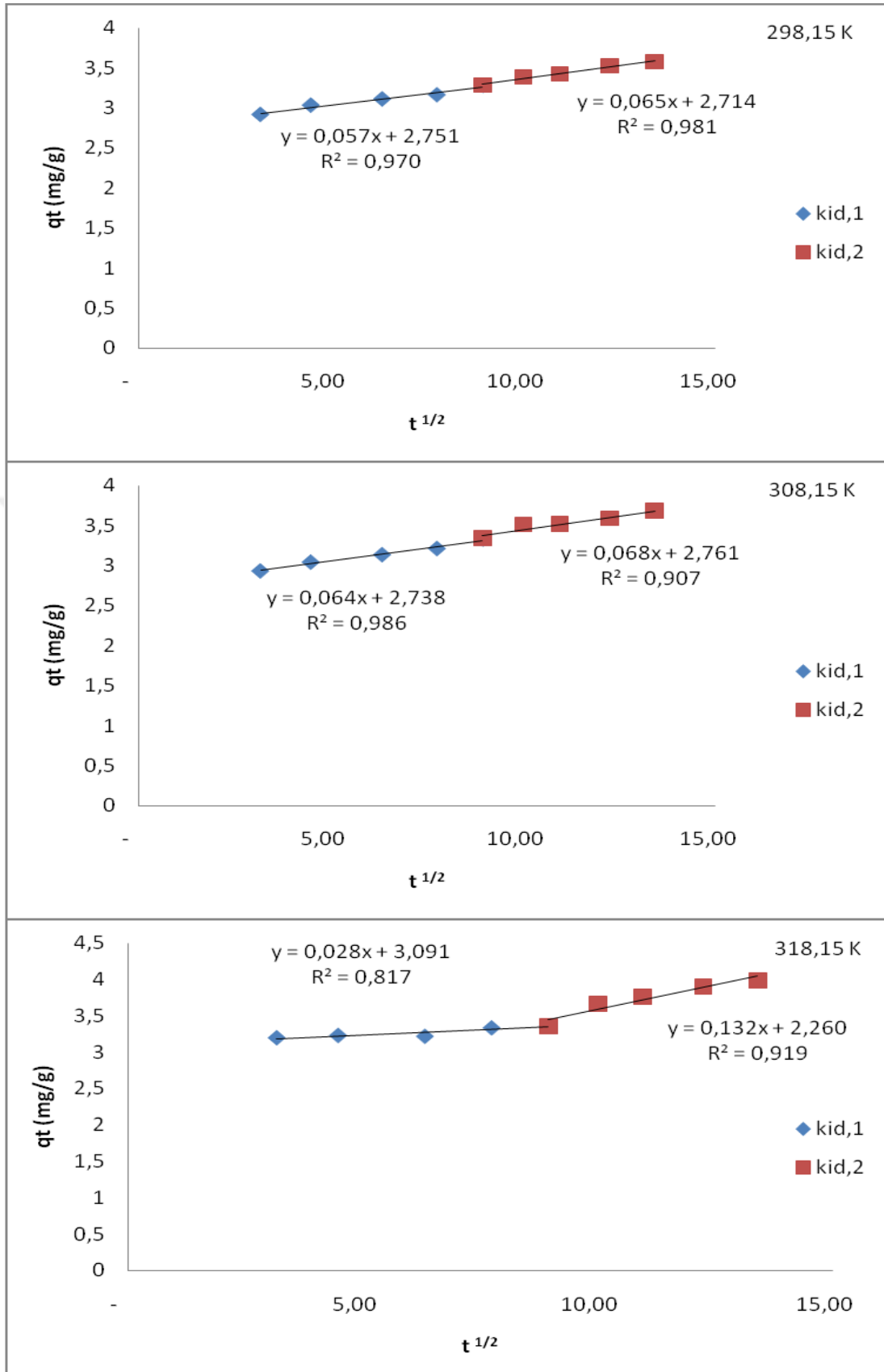


Şekil 4.30. Cd (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-first order kinetik modeli

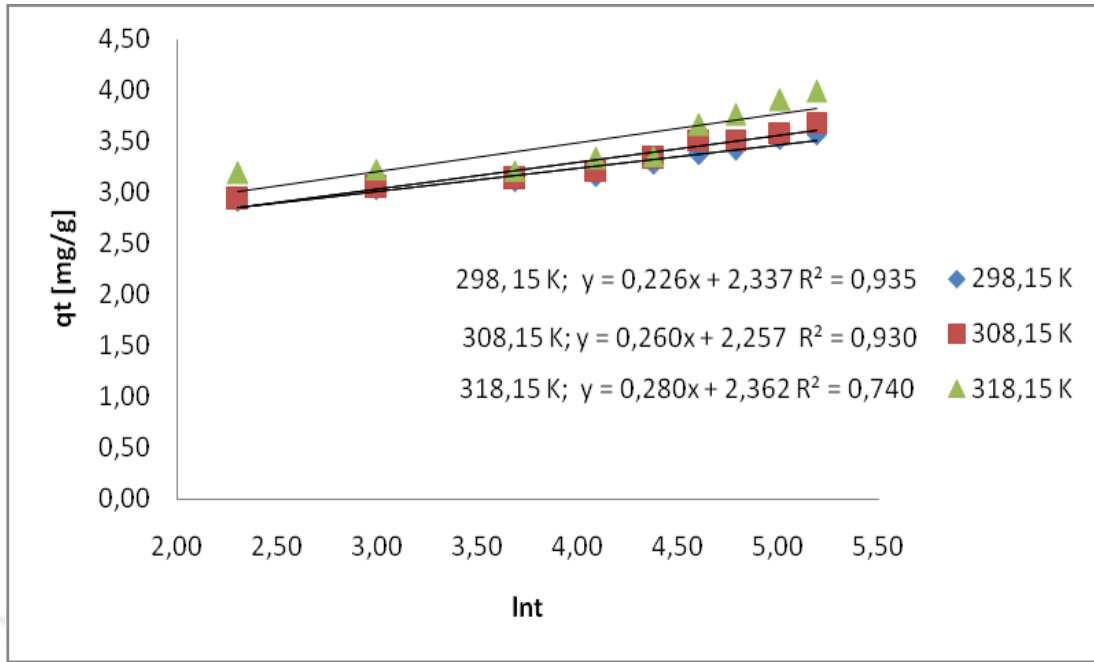


Şekil 4.31. Cd (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-second order kinetik modeli





Şekil 4.32. Cd (II) adsorpsiyonu için Intraparticle Difüzyon Kinetik Modeli



Şekil 4.33. Cd (II) Adsorpsiyonu için Elovich Kinetik Modeli

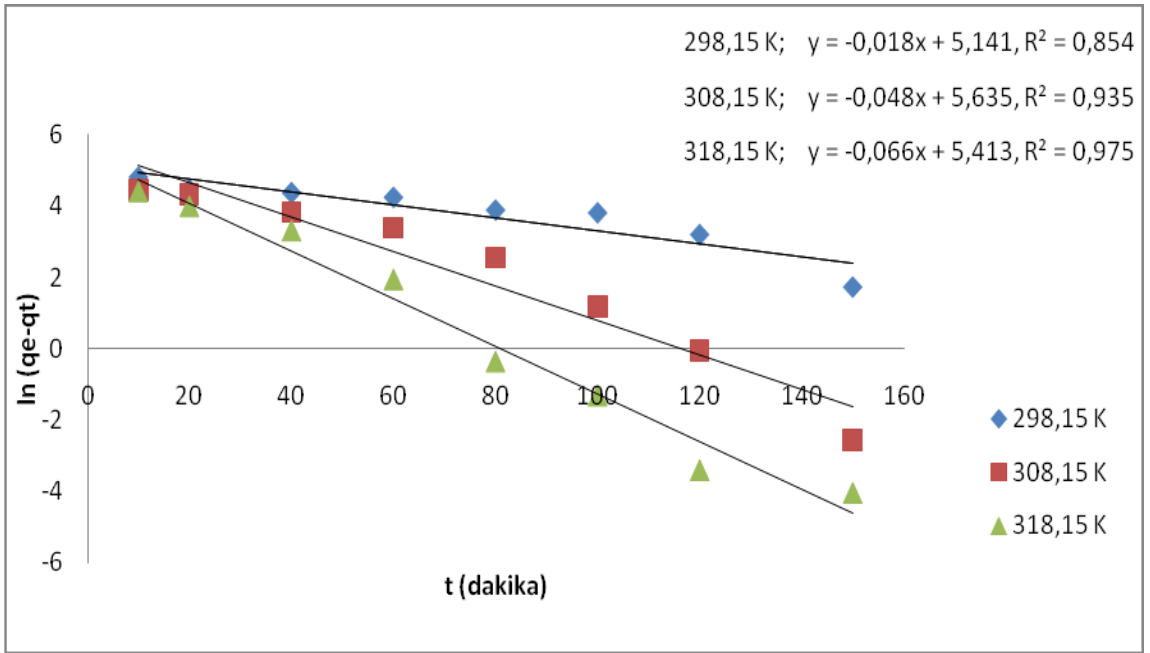
Tablo 4.13. Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo-first ve Pseudo-second order, Intraparticle Difüzyon ve Elovich kinetik modeli sabitleri ( V=25 mL, m= 1,0 g)

	Sıcaklık (K)		
	298,15	308,15	318,15
<b>Pseudo-first order kinetik modeli</b>			
$q_e(\text{mgg}^{-1})$	0,9146	0,9390	1,2825
$k_1(\text{dak}^{-1})$	0,017	0,0147	0,0151
$R^2$	0,9147	0,963	0,8422
<b>Pseudo-second order kinetik modeli</b>			
$q_e(\text{mgg}^{-1})$	204,08	169,49	163,93
$k_2(\text{dak}^{-1})$	$5,88 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-4}$	$5,26 \times 10^{-4}$
$R^2$	0,9225	0,9954	0,9974
<b>Difüzyon kinetik modeli</b>			
$k_{id,1}(\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	0,057	0,064	0,028
$R^2$	0,970	0,986	0,817
$C_1$	2,751	2,738	3,091
$k_{id,2}(\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	0,065	0,068	0,132
$R^2$	0,981	0,907	0,919
$C_2$	2,714	2,761	2,260
<b>Elovich kinetik modeli</b>			
$\beta(\text{mgg}^{-1})$	4,4209	3,8417	3,5663
$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1})$	6947,34	1518,06	1278,12
$R^2$	0,935	0,930	0,740

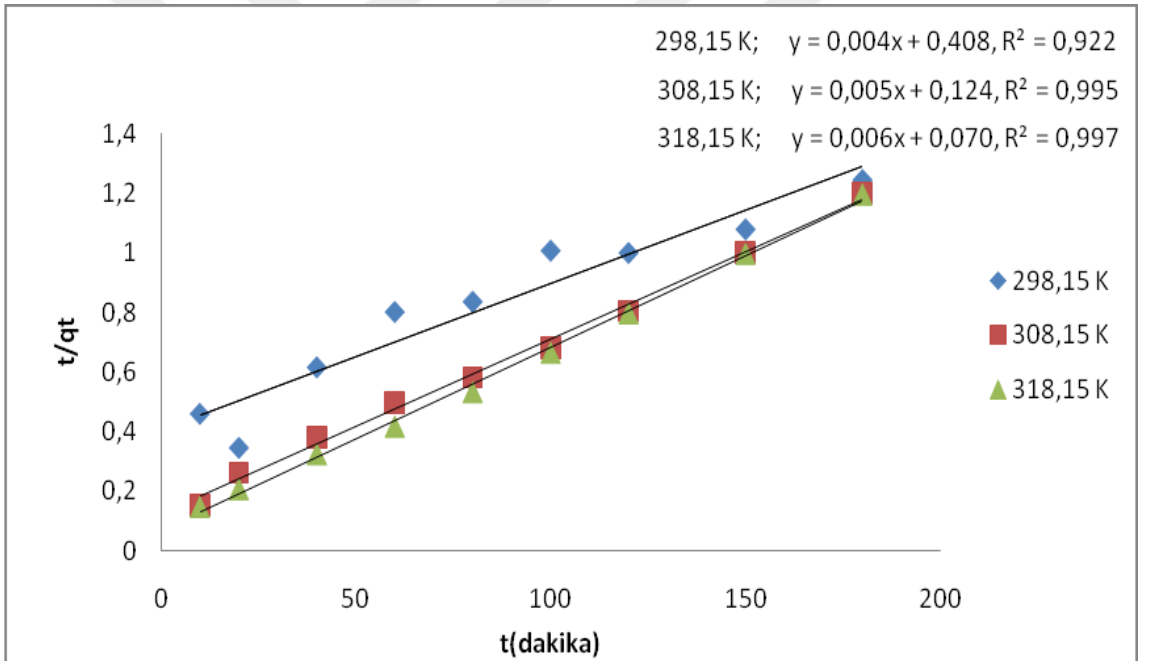
#### 4.4.3. Pb (II) Adsorpsiyon kinetiği

**Tablo 4.14.** Pb (II) 'nin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiği verileri (V=25 mL, m=1.0 g.)

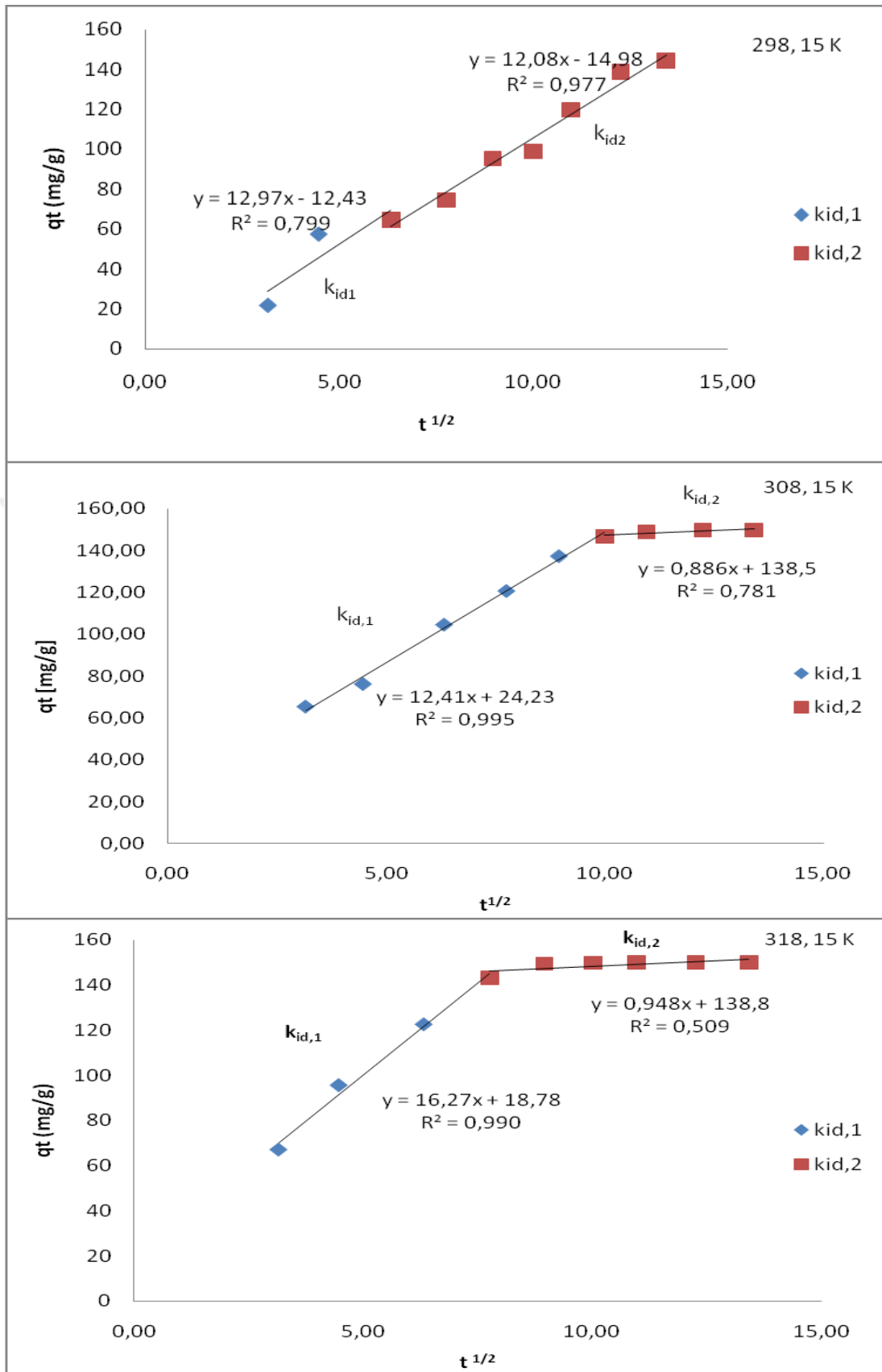
T(K)	t (dak)	C <sub>e</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mgL <sup>-1</sup> )
298,15	0	6009	0
	10	5143	21,65
	20	3710	57,48
	40	3420	64,73
	60	3024	74,63
	80	2190	95,48
	100	2046	99,08
	120	1219	119,75
	150	460,5	138,71
	180	233,35	144,39
308,15	0	6009	0
	10	3398	65,28
	20	2966	76,08
	40	1832	104,43
	60	1187	120,55
	80	521,4	137,19
	100	141	146,70
	120	50,48	148,96
	150	15,67	149,83
	180	12,76	149,91
318,15	0	6009	0
	10	3324	67,13
	20	2184	95,63
	40	1107	122,55
	60	282,45	143,16
	80	30,62	149,46
	100	13,43	149,89
	120	3,93	150,13
	150	3,3	150,14
	180	2,53	150,16



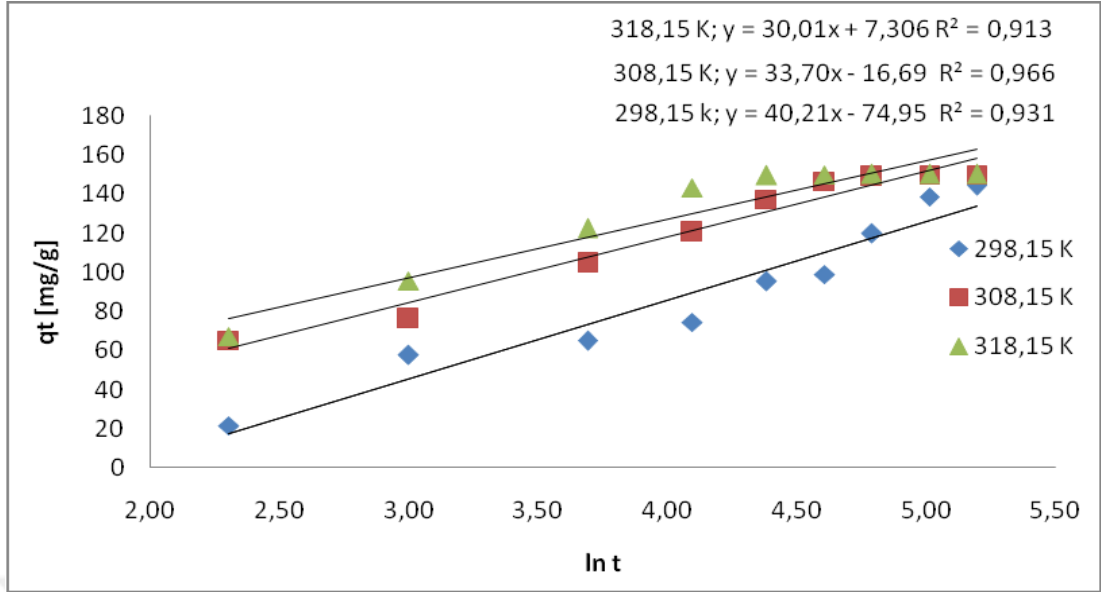
Şekil 4.34. Pb (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-first order kinetik modeli



Şekil 4.35. Pb (II) Adsorpsiyonu için Pseudo-second order kinetik modeli



Şekil 4.36. Pb (II) adsorpsiyonu için Intraparticle Difüzyon Kinetik Modeli



Şekil 4.37. Pb (II) Adsorpsiyonu için Elovich Kinetik Modeli

Tablo 4.15. Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo-first ve Pseudo-second order, Intraparticle Difüzyon ve Elovich kinetik modeli sabitleri ( V=25 mL, m= 1,0 g)

	Sıcaklık (K)		
	298,15	308,15	318,15
<b>Pseudo-first order kinetik modeli</b>			
$q_e(\text{mgg}^{-1})$	171,02	280,14	224,43
$k_1(\text{dak}^{-1})$	0,0183	0,0484	0,0668
$R^2$	0,8548	0,9357	0,9758
<b>Pseudo-second order kinetik modeli</b>			
$q_e(\text{mgg}^{-1})$	204,08	169,49	163,93
$k_2(\text{dak}^{-1})$	$5,87 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^{-4}$	$5,25 \times 10^{-4}$
$R^2$	0,9225	0,9954	0,9974
<b>Difüzyon kinetik modeli</b>			
$k_{id,1}(\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	12,977	12,419	16,278
$R^2$	0,799	0,995	0,990
$C_1$	-12,43	24,23	18,78
$k_{id,2}(\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1/2})$	12,087	0,886	0,9482
$R^2$	0,977	0,781	0,509
$C_2$	-14,98	138,5	138,8
<b>Elovich kinetik modeli</b>			
$\beta(\text{mgg}^{-1})$	0,1249	0,0297	0,0331
$\alpha(\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1})$	$6,88 \cdot 10^{-4}$	20,51	38,48
$R^2$	0,931	0,966	0,913

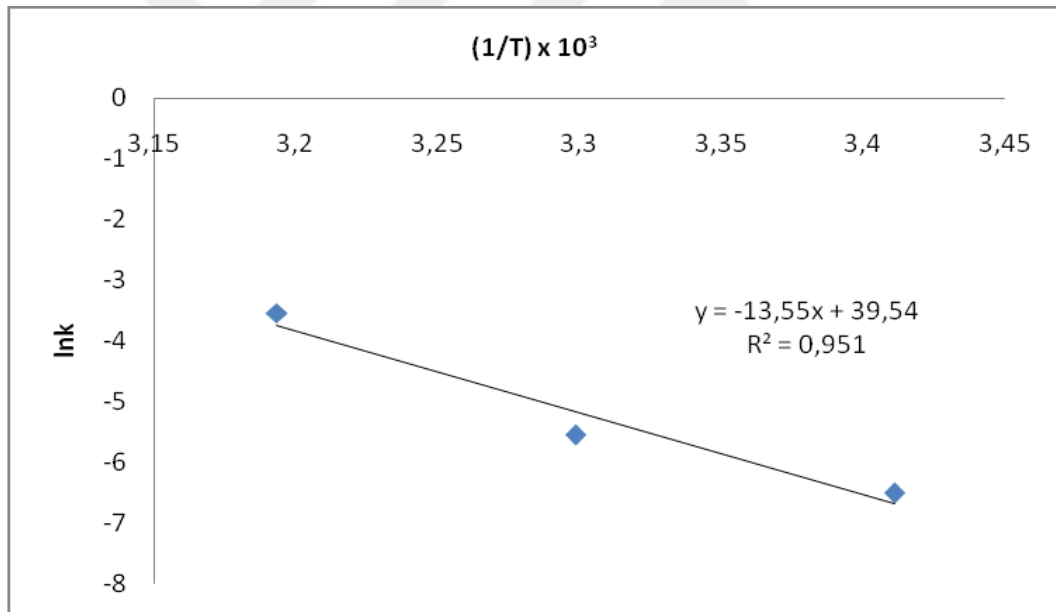
## 4.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

### 4.5.1. Cu (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Aktivasyon Enerjisi

Aktivasyon enerjilerinin bulunması üç farklı sıcaklıkta ikinci derece kinetiğine göre Cu(II) için elde edilen hız sabitleri  $1/T$  karşı geçirilirse doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur.

**Tablo 4.16.** Cu (II) adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

T	k	1000. 1/T	lnk	$E_a$ (Jmol <sup>-1</sup> )
293,15	0,0015	3,411223	-6,50229	<b>112,68</b>
303,15	0,0039	3,298697	-5,54678	
313,15	0,0291	3,193358	-3,53702	



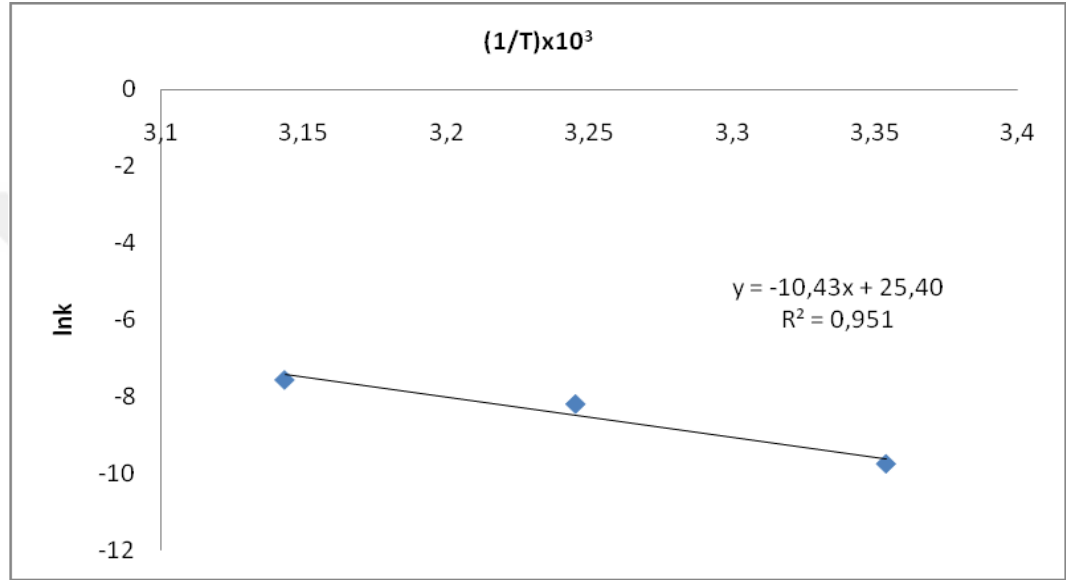
**Şekil.4.38.** Sulu Çözeltiden Cu(II) Adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius Çizimi

### 4.5.2. Cd (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Aktivasyon Enerjisi

Aktivasyon enerjilerinin bulunması üç farklı sıcaklıkta ikinci derece kinetiğine göre Cd (II) için elde edilen hız sabitleri  $1/T$  karşı geçirilirse doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur.

**Tablo 4.17.** Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

T	k	1000. 1/T	lnk	E <sub>a</sub> (jmol <sup>-1</sup> )
298,15	0,0000588	3,354016	-9,74137	<b>86.71</b>
308,15	0,00028	3,245173	-8,18072	
318,15	0,000526	3,143171	-7,55021	



**Şekil 4.39.** Sulu Çözeltilerden Cd (II) Adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius Çizimi

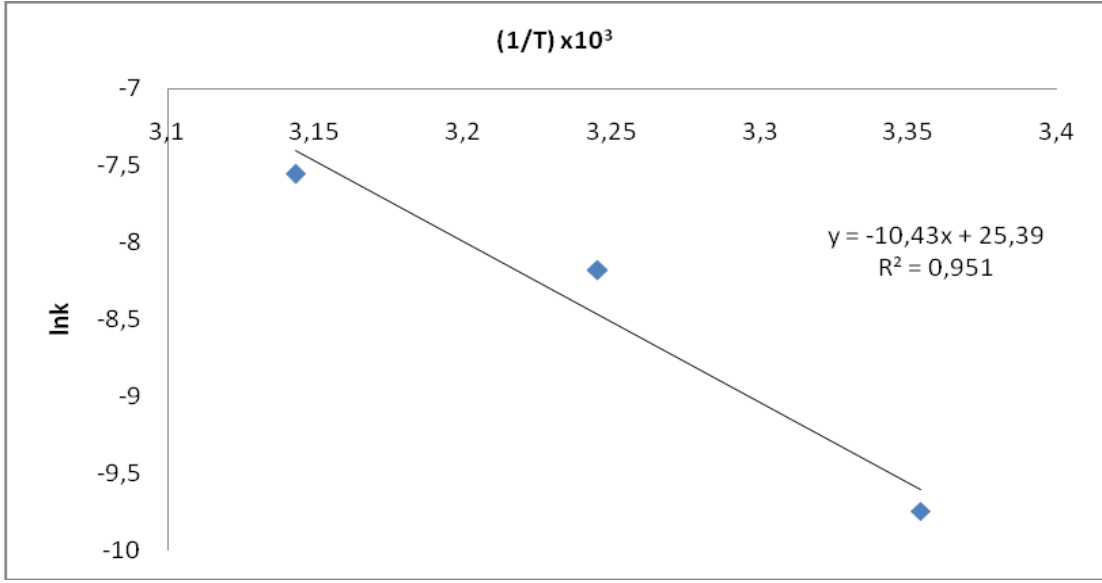
#### 4.5.3. Pb (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Aktivasyon Enerjisi

Aktivasyon enerjilerinin bulunması üç farklı sıcaklıkta ikinci derece kinetiğine göre Pb(II) için elde edilen hız sabitleri  $1/T$  karşı geçirilirse doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur.

**Tablo 4.18.** Pb (II) adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

T	k	1000. 1/T	lnk	E <sub>a</sub> (jmol <sup>-1</sup> )
298,15	0,0000587	3,354016	-9,74307	
308,15	0,00028	3,245173	-8,18072	<b>86,71</b>
318,15	0,000525	3,143171	-7,55211	





**Şekil 4.40.** Sulu Çözeltilerden Pb(II) Adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius Çizimi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Siirt ili yakın çevresine ait kilinin üzerine sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelendi. Sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorplanması sırasında adsorplama kapasitesi ve adsorplama kapasitesinin pH, zaman, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonuyla nasıl değiştiği gözlemlendi. Çalışmalarda ağır metal olarak bakır ve kadmiyum ve kurşunun değişik konsantrasyonlarda alınan stok çözeltileri her bir parametre için ayrı ayrı kullanıldı. Ağır metallerin analizleri atomik adsorpsiyon cihazıyla tayin edildi ve kilin sulu çözeltilerden ağır metalleri adsorplama kapasitesi belirlenerek Freundlich izotermi oluşturuldu. Bunun yanı sıra sulu çözeltilerde; belli zaman aralıklarında pH, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak adsorplama kapasiteleri belirlenerek bahsedilen parametrelerin adsorplama kapasitesi üzerine etkileri araştırıldı. Siirt doğal kil minereli örneğin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM ve EDX verileri karşılaştırılmıştır. Siirt doğal kil minerallerinin adsorbent olarak kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Akıncı, Ö., 1967. Eskişehir-124-c1 paftasının jeolojisi ve tabakalı lületaşı zuhurları. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*. 68, (9):21-26.
- Anirudhan T S, Raji C, 1997. Chromium(VI) adsorption by sawdust carbon: Kinetics and equilibrium, *Indian Journal of Chemical Technology*, 4: 228–236.
- Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.F., 2008. Adsorption of Reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1): 337–346.
- Atanassova, I, 1999. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. *Water, Air and Soil Pollution*, 74 (11):113, 115-125.
- Bakırcı, İ., 1990. Pestisitlerin Özellikleri, Tayin Metotları, Çevreye Zararları, Gıda Zincirine Girişleri, İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Bhattacharya, K.G., ve Gupta, S.S., 2006. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*, 12 (3):185– 204.
- Bulut, Y., 2003. Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiği ve dengesinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, 129.
- Bulut Y, Aydın H, 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194: 259–267.
- Ceylan, H., Battal, P., Kubilay, Ş., Şahan, T., 2002. Bitkisel hormonlardan Kinetin ve Indol-3- Asetik Asit (IAA)'nın yüzeyi HNO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile değiştirilmiş bentonit üzerindeki adsorpsiyonu. *III. Ulusal Kromatografi Kongresi*. Isparta.
- Dursun, Y. A., 2006. *Biochemical Engineering Journal* 28, 187-195.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in the solution, *J. Phys. Chem*, 57: 385–470.
- Gaballah I, GOy D, Allain E et al., 1997. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(B): 13–23.
- Giles, C. H., Smith, D., Hutson, A. 1974. A. General Treatment and

- Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Academic Press*, 47, Scotland.
- Goncaoglu, B.İ., Yıldız, Ş., Apaydın, Ö., 2001, Katı atık depolama sahalarında geçirimsiz tabaka olarak kil bariyer kullanılması ve İstanbul depolama sahalarındaki uygulamalar. *10.Ulusal Kil Sempozyumu*.19-22 Eylül 2001, Konya.
- Gökırmak, E., 2006. *Kil Mineralleri Üzerine Ağır Metal Adsopsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research*, 35 (5): 1125-1134.
- Güzel, F., 1991. *Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- Honga, S., Wena, C., Hea, J., Gana, F., Ho, Y.S., 2009. Adsorption ther modynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Hazard Mater Journal* 167 (1-3): 630-633.
- Ho, Y.S., ve McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34 (5): 450–465.
- Jain A K, Gupta V K, Bhatnagar A et al., 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes[J]. *J Hazard Mater*, B101: 31–42.
- Kul, A. R., 1994. Sulara Kirlilik Veren Pestisitlerin Farklı Üç Kil Tarafından Adsorplanması. Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (4): 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal Of American Chemical Society*, 40: 1361-8
- Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W., Zhan, H., 2001. Removal and recovery of chromium (III) from aqueous Solutions by spheroidal cellulose adsorbent. *Water Environment Research*, 73 (3):322-328.
- McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G., 1981. Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica. *Water Research*, 15 (3): 327–331.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., 2007. Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1-2):

386–395.

- Mane, V.S., Mall, I.D., Srivastava, V.C., 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 84 (4): 390–400.
- Mckay G, Ho Y S, 1999. Pseudo-sedo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34: 451–465.
- Mittal, A., Kaur, D., Mittal, J., 2009. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3): 568–577.
- Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Mandal, S., Das, S.K. 2008. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3): 1254–1264.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53 (6): 655–665.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., Türkmenler, H., 2008. Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal*, 143 (1-3): 32–42.
- Silva S P, Sousa S, Rodrigues J et al., 2004. Adsorption of Acid Orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains[J]. *Sep Purif Technol*, 40(3): 309–315.
- Singh, T. S., ve Pant, K.K., 2003. Eq. Kin. And Thermo. Studies for Ads. Of As(III) on Act. Alumina. *Seperation and Purification Technology*, 26: 139-147.
- Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C et al., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of Pinus Sylvestris[J]. *J Hazard Mater*, 105(1/2/3): 121–142.
- Weber, W.J., ve Morris, J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division- Civil Engineering*, 89 (2): 31–60.
- Vadivelan V, Kumar KV, 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk[J]. *J Colloid Interf Sci*, 286(1): 90–100.
- Yörükoğulları, E. 1997. ‘Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları’ *Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.*

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı** Soyadı Mehmet Şirin BATUR  
**Doğum Yeri ve Tarihi** Şirvan-28/01/1975  
**Telefon** 505 3512355  
**E-posta** chemistcutest@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Siirt Lisesi Merkez/SİİRT	1992
Üniversite	: Dicle Üniv. Eğitim Fakültesi Kimya Öğrt.	1997
Yüksek Lisans	: -	
Doktora	: -	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
1998---	Siirt Milli Eğitim Müdürlüğü	Öğretmen

### UZMANLIK ALANI :

**YABANCI DİLLER : İngilizce**

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

1. **İbrahim Tegin** ve Mehmet Şirin Batur, International Environmental Sciences Sempodium of Van sempozyum dahilinde "Abstracts" bildiri kitapçığındaki " The Removal of Copper, Lead and Cadmium from Aqueous Solutions with Natural Clay Samples Found in Siirt", 183 pp, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Van, 04-07 Haziran 2014.