

85842

**SULARDAKİ KADMIYUM KİRLİLİĞİNİN
DOLGULU KOLONLARDA
ADSORPSİYON YOLU İLE GİDERİLMESİ**

HASAN KOÇYİĞİT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

85842

**Ekim 1999
ANKARA**

Hasan KOÇYİĞİT tarafından hazırlanan SULARDAKİ KADMIYUM KİRLİLİĞİNİN DOLGULU KOLONLARDA ADSORPSİYON YOLU İLE GİDERİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Yrd. Doç. Dr. Atilla MURATHAN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

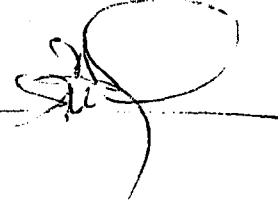
Başkan : Doç. Dr. Ahmet ALICILAR



Üye : Yrd. Doç. Dr. Atilla MURATHAN



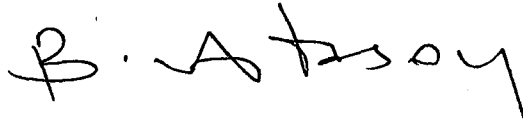
Üye : Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN



Üye :

Üye :

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. SU VE SU KİRLİLİĞİ.....	3
2.1. Su Kirliliğinin Tanımı	3
2.2. Yüzeysel Sularda Kirletici Etki Yapabilecek Unsurlar	4
2.2.1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar	4
2.2.2. Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme	4
2.2.3. Endüstri atıkları	5
2.2.4. Yağlar ve benzeri maddeler	5
2.2.5. Sentetik deterjanlar	5
2.2.6. Radyoaktivite	5
2.2.7. Zirai mücadele ilaçları	6
2.2.8. Sentetik organik maddeler	6
2.2.9. İnorganik tuzlar	6
2.2.10. Sentetik ve tabii gübreler	7
2.2.11. Atık ısı	7
2.3. Kullanılmış Suların Özellikleri	7
2.3.1. Evsel atık sular	7

2.3.2. Endüstriyel atık sular	8
2.3.3. Yağmur suları	9
2.4. Kullanılmış Suların Alıcı Ortamlara Etkisi	9
2.5. Su Kirliliği Kontrolünde Teknolojik Yaklaşımlar	11
3. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ	13
3.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği	14
3.2. Sularda Ağır Metal Giderme Yöntemleri	20
4. DOLGULU KOLONLAR	23
4.1. Dolgulu Kolonlar Hakkında Genel Bilgi	23
4.2. Dolgulu Kolonların Atık Su Arıtımında Kullanılması	23
5. ADSORPSİYON	26
5.1. Adsorpsiyon Türleri	27
5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	27
5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	28
5.1.3. Biyolojik adsorpsiyon	28
5.1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	29
5.2. Teknik adsorpsiyon sistemleri	30
5.3. Adsorplayıcı Maddelerin Özellikleri	31
5.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	32
6. BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBENTLER	33
6.1. Sepiyolit	33
6.2. Meşe Palamudu.....	36
6.3. Diatomit.....	38

7. KADMIYUMUN GENEL ÖZELLİKLERİ	40
7.1. Kadmiyum Kullanım Alanları	41
7.2. Kadmiyum Tayin Yöntemleri.....	43
7.2.1. Kadmiyumun spektrofotometrik tayini	43
7.2.2. Kadmiyumun volumetrik tayini	44
7.2.3. Kadmiyumun atomik absorpsiyon yöntemi ile tayini	44
8. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
10. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	56
11. YORUM VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR.....	72
EKLER	80
EK-1 HESAPLAMALAR	81
ÖZGEÇMİŞ.....	82

**SULARDAKİ KADMIYUM KİRLİLİĞİNİN
DOLGULU KOLONLARDA
ADSORPSİYON YOLU İLE GİDERİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Hasan KOÇYİĞİT

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 1999

ÖZET

Endüstriyel faaliyetler neticesinde, yüzey sularının ağır metal kirliliği artmıştır. Özellikle biyolojik arıtım sürecinde ağır metaller, mikroorganizmaları öldürücü etki göstermektedir. Ayrıca, gerek tarım amacıyla kullanılan sularla sulanan bitkilerde, gerekse sucul canlılarda biriken ağır metaller, onları kullanan insanlarda da birikime sebep olmaktadır.

Bu sebeple gerek biyolojik arıtma yapılacak atık su gerekse alıcı ortama bırakılacak atık suların ağır metallere arındırılması önem kazanmaktadır.

Bu nedenle bu çalışmada sulardaki kadmiyum kirliliğinin dolgulu kolonlarda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi araştırıldı. Adsorbent olarak; diatomit, sepiyolit ve meşe palamudu (*Quercus ihaburensis Decne Subsp Macrolepis Hedge-Yalt*) kullanıldı. Dolgulu kolonlarda kadmiyum giderimi çalışılırken; dolgu yüksekliği, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve besleme hızı değiştirilerek bu parametrelerin etkileri incelendi.

Yapılan çalışma sonucunda meşe palamudu kabuğunun 4,2-145,2 mg/g, bej sepiyolitinin 54,2 mg/g, diatomitin ise 49,9 mg/g kadmiyum adsorpladığı tespit edildi.

Bilim Kodu : 603.03.00

Anahtar Kelimeler : Su Kirliliği, Kadmiyum, Dolgulu Kolon, Adsorpsiyon

Sayfa Adedi : 82

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Atilla MURATHAN

**THE REMOVAL OF CADMIUM POLLUTION FROM WATERS
IN PACKED BEDS BY ADSORPTION**

(M.Sc.Thesis)

**Hasan KOÇYİĞİT
GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 1999**

ABSTRACT

By the development of industrial activities, there has been an increase of heavy metal pollution in surface waters. During biological purification processes, the heavy metals have high toxic effects especially on the microorganisms. Apparently, the heavy metals accumulating within the plants watered using agriculture waters, and within the aquatic living things cause an accumulation in human beings.

Because of this reason, the treatment of heavy metals from wastewaters that will be used in biological treatment as well as the purifications of releasing water to the environment gains importance.

In this study, the removal of cadmium pollution using packed adsorption columns has been investigated. Diatomite, beige sepiolite and valoniacron (*Quercus ihaburensusis Decne Subsp Macrolepis Hedge-Yalt*) have been used as adsorbents. While studying the cadmium removal using packed columns, the effects of parameters such as the bed length, concentration, temprature, pH and rate of feed, were investigated.

As the result of the study, 4,2-145,2 mg/g, 54,2 mg/g and 49,9 mg/g of cadmium adsorption have been determined for acorn bark, beige sepiolite and diatomite, respectively.

Science code : 603.03.00

Key Words : Cadmium, Water pollution, Packed beds, Adsorption

Page Number : 82

Adviser : Assist. Prof. Dr. Atilla MURATHAN

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Yrd. Doç. Dr. Atilla MURATHAN 'a, çalıőmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Teknisyenlerine ve değerli arkadaşım Arő. Gör. İ. Samet KARADAVUT 'a teőekkürü bir borç bilir, saygılarımı sunarım.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. İçme sularının fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
Çizelge 3.2. Atık suların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen standartları	18
Çizelge 3.3. Sulama suyunda izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik element konsantrasyonları	19
Çizelge 4.1. Üç fazlı kule reaktörlerin avantaj ve dezavantajları	24
Çizelge 4.2. Sabit yataklı aşağı ve yukarı doğru paralel akışlı reaktörlerin karşılaştırılması	25
Çizelge 6.1. Bej epiolit kimyasal bileşimi	33
Çizelge 6.2. Diatomitin kimyasal bileşimi	39
Çizelge 7.1. Kadmiyumun fiziksel özellikleri	40
Çizelge 7.2. Değişik materyallerde bulunan kadmiyum sınır değerleri	42
Çizelge 9.1. Deney şartları	55
Çizelge 10.1. Kadmiyumun dolgu kolonda bej sepiyolit ve diatomit üzerine adsorpsiyonu	59
Çizelge 10.2. Kadmiyumun dolgu kolonda, meşe palamudu kabuğu ve meşe palamudu yemişi üzerine adsorpsiyonu	60
Çizelge 10.3. Dolgu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	61
Çizelge 10.4. Dolgu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna akış hızının etkisi	62
Çizelge 10.5. Dolgu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna dolgu yüksekliğinin etkisi	63

**Çizelge 10.6. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu
üzerine adsorpsiyonuna pH 'ın etkisi 64**

**Çizelge 10.7. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu
üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi 65**



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 9.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü	54
Şekil 10.1. Kadmiyumun dolgulu kolonda bej sepiyolit ve diatomit üzerine adsorpsiyonu	66
Şekil 10.2. Kadmiyumun dolgulu kolonda meşe palamut kabuğu ve meşe palamudu yemişi üzerine adsorpsiyonu	66
Şekil 10.3. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	67
Şekil 10.4. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna akış hızının etkisi	67
Şekil 10.5. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna dolgu yüksekliğinin etkisi	68
Şekil 10.6. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna pH etkisi	68
Şekil 10.7. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	69

1.GİRİŞ

Yirminci yüzyılda gelişen sanayileşme süreci, hızlı nüfus artışı ve hayat standardının yükselmesine paralel olarak doğal kaynaklara olan talebin artması, buna karşın çevre bilincinin yeterince hızlı gelişmemesi, çevre kirliliğinin önemli boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Ekonomik büyüme uğruna çevre yatırımları gereksiz ve ek masraf olarak görülmüş ve bu nedenle çevre kirliliği çok büyük boyutlara ulaşmıştır. Bu durum da insanoğlunun artık çevre kirliliği ile daha etkin biçimde mücadele etmesini, zorunlu ve kaçınılmaz kılmıştır.

Özellikle sanayi tesislerinin alıcı ortamları dolaylı ve dolaysız kirletmesi başta su kaynaklarında olmak üzere önemli miktarlarda ağır metal kirliliğinin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak, bilimsel çalışma ve araştırmalar su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi ve mevcut su kirliliği yükünün azaltılması konusuna odaklanmaktadır.

Canlı organizmalar için olumsuz etkilere neden olan metallerin, organik maddeler gibi biyolojik olarak bozularak daha az zararlı bileşiklere dönüşmemeleri, canlılarda zamanla birikim göstermeleri ve su kalitesini bozucu etkilerinin olması gibi nedenlerle içme ve kullanma suları ile atık sularında bulunabilecekleri konsantrasyonlar, çevre ve insan sağlığının korunması amacıyla yasal olarak belirli değerler ile sınırlandırılmıştır (TS 266 ve Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 1989).

Günümüzde ağır metallerin giderilmesi amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Çöktürme, nötralizasyon, ekstraksiyon, filtrasyon, ters osmoz, adsorpsiyon ve iyon değiştirme bu yöntemler arasında sayılabilir.

TC. YÜSEKÖĞRETİM KURULU
DÜŞÜNMEK İYİDİR AMA BİLMEK İYİDİR

Adsorpsiyon yöntemi ile ağır metallerin atık sulardan giderilmeye başlanması nispeten yeni bir yöntemdir. Bu amaçla en yaygın kullanılmakta olan adsorbent aktif karbondur. Bununla birlikte, ağır metal adsorpsiyonunda olumlu neticeler alınacak başka adsorbentlerin de bulunması için araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, yeryüzünde doğal olarak bulunan kayalardan olan sepiyolit ve diatomit ile bitkisel ürünlerden olan meşe palamudu, adsorbent olarak kullanılmıştır. Kadmiyum iyonlarının bej sepiyolit, diatomit, meşe palamudu kabuğu adsorpsiyonu dolgulu kolonlarda incelenmiş ve kadmiyum adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, besleme hızı, yatak derinliği etkileri araştırılmıştır.

Ağır metal olarak kadmiyum seçilmesinde; endüstriyel atık sularda fazla bulunan ağır metaller arasında yer alması, endüstride yaygın olarak kullanılması, kadmiyum bileşiklerinin suda oldukça fazla oranda çözünmesi, asidik ve bazik ortamda suda çözünen bileşiklere dönüşmesi, ülkemizde ve dünyada içme ve kullanma suları ile atık sularda minimum bulunabilirlik limitleri getirilmiş olan metallere birisi olması, içme sularında bulunması insan sağlığını olumsuz yönde etkilemesi yanında su kalitesini düşürerek diğer amaçlar içinde kullanımını sınırlaması gibi özellikleri etkili olmuştur.

2. SU VE SU KİRLİLİĞİ

Su, canlı varlıkların hayatlarını devam ettirebilmeleri için gerekli olan en önemli unsurların başında gelmektedir. Teknolojinin hızla gelişmesi ile su kullanımı da hızla artmaktadır. Dünyamızın yaklaşık 3/4 'ü su ile kaplı olmasına rağmen kullanılabilir su miktarının kısıtlı olması da gün geçtikçe su sıkıntısının artmasına neden olmaktadır. Bugün yeryüzündeki suların %3 'ünden azı içme suyu olarak kullanılabilir. Günümüzde her beş kişiden biri içme suyu sıkıntısı çekiyor.

Su doğada katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç fazda bulunur (buz, sıvı haldeki su ve su buharı). Su, bilinen tüm sıvılar içinde en yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu özelliği, yağmur damlacıklarının oluşumu açısından önem taşımaktadır. Yine tüm sıvılar içinde suyun buharlaşma ısısı en yüksektir. Su, amonyaktan sonra en yüksek erime ısısına sahip olan bileşiktir. Yüksek özgül ısıyla birlikte bu özellikleri, suyun yeryüzündeki iklim farklılıklarını belirleyici bir hal almasına sebep olur.

Bilindiği gibi insanların içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi ihtiyaçlarını karşıladıktan sonra su kirlenmektedir. Kullanılarak kirletilmiş su tekrar tabiata geri verilmekte ve böylece kısıtlı su kaynakları, kirletilerek bunların tekrar kullanılabilme imkanları azalmakta veya yok olmaktadır. Bunun için gerekli tedbirler kullanım esnasında veya kullanımdan hemen sonra alıcı ortama verilmeden alınmalıdır (Uslu ve Türkman 1987).

2.1. Su Kirliliğinin Tanımı

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve

doğrudan veya dolaylı yönden biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

2.2. Yüzeysel Sularda Kirletici Etki Yapabilecek Unsurlar

Dünya sağlık örgütünc (WHO) yapılan tasnife göre mikroorganizmalar, bakteriler vb. organik maddeler, endüstriyel atıklar, yağ ve benzeri maddeler, sentetik deterjanlar, radyoaktif maddeler, zirai mücadele ilaçları, sentetik organik kimyasal maddeler, inorganik tuzlar, tabii ve sentetik gübreler ve atık ısı yüzey sularında kirletici etki gösterirler.

2.2.1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar

Suların hijyenik açıdan kirlenmesine neden olan bu organizmalar, genellikle hastalıkla veya portör (hastalık taşıyıcı) olan hayvan ve insanların dışkı ve idrarlarından kaynaklanır. Bulaşıcı etki bu atıklarla doğrudan temasla veya atıkların karıştığı sulardan dolaylı olarak gerçekleşir. İçme suyu temini açısından burada sözü edilen hijyenik kirlenme önemli bir sorun oluşturmaktadır.

2.2.2. Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme

Ölmüş hayvan ve bitki artıkları ile tarım artıklarının yüzey sularına karışması sonucunda ortaya çıkan kirlenmedir. Bu maddelerin alıcı su ortamında ki fitoplankton ve zooplanktonlar tarafından besi maddesi olarak kullanılması sonucunda ortamın ekolojik dengesi ve suda çözülmüş oksijen seviyesi önemli ölçülerde değişmektedir.

2.2.3. Endüstri atıkları

Çeşitli endüstri faaliyetleri sonucu oluşurlar ve fenol, arsenik, siyanür, krom, kadmiyum, civa, bakır, çinko, kurşun vb. toksik maddeler ve ağır metalleri içerirler. Teknolojik gelişmeye paralel olarak, endüstri atıklarının içerdikleri maddelerin bir yandan çeşidi artmakta, diğer yandan da bu bileşiklerin kimyasal yapıları giderek daha karmaşıklaşmaktadır.

2.2.4. Yağlar ve benzeri maddeler

Tankerler veya boru hatlarıyla taşınan petrolün kazalar sonucunda yüzey sularına karışmasının yarattığı olumsuz etkiler açısından önem taşımaktadır.

2.2.5. Sentetik deterjanlar

Bu tip deterjanların içerdikleri fosfatlar yüzey sularında ötrofikasyona neden olmaktadır. Sentetik deterjanların evlerde kullanılmaya başlanması, evsel atık suların özelliğini değiştirmiş ve bu sulara endüstriyel sularda rastlanan niteliklere benzer nitelikler vermiştir.

2.2.6. Radyoaktivite

Yeryüzünde nükleer enerjiden yararlanma hızla artmaktadır. Bu tip tesislerden çıkan reaksiyon ürünleri de radyoaktiftir. Nükleer atıkların yeraltında veya denizaltında çok uzun zaman boyunca saklanması için kullanılan kaplardan kaynaklanabilecek sızmalar bu maddelerin oluşturabileceği toksik etkiler açısından önem taşımaktadır. Radyoaktif kirlenme bunun dışında hastanelerden, araştırma kuruluşlarından ve bazı endüstri tesislerinden de

kaynaklanabilmektedir. Atmosferde yapılan nükleer silah denemeleri sonucunda artan radyoaktivite ile kirlenilen yağmur suları vasıtasıyla yüzeysel suları radyoaktif kirlenmeye maruz bırakabilmektedir.

2.2.7. Zirai mücadele ilaçları

Bu tür sentetik organik maddeler, zararlı böcek, bitki ve mantarlarla mücadelede kullanılmaktadır. Uygulamada genellikle insanlara zararlı olmayacak derecede düşük dozlarda verilmelerine rağmen, uzun zaman boyunca bu maddelere maruz kalındığında, zararlı etkileri zaman içerisinde ortaya çıkmaktadır. Pestisitlerin tabii çevredeki biyokimyasal süreçlerle indirgenmesi çok yavaş olmaktadır. Bunların besin zincirine girmesi ve bu zincirler boyunca biyoakümülyasyona uğramaları ekosistemlerde önemli sorunlar yaratmaktadır.

2.2.8. Sentetik organik maddeler

Bu maddeler farmasotik, petrokimya ve zirai kimya endüstrilerince giderek artan miktarlarda üretilmektedir. Bu sentetik maddeler, yerlerini aldıkları tabii maddelere kıyasla, daha güç biyolojik bozunmaya uğrarlar.

2.2.9. İnorganik tuzlar

Bu maddeler toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirlenici olarak düşünülebilirler. Suları içme, sulama ve bir çok endüstriyel kullanım için uygun olmayan duruma getirebilirler. İnorganik tuzlar, alışılmış arıtma süreçlerinde etkilenmezler.

2.2.10. Tabii ve sentetik gübreler

Tabii ve sentetik gübrelerin içerdiği azot ve fosfor, sulamadan dönen drenaj suları ile yüzeysel sulara karışır. Azot ve fosfor bu ortamlarda ikinci kirlenmeye neden olmaktadır.

2.2.11. Atık ısı

Tek geçişli soğutma suyu sistemlerine sahip termik santraller, yüzey sularına büyük miktarlarda atık ısı verir. Suyun sıcaklığının artması bir yandan tabii arıtma süreçlerini hızlandırırken, diğer yandan oksijenin sudaki derişimini azaltır. Böylece anaerobik duruma geçiş kolaylaşabilir. Sıcaklığı artmış sular, içme suyu kaynağı olarak da uygun değildir.

2.3. Kullanılmış Suların Özellikleri

Kullanılmış sular özelliklerine göre; evsel atık sular, endüstriyel atık sular ve meskun bölge içerisine düşen yağış suları olmak üzere üç gruba ayrılır.

2.3.1. Evsel atık sular

Evlerden gelen kullanılmış sular, toplumun içme ve kullanma maksatları için getirilen suyun sarf edildikten sonraki kalan kısmıdır. Bunlar mutfak, banyo, lavabolardan ve çamaşırhanelerden kaynaklanan sulardır. İçme ve kullanma suyunun içinde mevcut olan mineral ve organik maddelere ilaveten sabun, kir, yiyecek atıkları ve çeşitli türlerden organik ve inorganik maddeleri ihtiva ederler. Bu maddelerin bir kısmı yüzeyde, bir kısmı kolloidal, bir kısmı da çözülmüş halde bulunurlar. Bu maddelerin takriben 2/3 'ü organik, geri kalanları mineral asılıdır. Bu organik maddeler besi değerlerinin çok yüksek

olmasından dolayı saprofitlerin (mikroskopik canlı organizmalar) etkilerine maruz kalırlar. Rutubet, sıcaklık ve hava şartlarına bağı olarak mikroorganizmaların tesiriyle özelliklerini değiştirirler, ayrışabilir veya çürüeyebilirler. Çürüme sonunda H_2S , NH_3 , CO_2 , CH_4 vb. gazlar meydana çıkar. Patojen organizmalar (mikroskopik hastalık yapıcı hayvansal canlılar), bağırsak parazitlerini taşıyan veya tifo, paratifo, dizanteri vb. mide ve bağırsak enfeksiyonlarından muzdarip olan kimseler tarafından sulara verilirler. Bu patojen organizmalar suları tehlikeli bir hale sokarlar.

2.3.2. Endüstriyel atık sular

Endüstriden gelen kullanılmış suların özelliği, meydana geldiği endüstri çeşidine ve üretimine bağıdır. Endüstrinin verdiği kullanılmış sular, özellik olarak nisbeten temiz olan, soğutma işleminde kullanılmış, fabrikasyona girmemiş sadece ısınmış sulardan, değişik orijinli atık maddeler, korozif, zehirli, yanıcı veya patlayıcı maddeler ihtiva eden kullanılmış sulara kadar çok değişiktir. Bu sebeple endüstri atıkları çoğu zaman kanalizasyon sistemine verilemeyecek durumdadır. Bir kısmı ise oldukça temiz olduğundan yağmur suyu kanalına veya doğal bir su yatağına verilebilecek durumdadır.

Benzin ve petrol esaslı yanıcı maddeler kanal şebekesinde infilaklara sebep olurlar. Biyolojik tasfiyenin verimini de önemli derecede düşürürler. Zehirli gaz ve buharlar kanal şebekesinde çalışan işçilerin zehirlenmesine sebep olurlar. Hastalık virüsleri taşıyan hastane ve karantina bölgelerinin sularının da kanalizasyon şebekesine verilmesi sakıncalıdır.

Endüstriden gelen kullanılmış su miktarları, hammadde olarak tüketim birimi cinsinden, mamül madde olarak üretim birimi cinsinden veya makine sayısına göre ifade edilir.

Genel olarak endüstri suları belli bir debi ile verilemez. Belirli miktardaki sular günün değişik saatlerinde kanal ağına sevk edilir. Bundan başka bazı fabrikalar belirli mevsimlerde çalışır. Bazı fabrikalar gece - gündüz sürekli olarak çalışırken bazıları kesikli çalışırlar. Bazı fabrikalar aynı imalat için kuru metotla çalışırken bazıları ıslak metotla çalışırlar. Bu husus su sarfiyatında değişikliklere sebep olmaktadır.

Endüstriden çıkan kullanılmış suyun miktarı, genellikle giren suyun miktarından daha azdır. Mamüle göre su sarfiyatı da değişir.

2.3.3. Yağmur suları

Yağmur suları caddelerden, çatılardan, bahçelerden, parklardan vb. yerlerden sürükledikleri bazı maddeleri kanal şebekesine taşırlar. Senenin bazı mevsimlerinde yapraklar vb. maddelerde sisteme taşınırlar.

2.4. Kullanılmış Suların Alıcı Ortamlara Etkisi

Suların özellikle insan ve hayvan dışkılarıyla karışan patojen mikroorganizma ve virüsler önemli bir sağlık riski oluşturur. Patojenlerle kontamine olmuş suların içme suyu temini ve reaksiyon amacıyla kullanımı kısıtlanır. Bu nedenle, insan ve hayvan dışkıları içeren ve önemli bir sağlık riski oluşturan atık suların akarsu, göl veya seyreltme potansiyeli düşük olan koy ve körfezler gibi alıcı ortamlara verilmesinden önce uygun bir dezenfeksiyon işlemi yapılması gerekir.

Atık suların içerdikleri organik unsurlar, alıcı ortamlarda bakteriler aracılığı ile ayrıştırılırlar. Bu ayrışma başta aerobik (oksijenli) şartlarda oluşur ve sudaki çözülmüş oksijen, bakterilerin metabolik faaliyetleri için tüketilir. Tüketilen

oksijen, atmosferle su arasındaki ara kesitte gerçekleşen gaz transferi ile yeniden kazanılır ve "tabii arıtma" olarak adlandırılan bu döngü kararlı halde sürer gider. Tabii arıtmayı gerçekleştiren canlı türleri, bunlar arasındaki etkileşimler ve organik maddenin parçalanması sırasında oluşan biyokimyasal reaksiyonlar çok karmaşık yapılara sahiptir.

Kullanılmış suların alıcı ortamlara verilmesi sonucunda ortaya çıkan en önemli sorunlarından biri de ötrofikasyondur. Sulara bakterilerin dengeli bir biçimde yaşayıp gelişmeleri için gerekli olandan çok miktarlarda besin maddeleri (azot ve fosfor) gelirse, aşırı besin maddesi sudaki biyolojik yaşam için gübreleme etkisi yapar. Bu durumda su fotosentezle organik madde üretimi ve özellikle alglerin üremesi hızlanır. İşte bu aşırı beslenme ve üretim artışı durumuna "ötrofikasyon" adı verilir.

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suların içinde bazen eser miktarlarda bazen de yüksek derişimlerde ağır metaller bulunur. Ağır metaller deşarj ortamlarındaki canlı yaşam üzerinde, derişimleri ile orantılı olarak toksik etki yaparlar. Özellikle kadmiyum, civa, kurşun ve krom gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılamadıkları için canlılarda fizyolojik olarak birikime neden olurlar ve bünyede belirli sınır derişimlerin aşılması halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim sonucunda sularda yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir. Hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların yaşamı bile tehlikeye girebilir.

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan sentetik organik kimyasal maddeler, tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalanan bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı, canlı bünyelerinde birikime ve toksik etkilere neden olurlar;diğer bir kısmı ise canlı bünyede mutejen ve kanserojen etki yaparlar. Geniş bir biçimde tarım yapılan

arazilerde kullanılan tarım ilaçları genellikle çok dayanıklı olduklarından, ayrışmaları yıllarca sürebilir. Bunlar hem toprak kirlenmesine hem de dolaylı olarak su kaynaklarının önemli ölçüde kirlenmelerine neden olmaktadır.

Yağlar ve benzeri maddeler su yüzeyini kaplayarak estetik açıdan olumsuz bir görüntü oluştururlar. Yüzeyde oluşan bu yağ tabakası sulara atmosferden oksijen transferini büyük ölçüde engeller ve atık suların neden olduğu kritik oksijen dengelerini olumsuz bir biçimde etkiler. Bu etkilerin ötesinde yağların kimyasal açıdan organik bileşikler oldukları hatırlanırsa, alıcı ortamlarda organik maddeler için belirtilen tüm olumsuz etkilerin, yağlar için de geçerli olduğu ortaya çıkar.

Atık suların içerdiği askıdaki katı maddeler bu suların deşarj edildiği alıcı ortamlarda birikintilere ve dip çamuru oluşumuna neden olurlar. Dip çamuru oluşumu, su ortamlarının tabanında gelişen canlıların yaşamını engeller. Askıdaki katı maddeler organik kökenli iseler, oluşan dip çamuru zamanla anaerobik ayrışmaya uğrar ve çözünmüş organik madde ile aynı sakıncalı durumlar bu kez tabanda oluşur.

2.5. Su Kirliliği Kontrolünde Teknolojik Yaklaşımlar

Atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemler, fiziksel etkilerin önem taşıdığı " temel işlemler " ile kimyasal ve biyolojik reaksiyonların ağırlık taşıdığı " temel süreçler " olmak üzere iki ana grupta incelenebilir. Temel işlemlerde atık suyun niteliği değişmez, halbuki temel süreçlerde nitelik değişimi vardır.

Bir arıtma tesisinde temel işlemlerin yer aldığı ünitelerde ızgara, karıştırma, çökeltme, yumaklaştırma, yüzdürme, filtrasyon, kurutma, destilasyon, santrifüj, dondurma, ters osmoz işlemleri gerçekleştirilir.

Temel süreçler ise kendi içinde "kimyasal temel süreçler" ve "biyolojik temel süreçler" olarak iki kısımda incelenir.

Kimyasal temel süreçler kimyasal çökeltme, nötralizasyon, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, kimyasal oksidasyon, kimyasal redüksiyon, yakma, iyon değişimi, elektrodializdir.

Biyolojik temel süreçler ise aerobik, anaerobik, fakültatif (aerobik-anaerobik) ayırma işlemleridir (Uslu ve Türkman 1987).



3. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ

Ağır metaller hidrojeokimyasal döngüleri büyük oranda insanlar tarafından hızlandırılan elementler grubuna dahildir. Bu nedenle son yıllarda çevreyi oluşturan zincirin her halkasına girmişlerdir. Söz konusu elementlerden bazıları canlı dokularında iz element veya mikro element olarak adlandırılmakta ve kültür bitkileri tarafından küçük çapta da olsa besin amacı ile adsorbe edilmektedirler. İnsan ve hayvan dokularında da bu elementlerin bir kısmı iz düzeyde gereklidir. Ancak gerek biyolojik birikim süreci ve gerekse canlıların bu elementlerin yoğunlukla buldukları ortamlarda direkt olumsuz etkileri altında kalmaları önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Üstelik bu etkinin doğal ortamlarda kalıcı olabileceği göz önünde tutulursa, meselenin boyutları daha da iyi bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Endüstriyel tesislerden yeterince arıtılmadan deşarj edilen ağır metal içeren atık suların alıcı ortama verilmesi önemli çevre problemleri oluşturmaktadır. Alıcı ortamlara ulaşan ağır metaller dolaylı veya direkt olarak canlılara geçmekte, zamanla birikim yapmakta ve zehir etkisi göstermektedir. Ağır metal içeren sulama suları ile sulanan tarım alanlarında yetişen sebzelerde bu elementlerin tespit edilmesi, beslenme zincirine girdiğini göstermektedir (Ziyadanlıoğulları ve çalışma ark. 1998).

Ağır metallerin belirli dozlarda organizma üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir. Toksik madde veya zehir, küçük miktarlarda dahi alındığında hayatı ve ona yön veren temel metabolik ve fizyolojik süreçleri olumsuz olarak etkileyen bileşiklerdir. Toksik bir madde mutlak surette ölüme neden olan madde değildir. Etkisi hızlı veya yavaş bir şekilde ortaya çıkabilir. Yerkürede gerek doğal ve gerekse yapay yollarla sağlanan bileşiklerin ne kadarının toksik olmadığı konusundaki ayırım net değildir. Çünkü toksisite

göreceli bir terim olup, birçok faktöre bağlılık gösterir. Kimyasal maddelerin zehir etkisi yaratmasına neden olan en önemli unsur da, maddenin dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin daha fazla dozu, daha fazla toksisiteye neden olmaktadır. Bu nedenle toksisite ile ilgili olan terminolojide, toksik doz tanımlanmasından bahsedilmektedir (Gossel ve Bricker, 1990; Zengin ve İrcan, 1990).

3.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği

Alıcı ortamların hızlı sanayileşme ve nüfus artışı ile hayat standardının yükselmesine bağlı olarak çeşitli atıklarla kirletilmesi, bu ortamlardaki çevre kirliliğinin son yıllarda ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Bunlara paralel olarak çevre kirliliği ile mücadele için özellikle su kaynaklarının (deniz, göl, nehir vb.) kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliği yükünün azaltılması amacıyla yürütülen çalışmalarda artmıştır. Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin (kadmiyum, kurşun, arsenik, uranyum, demir, bakır, çinko, mangan, civa vb.) bulunması bir çok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sularda bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozularak zararsız hale getirilebilmesi mümkün iken, ağır metallerin bu yol ile zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinin de katkısıyla ağır metal kirliliği içeren atık su, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır.

Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan ağır metaller, suda yaşayan tüm canlı organizmalarda zamanla önemli ölçüde birikim gösterirler. İnsanların bu tür ortamlarda yetişen su ürünleri ile beslenmeleri, vücuda alınan ağır metalin cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunları ile karşılaşmalarına neden olmaktadır (Uysal ve ark. 1988).

yakınından geçmesi hem toprakta hem de doğal veya içme sularında ağır metal kirlenmesine neden olmaktadır. Bunlardan en tehlikelisi de içme sularının söz konusu atıklardan etkilenmesidir.

Ağır metaller ve iz elementlerin sulama miktarları da tarımsal verimlilik ve kalitenin sağlanmasında olumsuz etkiler doğurabilmektedir. Bilindiği gibi, bu elementlerden bazıları bitkiler için iz düzeyde mutlak gerekli elementler olmasına karşın, yüksek derişimlerde toksik etki bitkisel gelişmeyi olumsuz olarak etkilemektedir. Tarımda, bitki sulama amacıyla kullanılan sularda bulunabilecek metallerin derişimleri belirlenmiştir (Hausenbuiller, 1972). İnsan sağlığını korumak için metallerin ve ağır metallerin içme sularında bulunabileceği konsantrasyonlara belirli sınır değerler getirilmiştir. TS 266 'ya göre içme sularındaki bazı maddelerin bulunabileceği sınır değerleri Çizelge 3.1 'de verilmiştir. Su kirliliği ve kontrol yönetmeliğine göre atık suların alıcı ortamlara deşarjında müsaade edilen ağır metal sınır değerleri ise Çizelge 3.2 'de verilmiştir. Sulama suyunda izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik element konsantrasyonları Çizelge 3.3 'de verilmiştir.

Yeraltı sularında da iz element olarak kadmiyum, krom, bakır, civa, demir, mangan ve çinko bulunur. Bu metallerden demir haricindekilerin tümü hemen genellikle 1 mg/l 'nin altındaki derişimlerde bulunur. Derişimin düşük oluşunun nedeni minerallerin çözünürlüğünün azlığının yanı sıra kil mineralleri, demir ve mangan hidroksitleri ya da organik üzerinde adsorplanmalarıdır. Çoğu iz elementlerin su ortamında belirgin bir özelliği de hidrolize olmaları ve $\text{CO}_3^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , F^- ve NO^{-3} gibi anorganik anyonlarla kompleks oluşturmalarıdır. Yer altı suyunda sorun yaratabilecek tüm iz elementler suyun redoks koşullarından etkilenmektedir. Redoks koşulları iz metalin ya da metalin kompleks oluşturduğu nonmetalik elementin yükseltgenme basamağında değişikliğe neden olan koşulları da

değiştirebileceğinden metal derişimi dolaylı olarak da etkilenmektedir(Uslu ve Türkman,1987).

Çizelge 3.1. İçme sularının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kirleticiler	İzin verilebilir değer (mg/l)	Maksimum değer (mg/l)
1. Zehirli maddeler		
Kurşun	-	0.05
Selenyum	-	0.01
Arsenik	-	0.05
Kadmiyum	-	0.01
Krom	-	0.2
Siyanür	-	0.01
2. Sağlığa etki edenler		
Florür	1.0	1.5
Nitrat	-	4.5
3. İçime etki edenler		
Renk	5 birim	
Bulanıklık	5 birim	
Koku ve tad	kokusuz, normal	kokusuz, normal
Demir	0.3	1.0
Mangan	0.1	0.5
Bakır	1.0	1.5
Çinko	5.0	15
Kalsiyum	75	200
Magnezyum	50	150
Sülfat	200	400
Klorür	200	600
PH	7.0-8.5	6.5-9.2
Bakiye klor	0.6	0.5
4. Kirlilik unsurları		
Toplam Organik mad.	3.5	-
Nitrit	-	-
Amonyak	-	-

Çizelge 3.2. Atık suların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen standartlar

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesisleri	Kanalizasyon sistemleri derin deşarj ile sonuçlanan atık su altyapı tesisleri
Sıcaklık, C	40	40
PH	6.5-10.0	6.-10.0
Askıda katı madde (mg/l)	500	350
Yağ ve gres (mg/l)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (ml/l)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/l)	4000	600
Sülfat (mg/l)	1000	1000
Toplam Sülfür, (mg/l)	2	2
Fenol (mg/l)	20	20
Serbest klor, (mg/l)	5	5
Toplam Azot, (mg/l)	-(a)	-40(a)
Toplam Fosfor, (mg/l)	-(a)	-10(a)
Arsenik, (mg/l)	3	10
Toplam Siyanür	10	10"
Toplam Kurşun, (mg/l)	3	3
Toplam Kadmiyum, (mg/l)	2	2
Toplam Krom, (mg/l)	5	5
Toplam Civa, (mg/l)	0.2	0.2
Toplam Bakır, (mg/l)	2	2
Toplam Nikel, (mg/l)	5	5
Toplam Çinko, (mg/l)	10	10
Toplam Kalay, (mg/l)	5	5
Toplam Gümüş, (mg/l)	5	5
Klorür, (mg/l)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parlanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

(a) Bu parametrelere atık su değerlendirilmesinde bakılmayacaktır.

Çizelge 3.3. Sulama suyunda izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik element konsantrasyonları

Elementler	Her tür zeminde sürekli sulama yapılması durumunda (mg/l)	Killi zeminde 20 yıldan az sulama yapıldığında (mg/l)
Alüminyum	5.0	20.0
Arsenik	0.1	2.0
Berilyum	0.1	0.5
Bor	-	2.0
Kadmiyum	0.1	0.05
Krom	0.1	1.0
Kobalt	0.05	5.0
Bakır	0.2	5.0
Florür	1.0	15.0
Demir	5.0	20.0
Kurşun	5.0	10.0
Lityum	2.5	2.5
Mangan	0.2	10.0
Molibden	0.01	0.05
Nikel	0.2	2.0
Selenyum	0.02	0.02
Vanadyum	0.1	1.0
Çinko	2.0	10.0

3.2. Atık Sularda Ağır Metal Giderme Yöntemleri

Ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasından yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında çöktürme, iyon değiştirme sayılabilir. Ancak son yıllarda katı yüzeylere adsorpsiyon, elektrobirikim, ters ozmoz, şelat oluşturma gibi giderim yöntemleri önem kazanmaktadır.

Ağır metal iyonlarının arıtılmasında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Kimyasal çöktürme, ağır metallerin güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Ağır metallerin, sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlüklerini çok düşük olduğundan ağır metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çökeltme gerçekleştirilir. Çok basit bir yöntem olmasına karşın çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok az olması bu sistemin önemli bir dezavantajıdır. Sülfür çöktürmesi ekonomik nedenler ve çamur uzaklaştırma gücü nedeniyle daha sınırlı bir kullanıma sahiptir. Hidroksit çöktürmesinde +6 değerli krom dışında bütün metal iyonları çöktürülebilir. +6 değerli kromun çöktürülmesi için +3 değerlikli iyonlara indirgenmesi gereklidir (Tünay 1991).

Atık sulardan bakır, çinko, demir, nikel ve kobaltın uzaklaştırılmasında hidroksitler (NaOH, Ca(OH)₂) kullanılır. Kadmiyum, kurşun ve civanın çöktürülmesinde; kurşun için soda külü, kadmiyum ve civa için ise sülfürler kullanılır (Topbaş ve çalışma ark. 1998).

Membranların basınç altında çalışan bir çeşit filtre olarak düşünmek mümkündür. Membranlar delik çapları çok küçük ince zarlardır. Membranın fonksiyonunu yerine getirmesini sağlayan etkenler, konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve gerilim farklarıdır. Bu faktörlerden hangisinin ağırlık kazandığına bağlı olarak proses değişir. Çözücünün membrandan geçmesini gerektiren

prosesler osmoz, çözünen maddenin membrandan geçmesini gerektiren prosesler ise diyaliz olarak isimlendirilir. İçme suyu arıtımında ters osmoz, ultrafiltasyon ve elektrodializ, atık su arıtımında ise bu proseslerin tamamı sınırlı da olsa kullanılmaktadır. Membranlar genel olarak arıtma sisteminin özel bir parçasını teşkil etmekte ve son yıllarda kullanım alanı giderek artmaktadır (Kınacı ve Öztürk, 1989).

Bir çok ağır metal ve iz element özel bazı organik moleküllerle şelat adı verilen kalıcı kompleksler meydana getirirler. Şelatların su ile karışmayan organik çözeltiler kullanılarak uygun pH koşulları altında ekstraksiyonu sonucunda iz elementler konsantre edilebilir. Seçilecek şelatlaştırma yönteminin başarısı, eklenen şelatlaştırıcı ile giderilmesi istenen iyon arasında dengeli ve kalıcı bir kompleks oluşturması ve ortamın pH ayarı nötral bir kompleksin oluşumuna meydan vermek üzere şelatlaştırıcının uygun sayıda asidik ve bazik parçalanmalarına olanak sağlayacak şekilde olmalıdır. Kullanılan şelatlaştırıcıların doğal olarak suda çok miktarda bulunan alkali ve toprak alkalilerle kompleks teşkil etmemeleri yöntemin en önemli avantajıdır. Şelatlaştırma yöntemi daha çok ağır metal analizlerinde ağır metallerin çözücünden ayrılmasında kullanılmakla birlikte atık su arıtılmasında da kullanım potansiyeli mevcuttur (Şengül ve Müezzinoğlu, 1993).

İyon değişimi-çöktürme kombine yöntemini kullanarak ağır metal kirliliğini önlemeye yönelik çalışmalar ayırma verimi açısından oldukça umut vericidir (Lee ve Hong, 1995). Bu yöntemi kullandıkları çalışmalardan elde ettikleri verilerin analizinden nikel ve kurşunun atık sulardan geri kazanılması için iyon değişimi- çöktürme yönteminin çok etkili bir yöntem olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Araştırmacılar, sırasıyla doyurma- çöktürme- çözme basamaklarından oluşan periyodik sabit yatak denetleri bu yöntemin kullanılmasıyla ayırma ve konsantrasyonda ilerlemeler sağlamışlardır.

Kolonda kalan kurşunun metan sülfonik asit kullanılarak geri kazanılmasıyla ölçülen çözüldüden uzaklaştırılan kurşun miktarının %99 civarında olduğunu, çöktürme olmaksızın sadece iyon değişimi ile uzaklaştırılan miktarın %98 olduğunu bulmuşlardır.

Dean ve çalışma ark. (1972), ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan çeşitli yöntemleri incelemişlerdir. Kimyasal çöktürme, elektrobirikim (electrodeposition), betonlaştırma (cementation), solvent ekstraksiyonu, ultrafiltrasyon, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu gibi yaygın olarak kullanılan yöntemleri metal tane boyutu, konsantrasyon, pH, sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak incelemişlerdir.



4. DOLGULU KOLONLAR

4.1. Dolgulu Kolonlar Hakkında Genel Bilgi

Dolgulu kolonda sıvı, dolgu maddelerinin yüzeyini bir film şeklinde kaplayarak akar ve gaz ise geriye kalan boşluktan dışarı çıkar. Dolgu maddelerini kaplayan bu sıvı film kalınlığının ihmal edilebileceği ve sıvının tüm dolgu maddesi yüzeyini ıslattığı varsayımları yapılırsa dolgu maddesi yüzey alanın yaklaşık sıvı-gaz ara yüzeyi ile aynı olduğu kabul edilebilmektedir. Dolgulu kolonlar, katı bir yatak üzerinden bir veya iki fazın paralel veya ters akımlı olarak aktığı iki veya üç fazlı reaktörler olarak çoğunlukla kullanılırlar. Gaz-katı, sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak adsorpsiyon sistemleri, gaz-sıvı veya gaz-sıvı-katı reaktörleri olarak absorpsiyon veya katalitik reaksiyon sistemleri şeklinde kullanılabilir (Murathan ve çalışma ark. 1996).

4.2. Dolgulu Kolonların Atık Su Arıtımında Kullanılması

Dolgulu kolonlar atık su arıtımında genellikle ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Dolgulu kolonların atık su arıtımında kullanımı, kullanıma bağlı olarak sıralanabilecek avantaj ve dezavantajlar, akış şekline büyük ölçüde de bağlıdır. Faz sayısını ve akış şeklini değiştirmek suretiyle değişik tipte ve çok sayıda reaktör üretmek mümkündür. Ancak en yaygın sayısını ve akış şeklini değiştirmek suretiyle değişik tipte ve çok sayıda reaktör üretmek mümkündür. Ancak en yaygın kullanılan sistemlerden birisi, sıvının damlacık halinde aktığı aşağı doğru paralel akışlı üç fazlı reaktörlerdir (Murathan, 1994). Bu reaktörlerin belli başlı avantaj ve dezavantajları Çizelge 4.1'de belirtilmiştir. Aşağı ve yukarı doğru paralel akımlı reaktörlerin karşılaştırılması ise Çizelge 4.2 'de görülmektedir (L'Homme, 1981).

Çizelge 4.1. Üç fazlı kule reaktörlerin avantaj ve dezavantajları

Avantajları

- 1) Piston akışa yakın bir akış ve yüksek dönüşüm
- 2) Sıvı/katı oranı küçük ve yan reaksiyonları kontrol imkanı
- 3) Film şeklinde sıvı akışı ve gazın katıya transferi kolay
- 4) Yukarı paralel akış ve ters akışa göre basınç düşüşü daha küçük
- 5) Sıvıyı geri devrettirerek sıcaklık kontrolü mümkün (yüksek dönüşüm istenirse uygun değil)
- 6) Kısmen veya tamamen buhar faz reaktörü olarak kullanım imkanı ve reaktant buharlaşmasıyla ilgili enerji maliyetinin en aza indirgenmesi
- 7) Küçük basınç düşüşü sonucunda reaktör boyunca reaktantların kısmi basıncında uniform dağılım
- 8) Gaz ve sıvının uniform dağılımı ve katının sıvı tarafından uniform ve etkin bir şekilde ıslatılması

Dezavantajları

- 1) Radyal ısı dağılımının zayıflığı
- 2) Düşük sıvı hızlarında kanallaşma, dğirek geçiş gibi istenmeyen durumlar ve katalizörün kısmi ıslanması
- 3) Büyük dolgu kullanıldığında önemli olabilen dolgu içi difüzyon etkileri ve hızlı deaktivasyon

Çizelge 4.2. Sabit yataklı aşağı ve yukarı doğru paralel akışlı reaktörlerin karşılaştırılması

- 1) Yukarı akışta daha büyük basınç düşüşü
- 2) Yukarı akışta daha iyi karışma ve bunun sonucu olarak daha iyi ısı transferi, ancak büyük aksenel karışmaya bağlı olarak zayıf dönüşüm
- 3) Düşük akış hızlı yukarı akış şartlarında sıvı sürekli faz iken gazın kesikli bir şekilde ve dağılmış faz halinde akışı, düşük akış hızlı aşağı akışta ise film sıvı ve sürekli gaz akışı
- 4) Yukarı akışta büyük basınç düşüşüne bağlı olarak kolon boyunca reaktantların kısmi basıncında önemli düşme
- 5) Benzer akış şartlarında aşağı akışa kıyasla yukarı paralel akışta daha büyük gaz-sıvı kütle transferi
- 6) Düşük sıvı akış hızlarında sıvı dağılımı, yukarı akışta daha iyi ve reaktör performansı daha yüksek
- 7) Yukarı akışta sıvı tutunması daha büyük ve gazın katıya transferi daha az
- 8) Hızlı cereyan eden ekzotermik reaksiyonlarda kat -sıvı ısı transfer yukarı akışta daha etkin
- 9) Yukarı akışta katının akışkanlaşma şeklinde hareket etme ihtimaline karşılık, aşağı akışta yatağın sıkıştırılması
- 10) Yukarı doğru katalizör gözeneklerinin bütünüyle sıvı tarafından doldurulması daha muhtemel ve bunun sonucunda katalizör etkinliğinin düşüşü

5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz, buhar ve sıvıların adsorbent adı verilen katı maddelerin yüzeylerinde toplanmasıdır.

Adsorpsiyon olayı maddenin ana yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelen adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon olmak üzere yüzey gerilimindeki çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs 'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla ; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif , ikinci halde ise negatiftir (Berkem ve Baykurt 1986).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise bir çok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre bir çok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Adsorplayıcı katılar: Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olan veya olmayan tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan tabii katılara örnek; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri sentetik katılara ise aktif kömürler, moleküler elekler (sentetik zeolitler), silikajeller, metaloksitleri, katalizörler ve bazı seramikler verilebilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerlerini andıran gözenekli yapıya sahiptir.

Adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan bazıları şunlardır; hava ya da diğer gazlardan nemin havadan uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi ve hidrokarbon gazların fraksiyonu adsorpsiyon tekniği ile yapılan işlemlerdir. Şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinden rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokudan arındırılması, gazalinden çözünmüş nemin uzaklaştırılması sıvı adsorpsiyonuna örnek olarak verilebilir. Fiziksel, kimyasal (kemisorpsiyon) ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere üç tip adsorpsiyon süreci vardır.

5.1. Adsorpsiyon Türleri

5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyden tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile akışkan molekülleri arasındaki çekim kuvveti, akışkan molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyük ise akışkan katı yüzeyindeki gözeneklerde yoğunlaşır. Genelde fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde katının kristal yapısına nüfus etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak bu miktar poröz bir katıda önemli miktarda artar.

Bu süreç ekzotermiktir, (2-20 kJ/mol). Adsorbant akışkanının veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında ekonomik, sistemlerde, tersinirlikten yararlanır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon ile oluşan adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı fiziksel adsorpsiyondan 10-20 misli fazladır. (20-4000 kJ/mol) Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla diğer bir bileşen gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorbent üzerine akışkan fazından geçen adsorbat bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçtir. Bu nedenle kemisorpsiyon en çok katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

5.1.3. Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Son yıllarda gittikçe önem kazanan biyosorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyosorpsiyon, mikroorganizmalarca tutulmuş inert madde ile hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik indirgemenin birlikte gerçekleşmesidir. İntert madde mikroorganizmalarının tutuklanması adsorpsiyonunu hızlandırır ve işlemin sürekliliğini sağlar. Biyosorpsiyonda, inert maddeler tampon ve depo görevini üstlenirler. Toksik maddeyi

absorplama esnasında tutuklanmış mikroorganizmayı korurken, toksik maddenin biyoagradasyonu için ortam sağlamaktadır.

Bazı mikroorganizmaların sulu çözeltilerden metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur. Suda yaşayan alg, bakteri ve maya türü gibi pek çok mikroorganizmaların ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlenmektedir. Bu nedenle atık sulardan ağır metal giderimi konusunda bir çok araştırma yapılmaktadır.

5.1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda kriterlerden en önemlisi adsorpsiyonda, prosesteki ısı değişimidir. İkinci kriter ise prosesin hızı ve özellikle hızın sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız adsorpsiyon prosesi yerine moleküllerin yüzeye transfer oluş hızı ile kontrol edilir. Kimyasal adsorpsiyonda hız düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon prosesleri belli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir ve bu yüzden ancak belirli bir minimum üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişir. Bazı sistemlerde kimyasal adsorpsiyon çok düşük sıcaklıklarda bile hızla oluşur. Bu durumda aktivasyon enerjisi sıfıra yakındır. Bu adsorpsiyona "aktifleşmemiş kimyasal adsorpsiyon" denir.

İki adsorpsiyon sistemini ayırmaya yarayan üçüncü bir kriter ise desorpsiyon hızıdır. Fiziksel adsorpsiyonda bir maddenin desorpsiyonu için 1-2 kcal enerji gerekir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda desorpsiyon için 20 kcal enerjiden daha fazla gerekir.

Bir diğer kriter ise adsorplanan madde miktarının sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı artan sıcaklıkla azalır.

Proses basıncında normal kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda önemli miktarlarda fiziksel adsorpsiyon olmaz. Fakat kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bile önemli derecede kimyasal adsorpsiyon meydana gelir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmeye yarayan bir başka kriter de spesifiktir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doyguluk buhar basıncına oranının yeterince yüksek olması şartı ile verilen bir gaz için fiziksel adsorpsiyon her yüzeyde oluşur, bu yüzden de spesifik değildir. Oysa kemisorpsiyonda katının yüzeyinde gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon olduğundan kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi de reaktantların yapısına bağlıdır. Bu yüzden kemisorpsiyon ancak adsorbent ile adsorbant arasında bir kimyasal bağ teşkil edilerek gerçekleşir. Bu açıdan kemisorpsiyon spesifiktir.

5.2. Teknik Adsorpsiyon Sistemleri

Bir adsorpsiyon sisteminin esas fonksiyonu adsorbant ile adsorbenti direkt olarak temasa getirmektir. Bu temas yatay ve dikey şekilde yerleştirilmiş olan; sabit yataklı, hareketli yataklı ve akışkan yataklı sistemlerde sağlanır.

Sabit yataklı sistemlerde adsorbent akışkan akımı için yüksek temas yüzeyi sağlar. Ancak bu tür reaktörlerde basınç düşüşünün önemli seviyelerde olması kanallaşma problemleri ve sıcaklık kontrolü gibi proses maliyetini oldukça artırır. Bu nedenle ancak küçük çaptaki prosesler için uygulanabilir. Büyük ölçekteki sürekli sistemler için akışkan yataklı ve hareketli yataklı sistemler kullanılır. Bu tür sistemlerde katıya daha fazla akışkan yüklemek mümkündür ve sabit yataklı sistemlerde karşılaşılan kanallaşma problemleri de kısmen ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca bu sistemlerde desorpsiyon işlemleri de kolaylaşmış olur. Adsorpsiyon sırasında daha uçucu olan komponentin azalmaya ve buharlaşmaya başladığı noktaya “doyma noktası” denir. Sürekli

bir adsorpsiyon için sistemde iki veya daha fazla sayıda adsorbent olmalıdır. Birincisi doyma noktasına yaklaşınca ikincisi devreye sokulur. Adsorpsiyon sistemlerinin kurma ve işletme maliyetleri genellikle yüksektir. Ancak, değerli maddelerin geri kazanılması ve çevre kirlenmesinin önlenmesi söz konusu ise maliyet ikinci planda kalabilir. (Boduroğlu, 1994)

5.3. Adsorplayıcı Maddelerin (Adsorbent) Özellikleri

Adsorpsiyon işleminin kullanılacağı proseste adsorbentin seçimi önemlidir. Tipik adsorbent maddeler oldukça pürüzlüdür. Bu özelliklerinden dolayıda yüzey/hacim oranı yaklaşık %50 artmaktadır. Adsorbentin birim ağırlığı başına yüzey alanın büyüklüğü nispetinde de adsorpsiyon verimi artar.

Adsorbentlerin spesifik maddelere karşı tercihli ilgileri, onların endüstriyel çapta uygulanmasına neden olur. Aslında tüm adsorplayıcılar organik çözücü, safsızlık ve gazlardaki nemi adsorplama özelliğine sahiptir. Ancak bu maddelerden her biri polar olan veya olmayan gaz ve buharlara karşı aynı afinite gösterir.

Çeşitli adsorbentler vardır. Aktifleştirilmiş kil, alüminyum oksitleri, özellikle boksit, aktif karbon, çeşitli zeolitler ve slika jel en çok kullanılan adsorbentlerdir.

Sulu fazdaki kadmiyumu adsorplamak amacıyla adsorbent olarak bej sepiyolit, diatomit ve meşe palamudu kullanılması düşünülmektedir.

5.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimine etki eden temel faktörler, adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir.

Adsorban maddeler, polar (alümine, silika jel, cam, zeolitler) ve apolar (kömürler, parafin, plastikler ve grafit) olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri daha etkili olur.

Adsorban maddelerin, adsorpsiyon kapasiteleri uğradıkları ön işlemlere de (aktivasyon işlemi gibi) bağlıdır. Toz halindeki katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü nedeni ile artar. Bu nedenle tanecik büyüklüğü önemlidir. Bunun yanında, adsorbanın gözenekli yapıda olması da adsorpsiyon olayını etkileyen önemli bir faktördür.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklarda adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir.

Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananların elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin çözündüğü çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir. Ayrıca ortam karakteristikleri sıcaklık, pH ve ortamda çözünmüş maddeler de adsorpsiyona etki yapmaktadır.

6. BU ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBENTLER

Dolgulu kolonlarda, atık sulardan kadmiyumun giderilmesi için yapılan çalışmalarda dolgu maddesi (adsorbent) olarak kullanılan maddeler; bej sepiyolit, meşe palamutu ve diatomittir.

6.1. Sepiyolit ($Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$)

Sepiyolit lifli yapıda bir kil mineralidir. Tabiatta saf olarak da bulunabildiği gibi genellikle diğer minerallerle karışık halde bulunur ve bu minerallerin başında dolomit gelir. Sivrihisar yöresinde bulunan ve MTA kanalıyla sağlanan bej renkli dolomitli sepiyolit deney materyali olarak seçilmiştir. HCl ile yıkandığında açığa çıkan CO_2 gazının hacmi ölçülerek sepiyolit dolomit karışımında %18 dolomit bulunduğu tespit edilmiştir. Bej renkli sepiyolit kimyasal ve mineral kompozisyonu Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Bej sepiyolit kimyasal bileşimi (% m/m)

SiO_2	27.95
TiO_2	0.04
Al_2O_3	0.54
Fe_2O_3	0.19
MgO	23.73
CaO	16.30
Na_2O	0.10
K_2O	0.08
MnO	0.01
P_2O_5	0.01
Kızdırma Kaybı	31.05

Sepiyolit ve poligorskit fillosilikat dahil kil mineralleridir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak T_2O_5 (T: Si, Al, Be) bileşimi iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süresiz oktahedral tabakalardan oluşur. Bu minerallerin kristal yapısı 2:1 fikosilikat yapısına ait zincirlerin birbirlerine bağlanmasından meydana gelir. Her bir zincir, diğerine ters aralanmalı büyük SiO_4 tetrahedranları vasıtasıyla Si-O-Si bağlar ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, X eksenine paralel uzanır ve Y eksenini boyunca genişliği sepiyolitte üç adet bağlı piroksen tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre 2:1 tabaka yapısı X eksenini boyunca sürekli, buna karşılık Y eksenini boyunca kesiklidir. Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikat, atapulgit (paligorskit) ise sulu magnezyum-alüminyum silikat bileşimli kil mineralleridir (İrkeç ve Gençoğlu, 1996).

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısı ısı muamelelerine karşı hassastır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolit yüzey özellikleri ve gözenek yapısı değiştirilebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin adsorptif, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir. Sepiyolit genişleme özelliği bulunmamaktadır.

Sepiyolit adsorpsiyon özelliği nedeniyle katalizör maddelerin taşıyıcısı olarak, tarım ve böcek ilaçlarının taşıyıcısı olarak, sigara filtrelerinde ve pipo yapımında, gastrointestinal sistemden toksin maddeler ile bakteri emici ilaçlarda, atık su arıtımında, deterjan ve temizlik maddelerinde, madeni yağlar

nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonlarında, baca gazı arıtımında adsorbent olarak kullanılmaktadır.

Sepiyolitle ortalama mikropor çapı 15 °A, mezeporların yarıçapı ise 15-45 °A arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m²/g dış yüzey ve 500 m²/g iç yüzey alanı saptanmıştır. Ancak yüzey alanı hesaplamalarında kristal iç kanallara gönderilen gaz moleküllerinin çap, şekil ve polaritesi önemli olduğundan bunlar mutlaka sıfıra refere edilmelidir (Serna ve çalışma ark. 1978).

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolit kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcısı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etonoldan bütadien ve metanoldan hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proseste kobalt, nikel, demir, bakır, molibden, tungsten, alüminyum ve magnezyumun katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Isıtma işlemi yapısal değişime sebep olur, mikroplar yıkılır ve adsorpsiyon özelliği azalır. Özgül yüzey alanı ve buna bağlı yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolit geniş kullanım alanına sahiptir.

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları belli derecede asit özelliğine sahiptir ve katalizör yada reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenine boyunca 5 Å ara ile sıralanmışlardır. Sepiyolit asitle muamelesi, adsorbe katyonların

uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler (Serratosa, 1979).

Sepiyolit su ve diğer sıvılarla, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturur. Bu süspansiyonlar tiksotropik özellik gösterdiğinden kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılır. pH=8 'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder ancak pH>9 olduğu koşullarda peptizasyon vizkozite de ani bir düşüşe neden olur.

Son zamanlarda, özellikle Japonya 'da yürütülen araştırmalarda, atık sulardan biyogaz üretiminde metanojik bakteri taşıyıcısı yada biyoreaktör olarak kullanımı gerçekleşmiştir. Lifsi yapıda olması, buna karşılık kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması, asbest yerine kullanılmasını da gündeme getirmiştir. Japonya 'da sanayi girdisi olarak geniş kullanım alanları olan sepiyolit en son bulgular ışığında doğal kaynaklar açısından en önde gelen ülkelerden birisi olan ülkemizde atıl durumdadır.

6.2. Meşe Palamudu

Latince adı *Quercus İhaburensunsis* Decne Subsp. *Macrolepis* (kotschy) Hedge-Yalt olan meşe palamudunun İngilizce adı *Valonia* Acron'dur. Türkiye'de yayılış gösteren Fagaceae familyasının bir cinsi olan meşelerin yaklaşık 30 türünün meyveleri bir ayırım yapılmaksızın palamut olarak adlandırılmaktadır. Ege, Güneydoğu Anadolu, İç Anadolu, Marmara ve Trakya'da yayılım göstermektedir.

Palamutlar tamamen olgunlaşmadan kısa bir süre önce sepi maddeleri bakımından zengin durumda olurlar. Bu bakımdan palamut istihali Eylül ortasından Ekim ortasına kadar olan süre içerisinde yapılır. Mahsul alma daha

fazla geciktiği takdirde palamut kadehlerinin ihtiva ettiği tanen asidi miktarı azalmaktadır. Böylece tamamen olgun olmayan meyveler (koruk), olgun olanlardan daha fazla sepileyici madde taşımaktadırlar.

Palamudun taneni hidrolize olabilen tanen tipinde yani gallik tanendir. Burada palamut tanenin ihtiva ettiği glikoz molekülünün 5 hidroksil grubu gallik asit ile esterleşmiş bir durumda bulunur.

Çok kere gallik asitlerin formülde görüldüğü gibi fenolik hidroksil gruplarından biri diğer bir gallik asit ile ester teşkil eder. Buna "digallik asit" denir. Bazen de gallik asitlerin karboksil ve fenolik hidroksil grupları yekdiğeri ile esterleşerek ellagik asit (digallik asit anhidridi) meydana getirirler. Bu sebeple palamut tanenin hidrolizi sonunda glikozun yanında gallik, digallik ve ellagik asitler elde edilebilir. Bu tip tanenler kolaylıkla hidrolize olmaktadır. Bu sebeple meyvelerden hazırlanan sulu çözelti zamanla kendiliğinden hidrolize olarak ellagik asitten ibaret kristalize bir kısım ayrılır. Bu olaya dericilikte çiçeklenme denmektedir.

100 ton palamuttan 40-45 ton ekstrakt elde edilmektedir. Esmer renkli bir toz olan palamut ekstratı ortalama olarak %70 sepileyici madde, %4 glikoz, %1.5 sakkaroz, %7.5 su ihtiva eder (Yücekutlu, 1999).

Tanen (tannin) bitki aleminde çok yaygın bulunan ve poli-fenoller veya fenol-karboksilli asitlerle yakın münasebeti olan bir çok bileşikler vardır ki bunlar "sepi maddeleri" adı altında toplanır. Bu sepi maddelerinin genel özellikleri arasında ağır metaller ile suda çözünmeyen bileşikler meydana getirmeleridir. Bunlar estere benzer bir yapıya malik olup, hidroliz ile ayrışırlar. Hidroliz olabilen sepi maddeleri palamutta %25-30 arasında değişmektedir. Meyvenin kadeh ve tırnak kısımlarında önemli miktarda tanen vardır. Bu miktar kadehte

%33, tırnaklarda ise %41.5 'e kadar çıkar. Yurdumuzdaki palamut türleri tanence diğer ülkelerde yetişen palamut türlerine göre daha zengindir. Palamut meşesi 5-10 yaşından itibaren meyve vermeye başlar. Bu meyve verimi 25-30 yaşından sonra olmaktadır. Her ne kadar palamut meşesinin olgunlaşması yetişme yeri özelliklerine göre Eylül ve Kasım ayları arasında olmakta ise de meyveyi taşıyan kadehin ticari yönden en uygun toplama zamanı Akdeniz Bölgesi'nde Ağustos ortalarına, Ege ve Marmara Bölgesi'nde ise Ağustos sonlarına rastlar.

Deri sanayinde toz veya hülasa haline getirilen palamut kadeh ve tırnakları yalnız veya diğer sepi maddeleri ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Derilerin tabaklanmasında sadece palamut hülasesi kullanıldığında sepi maddeleri deri içine fazla nüfuz etmeyerek yüzeyde birikmektedir. Tekstil sanayinde de ipekli kumaşların siyaha boyanmasında yararlanılmaktadır. Ayrıca, mürekkep sanayinde ve boyacılık sektöründe kullanılmakta olup, tıpta ise ishal kesici ilaçların terkinde yer almaktadır.

6.3. Diatomit

Diatomit, algler sınıfında su canlıları diatomelerin silisli kabuklarının birikimi ile oluşmuş fosil karakterli bir birikim kayacıdır. Pratik olarak saf silisyum oksitten oluşan diatome kabukları (hücre zırhları) ölümlerinden sonra deniz veya göl dibine çökerek büyük yığınları oluştururlar. Diatomit tebeşir görünümünde genellikle amorf silisten ibaret açık renkli, sertliği Mohs sertlik skalasında 4-6.5 olarak gösterilen, su ile karıştırıldığında yapışkan çamur meydana getirmeyen, ağırlığının 5 katı suyu emebilen, parmaklar arasında kolayca ezilebilen bir maddedir.

En önemli özelliklerinden birisi de %85-90 'lık porozite sağlayan yüksek gözenekli yapısıdır. Diatomit bir çok kimyasal maddeye karşı inert olup yalnızca yüksek sıcaklıkta kuvvetli bazlardan ve asit olarak da sadece HF (hidroflorik asit) 'den etkilenir. Saf diatomit opalin veya sulu silikadan teşekkül etmiş olup az miktarda inorganikleri (alüminyum, demir, alkali toprak mineralleri) içerir. Doğada bulunduğu şekli ile diatomit aşırı miktarda su içerir ki bu %10 ile %60 arasında değişir.

Kuru diatomitin özgül ağırlığı $0.34-0.67 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişmektedir. Organik madde içeren yataklarda çok farklıdır. Bunların rengi çok açık renkli ten renginde gri hatta kahverengiye kadar değişir. Toz haline getirilmiş diatomit ürünlerinin özgül ağırlığı $1.9-2.35 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir. Diatomitin kimyasal bileşimi Çizelge 6.2 de verilmiştir (Çubuk 1996).

Çizelge 6.2. Diatomitin kimyasal bileşimi

Bulunan Maddeler	Tabi Diatomit (% W)
SiO ₂	78,34
Al ₂ O ₃	3,70
Fe ₂ O ₃	1,45
CaO	1,53
Mg	3,61
Ateş Kaybı	4,15
Tayin Edilmeyen	4,22

7. KADMIYUMUN GENEL ÖZELLİKLERİ

Kadmiyum 1917 yılında çinko karbonat içerisindeki filizlerden tespit edilmiştir. Kadmiyum çinko cevherleri içerisinde 12 değişik yapıda bulunmaktadır. Tabiatta tek başına ekonomik olarak işletilebilir bir tenörde bulunmadığından çinko üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Gümüş beyazı rengindeki kadmiyum metalinin pek çok özelliği çinkoya benzemektedir.

Kadmiyum doğada "kadmiyum bland, Cd_5 ve kadmiyum karbonat $CdCO_3$ şeklinde ve çinko filizlerinin yanında bulunur. "Çok saf kadmiyum elektroliz yolu ile elde edilir.

Kadmiyum gümüş gibi parlayan bir metaldir. Kadmiyumun fiziksel özellikleri Çizelge 7.1 'de verilmiştir. Kadmiyumun buharları tek atomludur. Havada adi sıcaklıkta dayanıklı fakat yüksek sıcaklıkta dayanıksızdır ve CdO vermek üzere yükseltgendir. Yükseltgen olmayan asitlerde geç, seyreltik nitrik asitte kolayca çözünür. Cd^{2+}/Cd sistemi $-0,40$ voltluk bir potansiyel verir.

Çizelge 7.1. Kadmiyumun fiziksel özellikleri

Renk	Gümüş beyazı
Atom no	48
Atom ağırlığı, g	112,40
Özgül ağırlığı, g/cm^3	8,64
Ergime noktası, $^{\circ}C$	320,9
Kaynama noktası, $^{\circ}C$	767,3
Yükseltgenme basamağı	2+
Cd atom yarıçapı, $^{\circ}A$	1,03

Bu özelliklere sahip kadmiyum metali dünyada başta Ni - Cd pilleri olmak üzere sert kaplama, plastik sanayinde stabilizatör ve pigment olarak geniş kullanım alanına sahiptir.

Kadmiyumun sulara müsaade edilen miktarı 10 ppb 'dir. İçme suyunda kadmiyumun müsaade edilen miktarı ise sıfırdır. Maksimum değeri ise 0.01 mg/l 'dir (TS 266).

Kadmiyum zehirlenmesinin yol açtığı belli başlı rahatsızlıklar şu şekilde sıralanabilir: karaciğer ve akciğer hastalıkları, böbrek yetmezliği, kalp reflekslerinin bozulması, halsizlik, sindirim sistemi bozuklukları ve benzerleridir (Tünay, 1996).

7.1. Kadmiyumun Kullanım Alanları

Kadmiyum içeren atık suların maden endüstrisi ve metalurjik alaşımlar, kimyasal endüstriler, elektro kaplama prosesleri, seramik üretimi, inorganik boyar maddeler ve tekstil endüstrilerinden kaynaklanmaktadır.

Metal kaplama ve işleme endüstrilerinden gelen ve yüksek derişimler de ağır metal içeren atık suların arıtımında da kullanılmaktadır. Bu genel yöntemler, hidroksitleri veya sülfidleri halinde çöktürme ve iyon değişimi içerir. Kadmiyum atık sulardaki aşırı metal kirliliği kabul edilebilir seviye de azaltmak için kullanılır. Ancak endüstriyel atık suların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması, kullanımda bu metaller için ikincil bir kaynak oluşturabilir.

Endüstride kullanılan kadmiyumun büyük bir kısmı bu elementin çinko cevheri içinde bulunan karbonat ve sülfür tuzlarından elde edilmektedir.

Endüstride ayrıca kadmiyum cevherinden kadmiyum elde edilmesi, metalleri paslanmadan koruyan kaplamaların yapımı, akümülatör. Boya, kadmiyum buharlı lamba, kadmiyum tuzları imali ve değişik kadmiyum alaşımlarının elde edilmesi esnasında ortaya çıkmaktadır.

Topraktaki kadmiyum birikimine motor yağları ve taşıt lastiklerinin de katkısı büyüktür. Bitki ve topraklara ulaşan kadmiyumun büyük kısmı kadmiyum içeren toz zerreciklerinin havadan çökmesiyle olmaktadır. Yoğun trafik akışı gösteren yolar yakınındaki topraklarda toz çökelmeleriyle yılda metre kareye 0.2-1.0 mg kadmiyum ilavesi ölçülmüştür. Kirlenmeyen alanlarda ise toprağın kadmiyum kapsamı genellikle 1 ppm 'in altındadır. Fosforlu gübrelerde de önemli düzeyde kadmiyum bulunmaktadır. Değişik materyallerde bulunan kadmiyum sınır değerleri Çizelge 7.2 'de verilmiştir (Gündüz, 1994).

Çizelge 7.2. Değişik materyallerde bulunan kadmiyum sınır değerleri

Materyalin cinsi	ppm olarak Cd kapsamları
Kömür	1 -2
Motor yağları	0,5
Taşıt lastikleri	20 - 90
Süper fosfat	38 - 48
Ham fosfatlar	31 - 90
Yer kabuğu (ort.)	0,18
Kirlenmemiş topraklar	1 - 2
Kirlenmiş topraklar	1 - 53

Kadmiyum fazlalığının neden olduğu hastalıkların daha ziyade dolaşım sistemi ile ilgili olduğu ve hipertansiyon adı verilen yüksek kan basıncına neden olduğu bildirilmektedir. Kadmiyumun vücutta birikimi daha çok böbrek

ve karaciğerlerde gerçekleşmektedir. Ağız yoluyla kadmiyum alımı ise daha çok kadmiyumlu metal kaplarda saklanan besinlerin yenilmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Endüstride görülen zehirlenmeler, özellikle kadmiyum ve kadmiyum oksit dumanlarının ve tozlarının solunması ile meydana gelmektedir (Derrell, 1991).

Pek çok bitki türü kadmiyum kolayca almaktadır. Bu nedenle kadmiyumun sağlığa zararlı olarak ortaya çıkışı, sebzeler ve diğer tarımsal tarafından alınan kadmiyumun yoğun bir şekilde zenginleşmesi ile ilgilidir. Bitkiler tarafından alınan yüksek dozda kadmiyum böbreklerde birikerek vücutta fosfor kalsiyum dengesini bozduğu ve hayvan ve insanlarda kemik rahatsızlıklarına yol açtığı bildirilmiştir.

Bitkiler hayvanlara göre daha yüksek dozda kadmiyumu, zarar görmeden alabilirler. Sadece çok aşırı düzeyde kadmiyum alınması durumunda bitkiler olumsuz yönde etkilenmektedir (Topbaş, 1998).

7.2. Kadmiyum Tayin Yöntemleri

7.2.1. Kadmiyumun spektrofotometrik (UV) tayini

Kadmiyum iyonları diğer metal iyonları difenilkarbazonla (dithizon) şiddetli kırmızı renk verir. Bu renk karbon tetra klorürle ekstrakte edilebilir. Bu ekstraktan kolaylıkla kadmiyum tayini yapılabilir. Ekstraksiyon kuvvetli bazik çözeltiden yapılırsa sadece birkaç madde bozucu etki yapar. (Ag, Hg, Cu, Ni, Co) ve bunlarda ön ekstraksiyonla uzaklaştırılabilir.

Numunede H_2SO_4 - HNO_3 veya HNO_3 - $HClO_4$ parçalanması yapıldıktan ve içinde bulunan yabancı iyonlar uzaklaştırıldıktan sonra çözelti kuvvetli bazik

yapılır ve kadmiyum dithizonun kloroformdaki çözeltisi ile ekstrakte edilir. Bu bazik çözeltiden kadmiyum ile birlikte ekstrakte edilmiş olan çinko, kloroform tabakası 0,5 N sodyum hidroksit ile yıkanarak uzaklaştırılır. Kloroform tabakası içinde bulunan kadmiyum dithizon kompleksinin absorbanı 515 nm'da ölçülerek kadmiyum tayin edilir.

Bozucu etkiler; eğer çinko kadmiyum oranı 1/500'den büyükse son ekstraksiyonda zorluk meydana gelir ve düşük netice elde edilir. Deneyde bozucu etki yapan diğer iyonlardan çinko, bakır, kobalt iyonları 0,25 mg, gümüş, civa, bizmut, arsenik, demir, mangan, nikel, siyanür, tiyosiyanat, fosfat, sülfid, tiyosülfat, tartarat, asetat ve diğer buna benzer iyonların her birinden 2,5 mg bulunduğu zaman, 2,5 ile 25 µg aralığında kadmiyum miktarı tayin edilebilir.

7.2.2. Kadmiyumun volumetrik tayini

Kadmiyumun kompleksometrik tayini yapılırken başlangıç çözeltiden 50 ml alınır ve bir erlene konulur. Erlenekteki çözeltiye 1-2 damla Erio-Chrome Black T damlatılır ve içine NH_3NCl tampon çözeltisi katılır. Çözeltinin rengi eflatundan maviye dönüşüncüye kadar EDTA ile titre edilir. Harcanan EDTA, çözeltide bulunan kadmiyumun miktarını verir.

7.2.3. Kadmiyumun atomik absorpsiyon yöntemi ile tayini

Bir çok elementin derişimi çözüldükten sonra 100-1500 mg/g aralığındadır ve alevli AAS ile analizleri yapılır. Çözüldükten sonra derişimi 1 µg/s kadar olan elementler ise, grafitli AAS ile doğrudan injeksiyonla analizi yapılabilir. Bazı elementler ise, bu derişiminde altındadır ve Ön işlemlerde değiştirildikten sonra analizleri alevli ve AAS ile yapılır.

Elektrokimyasal kaplama endüstrilerinde, elektrolit çözeltisi içeriği doğrudan yeterince seyreltilerek analizi yapılır. İz element analizleri 1 g örneğin 10 ml H_2SO_4 'de özütledikten sonra 50 ml seyreltilen çözeltide yapılır. Numunelerde 200 $\mu g/s$ civarında bulunan Mg, Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Cd ve Co bu yöntemle alevli veya alevsiz yöntemler kullanılarak analizi yapılır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ölçüm tekniği üç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar; hidrorür oluşturulması buharlaştırılması, hidrorürün AAS 'nin ışık yolu üzerine taşınması, atomlaştırılmasıdır. Işık kaynağı olarak her elemente özgü monokromatik ışınım veren lambalar kullanılır. Işık kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın atom buharı ile etkileşmesi sonucu şiddetindeki azalma ölçülür.

8. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Mishra ve çalışma arkadaşları (1997), sulu çözeltilerde kadmiyum iyonlarının sodyum titanat ile etkili bir şekilde giderilmesi için çalışmışlardır. Sentezlenmiş sodyum titanat üzerinde Cd (II) iyonlarının adsorpsiyonunu çeşitli pH değerlerinde (3.5-10.2), konsantrasyonlarda (10^{-2} - 10^{-8} M) ve sıcaklıklarda (303-333 K) radyo tarayıcı teknikler kullanarak çalışmıştır. Sonuçlar Freundlich adsorpsiyon izotermine çok uygun çıkmıştır. Sıcaklıktaki değişme Cd (II) iyonlarının tutunmasını fazla etkilememiştir.

Manzal ve çalışma arkadaşları (1996), kadmiyumun ve çinkonun granüle aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Kadmiyum ve çinkonun adsorpsiyonu pH ve sıcaklık arttığında artmakta ve metal/karbon oranı arttığında ise azalmakta olduğunu gözlemlemişlerdir.

Reed ve çalışma arkadaşları (1993), Langmiur ve Freundlinch izoterm ifadeleri kullanılarak kadmiyumun aktif karbon tarafından adsorpsiyonu araştırmışlardır. Öğütülmüş aktif karbonun önemli miktarda kadmiyum taşınması çözelti pH 'ının oldukça güçlü bir fonksiyonu olduğunu ve çözeltinin pH 'ı arttığında kadmiyumun adsorpsiyonu da Langmiur ve Freundlinch izotermi kullanarak, spesifik pH 'da adsorpsiyon veri modelleri yapmışlardır.

Ultrilla ve Garcia (1996), sulu çözeltilerdeki kadmiyumun uzaklaştırılması amacıyla badem kabuğundan ürettikleri bir dizi aktif karbonu (aktivasyon sıcaklıkları ve süreleri farklı) denemişlerdir. Aktivasyon süresindeki artış ile elde edilen aktif karbonun yüzey bazikliği ve gözenekliliği arttığından kadmiyum tutulma oranının da arttığını bulmuşlardır. Aktif karbonların

konsantre nitrik asitle muamele edilmesinin de kadmiyum tutulmasını büyük ölçüde arttırdığını belirtmişlerdir.

Ferro-Garcia ve çalışma arkadaşları (1988), tarımsal yan ürünlerin değerlendirilmesi amacıyla badem kabuğundan, zeytin ve şeftali çekirdeklerinden elde edilen aktif kömürleri kullanarak çinko, kadmiyum ve bakırın tutulmasını incelemiştir. Sulu çözeltilerden Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının bu üç aktif karbon üzerindeki 293 K ve 313 K deki adsorpsiyon sonuçlarını rapor ettikleri çalışmalarında adsorplanan metal iyonu miktarının $Cd^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2}$ şeklinde sıralandığını ve bunun iyon gruplarının büyüklüğü ile izah edilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

Farrak ve Pickering (1976), kil minerallerinin ağır metal iyonlarını hem iyon değiştirme hem de bir bağ yolu ile adsorbe ettiklerini, belirli konsantrasyon aralığında izotermiler ile açıklamışlardır. Buna göre adsorbent olarak kullanılan montmorillonit kilinin sırasıyla $Ca^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Mg^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2}$ 'yu adsorpladığı, ilinit için $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+2} > Mg^{+2}$, kaolin için ise $Pb^{+2} > Ca^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$ olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada sulu bir çözeltilerden ağır metal iyonlarının (Cu, Pb, Zn ve Cd) uzaklaştırılma miktarlarının adsorbent olarak kullanılan kilin yapısına, çözeltinin pH'ına, kationların konsantrasyonuna ve yapısına bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Tutulan iyon miktarının, az çözülen hidroksil komplekslerinin oluştuğu bir sınır değere kadar, çözeltinin pH değerindeki artış ile arttığını gözlemişler, ancak montmorillonit için elde edilen doğruların eğimleri arasındaki farklılığın, pH artışı ile tutulan miktarın artmasının sadece MOH⁺ oluşumu ile açıklanamayacağını ifade etmişlerdir.

Pradas ve çalışma arkadaşları(1993); atıkların araziye yayılması (tarımda kullanılan) ürünlerin yetiştirilmesinde yaygın olarak kullanılması nedeniyle

ağır metallerin çevreye yayıldığını, toprakta ve yer altı sularında biriktiğini, kadmiyumun insan sağlığı için toksik etkisi olan ağır metallere biri olduğu, çinkonun ise ancak aşırı dozda alındığında toksik etki gösterdiğini dikkate alarak kadmiyum ve çinkonun adsorpsiyonu prosesi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada 110 °C ve 200 °C'de ısıtılmış bentonit, sulu çözeltilerden kadmiyum ve çinkoyu adsorpsiyon prosesi ile gidermişlerdir. Ayrıca 0,5 mol/dm³ ve 2,5 mol/dm³ H₂SO₄ ilave edilmiş bentonit üzerinde de aynı çalışmayı yapmışlardır. Bu araştırmadaki deneysel koşullarda sulu çözeltilerden kadmiyum ve çinkoyu gidermek için yapılan çalışmalar sonucunda etkisi incelenmiş, bentonitin kadmiyum iyonlarını tuttuğunu ancak çinko iyonlarını tutmadığını ifade etmişlerdir.

Gupta ve çalışma arkadaşları (1996), Hindistan' da demir çelik tesislerinde oluşan ve bir atık olan yüksek fırın cürufu, çinko ve kadmiyumun uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır. Partikül boyutu, pH ve süresinin çinko ve kadmiyum adsorpsiyonuna etkisini çalışmışlardır. Prosesin mekanizmasını göstermek ve termodinamik parametreleri elde etmek için kinetik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Değişik pH değerlerinde yapılan çalışmalarda tutulmasının değişik pH'larda daha fazla olduğunu, tutulmanın sıcaklık artışı ile arttığını ifade etmişlerdir. tutulma verileri Langmiur ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile kolere edilmiştir. Kolon işlemleri de endüstriyel çalışmaları simüle etmek için kullanılmış ayrıca çinko ve kadmiyumu geri kazanma görüşü ve doyumluğa ulaşmış kolonların zarar verilmeden rejenerasyonu konusunda çalışmalar yapılabileceğini vurgulamışlardır.

Schultz ve çalışma arkadaşları (1987), Metallerin uzaklaştırılmasında model sistemler üzerinde geniş olarak çalışmışlardır. Metal oksitler (demir, alüminyum veya silisyum) adsorbant gibi kullanıldığında maksimum düzeyde

bakır ve çinko adsorbladığını tespit etmişlerdir. Deney koşulları altında olmayan metal adsorpsiyonlarının yüksek pH'de azaldığı görülmüş, bu durumuyla bir öneri getirmişlerdir.

Sprinti ve çalışma arkadaşları (1995), küresel dolgu haline getirilen biyokütle absorban olarak kullanılarak drenaj atık sularındaki metal iyonları için büküm noktası grafikleri elde ettiler. Değişik katyonlar için bu dolgunun seçiciliği $Fe^{+2} > Al^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Ca^{+2} > Mn^{+2} > Mg^{+2} > Na^{+}$ şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Rejenerasyon pH ile artmaktadır. Deneysel sonuçlardan hareketsiz hale getirilmiş biyokütle kürelerinin sudan uzaklaştırılan magnezyumun çoğunluğunun edildiğini gözlemlemişlerdir.

Gak ve Vıraraghavan (1992), bir atık su arıtma tesisindeki arıtım projesinin değişik aşamalardaki kadmiyum, krom, bakır, nikel çinko konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Atık suyun 24 saatlik kompozit numuneleri atomik absorpsiyon spektroskopi ile analiz edilmiş ve arıtma tesisinin her bir aşamasındaki metal uzaklaştırılma verimi araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmada krom, bakır ve nikel için ilk çökeltme tanklarının en yüksek uzaklaştırma verimine sahip olduğunu, havalandırılmalı havuzlarında çinko ve kadmiyumu uzaklaştırmada çok daha etkili olduğunu göstermiştir. Arıtma tesisi % 97 'lik Cd; % 87'lik Cu; % 85'lik Cr ve % 73'lük Ni uzaklaştırma verimlerine ulaştığını belirlemişlerdir.

Atkinson ve çalışma arkadaşları (1996), yaptıkları çalışmada; bir metal kaplama firmasının metalle kontamine olmuş endüstriyel atık suyu, laboratuvar ölçeğinde biyosorpsiyon prosesini verimli hale getirmek için atık aktif çamuruna maruz bırakmışlardır. Değerlendirilen metaller Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} ve Cr^{+6} olup, bunların arasında en çok bulunan Zn^{+2} idi. 110 mg/lt 'lik başlangıç konsantrasyonunda reaksiyonun ilk 15 dakikasında %96 kadar

yüksek Zn¹² biyosorpsiyon oranlarını kaydetmişler, 50 mg/lit ve üzerindeki metal konsantrasyonlarında biyokütle %80 ve üzerinde ortalama adsorptif kapasite göstermiştir. Deney sırasında ıslak ve kurutulmuş çamur kullanılarak, hem tam karıştırmalı hem de yukarı akımlı kolon biyoreaktörlere uygulanmıştır. Bu çalışmanın bulguları; endüstriyel atık sudan metal iyonu biyosorpsiyonu için tam karışımli proseste biyosorbent olarak kullanılan daha iyi potansiyeli olduğu gösterilmiştir.

Weng and Huang (1994), uçucu kül ve çimento bağlaması kullanılarak ağır metal içeren endüstriyel atık suyun arıtılmasını incelemişlerdir. Uçucu külün seyreltik endüstriyel atık sulardaki Zn (II) ve Cd (II) için etkili bir adsorbant olabileceğini belirlemişlerdir. Zn (II) ve Cd (II) için uçucu kül adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0.27 mg/g ve 0.05 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir. Kompleksin mukavemet ve süzme test sonuçları, metal yüklü uçucu külü ikincil inşaat malzemelerinin kullanımında düşünölebileceğini belirtmişlerdir.

Subramanian ve çalışma arkadaşları (1994), karanlık ve ışığın bulunduğu şartlarda, yaptıkları çalışmalarda bakır, kadmiyum, ve çinkonun *cynobacterium aphanocops pulchra* tarafından kısa süreli alımları incelemişlerdir. Hareketsiz hale gelmiş hücrelerde metallerin alımı konusunda beş dakikalık kalış bir süresinde %75-94 'lük uzaklaştırma sağlandığını göstermiştir. Kalış süresinin artırılması kadmiyum ve çinkoyu uzaklaştırma yüzdesini de artırmıştır. Bu organizmanın endüstriyel atık su arıtımında uygulanma olasılığı olduğunu vurgulamışlardır. Çinko, kadmiyum tutulmasına engel olmuş fakat tersi olmamıştır. Diğer bütün ağır metallerin kombinasyonlarında tutulmayı engelleyici etkiler gözlenmemiştir.

Zhang ve çalışma arkadaşları (1994), yaptıkları çalışmalarda hidrazin-modifiye poliahrolonitril (PAN) lifi içeren karboksil grubu T. Miyamatsu ve

N. Oguchi 'nin modifiye metodunu kullanarak çalışmışlardır. Bu modifiye iyon değiştirme lifinin (IDL) ilk bulgusu olarak ağır metal iyonları için (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} ve Hg^{+2}) modifiye PAN lifinin maksimum kapasitesinin sırasıyla; 1.33, 1.30, 1.03, 1.02, 0.98, 0.96, ve 0.63 mol/g olduğunu belirlemişlerdir. Dağıtım sabitlerine göre değişik metal iyonlarının kation değiştiricinin azalan seçiciliği ($\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cr}^{+3} > \text{Hg}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2}$) ürün seyreltik nitrik asit ile rejenere edildikten sonra tekrar kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir.

Avila ve çalışma arkadaşları (1997), Portekiz 'de terk edilmiş madenlere etki değerlendirmesinin ortaya konulması amacıyla yönelik yapılan çevresel araştırmada; arsenik, kadmiyum, çinko ve kurşun içeren 5 milyon ton çürüfün bulunduğu maden sahası çevresinde bulunan nehirden yaklaşık 100 nehir sediment numunesi toplanmıştır. Bazı ağır metallerin (arsenik, kadmiyum, kurşun ve çinko) kirletici kaynağından 20 km uzakta bile rastlandığını tespit etmişlerdir.

Liu ve çalışma arkadaşları (1993), silika ve alüminyum oksit üzerinde kadmiyum ve çinko iyonlarının 25 °C sıcaklık, pH=6-6.5 ve 10^{-3} M ve 10^{-5} M konsantrasyonları arasında adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Sistemin adsorpsiyon mekanizması Stern-Grahame eşitliği ile geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu iyonların yüzey aktivasyon katsayısı değeri katı yüzeylerde değerlendirilmesi tartışılmıştır.

Ar ve çalışma arkadaşları (1998), yaptıkları çalışmada, atık sulardaki kurşunun dolgulu kolonlarda uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Kolonda dolgu maddesi olarak meşe palamudu kullanmışlardır. Atık su olarak ise kurşun nitrat bileşiğinden hazırlanan 7.5 ppm 'lik Pb^{+2} çözeltisini kullanmışlardır. Meşe

palamudunun adsorpladığı maksimum Pb^{2+} miktarının 0.24 mg/l olduğunu tespit etmişlerdir.

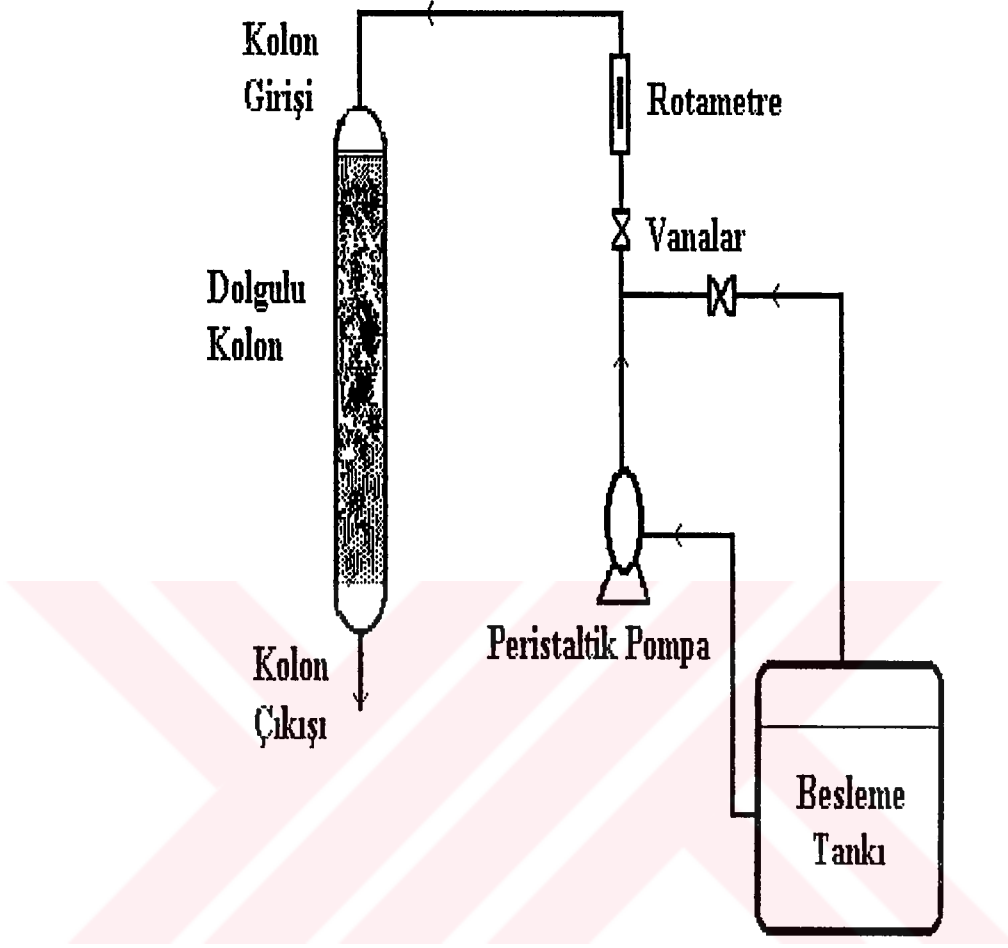
Randal ve çalışma arkadaşları (1974), ağaç kabuklarını, özellikle de kızıl ağaç kabuklarını adsorbent olarak kullanarak ağır metalleri tutmaya çalışmışlardır. Araştırmacılar, ağır metallerin tanenli bileşiklerdeki fenolik gruplardan gelen H^+ iyonları ile yer değiştirerek kabuk substratları ile bağlandıklarını ileri sürmüşlerdir. Randal ve arkadaşları kızıl ağaç kabuğunun atıksudaki metal iyonlarının ağırlıkça %10 ile 20 'sini bağlayabildiğini ve 0.1 N kuvvetli asitle metal iyonlarının sıyrılarak adsorbentlerin tekrar kullanılmak üzere rejenere edilebildiğini ortaya koymuşlardır.

Radushev ve çalışma arkadaşları (1994), atık sulardaki ağır metalleri, sentetik yağ asidi üretimindeki distilasyon kalıntısını kullanarak ekstraksiyon yöntemi ile uzaklaştırmaya çalışmışlardır. %5-20 gaz yağı (kerosene) içeren bu ekstraksiyon çözeltisinin 5-6.5 pH değerlerin aralığında ağır metal katyonlarını, tek basamaklı bir ekstraksiyonda bireysel veya toplam ağır metal iyonu olarak %87-90 oranında tutabildiğini göstermişleridir.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın yapıldığı deney düzeneği şematik olarak şekil 9.1 'de verildi. Bu amaç ile 5,6 cm iç çapa sahip içi camla kaplı çelik kolon kullanıldı. Kolonun üst kısmına sıvının kolon içinde iyi bir dağılımını sağlamak için bir dağıtıcı yerleştirilmiştir. Kolona sıvı peristaltik pompa kullanılarak bir rotametreden geçirildikten sonra üstten verildi. Çalışma, üç ayrı dolgu yüksekliğinde, başlangıç konsantrasyonunda, akış hızında, sıcaklıkta ve iki ayrı pH 'da yürütüldü. Adsorbent olarak ise Atatürk Orman Çiftliği bahçelerinden temin edilen ve açık havada kurutulan meşe palamudu, Nevşehir bölgesinden alınan diatomit ve Eskişehir Sivrihisar yöresinden alınan bej sepiyolit kullanıldı. Diatomit ve bej sepiyolit bir kırıcıdan geçirildikten sonra elek analizi yapıldı. 3,15 mm delik aralığına sahip elek üzerinde kalan kısım dolgu olarak kullanıldı. Meşe palamudu kabuğu ise maket bıçağı yardımı ile ortalama 8 eşit parçaya bölünerek kullanıldı.

Sıvı faz olarak $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'nun distile suda çözülerek üç ayrı konsantrasyonda elde edilen Cd^{+2} çözeltisi kullanıldı. pH 'ı değiştirmek için HNO_3 kullanıldı. Deney şartları çizelge 9.1 'de verildi.



Şekil 9.1 Deney düzeneğinin şematik görünüşü

Çizelge 9.1. Deney şartları

Sıcaklık, K	291; 313; 333
Kolon çapı, cm	5,6
Dolgu çapı, mm	>3.15
Dolgu yüksekliği, cm	10; 15; 20
Çözelti konsantrasyonu, mg/L	4,86; 7,28; 9,72
Sıvı akış hızı, L/s	0.06; 0,075; 0,085
PH	4 ve 7
Dolgu maddesi	meşe palamudu, bej sepiyolit, diatomit

Çözelti kolona gönderilmeden önce kolondaki dolgu, tam ıslanma sağlanmak için distile su ile yıkandı. Kolon altından periyodik olarak alınan numunelerde kadmiyum tayini, Bölüm 7.2.2 de verilen volumetrik metot ile yapıldı. Başlangıç konsantrasyonu ve çıkış konsantrasyonu arasındaki fark yardımıyla dolgunun tuttuğu kadmiyum miktarı belirlendi.

10. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Kadmiyumun dolgulu kolonda bej sepiyolit ve diatomit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili değerler çizelge 10.1 'de, grafikler ise şekil 10.1 'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde kadmiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunun, bej sepiyolite nazaran daha fazla olduğu görülebilir. Ancak bej sepiyolit üzerine kadmiyumun adsorpsiyonu daha hızlı olmaktadır. Eğri altındaki alanlar Simpson Kuralı 'na göre ayrı ayrı hesaplanınca bej sepiyolit üzerine kadmiyum sorpsiyonu 54,2 mg/g, diatomit üzerine kadmiyum adsorpsiyonu ise 49,9 mg/g olarak bulundu. Ancak diatomit ve bej sepiyolit bünyesinde bulunan iyonlarla değişimi incelenmemiştir. Dolayısı ile burada iyon değişimi ve adsorpsiyon birlikte gerçekleşmiş olabilir.

Meşe palamudu üzerine yapılan çalışmalarda kadmiyumun dolgulu kolonlarda meşe palamudu kabuğu ve yemişi üzerine adsorpsiyonu Çizelge 10.2 ve Şekil 10.2 'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde meşe palamudu kabuğunun, meşe palamudu yemişine nazaran çok daha fazla kadmiyum adsorpladığı, meşe palamudu yemişinin yok denecek kadar az kadmiyum adsorpladığı görülmüştür. Bununla ilgili eğrilerin altındaki alanlar Simpson Kuralı 'na göre hesaplanarak meşe palamudu kabuğu üzerine kadmiyum adsorpsiyonu 35,1 mg/g, meşe palamudu yemişi üzerine kadmiyum adsorpsiyonu 0,04 mg/g olarak bulundu.

Meşe palamudu kabuğuna kadmiyum adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın, akış hızının, dolgu yüksekliğinin, pH 'ın ve başlangıç konsantrasyonlarının etkileri incelendi. Sonuçlar Çizelge 10.3 ile 10.7 ve Şekil 10.3 ile 10.7 arasında verilmiştir.

Şekil 10.3 incelendiğinde, sıcaklık artışı ile meşe palamudu kabuğunun kadmiyum adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma görülmektedir. Her üç eğrinin altındaki alanlar Simpson Kuralı 'na göre hesaplanınca 291 K sıcaklıkta 35,1 mg/g, 313 K sıcaklıkta 5,4 mg/g ve 333 K sıcaklıkta 5,3 mg/g kadmiyum adsorplandığı görülmektedir. Bu sonuçta sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmektedir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon azalır, desorpsiyon artar.

Şekil 10.4 incelendiğinde, akış hızının artması ile meşe palamudu kabuğu üzerine kadmiyum adsorpsiyonunun azaldığı görülmektedir. Eğri altındaki alanlar Simpson Kuralı 'na göre ayrı ayrı hesaplandığında akış hızı 0.006 L/s iken 35,1 mg/g, 0.0075 L/s iken 19,8 mg/g ve 0.0085 L/s iken ise 7,84 mg/g kadmiyum adsorplandığı sonuçları elde edilmiştir.

Şekil 10.5 incelendiğinde, dolgu yüksekliğinin artışı ile meşe palamudu kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Ancak 15 cm 'lik kolonda, 20 cm 'lik kolona nazaran daha hızlı bir adsorpsiyon görülmektedir. Bu sonuçtan da optimum kolon yüksekliğinin 15 cm civarında olduğu söylenebilir. Eğri altındaki alanlar Simpson Kuralı 'na göre ayrı ayrı hesaplandığında dolgu yüksekliği 10 cm iken 20,7 mg/g, 15 cm iken 35,1 mg/g ve 20 cm iken ise 39,9 mg/g kadmiyum adsorplandığı görülmektedir. Dolgu yüksekliğinin artması ile kalma süresi artmaktadır. Ancak dolgu yüksekliğinin daha büyük değerler almasında işletme problemleri oluşmaktadır.

Ağır metal içeren endüstriyel atık sular genellikle düşük pH 'dadır. Bu neden ile bazik bölgede bir çalışma yapmaya gerek görülmedi. Şekil 10.6 'da görüldüğü gibi pH=7 'de, pH=4 'e nazaran çok daha yüksek bir adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Eğri altındaki alanlar Simpson Kuralı 'na göre ayrı ayrı

hesaplandığında meşe palamudu kabuğunun pI=4 iken 4,2 mg/g, pI=7 iken 35,1 mg/g kadmiyum adsorpladığı bulunmuştur.

Şekil 10.7 incelendiğinde, başlangıç konsantrasyonunun artması ile meşe palamudu kabuğunun daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülür. Dolgulu kolonda sıvının derecikler halinde aktığını düşünülecek olursa, temas yüzeyi aynı kalmakla birlikte, temas eden kadmiyum iyonlarının daha fazla olması bu sonucu doğurmaktadır. Eğri altındaki alanlar Simpson Kuralı 'na göre ayrı ayrı hesaplandığında başlangıç konsantrasyonu 4,86 mg/l. iken 35,1 mg/g, başlangıç konsantrasyonu 7.28 mg/L iken 79,8 mg/g ve başlangıç konsantrasyonu 9.72 mg/L iken ise 145,2 mg/g kadmiyum adsorpladığı sonuçları elde edilmiştir.

Çizelge 10.1. Kadmiyumun dolgulu kolonda, bej sepiyolit ve diatomit üzerine adsorpsiyonu

C = 4,86 ppm T = 291 K Q = 0,06 l/s L = 15 cm pH = 7		
t (dak)	Diatomit mg Cd / g adsorbent x 10 ²	Bej sepiyolit mg Cd / g adsorbent x 10 ²
0	0,000	0,000
3	13,367	1,969
6	22,421	4,781
9	27,162	7,873
12	34,498	11,812
15	38,804	19,264
18	45,490	25,171
21	55,836	30,373
24	66,182	37,123
27	78,253	46,544
30	87,307	57,232
33	92,048	67,500
36	101,642	76,640
39	104,771	83,812
42	107,791	91,264
45	112,104	98,716
48	120,514	107,014
51	126,551	116,154
54	133,232	124,873
57	136,249	133,592
60	137,542	140,342
63	138,190	145,544
66	138,190	149,904
69	-	151,873
72	-	152,716
75	-	152,716

Çizelge 10.2. Kadmiyumun dolgulu kolonda, meşe palamudu kabuğu ve meşe palamudu çekirdeği üzerine adsorpsiyonu

C = 4,86 ppm T = 291 K Q = 0,06 L/s L = 15 cm pH = 7		
t (dak)	Meşe palamudu çekirdeği mg Cd / g adsorbent x 10 ²	Meşe palamudu kabuğu mg Cd / g adsorbent x 10 ²
0	0,000	0,000
3	0,266	0,778
6	0,367	2,725
9	0,468	5,742
12	0,569	9,828
15	0,569	14,497
18	-	19,948
21	-	25,981
24	-	30,942
27	-	36,097
30	-	41,220
33	-	46,408
36	-	51,563
39	-	57,596
42	-	61,682
45	-	66,838
48	-	71,798
51	-	75,884
54	-	79,193
57	-	81,918
60	-	84,060
63	-	86,008
66	-	87,368
69	-	88,146
72	-	88,729
75	-	88,729

Çizelge 10.3. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamutu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

C = 4,86 ppm T = 291 K, T = 313 K, T = 333 K Q = 0,06 L/s L = 15 cm pH = 7			
t (dak)	T = 291 K mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	T = 313 K mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	T = 333 K mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$
0	0,000	0,000	0,000
3	0,778	4,669	1,361
6	2,725	6,613	5,447
9	5,742	9,922	7,880
12	9,828	11,574	10,897
15	14,497	15,652	12,550
18	19,948	19,746	14,494
21	25,981	22,763	18,288
24	30,942	26,557	21,208
27	36,097	28,501	23,152
30	41,220	28,570	24,221
33	46,408	29,862	24,804
36	51,563	29,862	25,096
39	57,596	-	25,096
42	61,682	-	-
45	66,838	-	-
48	71,798	-	-
51	75,884	-	-
54	79,193	-	-
57	81,918	-	-
60	84,060	-	-
63	86,008	-	-
66	87,368	-	-
69	88,146	-	-
72	88,729	-	-
75	88,729	-	-

Çizelge 10.4. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamutu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna akış hızının etkisi

C = 4,86 ppm T = 291 K Q = 0,06 L/s, Q = 0,075 L/s, Q = 0,085 L/s L = 15 cm PH = 7			
t (dak)	Q = 0.06 L/s mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	Q = 0.075 L/s mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	Q = 0.085 L/s Mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$
0	0,000	0,000	0,000
3	0,778	1,701	1,928
6	2,725	4,131	3,856
9	5,742	7,173	5,783
12	9,828	10,944	7,298
15	14,497	15,080	8,813
18	19,948	18,122	10,741
21	25,981	21,528	13,775
24	30,942	24,935	16,529
27	36,097	27,365	19,283
30	41,220	30,407	22,037
33	46,408	34,159	23,965
36	51,563	38,912	26,306
39	57,596	44,019	27,821
42	61,682	48,519	28,647
45	66,838	50,585	29,423
48	71,798	52,286	29,886
51	75,884	53,987	29,886
54	79,193	55,323	-
57	81,918	56,052	-
60	84,060	56,781	-
63	86,008	57,146	-
66	87,368	57,146	-
69	88,146	-	-
72	88,729	-	-
75	88,729	-	-

Çizelge 10.5. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamutu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna dolgu yüksekliğinin etkisi

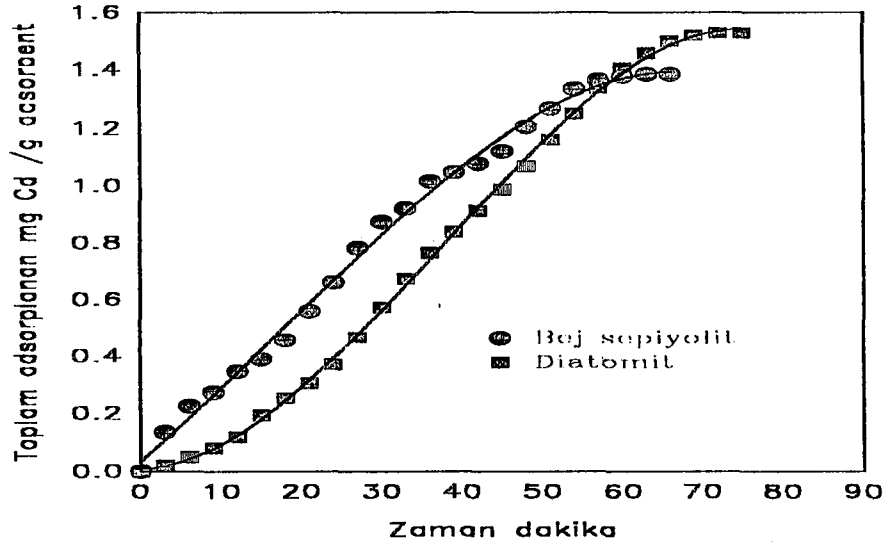
C = 4,86 ppm T = 291 K Q = 0,06 L/s L = 10 cm, L = 15 cm, L = 20 cm PH = 7			
t (dak)	L = 10 cm Mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	L = 15 cm mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	L = 20 cm mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$
0	0,000	0,000	0,000
3	1,066	0,778	1,120
6	3,330	2,725	2,718
9	5,195	5,742	4,316
12	7,862	9,828	6,797
15	10,526	14,497	10,156
18	13,190	19,948	13,514
21	15,854	25,981	17,356
24	18,518	30,942	21,434
27	21,186	36,097	25,276
30	23,850	41,220	29,754
33	26,114	46,408	34,715
36	27,979	51,563	39,676
39	29,844	57,596	44,154
42	31,309	61,682	48,632
45	32,375	66,838	52,873
48	35,042	71,798	57,114
51	36,907	75,884	61,355
54	37,923	79,193	65,434
57	39,038	81,918	69,674
60	39,838	84,060	74,153
63	40,637	86,008	77,994
66	41,436	87,368	81,835
69	42,502	88,146	85,194
72	42,901	88,729	87,916
75	43,301	88,729	90,637
78	43,700	-	93,118
81	43,700	-	95,357
84	-	-	97,117
87	-	-	98,478
90	-	-	99,119
93	-	-	99,119

Çizelge 10.6. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamutu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna pH 'ın etkisi

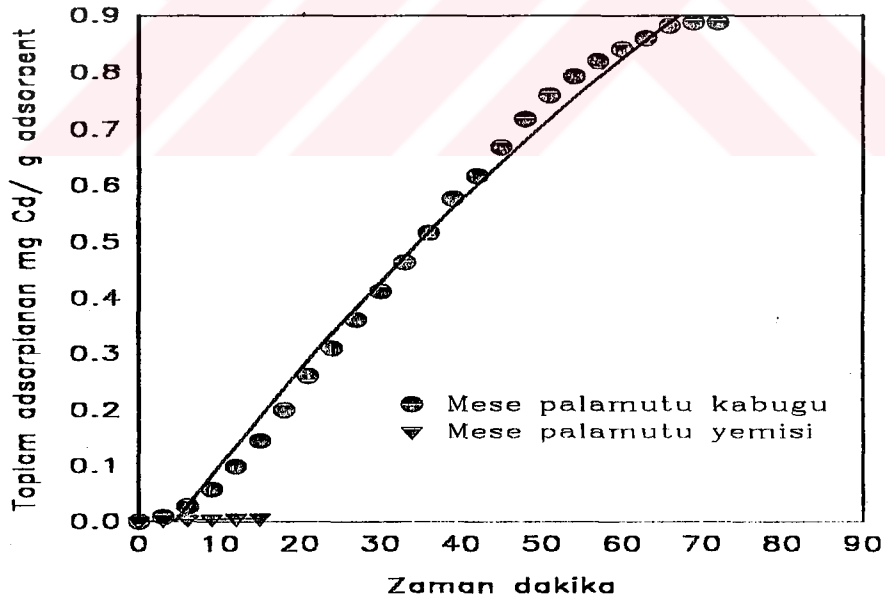
C = 4,86 ppm T = 291 K Q = 0,06 L/s L = 10 cm PH = 4, pH = 7		
t (dak)	pH = 4 mg Cd / g adsorbent x 10 ²	pH = 7 mg Cd / g adsorbent x 10 ²
0	0,000	0,000
3	4,086	0,778
6	7,686	2,725
9	10,703	5,742
12	12,845	9,828
15	14,497	14,497
18	15,566	19,948
21	16,636	25,981
24	17,413	30,942
27	18,191	36,097
30	18,774	41,220
33	19,357	46,408
36	19,357	51,563
39	-	57,596
42	-	61,682
45	-	66,838
48	-	71,798
51	-	75,884
54	-	79,193
57	-	81,918
60	-	84,060
63	-	86,008
66	-	87,368
69	-	88,146
72	-	88,729
75	-	88,729
78	-	-
81	-	-
84	-	-

Çizelge 10.7. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamutu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

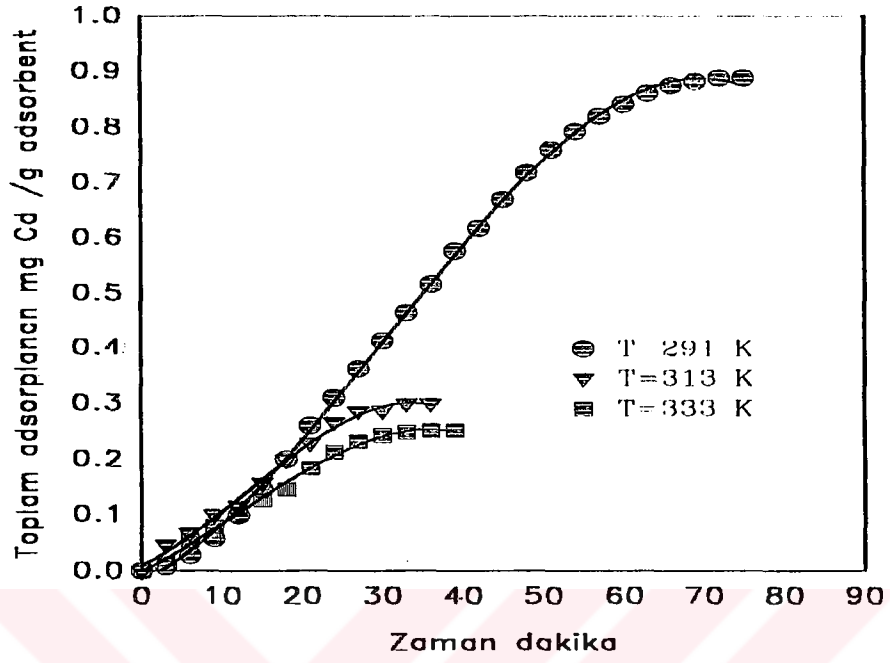
C = 4,86 mg/l, C = 4,28 mg/l, C = 9,72 mg/l T = 291 K Q = 0,06 L/s L = 15 cm, pH = 7			
t (dak)	C = 4,86 mg/l mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	C = 7.28 mg/l, mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$	C = 9.72 mg/l, mg Cd / g adsorbent $\times 10^2$
0	0,000	0,000	0,000
3	0,778	15,080	19,944
6	2,725	27,338	35,024
9	5,742	38,236	44,561
12	9,828	48,938	50,594
15	14,497	62,075	59,350
18	19,948	74,624	67,230
21	25,981	85,813	75,110
24	30,942	97,585	83,282
27	36,097	108,774	89,802
30	41,220	119,963	95,836
33	46,408	131,443	102,355
36	51,563	138,838	109,458
39	57,596	144,288	114,908
42	61,682	149,738	118,508
45	66,838	156,258	122,303
48	71,798	163,069	127,458
51	75,884	168,520	130,183
54	79,193	175,331	132,908
57	81,918	182,142	136,217
60	84,060	188,953	138,942
63	86,008	194,987	142,542
66	87,368	200,437	144,684
69	88,146	207,248	146,632
72	88,729	214,643	147,701
75	88,729	219,798	148,284
78	-	225,248	148,576
81	-	230,699	148,576
84	-	234,785	-
87	-	236,927	-
90	-	238,288	-
93	-	239,065	-
96	-	239,648	-
99	-	239,648	-



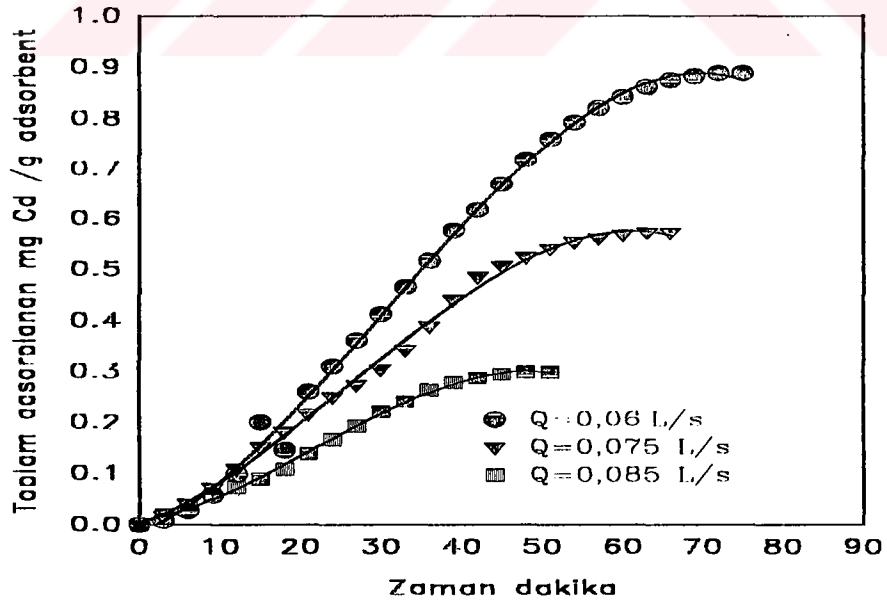
Şekil 10.1. Kadmiyumun dolgulu kolonda bej sepiyolit ve diatomit üzerine adsorpsiyonu



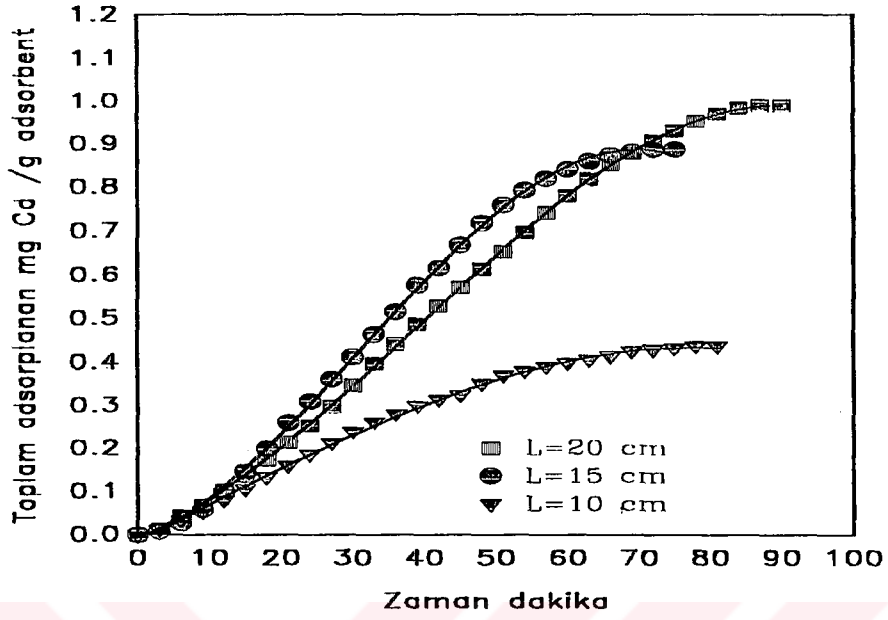
Şekil 10.2. Kadmiyumun dolgulu kolonda meşe palamudu kabuğu ve meşe palamudu yemişi üzerine adsorpsiyonu



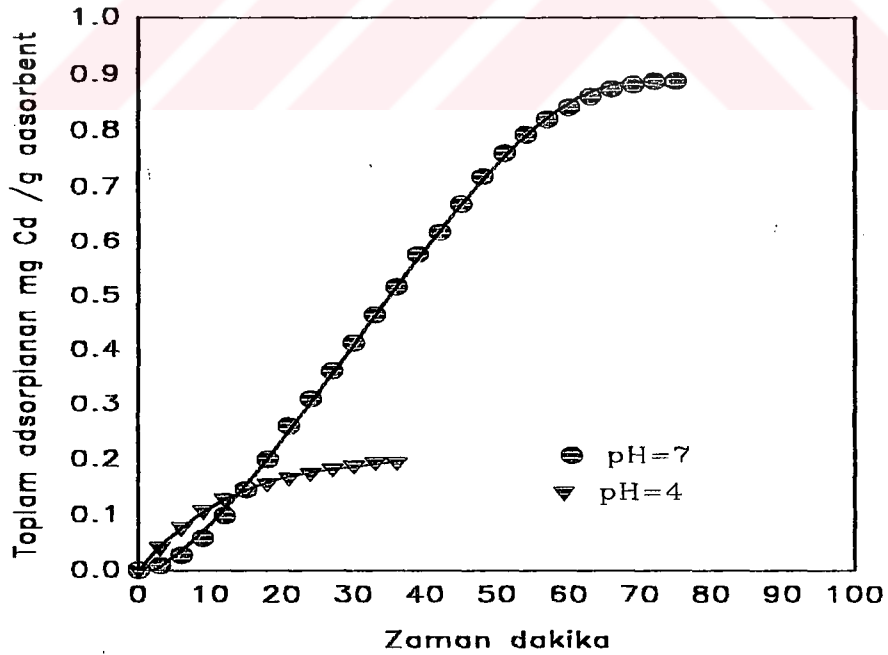
Şekil 10.3. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



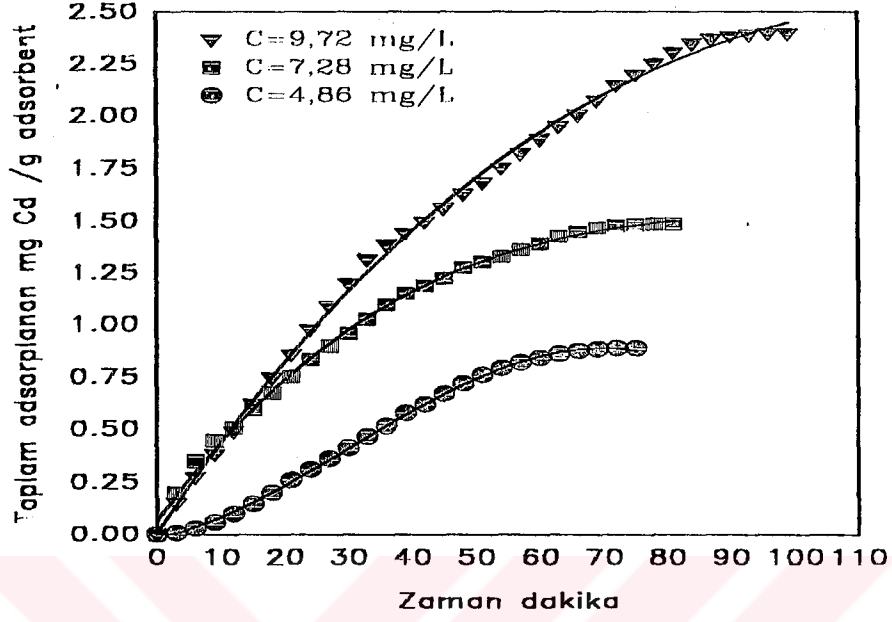
Şekil 10.4 Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna akış hızının etkisi



Şekil 10.5. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna dolgu yüksekliğinin etkisi



Şekil 10.6. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna pH 'ın etkisi



Şekil 10.7. Dolgulu kolonlarda kadmiyumun meşe palamudu kabuğu üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

11. YORUM VE ÖNERİLER

Meşe palamudu kabuğunun, meşe palamudu yemişinden daha fazla kadmiyumu tutmasının nedeni meşe palamudu kabuğunun içerdiği tanenli bileşiklerdir. Tanenli bileşiklerin ağır metallere adsorpsiyonu konusunda etkin olduğu literatürde verilmektedir (Yücekutlu, 1999). Bu nedenle çalışmamızda meşe palamudu kabuğunu esas aldık.

Meşe palamudu kabuğunun zayıf asitlerle rejenerasyonu mümkündür. Bu konuda literatürde kızılgaç kabuklarının ağır metalleri adsorpladıktan sonra zayıf HCl ile rejenerasyonu yapılmıştır (Randall, 1974). Meşe palamudu kabuğu içinde bu tür bir rejenerasyon olacağını düşünüyoruz.

Meşe palamudu kabuğunun ve bej sepiyolit bakır adsorpsiyonu konusunda yapılan bir çalışmada, meşe palamudunun 11.43 mg bakır, bej sepiyolit 9.45 mg bakır adsorpladığı bulunmuştur (Murathan ve çalışma arkadaşları, 1998).

Bej sepiyolit adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışmada, stronsiyum için bej sepiyolit iyi bir adsorbent olduğu tespit edilmiştir (Murathan ve çalışma arkadaşları, 1998).

Bizim yaptığımız çalışmada bej sepiyolit için 54,2 mg Cd/g adsorbent, meşe palamudu kabuğu için 35,1 mg Cd/g adsorbent ve diatomit için ise 49,9 mg Cd/g adsorbent değerleri bulunmuştur. Ancak, bej sepiyolit ve diatomit ile yapılan deneylerde iyon geçişi incelenmedi. Bu nedenle, bej sepiyolit ve diatomit için bulunan değerler, iyon değişimini de içerebilir. Bu konuda çalışma yapmak isteyenlere iyon değişimini de dikkate almalarını öneririz. Bu

sonuçlardan meŒe palamudu kabuğunun, bej sepiyolit ve diatomitin ağır metaller için özellikle kadmiyum için iyi bir adsorbent olduğunu söyleyebiliriz.



KAYNAKLAR

- Ar, I, Murathan A.; Alicılar A., Gürü M, 1998, "Sulu Fazlarda Kurşun Giderimi", **3. Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi**, Erzurum.
- Atkinson B.W; Bux F; Kasan H.C.; 1996, Dioremediation of metal-contaminated industrial effluents using waste, *Water science and Technology* v 3-4 n 9 pt 5 P 9-15.
- Avila P.F., Oliveira J.M.S. 1997, Multivariate Techniques Applied One Comparative Bases to Environmental assessment related to mine Wastes in Portugal, **GEOENV' 97 İstanbul –Turkey**
- Berkem, A. ve Baykurt , S., 1986, Fizikokimya, **İstanbul Üniversitesi Yayınları**, Sayı:2345, No:30.
- Böduroğlu, T., 1994, Azotoksitlerin giderilmesi için bir yöntem geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara
- Çubuk M. K., 1998 Katkı maddesi olarak diatomitin bitümlü sıcak karışımların davranışları üzerindeki etkileri, Doktora Tezi, **G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara
- D.P.T. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 1994, Çinko, Kurşun, Kadmiyum, Ankara.

- Dean, J. G., Bosqui, F. L., Lanouette, K.H., 1972, "Removing Heavy Metals Ferom Waste Water", **Environmental Science and Technology**, vol. 6, 6, 518-524.
- Derrell, RV. 1997 Trace Elements Human Nutrition, Micronutrients in Agriculture, SSSA Book Series: 4, USA.
- Eckenfelder W. W., 1989, Industrial water pollution Control, **Vanderbilt University**.
- Farrah H., Piekerling W. F., 1977, Influence of Clayselute interactions on aqueous heavy metal ion levels, **water air and soil pollution**, 8, 189-197.
- Ferro-Garciai M. A., Rivera-Utrilla,, J., Gardillo, R. J., Toledo, B. I., 1988, "Adsorption of zinc, Cadmium and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultural by Products", **Carbon**, 26. 3. 363-373.
- Gak V. Viraraghavan T., 1992, Removal of heavy metals at a Canadian wastewater treatment plant, **Journal of Enviromental Science. And Health**, A27,13-23.
- Gossel A.T., Bricker J. Douglas, 1990, **Principles of Clinical Toxicology**, Second Edition, Raven Press.
- Griffin, R. A., Shimp, N.F., 1976, "Effect of pH on Exchange-Adsorption or Precipitation of Lead from Landfill Leachates by Clay Minerals", **Environmental Science and Technology**, vol. 10, 13, 1256-1261.

Gupta U.K., Rastogi A., Dwivedi, M.K and Mohan D., 1997, Process development for the removal of zinc and cadmium from wastewater using slong - a blast furnace waste material, **Separation Science and Technology**, 32 (17), pp 2283.

Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları, **Bilge Yayıncılık**, Ankara.

Hatton, D., Pickering, W., 1980, "The Effect of pH on the Retention of Cu, Pb, Zn and Cd by Clay-Humic Acid Mixtures" **Water, Air and Soil Pollution**, 14, 13-21.

Hausenburilller, R.L., 1972, **Soil Science: Principle and Practice**, Brown Comp. Pub. Iowa.

Hill. C.G., 1977, **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics Reactor Desing**, John Wiley, Sons. New York.

İrkenç T.A., Genç H., 1996, Diğer Endüstri Mineralleri, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisâs Komisyonu Raporu, sayfa 3-35, DPT, Ankara.

Jain, S.K., Vasudevan P. and Jha, N.K., 1988, "Azolla Pinnata R. Br and Lemna Minor L. for Removal of Lead and Zinc from Polluted **Water Res.**, Vol. 24, 2, 363-373

Jun-s, Chung- KH, Moon-CH, 1996, Adsorption of cadmium Species on Montmori Uonite Investigated by Cd -113 NMR Spectroscopy, **Environmental Technology**, 17,6,655-660

Karpuzcu M., 1996, Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, **Gebze İleri Teknoloji Ens. Çevre Mühendisleri Bölümü Yayınları**, İstanbul.

Kınacı C., Öztürk, İ, Membran proseslerinin çevre teknolojisinde kullanım esasları, 1989, **Beşinci Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi**, s 831-840.

Lee, K., Hong, J., 1995, "Seperation and Recovery of lead by cation excahange .processCombined with Precipitation", **AICHE Journal**, Vol. 41, 12, 2653-2657.

Liu J., Haword S. M., Han K. N., 1993, Adsorption Behavior of Cadmium and Zinc Ions on Oxid Water Inter faces, **Langmiur**, 9, 12, 3635-3639

L'Homme, G.A., 1981, **Introduction to gas-liquid-solid systems**, NATO Advenced Study Institute on Mass Transfer with Chemical Reaction in Multiphase Systems, Çeşme, İzmir, Turkey

Manzal -P, seco - Gabaldon -C, Ferrer -J, 1996, Cadmium and Zinc Adsorption Onto Activated Carbon, **Journal of Chemical Technology and biotechnolog**, 66,3,279,285

Mc Kay G. And Posto J.F, 1977, **Journal of Chemical Tecknology and Biotechnology**, vol. 69. İss 3, pp 309-320.

Mishra-SP , Singh - VK ,Tiwari -D 1997, Radiotracer Techigve in Adsorption Study 16 An Efficient Removal of Cadmium Ions by sadium Titanate, **Applied Radiation and sotopes**, 48,4,435 – 440

Murathan, A., 1994, "Aşağı Doğru Paralel Üç Fazlı Reaktörde İzleyici Metodu yardımıyla Radyal ve Eksenel Sıvı Dağılımı için Bir Model Geliştirme", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi F.B.E.** Ankara.

Murathan, A., Alıcılar, A., AR I; 1996, "Dolgulu Kolonların Atık Su Arıtımında Kullanım Etkinliği", **2. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, 1155-1158. İ.T.Ü. İstanbul.

Murathan, A., Alıcılar, A., 1998, "Dolgulu Kolonlarda Stronsiyum Adsorpsiyonu", **3. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, Erzurum.

Murathan, A., Alıcılar, A., Murathan H., 1998, "Removal of Copper from Water in the Packed Beds "1. International Workshop on Environmental quality on Environmental Eng. In the Middle East Region 652-656 Konya.

Murathan A., Biçer A., 1999, Sulardaki kadmiyumun dolgulu kolonlarda adsorpsiyonu, **XIII. Ulusal Kimya Kongresi**, 454, Samsun,

Papelis -C, Roberts - PV, Leckie-JO, 1995, Modeling the Rate of Cadmium and Seenite Adsorption on Microporous and Mesoporous Transition Aluminas, **Env. Science and Technology**, 29,4,1099 –1108

Pradas - EG, Sanchez - MV, Cruz - FC, 1994, Adsorption of Cadmium and Zinc from Aqueous - Solution on natural and activated Bentonite, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 59,3,289 – 295

- Radushev, A.V., Deryabina, O.V., Malysheva, N.M., 1994, Purification of waste waters from heavy metals by the extraction method by stillage residues from the production of synthetic fatty acids, **Khimiya; Tekhnologiya Vody**, Vol.6, 2, 171-176.
- Randall J. M., Bermann R. L., Garet. V., Wais A. C., Jr 1974, Use of Bank to Remove Heavy Metal Ions from waste Solution" **Farest Production Journal**, 24 and 80-84.
- Reed - BE, Matsumoto - MR, 1993, Modeling cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlinch isotherm Ex pressions, **Separation Science and Technology**, 28,,13 -14,2179 – 2195
- Schultz, M.F., Benjamin, M.M., Ferguson, J.F., 1987, Adsorption and desorption of metals on ferrihydrate: Reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid, **Environ. Sci. Tech.**, 21, 863-869.
- Serna, C., Vansscoyoc, G.E. 1978, Infrared Study of Sepiolite and Poligorskite Surface in proc. **Int. Clay conf.** Oxford.
- Serratos, J. M, 1979, Surface Properies of Fibras Clay Minerals (Polygorskiite and Sepiolite, Proc. Int Clay Conf.) Oxford. 1978, Mortland, M. M. Farmer, V. C. Eds, **Elsevier**, Amsterdam, p.p. 99 109.

Sprinti-M; Zhuang-H; Trujillo-E.M.,1995, Evaluation of immobilised biomass beads for removing heavy metals from wastewaters, Water-Environment-Research, 67, 6.943-952; ref.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 19919 sayılı Resmi Gazete, 4.9.1988.

Subramanian V.V., Sivasubramanian V., Gowrinathan K.P., 1994, Up take and recovery of heavy metals by immobilized Cells of ophanocapsa pulcha (kueti) rabenh. **Journal of Environmental Science and Health**, V.29,p 1723-1733.

Şengül F., Müezzinoğlu A., 1993, Çevre Kimyası, **D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları**, İzmir.

Topbaş. M. T., BrohiR.A., Karaman R. M., 1998, Çevre Kirliliği **T.C. Çevre Bakanlığı**, Ankara.

TS 266, 1997, İçme Suları, **TSE Yayınları**, Ankara.

Tünay O., Orhan D., Bederli A., 1987, **Endüstriyel Atık Suların Ön Arıtılması, Teknoloji İletim Semineri**, İstanbul Sanayi Odası Yayınları, İSO - SKATMK No : 1, s. 306-310, İstanbul.

Tünay O., 1996, Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, **İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası**, İstanbul,

Türkman, A., Şengül F., 1998, Su ve Atık Su Analizleri, **TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayınları**, İzmir.

Uslu O., Türkman A., 1987 Su kirliliği ve Kontrolü, **T. C. Başbakanlık Çevre Genel Md. Yay.**, Ankara,

Utrilla, J.R, Garcia, M.A.F., 1987, "Study on Cobalt Adsorption from Aqueous solutions on activated Carbons From Almand Shells" **Carbon**, vol. 25, 5. 445-652.

Uysal H., Tuncer S., Yaramaz Ö., 1986, Ege kıyılarındaki yenilenebilen organizmalarda ağır metallerin karşılaştırmalı olarak araştırması, **Çevre 86 Sempozyumu**, İzmir.

Yücekutlu A.Y., 1999, Atık sulardan çinkonun dolgulu kolonlarda adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, **G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.

Zengin H., Ercan Z.S., 1990, Fiziksel ve Kimyasal Çevre ile İlaç Etkileşimleri, **Türk Tabipleri Birliği Yayınları**, Ankara.

Zhang B.W; Fischer K; Bieniek D; Kettrup A; 1994, Zang, Synthesis of carboxyl group containing hydrazine-modified polyacryloritric fibres and application for the removal of heavy metals, **Reactive Polymers** v 24 n 1 Nov 1994 p 49-58.

Ziyadanlıoğlları, B., Aydın, H., Hamamcı C.,1998, Sulama sularına bağlı olarak sebzelerde ağır metal birikimi, **12. Uluslararası Kimya Kongresi**, S-0116.



EK-1 HESAPLAMALAR

$$M = (m/MA) \times (1000/V)$$

$$MA_{Cd} = 112,41 \text{ g}$$

$$MA_{Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} = 308,4 \text{ g}$$

$$V = 30000 \text{ ml}$$

$$m = 0,4 \text{ g}$$

$$M = (0,4/308,4) \times (1000/30000)$$

$$= 4,323 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$Cd \text{ miktarı} = 4,323 \times 10^{-5} \times 112,41$$

$$= 4,86 \text{ mg/l}$$

0,01 N EDTA için

$$(A \times 0,5 \times 112,41) / \text{ml numune} = A \times 1,1241 \text{ mg/l}$$

$$A \times 1,1241 \text{ mg/l} \times 0,25 \text{ lt}$$

$$A \times 0,281025 \text{ mg}$$

ÖZGEÇMİŞ

10. 02. 1975 yılında Kırşehir 'de doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Kırşehir 'de tamamladı. 1990 yılında Gazi Üniversitesi Maliye Meslek Yüksek Okuluna girdi. 1992 yılında Gazi Üniversitesinden ayrılarak Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümüne geçti. 1996 yılında Lisans eğitimini tamamladı. 1997 yılı içerisinde Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 1998 yılında N. Ü. Aksaray Mühendislik Fakültesinde Araş. Gör. olarak göreve başladı. Halen bu görevi devam ettirmektedir.