

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞIRNAK KÜLÜNÜN KADMİYUM(II) VE ÇİNKO(II)
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Birgöl ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR

Ağustos- 2010

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. IŐil AYDIN' ın danıŐmanlıėında y¼r¼t¼lm¼Őt¼r. Bu olanağı sağladıklarından ve her t¼rl¼ yakın ilgilerinden ¼t¼r¼ Sayın Hocam' a teŐekk¼r¼ bir borç bilirim.

ÇalıŐmalarım gerçekleŐtirilmesi için gerekli ortamı bizlere sunan Kimya B¼l¼m BaŐkanı ve Analitik Kimya Anabilim Dalı BaŐkanı Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI' na katkılarından dolayı teŐekk¼rlerimi sunarım.

ÇalıŐmamdaki yardım ve yorumlarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Fuat G¼ZEL 'e teŐekk¼r ederim.

Yine Y¼ksek Lisans Öğrenimim sırasında destek ve bilgilerini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Fırat AYDIN 'a teŐekk¼r¼ bir borç bilirim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, ¼zellikle canım anneme teŐekk¼rlerimi sunarım.

Birg¼l ÇELİK

AMAÇ

Sanayi ve endüstri alanında enerji kaynağı olarak önemli bir yer alan kömürler, kullanıldıktan sonra geriye atık olarak küllerini bırakırlar. Bu atık olan küllerin çevre kirliliği alanındaki çalışmalarda adsorban olarak kullanılması gün geçtikçe artmaktadır. Bir külün kullanıldığı adsorpsiyon işleminde maksimum verim elde etmek için külü iyi tanınmalı ve ona göre optimum koşullar belirlenmelidir.

Bu çalışmada, buna yönelik olarak öncelikle külün yapısı belirlendi. Ayrıca ağır metallere olan Kadmiyum (Cd) ve Çinko (Zn) gibi iki önemli toksik elementin ortamdaki adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında bu küllerin kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı.

Buna göre yapılan adsorpsiyon çalışmalarının hem kinetik hem de termodinamik parametreleri belirlendi.

ÖZET

Yapılan son çalışmalarla, toksik metallerin hem çevreye hem de canlıların biyolojik aktiviteleri üzerine olumsuz etki yaptığı artık kesinlik kazanmıştır.

Önemli toksik metallere olan Kadmiyum (Cd) ve Çinko (Zn) elementleri de bu zararlı etkilerde bulunan elementlerdendir.

Ülkemizin oldukça önemli kömür yataklarına sahip olduğu bilinmektedir. Her yıl tonlarca kömür çıkarılmakta, sanayi ve endüstri de enerji kaynağı olarak kullanılmakta ve enerji kaynağı olarak çok önemli bir yer tutmaktadır. Ama kullanıldıktan sonra atık olarak geriye kalan küllerinin değerlendirilmesi pek mümkün olmamaktadır.

Bu çalışma Şırnak asfaltitinden elde edilen küllerden, adsorpsiyon yöntemi ile Kadmiyum (Cd) ve Çinko (Zn) gibi iki önemli toksik metalin uzaklaştırılmasının yüksek verimle kullanılmasını sağlamak amacıyla yapılmıştır.

Şırnak asfaltiti öncelikle 900°C 'de kül fırınında 4 saat tutulmuş ve -140 mesh'e kadar öğütülmüştür. Külün suda çözünme oranının çok düşük olması avantajı gözlemlendikten sonra Kadmiyum (Cd) ve Çinko (Zn) elementleri için ayrı ayrı konsantrasyon, adsorban madde miktarı, pH, sıcaklık, süre gibi parametreler tespit edilmiştir.

Külün hiçbir modifikasyona tabi tutulmadan yapılan adsorpsiyon deneylerinde sırasıyla; Zn için 500 ppm, Cd için ise 400 ppm optimum konsantrasyon miktarı tespit edilmiştir. Adsorban miktarı ise Cd için 0,5 g, Zn için ise 0,6 g olarak belirlenmiştir. Çünkü bu optimum değerlerden sonra adsorban miktarının artması ile adsorpsiyon değerlerinde düşme olmaktadır. Yani adsorpsiyon artık olumsuz olarak etkilenmektedir.

Çalışılan pH deneylerinde ise verim daha çok asidik bölgelere kaymıştır ki, Cd için pH = 6 ve Zn için pH = 5,5 değerleri elde edilmiştir. Çünkü kuvvetli asidik pH da hidrojen ve metal iyonları yarışması söz konusudur.

Sıcaklığın etkisi için 4 farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiş ve sıcaklıkla Cd ve Zn 'nin tutulmasının arttığı belirlenmiştir. Endotermik tepkimelerin gerçekleştiği gözlenerek 60 °C her iki metal içinde verimde optimum değer olarak saptanmıştır.

Denge temas sürelerinin belirlenmesinde, kullanılan adsorbanın özelliği ve adsorbanın metal iyonu adsorpladığıında verimin maksimuma ulaşması çok önemlidir. Bunun için yapılan çalışmalarda Cd için denge temas süresi 40 saat iken, Zn için 2 saat olarak bulunmuştur.

Yapılan kinetik çalışmalarda 4 ayrı sıcaklık çalışılarak, veriler Lagergren ve Ho-McKay denklemlerinde değerlendirilerek sonuçların Ho-McKay denklemine daha uygun olduğu görüldü. Yapılan bu kinetik çalışmalardan sonra adsorpsiyon izotermi çalışıldı. 4 farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi. Giles' in L-tipi izotermine uygunluğu saptandı ve Cd ile Zn için adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine uyduğu belirlendi.

Çalışmanın ikinci bölümünde de termodinamik parametreler hesaplanarak; ΔG , ΔS ve ΔH değerleri bulundu.

Böylece külün modifiye edilmeden kullanılarak, Cd ve Zn toksik metalleri için adsorban özelliği belirlendi.

SUMMARY

It is certain that toxic metals have harmful effects on both environment and on biological activities of living organisms as the recent studies shown.

Cadmium(Cd) and Zinc(Zn), which are important toxic metals, posses these harmful effects as well.

It is well known that our country has significant amount of coal reserves. Every year tonnes of coal are produced, used as an energy source in industry, so coal is an important source of energy. However, evaluation of the residual ash is not so common.

The present study was arimed to employ ashes of Şırnak asphaltite coal in for removal of two important toxic metals, Cadmium(Cd) and Zinc(Zn), in high yields by adsorption.

Şırnak asphaltite coal was first placed in an ash oven for 4 hours at 900 °C and then it was srieved to -140 mesh. Having seen that solubility of ash in water was too low, several parameters, such as concentration, amount of the adsorbent, pH, temperature and time for Cadmium(Cd) and Zinc(Zn) elements were investigated distinctively.

In the adsorption experiments for the unmodified ash, optimum concentrations were found 500 and 400 ppm for Zinc(Zn) and Cadmium(Cd), respectively. Amount of the adsorbent was established as 0,5 and 0,6 g for Cadmium(Cd) and Zinc(Zn), respectively, and beyond these values adsorption decreases as the amount of adsorbent increases.

In the pH experiments, higher yield was obtained at acidic region and pH 6 for Cd and pH 5,5 for Zn were determined, which may be attributed to competition of hydrogen and metal ions at strong acidic pH.

To investigate temperature effect, several experimens were carried out at four different temperature and it was found that adsorption of Cadmium(Cd) and Zinc(Zn), increased as temperature increased. Reactions were determined as endothermic and 60 °C was chosen as optimum temperature for both metals.

In determining equilibrium contact time, nature of the adsorbent as well as reaching of the yield a maximum when the adsorbent adsorbed the metal ion are

important factors. In these studies the equilibrium contact time for Cd was 40 hours, where as that for Zn was 2 hours.

In the kinetic studies, four different temperatures were investigated, the data were applied Lagergren and Ho-McKay equations and the results were fitted best for Ho-McKay equation. After these kinetic studies, adsorptions isotherm were studied and adsorption isotherms were plotted for four different temperatures, which were fitted Giles' L type isotherm. Adsorption isotherm of Cadmium(Cd) and Zinc(Zn) were fitted best Langmuir isotherm.

In the second part of the study, ΔG ΔS and ΔH values were found by calculating the thermodynamic parameters.

In conclusion, it was determined that the ash could be employed as unmodified from and its adsorbance features were studied for Cadmium(Cd) and Zinc(Zn) toxic metals.

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması, 10-FF-33 numaralı DÜBAP projesi ile Dicle Üniversitesi tarafından desteklenmektedir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
AMAÇ	ii
ÖZET	iii
SUMMARY	v
1. GİRİŞ	1
1.1. Kuramsal Temeller	1
1.2. Ağır Metaller	1
1.2.1. Kadmiyum	2
1.2.2. Çinko	4
2. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	4
2.1. GAZ ADSORPSİYONU	7
2.2. ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON	8
2.2.1. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri	10
2.2.2. Adsorpsiyon Dinamiği	19
2.2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	27
2.3. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	29
2.3.1. Sıcaklık.....	29
2.3.2. pH.....	30
2.3.3. Parçacık Boyutu.....	30
2.3.4. Yüzey Alanı.....	30
2.3.5. Maddenin Cinsi ve Özellikleri.....	30
2.3.6. Başlangıç Konsantrasyonu.....	31
2.3.7. Süre.....	31
2.4. ADSORPLAYICILARIN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	31
2.5. BAZI ADSORPLAYICILAR.....	33
2.5.1. Aktif Karbon.....	33
2.5.2. Silikajel.....	34
2.5.3. Moleküler Elek (Zeolitler).....	34
2.5.4. Killer.....	35
2.5.5. Küller.....	35

2.6. BİYOSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	35
3. KAYNAK ÖZETLERİ	39
3.1. Literatür Özetleri	39
4. MATERYAL ve YÖNTEM	42
4.1. Kullanılan Adsorban ve Kimyasal Maddeler	
4.1.1. Kül	42
4.1.2. Diğer Kimyasal Maddeler	42
4.1.3. Kullanılan Cihazlar	43
4.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	43
4.3. Külün Hazırlanması	43
4.4. Kadmiyum ve Çinko İçin Adsorpsiyon Deneyleri	44
4.4.1. Konsantrasyon Deneyleri	44
4.4.2. Adsorban Madde Miktarı Deneyleri.....	45
4.4.3. pH Deneyleri	45
4.4.4. Sıcaklık Deneyleri	45
4.4.5. Zaman Deneyleri.....	45
4.4.6. Yöntem.....	46
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	46
5.1.1. Adsorpsiyona Konsantrasyon Etkisi.....	46
5.1.2. Adsorpsiyona Sorbent Miktarı Etkisi.....	47
5.1.3. Adsorpsiyona pH Etkisi.....	47
5.1.4. Adsorpsiyona Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi... ..	48
5.2. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	48
5.2.1. Lagergren Adsorpsiyon Kinetiği.....	48
5.2.2. Ho-Mckay Adsorpsiyon Kinetiği	48
5.3. Adsorpsiyon İzotermleri.....	49
5.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	49
5.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	49
5.4. Termodinamik Parametreler.....	50
5.4.1. ΔH Hesaplanması.....	50
5.4.2. ΔG Hesaplanması.....	50
5.4.3. ΔS Hesaplanması	50

6. SONUÇ-TARTIŞMA.....	50
7. ŞEKİLLER DİZİNİ	77
8. TABLOLAR DİZİNİ	78
9. SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	80
10. KAYNAKLAR.....	81

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği; çevreye atılan atıkların artması ile günümüzün ivedi çözüm bekleyen en önemli sorunlardan biri haline gelmeye başlamıştır. Alınan tedbirler, kullanılan atık arıtma yöntemlerinin veya sistemlerinin çoğu, atık arıtımında oldukça etkindirler ama işlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılmasından kaynaklanan sorunlar ayrı bir sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle bilim adamları, çevre ile dost olan yeni arıtma sistemleri geliştirmek için çalışmaktadırlar.

Ortamda bulunabilecek metallerin, belirli bir derişim üzerinde sağlık için zararlı olduğu kesindir. Ayrıca bu atıklar içerdikleri yüksek metal derişimleriyle de insan sağlığı üzerinde ciddi tehdit oluşturmaktadır. Çünkü metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından ne oluşturulabilir ne de yok edilebilir olmalarıdır. Birçok metal, insan ve hayvanlar için esansiyeldir. Esansiyel olanlar, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut homeostazını bozarak toksik etki oluşturabilirler. İnsan vücudu için esansiyel olan ve olmayan metaller, başta besinler olmak üzere diğer bazı yollarla (su, hava gibi) alınmaktadır. Böylece “vücut metal yükü” oluşmakta, bazıları ise (alüminyum, kurşun ve kadmiyum) yaşa bağlı birikerek vücuttaki konsantrasyonları artmaktadır ve buna bağlı olarak insanlarda ciddi sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır. Bu da, çevredeki atıkların metal içeriklerinin canlılar üzerinde ne denli önemli olduğunu bir kez daha vurgulamaktadır (1).

1.1. Kuramsal Temeller

1.1.1. Ağır Metaller

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere “toksik metaller” denir. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona bağlı olarak da değişir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girerler. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonu sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle bir oranda

toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir (2). Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar vermektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Daha öncede belirttiğimiz gibi aslında bu elementlerin çoğu, zehirli madde sınıfına girer ve bir ortamda ancak çok az miktarlarda olurlarsa yaşamı desteklerler. Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller, doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Eser elementler veya metaller, çevre kirlenmesi bakımından bol bulunan elementlerden çok daha tehlikelidir. Eser ağır elementler ise canlı yapısında eser oranda bulunmalarına rağmen çok önemli görevlerde yer alırlar. Bunlardan bazıları proteinlerin bazıları da enzimlerin içinde yer alırlar. Bir eser elementin, topraktaki ya da sudaki formu, onun zehirlilik derecesini belirleyebilir. Buna en iyi örneklerden biri de kromdur. Bu elementin en zehirli bileşikleri +6 değerlikte yaptığı bileşiklerdir. Bakır, çinko gibi ağır metallerin, iyon hallerinin en zehirli durumları olması ise dikkat çekicidir. Diğer koşullarda bu elementlerin zehirliliklerini ortamdaki derişimleri belirler (3).

1.2.1. Kadmiyum

Yeryüzünde nadir olarak bulunan kadmiyum; çinko benzeri bir geçiş elementi olup, yumuşak ve gümüş beyazı rengindedir. Doğada 0 ve +2 değerlikli olmak üzere iki yükseltgenme basamağında bulunabilmesine karşın metalik hali oldukça nadir görülür. Kadmiyum oksit, kadmiyum klorür, kadmiyum sülfat ve kadmiyum sülfid şekillerinde bulunabilen kadmiyum özel bir tad ve kokusu olmayan bir maddedir. Bunun yanı sıra kadmiyum; orman yangınları, rüzgarların getirdiği toprak parçacıkları ve volkanik patlamalarla da atmosfere doğal yollardan karışır.

Kadmiyum; havadan solunarak, kadmiyum bulaşmış yiyeceklerin yenmesiyle, sigara dumanından veya kadmiyumla kirlenmiş suların içilmesiyle vücuda alınabilir. Vücutta çok uzun süre kalabilir ve düşük düzeyde maruz kalırsa bile yıllar içinde birikebilir. Yüksek düzeyde kadmiyumun solunması akciğer hasarına bağlı olarak ölüme neden olabilir. Çok yüksek düzeyde kadmiyumun yiyeceklerle alınması, kusma ve ishale neden olur. Kadmiyuma uzun süre maruziyet sonucunda böbreklerde birikim olur ve böbrek hastalıklarına neden olabilir. Hayvan deneylerinde kadmiyumun tansiyon yükselmesine, kandaki demir düzeyinin düşmesine, karaciğer hastalıklarına, sinir sistemi ve beyinde hastalıklara neden olduğu gösterilmiştir. Cilt temasının neden olduğu bir hastalık bilinmemektedir. Kadmiyum bileşikleri, kanserojen olması beklenen maddeler grubundadır (4).

Kadmiyum özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı mukavemeti nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları, elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayiinde çok yaygındır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı, Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayiinde, televizyon tüpleri ve florasan lamba imalinde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanılır (5). Kadmiyum geniş ölçüde kaplama materyali olarak kullanılır. Yine boya pigmentleri ve plastik endüstrisinde kadmiyum bileşiklerinden çok yararlanır. Motor yağında ve otomobil lastiklerinde kadmiyum varlığı, yol kenarlarındaki topraklarda nispi kadmiyum birikmesinin nedenidir. Kadmiyum ve çinko arasındaki jeokimyasal ilişki bu iki elementin genellikle birbirine bağlı olarak var olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle çinko tasviyehanelerinin saldığı duman içerisinde ZnO ve CdO birlikte bulunur. CdO, ZnO'den daha fazla uçucu olduğundan orijinal maden cevherine oranla duman içerisinde CdO nispeten daha fazla yer alır. Maden cevherindeki Zn/Cd oranı 900 civarındadır. Fosforlu gübrelerde tersiyer kalsiyum fosfatın bileşiminde 1-2 ppm, süper fosfatta ise 50-170 ppm kadmiyum vardır.

1.2.2.Çinko

Kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. Miktar olarak en çok üretilen çinko demir konstrüksiyon malzemelerinininkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır (6).

Çinko metali ve birçok bileşiği, diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği, çinkodan daha fazla olup yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatin ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn(II) yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı soluyanlarda “Çinko-Ateşi” olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve semptomlar herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur. Akut zehirlenme semptomları sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik (zayıf) ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir (7).

2. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1973 yılında Scheele ve 1977 yılında A. Fontana tarafından keşfedildi. Adsorpsiyon üzerine ilk önemli araştırmayı 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından öne sürülmüştür. Atom ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına “**adsorpsiyon**”, tutunmuş olan bu taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “**desorpsiyon**”,

katıya adsorplayıcı “**adsorban**”, katı yüzeyinde tutunan maddelere ise “**adsorplanan**” adı verilir (8).

Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir.

Adsorpsiyon; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır (9). Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de, özümlelenerek o fazın yapısı içine girmesine ise “**absorpsiyon**” denir (10). **Adsorpsiyon**, moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, **absorpsiyon** ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları soğurması bir absorpsiyon olayıdır.

Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza “**adsorplayıcı**”, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise “**adsorplanan**” denir (11). Bir katı yüzeyinde adsorplanan madde gaz, sıvı veya sıvı fazda çözünmüş bir bileşen olabilir (12). Çözeltilen adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı, çözeltilenin derişimine bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında ise basınca bağlıdır. Adsorplayıcı madde genellikle katıdır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizler şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar gözenekli yapıya sahiptir (13).

Günümüzde düşük maliyetli ve adsorplama gücü yüksek olan biyolojik kökenli adsorplayıcılar (biyosorplayıcılar) daha çok kullanılmaktadır. Mısır koçanı, fıstık kabuğu, talaş, tarımsal atıklar, pirinç atıkları, portakal kabuğu, mantar, maya, algler, kitin, yün bunlardan bazılarıdır (14 -24).

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç türlü adsorpsiyon vardır;

Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur.

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirdiğinden her sistemde cereyan etmez.

İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması şu şekilde yapılabilir;

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.

2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşması ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük derecesindedir.

3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

5. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça azalır, kimyasal adsorpsiyon ise sıcaklık yükseldikçe artar.

6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı veya çok tabakalıdır.

7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kimyasal olarak

adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin bir ürünü olabilir (25).

Adsorplanan maddeye bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır:

1-) Gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen **gaz adsorpsiyonu**

2-) Sıvı fazda çözünmüş bileşenlerin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen **çözüldüden adsorpsiyon**.

1.3. GAZ ADSORPSİYONU

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde meydana gelir (10). Adsorplanan gaz molekülleri, adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olgular da termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğundan, sabit sıcaklık ve basınçtaki adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir ($\Delta G < 0$) (26). Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri, adsorlandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle, adsorpsiyon sonucunda gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli konuma geçilir; adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi de negatiftir ($\Delta S < 0$). Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad \dots\dots(1.1)$$

eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını sağlar. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir (10).

Gaz fazı adsorpsiyonundan; gaz halindeki safsızlıkların çevreden uzaklaştırılmasında, yapı malzemelerinde kullanılan katıların gözenek yapılarının aydınlatılmasında ve heterojen kataliz deneylerinde kullanılan katalizörün önemli fiziksel özelliği olan iç yüzey alanı, dış yüzey alanı ve gözenekliliğinin belirlenmesinde yararlanır.

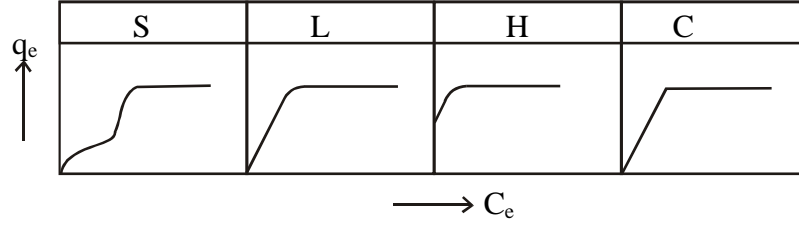
1.4. ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözeltide çözülmüş maddeleri ve bazı durumlarda çözücü de adsorbe ederler (27). Gazların katı tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözeltiden adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalamaz ya çözücü veya çözülmüş madde tarafından daima örtülüdür (10).

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlık, yapı ve molekül kütesidir. Yüksekçe polar moleküller genellikle suda çok çözünür. Çözünürlüğü fazla olan moleküller, güçlükle adsorplanabildiğinden, adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanır. Benzer şekilde, yüzeyin çekim kuvveti, büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanır. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir (28,29).

Çözeltiden adsorpsiyona etki eden etmenler; pH, sıcaklık, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplanan derişimi, çalkalama hızı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplayıcının yüzey fonksiyonel grupları, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

Giles, çözülmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı, çözeltiden adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.1 de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır.



Şekil 1.1 Giles izoterm sınıflandırılması (30,31)

S-TİPİ: Bu tip izoterm absis eksenine doğru dışbükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L-TİPİ: Langmiur tipi izoterm olup absis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-TİPİ: Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C-TİPİ: Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır (32).

Çözeltiden adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna **pozitif adsorpsiyon** denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da **negatif adsorpsiyon** denir (13).

Çözeltiden adsorpsiyonda; boyamada, temizlik işlerinde, minerallerin flotasyonunda, kirlilik kontrolünde, iyon değişiminde ve diğer çözeltileri saflaştırma tekniklerinde, spesifik çözünenlerin ölçümünde, sıvı-katı kromatografisinde ve toprak biliminde yararlanır (12).

1.4.1. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Sabit sıcaklıkta, denge anında adsorplanan madde miktarını q_e (mg/g), çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine C_e (mg/L) bağlayan grafiğe **adsorpsiyon izotermi** denir (33). İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir (10). Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir (11). Adsorpsiyon izotermelerinden; adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik ve adsorpsiyon ısı hakkında bilgi edinilebilir.

Adsorpsiyon izotermelerinden en yaygın olarak kullanılanları şunlardır;

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre; adsorplayıcı yüzeyi, adsorplama kapasitesi bakımından homojendir. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Her bir adsorpsiyon alanında en fazla bir molekül adsorplanır. Bu nedenle, Langmuir izotermi, tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar (34). Ayrıca adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında, aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir (35).

Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli;

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

olup, q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e adsorplananın denge derişimi (mg/L) ve q_m ile b ise Langmuir sabitleridir. q_m , adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir (36). Böylece q_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir. b sabiti sıcaklığa bağlıdır ve

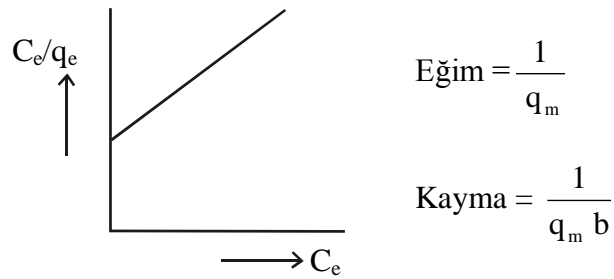
$$b = b_0 \cdot e^{Q_{ads}/RT} \quad (1.3)$$

$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.4)$$

bağıntısı ile verilir. b , adsorpsiyon ısısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısısı arttıkça b sabiti artar (1). b sabiti adsorpsiyon serbest enerjisinin (ΔG) hesaplanmasında kullanılır (37):

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (1.5)$$

C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.2), eğimi $1/q_m$ ve kayma değeri ise $1/q_m b$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden q_m ve b sabitleri hesaplanır.



Şekil 1.2 Langmuir çizgisel izotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli:

$$\frac{P_e}{V_e} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P_e}{V_m} \quad (1.6)$$

olup V_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P_e adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı, V_m ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesidir (10).

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak veren Freundlich izoterminde; adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad \dots (1.7)$$

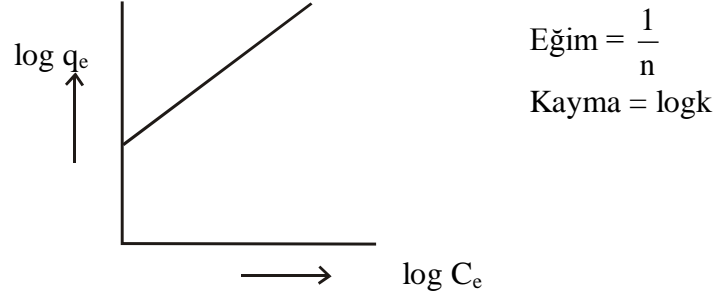
q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e denge derişimi (mg/L) ve k ile n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetli ile ilgili Freundlich sabitleridir (37). k terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki q_m terimi k 'ya, b ise n 'ye karşılık gelmektedir (38).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots(1.8)$$

olup $\log C_e$ değerlerine karşılık $\log q_e$ değerleri grafiğe geçilirse (Şekil 1.3) eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir.

Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur.



Şekil 1.3 Freundlich Çizgisel İzotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda, Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log V_e = \log k + \frac{1}{n} \log P_e \quad \dots (1.9)$$

olup V_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P_e adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncıdır (10).

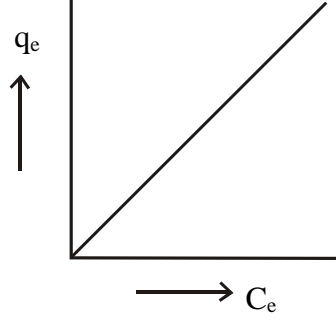
Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izotermine göre, adsorplanan miktar (q_e) ile denge derişimi (C_e) arasında doğrusal bir ilişki vardır:

$$q_e = K_L \cdot C_e \quad \dots (1.10)$$

Nernst izotermindeki K_L , adsorplanan maddenin sudaki ve katı fazdaki çözünürlüklerinin birbirine oranını ifade eder. Bu durumda K_L , Nernst denklemindeki

“dağılıma katsayısı”na karşılık gelir. C_e (mg/L) değerleri q_e (mg/g) değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, eğimi K_L olan ve orijinden geçen bir doğru elde edilir.



Şekil 1.4 Nernst izotermi (31)

Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin- Radushkevich (DR) denklemi

$$q_e = q'_m \exp(-K'\epsilon^2) \quad (1.11)$$

şeklinde olup ϵ ; $RT \ln(1+1/C_e)$ değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli, q_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g), q'_m tek tabaka kapasitesi (mg/g), C_e adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L), K' adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit (mol^2/j^2), R evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve T ise mutlak sıcaklıktır (K) (40).

K' ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir değerdir:

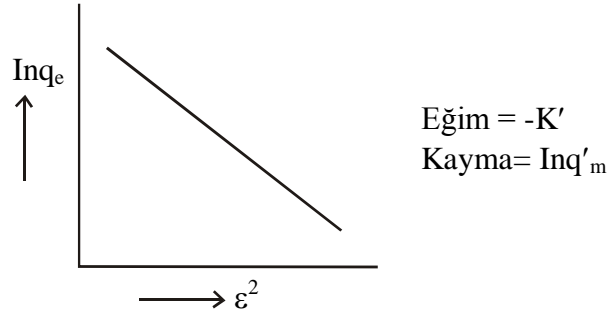
$$E = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \quad (1.12)$$

Ortalama adsorpsiyon enerjisi E, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon hakkında bilgi verir (41,42).

DR denkleminin çizgisel şekli

$$\ln q_e = \ln q'_m - K' \varepsilon^2 \quad (1.13)$$

olup ε^2 değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.5), eğimi - K' ve kayma değeri $\ln q'_m$ olan bir doğru elde edilir:



Şekil 1.5. DR Çizgisel izotermi

Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve şöyle ifade edilir (43):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (1.14)$$

Temkin izotermi'nin çizgisel şekli

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$$

olup $B_1 = RT/b$, T mutlak sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti (j/mol K), K_T denge bağlanma sabiti (L/mg⁻¹) ve B_1 adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabittir. Temkin izoterm sabitlerindeki artış, adsorpsiyon ısısının (B_1) sıcaklıkla arttığını, böylece adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir (44).

Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izoterminde adsorplanan birimler arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Frumkin izoterm denkleminin şu şekilde ifade edilir:

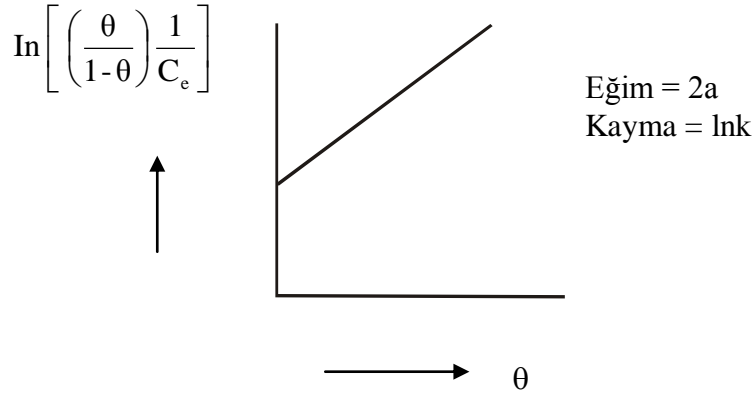
$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e \quad (1.15)$$

θ adsorplayıcı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle kaplanmış kesri ($\theta = q_e/q_m$): q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), q_m tek tabaka kapasitesi (mg/g) C_e ise denge derişimi (mol/L) dir.

Frumkin izoterminin doğrusal şekli

$$\ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad \dots (1.16)$$

olup, θ değerleri $\ln [(\theta/1-\theta) 1/C_e]$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6) eğimi $2a$ ve kayma değeri $\ln k$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.6. Frumkin izoterminin çizgisel şekli

k sabiti adsorpsiyon dengesi ile ilgilidir:

$$\ln k = -\frac{\Delta G}{RT} \quad \dots (1.17)$$

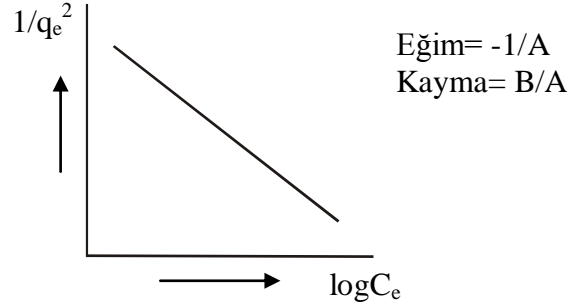
a parametresi ise etkileşim katsayısıdır; adsorplanan birimler arasında çekme kuvveti varsa pozitif, itme kuvveti varsa negatif değer alır. Sıfır olması halinde, adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ki bu durumda Frumkin denklemi Langmuir izotermine uyar (45). Ayrıca adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yönelmelerindeki farklılık, a parametresinin farklı değerler almasına neden olabilir. Genel olarak, sıcaklık arttıkça adsorlanan moleküller arasındaki çekim kuvvetleri azalır (46).

Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi

Harkins – Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu, heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklar ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad (1.18)$$

$\log C_e$ değerleri, $1/q_e^2$ değerlerine karşılık grafiğe geğirildiğinde (şekil 1.7), eğim ve kayma değerinden A ve B Harkins – Jura sabitleri elde edilir:



şekil 1.7 Harkins – Jura adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli (47).

B sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir.

Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi

Halsey (48) ve Henderson (49) izoterm denklemleri sırasıyla şunlardır:

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n} \right) \ln k \right] - \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e \quad \dots (1.19)$$

$$\ln [-\ln (1-C_e)] = \ln k + n \ln q_e \quad \dots (1.20)$$

Bu denklemler çok tabakalı adsorpsiyon için özellikle katı heterogözenekli olduğu zaman geçerlidir (50). Halsey – Henderson denklemlerindeki n sabitinin değeri sıcaklık arttıkça azalır. Sıcaklık arttıkça, n değerindeki azalmanın adsorpsiyonu arttırması, olayın endotermik olduğunu gösterir (51).

Redlich – Peterson Adsorpsiyon İzotermi

Üç parametrelili Redlich – Peterson izotermi, Langmiur veya Freundlich denklemi ile uygunluğu geliştirmek üzere önerilmiştir. Redlich – Peterson denklemi;

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (1.21)$$

şeklinde olup, K_{RP} , α_{RP} ve β Redlich – Peterson parametreleridir. β , 0 ile 1 arasında değer alır. $\beta = 1$ için, Redlich – Peterson denklemi, Langmuir denklemine dđnüşür (52).

Brunauer-Emmett-Teller(BET) denklemi

Çok tabakalı adsorpsiyon için önerilen denklemdir.

$$\frac{PP_0}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_0K} + \frac{P}{V_0}$$

V = Adsorplanmış gazın P basıncındaki hacmi

V_0 = Tek tabakalı olarak adsorplanan hacim

P_0 = Gazın doygun buhar basıncı

K = Sabit

Katıların yuzey alanı tayininde kullanılan izotermdir.

1.4.2. Adsorpsiyon Dinamiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltilen adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı – adsorplanan

denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı–adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana dek geçer süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltiden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözeltiden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde, pseudo birinci dereceden (53) ve pseudo ikinci dereceden (54) kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

Pseudo (First Order) Birinci Derece Kinetik Denklemi

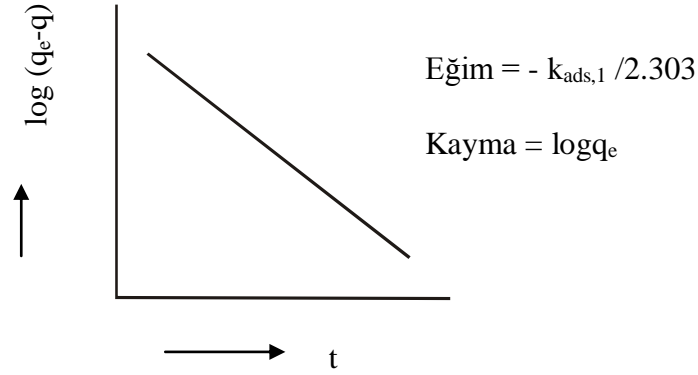
Bu denklem **Lagergren denklemi** olarak da bilinmektedir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,1}(q_e - q) \quad \dots (1.22)$$

Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g), q herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g), $k_{ads,1}$ (dak^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} \cdot t \quad \dots (1.23)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık $\log (q_e - q)$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 1.8), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e) bulunur:



Şekil 1.8. Lagergen denkleminin çizgisel şekli

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e mutlaka bilinmelidir. q_e 'nin bilinmediği (ya da belirlenmediği) bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e ; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q 'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi q_e , $t = \infty$ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme – yanılma yöntemi ile belirlenir.

Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

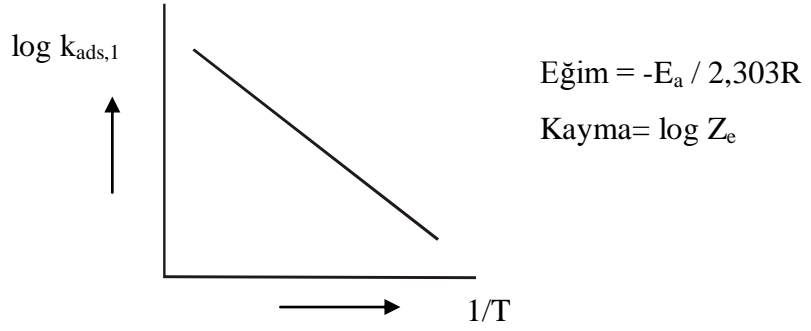
$$k_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.24)$$

Z_e adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir.

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots(1.25)$$

olup, $1/T$ değerleri $\log k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geğirildiğinde (şekil 1.9), elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir.



şekil 1.9 Arrhenius denkleminin çizgisel şekli

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle 4,2 kJ/mol' den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (8,4 kJ/mol - 83,7 kJ/mol). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (55).

Pseudo (Second Order) İkinci Derece Kinetik Denklemi

Birçok adsorpsiyon olayında, Lagergren birinci dereceden hız denklemi, dengeye gelene dek geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat pseudo ikinci dereceden hız denklemi (yani Ho–McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

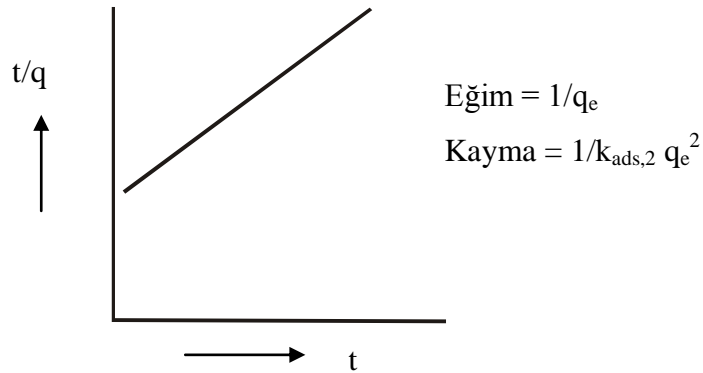
Pseudo ikinci derece hız denkleminde göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q)^2 \quad \dots (1.26)$$

Burada $k_{ads,2}$ adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdak), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve q ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır. Denklem, $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots (1.27)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.10), elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) bulunur:



Şekil 1.10 Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli

Pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece hız denklemlerinden elde edilen kinetik veriler, aşağıdaki dinamik eşitliklerde değerlendirilebilir.

a) Elovich Denklemi:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \dots (1.28)$$

Burada α başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g dak) ve β desorpsiyon hız sabiti (g/mg) dir (55).

b) Gözenek Difüzyon Denklemi:

$$q = k_p \cdot t^{1/2} \quad \dots (1.29)$$

Burada k_p gözenek difüzyon hız sabitidir (56).

c) Sıvı Film Difüzyon Denklemi:

$$\ln(1-F) = -kt \quad \dots (1.30)$$

Burada F herhangi bir anda adsorplanan miktarın (q) denge anında adsorplanan miktara (q_e) oranıdır. Yani $F=q/q_e$ ve k ise adsorpsiyon hız sabitidir (57).

Bu denklemlerde α adsorpsiyon hız sabiti β desorpsiyon hız sabiti, k_p gözenek difüzyon hız sabiti ve F ise q/q_e oranıdır.

Kütle Transfer Modelleri

Çözeltilerden adsorpsiyon mekanizması üç basamaktan oluşur:

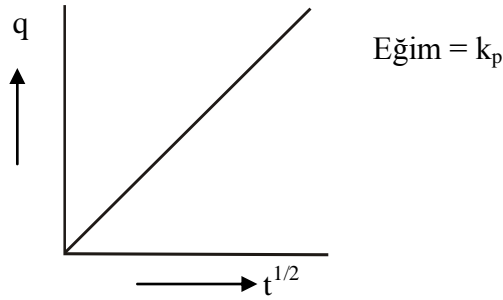
1. Adsorplananın sıvı fazdan, adsorplayıcının dış yüzeyine doğru difüzyonu.
2. Adsorplananın, adsorplayıcının gözeneklerine doğru difüzyonu.
3. Adsorplananın adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutulması (58).

1. Weber – Morris Modeli: Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan miktar, alıkonma süresinin karekökü ile orantılı olarak değişir.

$$q = k_p t^{1/2} \quad \dots (1.31)$$

Burada q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_p gözenek difüzyon hız sabiti (mg/g dak^{1/2}) dir.

Weber – Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.11), orijinden geçen bir doğru elde edilir (59). Bu durumda gözenek difüzyonu, hız belirleyici basamaktır.



Şekil 1.11 Weber – Morris denkleminin çizgisel şekli.

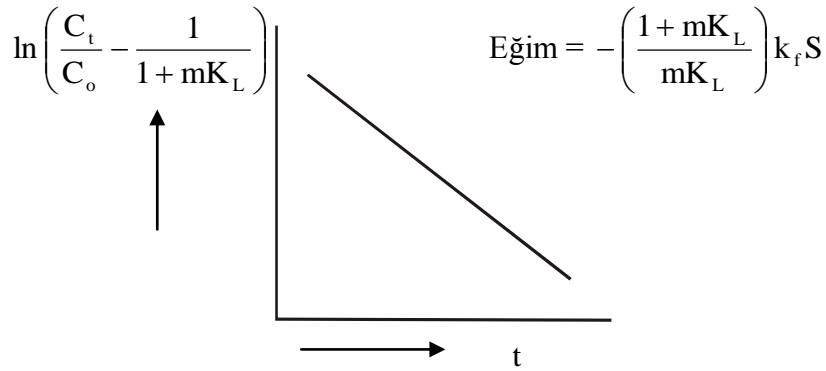
2- Furusawa – Smith Modeli: Adsorplananın, adsorplayıcı – çözelti ara yüzeyine difüzyonu, dış kütle transferi katsayısının tanımlandığı aşağıdaki eşitlik ile verilir (60):

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1 + mK_L}\right) = \ln\left(\frac{mK_L}{1 + mK_L}\right) - \left(\frac{1 + mK_L}{mK_L}\right)k_fSt \quad \dots (1.32)$$

Burada K_L , Langmuir sabiti (q_m ile b 'nin çarpımına eşittir). (Lg^{-1}); m , adsorplayıcının kütlesi (g), S adsorplayıcının yüzey alanı (m^2g^{-1}), C_o adsorplananın başlangıç derişimi (mgL^{-1}), k_f dış kütle transfer katsayısı (cm/dak), C_t herhangi bir t anında adsorplanan madde derişimi (mg/L) dir.

t değerleri $\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1 + mK_L}\right)$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde

(Şekil 1.12), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyona ilişkin dış kütle transfer katsayısı bulunur:



Şekil 1.12 Furusawa – Smith modelinin grafiksel gösterimi (60).

3. Mathews – Weber Modeli: Dış kütle transfer katsayısı, Mathews – Weber denklemini kullanılarak da hesaplanabilir (61):

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k_f S t} \quad \dots (1.33)$$

$$\left[\frac{d(C_t/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -k_f S \quad \dots (1.34)$$

1.4.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır. ΔG , ΔH , ΔS gibi termodinamik parametreler, değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır (62).

Denge sabiti, adsorpsiyon entalpisi değişimine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

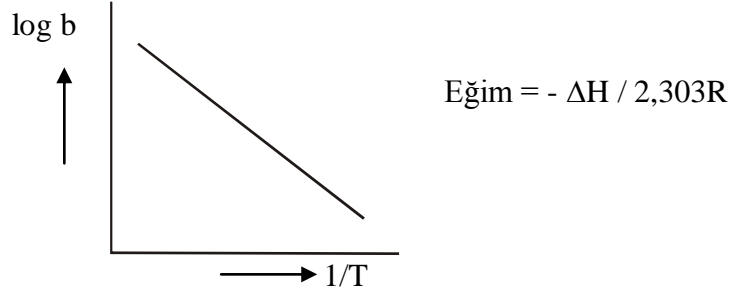
$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots (1.35)$$

Burada; b Langmuir sabiti, ΔH adsorpsiyon entalpisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (J/molK) dir. Bu eşitliğe göre; denge sabiti (b) üzerine sıcaklığın etkisi, ΔH 'nın işareti ile değerlendirilir. Böylece, ΔH pozitif işaretli olduğunda (endotermik adsorpsiyon), sıcaklıktaki artış denge sabitinin artmasına neden olur. Tam tersine ΔH negatif işaretli olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

Çözültiden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius – Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots (1.36)$$

1/T değerleri log b değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.13), elde edilen doğrunun eğiminden, belli bir sıcaklık için adsorpsiyon entalpisi (ΔH) bulunur:



Şekil 1.13. Clausius – Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi

Farklı iki sıcaklık için Clausius – Clapeyron denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\log \left(\frac{b_2}{b_1} \right) = \frac{-\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots (1.37)$$

Burada b_2 ve b_1 , sırasıyla T_2 ve T_1 sıcaklıklarındaki denge sabitleridir. Serbest enerji değişimi ΔG ve denge sabiti b sıcaklıkla değiştiğine göre;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots (1.38)$$

eşitliği aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (1.39)$$

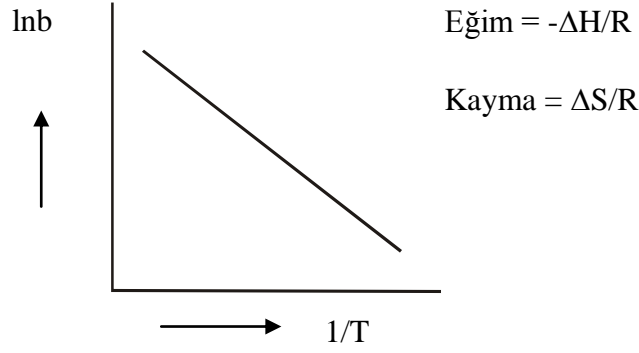
$$-RT \ln b = \Delta H - T\Delta S \quad (1.40)$$

Şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin her iki tarafı $-RT$ 'ye bölüldüğünde;

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \dots (1.41)$$

Şeklinde ifade edilen **Van't Hoff denklemi** elde edilir.

$1/T$ değerlerine karşılık $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.14), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ve kayma değerinden adsorpsiyon entropisi bulunur (63):



Şekil 1.14 Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi

2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır (64);

2.4.1. Sıcaklık

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

2.4.2. Ortamın pH Değeri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesinde

adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir.

Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

2.4.3. Adsorbanın Parçacık Boyutu

Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin artışı belirtilmiştir (65).

2.4.4. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı artmaktadır.

2.4.5. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lendelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur.

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentler ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonun da kullanımının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda gereklidir.

2.4.6. Başlangıç Adsorban Konsantrasyonu

Adsorpsiyon hızı çözünen adsorban konsantrasyonu ile orantılıdır.

2.4.7. Denge Süresi

Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarır (65).

2.5. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri

Adsorplayıcı madde veya adsorban gaz veya sıvıyı adsorplabilecek olan katıdır. Adsorplayıcılar doğal veya yapay olabilir. En önemli doğal adsorplayıcılar; kül, kil ve zeolitlerdir. En önemli yapay adsorplayıcılar ise aktif karbon, aktif alümina, silikajel vs.dir. Hemen hemen bütün katılar sıvı ve gazları adsorplayabilirler ancak adsorplayıcı olarak kullanılanların adsorpsiyon yetenekleri diğer katılardan daha yüksektir (66). Bu durum adsorplayıcı olarak daha ucuz ve kolay elde edilebilen materyallerin araştırılması sonucunu doğurmuştur. Adsorplayıcı olarak genellikle bol miktarda bulunan doğal maddeler ya da düşük maliyetli atık ürünler kullanılır (67).

Adsorplayıcıların Genel Özellikleri;

- Zehirsiz olmalı,
- Çevre için zararsız olmalı,
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı,
- Adsorplanacak moleküllerle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar buldurmalı,
- İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır,

- Suda çözünmemeli,
- Kolayca geri kazanılabilmeli,
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır.

Adsorplayıcılar iki çeşittir;

Doğal Adsorplayıcılar:

- Kolay elde edilebilen maddelerdir,
- Ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorplayıcı türüdür,
- Maliyeti azdır bu yüzden daha çok tercih edilirler,
- Çok fazla atık çıkarmazlar bu nedenle çevreye zararı azdır,
- Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır.
- En çok kullanılan doğal adsorplayıcılar chitosan, zeolit, kil vs. dir.

Yapay Adsorplayıcılar:

- Fabrikalarda üretilen maddelerdir,
- Üretimi zordur,
- Maliyeti yüksektir,
- Zehirli olabilirler,
- Sağlığa zararlı olabilirler,
- Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler,
- En çok kullanılan yapay adsorplayıcılar aktif karbon ve silikajeldir (68).

2.6. Bazı Adsorplayıcılar

2.6.1. Aktif Karbon

En çok kullanılan adsorplayıcılardan olan aktif karbon çok sayıda karbon içerikli başlangıç maddelerinden elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasiteli maddelere verilen addır (69).

Ticari olarak aktif karbonlar odun, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, fındık kabuğu, pirinç kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu gibi ürünlerin çeşitli işlemlerden geçirilerek karbonize edilmesiyle oluşur. Aktif karbon, karbon atomlarının safsızlıklardan arındırılarak düzgün bir kristal yapıya kavuşmuş halidir. Bu yapı sayesinde içinden geçmeye çalışan yabancı maddeleri adsorbe eder. Su arıtma cihazlarında da, sudaki bulanıklığı, koku ve gazları (özellikle kloru), organik maddeleri ve bakterileri tutar suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler (70). Aktif karbonun en başta gelen kullanım alanı, içme suyu elde etmede organik ve anorganik safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılmasıdır.

Adsorplayıcılar genel olarak mikro-, mezo-, makro- olmak üzere üç tür gözenek içermektedirler. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara **mikrogözenek**, 2 nm-50 nm arasında olanlara **mezogözenek**, 50 nm'den büyük olanlara **makrogözenek** adı verilir. Aktif karbonlar her ne kadar da mikrogözenekli adsorplayıcı olarak biliniyorsa da, üç tür gözenekliliği içerdiğinden **genel adsorplayıcılar** olarak bilinirler. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine **ölgül gözenek hacmi**, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine **ölgül yüzey alanı** denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından ölgül yüzey alanıda artacaktır. Ölgül yüzey alanının büyüklüğü ölgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının **gözenek boyut dağılımı** denir (69).

Aktif karbonun en önemli özelliği insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m²/g'dır (71,72). Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı, mikroporoz yapısı ve yüksek derecedeki yüzey reaktivesi ile en sık kullanılan adsorplayıcıdır, fakat kullanımı ile ilgili bazı problemler vardır. Aktif karbon pahalıdır ve rejenerasyon için kullanılan solüsyonlar ek atıksu oluşumuna neden olurken, rejenerasyon sırasında %10–15 adsorbent ve tutma kapasitesi kaybına neden olur bu da işletim maliyetini artırır. Bu durum adsorplayıcı olarak daha ucuz ve kolay elde edilebilen materyallerin

arařtırılması sonucunu doęurmuřtur. Adsorplayıcı olarak genellikle bol miktarda bulunan doęal maddeler ya da dūřuk maliyetli atık ūrūnler kullanılır (67).

2.6.2. Silikajel

Silikajel, silikanın granūler Őeklidir. Sentetik olarakta sodyum silikattan ūretilmektedir. Endūstride birēok kurutma iřlemlerinde adsorplayıcı olarak silikajeller kullanılır (70). Gūnlūk hayatta besinlerin, bitkisel ūrūnlerin, deri eřyalarının ve bozulacak ēoęu Őeyin nemini alarak bozulmasını engelleyen sodyum silikattır. Mikroskopik olarak incelendięinde mikro dūzeyde gūzeneklerden ve kılcal bir aę sisteminden oluřur. Silikajel toksik olmamakla beraber kimyasal olarak yūksek enerji aēıęa ēıkararak bir reaksiyona girmez. Adsorpsiyon ve kurutma ūnitelerinde hem dūřuk maliyet avantajı saęlar hemde atıkların ēevreye zarar vermemesinden dolayı ēevre dostudur. Boncuk yapısından dolayı yūksek mekanik dirence ve minimum ařınma kaybına sahiptir (73).

2.6.3. Molekūler Elek (zeolitler)

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip alūminyum silikatlarıdır. Zeolit kristalinin en kūēūk yapı birimi SiO_4 ya da Al_2O_3 dūrtyūzlūsūdūr (74).

Zeolitler, sodyum (Na), potasyum (K), kalsiyum (Ca) ve baryum (Ba) alūminosilikatlarından kurulu mineral grubunu belirten kimya terimi, sulu alumino-silika mineralleri, gūzenekleri bal peteęine benzeyen mikro gūzenekli malzemelerdir. Őzellikle volkanik kayalarda rastlanan zeolitler, iēine gazların, suyun ve artı iyonların sızabildięi aēık kafes yapılı minerallerdir. Bu ūzelliklerinden ūtūrū, molekūl eleęi olarak kullanılırlar. Zeolitler; adsorplayıcı, iyon deęiřtiricisi ve katalizūr olarak kullanılırlar. Őzellikle suyun yumuřatılmasında iyon deęiřtirici iřlevi gūrūrler. Zeolitler adsorplayıcı olarak arıtma ve ayırma iřlemlerinde kullanılırlar (75,76).

Su adsorpsiyon kapasiteleri yūksektir, bu yūnleriyle tarım ve dięer uygulamalarda sudan yararlanma etkinlięini artırmaya yardım ederler. Adsorpsiyon

özellikleri değişkendir ve böylelikle katalitik amaçlı kullanılabilirler. Bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabilirler. Isıl dayanımları oldukça iyidir, böylelikle yüksek sıcaklık şartlarında kullanılabilirler (77).

2.6.4. Killer

Killer SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Pb_2O_5 gibi bileşikleri yapısında bulunduran, böylece farklı kimyasal tepkimeler gösteren dogada su ve havadan sonra en çok karşılaşılabileceğimiz kum, toprak, kaya gibi çok yaygın, ticari değeri çok düşük malzemelerdir. Killerin dikkat çeken yönü adsorpsiyon (yüzey tutucu) özelliklerine sahip olmasıdır.

2.6.5. Küller

Kül; yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği alüminyum (Al), demir (Fe), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), silisyum (Si) gibi elementlerden dolayı birçok organik ve inorganik kirleticiyi uzaklaştırma kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle küllerin etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir.

1.5. BİYOSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Biyosorpsiyon biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde akümüle etmesidir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır (78). Bunun yanında son yirmi yıldır birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyokütleler karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyokütleler arasında; mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyokütleler, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabuklar vb maddeler yer almaktadır (79).

Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir (80).

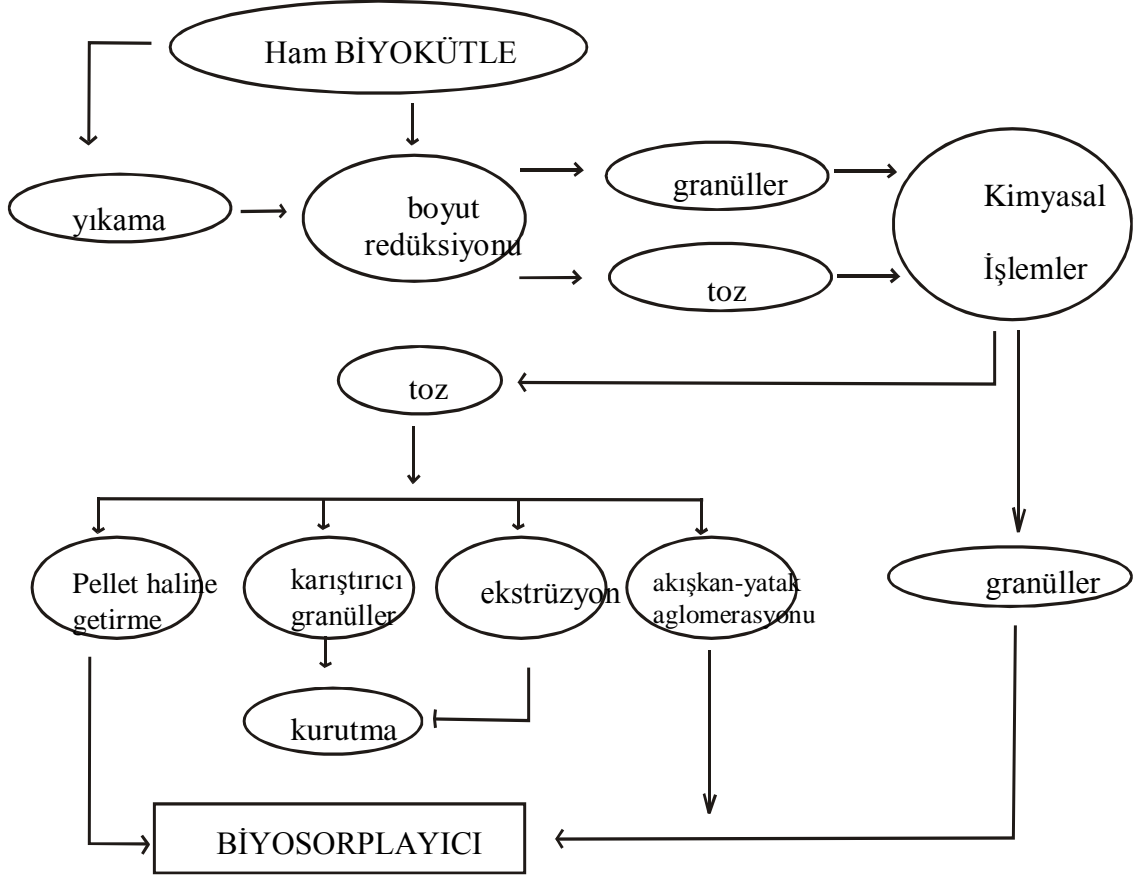
Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atık sular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Bu ağır metaller doğal konsantrasyonlarının üzerinde metal temizleme, metal işleme, elektronik kaplama, deri, boya, tekstil, seramik, cam ve fotoğrafçılık gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerden çevreye geçmektedir. Suyu çeşitli yollarla giren birçok kimyasal madde ve ağır metal, suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkileyerek doğanın dengesini bozmaktadır. Bu nedenle atık sularda mevcut ağır metal iyonlarının biyolojik arıtma öncesi giderilmesi gerekmektedir (81).

Su kalite kontrolleri çerçevesinde seyreltilerek çevreye verilen bu kirlenici maddeler toprakta ve sulak alanlarda doğal yollarla tekrar konsantre olurlar ve bu yüksek konsantrasyon doğal ekosistemi olumsuz yönde etkiler (82).

Metal bağlama kapasitesine sahip biyokütle türleri üzerindeki çalışmalar 1985 ten beri hız kazanmıştır. Bazı biyokütle türleri gerçekten ağır metal akümülyasyonunda çok etkilidirler. Arıtma amacıyla kullanılan biyokütlelerin seçiminde kolay elde edilebilirlik önemli bir faktördür. Biyokütlenin doğada kolay bulunabilen hatta atık maddelerde bulunan türleri tercih edilmelidir. Bazı biyosorbentler herhangi bir öncelik olmaksızın ağır metalleri bağlayabilmesine rağmen bazıları sadece belli tip metalleri bağlayabilmektedir.

Metal biyosorpsiyonunda kullanılacak biyokütleler seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel atıklardan veya doğadan elde edilebilen, ve hızlı üreyen mikroorganizmalar seçilmelidir.

Alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada çok bulunan biyokütlelerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle biyosorbentler elde edilir (83). (Şekil 1.15.)



Şekil 1.15: Biyosorbentlerin elde edilmesi

AVANTAJLARI

- Biyokütlenin besin çözeltilerinde gelişimini sağlamak için pahalı besleyici maddelere ihtiyaç olmadığından, çalışma ortamında artık besin maddeleri veya metabolik yan ürünler bulunmaz.
- Biyokütle, endüstriyel atıklardan veya doğada bulunan organizmalardan elde edilebilir.
- Biyosorpsiyon sürecinde, canlı organizmalar için gerekli olan fizyolojik şartlar aranmaz.
- Cansız biyokütle, bir iyon değiştirici gibi davrandığından dolayı olay kısa bir zamanda (birkaç dakika – saat) tamamlanır.
- Hücreler cansız olduğu için, olayın gerçekleşmesi bazı şartlarla sınırlı değildir. Diğer bir deyişle, biyosorpsiyon işlemi geniş bir pH, adsorplanan madde derişimi ve sıcaklık aralığında gerçekleşebilir.
- Biyokütle üzerinde adsorplanan madde kolaylıkla desorplanabilir.
- Biyosorpsiyon işlemi, çevre kirliliğinin kontrolünde uygulanan diğer kimyasal işlemlere nazaran oldukça düşük maliyetlidir.

DEZAVANTAJLARI

- Cansız biyokütlenin hücrelerinde metabolik faaliyetler olmadığından dolayı, biyolojik işlemlerin ilerleyişi sınırlıdır.
- Biyosorpsiyonda dengeye çabuk gelinmesi bazı sorunlara yol açabilir (84,85).

3. KAYNAK ÖZETLERİ

3.1. Literatür Özetleri

* V. K. Gupta ve İ. Ali yaptıkları çalışmada, şeker endüstrisi atığı olan uçucu kül ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Zn^{2+} toksik metallerinin uzaklaştırılmasını incelemiştir. Bu çalışmada adsorpsiyon üzerine pH, adsorpları miktarı, metal konsantrasyonu, partikül boyutu ve sıcaklığın etkisi araştırılmış, maksimum adsorpsiyon kapasitesi için gerekli optimum koşullar belirlenmiş, izoterm ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Çalışma sonunda Zn için uygun pH = 5, adsorbent dozu 10 g/L, denge temas süresi 75 dakika, sıcaklığın etkisi $30^\circ\text{C} < 40^\circ\text{C} < 50^\circ\text{C}$ ve denge anındaki konsantrasyon da 25 ppm olarak bulunmuştur. Yapılan izoterm çalışmaları sonucu Langmuire uygunluk gözlenmiş ve termodinamik sonuçlar ise farklı sıcaklıklarda DG° (kJ/mol) = 30.73; 30.28; 30.23 şeklinde, DH° (kJ/mol) = 38.13 ve DS° (kJ/K/mol) = 0.025 değerlerinde belirlenmiştir (86).

* R. Apiratikul ve P. Pavasant modifiye edilmiş zeolit ve kül ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} toksik metallerinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada adsorpsiyon üzerine adsorpları miktarı, süre ve konsantrasyonun etkisi araştırılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi için gerekli optimum koşullar belirlenmiş, kinetik ve izoterm açıdan incelenmiştir. Çalışma sonunda Cd için uygun konsantrasyon 5 mol.m^{-3} , adsorbent dozu 0.5-3 g/L, denge temas süresi 120 dakika, adsorplanma kapasitesi ise $\text{Cd} < \text{Cu} < \text{Pb}$ şeklinde belirlenmiştir. Bunun yansısı kinetik olarak pseudo-second ve izoterm olarak da Langmuire uyduğu görülmüştür (87).

* J. Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, toksik bir metal olan Cu(II) ve Cd(II) 'nin sulu çözeltilerden kömür külü yoluyla uzaklaştırılmasını pH ve amonyak etkisi eşliğinde incelemiştir. Bu inceleme sonunda amonyak etkisinde adsorpsiyonun arttığı ve farklı amonyak ekisinde 4.3, 6.9, 8.8, ve 2.6 pH değerlerinde Cd' un iyi adsorpsiyon yaptığı görülmüştür (88).

* R. Pena Penilla çalışma arkadaşları, sentetik zeolit ile sulu çözeltilerden bazı toksik metallerin (Cs, Cd, Pb ve Cr) uzaklaştırılmasını incelemiş ve $(\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6\text{H}_2\text{O})$ yapısındaki zeolitin kadmiyum için yüksek seçici özelliğine sahip olduğunu belirlemiştir (89).

* B. Bayat iki farklı adsorplayıcı kullanarak Cr^{2+} ve Cd^{2+} metallerini çözelti ortamından uzaklaştırmıştır. Bunun için Afşin-Elbistan ve Seyitömer küllerini adsorplayıcı olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, pH ve çözelti konsantrasyonu etkisini inceleyerek, ağır metal adsorplama kapasitesinin iki metal için de 2 saat olduğunu, pH' nın ise krom için 3-4 ve kadmiyum için de 7 olduğunu metal konsantrasyonunun Cr için 55 ± 2 mg/L ve Cd için de 6 ± 0.2 mg/L olduğunu tespit etmişlerdir (90).

* V. K. Jha ve arkadaşları, bazı toksik metallerin (Ni, Cd, Pb ve Cu) kömür külünden hazırlanmış aktif karbon ve zeolit karışımı ile sulu çözülden uzaklaştırılmasını incelemişler ve adsorplama kapasitesinin bu metaller için $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ şeklinde olduğunu göstermişlerdir (91).

* Ç. Hulusi ve arkadaşları, sulu çözülden granül aktif karbon (GAK) yoluyla Zn^{2+} adsorpsiyonunu ve kinetiğini inceleyerek, çinko'nun GAK adsorpsiyonunun Freunlich izotermine daha yakın olduğunu denge temas süresinin 6 saat optimum pH nın 5.5 olduğunu bulmuşlardır (92).

* L. Tofan ve çalışma arkadaşları Cu^{2+} ve Zn^{2+} nun sulu çözülden uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak termal atık küllerini kullanmışlardır ve bu ağır metal adsorpsiyonu üzerine denge temas süresi, adsorplanan derişimi, adsorplayıcı miktarı, sıcaklık ve pH etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak Zn için optimum pH' yı 4,5 – 5, adsorplayıcı miktarını 10 g/L ve denge temas süresini ise 2 saat olarak bulmuşlardır (93).

* E. Y. Küçükgül ve S. Kutlu tarafından yapılan bir çalışmada, sulu çözülden Cu^{2+} ve Zn^{2+} nun iki farklı aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu kinetik olarak araştırarak, bu ağır metal adsorpsiyonu üzerine denge temas süresi, adsorplanan derişimi, adsorplayıcının parçacık boyutu ve pH etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyon yüksek oranda partikül büyüklüğüne, pH'ya, başlangıç adsorban derişimine ve temas süresine bağımlı olduğu saptanmıştır. Küçük boyutlu (0.25-0.50 mm) adsorbanın daha verimli olduğu görülmüştür. Adsorbanların Zn(II)(aq) için pH 7.03 ve Cu(II)(aq) için 4.49 değerinde en iyi verimi sağladığı görülmüştür. Denge temas süresi her iki metal için de 60 dk. (oda sıcaklığında) ve adsorbent miktarı da yine her iki metal için de 5 g/L olarak alınmıştır. Adsorpsiyon verileri, Langmuir izotermine uymaktadır. Langmuir sabiti Q_0 (mg/g) Tip 1 AC için Zn(II)(aq) giderimi

6.035 ve 3.821 mg/g ve Tip 2 AC, Cu(II)(aq) giderimi için 6.930 ve 0.267 mg/g değerlerinde olduğu saptanmıştır (94).

* I. Bervoets ve R. Blust, bir midye larvası olan Chironomus riparius ile Cd²⁺ ve Zn²⁺ biyosorpsiyonu üzerine pH etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda; doğal pH'nın (5,5-7) biyosorpsiyonun daha etkili olduğunu belirlemişlerdir (95).

* H. Yanagisawa ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada magnezyum ve aktif karbon karışımı kullanılarak yapılan Cd²⁺ ve Zn²⁺ adsorpsiyonunda adsorpsiyon üzerine OG-AC ve Mg-AC gruplarının, pH eşliğindeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak OG-AC gruplu adsorbentte Çinko için optimum pH'ı 5.5–5.9 ve Cd için 5.2–5.3 Mg-AC gruplu adsorbentte ise Çinko için optimum pH'ı 5.6–6.1 ve Cd için 5.4–5.7 olarak tespit edilmiştir(96).

* B. Bayat tarafından yapılan başka bir çalışmada da Ni²⁺ · Cu²⁺ ve Zn²⁺ metallerinin sulu çözeltiden iki farklı uçucu kül ile adsorpsiyonu incelenerek, izoterm verilerinin çinko için pH=7 ve 20 °C' de Langmuir izotermine uyduğu ayrıca her üç metalin de yaklaşık 120 dakikada max adsorplandığı görülmüştür (97).

* A. Papandreou ve arkadaşları, sulu çözeltiden toksik bir metal olan Cu²⁺ ve Cd²⁺ 'un yakılmış kömür külü pelleti ile uzaklaştırılmasını kinetik ve termodinamik olarak incelemişler ve optimum adsorpsiyon koşullarını parçacık boyutu, pH, çalkalama hızı, süre ve adsorplanan derişimine bağlı olarak araştırmışlardır. Çalışma sonucunda denge temas süresini 72 saat olarak, parçacık boyutunu ise bakır ve kadmiyum için 20.92 ve 18.98 mg/g olarak belirlemişler, iki metalinde max adsorpsiyonu pH=6-7 civarında olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca kinetik olarak pseudo second, izoterm olarak Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür (98).

*Vinod K. Gupta, C.K. Jain, Imran Ali, M. Sharma ve V.K. Saini şeker endüstrisi atığı olan uçucu kül ile sulu çözeltiden Cd²⁺ ve Ni²⁺ toksik metallerinin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada adsorpsiyon üzerine pH, adsorplayıcı miktarı, metal konsantrasyonu, partikül boyutu ve sıcaklığın etkisi araştırılmış, maksimum adsorpsiyon kapasitesi için gerekli optimum koşullar belirlenmiş, izoterm ve termodinamik parametreler incelenmiştir. Çalışma sonunda uygun pH = 6-6.5, adsorbent dozu 10 g/L, denge temas süresini 60 ile 80 dakika, sıcaklığın etkisini ise 30°C>40°C>50°C ve denge anındaki konsantrasyonu da 14 ve 12 mg.L⁻¹ şeklinde

tespit edilmiştir. Yapılan izoterm çalışmaları sonucu Langmuire uygunluk gözlenmiş, Cd için termodinamik sonuçlar ise farklı sıcaklıklarda DG° (kJ/mol) = -4.37; -4.60; -4.95 şeklinde, DH° (kJ/mol) = -7.18; -11.74; -9.39 ve DS° (J/mol) = 9.27; 22.81; 14.55 değerleri bulunmuştur (99)

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Kullanılan Adsorbanlar ve Kimyasal Maddeler

4.1.1.Kül

Küller, birçok sanayi ve endüstri alanında enerji kaynağı olarak kullanılan kömür atıklarıdır. Bu atıklar, alkali metal ve karbon içeriğinden dolayı bilim adamları külü uzun zamandır farklı formatlarda adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Dünyada bulunan binlerce tür kömür ve bunların külleri her birinin yapısal farklılıkları, adsorpsiyon çalışmalarında farklı sonuçlar verebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan küller, Şırnak asfaltit kömürünün külleri olup Şırnak ilinden temin edilmiştir. (Şekil.1) Şırnak asfaltit kömürü, 900 °C 'de Heraus marka kül fırınında 4 saat tutularak yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen kül -140 mesh tanecik boyutuna getirilerek, bütün adsorpsiyon çalışmalarında bu kül kullanılmıştır.

4.1.2. Diğer Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda, Merck firmasından temin edilen $(CH_3COO)_2Cd.2H_2O$, $(CH_3COO)_2Zn.2H_2O$, HCl ve NaOH kimyasalları kullanılmıştır. Deneyleerde Millipore marka bidistile su kullanılmıştır.

4.1.3. Kullanılan Cihazlar

- * Saf su cihazı (MILLIPORE)
- * pH metre (METTLER TOLEDO)
- * Hassas Terazı (GEC AVERY)
- * Memmert WB 22 marka çalkalamalı sıcak su banyosu
- * Santrifüj (ALC 4235 A)
- * AAS (UNİCAM –AAS 929)
- * ICP – OES (Perkin Elmer 2100 DV)
- * Carlo Erba CA 1108 model element analiz cihazı
- * XRD (CuK α radyasyon, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ve 0.03 adımlı Siemens D-5000 difraktometre cihazı Diffract AT V3.1)

4.2. Kullanılan özeltelerin Hazırlanması

DeneYlerde (CH₃COO)₂Cd.2H₂O, (CH₃COO)₂Zn.2H₂O kimyasallarından 1000 ppm'lik stok özelteler hazırlanarak, bu stok özeltelerin seyreltilmesi ile konsantrasyonları, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 ppm olan özelteler hazırlandı. Seyreltmeler bidistile su ile yapıldı. pH ayarları pH metreyle yapıldı ve pH ayarlamalarında 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl özelteleri kullanıldı.

4.3. Külün Hazırlanması

Bunun için öncelikle yaklaşık 50 kg. kömür kül fırınında 900 C'de 4 saat yakıldı. Elde edilen kül havanda dövülerek toz haline getirildi. Toz haline getirilen kül - 140 mesh 'lik elekten geçirildi. Bu işlemden sonra safsızlıklardan arınması için yıkanıp süzülen kül, kurutularak deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazır hale getirildi ve desikatörde bekletildi.

Tablo 1’de Şırnak asfaltit kömürünün ve Şırnak asfaltit külünün XRD ile yapılan minerolojik analiz sonuçları verilmektedir.

Ayrıca Şırnak asfaltit külündeki elementlerin analiz sonuçları Tablo 2.’de gösterilmiştir. Tablo.3 ’te ise, külün Cd adsorpsiyonu yapmış halinin XRD ile yapılan minerolojik analiz sonuçları sunulmuştur. Cd(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu sonrasında Şırnak külünde bulunan elementlerin analiz sonuçları ise Tablo 4.’te sunulmuştur.

Çalışmamızda “ % **kayıp değerini** ” bulmak için yaklaşık 10 gr kül alınıp 150 ml saf suda 3 saat kadar bekletildi. Sonra süzülüp kurutuldu. Son tartım ile ilk tartım arasındaki fark bulundu. Bu farktan % kayıp değeri hesaplandı.

İlk ağırlık : 10,6781gr

Son ağırlık: 10,1113gr

Fark : 0,5668

%Kayıp Değeri: 5,3

Bu sonuç bize, külün çok fazla oranda suda çözünmediğini gösterdi. Bu da çalışmamız için oldukça uygun bir sonuçtur.

4.4. Cd(II) ve Zn(II) İçin Adsorpsiyon Deneyleri

4.4.1. Konsantrasyon Deneyleri

Adsorplayıcı olarak hazırlanan külden 1’er gram tartılıp ayrı ayrı 50’şer mL’lik erlenlere bırakıldı. 1000 mg/L olarak hazırlanan stok $(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$ ve $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ çözeltileri, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 ppm konsantrasyonlarda ayarlandı. Her bir konsantrasyondan 25 mL alınıp sırayla 1’er g olarak tartılmış erlenlere çözeltiler ayrı ayrı ilave edildi ve erlenler çalkalamalı su banyosunda 5 saat 25°C de çalkalandı. Farklı tüplere alınan süzüntüler santrifüjlendikten sonra balon jodede 100 mL ye tamamlanarak metal analizleri AAS de yapıldı.

4.4.2. Adsorban Madde Miktarı Deneyleri

0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 ve 1 g olarak tartılan kül miktarları ayrı ayrı erlenlere bırakıldı. 400 ve 500 ppm, 25'er mL'ik kadmiyum ve çinko çözeltilerinden erlenlere ayrı ayrı ilave edilerek 25 °C de 5 saat çalkalandı. Çalkalama sonrasında santrifüjleme işlemi yapıp süzüntü bidistile su ile 100 mL ye tamamlanarak AAS de metal analizleri yapıldı.

4.4.3. pH Deneyleri

Hazırlanan stok metal çözeltilerinin pH'sı, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle ayarlandı. pH'sı ayarlanan 25 mL'lik çözeltiler, 0,5 ve 0,6 g kül tartılmış erlenlere ilave edilerek çalkalamalı su banyosunda 25 °C de 5 saat çalkalandı, santrifüjlendi ve bidistile su ile 100 mL ye tamamlanan çözeltilerin analizi AAS ile ölçüldü.

4.4.4. Sıcaklık Deneyleri

Farklı gramlarda kül bulunan şişelere her bir metal çözeltilisinden ayrı ayrı 25 mL ilave edildikten sonra çalkalamalı su banyosunun ısısı ayarlanarak 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C de 5' er saat çalkalandı. Külün metal tutulumuna sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada çalkalama sonrası süzüntüler AAS de analiz edildi.

4.4.5. Zaman Deneyleri

Zaman çalışmalarında kadmiyum ve çinko için farklı saat dilimleri belirlendi. Kül üzerine her bir metal çözeltilisinden ayrı ayrı ilave edilerek çalkalamalı su banyosunda belirtilen zaman dilimlerinde çalışıldı. Bidistile su ile 100 mL' ye tamamlanan süzüntülerin metal analizleri AAS de yapıldı.

4.4.6. Yöntem

AAS de metal analizleri, UNİCAM –AAS 929 atomik absorpsiyon cihazının alev modunda yapılmıştır. Zn analizleri 213,9 dalga boyunda, Cd analizleri 228,8 dalga buyunda gerçekleştirilmiştir. İnterfer etkinin olmadığı dalga boyları hassasiyetle seçilerek dedeksiyon limitleri Zn için 0,018 ppm; ve Cd için 0,028 ppm olarak belirlendi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanılarak bu sentetik ağır metal çözeltilerinin adsorpsiyonunda hiçbir modifikasyona tabi tutulmamış kül kullanılmıştır. Külün metal iyonu tutulumuna konsantrasyon, pH, zaman, sıcaklık ve adsorban madde miktarı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır.

5.1.1.Konsantrasyon

Aynı adsorban (kül) kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde Zn(II) ve Cd(II) metallerinin her birinin farklı konsantrasyonları için (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 ppm) adsorpsiyon eğrileri verilmiştir. (Şekil 2.ve Şekil 3.) Zn(II) ve Cd(II) tutulumunda, oda sıcaklığında ve normal pH'da külün adsorpsiyon kapasitesinin Zn(II) için yüksek ve Cd(II) için ise düşük olduğu gözlenirken, Çinko'nun Kadmiyum'a göre biraz daha iyi tutulum sağladığı belirlenmiştir. Çünkü elde edilen grafiklerde adsorplanma kapasitesi Kadmiyum'da 400 ppm iken Çinko'da bu 500 ppm olarak bulunmuştur.

5.1.2.Sorbent miktarının adsorpsiyona etkisi

Şekil 4. ve Şekil 5. 'te adsorban miktarına karşı Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının oda sıcaklığında ve normal pH'da adsorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken adsorpsiyon artmakta ve bir maximum değerine ulaştıktan sonra düşüş göstermektedir. Bu değerden sonra ise adsorban miktarının artması adsorpsiyonu olumsuz etkilemektedir. Yani sorbent miktarı artırıldığında daha fazla yüzey alanı oluşacak ve yüzeydeki dengelenmemiş kuvvetlerin dengelenmek üzere bindirme yapması daha rahat olacaktır. Bundan dolayı yüzey alanı azaldığından adsorpsiyon da azalmıştır. Grafiklerden de görüleceği üzere Cd(II) için 0,5 g, Zn(II) için 0,6 g adsorban miktarı deneysel çalışmalar için optimum parametre olarak belirlenmiştir.

5.1.3. Adsorpsiyona pH Etkisi

Deneylelerdeki pH değişimiyle adsorpsiyonun değişimine bakıldığında adsorpsiyon veriminin daha çok asidik bölgelere kaydığı açıkça görülmektedir (Şekil 6. ve Şekil 7.). Hazırlanan kadmiyumun çözeltilisinin oda sıcaklığındaki pH sı 6,98; çinkonun 6,95'tir. Kuvvetli asidik pH'da hidrojen ve metal iyonları yarışması söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalır. Düşük pH değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır ve böylece düşük pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engeller. Bazik bölgelerde ise bu kez hidroksil ve metal iyonları yarışması söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalır. Kuvvetli bazik değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır ve böylece kuvvetli bazik değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engeller. Yaptığımız pH çalışmalarında çinko için pH 5,5; ve kadmiyum için pH 6 'da en iyi adsorpsiyon gözlenmiştir.

5.1.4. Adsorpsiyona Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi

Dört farklı sıcaklık ve her sıcakta farklı süreler de Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının kül ile adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 8. ve Şekil 9.'da görüleceği gibi farklı sıcaklıklarda ve sürelerde Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının tutunması görülmektedir. Zn(II) ve Cd(II) tutulumu, sıcaklıkla artmaktadır. Dolayısıyla endotermik tepkimelerdir ve reaksiyon 60 °C'de oldukça verimlidir.

Yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir max değerine ulaştığı ve max değerinden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür. Kullanılan adsorban maddenin özelliği ve tutulan iyonun adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresine etkisi büyüktür. Grafiklerden de görüleceği üzere kadmiyum için denge temas süresi yaklaşık 40 saat iken çinko için ise 2 saattir.

5.2. Adsorpsiyon Kinetikleri

Sulu çözeltilerden kül ile toksik metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendikten sonra kinetik çalışma yapıldı. Bu işlem dört ayrı sıcaklıkta yapıldı (Tablo 5 ve Tablo 15). Elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde değerlendirilerek (Tablo 6 ve Tablo 16), $t-\log(q_e-q)$ grafikleri çizildi (Şekil 10. ve Şekil 12.). Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak adsorpsiyon hız sabitleri ($k_{ads,1}$) belirlendi (Tablo 8 ve Tablo 18).

Elde edilen kinetik veriler Ho–McKay denkleminde de değerlendirilerek (Tablo 7 ve Tablo 17), $(t-t/q)$ grafikleri çizildi (Şekil 11. ve Şekil 13.). Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak her bir sıcaklıktaki $k_{ads,2}$ (g/mg dak) adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi (Tablo 9 ve Tablo 19).

DeneySEL veriler Ho–McKay denklemine daha iyi uyduğundan dolayı, bu denklem kullanılarak belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde

(Denklem 1.25) değerlendirilerek (Tablo 10 ve Tablo 20), $(1/T - \log k_{ads})$ grafiği çizildi (Şekil 14. ve Şekil 15.). Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi (Tablo 11).

5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Bu kinetik çalışmadan sonra, sulu çözeltilerden ağır metallerin kül ile uzaklaştırılmasına ilişkin adsorpsiyon izoterm deneyleri yapıldı. Bunun için daha önce belirlenen denge temas süreleri boyunca, farklı başlangıç derişimlerinde ve belirli hacimdeki kadmiyum ve çinko çözeltileri ile belirli miktardaki adsorplayıcı örnekleri sabit hızda çalkalandı. Denge temas süresi sonunda çözeltiler adsorplayıcılardan ayrılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi (Tablo 12 ve Tablo 21). Denge derişimlerine karşılık adsorplanan miktarlar (q_e) grafiğe geçirilerek dört farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi (Şekil 16. ve Şekil 17.).

Elde edilen izotermilerin Giles izoterm sınıflandırmasına göre L – tipi izoterme uyduğu görüldü. Elde edilen izotermiler Giles'in L – tipi izoterme uyduğundan termodinamik parametreler de hesaplandı.

5.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon izoterme uygunluğu incelenerek Cd(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun Freundlich izoterme ilişkin grafikler çizildi.

Şekil 18. ve Şekil 19. ile Tablo 14. ve Tablo 23. deki değerlerden de görüleceği gibi Cd(II) ve Zn(II) için adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterme uymadığı görülmüştür.

5.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelendi, Cd(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine ilişkin grafikleri çizildi. (Şekil 20. ve Şekil 21.).

Şekil 20. ve Şekil 21. ile Tablo 13. ve Tablo 22. deki değerlerden de görüleceği gibi adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uymaktadır.

5.4. Termodinamik Parametreler

Sabit basınç (1 atm) altında sıcaklığın fonksiyonu olan ve artan sıcaklık değeriyle değişim gösteren termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmaktadır (86).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Burada; ΔH° , ΔS° ve ΔG° , sırasıyla standart entalpi, entropi ve enerji değişikliklerini ifade etmektedir.

ΔH° : sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değer negatif olması sistemin ısı veren yani ekzotermik, pozitif olması ise tepkimenin ısı alan yani endotermik olduğunu göstermektedir (87).

ΔS° : tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Dolayısıyla düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır.

ΔG° : standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder. $\Delta G^\circ < 0$ ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde, $\Delta G^\circ > 0$ ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde yürür (87).

Clasius-Clapeyron denkleminde $\ln K_d - 1/T$ ' ye karşı grafiği çizilirse eğimden $\Delta H^\circ/R$ ($R=8,314$), kesim noktasından ise ΔS° değeri hesaplanabilir (86).

Yukarıdaki formülleri ve elimizdeki verileri kullanarak, Cd (II) ve Zn (II) için termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) hesaplandı ve elde edilen veriler Tablo 24 ve Tablo 25'te sunulmuştur.

6. SONUÇ - TARTIŞMA

Özellikle gelişen sanayi ve endüstriyel alanları kömür kullanımını arttırarak, kömürü önemli bir kaynak haline getirmiştir. Elektrik üretiminde de kömür kullanılmaktadır. Ülkemiz, özellikle linyit kömürü bakımından oldukça zengindir. Üretilen linyitlerin büyük kısmı termik santrallerde kullanılmaktadır.

Geniş alanda kullanılan kömürün atıkları ise değerlendirilememekte ve çevrede atık mitarının önemli ölçüde artmasına sebep olmaktadır.

Çalışmamızda bütün bunlar göz önüne alınarak, çevredeki bu büyük miktardaki atığın nasıl değerlendirilebileceği araştırıldı. Atık kömür küllerinin adsorpsiyon kapasitesi araştırılarak, toksik metaller olarak bilinen Cd(II) ve Zn(II) elementlerinin toksik etkilerinin ortamdaki bu yolla nasıl uzaklaştırılacağı incelendi. Bunun için ticari olarak temin edilen Şırnak kömürünün yakılmasıyla kömür külü elde edildi ve bu kül hiç bir modifikasyona uğratılmadan kullanıldı.

Özetle çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçları sıralarsak;

- 1) Kül fırınında yanmış ve -140 mesh'e kadar öğütülmüş Şırnak külünün suda çözünabilirliği araştırılmış ve bunun çok düşük olduğu belirlenmiştir. Bu da adsorpsiyon çalışmalarında adsorban için çok önemli bir parametredir.
- 2) Konsantrasyon çalışmaları yapılarak Zn için 500 ppm, Cd için ise 400 ppm'in optimum olduğu tespit edilmiştir.
- 3) Adsorban miktarını bulmak için yapılan çalışmalarda Cd için 0,5 g'ın, Zn için 0,6 g'ın yeterli olduğu belirlenmiştir.

- 4) pH deneyleri için Cd'un pH = 6'da, Zn'un ise pH = 5,5'te oldukça iyi adsorpsiyon yaptıkları tespit edilmiştir.
- 5) Yapılan sıcaklık çalışmalarında 60 °C'de hem Cd, hem de Zn için maksimum adsorpsiyon tespit edilmiştir.
- 6) Denge temas süreleri için yapılan çalışmalarda; Cd için denge temas süresi 40 saat, Zn için denge temas süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.
- 7) Kinetik çalışmalarda elde edilen veriler, hem Lagergren hem de Ho-McKay denklemlerinde değerlendirilmiş ve Ho-McKay'e daha çok uyduğu tespit edilmiştir.
- 8) 4 farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizilerek, Giles L- tipi izotermine uygunluk belirlendi. Ayrıca Cd ve Zn için adsorpsiyon izotermi, Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanması ile Langmuir'e daha çok uyduğu belirlendi.
- 9) Termodinamik parametreler çalışılarak, ΔH , ΔS ve ΔG değerleri Cd ve Zn elementleri için ayrı ayrı tespit edildi.

Çalışmamızda Zn(II) için belirlenen pH = 5.5 ve Cd(II) için belirlenen pH = 6 optimum değerlerine, V.K.Gupta ve İ.Ali (86), B.Bayat (90) ve H.Yansgisawa ve arkadaşları (96) yakın sonuçlar tespit etmişlerdir.

Konsantrasyon çalışmalarında Zn(II) için 500 mg/L, Cd(II) için ise 400 mg/L optimum değer olarak belirlendi. Bu da Cd(II) için B.Bayat (90)'ın bulduğu sonuçtan yüksek, E.Y.Küçükgül ve S.Kutlu (94) tarafından yapılan Zn(II) çalışmasındaki değerden de oldukça düşük bulunmuştur.

Elde edilen Zn(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0,6 ve 0,5 adsorban miktarını R.Apiratikul ve arkadaşları (87) ile E.Y.Küçükgül ve arkadaşları (94)'nın çalışmaları ile uyumlu bulunmuştur.

Çalışmamızdaki Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının kinetik çalışmalarının Ho-McKay'e uygun bulunan sonuçları, A.Papandreou ve arkadaşları (98) ile aynıdır.

Langmuir izotermine uygun olarak Zn(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunda elde ettiğimiz sonuçlar, Ç.Hulusi ve arkadaşları (92) ndan farklı, B.Bayat (97), A.Papandreou ve arkadaşları (98) ile V.K.Gupta ve İ.Ali (86),'nin sonuçları ile aynıdır.

SONUÇ:

Sonuçlar göstermiştir ki, Şırnak asfaltit kömürünün külü Cd(II) ve Zn(II)' nun adsorpsiyonunda oldukça kullanışlı bir materyaldir. Hızlı ve yüksek emme kapasitesi ile çok dikkat çekici alternatif bir adsorpsiyon materyalidir.

Ağır metallerin tarımsal ürün atıklarıyla sorpsiyonu üzerine yapılan pek çok çalışma, kullanılan adsorbanların özelliğine bağlı olarak çok farklı sonuçlar göstermektedir. Kül kullanılarak yapılan çalışmalara bakıldığında yine külün özelliğine bağlı olarak külün ağır metal tutma özelliklerinin ve optimum adsorpsiyon şartlarının değiştiği görülmektedir.

Yaptığımız bu çalışma ile Şırnak kömür küllerinin hiçbir modifikasyona uğratılmadan Cd ve Zn toksik metalleri için uygun bir adsorban olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz. Fakat Cd ve Zn'yu adsorplayan küllerin desorpsiyonu da ayrıca çalışılmalıdır.

Tablo 1: Şırnak asfaltit kömürünün ve külünün minerolojik analizi

Bileşik	Kömür (%)	Kül (%)
Na₂O	0,138	0,38
MgO	1,36	1,52
Al₂O₃	2,87	8,72
SiO₂	8,74	25,78
P₂O₅	0,32	0,96
SO₃	9,79	11,45
K₂O	1,16	3,31
CaO	13,36	14,94
TiO₂	0,26	0,64
V₂O₅	<1	0,82
MnO	0,03	0,05
Fe₂O₃	2,61	6,07
NiO	0,23	0,53
CuO	0,02	0,04
ZnO	0,25	0,53
SeO₂	<1	0,02
Rb₂O	0,004	1,97
SrO	0,025	0,04
V₂O₃	0,007	0,02
ZnO	0,009	0,02
MoO₃	0,193	0,37
CdO	0,006	0,017
Sb₂O₃	<1	0,014
BaO	6,014	0,037
Tl₂O₃	<1	0,016
PbO	0,024	3,32
U₃O₈	0,024	0,057
Cr₂O₃	0,20	<1
As₂O₃	0,004	<1

Tablo 2: Şırnak asfaltit külünün elementel analiz sonuçları

Analiz Türleri	Orijinal numunede	Havada Kuru Numunede	Kuru Numunede	Susuz Külsüz Numunede
Su %	0,66	-	-	-
Kül %	45,72	-	46,02	-
Uçucu Madde %	40,09	-	40,36	74,77
Sabit Karbon %	13,53	-	13,62	25,23
TOPLAM %	100,00	-	100,00	100,00
Yanar Kükürt %	-	-	-	-
Külde Kükürt %	-	-	-	-
Toplam Kükürt %	5,63	-	5,67	-
Aşağı Kalori Kcal/kg	4057	-	4088	7573
Yukarı Kalori Kcal/kg	4163	-	4191	7764
Elementel C %	45,01	-	-	-
Elementel H %	3,649	-	-	-
Elementel N %	0,7934	-	-	-

Tablo 3: Adsorpsiyon sonrası Cd için minerolojik analiz sonuçları

BİLEŞİK	Cd (%)
Na₂O	0,45
MgO	1,29
Al₂O₃	10,02
SiO₂	28,99
P₂O₅	1,12
SO₃	9,56
K₂O	3,81
CaO	13,77
TiO₂	0,69
V₂O₅	0,93
MnO	0,035
Fe₂O₃	6,82
NiO	0,60
CuO	0,037
ZnO	0,614
SeO₂	0,014
Rb₂O	0,011
SrO	0,033
V₂O₃	0,016
ZnO	0,015
MoO₃	0,322
CdO	0,72
Sb₂O₃	<1
BaO	0,039
Tl₂O₃	0,030
PbO	0,028
U₃O₈	0,052
Cr₂O₃	0,29
As₂O₃	0,064

Tablo 4: Cd(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu sonrasında Şırnak külünde bulunan elementlerin analiz sonuçları

Element	Cd adsorpsiyonundan sonra (mg/L)±SD	Zn adsorpsiyonundan sonra (mg/L)±SD
Cu	2 ± 0,1	2 ± 0,1
Se	<1	<1
Mn	1± 0,1	1± 0,1
Mo	<1	<1
Cd	<0,1	<0,1
Cr	<1	<1
Co	<1	<1
Al	<1	<1
Fe	4 ± 0,1	4 ± 0,1
Zn	<0,1	<0,1

Tablo 5: Sulu çözülden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

303 K		313 K		323 K		333 K	
t (saat)	C (mg/L)	t (saat)	C (mg/L)	t (saat)	C (mg/L)	t (saat)	C (mg/L)
8	8	8	9,06	8	7,4	8	9,1
14	9,6	14	12,05	14	14,7	14	17,25
16	10,4	16	13,3	16	15,6	16	17,5
20	11,98	20	15,33	20	17	20	18,4
24	13,08	24	17,49	24	18,5	24	18,6
28	15,02	28	17,87	28	19,2	28	19,1
32	16,69	32	18,72	32	19,3	32	19,2
40	17,5	40	19,15	40	19,4	40	19,6
45	18,06	45	19,21	45	19,4	45	19,3
50	18,4	50	19,41	50	19,4	50	19,7
52	18,2	52	19,55	52	19,4	52	19,7
55	18,46	55	19,55	55	19,4	55	19,4
57	18,28	57	19,56	57	19,4	57	19,4

Tablo 6: Sulu çözülden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergen denkleminde değerlendirilmesi

303 K		313 K		323 K		333 K	
t (saat)	$\log(q_e - q)$	t (saat)	$\log(q_e - q)$	t (saat)	$\log(q_e - q)$	t (saat)	$\log(q_e - q)$
8	1,02	8	1,02	8	1,02	8	1,09
14	0,94	14	0,87	14	0,39	14	0,67
16	0,81	16	0,79	16	0,34	16	0,58
20	0,81	20	0,61	20	0,11	20	0,38
24	0,73	24	0,28	24	0,04	24	-0,05
28	0,53	28	0,19	28	-0,22	28	-0,7
32	0,23	32	-0,16	32	-0,3	32	-1
40	-0,046	40	-0,58				
45	-0,468	45	-0,7				
50	-0,699						

Tablo 7: Sulu çözülden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

303 K		313 K		323 K		333 K	
t (saat)	t/q	t (saat)	t/q	t (saat)	t/q	t (saat)	t/q
8	1	8	0,88	8	0,88	8	1,08
14	1,46	14	1,16	14	0,81	14	0,95
16	1,54	16	1,2	16	0,91	16	1,03
20	1,67	20	1,3	20	1,09	20	1,18
24	1,84	24	1,37	24	1,3	24	1,3
28	1,86	28	1,57	28	1,47	28	1,46
32	1,92	32	1,71	32	1,67	32	1,66
40	2,29	40	2,09	40	2,04	40	2,06
45	2,49	45	2,34	45	2,33	45	2,32
50	2,72	50	2,58	50	2,54	50	2,58
52	2,86	52	2,66	52	2,64	52	2,68
55	2,98	55	2,81	55	2,84	55	2,84
57	3,12	57	2,91	57	2,94	57	2,94

Tablo 8: Sulu çözülden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergen hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,1}$	R^2
303	0,098	0,9524
313	0,117	0,9848
323	0,118	0,8287
333	0,206	0,9644

Tablo 9: Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho–McKay hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,2} \cdot 10^{-3}$	R^2
303	1,48	0,9699
313	2,96	0,986
323	3,57	0,9467
333	6,96	0,9741

Tablo 10: Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \cdot 10^{-3} (K^{-1})$	$\log k_{ads,2}$
3,3	-2,8297
3,19	-2,5287
3,09	-2,4473
3,00	-2,1574

Tablo 11: Sulu çözeltilerden kadmiyum ve çinko adsorpsiyonuna ilişkin E_a değerleri

$E_a (J/mol)$	
Kadmiyum	Çinko
40017,53	12445,64

Tablo 12: Kadmiyum adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler

303 K		313 K		323 K		333 K	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,12	12,5	0,12	12,5	2	14,9	5,8	14,71
1,43	15	3,6	14,82	2,6	17,37	4,6	17,27
3,86	17,3	6,6	17,17	7,6	19,62	13,4	19,33
3,43	19,83	10,4	19,48	20,8	23,96	50,4	22,48
68	21,6	44,4	22,78	96	25,2	84,4	25,777
144	22,8	130	23,5	193	25,35	170	26,5
228	23,6	233,2	23,34	282,8	25,86	258	27,1
312	24,4	225,6	23,72	375,2	26,24	343,6	27,82
414	24,3	404	24,8	470	26,5	438,8	28,06
510	25,5	500	25				

Tablo 13. Kadmiyum'un Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	b	q _{max}	R ²
303	0,127	28,33	0,9995
313	0,151	24,75	0,9951
323	0,303	26,46	0,9998
333	1,232	24,45	0,9926

Tablo 14. Kadmiyum'un Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	n	K _f	R ²
303	7,72	13,35	0,9275
313	11,31	14,82	0,9436
323	10,94	15,79	0,8832
333	12,82	15,50	0,9395

Tablo 15: Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

303 K		313 K		323 K		333 K	
t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)	t (dak)	C (mg/L)
5	0,5	5	4,16	5	0,73	5	4,48
15	1,7	15	4,54	15	1,33	15	4,85
30	1,75	30	5,04	30	1,89	30	5,51
45	2,18	45	5,81	45	2,46	45	6,41
60	2,33	60	6,36	60	3,26	60	7,45
90	2,82	90	7,57	90	3,88	90	8,75
105	3,05	105	8,26	105	4,28	105	9,28
120	3,24	120	8,52	120	4,6	120	9,41
150	3,3	150	8,6	150	4,7	150	9,6
180	3,37	180	8,77	180	4,7	180	9,64
210	3,33	210	8,77	210	4,71	210	9,65
240	3,39	240	8,68	240	4,76	240	9,71
270	3,35	270	8,71	270	4,72	270	9,74
300	3,3	300	8,8	300	4,81	300	9,77

Tablo 16: Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

303 K		313 K		323 K		333 K	
t (dak)	$\log(q_e - q)$	t (dak)	$\log(q_e - q)$	t (dak)	$\log(q_e - q)$	t (dak)	$\log(q_e - q)$
5	0,45	5	0,65	5	0,6	5	0,71
15	0,2	15	0,61	15	0,53	15	0,68
30	0,19	30	0,49	30	0,45	30	0,61
45	0,049	45	0,45	45	0,35	45	0,5
60	-0,013	60	0,35	60	0,16	60	0,33
90	-0,32	90	0,013	90	-0,09	90	-0,07
105	-0,6	105	-0,47	105	-0,38	105	-0,5
120	-1,22	120	-1,097	120	-1	120	-0,72

Tablo 17: Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

303 K		313 K		323 K		333 K	
t (dak)	t/q	t (dak)	t/q	t (dak)	t/q	t (dak)	t/q
5	10	5	1,2	5	6,85	5	1,12
15	8,82	15	3,3	15	11,2	15	3,09
30	17,14	30	5,95	30	15,87	30	5,44
45	20,64	45	7,74	45	18,3	45	7,02
60	25,75	60	9,43	60	18,4	60	8,05
90	31,92	90	11,89	90	23,2	90	10,29
105	34,43	105	12,71	105	24,53	105	11,32
120	37,04	120	14,08	120	26,09	120	12,75
150	45,46	150	17,44	150	31,92	150	15,62
180	53,41	180	20,52	180	38,3	180	18,67
210	63,06	210	23,94	210	44,59	210	21,76
240	70,8	240	27,65	240	50,42	240	24,72
270	80,6	270	31	270	57,2	270	27,72
300	90,91	300	34,09	300	62,37	300	30,71

Tablo 18: Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergen hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,1}$	R^2
303	0,027	0,8909
313	0,031	0,8561
323	0,028	0,8991
333	0,029	0,9434

Tablo 19: Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho–McKay hız sabitleri

T (K)	$k_{ads,2}$	R^2
303	0,01	0,9948
313	0,0057	0,9956
323	0,178	0,9892
333	0,0053	0,9964

Tablo 20: Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

$1/T \cdot 10^{-3} (K^{-1})$	$\log k_{ads,2}$
3,3	-2
3,19	-2,2441
3,09	-0,7496
3,00	-2,2757

Tablo 21: Çinko adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler

303 K		313 K		323 K		333 K	
C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_{em} (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
85,65	7,09	2,55	2,8				
141,25	8,89	45,55	14,79				
201,7	8,99	71,55	12,21				
322,45	9,57	157,7	15,13	38,45	15,02	57,7	18,92
251,75	8,99	232,6	14,61	190,45	12,88	108,6	19,15
358,2	9,68	306,25	14,56	261,45	13,37	187,6	21,03
401,1	9,79	343,95	14,84	371,25	12,74	238,25	20,92
446,35	10,3	401,5	15,6	404,1	12,42	301,55	20,75
462,4	10,19	415,3	15,62	442,6	12,57	348,75	21,51
520,5	10,42	473,2	15,47	472,15	12,59	393,45	21,19

Tablo 22. Çinko'nun Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	b	q _{max}	R ²
303	0,291	11,3	0,9964
313	0,3	21,32	0,999
323	1,147	15,82	0,9975
333	5,048	12,55	0,9992

Tablo 23. Çinko'nun Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

T (K)	n	K _f	R ²
303	5,47	3,33	0,9119
313	14,75	14,3	0,8227
323	3,34	2,86	0,8214
333	13,72	19,51	0,9358

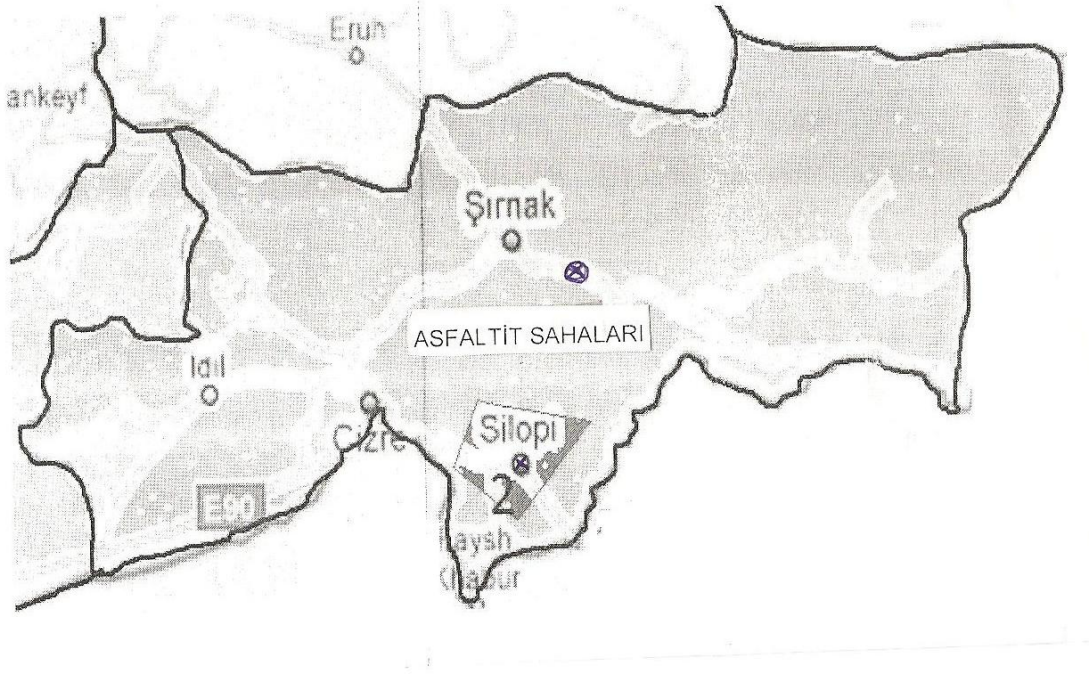
Tablo 24. Kadmiyuma ait termodinamik parametreler

T (K)	ΔG(k.J/K.mol)	ΔH(k.J/K.mol)	ΔS(k.J/K.mol)
303	-5,198	62,44	0,186
313	-4,920		
323	-3,206		
333	0,578		

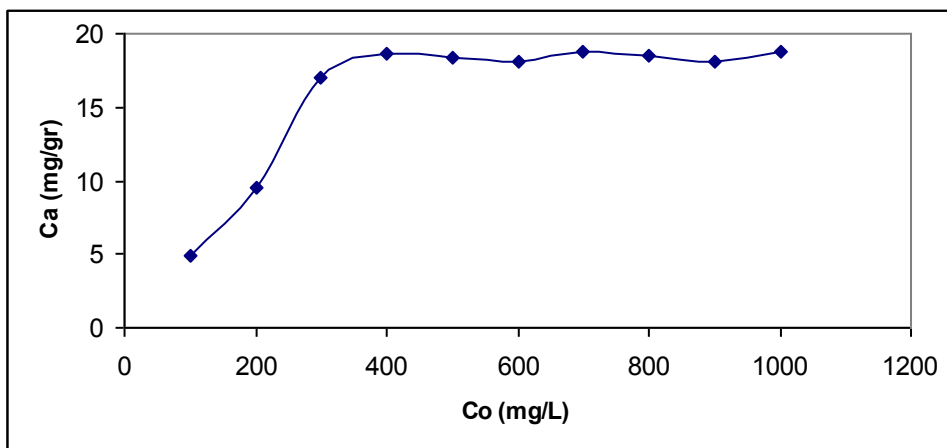
Tablo 25. Çinkoya ait termodinamik parametreler

T (K)	ΔG(k.J/K.mol)	ΔH(k.J/K.mol)	ΔS(k.J/K.mol)
303	-3,11	82,20	0,258
313	-3,13		
323	0,368		
333	4,482		

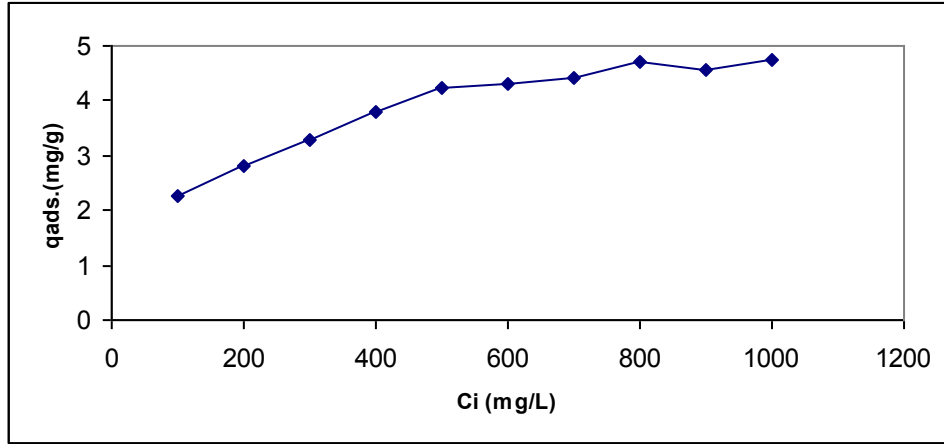
Şekil 1.Şırnak ili asfaltit sahaları



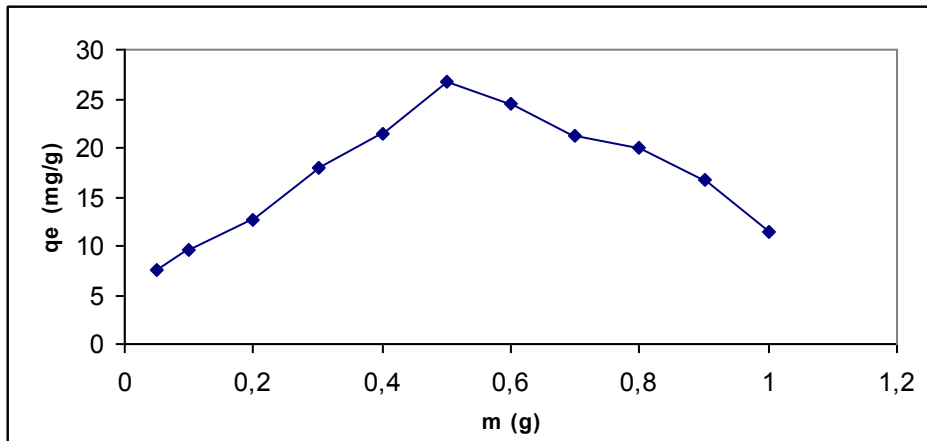
Şekil 2. Külün farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu



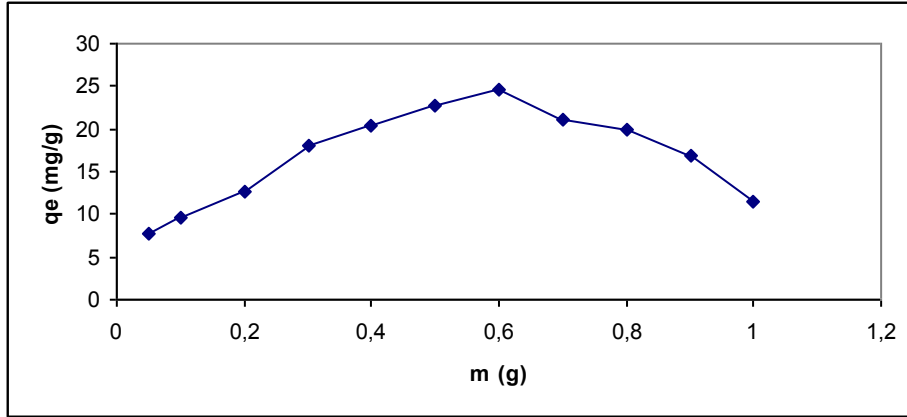
Şekil 3. Külün farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyonu



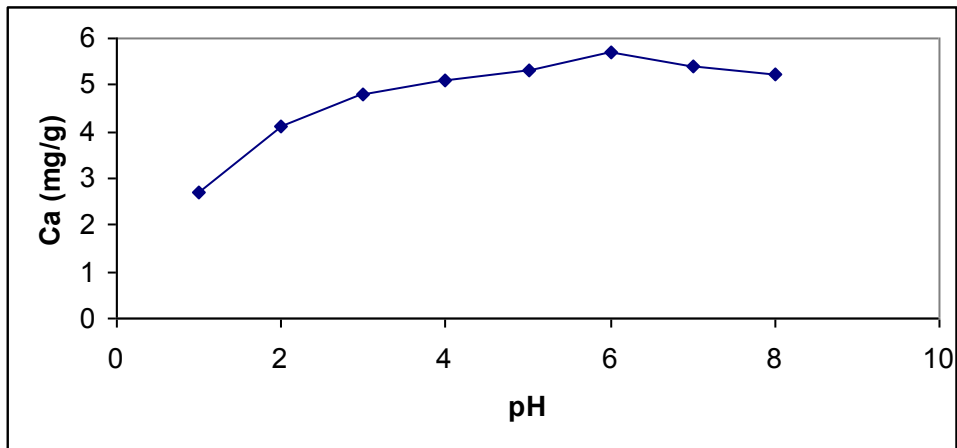
Şekil 4. Adsorban miktarına karşı Cd(II) metalinin adsorpsiyonu



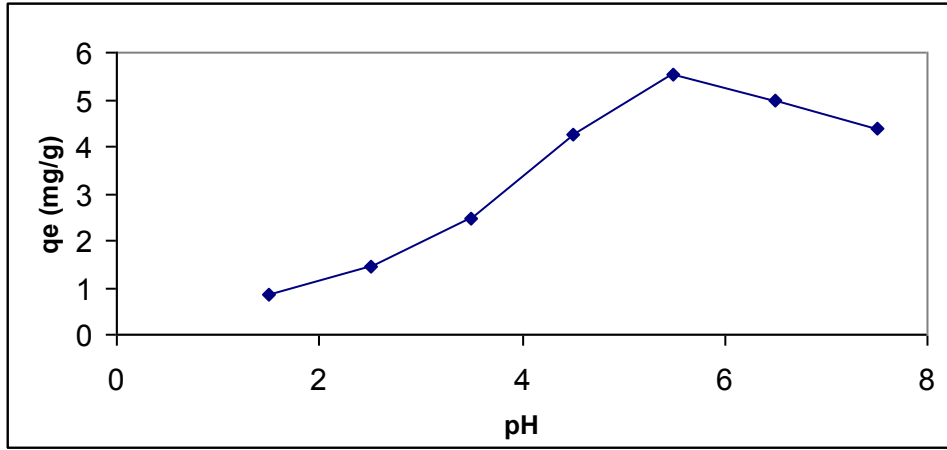
Şekil 5. Adsorban miktarına karşı Zn(II) metalinin adsorpsiyonu



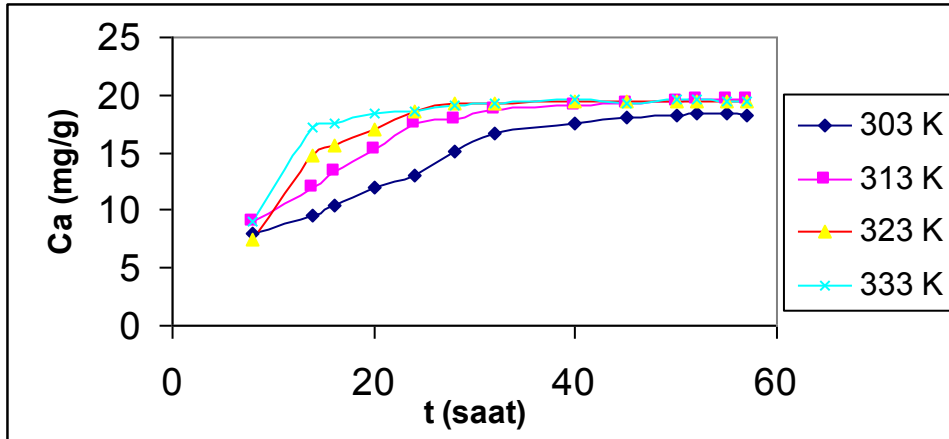
Şekil 6. Cd(II) metalinin farklı pH'larda kül yüzeyinde adsorpsiyonu



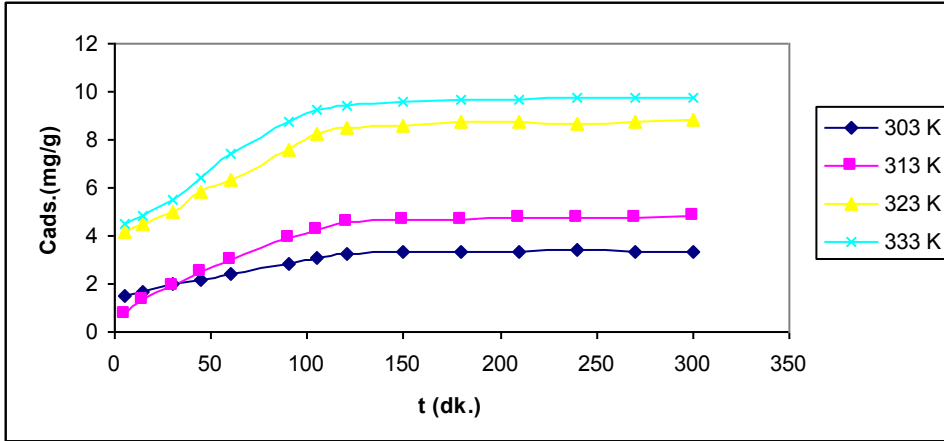
Şekil 7. Zn(II) metalinin farklı pH'larda kül yüzeyinde adsorpsiyonu



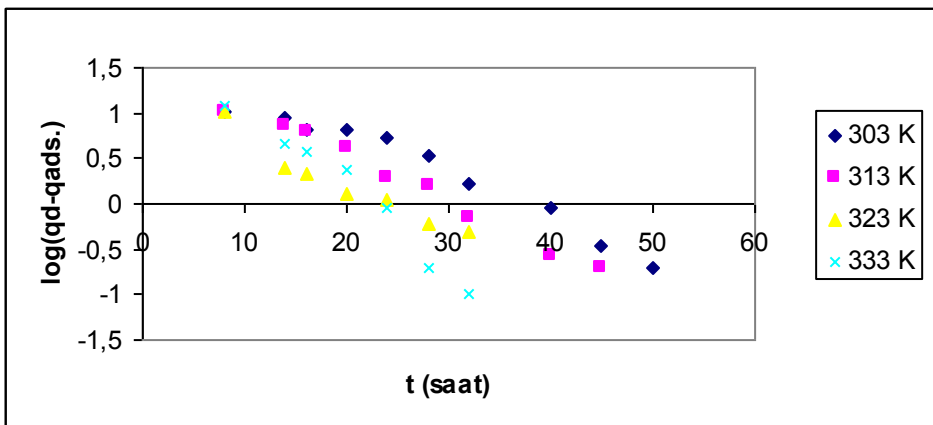
Şekil 8. Cd(II) adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi



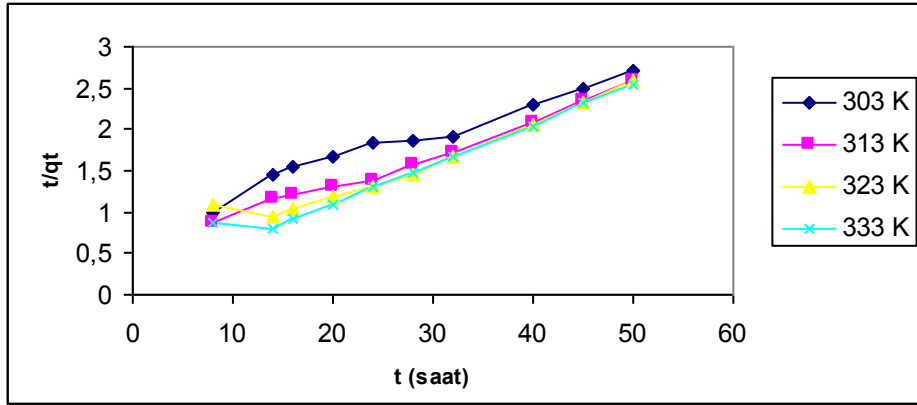
Şekil 9. Zn(II) adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi



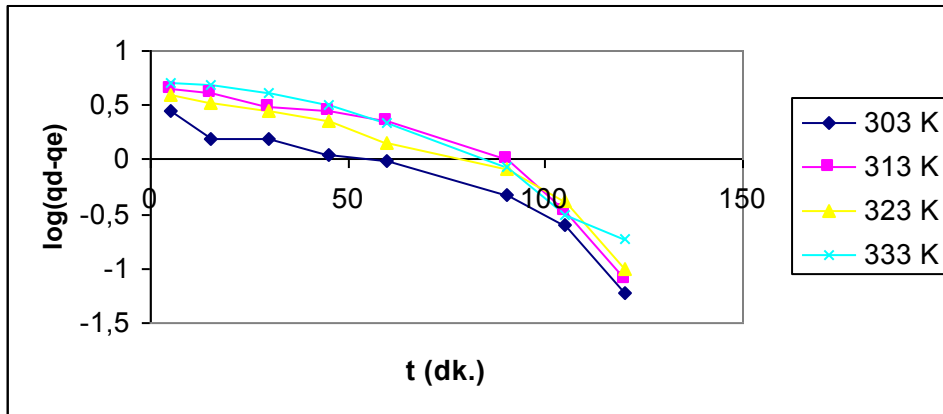
Şekil 10. Sulu çözeltiden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



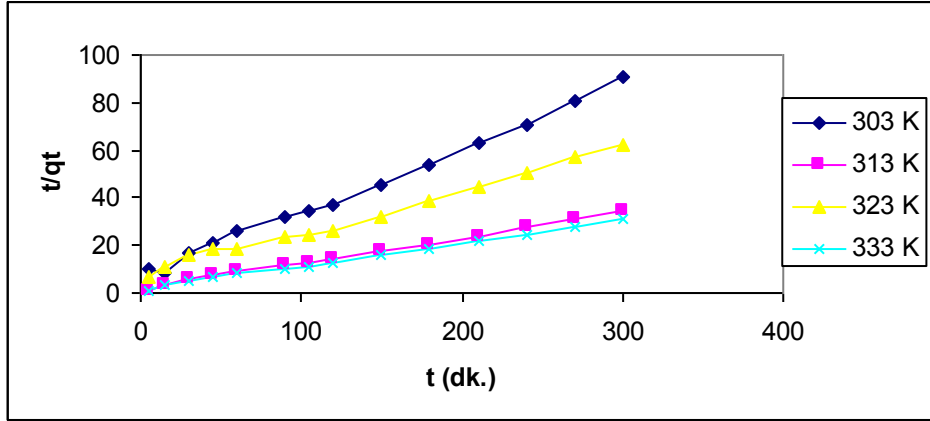
Şekil 11. Sulu çözeltilerden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



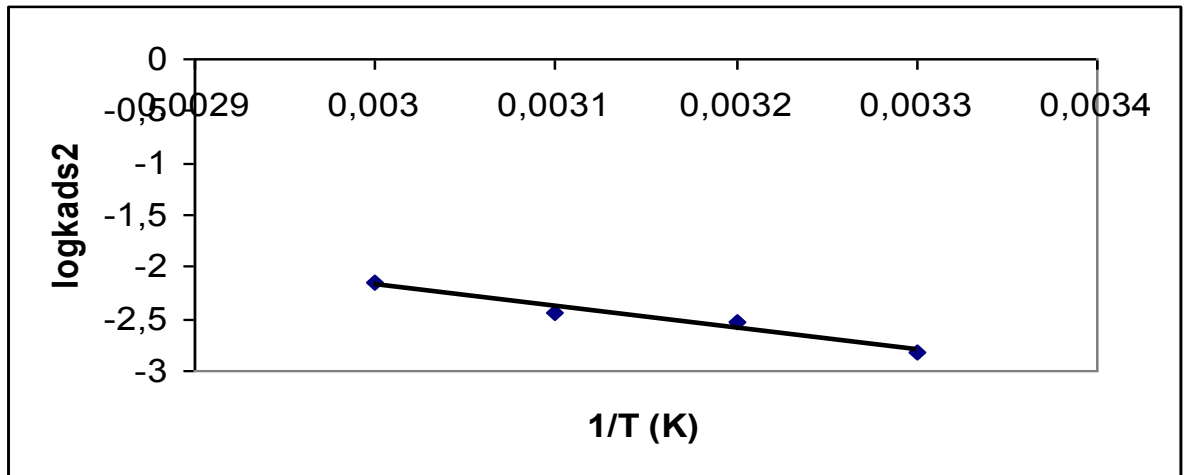
Şekil 12. Sulu çözeltilerden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.



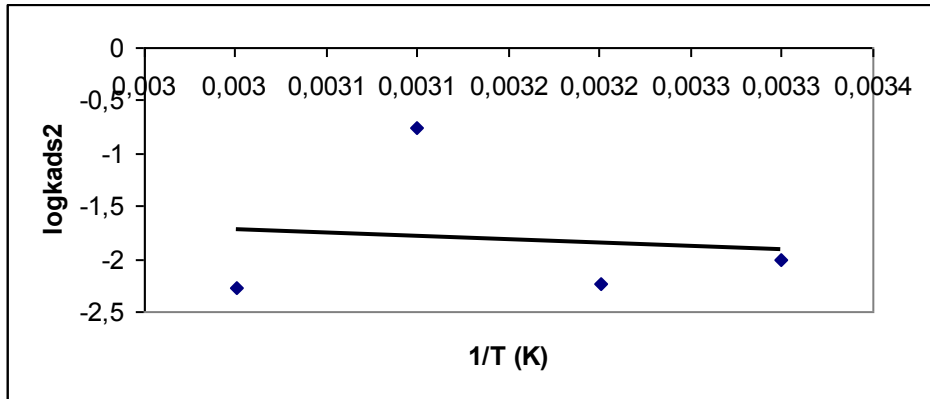
Şekil 13. Sulu çözeltilerden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.



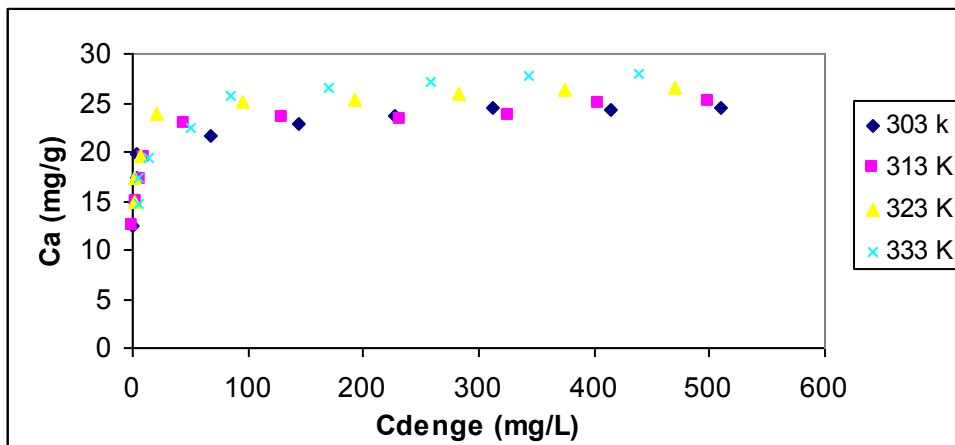
Şekil 14. Sulu çözeltilerden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.



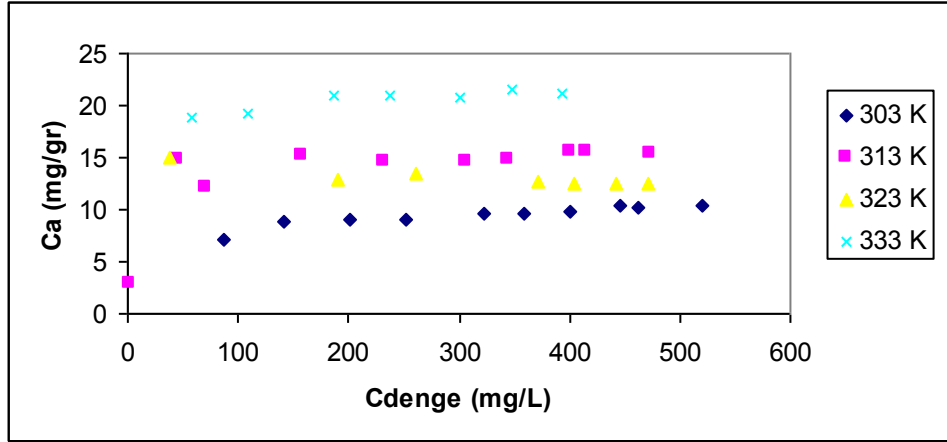
Şekil 15. Sulu çözeltilerden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.



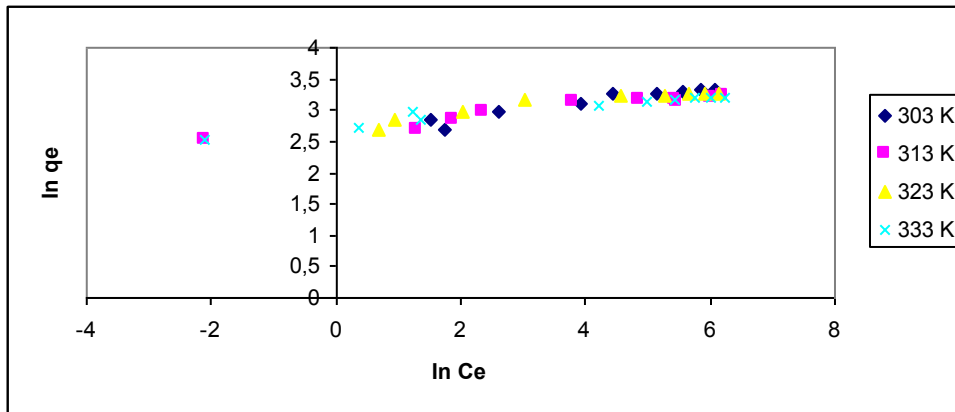
Şekil 16. Sulu çözeltilerden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.



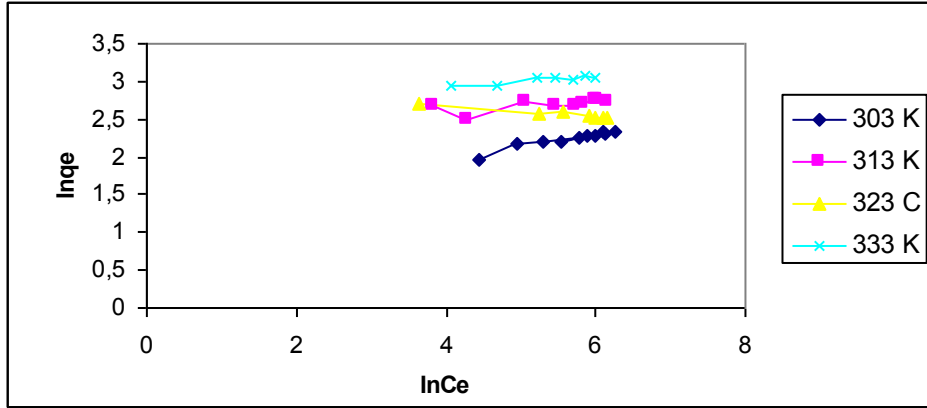
Şekil 17. Sulu çözeltilerden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.



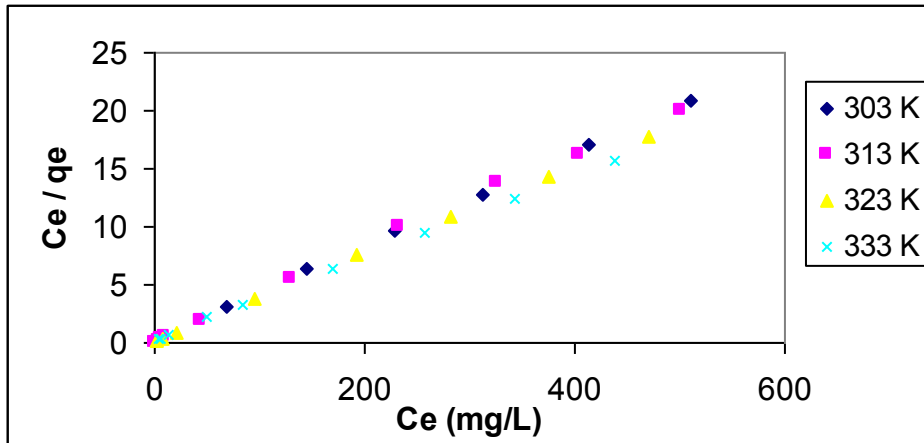
Şekil 18. Sulu çözeltilerden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm çizimleri.



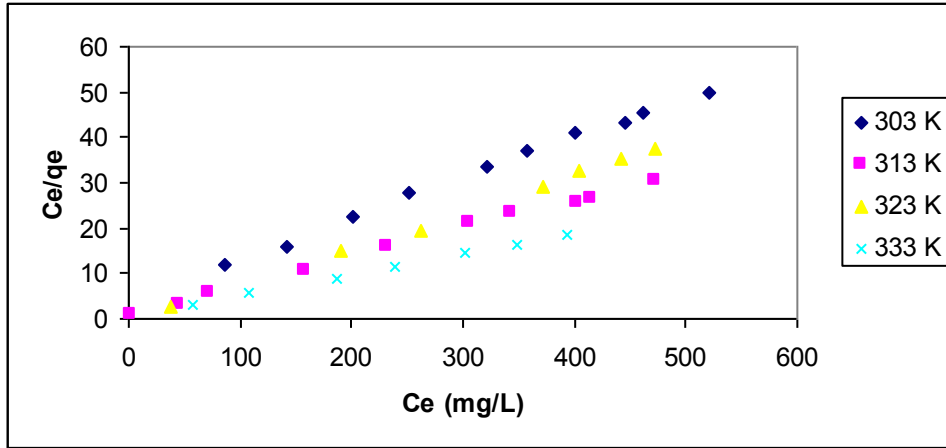
Şekil 19. Sulu çözeltilerden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm çizimleri.



Şekil 20. Sulu çözeltilerden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm çizimleri.



Şekil 21. Sulu çözeltilerden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm çizimleri.



7. ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Şınak ili asfalit sahaları

Şekil 2. Külün farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) adsorpsiyonu

Şekil 3. Külün farklı konsantrasyonlardaki Zn(II) adsorpsiyonu

Şekil 4. Adsorban miktarına karşı Cd(II) metalinin adsorpsiyonu

Şekil 5. Adsorban miktarına karşı Zn(II) metalinin adsorpsiyonu

Şekil 6. Cd(II) metalinin farklı pH'larda kül üzerinde adsorpsiyonu

Şekil 7. Zn(II) metalinin farklı pH'larda kül üzerinde adsorpsiyonu

Şekil 8. Cd(II) adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi

Şekil 9. Zn(II) adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi

Şekil 10. Sulu çözeltiden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

Şekil 11. Sulu çözeltiden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.

Şekil 12. Sulu çözeltiden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

Şekil 13. Sulu çözeltiden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Ho-McKay çizimleri.

Şekil 14. Sulu çözeltiden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.

Şekil 15. Sulu çözeltiden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.

Şekil 16. Sulu çözeltiden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.

Şekil 17. Sulu çözeltiden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri.

Şekil 18. Sulu çözeltiden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm çizimleri.

Şekil 19. Sulu çözeltiden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich adsorpsiyon izoterm çizimleri.

Şekil 20. Sulu çözeltiden kül ile Cd(II) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm çizimleri.

Şekil 21. Sulu çözeltiden kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm çizimleri.

8. TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1: Şırnak asfaltit kömürünün ve külünün minerolojik analizi

Tablo 2: Şırnak asfaltit külünün elementel analiz sonuçları

Tablo 3: Adsorpsiyon sonrası Cd için minerolojik analiz sonuçları

Tablo 4: Cd(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu sonrasında Şırnak külünde bulunan elementlerin analiz sonuçları

Tablo 5. Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

Tablo 6. Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

Tablo 7. Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

Tablo 8. Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

Tablo 9. Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

Tablo 10. Sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

Tablo 11. Sulu çözeltilerden kadmiyum ve çinko adsorpsiyonuna ilişkin E_a değerleri

Tablo 12. Kadmiyum adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler

Tablo 13. Kadmiyum'un Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

Tablo 14. Kadmiyum'un Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

Tablo 15. Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

Tablo 16. Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

Tablo 17. Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi

Tablo 18. Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Lagergren hız sabitleri

Tablo 19. Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki Ho-McKay hız sabitleri

Tablo 20. Sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

Tablo 21. Çinko adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler

Tablo 22. Çinko'nun Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

Tablo 23. Çinko'nun Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

Tablo 24. Kadmiyum'a ait termodinamik parametreler

Tablo 25. Çinko'ya ait termodinamik parametreler

9. SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C_0	: Metalin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_{ads}	: Adsorbent tarafından tutulan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
m	: Adsorbentin kütlesi (g/L)
K_f	: Freundlich İzoterminde adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
n	: Freundlich İzoterminde adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
b	: Langmiur adsorpsiyon izotermine ait deneysel Sabit
q_{max}	: Langmiur adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
q_e	: Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)
t (dak)	: Zaman (dakika)
T	: Sıcaklık ($^{\circ}C$)
V	: Kullanılan çözültü hacmi (L)
LOD	: Limit of dedection
SD	: Standart deviation
dk	: Dakika
ΔG^0	: Standart Gibbs serbest enerji (j/mol)
ΔH^0	: Standart entalpi (j/mol)
ΔS^0	: Standart entropi (j/mol)
mol	: molekül sayısını bildirir
g	: Gram
ml	: Mililitre
L	: Litre
mg	: Miligram
nm	: nanometre
R	: Gaz sabiti (8.314 kJ/molK)
R^2	: Korelasyon katsayısı
ln	: e tabanına göre logaritma
Ads	: Adsorpsiyon

10. KAYNAKLAR

1. http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=mta.gov.tr&aq=7&aqi=g4g-s1g4g-s1&aql=&oq=mta&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9
2. ÖZMERT, S., 2006. Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü. Kimya Ana Bilim Dalı, ISPARTA.
3. http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=mta.gov.tr&aq=7&aqi=g4g-s1g4g-s1&aql=&oq=mta&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9
4. http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=inonu.edu.tr&aq=1&aqi=g10&aql=&oq=inonu&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9
5. http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=tubitak.gov.tr&aq=2&aqi=g10&aql=&oq=tubitak&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9
6. http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=%C3%B6zmert+2005&btnG=Google%27da+Ara&aq=f&aqi=&aql=&oq=%C3%B6zmert+2005&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9
7. http://www.metalurji.org.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=67&Itemid=66
8. <http://academy.anadolu.edu.tr/xdisplayx.asp?kod=0&acc=skocak>
9. NOLL, K.E., GOUNARIS, V. HOU, W.S., 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA
10. GÜZEL, F., 1991. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
11. BRUNADER, S., 1942. The Adsorption of Gases and Vapors., Vol. 1, Oxford University Press, LONDON.
12. GILES, C. H., SMITH, D., HUTSON, A., 1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, Vol. 47, Academic Press, SCOTLAND.

13. SARIKAYA, Y., 1993. Fizikokimya, 1. Gazi Büro Kitapevi, ANKARA.
14. NIGAM, P., ARMOUR, G., BANAT, I.M., SINGH, D., MARCHANT, R., 2000. *Bioresource Technology*, 72, 219-26.
15. GONG, R.M., DING, Y., LI, M., YANG, C., 2005. *Dyes and Pigments*, 64, 187-92.
16. GARG, V. K., GUPTA, R., YA DAV, A.B., KUMAR, R., 2003. *Bioresource Technology*, 89, 121-4
17. ROBINSON, T., CHANDRAN, B., NIGAM, P., 2002. *Environ. Int.*, 29, 289 (1-2)
18. McKAY, G., RAMPRASAD, G., MOWLI, P., 1987. *Water Research*, 21, 375-7.
19. NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATRI, K., RANI, M., RANGANATHAN, K., 1996. *Bioresource Technology*, 57, 37-43
20. PUMPEL, T., SCHINNER, F., 1993. *Microbical. Rev.*, 11, 159 -64.
21. BRALD, D., STOLL, A., DUNKAN, J. R., 1994. *Environ. Technol.*, 15, 429 -38.
22. FIGUEIRA, M., M., VOLEBKY, B., CIMINELLI, V. S. T., RODDICK, F.A., 2000. *Water Research*, 57, 196-204.
23. AKKAYA, G., UZUN, İ., GÜZEL, F., 20074. *Dyes and Pigments*, 73, 168 – 177.
24. PERİNEAD, F., MOLINIER, J., GASET, A., 1983. *Water Research*, 117, 559
25. YÖRÜK, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları

26. TEZ, Z., YURDAKOÇ, K., UZUN, T., 1998, Fizikokimya Laboratuvar Kılavuzu, Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Yayınları:12
27. SMITH, J. M., 1970. Chemical Engineering Kinetics, Znd Ed., Mc Grawy – Hill Camp., N. Y., LONDON
28. BERNARDIN, F.E., 1976. Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 18, 77.
29. BAJPAI, I., SHRIVASTAVA, R., BAJPAI, A, K., 2004. Colloids and Surfaces, 236, 81-90.
30. GUES, C. H., MAC EQAN, T.H., NAKHWA, S. M., SMITH, D., 1960, I. Chem. Soc., 3973
31. KIPLING, I. I., 1965. Adsorption from solutions of Non – Electdytes, Academic Press, N. Y., LONDON
32. HO, Y.S., CHIANG, T. H., HSUEH, Y. M., 2005. Process Biochemistry, 40, 119 – 124.
33. DURSUN, Y. A., 2006. Biochemical Engineering, 28, 187 – 195
34. DURSUN, Y. A., 2006. Biochemical Engineering, 28, 187-195.
35. WANG, S., LT, H., 2005. Journal of Hazardous Materials, 126, 71-77.
36. LANGMUIR, I., 1918. The Adsorption of Gases on Mica and Platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403 Plane Surfaces of Glass,
37. FREUNDLICH, H., 1926. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, LONDON

38. THOMAS, J. M., THOMAS, W. J., 1967. Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, N. Y.
39. LONGHINOTTI, E., POZZA, F., FURIAN, L., SANCHEZ, M. M. N., KLUG, M., LARANJEIRA, C. M. M., FAVERE, T. V., 1998. J. Braz. Chem. Soc., 103- 5053.
40. ACEMIOGLU, B., 2004. J. Colloid Interface Sci., 274, 371-379.
41. HOBSON, J. P., 1969. J. Phys. Chem., 73, 2720.
42. RIEMANN, W., WALTON, H., 1970. Ion Exchange in analytical Chemistry, Vol. 38, Pergamon Press, OXFORD.
43. TEMKIN, M., J., PYZHEV, V., 1940. Acta. Physiol. Chem. USSR, 12, 271.
44. SEKAR, M., SAKTHI, V., RENGARAJ, S., 2004. Colloid Interface Sci., 279, 307.
45. KİLİSLİOĞLU, A., 2003. Appl. Radiat. Isot., 58, 713 EREN, D., SARICI – ÖZDEMİR, Ç., DEPÇİ, T.,
46. ÖNAL, Y., AKMİL – BAŞAR, C., 2006, 128, 150 – 157, Journal of Hazardous Materials
47. HARKINS, W. D., JURA, G., 1944. J. Chem. Phys., 66, 73.
48. HALSEY, G., 1948. J. Chem. Phys., 16, 931
49. HENDERSON, S. M., 1952. Agric. Eng., 33, 29.
50. ROSEN, M. J., WILLEY, J., 1978. Surfactants and Interfacial Phenomena, 32, 76.

51. ARTUGAN, M., F., CARTEL, M., GÜRSES, A., 2000. *J. J. Sci. Food Agric.*, 80, 2001.
52. AKKAYA, G., ÖZER. A., 2005. *Process Biochemistry*; 40, 3559 – 3568
53. LAGERGREN, 1898. S. Zur theorie der sogenannten adsorption gđöster stoffe. *Kunglia Svenska Vatenkapsakademiens Hardlingar*, 24, 1 – 39.
54. McKAY, G., HO, Y. S., 1999. *Process Biochemistry*, 34, 451- 65
55. SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., *Chemical Engineering Kinetics*, third ed., SINGAPORE; McGRAVW HILL, 1987.
56. WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. *J. San. Eng. Div. ASCE*, 89, 31-59
57. BOYD, G.E., ADAMSON, A. M., MYERS, I. S., 1949, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836 – 2842
58. ALLEN, S. J., WHITTEN, L. I., MURKAL, M., DUGGAN, O., 1997. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 68, 442 – 452.
59. WARANUSANTIGUL, P., POKETHITIYOOK, P., KRUDATRACHDE, M., UPATHAM, E. S., 2003. *Environ. Pollut.*, 125 – 385 – 392.
60. SHUKLA, A., ZHANG, Y.H, DUBEY, P., MARGRAVE, J. L., SHUKLA, S. S., 2002. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 137 – 52
61. CHOY, K. K. H., MCKAY, G., PORTER, J. F., 1999. *Conserv, Recycl.*, 27, 57 – 71
62. AKSU, Z., KABASAKAL, E., 2004. *Sep. Purif. Technol.*, 35, 223
63. USLU, G., TANYOL, M., 2006. Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Single Binary mixture Biosorpsiyon of Lead (II) and copper (II) ions onto

Pseudomonas, patida: effect of temperature .Journal of Hazardous Materials, B135 (2006) 87-93.

64. VIEIRA, H. S. F., VOLESKY, B., 2000. Internatl. Microbiol., 3, 17 – 24.
65. webber moris AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D., 2006. Bioresource Technol.
66. PATTERSEN S., MURRAY H., 1970, Clays, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering 185-200.
67. ÖZCAN, A.S., ÖZCAN, A., 2004a. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, 276, 39–46.
68. <http://ozkan.balikesir.edu.tr/adsorpsiyon.htm> (Erisim tarihi: 20.04.2010)
69. GÜZEL, F., 1991. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR
70. <http://www.kimyaevi.org> (Erisim tarihi: 15.04.2010)
71. MORGAN I., FINK C. E. (1989): “Activated Carbon Production”, Chem. Ind. Eng. 2, 219
72. NORIT (1983): “Activated Carbon” Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications, Amersfoort, The Netherlands.
73. www.desikimya.com (Erisim tarihi: 15.04.2010)
74. DYER, A., “An Introduction To Zeolite Molecular Sieves”, (1988), John Willey
75. GOTTARDI, G. AND GALLI, E., “Natural Zeolites Mineral and Rock”, Springer Verlag, Berlin, (1985), 409 s

- 76.** FRAISSARD, J. AND CONNER, C.W., “Physical Adsorption : Experiment, Theory and Applications ”, Kluwer Academic Publishers, (1997), pp 430-459
- 77.** KOCAKUSAK, S., SAVASÇI, Ö.T. VE AYOK, T., “Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları”, M.A.M. Raporu, (2001), No: KM362, Kocaeli
- 78.** http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=sternberg+vd+2002&btnG=Google%27da+Ara&aq=f&aqi=&aql=&oq=sternberg+vd+2002&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9
- 79.** http://www.geo.uu.nl/Research/Geochemistry/Chubar/Natalia_Chubar_CV_Aug_28_2008.pdf
- 80.** http://www.metalurji.org.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=67&Itemid=66
- 81.** <http://193.255.140.18/Tez/044509/METIN.pdf>
- 82.** <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd25/gardea.pdf>
- 83.** <http://www.agronomy.unl.edu/newfacultystaff/directory/volesky.html>
- 84.** VIEIRA, H. S. F., VOLESKY, B., 2000. International Microbiol., 3, 17 – 24.
- 85.** AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D., 2006. Bioresource Technol.2243-2257
Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from Wastewater.
- 86.** VINOD K. GUPTA , IMRAN ALI “ Utilisation of bagsse fly ash (a sugar industry waste) fort he removal of copper and zinc from wastewater ”
Seperation and Purification Technology 18 (2000) 131-140
- 87.** APİRATİKUL R, PAVASANT P., “Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash” Chemical Engineering Journal 144 (2008) 245–258

88. WANG J., BAN H, TENG X, WANG H, LADWIG K., ‘‘Impacts of pH and ammonia on the leaching of Cu(II) and Cd(II) from coal fly ash’’
Chemosphere 64 (2006) 1892–1898
89. R.Pena Penilla, A. Guerrero Bustos, S. Goni Elizalde ‘‘Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash’’
Fuel 85 (2006) 823–832
90. Belgin Bayat, ‘‘Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II) Journal of Hazardous Materials B95 (2002) 275–290
91. Vinay Kumar Jha, Motohide Matsuda, Michihiro Miyake ‘‘ Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺’’ Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 148–153
92. Hulusi OKADAR, Recep İLERİ, Recep ARTIR, Belgin İZGİ ‘‘Sulu Ortamdan Zn(II) İyonunun Granül Aktif Karbon İle Giderilmesi’’ evre Bilim ve Teknoloji Cilt 1, Sayı 2, Sayfa 15-22, 2001
93. Lavinia Tofan, Carmen Paduraru, Doina Bilba, Mugurel Rotariu Thermal power plants ash as sorbent for the removal of Cu(II) and Zn(II) ions from wastewaters Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 1–8
94. Enver Yaser KÜÇÜKGÜL, Selin KUTLU ‘‘inko ve Bakırın Sulu özeltide Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu’’ Deü Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 8 Sayı: 2 s. 21-30 Mayıs 2006
95. L. Bervoets, R. Blust Effects of pH on cadmium and zinc uptake by the midge larvae *Chironomus riparius* Aquatic Toxicology 49 (2000) 145– 157
96. Hiroki Yanagisawa, Yuki Matsumoto, Motoi Machida, Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

- 97.** Belgin Bayat, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes
I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II) *Journal of Hazardous
Materials B95* (2002) 251–273
- 98.** A. Papandreou, C.J. Stournaras, D. Papias, “Copper and cadmium adsorption
on pellets made from fired coal fly ash” *Journal of Hazardous Materials*
148 (2007) 538–547
- 99.** Vinod K. Gupta, C.K. Jain, Imran Ali, M. Sharma, V.K. Saini “Removal of
cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar
industry waste” *Water Research* 37 (2003) 4038–4044