

**OLTU TAŞI KULLANARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ
İLE KURŞUN, BAKIR VE NİKEL
GİDERİMİ**

Özkan GÖZÜBÜYÜK

**Yüksek Lisans Tezi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT
2012
Her Hakkı Saklıdır**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**OLTU TAŞI KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE KURŞUN, BAKIR VE NİKEL
GİDERİMİ**

Özkan GÖZÜBÜYÜK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**Oltu Taşı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kurşun,
Bakır ve Nikel Giderimi**

Doç Dr. Murat YEŞİLYURT danışmanlığında, Özkan GÖZÜBÜYÜK tarafından hazırlanan bu çalışma 11/09/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Doç.Dr. Fatih SEVİM

İmza :

Üye : Doç.Dr. Turan ÇALBAN

İmza :

Üye : Doç.Dr. Murat YEŞİLYURT

İmza :

Üye : Yrd.Doç.Dr. K.Vefa EZİRMİK

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OLTU TAŞI KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE KURŞUN, BAKIR VE NİKEL GİDERİMİ

Özkan GÖZÜBÜYÜK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT

Ağır metal kirliliği, önemli ve üzerinde durulması gereken çevre sorunlarından biridir. Su ve atıksuda bulunan ağır metaller genellikle, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, filtrasyon, ters ozmoz ve elektrodializ yöntemleriyle giderilebilir. Ancak bu yöntemler çoğu zaman pahalı ve zaman alıcı olduklarından ucuz proseslere ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile ileri bir arıtım yöntemi olarak tercih edilmiştir. Bu çalışmada Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının oltu taşı ile adsorpsiyonuna karıştırma hızı, adsorban miktarı, sıcaklık, pH, konsantrasyon değişimi ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve bu metallerin maksimum adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Langmuir, Freundlich, BET ve Dubinin–Radushkevich izotermleri için adsorpsiyon parametreleri belirlenip tartışılmıştır. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, ve partikül içi difüzyon hız eşitlikleri için parametreler belirlenmiştir. Çalışma sonunda, reaksiyon hızının etkisi incelendiğinde Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} için karıştırma hızının etkin olmadığı görülmüştür. Adsorban miktarı artırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık değişimi incelendiğinde, sıcaklığın adsorpsiyonu pozitif yönde etkilediği belirlenmiştir. pH değişimi incelendiğinde, Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} pH'ın artması ile arttığı bu artışın ağır metallerin hidroksitleri halinde çökmediği pH larda olduğu tespit edilmiştir. Konsantrasyon değişimi incelendiğinde ise konsantrasyon arttıkça katyonların adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı, ancak Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} 'nin adsorplanan miktarının arttığı görülmektedir, Reaksiyon süresi ile adsorpsiyonun denge süresi incelendiğinde Pb^{+2} ; 30 dk Cu^{+2} ; 40 dk Ni^{+2} ; 60 dk olduğu bulunmuştur. İzoterm verileri incelendiğinde, Pb^{+2} ve Cu^{+2} adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine Ni^{+2} adsorpsiyon prosesinin ise Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Hız eşitlikleri incelendiğinde ise Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} 'nin Oltu taşı atığı üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine uyduğu bulunmuştur.

2012, 92 Sayfa

Anahtar Kelimeler : Oltu Taşı, Kurşun, Bakır, Nikel, Adsorpsiyon, İzotermler, Kinetik

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVAL OF LEAD, COPPER AND NICKEL FROM AQUEOUS SOLUTIONS THROUGH THEIR ADSORPTION BY OLTU STONE

Özkan GÖZÜBÜYÜK

**Ataturk University
Graduate School of Life Sciences
Department of Chemical Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat YEŞİLYURT

Heavy metal pollution is an important issue that needs to be addressed meticulously. Heavy metal residues in water and wastewater may generally be removed by chemical precipitation, ion exchange, filtration, reverse osmosis and electrodialysis. However, these methods are expensive and time consuming most of the time, bringing forth the necessity for seeking cheap novel processes. Therefore adsorption is preferred as an advanced method of treatment owing to its low cost of operation and its environmental friendliness. The effect of rate of reaction, the amount of adsorbent, temperature, pH, change in concentration and the time on the adsorption of Pb^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} ions using Oltu stone were investigated in the present study and the optimal conditions for the maximum adsorption of these metals were determined. The adsorption parameters were determined and discussed for the Langmuir, Freundlich, BET and Dubinin-Radushkevich isotherms. The parameters were determined for the pseudo first order, pseudo second order and the intraparticle diffusion rate equations. In the study, the rate of agitation was shown to be ineffective on the removal of Pb^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} . The adsorption capacity was shown to increase with increasing adsorbent use. Increasing temperature was shown to affect adsorption positively. The optimum pH was determined as 7 for the adsorption of Pb^{+2} and as 5 for the adsorption of Ni^{+2} or Cu^{+2} . Increasing the concentration lowered the adsorption percentage of the cations although the total amount of Pb^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} that was absorbed was observed to increase. The reaction time was shown to increase the percent of ions that were adsorbed until a certain time and the adsorption capacity remained unchanged after 30 min for Pb^{+2} , 40 min for Cu^{+2} and after 60 min for Ni^{+2} . The investigation of the isotherm data indicated that the adsorption process of Pb^{+2} and Cu^{+2} fitted that of the Freundlich isotherms whereas the adsorption process of Ni^{+2} fitted that of the Langmuir isotherms. The investigation of the rate equations indicated that the experimental values for Pb^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} were most compatible with the pseudo second order kinetic model.

2012, 92 Pages

Keywords: Jet stone, Lead, Copper, Nickel, Adsorption, Isotherms, Kinetics

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında her konuda desteğini ve fedakârlığını esirgemeyen, tecrübeleri ve bilgisinden istifade ettiğim, çalışmayı titizlikle yöneten danışman hocam Sayın Doç. Dr. Murat YEŞİLYURT'a ayrıca tezime değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Ensar OĞUZ'a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümünün öğretim üyeleri ve özellikle tezimin her aşamasında katkılarıyla bana destek olan Arş. Gör. Meltem KIZILCA'ya çok teşekkür ederim.

Hayatımda her şeyimi borçlu olduğum, öğrenim hayatım süresince maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen değerli fedakâr AİLEM'e ve özellikle abim Zinnur GÖZÜBÜK'e saygılarımı sunar, sonsuz teşekkürlerimi bildiririm.

Özkan GÖZÜBÜYÜK

Ağustos 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi.....	5
2.1.1. Kurşun	7
2.1.2. Bakır	10
2.1.3. Nikel	13
2.2. Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri	16
2.2.1. Kimyasal çöktürme.....	16
2.2.2. İyon değiştirme.....	16
2.2.3. Membran filtrasyonu	17
2.2.4. Elektroliz	17
2.2.5. Biyolojik yöntemler.....	17
2.2.6. Koagülasyon-flokülasyon.....	18
2.2.7. Yüzdürme (Flotasyon).....	18
2.2.8. Elektrodializ	19
2.2.9. Ultrafiltrasyon	19
2.2.10. Nanofiltrasyon	19
2.2.11. Ters osmoz	20
2.2.12. Adsorpsiyon.....	20
2.2.12.a. Fiziksel adsorpsiyon	21
2.2.12.b. Kimyasal adsorpsiyon	21
2.2.12.c. Biyolojik adsorpsiyon.....	22
2.2.12.d. İyonik adsorpsiyon	23

2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	23
2.3.1. pH.....	23
2.3.2. Adsorbentin çözünürlüğü	24
2.3.3. Sıcaklık.....	24
2.3.4. Çözelti derişimi	25
2.3.5. Yüzey alanı.....	26
2.3.6. Karıştırma hızı.....	26
2.3.7. Temas Süresi	26
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	27
2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	27
2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	29
2.4.3. Bruauer-Emmett-Teller (B.E.T) adsorpsiyon izotermi	30
2.4.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi	32
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	33
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	36
2.7. Adsorbantlar	38
2.7.1. İnorganik adsorbantlar.....	38
2.7.2. Biyolojik adsorbantlar	39
2.7.3. Organik adsorbantlar	39
2.7.3.a. Polimerik Adsorbantlar.....	40
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	42
3.1. Materyalin Temini ve Özellikleri.....	42
3.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
3.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	44
4.1. Pb ⁺² İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları.....	44
4.1.1. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi	45
4.1.2. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi.....	47
4.1.3. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisi	47
4.1.4. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi	48
4.1.5. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi	49
4.2. Oltu Taşı ile Pb ⁺² Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi	50

4.2.1. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması	50
4.2.2. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonunu Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması	51
4.2.3. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonunun D-R izoterm eşitliğine uygulanması	52
4.2.4. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonunun B.E.T izoterm eşitliğine uygulanması.....	53
4.3. Oltu Taşı Kullanarak Pb ⁺² 'nin Adsorpsiyon Kinetiği	54
4.3.1. Birinci dereceden kinetik model.....	54
4.3.2. İkinci dereceden kinetik model	55
4.3.3. Partikül içi difüzyon modeli için	56
4.4. Ni ⁺² İyonunun Adsorpsiyon Çalışmaları	57
4.4.1. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi.....	57
4.4.2. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	59
4.4.3. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisi	60
4.4.4. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi.....	61
4.4.5. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi	62
4.5. Oltu Taşı ile Ni ⁺² Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi	63
4.5.1. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması.....	63
4.5.2. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması	64
4.5.3. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonunun D-R izoterm eşitliğine uygulanması.....	65
4.5.4. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonunun B.E.T izoterm eşitliğine uygulanması.....	66
4.6. Oltu Taşı Kullanarak Ni ⁺² 'nin Adsorpsiyon Kinetiği.....	67
4.6.1. Birinci dereceden kinetik model.....	67
4.6.2. İkinci dereceden kinetik model	68
4.6.3 Partikül içi difüzyon modeli eşitliği	69
4.7. Cu ⁺² İyonunun Adsorpsiyon Çalışmaları	70
4.7.1. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi	70
4.7.2. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	73
4.7.3. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisi.....	73
4.7.4. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi	74
4.7.5. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi.....	75
4.8. Oltu Taşı ile Cu ⁺² Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi	76
4.8.1. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması.....	76
4.8.2. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması	77

4.8.3. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonunun D-R izoterm eşitliğine uygulanması	78
4.8.4 Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonunun B.E.T izoterm eşitliğine uygulanması	79
4.9. Oltu Taşı Kullanarak Cu ⁺² 'nin Adsorpsiyon Kinetiği.....	80
4.9.1. Birinci dereceden kinetik model.....	80
4.9.2. İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği	81
4.9.3. Partikül içi difüzyon modeli eşitliği	82
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	84
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler

b	Langmuir izoterminde enerji ile ilgili bir sabit veya net entalpi
°C	Santigrat
Co	Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, ppm
Cs	Çözeltinin dengeye ulaştığı konsantrasyon, ppm
Ce	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen konsantrasyonu (mg/L)
g	Gram
J	Joule
K	Kelvin
Kkal	Kilo kalori
Kf	Freundlich sabiti
K ₁	1. mertebe adsorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
K ₂	2. mertebe adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
k _i	İntra particular adsorpsiyon hız sabiti mg/(g·s ^{1/2})
Kd	Lagergren hız sabiti
qe	Adsorbent gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı mol g ⁻¹
q	Herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı
qm	Langmuir sabiti
L	Litre
m	Adsorban miktarı (g)
ml	Mililitre
mm	Milimetre
ppm	Miligram / Kilogram
pH	Cozeltideki hidrojen iyonu molar derisiminin eksi logaritması
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
r ²	Regresyon katsayısı
rpm	Karıştırma hızı, devir/dakika
s	Saniye
T	Sıcaklık, Kelvin
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi, KJmol ⁻¹
ΔH°	Adsorpsiyonun entalpi değişimi, KJmol ⁻¹
ΔS°	Adsorpsiyonun entropi değişimi, Jmol/K
x/m	Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı
%	Yüzde

Kısaltmalar

AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
BET	Brauner-Emmet-Teller
WHO	Dunya Sağlık Orgutu
D-R	Dubinin–Radushkevich
EPA	Çevresel Koruma Birliği
dk	Dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	29
Şekil 2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	30
Şekil 4.1. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etki grafiği.....	45
Şekil 4.2. Pb ⁺² 'nin pH değişim grafiği.....	46
Şekil 4.3. Pb'nin hidroksit çeşitlerinin pH ile değişim grafiği	46
Şekil 4.4. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etki grafiği	47
Şekil 4.5. Pb ⁺² İyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etki grafiği.....	48
Şekil 4.6. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonunun etki grafiği	49
Şekil 4.7. Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etki grafiği	50
Şekil 4.8. Pb ⁺² adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği	51
Şekil 4.9. Kurşun (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi grafiği.....	52
Şekil 4.10. Pb ⁺² adsorpsiyonuna ait D-R izotermi grafiği	53
Şekil 4.11. Pb ⁺² adsorpsiyonuna ait BET izotermi grafiği.....	54
Şekil 4.12. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu İçin 1. derece kinetik grafiği	55
Şekil 4.13. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu için yalancı 2.derece kinetik grafiği	56
Şekil 4.14. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik grafiği	57
Şekil 4.15. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etki grafiği	58
Şekil 4.16. Ni ⁺² 'nin pH değişim grafiği.....	58
Şekil 4.17. Ni'nin hidroksit çeşitlerinin pH ile değişim grafiği.....	59
Şekil 4.18. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızı etki grafiği	60
Şekil 4.19. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etki grafiği	61
Şekil 4.20. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonun etki grafiği.....	62
Şekil 4.21. Ni ⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık etki grafiği	63
Şekil 4.22. Ni ⁺² adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği.....	64
Şekil 4.23. Ni ⁺² adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi grafiği.....	65
Şekil 4.24. Ni ⁺² adsorpsiyonuna ait D-R izotermi grafiği	66
Şekil 4.25. Ni ⁺² adsorpsiyonuna ait BET izotermi grafiği.....	67
Şekil 4.26. Ni ⁺² iyonları adsorpsiyonu İçin 1. derece kinetik grafiği	68
Şekil 4.27. Ni ⁺² iyonları adsorpsiyonu için 2. derece kinetik grafiği	69

Şekil 4.28. Ni ⁺² iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik grafiği	70
Şekil 4.29. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etki grafiği	71
Şekil 4.30. Cu ⁺² 'nin pH değişim grafiği	72
Şekil 4.31. Cu'nun hidroksit çeşitlerinin pH ile değişim grafiği	72
Şekil 4.32. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızı etki grafiği.....	73
Şekil 4.33. Cu ⁺² İyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etki grafiği.....	74
Şekil 4.34. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonun etki grafiği.....	75
Şekil 4.35. Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etki grafiği.....	76
Şekil 4.36. Cu ⁺² adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği.....	77
Şekil 4.37. Cu ⁺² adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi grafiği	78
Şekil 4.38. Cu ⁺² adsorpsiyonuna ait D-R izotermi grafiği.....	79
Şekil 4.39. Cu ⁺² adsorpsiyonuna ait BET izotermi grafiği	80
Şekil 4.40. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu için 1. derece kinetik grafiği	81
Şekil 4.41. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu için 2. derece kinetik grafiği.....	82
Şekil 4.42. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik grafiği.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları.	7
Çizelge 2.2. Kurşun'un Fiziksel Özellikleri.	8
Çizelge 2.3. Endüstriyel Atık Sulardaki Kurşun Seviyeleri	9
Çizelge 2.4. Kurşun Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	10
Çizelge 2.5. Bazı bakır alaşımları ve kullanım alanları	12
Çizelge 2.6. Bakırın kullanım alanları	13
Çizelge 2.7. Nikel alaşımları.....	14
Çizelge 2.8. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun özellikleri.....	22
Çizelge 3.1. Oltu taşının kimyasal özellikleri.....	42
Çizelge 4.1. Pb ⁺² 'nin adsorpsiyonunda kullanılan parametre ve değerler;.....	44
Çizelge 4.2. Kurşun (II) İyonları İçin Langmuir sabitleri ve Regresyon Katsayıları	51
Çizelge 4.3 Kurşun (II) iyonları için Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları	52
Çizelge 4.4. Pb ⁺² İyonları için D-R Sabitleri ve Regresyon Katsayıları.....	53
Çizelge 4.5. Kurşun (II) iyonları için B.E.T sabitleri ve regresyon katsayıları	54
Çizelge 4.6. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu için hız sabitleri ve korelasyon katsayıları	57
Çizelge 4.7. Ni ⁺² İyonları İçin Langmuir sabitleri ve Regresyon Katsayıları.....	64
Çizelge 4.8. Ni ⁺² iyonları için Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları.....	65
Çizelge 4.9. Ni ⁺² İyonları için D-R Sabitleri ve Regresyon Katsayıları.....	66
Çizelge 4.10. Ni ⁺² iyonları için B.E.T sabitleri ve regresyon katsayıları.....	67
Çizelge 4.11. Ni ⁺² iyonları adsorpsiyonu hız sabitleri ve korelasyon katsayıları	70
Çizelge 4.12. Cu ⁺² İyonları İçin Langmuir sabitleri ve Regresyon Katsayıları.....	77
Çizelge 4.13. Cu ⁺² iyonları için Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları	78
Çizelge 4.14. Cu ⁺² İyonları için D-R Sabitleri ve Regresyon Katsayıları.....	79
Çizelge 4.15. Cu ⁺² iyonları için B.E.T sabitleri ve regresyon katsayıları;.....	80
Çizelge 4.16. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu hız sabitleri ve korelasyon katsayıları	83

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Özellikle metal kaplama, otomotiv ve petrokimya endüstrilerinin atıksuları diğerlerine oranla daha yüksek miktarda ağır metal iyonları (nikel, demir, bakır, kadmiyum, kurşun, arsenik vb.) ihtiva ettiği için biyolojik bozunma ile zararsız hale getirilememektedir. Ekolojik çevrim ile toprak ve sudan canlı organizmalara geçen ağır metaller deri hastalıklarından sinir sistemi, boşaltım sistemi hastalıkları gibi çok ciddi sağlık problemlerine neden olabilmektedir (Kantipuly *et al.* 1990; Reed and Matsumoto 1993).

Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sudaki yaşamı etkilemekte (Bradl 2004) ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjından önce arıtılması büyük önem arz etmektedir.

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektrodializ ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir (Saygideger *et al.* 2005). Atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması ve maliyet bakımından uygun olması sebebiyle tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ağır metalinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak bir linyit türü olan Oltu taşı ile giderimi kesikli sistemde çalışılmıştır.

Literatürde farklı adsorbentlerin metal tutma kapasiteleri ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalardan yakın tarihteki çalışmalara örnek teşkil edecek bazılarının sonuçları aşağıda verilmiştir.

Bu konuda önemli araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda kurşun, bakır, nikel, krom ve tekstil boyası gidermişlerdir. Kurşun giderimi ile ilgili yaptıkları araştırmada; *Symphoricarpus albus* adlı bitkinin meyvası kullanılmış ve 4 g/L adsorbent kullanılarak 50 mg/L kurşun %100'e yakın giderilmiştir (Akar *et al.* 2009).

Ham kahverengi linyitlerin Zn, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Hg, ve Na iyonları üzerindeki iyon değişim kapasiteleri, artan pH ile birlikte artış göstermiştir. Bu değişim 0,03-0,53 meq/g aralığında olmuştur. Bununla beraber Cd, Hg ve Pb iyonlarının en dūřuk kapasitede olduğu gōzlenmiřtir (Lafferty and Hobday 1990).

Mazı kozalağı kullanarak sentetik atıksulardan bakır giderimi çalışmış ve mazı kozalağının uygun bir adsorbent olduğunu gōsterilmiřtir. Yapılan araştırmada 4 g/L adsorbent kullanılarak 50 mg/L bakır %99 oranında giderilmiştir (Nuhoglu ve Oguz 2003).

Cu^{+2} , Pb^{+2} ve hūmik asidin doęal zeolitle adsorpsiyonunu çalıřmıřtır. Cu^{+2} , Pb^{+2} ve hūmik asit için pH:5 ve 30°C 'de yapılan çalıřmada adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 23, 68,78 mg/g bulunmuřtur (Wang *et al.* 2008).

Bir başka çalışmada; fındık curufundan ZnCl_2 aktivasyonu ile 700°C azot atmosferinde aktif karbon hazırlandı. Elde edilen aktif karbonun BET yūzey alanı $1092 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Hazırlanan aktif karbon kullanılarak Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu ōzeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılmasına pH, aktif karbon miktarı, temas yūzeyi ve konsantrasyonun etkisi araştırılarak optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Maksimum giderme veriminin, 30 ppm'lik bir ōzelti başlangıç konsantrasyonuna sahip bakır ve kurşun ōzeltilerinde 0,3 g/25 mL adsorbent dozu ile pH 6,7–7'de, 60 dakika temas sūresi sonunda Cu(II) için %93,17 ve Pb(II) için %97,93 olarak elde edilmiştir (Tekir 2006).

Sulu çözeltilerden Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metallerinin kaolinit ile giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri incelenmiş ve Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) adsorpsiyonlarının Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Langmuir C_m sabiti 25⁰C’de 0.446 mg/g (Mn), 0.919 mg/g (Co), 1.669 mg/g (Ni), 10,787 mg/g (Cu) olarak elde edilmiştir (Yavuz *et al.* 2003).

Sulu çözeltilerden Pb⁺² iyonunun fosfat kayası, perlit ve klinoptilolit tarafından adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kullanılan tüm adsorban maddeler için adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı ve pH 9’da maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği bulunmuştur. Kullanılan adsorban madde miktarı arttıkça optimum adsorpsiyon süresi için klinoptilolitte pek fazla değişme gözlenmezken fosfat kayası ve perlit için adsorpsiyon veriminde artma gözlenmiştir. Klinoptilolit için karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon veriminde çok az artma gözlenirken fosfat kayası ve perlit için karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon veriminde oldukça fazla artma olduğu belirlenmiştir (Dönmez 2006).

Sulu çözeltiden doğal bentonit ile Pb(II) ve Ni(II)’in adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Çalışmada partikül boyutu, bentonit miktarı, pH, metal konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık değerlerindeki değişimlerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkovich izotermeleriyle değerlendirilmiştir. Aynı zamanda sıcaklık bağımlılığı ile Pb(II) ve Ni(II)’in bentonit üzerinde adsorpsiyonunda termodinamik parametreler de (ΔH , ΔS , ΔG) hesaplanmıştır. Sonuç olarak doğal bentonitin Pb(II) ve Ni(II)’in sulu çözeltilerde adsorpsiyonu için uygun adsorbent olduğu belirtilmiştir (Donat *et al.* 2005).

Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) ile fosfat kayası arasındaki katı-sıvı ara faz reaksiyon araştırılmıştır. Fosfat kayasının adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II), Cu(II), Zn(II) için sırasıyla 138 mmol/kg, 114 mmol/kg, 83,2 mmol/kg olduğunu ifade edilmiştir. Pb, Cu, Zn üçlü sistemde ise sorpsiyon kapasitesi azalarak Pb(II), Cu(II), Zn(II) için %15,2, %48,3, %75,6 yarışmalı metal sorpsiyonu oluşmuştur (Cao *et al.* 2004)

Sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonları uzaklaştırma işlemi yumurta kabuğu adsorpsiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon parametrik çalışmalarından önce, YK farklı ön işlemlere tabi tutularak aktive edilmiştir (En uygun ön işlem, %10' luk HCl çözeltisinde 12 saat, sonra 0,1 M'lık NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletme işlemi olarak belirlenmiştir). Cu^{+2} % adsorpsiyon miktarı %90,1 Pb^{+2} % adsorpsiyon miktarı ise %94 olarak hesaplanmıştır (Fırat 2006).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi

Çağdaş yaşamın sonucu olarak ortaya çıkan kirlilik, günümüzde üzerinde en çok durulan, fakat en az çözüm getirilebilen konulardan birisidir. Artan nüfusun ve kentleşmenin gereksinimlerini karşılayabilmek için tarımda ve endüstride “daha çok üretim” zorunluluğu ortaya çıkmış, bu kez daha çok üretim daha çok atık oluşmasına neden olmuştur. Bu atıklardan çevreye yayılan kirleticiler ve özellikle de ağır metal iyonları, ciddi çevre kirliliğine yol açmakta ve her türlü canlı organizmaya etki ederek kısa ve uzun dönemde çeşitli ekolojik, fizyolojik, ve ekonomik sorunların ortaya çıkmasına yol açmaktadır (Patterson *et al.* 1987). Söz konusu ağır metallerin, basit kimyasal yöntemlerle veya biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilmesi yeterli olmamaktadır (Aydın vd 2003). Ağır metallerin yeterli ölçüde giderilebilmesi için birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonu gerekmektedir (Coughlin *et al.* 1997).

Özgül ağırlıkları $4,5 \text{ gr/cm}^3$ 'ten yüksek olan bütün metaller veya atom numarası 20' den yüksek olan metaller ağır metaller olarak, adlandırılmaktadır (Mutluay ve Demirak 1996). Bu elementler 70 kadar elementi içermekte fakat, ekolojik öneme sahip 20 kadar ağır metal bulunmaktadır. Bunlar arsenik, kadmiyum, gümüş, civa, mangan, demir, bakır, kobalt, krom, kalay, kurşun, nikel, molibden, platin, toryum, talyum, zirkonyum, tungsten, vanadyum, uranyum ve çinko'dur. Bu metallere örnek olarak kurşun, bakır, nikel, kadmiyum, civa, krom, çinko, arsenik ve kobalt çevrede birikme eğilimi gösteren daha çok toksik eğilimli elementlerdir (Mutluay ve Demirak 1996).

Ağır metaller suda çözünmeyen oksitler meydana getirirler. Bu oksitlerden türeyen hidroksitler de suda çok az çözünürler. Aynı zamanda ağır metallerin zayıf asitlerle meydana getirdikleri tuzlarda suda zor çözünmesine karşılık kuvvetli asitlerin ağır metallerle oluşturdukları tuzlar suda kolayca çözünürler.

Ağır metaller, alaşım üretimi, seramik üretimi, metal kaplamacılık, pil üretimi, fotoğrafçılık endüstrisi, pigment üretimi, boya endüstrisi ve katalizör gibi değişik endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Endüstriyel proseslerde kullanılan ağır metallerin atıkları çok büyük oranda ilgili endüstrinin atık sularında çözünmüş halde bulunur. Atık sularda bulunan ağır metal iyonları birçok endüstriyel tesisten dışarıya atık madde olarak çevreye bırakılmaktadır. Atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik gösterebilir. Fiziksel kirlilik, renk, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynağının sıcaklığında yükselme, asılı maddeler ve köpürme ile kendini gösterir. Atık suların kimyasal kirliliği ise içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksit maddeler ve fosforlu maddelerden ileri gelir (Bütün 2006).

Atıksular nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü ve yer altı sularıyla birleşerek su kirliliğine yol açmaktadır. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, insan sağlığı ve çevre için çok tehlikeli olan ağır metallerin, çevreye atılmaması, atılmasının engellenmesi ve atılmış ise bu ortamlardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu konuda çeşitli sosyal ve bilimsel etkinlikler düzenlenmiş, yazılı ve görsel medyanın konuya dikkat çekmesi sağlanarak gelecek kuşakların korunması için temeller hazırlanmıştır. Özellikle gelişmiş ülkeler, eğitimin yanı sıra EPA (Çevresel Koruma Birliği), WHO (Dünya Sağlık Örgütü), USPHS (Amerikan Sağlık Teşkilatı) gibi çeşitli kuruluşlar vasıtasıyla organik ve inorganik kirleticilerin doğal ortama kontrolsüz bir şekilde atılmasını engelleyen Ulusal ve Uluslar arası atık programları ve yönetmelikleri hazırlamışlardır (Bütün 2006). İçme sularının fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren normlara göre müsaade edilebilen maksimum eser element konsantrasyonları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları (Özverdi 2005).

Metal	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)			
	USPHS	WHO	EPA	TSE
Arsenik	0,01	0,05	0,05	0,05
Baryum	1,00	1,00	1,00	-
Kadmiyum	0,01	0,01	0,01	0,005
Krom	0,05	0,05	0,05	0,05
Bakır	1,00	0,05	-	1,50
Kurşun	0,05	0,10	0,05	0,05
Civa	-	-	0,002	-
Selenyum	0,01	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05	0,05
Çinko	5,0	5,0	-	15,0

Bu çalışmada oltu taşı ile adsorpsiyonu yapılan Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} 'in genel özellikleri;

2.1.1. Kurşun

Yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34. sırayı alan kurşunun, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21'dir. Doğada özgün kristal yapısına ender rastlanan kurşun kübik sistemde kristalleşir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir (Bütün 2006).

Kurşun, PbO , Pb_2O_3 , PbO_4 , PbO_2 ve Pb_2O olmak üzere 5 tipte oksitli bileşik oluşturur. En dayanıklısı PbO 'dir (Anonim 2001). Ergime noktası düşük ($327^{\circ}C$), kaynama noktası (1 atmosferde) $1525^{\circ}C$ dir. Korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığı (11400 kg/m^3) ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine sahip olması nedeniyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım sahası sınırlıdır (Bütün 2006). Kurşunun atomik, kütle, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri Çizelge 2.2'de

toplu olarak verilmiş olup, Çizelge 2.3’de ise endüstriyel atık sulardaki kurşun seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kurşun’un Fiziksel Özellikleri (Anonim 2001).

Atomik Özellikleri		Mekanik Özellikleri	
Atom Ağırlığı	207,21	Sertlik (Moh’s)	1,5
Atom Numarası	82	Brinell Sertliği (adi Pb)	3,2 - 4,5
Periyodik Durumu	4.Grup; 6.Periyot	Brinell Sertliği (kimyasal Pb)	4,5 - 6,0
Sembolü	Pb	Külçe Pb gerilme direnci (oda sıcaklığında 2,5 cm ²)	2,000
Kristal Sistemi	Regüler	Haddelenmiş Pb gerilme direnci (15 ⁰ C’de)	3,600
Valans Değeri	2 veya 4	Haddelenmiş Pb gerilme direnci (-75 ⁰ C’de)	15,200
Sabit İzotopları	204; 206; 207; 208		
Kütle Özellikleri		Elektriksel Özellikleri	
Özgül Ağırlığı (20 ⁰ C’de)	11,34	20 ⁰ C’de elektrik direnci	20,65 cm ² /mikroohm
327,4 ⁰ C’de katı Pb yoğunluğu	11,005	100 ⁰ C’de elektrik direnci	27,02 cm ² /mikroohm
327,4 ⁰ C’de sıvı Pb yoğunluğu	11,686	İzafi elektrik iletkenliği (Cu=100)	7,82
Buhar Pb yoğunluğu (Hidrojen=1’e göre)	103,6	İzafi elektrik direnci (Cu=100)	1,280
Termal Özellikleri			
Erime Noktası	327,4 ⁰ C	Kaynama Noktası (1.0 atm)	1525 ⁰ C
Buhar Basıncı (2100 ⁰ C)	11,7 atm	İzafi ısı iletkenliği (Ag=100)	8,2
0 ⁰ C’de termal kapasite	0,0303 g/kal	327,4 ⁰ C’de termal kapasite	0,340 g/kal
0 ⁰ C’de ısı iletkenliği, cm ² , cm	0,083 ⁰ C/kal	100 ⁰ C’de ısı iletkenliği, cm ² , cm	0,081 ⁰ C/kal

Çizelge 2.3. Endüstriyel Atık Sulardaki Kurşun Seviyeleri (Bütün 2006).

Endüstri	Konsantrasyon (mg/L)
Batarya üretimi	11,7
Partikül kurşun	0,4-66,5
Çözünür kurşun	0,5-25
Kaplama	0-140
Kaplama asitle temizleme sıvıları	10
Televizyon Tüpü üretimi	380-400
Baskılı devre bord üretimi	1,65
Cam üretimi	0,43-100
Porselen emayeleme	2,9
Klor-alkali tesisi	1,160
Maden proses suyu	0,018-0,098
Cephane tesisi	6,5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126,7-144,8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66,1-84,9
Kullanılmış mürekkep	94
Boya ve mürekkep formülasyonu	1-200
Boya üretimi	1,1-100
Pigment üretimi	0,2-843
Tekstil boyama	8,4
Çelik üretimi (vakumlu gaz giderim prosesi)	0,47-1,39
Lastik hortum üretimi (kurşun kaplama prosesi)	63
Dökümhaneler	7,7-170

Kurşun genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularında bulunur. Atıksularında kurşun miktarının yoğun olduğu ilk sırayı otomobil endüstrisi almaktadır. Tetraetil veya tetrametil kurşunları, pil, akümülatörler, pigmentler, su boruları, alaşımlar ve böcek ilacı üretiminde, tekstil, cam sanayinde kullanılmaktadır (Erdoğan 2006). Bunun yanı sıra yiyecekler ve suda kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurur. Sanayinin vazgeçemediği metallere birisi olan kurşun; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olmak üzere üç değişik şekilde işlem görür (Şahin 2006). Kurşun ve ürünlerinin başlıca kullanım alanları Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Kurşun Bileşiklerinin Kullanım Alanları (Erdoğan 2006).

Bileşikleri	Kullanım Alanları
Asetat	Pamuklu boyama ve baskılama, ipek ağırlaştırmada, kurşun tuzu üretiminde, sülfürün belirlenmesinde, CrO ₄ , MoO ₃ tayininde, fare zehirinde
Antimon	Yağlı boya; camları renklendirmede, çömlek ve porselenlerde
Arsenat	Böcek öldürücülerde
Arsenit	Arsenat formundaki gibi daha zehirli böcek öldürücülerde
Borat	Vernikleme ve boyamada kurutucu; cam, çömlek, porselen ve porselen eşya üzerinde iletken kılıf üretimi için
Karbonat	Yağlı boya ve su renkleri içerisindeki pigmentlerde; çimento içerisinde; cam macunu yapmakta; kurşun karbonat kağıdı yapmakta
Kromat	Yağ ve su renklerinde pigment; kumaş baskılarda; porselen dekorasyonunda; organik maddelerin analizinde
Siyanür	Metalurjide
İyodür	Bronzlaşmada; altın kalemlerde; yazıcıda, fotoğraflarda
Nitrat	Kibrit çöplerinde ve özel patlayıcılarda; tekstilde boyama ve baskıda
Fosfat	Plastiklerde
Sülfür	Zemin cilalamada

2.1.2. Bakır

Bakırın atom numarası 29, atom ağırlığı 63.57 olup periyodik çizelgede 1B grubunun gümüş ve altının hemen üzerindeki ilk elementidir. Bakırın yoğunluğu: 8,92-8,93 g/cm³, erime noktası: 1083⁰C-1084⁰C, kaynama noktası: 2300⁰C, erime veya donma ısısı: 43 kcal/kg, özgül ısısı: 0,381 J/g.K, Isıl iletkenliği: 401 W/m.K, sertlik derecesi: 2,5-3 mohs, erime ısısı: 13,05 kJ/mol, buharlaşma ısısı: 300,3 kJ/mol, elektrokimyasal eşdeğerliği: 0,3294 mg dir (İmamoğlu 1996).

Bakır cevherleri doğada genellikle sülfürlü mineraller, oksitli mineraller ve kompleks mineralleri halinde bulunmaktadır. Bakır sülfür mineralleri içerisindeki bornit(Cu_5FeS_4), kalkopirit(CuFeS_2), ve enargit(Cu_3AsS_4) yaygın minerallerdir. Bu mineraller yer kabuğunun derin kısımlarında oluşmuşlardır. Kovellit(CuS) ve kalkosit(Cu_2S) gibi mineraller ise yüzey sularına yakın yerlerde çöken ve yüzeye yakın sülfür minerallerinin liç olmasıyla oluşan mineralidir. Malahit($\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$) ve azurit($2\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$), gibi mineraller ise yüzeydeki sülfürlü minerallerin oksidasyonu sonucu oluşmuştur.

İnsanlar bakırı günlük yaşamlarında süs eşyası silah ve el sanatlarında kullanmış, uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Günümüzde tüketimi on üç milyon tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Endüstride bakırın bu kadar önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, tel ve levha halinde çekilebilme kolayca dövülüp şekillendirilebilmesi, paslanmaz özelliğe sahip oluşu ve parlaklığı birçok metallerle önemli alaşımlar yapabilmesi sayılabilir (Fırat 2007). Sanayinin hemen hemen her alanında kullanılan bu bakır alaşımlarının bazılarının özellikleri ve kullanım alanları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Bazı bakır alaşımları ve kullanım alanları (Tekir 2006).

Alaşımları	Özellikleri ve Kullanım Alanları
Pirinç	Cu ve Zn alaşımıdır. Sarı renklidir ve işlenmesi bakıra kıyasla daha kolaydır. Pirinç kolay erir ve sağlamdır. Bu sebeplerden dolayı, bakırın en yaygın kullanılan alaşımıdır. Boru, tel ve süs eşyası yapımında kullanılmaktadır.
Bronz	Cu-Sn alaşımıdır. Bronz saf bakıra göre daha sert olup, kolay dökülür oksidasyon koruyuculuğu daha da yüksektir. Bronzun bileşiminde bulunan fosfor atılırsa korozyona dayanıklılığı artar. Daha çok pompa ve gemi yapımında kullanılır.
Cu-Cr alaşımı	%0,4 -2 Cr içerir. Rezistans ve aşınmaya dayanıklı malzeme yapımında kullanılır.
Be- Cu alaşımı	%75-80 Cu ve %20- 25 Sn içerir. Para yapımında kullanılan çok sert bir alaşımdır.
Mangan bronzu	%15 civarında Mn içermektedir. Deniz suyu ve ısıya karşı dirençlidir.
Manganin	%84 Cu; %12Mn ve %4Ni içerir. Elektriği az iletir ve direnç telleri yapımında kullanılır.

Bakırın fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki uygunluklarından dolayı endüstride kendisine çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bakırın kullanım alanları ve kullanım oranları Çizelge 2.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Bakırın kullanım alanları (Tekir 2006).

Kullanım alanı	Dünya(%)
Elektrik ve elektronik sanayi	50
İnşaat sanayi	17
Ulaşım sanayi	11
Endüstriyel ekipman	16
Diğerleri: Kimya, kuyumculuk, boya san. ve turistik eşya	6

Bakırın yerine kullanılabilen ürünler ise;

- Fiber -Optik: Haberleşme malzemesinde bakır tel yerine,
- Plastik borular: İnşaat sektöründe bakır borular yerine,
- Alüminyum: Otomobil radyatörleri ve elektrik aletleri yapımında bakır yerine.
- Ayrıca paslanmaz çelik, çinko ve cam bakır yerine kullanılabilir.

Bakırın kullanımını en fazla etkileyen malzeme fiber-optiklerdir. Fiber-optik genelde uzun mesafe iletişim hatlarında kullanılmaktadır. Bu amaç için bakır hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. İletişimde büyük kapasitelere ulaşılması, fiber-optiklerin yolunu açmıştır.

2.1.3. Nikel

Nikel metali genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂), pendlandit (Fe, Ni)S, millerit(NiS), annabergit Ni₃(AsO₄)₂.8H₂O, garnierit(Ni, Mg)₃ Si₂O₅(OH)₄ sayılabilir. Nikel gümüş beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Atom numarası 28; atomik yarıçap 1,62; atomik hacim 6,59 cm³/mol; kristal yapısı kübik merkezli yüzey; özgül ağırlığı 8,9

g/cm³; erime noktası 1455⁰C; kaynama noktası 2732⁰C, buharlaşma entalpisi 378 kJ/mol, atomlaşma entalpisi 431 kJ/mol, mineral sertliği 4, özgül ısısı 0.44 J/g.K' dir (Özer 2007). Suda ve amonyum hidroksitte çözünmez, seyreltik nitrik asitte çözülür, hidroklorik ve sülfürik asitte kısmen çözünür. Normal olarak nikel birçok asidin, tuzların, alkalinin, yağ ve kuru gazların çürütücü, aşındırıcı etkisine karşı dayanıklıdır. Nikel, manyetik özelliğe sahiptir ve bu özelliğini 360⁰C'ye kadar korur. Nikel, ilave edildiği metal veya alaşımının özelliklerini değiştirir. Bu yüzden 3000 kadar alaşımın bünyesine girer. Alaşımlarının çoğu yüksek sıcaklıkta, endüstride bulunan korozyon ortamlarında yüksek dayanıklılık gösterir. Bu alaşımlardan bazıları ve kullanım alanları Çizelge 2.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7. Nikel alaşımları (Grace and Lee 1990).

Alaşımları	Kullanım alanları
Nikel-Bakır alaşımları	Nikel ve bakır birbiri ile her oranda karışır. Üçte iki nikel, üçte bir bakır ihtivâ eden alaşıma Monel denir ki, en önemli Ni-Cu alaşımdır. Bu alaşımın, yüksek mukâvemeti, korozyona karşı çok iyi dayanıklılığı, çok iyi işlenebilme kâbiliyeti vardır. Bu yüzden bu alaşım, yağ rafinasyonunda, kimyevî madde üreten fabrikaların âlet ve teçhizatlarında, pompalarda, vanalarda ve mîmârîde kullanılır.
Nikel-Krom alaşımları	%60-80 nikel %13-20 krom ihtivâ eden alaşımlar yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılır. Bu alaşımlar 1150 ⁰ C'ye kadar sıcaklıklarda korozyona dayanıklıdır. Bu alaşımlarda az miktarda demir de bulunmaktadır. Diğer %80 nikel %20 krom ihtivâ eden alaşıma İnkonel denir ve elektrik direnç teli olarak kullanılır. İnkonel alkalilere, organik bileşiklere, amonyak karbondioksit gibi gazlara dayanıklıdır.

Tablo 2.7 devam

Para alaşımları	Genel olarak bakır ve nikel ihtivâ ederler. Nikel gümüşleri, gümüş gibi beyaz olup bakır, nikel ve çinko ihtivâ ederler. Gümüş yoktur. Alaşıma beyazlığı nikel ve çinko verir. Bu alaşımın 200 çeşidi vardır. En çok kullanılanı, %65 Cu, %18 Ni ve %17 Zn ihtivâ eder.
Hastelloy D alaşımı	%85 Ni, %10 Si ve %3 Cu ihtivâ eder ve bu alaşım sülfat asidine dayanıklıdır. Kromel (%90 Ni, %10 Cr) ve Alümel (%94 Ni, %3 Mn, %2 Al; %1 Si) alaşımlar termokuplarda 1200°C'ye kadar kullanılır.
Nikrom	Ni, Fe, Cr ve Mn alaşımıdır. Elektrikli tost makineleri ve ütülerdeki ısıtma telleri (direnç teli) nikromdan yapılır

Saf nikel bilhassa kaplamacılıkta kullanılır. Kaplamanın yapılması için, önce kaplanacak madde bakır sonra nikel ile kaplanır. Bu işleme nikelaj ismi verilir. Nikel, akümülatör yapımında da kullanılır. Alaşımlar içinde sanâyide en çok kullanılanı, paslanmaz çeliktir. Bu çeliklerde nikel oranı, çeliğin kullanma yerine bağlı olarak değişir. %74-77 altın, %17 nikel ve %6-9 çinkodan yapılmış alaşım platine benzer. Bu yüzden platin yerine kullanılır. %46 nikelli demir alaşımına platinit denir. Platinitin uzama katsayısı cam ile aynıdır. Bu yüzden platinit cama yapıştırılır. Alman gümüşü Cu, Ni ve Zn meydana gelmiştir. Nikel cevheri, başlıca paslanmaz ve alaşım çeliği üretiminde, demirsiz alaşımlarda, elektrokaplama kullanılır. Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayiinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayiinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır. İnsanlarda zehir etkisi, özellikle nikel bileşikleri ağız yoluyla alındığı zaman ortaya çıkmaktadır (Arslan 2004). Nikel içeren atıksular alıcı ortamlara karıştığında zararlılık sınırı balıklarda 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için ise 3-4 mg/L

olmaktadır. Literatürde Ni^{+2} iyonunun çökme pH'ı 9,2–9,4 olarak verilmiştir (Velicangil 1987).

2.2. Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri

Ağır metal iyonlarının doğal ortamdaki seviyelerinin tespitinde ve uzaklaştırılması konusunda değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları: kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, elektroliz, biyolojik yöntemler, koagülasyon-flokülasyon, yüzdürme, elektrodiyaliz, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve adsorpsiyon oluşturmaktadır (Coughlin *et al.* 1997).

2.2.1. Kimyasal çöktürme

Ağır metallerin zor çözünen tuzlarını çöktürme esasına dayanır. Ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan dolayı ağır metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Çok basit bir metot olmasına karşılık çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok az olması bu işlemin önemli bir dezavantajıdır. Atıksulardan bakır, çinko, demir, nikel ve kobaltın uzaklaştırılmalarında hidroksitler; kadmiyum, ve cıvanın çöktürülmesinde ise sülfürler kullanılır (Keskinler vd 1994).

2.2.2. İyon değiştirme

İyon değiştiriciler suda bulunması istenmeyen anyon ve katyonların uzaklaştırılması işleminde kullanılır. İyon değiştirme işleminde katyonlar hidrojen veya sodyum iyonuyla, anyonlar da hidroksil iyonuyla yer değiştirirler. İyon değiştirici reçineler, organik veya inorganik yapıya sahiptirler. Atıksu arıtımında kullanılan iyon değiştiricilerin çoğu sentetik reçinelerdir (Özer 2007).

2.2.3. Membran filtrasyonu

Membranları basınç altında çalışan bir çeşit filtre olarak düşünmek mümkündür. Membranların por çapları çok küçük ince zarlardır. Membranın işlevini yerine getirmesini sağlayan faktörler, konsantrasyon, sıcaklık ve gerilim farklarıdır. Bu faktörlerden hangisinin ağırlık kazandığına bağlı olarak proses değişir. Çözücünün membrandan geçmesini gerektiren prosesler osmoz, çözünen maddenin membrandan geçmesini sağlayan proses ise diyaliz olarak adlandırılmaktadır. Atıksu artımında bu proseslerin tamamı kullanılmaktadır. Membranlar arıtma sistemlerinin önemli bir parçası olup günümüzde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Ateş 2006).

2.2.4. Elektroliz

Elektroliz yöntemiyle atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde atıksu bir elektro kimyasal hücreye konur. Uygulanan gerilim sonu ağır metal iyonları civa katot üzerinde toplanır. Seçiciliği oldukça yüksek olan bu prosesin en önemli dezavantajı, katot üzerinde metal birikim hızının yavaş ve işlem süresinin uzun olmasıdır (Özer 2007).

2.2.5. Biyolojik yöntemler

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi olarak tarif edilmektedir. Ölü bakteriler, mayalar, mantarlar ve aktif çamur atık suların arıtılmasında biosorbent olarak kullanılabilir. Atıksularda bulunan kimyasal maddelerin cinsi ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyası, biyosorpsiyonu direk olarak etkilenmekte ve avantajlı hale gelmektedir. Biyosorsiyon, biyolojik türleri oluşturan bileşikler ve metal türleri arasında meydana gelen fiziko-kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleşmektedir (Metcalf *et al.* 2003).

2.2.6. Koagülasyon-flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon ağır metal içeren atıksuların iyileştirilmesinde kullanılan diğer bir yöntemdir. Koagülasyon prosesinin prensibi atıksuya eklenen koagülantların kararsız partiküller oluşturması ve çökmesidir. Partikül boyutu arttıkça koagülasyonu çamur floküllerine dönüşen kararsız partiküllerin flokülasyonu izler. Bu teknikte genel yaklaşım, pH ayarlanması ve partiküller arası itme kuvvetinin üstesinden gelecek demir-alüminyum tuzları gibi koagülantların eklenerek karıştırılmasıdır. Çamur çöktürülmesinde artış, çamuru susuzlaştırma özelliklerinin iyileştirilmesi, bakteriyal inaktivasyon kapasitesi ve oluşan çamurun stabilitesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Bu avantajlarının yanı sıra yüksek maliyetli kimyasal tüketimi ve ağır metal içeren çamurun bertarafı sistemin önemli bir dezavantajıdır. Bu tür problemlerin üstesinden gelebilmek için daha az çamur oluşturarak daha küçük kolloidal partikülleri bile uzaklaştırabilen elektrokoagülasyon daha iyi bir alternatiftir. Ancak elektrokoagülasyonda da oluşan metalik hidroksit floklarının temizlenmesi problem oluşturmaktadır ve değerli metallerin geri kazanılmasını imkansız hale getirmektedir (Özer 2007).

2.2.7. Yüzdürme (Flotasyon)

Seçici bir kimyasal kullanılarak yapılan köpük flotasyonu atıksu içindeki belirli bir kısım bileşenleri köpüklendirerek yüzdürmeye dayanır. Köpük oluşturan yüzey aktif madde metal iyonları ile hidrofobik reaksiyon oluşturur. Belirli endüstrilerde iyice denenmiş bir katı/sıvı ayırma tekniğidir. Sadece fiziksel ayırma işlemi olmasına rağmen yüzdürme ile ağır metal gideriminin endüstriyel uygulama potansiyeli vardır. Zeolit ve kabazit (chabazite) gibi düşük maliyetli adsorbent maddeler, metal konsantrasyonunun 60-500 mg/L arasındaki değerlerde olduğu atıksularda %95'lere varan giderim verimi sağlamıştır (Ateş 2006). Flotasyon inorganik atıklardaki metal konsantrasyonu 50 mg/L den az veya 150 mg/L den daha fazla olduğu durumlarda da kullanılabilir. Diğer avantajları küçük partiküllerin daha iyi uzaklaştırılması, daha kısa hidrolik alıkoyma zamanı ve maliyetin düşük olmasıdır (Örnek 2006).

2.2.8. Elektrodiyaliz

Sadece anyon veya katyon geçiren elektrik potansiyeli uygulanmış reçine membranlar kullanılır. Bu kısıtlamalarına rağmen ağır metaller içeren atıksuların iyileştirilmesinde yüksek konsantrasyonda akım sağlama ve suda istenmeyen kirlilikleri uzaklaştırma gibi avantajları vardır. Krom ve bakır gibi metaller geri kazanılabilir. Elektrodiyaliz dikkatli operasyon ve periyodik bakım gerektirir. Diğer kullanım alanları, deniz suyundan tuz üretimi, organik akımlardaki inorganik kısımların alınmasıdır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır (Coughlin *et al.* 1997).

2.2.9. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyonda düşük mol ağırlıklı eriyik ve suyun geçişi mümkün olur. Membranın boşluklarının boyutundan büyük boyuta sahip makromoleküller ise geçemez. Membranın boşluklarının boyutu 5-20 nm dir. Ultrafiltrasyonun en önemli avantajları küçük yüzey alanı ihtiyacı ve düşük sürme kuvvetidir. Membranın tıkanmasından dolayı ultrafiltrasyonun performansı düşebilir. Performansın düşmesi akım akışının düşmesi ve membranın geçiş basıncının artması ile anlaşılır. Bu durum membran malzemesine de etki eder ve malzemenin değiştirilmesi gerekebilir. Bu da işletme maliyetine etki eder (Özer 2007).

2.2.10. Nanofiltrasyon

Nanofiltreler ve ters osmoz arasında özelliklere sahip bir prosestir. Nanofiltredeki yüklü anyonlar ve geri çevrilen deşarjdaki metal iyonları arasında bir potansiyel oluşur. Bu durum sisteme elektriksel bir özellik verir. Nanofiltrelerde daha düşük basınç gerektiğinden bu filtreler arıtmanın işletme maliyetlerinin düşmesine neden olur (Özer 2007).

2.2.11. Ters osmoz

Basınç etkisi ile atıksuyun yarı geçirgen bir membrandan sadece su kısmı diğer taraftaki akıma fiziksel olarak geçerken, organik ve inorganik bileşikler büyük molekül yapıları nedeniyle atıksu akımında kalır ve konsantre edilmiş olurlar. Membranların boşluk boyutu 10-4 µm dir. Besleme çözeltisinin osmotik basıncından daha büyük bir hidrostatik basınç uygulayarak katyonik bileşikler sudan ayrılır. Bu yöntemde yüksek ağır metal giderimi avantajına rağmen çok yüksek basınç ve sonuçta yüksek enerji tüketimi gerekir. Ters osmozun diğer avantajı ise, yüksek akım akışı ve değerli metallerin geri kazanılabilmesidir. Bunun yanında suyun tekrar kullanım imkânı, yüksek kimyasal stabilite ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve mekanik sağlamlık söz konusudur. Membranın tıkanması süzüntü akışı debisini zamanla düşürür. Bu durum yüksek enerji tüketimine neden olmaktadır. Ayrıca bu proseslerin işletiminde deneyimli personel gerekmektedir. Bütün bunlar işletme maliyetini arttırmaktadır (Humphrey 1973).

2.2.12. Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (Gregg and Sing 1982).

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülüleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya molekülüleri denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir (Patterson 1975).

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözeltilerden alınması, çözünen katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına da desorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorblanan, yüzeyine çeken maddeye de adsorbent denir. Fiziksel, kimyasal, biyolojik ve iyonik olmak üzere farklı adsorpsiyon türleri vardır (Basmadjian 1997).

2.2.12.a. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmış anlamında olan fizisorpsiyonda, adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası Van Der Waals kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen tersinir bir olaydır. Fizisorpsiyonun entalpisi 20 kJ/mol civarındadır. Örneğin gaz ile katı arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri gazın kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha büyük ise katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşarak adsorplanır. Fiziksel adsorpsiyonda Van Der Waals kuvvetleri etkili olduğu için bağlar zayıftır (Gregg and Sing, 1982). Adsorpsiyonda gazın yoğunlaşması gizli ısısından birazdaha fazla ısı açığa çıkar. Adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur fakat katının tüm yüzeyini kaplar. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Adsorbent gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek desorpsiyonu sağlanır. Tersinir özelliğinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek tekrar kullanılabilir (Önal 2005).

2.2.12.b. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) da, adsorplanan madde ve katı yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşumuyla yüzeye tutunurlar. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısındadır ve aktivasyon enerjisi yüksektir.

Kemisorpsiyonun entalpisi 200 kJ/mol civarındadır. Kimyasal adsorpsiyon katının tüm yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde oluşmaktadır (Dönmez 2006). Kemisorpsiyon tek tabakalıdır ve tersinmezdir. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki farklar Çizelge 2.8’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.8. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun özellikleri (Dönmez 2006).

PARAMETRE	FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Çözünmüş maddeler, kritik sıcaklığın altındaki bütün gazlar,	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklıkta etkilidir	Geniş bir sıcaklık aralığında olabilir
Adsorpsiyon ısısı	Düşük (20-40)	Yüksek (>80)
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla, ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Tek tabaka kapsamı	Koşullara bağlı olarak teki veya çoklu tabaka	Tek-tabaka
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.2.12.c. Biyolojik adsorpsiyon

Atıksudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Mikroorganizmalar tarafından çevrelenmiş çözeltilerdeki anyon ve kationların tutulması ve biyolojik degradasyonunun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (S. *et al.* 2004).

Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorbent, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle beraber olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır (Atalay 2007). Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır.

2.2.12.d. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunmasıyla gerçekleşmektedir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü de aynı anda ve ardı ardına görülebilir (Ross and Oliver 1964; Hassler 1974).

2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorplamaya etki eden faktörlerin başlıcaları, yüzey alanı, adsorbantın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbantın çözünürlüğü, ortamın pH değeri, temas süresi ve sıcaklıktır (Kılıç 2004).

2.3.1. pH

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediğinden, adsorbentın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleride etkilediğinden adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Metal iyonları adsorpsiyonun pH değerine bağımlılığı, kısmen metal iyonlarının sulu çözelti kimyasından, kısmen de adsorbentın çözelti içersinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Metal iyonlarının çökmesi ve hidroliz sonucu çözünen türlerin derişimi değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir (Yörükoğulları 1997).

Çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorplanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunun nedeni; çözeltildeki adsorplanan iyonların ve adsorbent yüzey atom ve moleküllerinin, pH değişimleriyle meydana gelen yeni iyonlarla etkileşmesidir. Böylece adsorplanan iyonlar kompleks iyonlara dönüşmekte ve adsorbent yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek bu iyonları tercih etmesi sonucunda adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır (Yörükoğulları 1997).

2.3.2. Adsorbentın çözünürlüğü

Çözünürlük ne kadar yüksek olursa adsorbent ve çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olmaktadır. Bununla birlikte, adsorblama miktarı da o kadar düşük olmaktadır. Bunun yanında, iyonlaşan moleküller ele alındığında, nötr moleküllerin, yüklü moleküllere göre daha iyi adsorblandığı görülmektedir (Öztürk 2006).

2.3.3. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren (ekzotermik) bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltmaktadır. Adsorpsiyon endotermik (ΔH pozitif) olduğunda ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını artırmaktadır. Sabit basınç altında gerçekleşen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH), sistemin adsorbladığı ısıya eşittir. Sabit basınç altında, bir adsorblama işleminin denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki, Van't Hoft esitliği ile verilmektedir (Yadava *et al.* 1991).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.1)$$

Eşitlik farklı sıcaklıklar ve farklı denge sabitleri ele alınarak integrali alınırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta H^{\circ}; \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2' ye farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorblama işlemlerinin denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine ($\ln K$) 'ye karşı, $1/T$ verileri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ΔH° 'ı verir. Adsorblamanın Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Normal şartlar altında, sabit sıcaklıkta yapılmış bir adsorblama deneyinde gerçekleşen entropi değişimi (ΔS°), Gibbs serbest enerjisi ile aşağıda gösterildiği gibi bağlıdır (Yadava *et al.* 1991).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (2.3)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.4)$$

Burada,

ΔG° = Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° = Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° = Entropi değişimi (kJ/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

K: Denge sabiti

2.3.4. Çözelti derişimi

Adsorpsiyonun hızı çözeltilerde bulunan iyon ya da moleküllerin derişimi ile doğru orantılıdır. Çözeltinin konsantrasyonun artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar. Fakat adsorbanın yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimin artması adsorpsiyonu yavaşlatır. Kullanılan adsorbent miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir (Yörükoğulları 1997).

2.3.5. Yüzey alanı

Adsorplama bir yüzey olayı olup adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Adsorbentın birim ağırlığına karşı adsorplanan madde miktarı, katı maddenin porozitesine bağlı olarak artmaktadır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Humphrey 1973).

2.3.6. Karıştırma hızı

Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumlarda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artırdığından difüzyona karşı direnci artırır. İyi bir şekilde karıştırma gözenek difüzyonunu tetikler (Önal 2005).

2.3.7. Temas Süresi

Adsorblama çalışmalarında, adsorblama hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorblama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorblama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorblama dış yüzey yerine adsorbantın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorblamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbantlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorblama hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbantlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Humphrey 1973).

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Keskinler vd 1994). Denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belli bir dağılım gösterir. Katı ve sıvı fazlardaki madde oranı adsorpsiyon olayındaki denge durumunun bir ölçüsüdür.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta, dengede çözültide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklıkta sabit tutulduğunda gaz fazında adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Böylece adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Dönmez 2006). Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorban ve adsorplanan miktarların önceden belirlenmesinde ve prosesin kapasite ve fizibilitesinin belirlenmesinde deneysel izotermi önemli. Bu amaçla adsorpsiyon izotermi tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir (Glasstone and Lewis, 1960). En genel kullanım gören izotermi Langmuir, Freundlich, BET, Dubinin–Radushkevich izotermidir

2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonunun tek tabakalı olduğunu varsayar. Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonuyla ilgili kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuirin bu teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayanmaktadır (Berkem vd 1980).

- Adsorplanmış olan gaz monomolekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gazın miktarı, katı yüzeyden ayrılan gazın miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyiyle orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin genel denklemi (Doğan 1989).

$$q_e = \frac{qmKCe}{1 + KCe} \quad (2.5)$$

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali ise:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm} + \left(\frac{1}{Kqm} \right) \frac{1}{C_e} \quad (2.6)$$

Şeklinde olup, $1/C_e$ karşı $1/q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek bu grafik yardımıyla q_m ve K sabitleri hesaplanabilmektedir (Dönmez 2006).

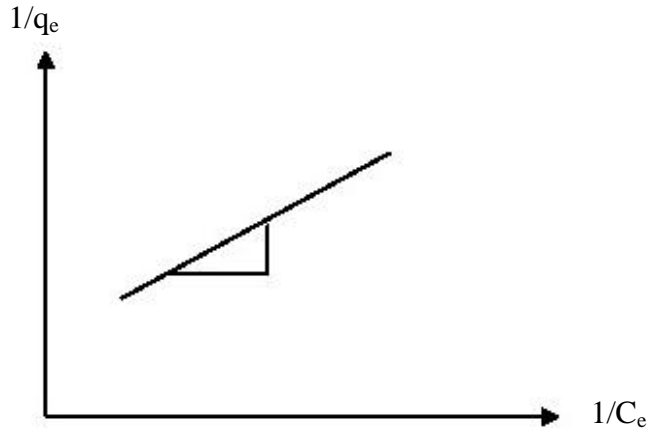
Burada;

q_e : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent)

C_e : Denge durumunda adsorplanmadan çözümlerde kalan çözünen derişimi (mg/L)

K : Adsorpsiyon net entalpisiyle ilgili bir sabit.

q_m :Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)



Şekil 2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin

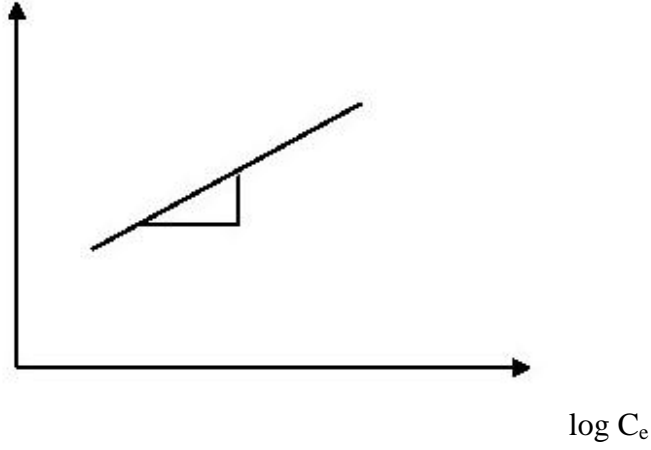
2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izoterminin

Freundlich adsorpsiyon izoterminin genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır.

Bu model, Langmuir modelindeki K_L 'nin, yüzey örtüsü q 'nin bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir (Keskinler vd 1994). Adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken, adsorbent yüzeyinin dolmasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Bu değişim;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Şeklinde verilen denklemlerle ifade edilmektedir.



Şekil 2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich modelinin Logaritmik şekli doğrusal olup;

$$\log q_e = \log K_f \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.8)$$

Eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte; K_f ve $1/n$ sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir. K_f adsorpsiyon kapasitesinin, $1/n$ ise adsorpsiyon şiddetinin bir ölçüsüdür ve $1/n$ değeri 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir.

2.4.3. Bruauer-Emmett-Teller (B.E.T) adsorpsiyon izotermi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentin yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı adsorpsiyon için pratik olarak uygulanabilen bir izoterm denklemi geliştirmişlerdir. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır. BET izotermi, adsorbatın, yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya

uygulanmış şeklidir (Brunauer *et al.* 1938). Çok tabakalı adsorblamanın açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. BET modeli, diğer bir tabakanın adsorblamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini kabul eder. Ayrıca her bir tabakada eşit adsorblamanın olduğunu kabul eder. BET izotermi şu şekilde verilebilir (Sawyer *et al.* 1978).

$$q_e = \frac{bCeK}{(C_s - Ce)(1 + (b-1).(Ce / C_s))} \quad (2.9)$$

Bu denklemi doğrusal hale getirirsek;

$$\frac{Ce}{(C_s - Ce)q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{(K-1)Ce}{KbC_s} \quad (2.10)$$

Denklemi elde edilir. Burada;

C_e = Adsorblama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3)

q_e = Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

K = Enerji ile ilgili sabit (dm^3/mg).

b = Birim adsorbant üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı

C_s = Çözeltinin doygunluk konsantrasyonu (mg/dm^3)

Burada, C_e/C_s 'ye karşılık $C_e/(C_s - C_e)q_e$ grafiği çizilirse, grafiğin eğimi $(K-1)/K.b$ ve kesim noktası da $1/K.b$ olur. Buradan K ve b sabitleri bulunabilir (Benefield *et al.* 1982).

Yukarıda anlatılmış olan izotermler genel kullanım gören izotermlere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermlere örnek olarak aşağıdaki izotermler verilebilir.

- Temkin: Sorpsiyon ısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlar için

2.4.4. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Diğer izotermelerin çoğunda elde edilen sabitler, adsorblamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezler. Fakat D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorblama enerjisi, adsorblamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar (Dąbrowski 2001). Bu izoterm homojen bir yüzey ve sabit bir adsorblama potansiyeli temeline dayanmaz. D-R izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorblama işlemlerini açıklamada kullanılır. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir (Ho and Mckay 1999).

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon \quad (2.11)$$

Denklemden $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ olarak ifade edilebilir. Bu denklemden,

C_e = Adsorblama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l).

q_e = Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

ε = Polanyi potansiyeli

q_m = Adsorbantın maksimum kapasitesi

k = D-R izotermi adsorpsiyon enerji sabiti

R = Evrensel gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.K)

T = sıcaklık (K).

$\ln q_e$ ' ye karşılık ε^2 grafiği çizilirse, k ve q_m değerleri hesaplanabilir. Bu izoterminden elde edilen k sabiti kullanılarak ortalama adsorblama enerjisi bulunabilir.

$$E=(2k)^{-1/2} \quad (2.12)$$

E:AdsorpsiyonEnerjisi(kJmol⁻¹)

Bulunacak olan enerji değerinin 8-16 kJmol⁻¹ değerleri arasında yer alması adsorblanmanın genel olarak iyon değişimi ile olduğu anlamına gelir. Enerjinin 8 kJ.mol⁻¹'den küçük olması durumunda, adsorblama fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. Bunun tersine, enerji değeri 8 kJ.mol⁻¹'den daha büyük ise, adsorblama mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Kurtoglu and Atun 2006).

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbent- adsorbat temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho and Mckay 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbentın adsorbat tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Metcalf *et al.* 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilebilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbentın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonunun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarakda adsorbatın adsorbentın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbatın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu

düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir hareket yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3.basamak olduğunu söyleyebiliriz. (Basibuyuk and Forster 2003).

Asağıda önerilen birinci ve ikinci derece kinetik modellerden yararlanılarak, tüm adsorblama basamaklarını içeren adsorblama hız sabitleri bulunabilir.

Birinci dereceden kinetik denklemini şu şekildedir (Aksu 2002).

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q) \quad (2.13)$$

Bu eşitlikteki,

k_1 : Lagergren kinetik model hız sabiti ($l \text{ dak}^{-1}$)

q_e : Dengede adsorplanan adsorbent miktarı veya adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : t anında adsorplanan adsorbent derişimi (mg/g)

Eşitlik sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ ' dan $t = t'$ ye ve $q_t = 0$ ' dan $q_t = q_t'$ ye değışiyorsa) integre edilirse (2.14) eşitliği elde edilir:

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e - q_0} = -K_1 t \quad (2.14)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği, $\log(q_e - q_t)$ 'ya karşı t grafiğinin bir doğru vermesi ile mümkündür. Bu doğrunun eğiminden q_e ve y-eksenini kesim noktasından k_1 sabitleri hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda, toplam adsorblama süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorblama çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk gösterir.

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (2.15)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_o^2} + \frac{t}{q t} \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte;

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dak)

q_e : Denge de adsorplanan adsorbent miktarı (mg/g)

q_t : t anında adsorplanan adsorbent miktarı (mg/g).

Bu biçimde doğru denklemi haline getiririz. Buradan, t/q_t 'ya karşı $1/q_t$ doğrusunun eğiminden q_o ve y-ksenini kesim noktasından k_2 sabitlerini bulabiliriz (Özkan 2003). İkinci derece kinetik modeli, katı adsorbantın adsorblama kapasitesine dayanır. Birinci kinetik modelin aksine, tüm adsorblama süresince uygunluk gösterir.

Partikül içi difüzyon hız eşitliği,

Kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir (Annadurai *et al.* 2002). Genel olarak başlangıç hızı eşitlik (2.17) ile gösterilir.

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (2.17)$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirildiğinde ise eşitlik (2.18) elde edilir.

$$q_t = k_t \cdot t^{1/2} \quad (2.18)$$

2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi (yani adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri katı sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinin, yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının kilit noktasıdır. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilirler (Sarıkaya 1993).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.19)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

K_C : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.20)$$

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky *et al.* 2002; Nollet *et al.* 2003).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.21)$$

Yukarıdaki Eşitlik 1.16 ve Eşitlik 1.18'in birleştirilmesi ile Van't Hoff eşitliği elde edilir.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.22)$$

Birçok farklı sıcaklık altında izotermeler ölçülerek Eşitlik 1.19'a göre $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i verecektir (Nollet *et al.* 2003).

ΔG° tepkimenin kendiliğinden olma eğilimine sahip olup olmadığını belirler. Serbest entalpi değişimi eksi olan tepkimeler kendiliğinden, artı işaretli olan tepkimelerin tersi kendiliğinden yürürken, sıfır olan tepkimeler denge konumundadır (Sarıkaya 1993). ΔH° tepkimenin endotermik veya ekzotermik olup olmadığını belirler. ΔH° ; (+) işaretli ise ya da $\Delta H^\circ > 0$ ise olay endotermiktir. ΔH° ; (-) işaretli ise ya da $\Delta H^\circ < 0$ ise olay egzotermiktir. ΔS° sistemlerdeki düzensizlik arttıkça, entropi de artar. Bu durum da faydalı (iş yapabilir) enerji miktarını azaltır. Faydasız enerjiyi (entropi) artırır. Eğer bir sistem tamamı ile düzenli ise entropisi sıfır olabilir. Entropi, enerji gibi korunan bir özellik değildir. Bütün enerji değişimlerinde çevre ile sistemin entropi değişimlerinin toplamı daima pozitiftir. Bu da evrendeki toplam entropinin sürekli artmasına sebep olur.

2.7. Adsorbantlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bütün katılar bir kristal yapıya sahip olsun yada olmasın az yada çok bir adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılara örnek olarak aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler verilebilir (Tekir 2006).

Adsorbanların geniş kullanım alanına sahip olmalarının nedenleri olarak, yüksek seçiciliklerinin olması, kolay elde edilebilmeleri, geri kazanılabilmeleri, çevre için güvenli olmaları, yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları, daha az çamur hacmi üretilmesi ve diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve pratik olmaları verilebilir. Adsorbanlar inorganik, biyolojik ve organik adsorbanlar olmak üzere üç grupta incelenebilir (Atalay 2007).

2.7.1. İnorganik adsorbanlar

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında aktif karbon, bentonit, sentetik zeolit, perlit, uçucu kül, aktif alümina bazı metal oksitler (Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , SiO_2), bazik karbonatlar ($ZnCO_3$), geotit (α - $FeOOH$), wollastonit (α -kalsiyum meta silikat), montmorillonit gibi inorganik adsorbanlar kullanılmaktadır (Mavros *et al.* 1993).

Bunlara arasında metal oksitler ve aktif karbon yaygın olarak kullanılan adsorbanlardandır. Aktif karbon, yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbentlerin en önemlilerindedir. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler. Aktif karbonun adsorbent özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir.

Adsorpsiyon yöntemiyle metallerin uzaklaştırılmasında inorganik adsorbent malzeme olarak killerin kullanılması, killerin ülkemizde bol miktarda bulunması, ucuz olması,

kullanım kolaylığı ve verimi nedeniyle ilgi çekmektedir. Bentonit, hem kirleticileri tutma hem de geçirimsizliği ve çok fazla şişebilmesi nedeniyle atıksuyun başka bölgelere taşınmasını engelleme özelliğine sahip ucuz bir kil mineralidir (Atalay 2007).

2.7.2. Biyolojik adsorbantar

Algler, manatarlar, bakteriler ve mayalar biyosorpsiyon için kullanılan mikroorganizma gruplarını oluşturmaktadır (Villaescusa *et al.* 2000). Biyolojik organizmaların yüzeyleri negatif olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahiptirler (Atalay 2007). Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü tepkime alanları ile kompleks yaparak adsorplanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözüldüden metal iyonlarını bağlayabilirler. Ayrıca hücre duvarındaki proteinler iyonları bağlamak için fonksiyonel gruplarını peptit bağlarını da tercih edebilirler (Metcalf *et al.* 2003).

2.7.3. Organik adsorbantlar

Organik adsorbantlar, geleneksel iyon değiştirici reçineler (kation ve anyon değiştiriciler, su yumuşatma reçineleri) ve yeni şelat yapıcı polimerik adsorbentler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Atalay 2007).

Geleneksel iyon değiştirici reçineler bu güne kadar yaygın olarak ağır metal kazanımında ve iyi kalitede su elde etmek için su arıtma işlemlerinde kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi ve şelat yada kompleks oluşumu şeklindedir. Bir iyon değiştirici reçine geçirdiği fonksiyonel gruplara ve özgül özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini ya da değişik oranlarda her ikisini de gerçekleştirilebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar, sülfonik, karboksilik ve amin gruplarıdır (Atalay 2007).

2.7.3.a. Polimerik Adsorbanlar

İnorganik adsorbentlerin ve geleneksel iyon değiştirici reçinelerin metal adsorpsiyonunda yetersiz kalmaları nedeniyle geliştirilen şelat yapıcı reçineler olarak da bilinen organik polimerik adsorbanlar sulu ortamdan ağır metal kazanımında sıkça kullanılmaktadır. Çeşitli reaktif polimerler su yumuşatmada, endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, değerli metallerin kazanılmasında, ayrıştırılmasında ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmaktadır.

Çeşitli şekillerde elde edilen organik polimerik adsorbanların üstünlükleri şunlardır (Atalay 2007).

- Fonksiyonel grupların miktarını denetleme kolaylığı,
- Kimyasal olarak kararlı polimerin ana zincir olarak kullanılabilirliği,
- Metal adsorplanmasını artırıcı etkisi olan adsorplanacak metale özgü

Birçok fonksiyonel grubun birlikte kullanılabilmesi,

- Metali hızlı ve seçici bir şekilde adsorplayabilmeleri,
- Yeterli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları,
- Adsorpsiyon ortamına karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermeleri,
- Desorplama işlemlerinde kullanılan asitler ve bazlar gibi kimyasal maddelere karşı olan yüksek kararlılıkları
- Yenilenebilir olmaları

Organik adsorbent olarak çeşitli linyit türleri kullanılabilir. Oltu taşıda (kehribar) bir tür linyit olup tipik sedimenter teşekküllerdir. Oltu taşı, soyu tükenmiş bir çam ağacından bulunan reğinenin fosillesmesiyle oluşan, reçine parlaklığında bir taştır (Ethem 1990).

Maden kanununda kıymetli taşlar grubunda mütalaa edilen Oltu taşı, fosilleşmiş reçinelerden meydana gelmiş olup, dünyada eşine az rastlanan ve en iyi örnekleri Oltu'da bulunan cevherdir. Genellikle siyah, bazen koyu kahverengi, nadiren gri ve yeşilimsi renklerde de bulunur. Hava gazında alev çıkararak yanar geriye bir miktar kül kalır. Yanma esnasında aniden soğutulursa camlaşır ve kalıp halini alır. Sürtünme ile elektriklenip hafif cisimleri çeker. Çok geniş kullanım alanına sahip olan Oltu Taşı, genellikle süs eşyası yapımında ilgi görmektedir.

Oltu taşı, yerkabuğu içinde iken yumuşak, hava ile temas ettiğinde sertleşen, bitümce zengin kompakt bir linyit çeşididir. Karbonlu bileşikler karboksilik, karbonil, fenolik ve sülfonik grupların varlığından dolayı doğal iyon değişim kapasitelerine sahiptir. Karboksilli gruplar iyon değişim prosesinde önemli rol oynar. Metal iyonları kömür yüzeyinde yüksek affiniteye sahip karboksilat metallerle yer değiştirirler. Linyitlerin normal katyon değiştirme kapasitesi 0,05- 5 meg.g⁻¹ aralığındadır.

Karbonlu bileşikler çözeltilerden organik bileşikler ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında uygulanmaktadır. Ham karbonlu bileşikler sentetik reçine ve aktif karbon gibi çok pahalı malzemelerden daha çok tercih edilmektedir. Linyit aktif karbon hazırlanmasında kullanılmasına rağmen adsorpsiyon işlemi için doğrudan ham linyitlerin kullanıldığı çalışmalarda vardır. Aynı zamanda fosilleşmiş ağaç ve linyitlerin avantajları ucuz ve bol miktarda bulunmasıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada bazı ağır metal iyonlarının gideriminde edilen oltu taşı atıklarının kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlandı. Sulu çözeltilerden Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının giderimi ve iyon giderimi üzerine pH, adsorbent miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, karıştırma hızı ve zaman gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

3.1. Materyalin Temini ve Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan Oltu taşı Erzurum'un Oltu ilçesinden temin edilmiştir. Cevher adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilecek boyutta kırılmış ve öğütülmüştür. Denemelerde kullanılan oltu taşının tane büyüklüğü ASTM tipi standart elekler ile 60 mesh'in altına gelecek şekilde öğütülerek kullanılmıştır. Oltu taşının kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Oltu taşının kimyasal özellikleri (Çil 1997).

Kimyasal yapısı	$C_{10}H_{16}O$, Süksinik asit
Kristal sistem	Amorf
Sertlik	3 mhors (sertlik cetveline göre)
Yoğunluk	1,5 g/cm ³
Karbon oranı	%78
Oltu taşının kuru esas üzerine kimyasal analizi	
C	%77,95
H ₂	%6,72
S	%0,9
Kül	%0,3
Uçucu madde	%51,37
Rutubet	%2,18
Kalori	8064 kcal/g
Özgül ağırlığı	D 1.26 (Jayet)

3.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup Merck markadır. Adsorpsiyon deneylerindeki Pb^{+2} çözeltisi $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 'den, Cu^{+2} çözeltisi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'den ve Ni^{+2} çözeltisi ise $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ 'den gerekli miktarlar alınarak 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlandı. Çalışma çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesiyle günlük hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltiden istenilen derişimler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları için HCl ve NaOH kullanılmıştır.

3.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Adsorbent madde dozunun belirlenmesi, farklı pH, sıcaklık ve katyon konsantrasyonlarında çalışmalar 3 boyutlu kesikli reaktörlerde çalışılmıştır. Reaktant muhtevasını karıştırmak amacı ile Gallenkamp marka termostatik karıştırıcı kullanılmıştır. Elementlerin analizlerinde Shimadzu marka AA-6701F model alevli AAS cihazı kullanılmıştır. Farklı pH'larda yapılan çalışmalarda pH ölçümleri Jenway 3010-Model pH metre, numunelerin tartım işlemleri Gec Avery VA/WA Analitical Balances cihazı ile yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Adsorpsiyonla sulu ortamlardan ağır metal iyonlarının (Pb^{+2} Cu^{+2} Ni^{+2}) giderilmesi üzerine yapılan araştırmalarda, adsorpsiyonun karıştırma hızı, ortam pH'sı, adsorbent dozu, sıcaklık, metal konsantrasyonu ve temas süresine bağlılığı araştırılmıştır.

4.1. Pb^{+2} İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları

Pb^{+2} 'nin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pb^{+2} 'nin adsorpsiyonunda kullanılan parametre ve değerler;

PARAMETRELER	SEÇİLEN DEĞERLER
Karıştırma Hızı (devir/dak.)	300, 450, 600, 750
pH	3, 4, 5, 6, 7
Pb^{+2} Çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	25, 50, 75, 100
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	17, 25, 32, 40

Adsorplanan miktar aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

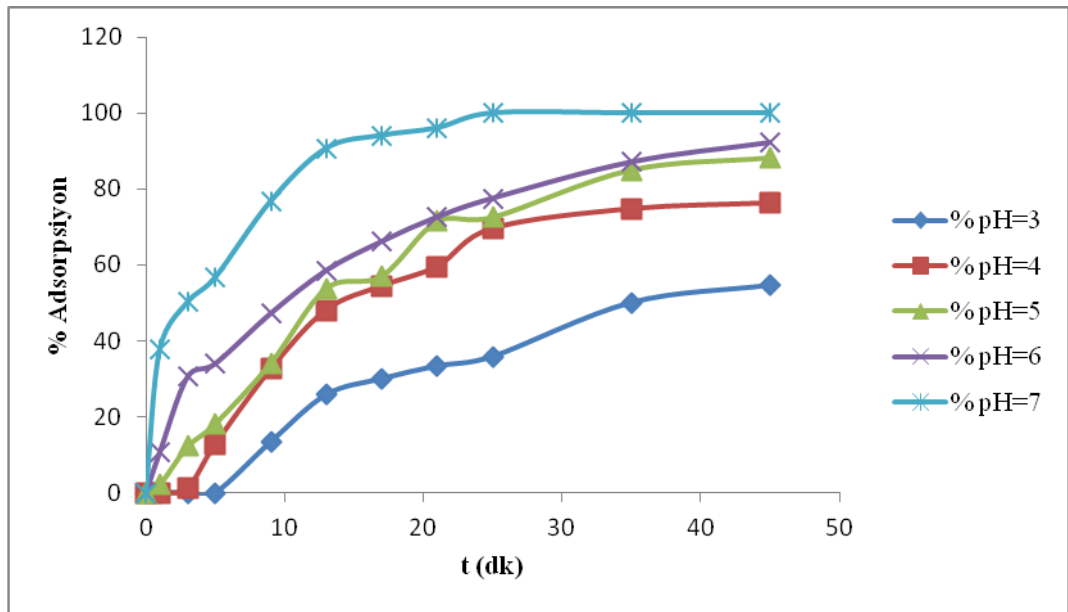
$$\%ads = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (4.1)$$

C_o = Başlangıç konsantrasyonu miktarı (mg/L),

C_e = Çözeltide kalan metal konsantrasyonu miktarı (mg/L),

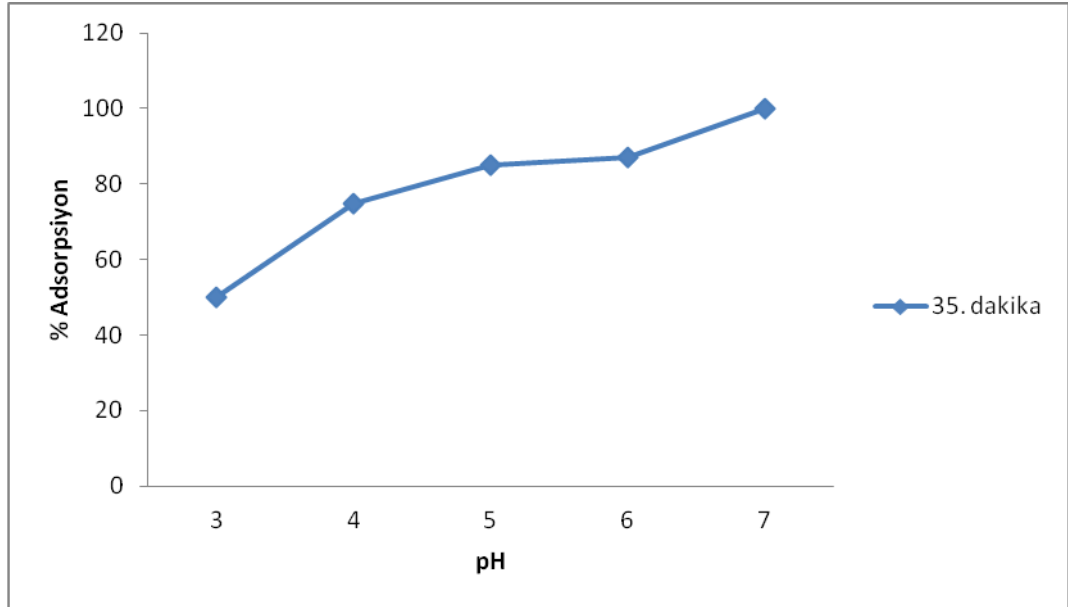
4.1.1. Pb⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi

Pb⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini pH'sı 3, 4, 5, 6, 7'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Pb⁺² iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık 17⁰C, karıştırma hızı 600, 3 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 9, 13, 17, 21, 25, 35 ve 45 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. pH ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.1'de gösterildi.

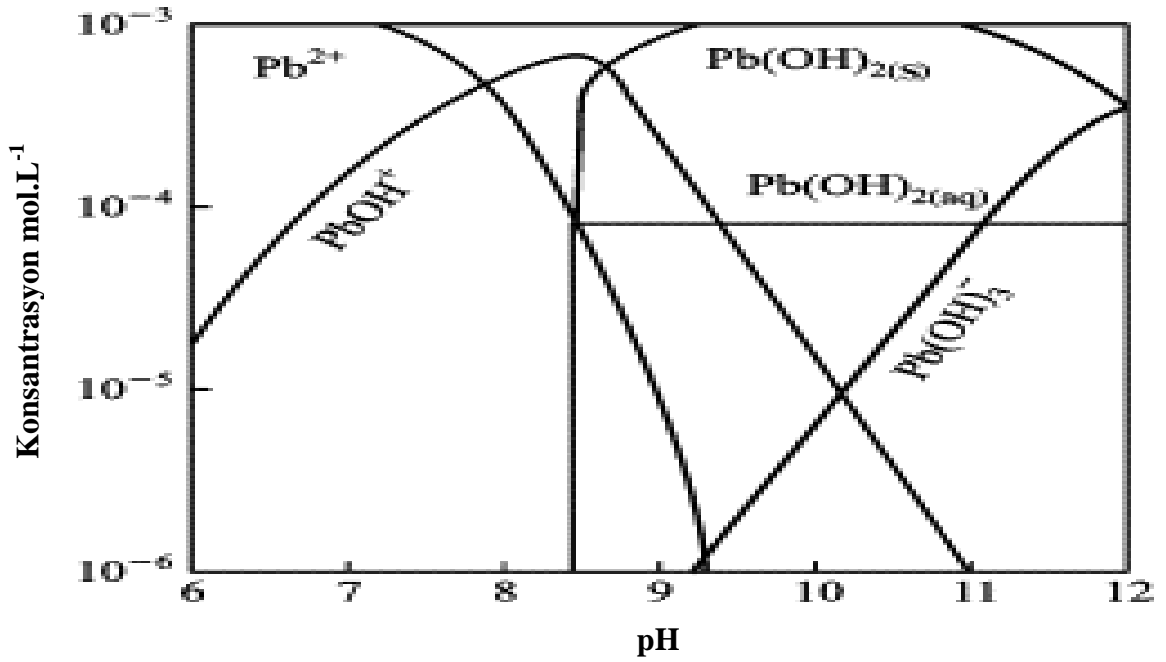


Şekil 4.1. Pb⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etki grafiği

Grafiktende anlaşıldığı üzere yüksek pH'da uzaklaştırma yüzdesinin artmaktadır. Çünkü pH'ın artması ile yüzeydeki pozitif yük azalacak, bunun sonucu olarak coulomb itme kuvveti azalacak böylece metal ile Oltutaşı atığı arasındaki çekim artacak bu olayda ise adsorpsiyonu artıracaktır.



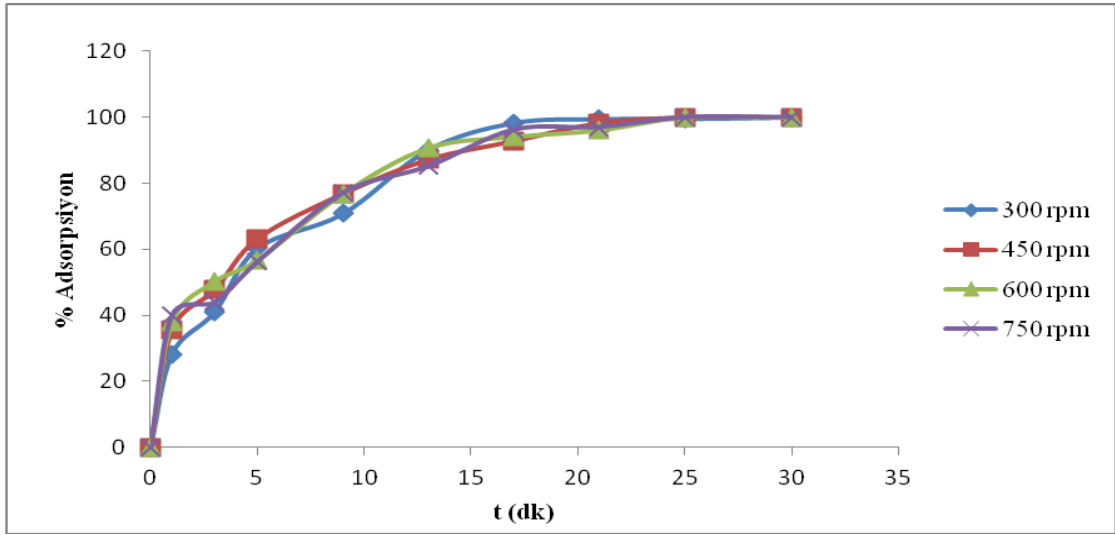
Şekil 4.2. Pb^{2+} 'nin pH değişim grafiği



Şekil 4.3. Pb 'nin hidroksit çeşitlerinin pH ile değişim grafiği (Somasundaran and Wang 2006).

4.1.2. Pb⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi 300, 450, 600 ve 750 rpm'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Pb⁺² iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık, 17⁰C, pH=7 ve doz 3 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 9, 13, 17, 21, 25 ve 30 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Karıştırma hızı ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

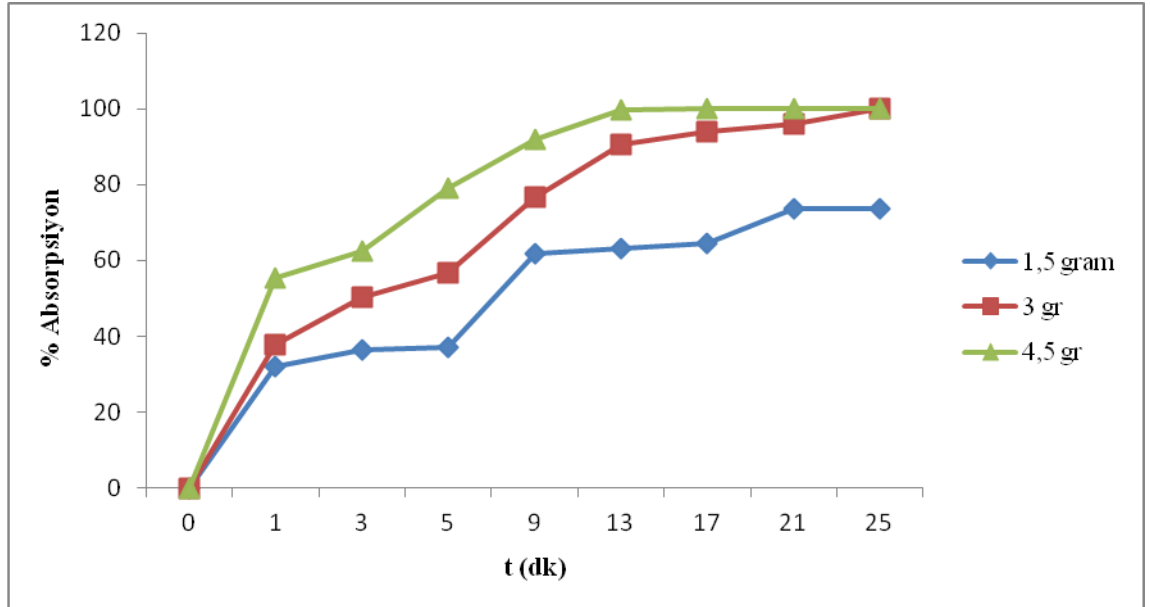


Şekil 4.4. Pb⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etki grafiği

Grafikten görüldüğü gibi karıştırma hızındaki değişiklikler Pb⁺²'nin uzaklaştırma veriminde belirgin bir artma sağlamadığı görülmektedir.

4.1.3. Pb⁺² iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisi

Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonuna adsorbent miktarı değişiminin etkisi 500 ml çözelti başına 1,5, 3, 4,5 g'da incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Pb⁺² iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık, 17⁰C, karıştırma hızı 600 rpm, pH'ı 7. Deney ortamının 1, 3, 5, 9, 13, 17, 19, 21 ve 25 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Adsorbent miktarı ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

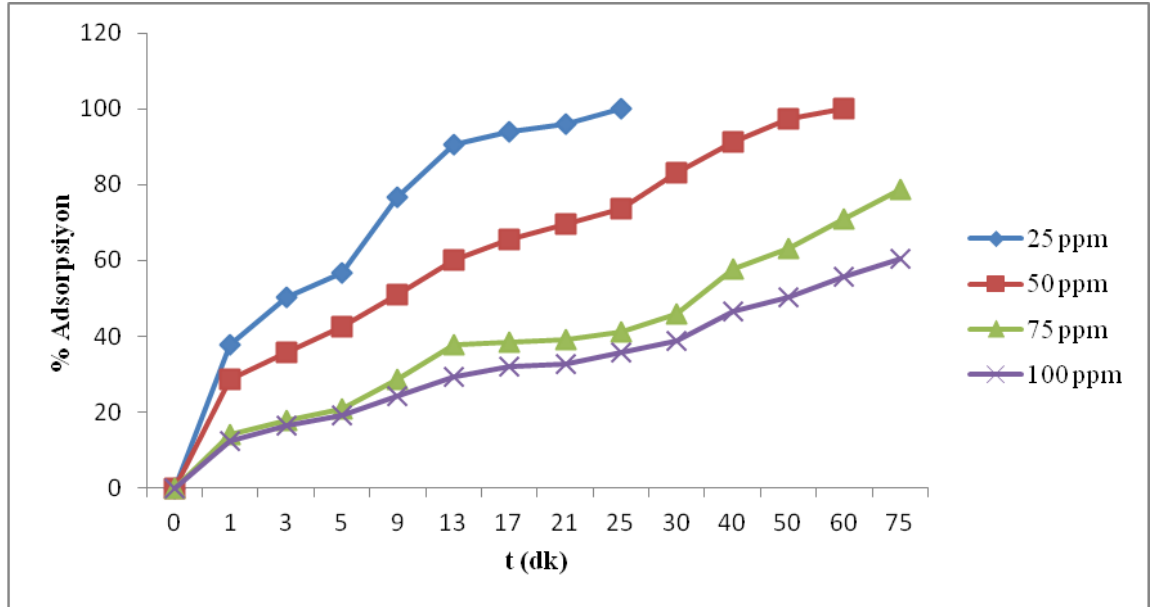


Şekil 4.5. Pb^{+2} İyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etki grafiği

Adsorbent miktarının artması, yüzey alanının artması şeklinde de yorumlanılabilir. İlave edilen adsorbent miktarının artmasıyla Pb^{+2} iyonuyla karşılaşacak adsorbent miktarı da artacaktır. Bu artış adsorplama kapasitesi üzerinde olumlu etki yapmaktadır.

4.1.4. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi

Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi 25, 50, 75 ve 100 ppm'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler pH'ı 7, karıştırma hızı 600 rpm, sıcaklık $17^{\circ}C$, doz 3 g Oltu Taşı /500 ml çözeltilidir. Deney ortamınının 1, 3, 5, 9, 13, 17, 19, 21 ve 25 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Konsantrasyon ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.6'de gösterilmiştir.

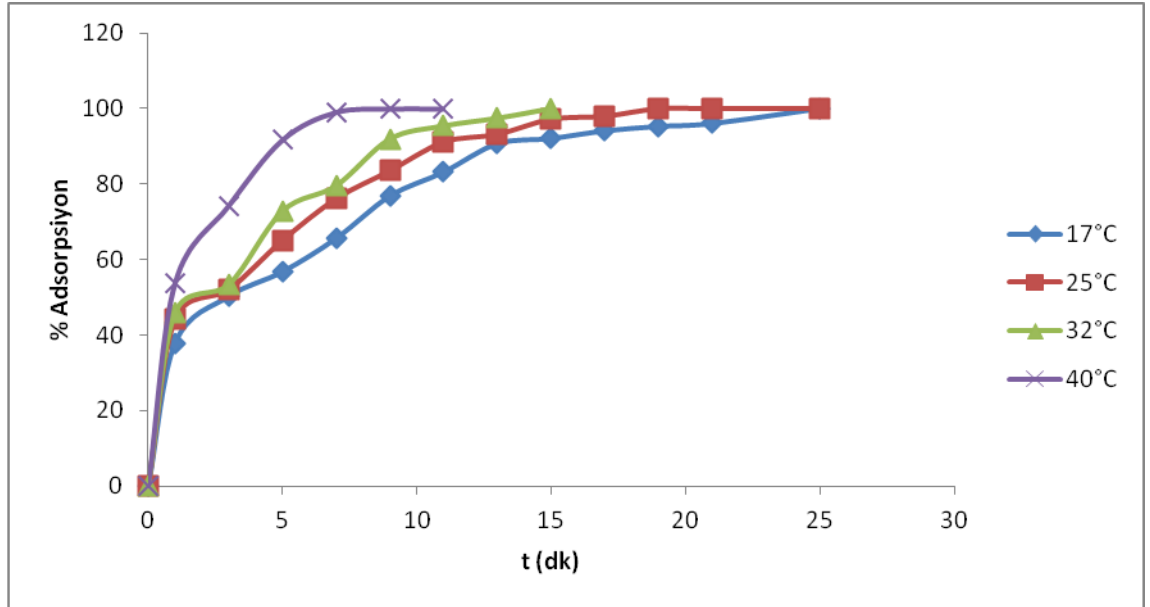


Şekil 4.6. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonunun etki grafiği

Başlangıç derişimi arttıkça Pb^{+2} 'nin adsorpsiyon verimi azalma eğilimi göstermektedir. Bunun sebebi ise, Pb^{+2} 'nin iyon derişimi arttıkça metalin bağlanacağı boş merkezlerin azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbentlerin doyunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.5. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi

Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi 17, 25, 32, 40°C incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Pb^{+2} iyonu çözeltisi 25 ppm, pH'ı 7, karıştırma hızı 600 rpm, doz 3 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 25 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Sıcaklık değişimi ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.7'da gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etki grafiği

Artan sıcaklıkla oltu taşı atığının yüzeyinde adsorplanan Pb^{+2} miktarının artması adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun artma eğilimi esas olarak oltu taşının atığının Pb^{+2} iyonları arasındaki etkileşimi artırmasından dolayı kaynaklanmaktadır.

4.2. Oltu Taşı ile Pb^{+2} Gideriminin Adsorpsiyon İzotermleri

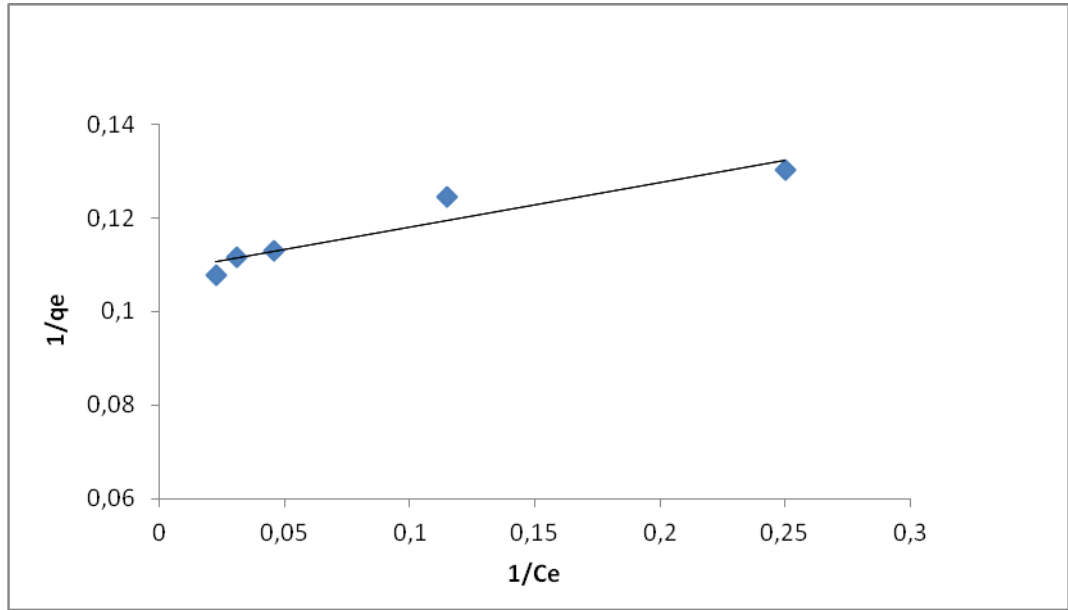
Bu çalışmada adsorpsiyon prosesinin, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve BET adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.

4.2.1. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması

Langmuir izotermi için Eşitlik 2.5 denkleminin doğrusallaştırılmış hali olan eşitlik 2.6 kullanılmıştır. $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.8'deki Pb^{+2} iyonları için elde edilen veriler doğrusal regresyon yapılarak Langmuir izoterm sabitleri ve r^2 değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.2'de verilmiştir

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qm} + \left(\left(\frac{1}{Kqm} \right) \frac{1}{Ce} \right) \quad (2.6)$$



Şekil 4.8. Pb⁺² adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği

Çizelge 4.2. Kurşun (II) İyonları İçin Langmuir sabitleri ve Regresyon Katsayıları

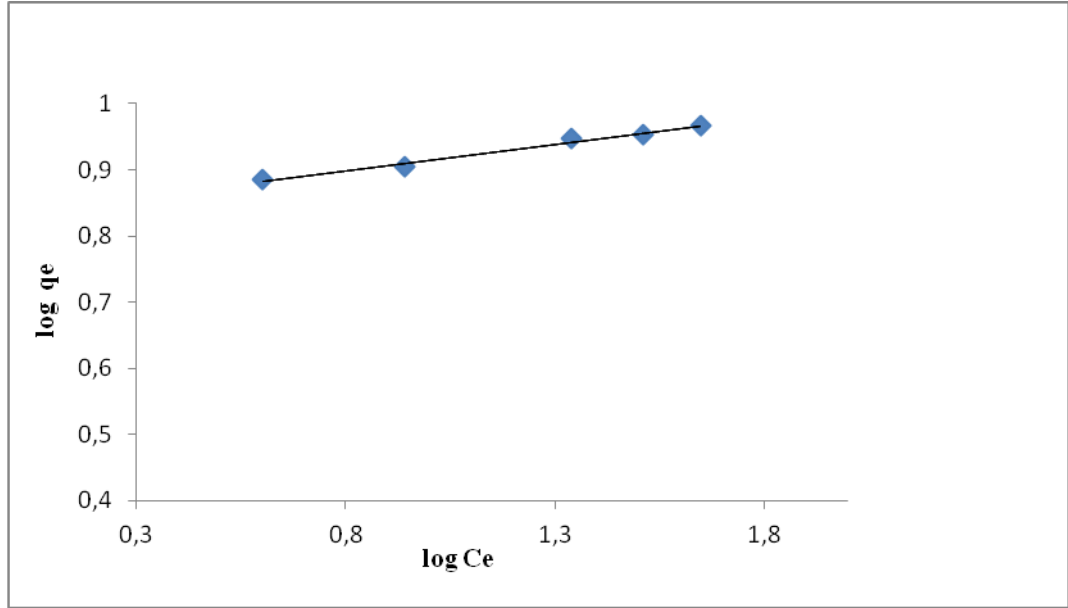
q _m	K	r ²
0,095	0,01	0,898

4.2.2. Pb⁺² iyonu adsorpsiyonunu Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması

Freundlich izotermi için eşitlik 2.7'deki denklemin doğrusallaştırılmış hali olan eşitlik 2.8 kullanılmıştır. log q_e ye karşı log C_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.9). Pb⁺² iyonları için elde edilen veriler doğrusal regrasyon yapılarak Freundlich izoterm sabitleri ve r² değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.3'da verilmiştir.

Freundlich izoterminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.8)$$



Şekil 4.9. Kurşun (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi grafiği

Çizelge 4.3 Kurşun (II) iyonları için Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları

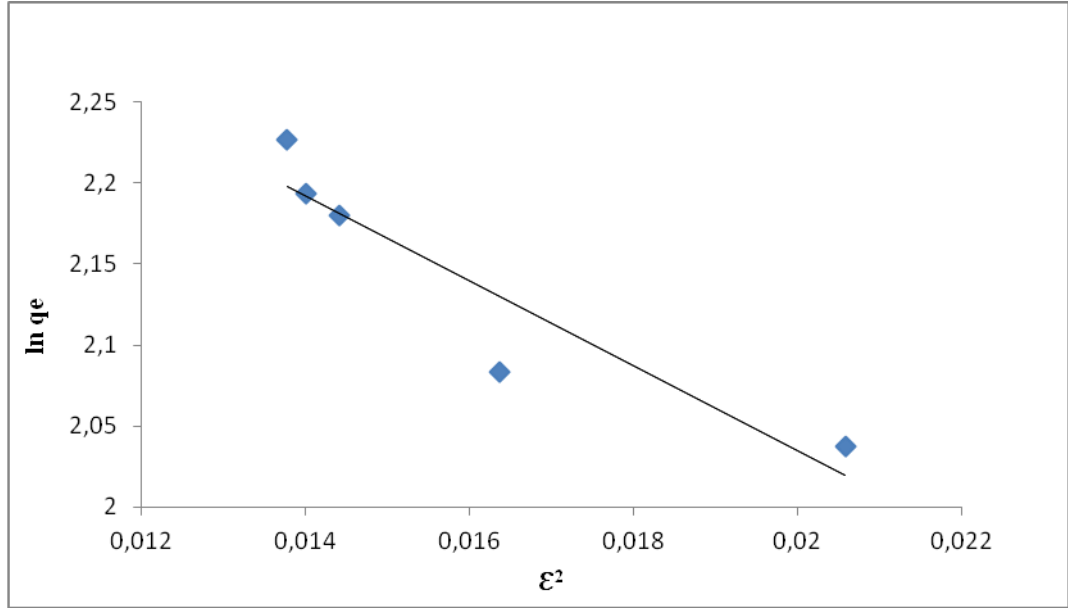
n	K_f	r^2
12,5	6,76	0,988

4.2.3. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun D-R izoterm eşitliğine uygulanması

Dubin- Radushkevich izotermi için Eşitlik 2.11 kullanılmıştır. $\ln q_e$ ye karşı ϵ^2 değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.10). Pb^{+2} iyonları için elde edilen veriler ile doğrusal regresyon yapılarak Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri ve r^2 değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Dubin- Radushkevich izoterminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\ln q_e = \ln q_s - K\varepsilon^2 \quad (2.11)$$



Şekil 4.10. Pb^{+2} adsorpsiyonuna ait D-R izoterminin grafiği

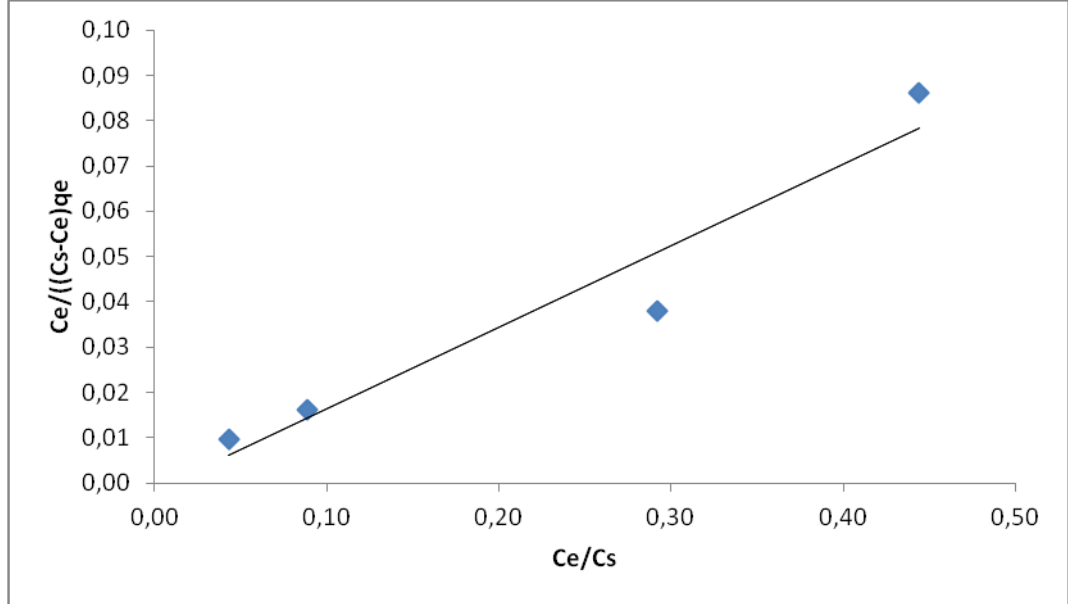
Çizelge 4.4. Pb^{+2} İyonları için D-R Sabitleri ve Regresyon Katsayıları

q_s	K	r^2
12,9	-26,3	0,871

4.2.4. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun B.E.T izoterm eşitliğine uygulanması

B.E.T izotermi için Eşitlik 2.10'daki denklem kullanılarak C_e/C_s 'ye karşılık $C_e/(C_s - C_e)q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.11). Pb^{+2} iyonları için elde edilen veriler ile doğrusal regresyon yapılarak B.E.T izoterm sabitleri ve r^2 değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{(K-1)C_e}{KbC_s} \quad (2,10)$$



Şekil 4.11. Pb⁺² adsorpsiyonuna ait BET izotermi grafiği

Çizelge 4.5. Kurşun (II) iyonları için B.E.T sabitleri ve regresyon katsayıları

Kb	K	r ²
65,29	340,42	0,9327

4.3. Oltu Taşı Kullanarak Pb⁺² 'nin Adsorpsiyon Kinetiği

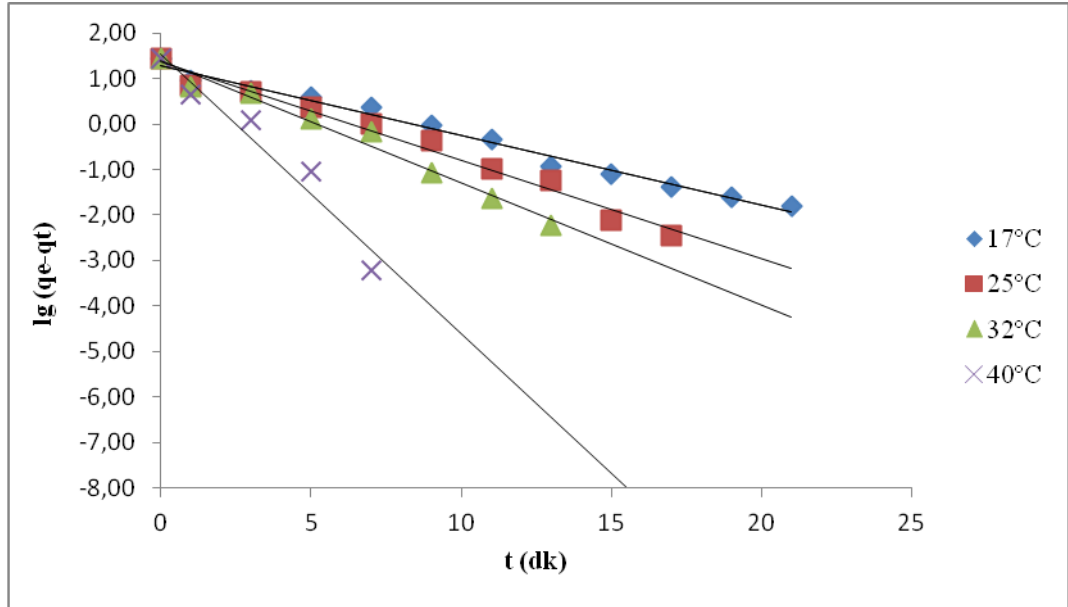
Adsorpsiyon kinetigini belirleyebilmek için adsorpsiyon verileri 1.derece kinetik modeli, 2.derece kinetik modeli ve intra partikül modeli eşitliklerine uygulanmıştır.

4.3.1. Birinci dereceden kinetik model

Birinci derece kinetik model;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.14)$$

Eşitlik ile verilir. q_e ve q_t ve k_1 dengede ve t anında oltu taşı üzerine adsorplanmış Pb^{+2} miktarı, ve birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir. Esitlik 4.6'ye göre $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği Şekil 4.12'de ve elde edilen eğrilerden hız sabiti k_1 ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4.6).



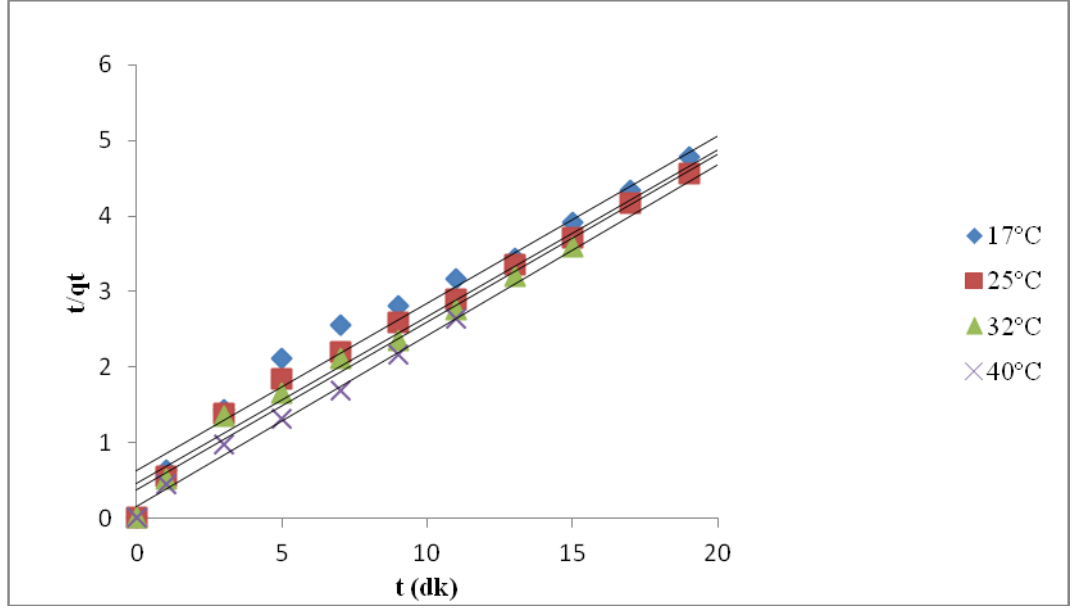
Şekil 4.12. Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için 1. derece kinetik grafiği

4.3.2. İkinci dereceden kinetik model

İkinci dereceden kinetik model aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_o^2} + \frac{t}{q t} \quad (2.16)$$

k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir. Eşitlik 4.7'e göre t/q_t ' ye karşı t grafiği Şekil 4.13'de ve elde edilen eğrilerden hız sabiti k_2 ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4. 6).



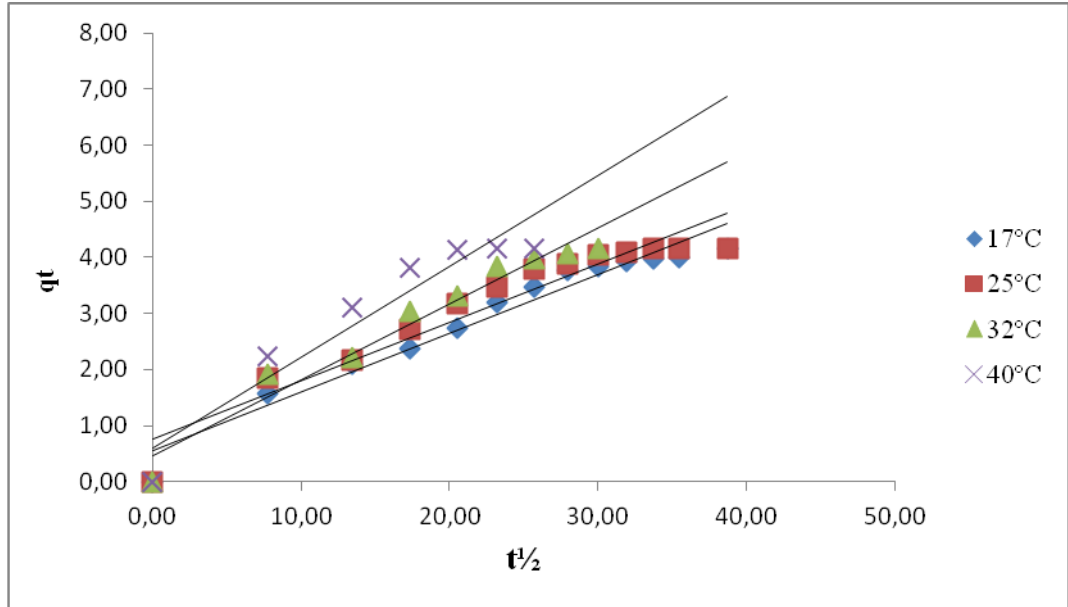
Şekil 4.13. Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için yalancı 2.derece kinetik grafiği

4.3.3. Partikül içi difüzyon modeli için

Partikül içi difüzyon modeli aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir.

$$q_t = k_t t^{0.5} \quad (2.18)$$

k_t , intra partikül difüzyon modeli için adsorpsiyonun hız sabitidir, $mg/(g \cdot s^{1/2})$. Eşitlik 4.8'e göre q_t 'nin ($t^{0.5}$) karşı grafiği Şekil 4.14'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden hız sabiti k_t ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4.6).



Şekil 4.14. Pb²⁺ iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik grafiği

Çizelge 4.6. Pb²⁺ iyonları adsorpsiyonu için hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

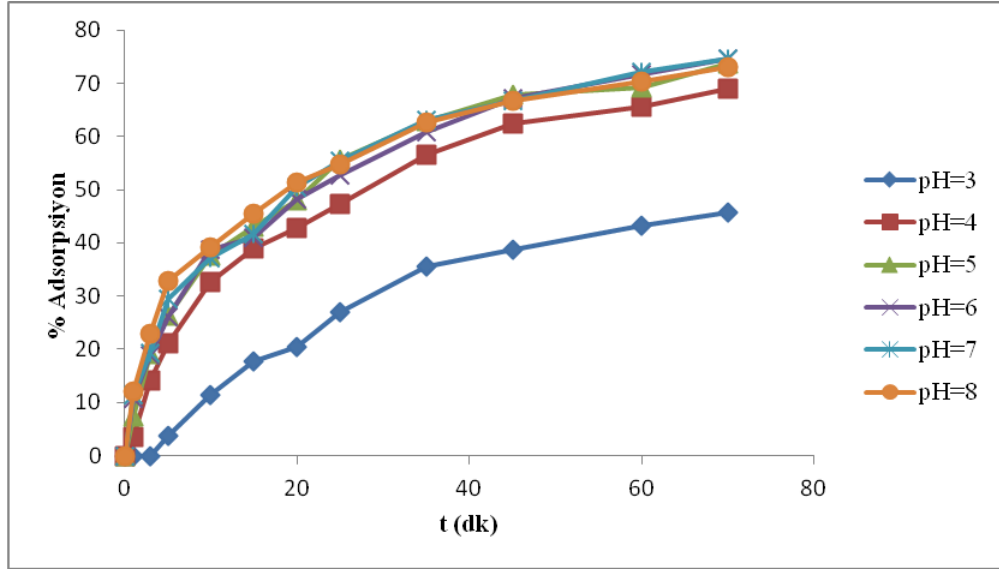
Sıcaklık (°C)	1.Dereceden hız denklemi		2.dereceden hız denklemi		Partikül içi difüzyon hız denklemi	
	k ₁ (s ⁻¹)	r ²	k ₂ (g/mg·s)	r ²	k _t (mg/(g·s ^{1/2}))	r ²
17	0,35	0,986	0,09	0,978	0,105	0,953
25	0,50	0,981	0,13	0,988	0,104	0,918
32	0,62	0,978	0,16	0,972	0,135	0,957
40	1,42	0,949	0,39	0,990	0,162	0,914

4.4. Ni²⁺ İyonunun Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.1. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi

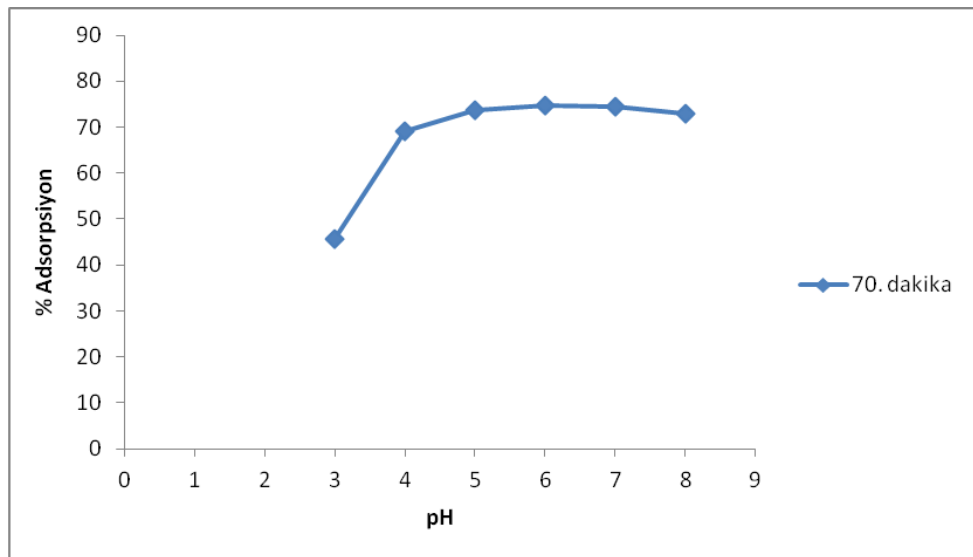
Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini pH'sı 3, 4, 5, 6, 7, 8'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Ni²⁺ iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık 17⁰C, karıştırma hızı 600 rpm, doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5,

10, 15, 20, 25, 35, 45, 60 ve 70 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. pH ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.15'de gösterilmiştir.

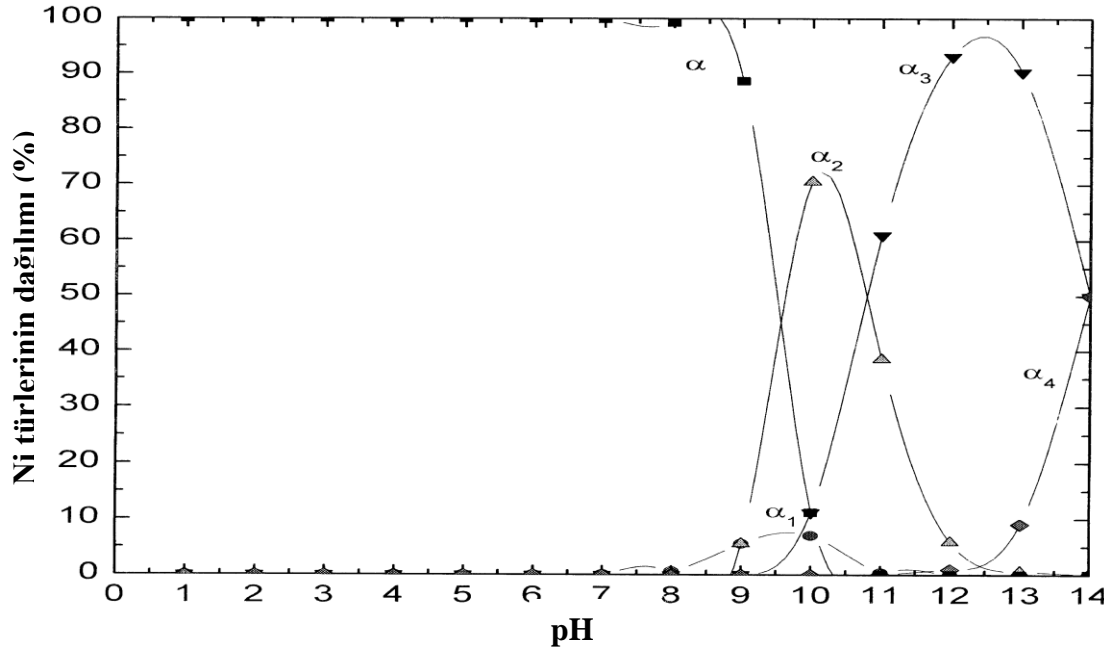


Şekil 4.15. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etki grafiği

pH 3'ün üzerinde düşük H⁺ konsantrasyonunun sebep olduğu elektrostatik çekim kuvvetindeki azalmadan dolayı Ni²⁺ iyonunun adsorplanmasında artış gözlenmektedir.



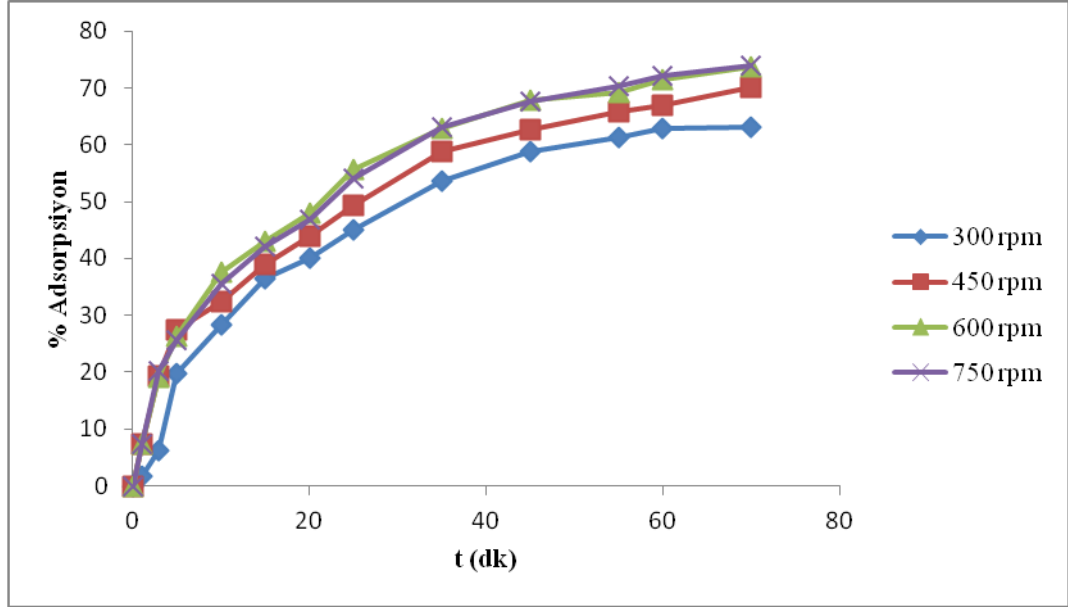
Şekil 4.16. Ni²⁺'nin pH değişim grafiği



Şekil 4.17. Ni'nin hidrosit çeşitlerinin pH ile değişim grafiği (Shim *et al.* 2001).
 * α : Ni^{+2} , α_1 : $\text{Ni}(\text{OH})^+$, α_2 : $\text{Ni}(\text{OH})_2$, α_3 : $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, α_4 : $\text{Ni}(\text{OH})_4^{-2}$

4.4.2. Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının değişimine etkisi; 300, 450, 600 ve 750 rpm'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Ni^{+2} iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık 17°C , pH 5 ve doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 60, 70 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Karıştırma hızı ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.18'da gösterilmiştir.

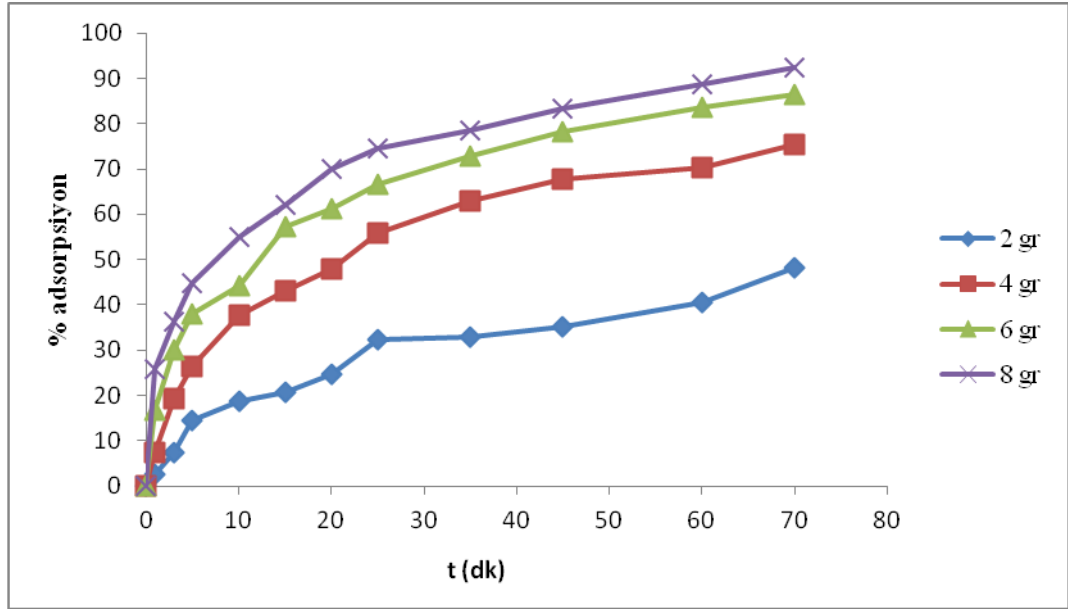


Şekil 4.18. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızı etki grafiği

Karıştırma hızının artması ile Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonunun fazla artmadığı görülmektedir.

4.4.3. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisi

Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı değişiminin etkisi 500 ml çözelti başına 2, 4, 6, 8 g'da incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Ni²⁺ iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık 17⁰C, karıştırma hızı 600 rpm, pH'ı 5. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 60 ve 70 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Adsorbent miktarı ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.19'de gösterilmiştir.

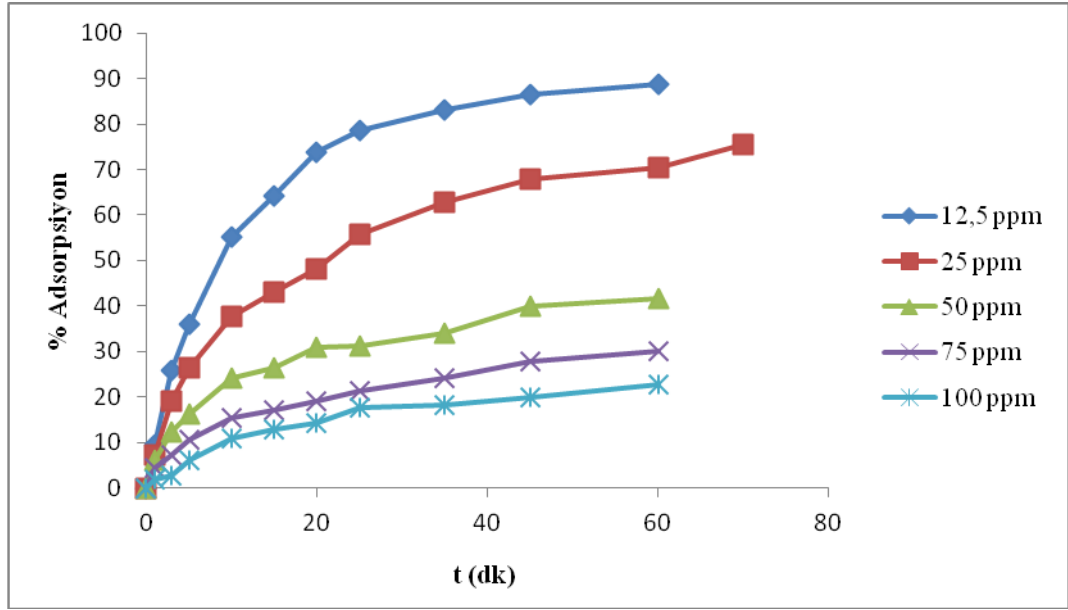


Şekil 4.19. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etki grafiği

Adsorbent miktarındaki artış adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyi artırmaktadır. Bu artış Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyon verimini artırmaktadır.

4.4.4. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi

Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi 12,5, 25, 50, 75 ve 100 ppm'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler pH'ı 5, karıştırma hızı 600 rpm, sıcaklık 17⁰C, doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltilerdir. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 60, 70 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Konsantrasyon ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.20'de gösterilmiştir

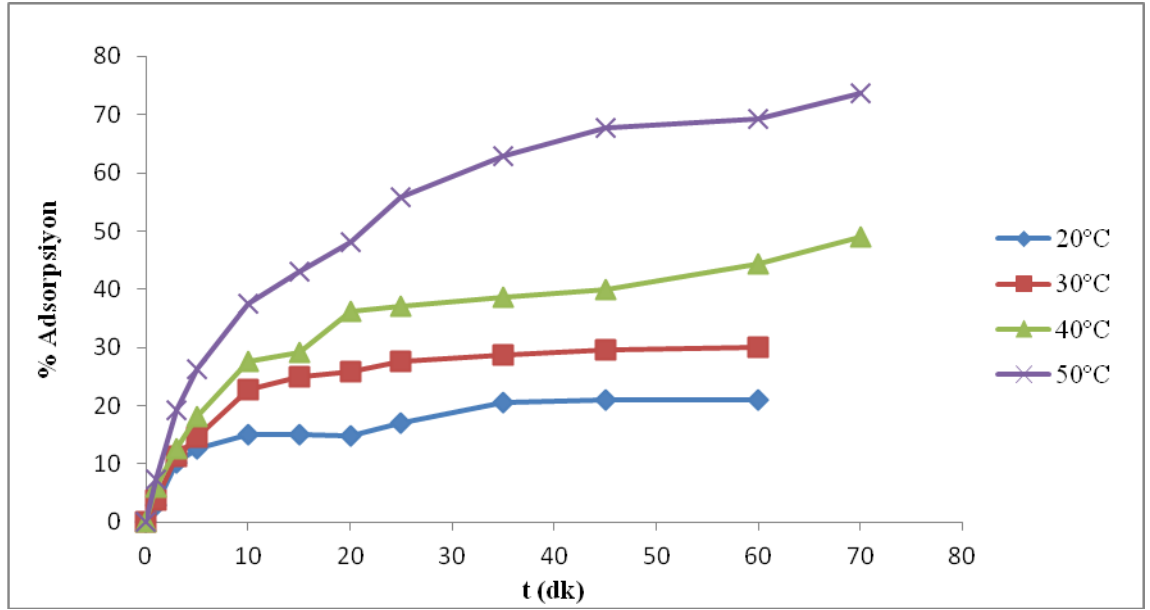


Şekil 4.20. Ni⁺² iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonun etki grafiği

Başlangıç derişimi arttıkça Ni⁺² 'nin adsorpsiyon verimi azalma eğilimi göstermektedir. Bunun sebebi ise, Ni⁺² 'nin iyon derişimi arttıkça metalin bağlanacağı boş merkezlerin azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbentlerin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmaktadır.

4.4.5. Ni⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi

Ni⁺² iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi 20, 30, 40, 50°C incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Ni⁺² iyonu çözeltisi 25 ppm, pH'ı 5, karıştırma hızı 600 rpm, doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 60, 70 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Sıcaklık değişimi ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.21'da gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık etki grafiği

Artan sıcaklıkla adsorbentin yüzeyinde adsorplanan Ni²⁺ miktarının artması, adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklık adsorbent ile Ni²⁺ iyonları arasındaki etkileşimi artıracaktır bu artış adsorpsiyonu artıracaktır.

4.5. Oltu Taşı ile Ni²⁺ Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi

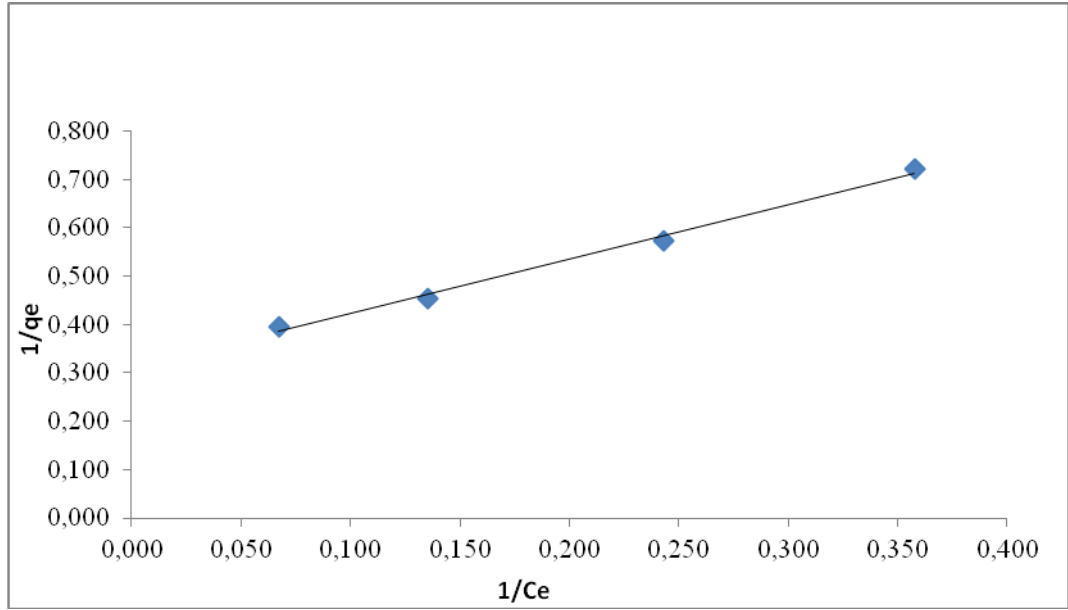
Bu çalışmada adsorpsiyon prosesinin, Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich ve BET adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir.

4.5.1. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması

Langmuir izotermi için Eşitlik 2.5 denkleminin doğrusallaştırılmış hali olan eşitlik 2.6 kullanılmıştır. $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.22). Ni²⁺ iyonları için elde edilen veriler doğrusal regrasyon yapılarak Langmuir izoterm sabitleri ve r^2 değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.7' de verilmiştir

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{Kq_m} \right) \frac{1}{C_e} \quad (2.6)$$



Şekil 4.22. Ni²⁺ adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği

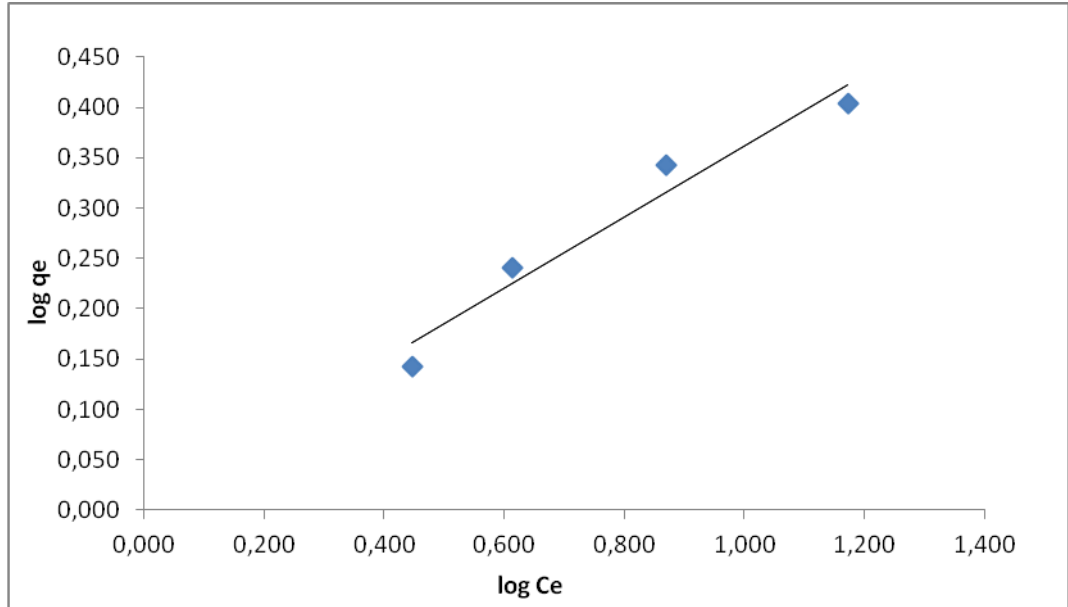
Çizelge 4.7. Ni²⁺ İyonları İçin Langmuir sabitleri ve Regresyon Katsayıları

q _m	K	r ²
1,129	0,35	0,995

4.5.2. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması

Freundlich izotermi için Eşitlik 2.7'deki denklemin doğrusallaştırılmış hali olan eşitlik 2.8 kullanılmıştır. log q_e ye karşı log C_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.23). Ni²⁺ iyonları için elde edilen veriler doğrusal regresyon yapılarak Freundlich izoterm sabitleri ve r² değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.8'da verilmiştir

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.8)$$



Şekil 4.23. Ni⁺² adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi grafiği

Çizelge 4.8. Ni⁺² iyonları için Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları

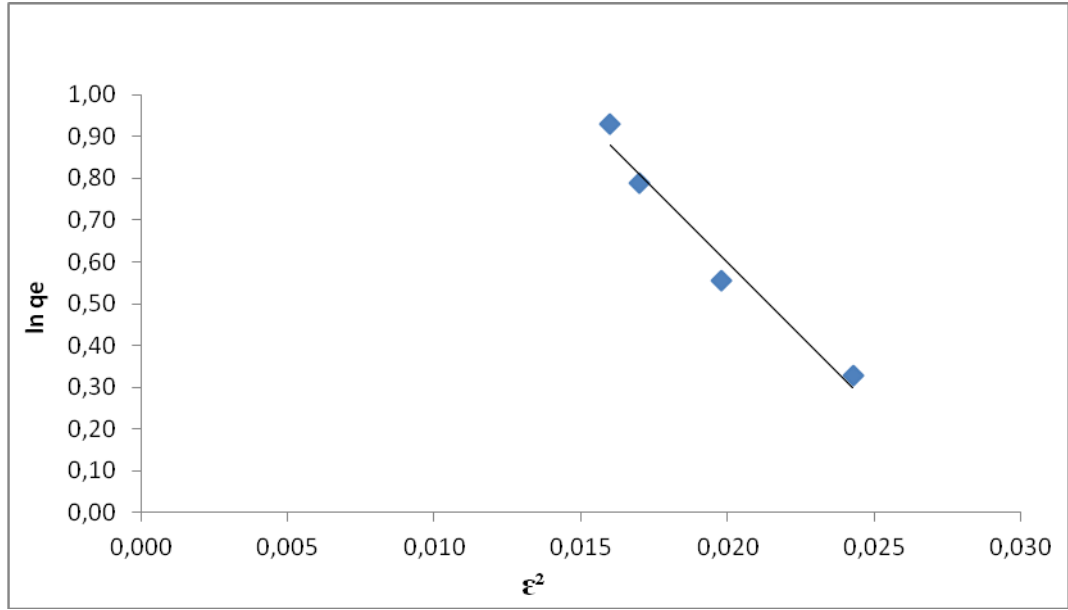
K _f	n	r ²
1,017	2,821	0,952

4.5.3. Ni⁺² iyonu adsorpsiyonunun D-R izoterm eşitliğine uygulanması

Dubin- Radushkevich izotermi için eşitlik 2.11 kullanılmıştır. $\ln q_e$ ye karşı ε^2 değerleri grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 4.24). Ni⁺² iyonları için elde edilen veriler doğrusal regresyon yapılarak Dubin- Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri ve r^2 değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.9' de verilmiştir.

Dubin- Radushkevich izotermine doğrusallaştırılmış hali;

$$\ln q_e = \ln q_s - K\varepsilon^2 \quad (2.11)$$



Şekil 4.24. Ni²⁺ adsorpsiyonuna ait D-R izotermi grafiği

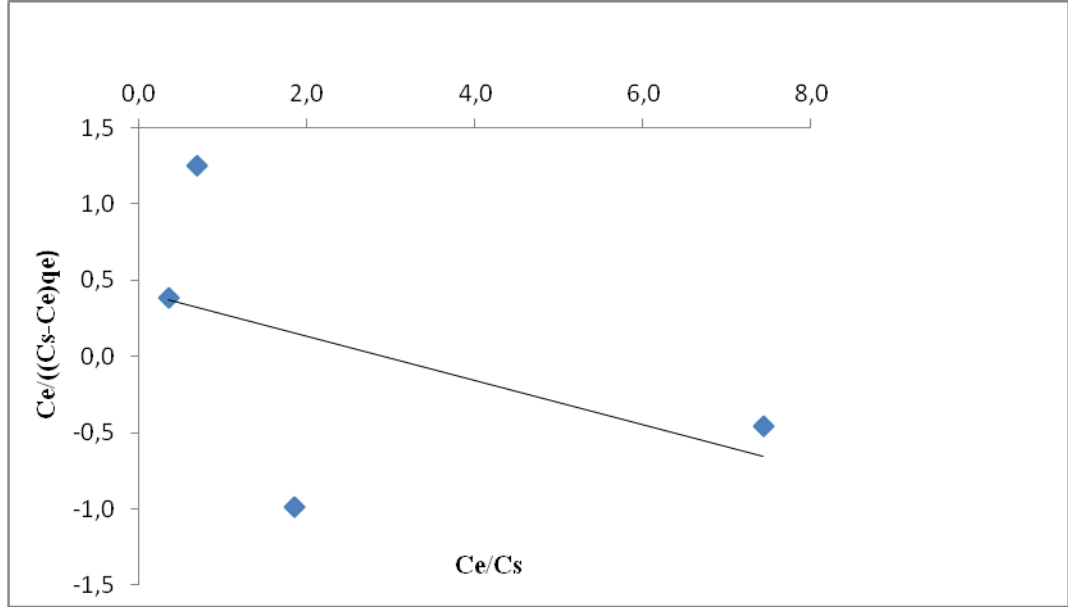
Çizelge 4.9. Ni²⁺ İyonları için D-R Sabitleri ve Regresyon Katsayıları

K	q _s	r ²
-70,061	7,39	0,965

4.5.4. Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonunun B.E.T izoterm eşitliğine uygulanması

B.E.T izotermi için Eşitlik 2.10'daki denklemi kullanılarak Ce/Cs'ye karşılık Ce/(Cs-Ce)qe değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.25'deki Ni²⁺ iyonları için elde edilen veriler ile doğrusal regresyon yapılarak B.E.T izoterm sabitleri ve r² değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.10'da verildi

$$\frac{Ce}{(Cs - Ce)qe} = \frac{1}{Kb} + \frac{(K - 1)Ce}{KbCs} \quad (4.12)$$



Şekil 4.25. Ni⁺² adsorpsiyonuna ait BET izotermi grafiği

Çizelge 4.10. Ni⁺² iyonları için B.E.T sabitleri ve regresyon katsayıları

K _b	K	r ²
2,37	0,66	0,236

4.6. Oltu Taşı Kullanarak Ni⁺²'nin Adsorpsiyon Kinetiği

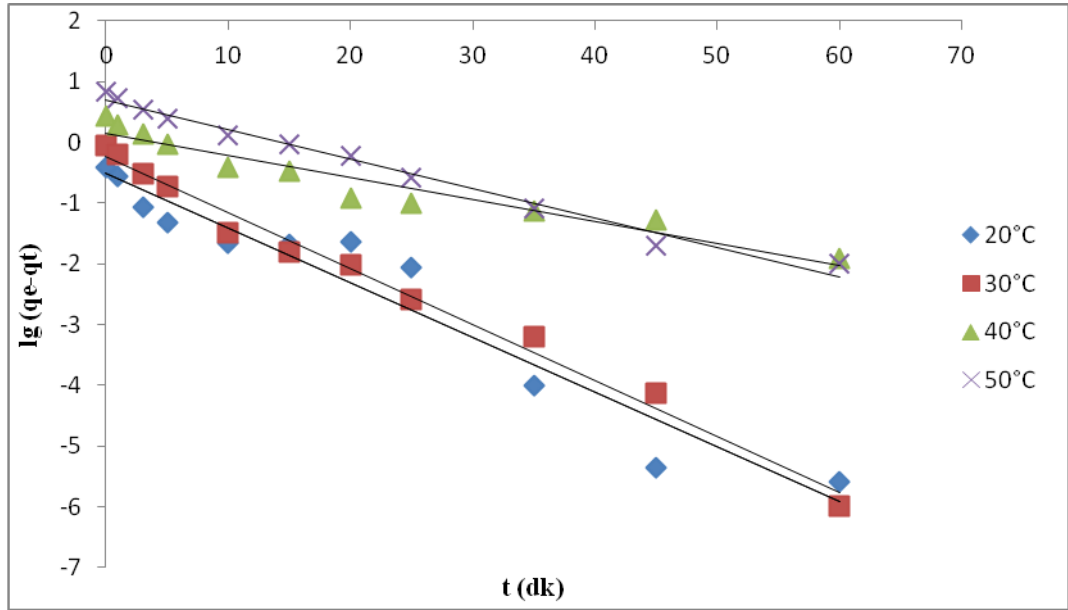
Adsorpsiyon kinetigini belirleyebilmek için adsorpsiyon verileri 1.derece kinetik modeli, 2.derece kinetik modeli ve intra partikül modeli eşitliklerine uygulanmıştır.

4.6.1. Birinci dereceden kinetik model

Birinci derece kinetik model

$$\log(qe - q_t) = \log qe - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.14)$$

Eşitlik ile verilir. q_e ve q_t ve k_1 dengede ve t anında oltu taşı üzerine adsorplanmış Ni^{+2} miktarı ve birinciden adsorpsiyonun hız sabitidir. Eşitlik 2.14'ya göre $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği Şekil 4.26'de ve elde edilen eğrilerden hız sabiti k_1 ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4.11).



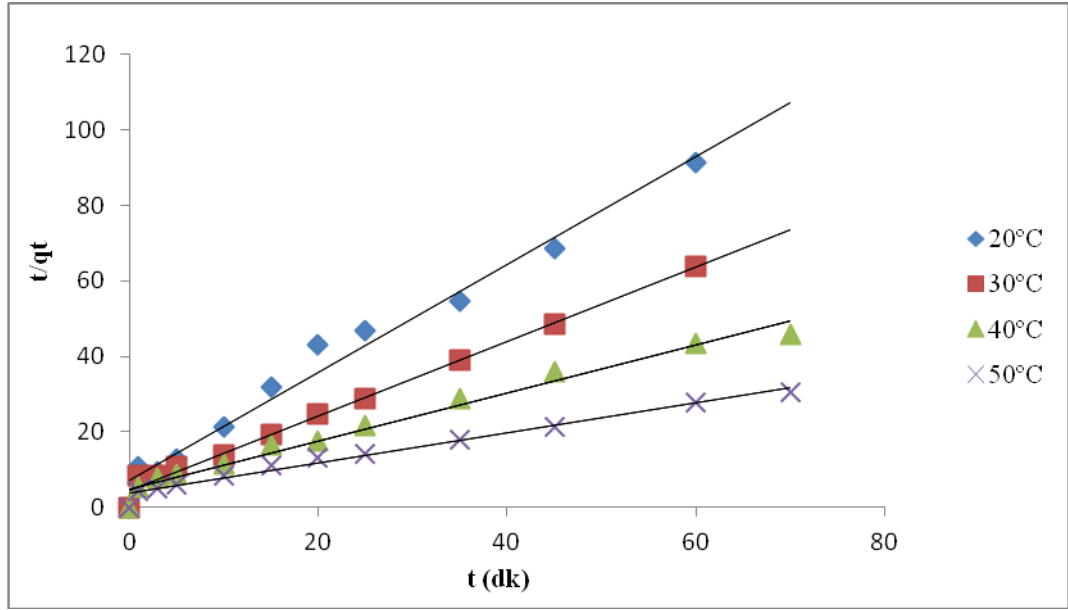
Şekil 4.26. Ni^{+2} iyonları adsorpsiyonu için 1. derece kinetik grafiği

4.6.2. İkinci dereceden kinetik model

İkinci dereceden kinetik model aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_o^2} + \frac{t}{q_t} \quad (2.16)$$

k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir. Eşitlik 2.16'ya göre t/q_t 'ye karşı t grafiği Şekil 4.27'de ve elde edilen eğrilerden hız sabiti k_2 ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4. 11).



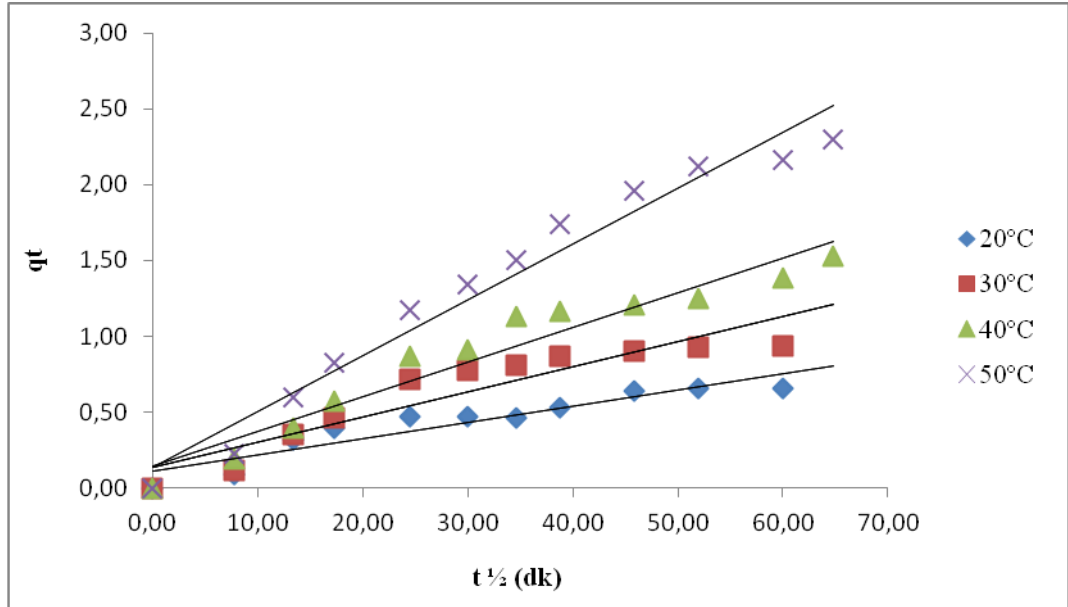
Şekil 4.27. Ni²⁺ iyonları adsorpsiyonu için 2. derece kinetik grafiği

4.6.3 Partikül içi difüzyon modeli eşitliği

Partikül içi difüzyon modeli aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir.

$$q_t = k_t t^{0.5} \quad (2.18)$$

k_t , partikül içi difüzyon modeli için adsorpsiyonun hız sabitidir, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{s}^{1/2})$. Eşitlik 2.18'e göre q_t 'nin ($t^{0.5}$) karşı grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden hız sabiti k_t ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4.11)



Şekil 4.28. Ni²⁺ iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik grafiği

Çizelge 4.11. Ni²⁺ iyonları adsorpsiyonu hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

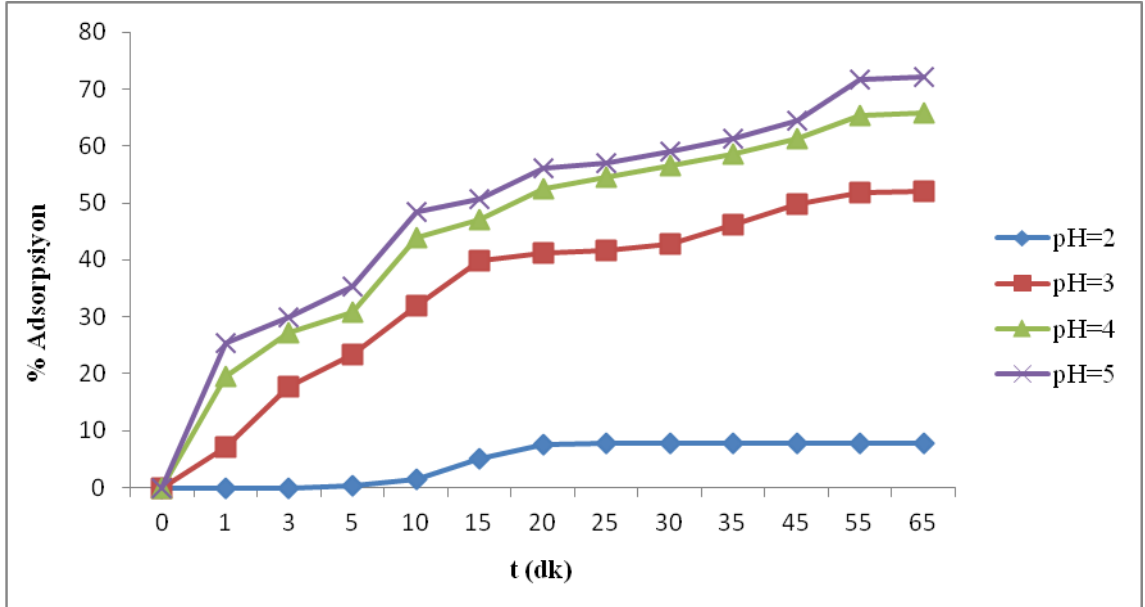
Sıcaklık (°C)	1.Dereceden hız denklemleri		2.dereceden hız denklemleri		Partikül içi difüzyon hız denklemleri	
	k ₁ (s ⁻¹)	r ²	k ₂ (g/mg·s)	r ²	k _t (mg/(g·s ^{1/2}))	r ²
20	0,21	0,936	0,324	0,980	0,011	0,878
30	0,21	0,989	0,247	0,991	0,017	0,867
40	0,08	0,928	0,086	0,979	0,023	0,938
50	0,11	0,984	0,050	0,978	0,037	0,965

4.7. Cu²⁺ İyonunun Adsorpsiyon Çalışmaları

4.7.1. Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi

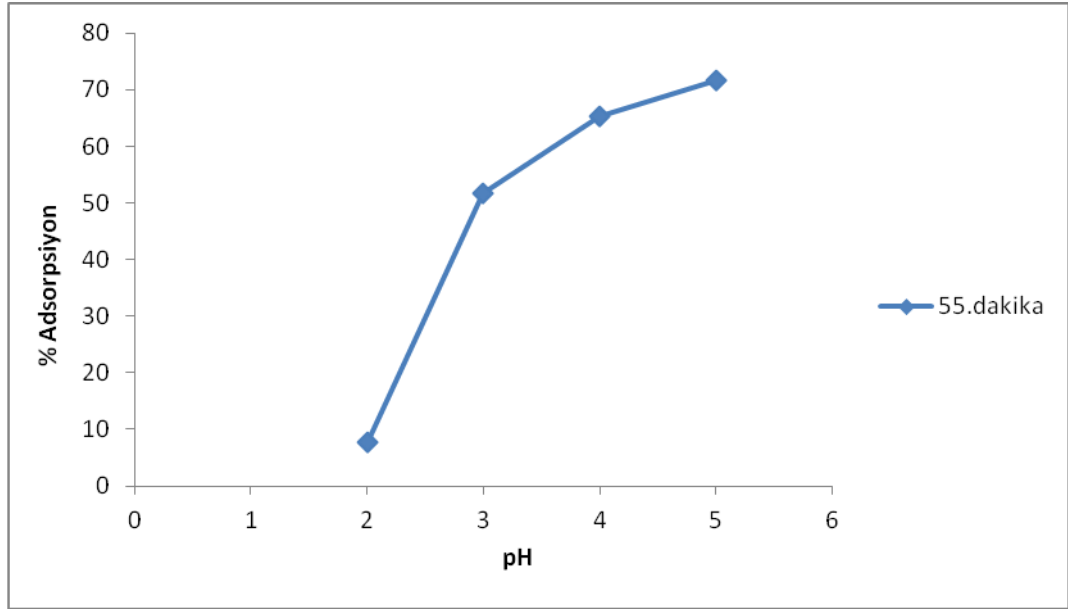
Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini pH'sı 2, 3, 4, 5'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Cu²⁺ iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık 17⁰C, karıştırma hızı 600 rpm, doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20 25,

30, 35, 45, 55 ve 65 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. pH ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.29'de gösterilmiştir.

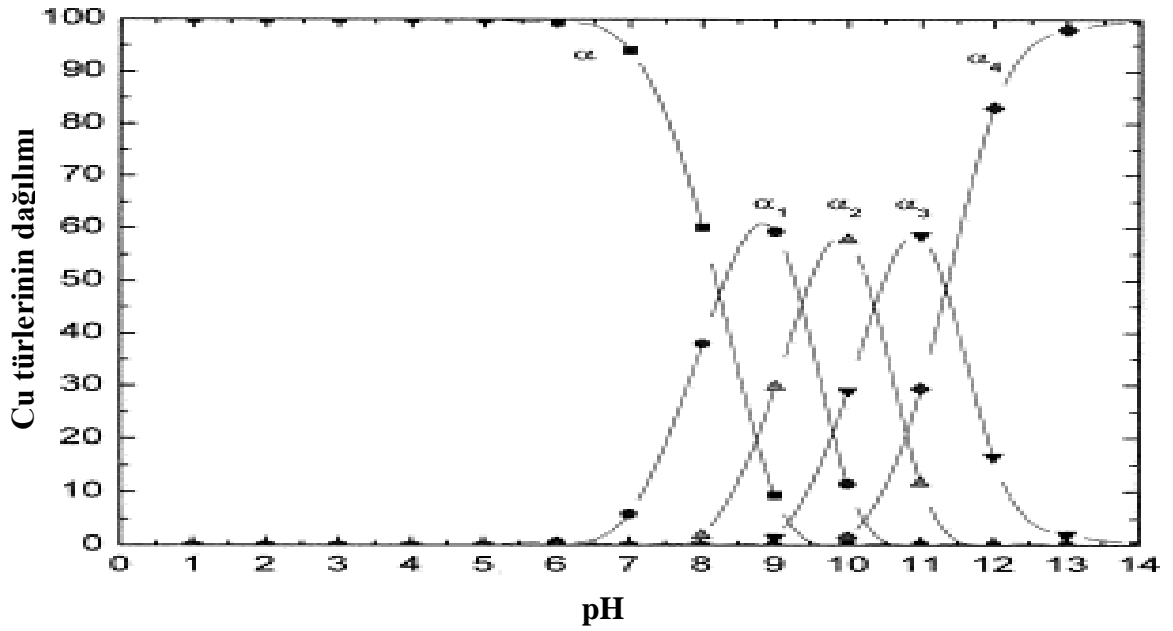


Şekil 4.29. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH değişiminin etki grafiği

pH arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin artmasının nedeni pH yükseldikçe yüzeydeki pozitif yük azalmakta bunun sonucu coulomb itme kuvvetini azalacaktır. Böylelikle Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu artmaktadır.



Şekil 4.30. Cu^{+2} 'nin pH değişim grafiği

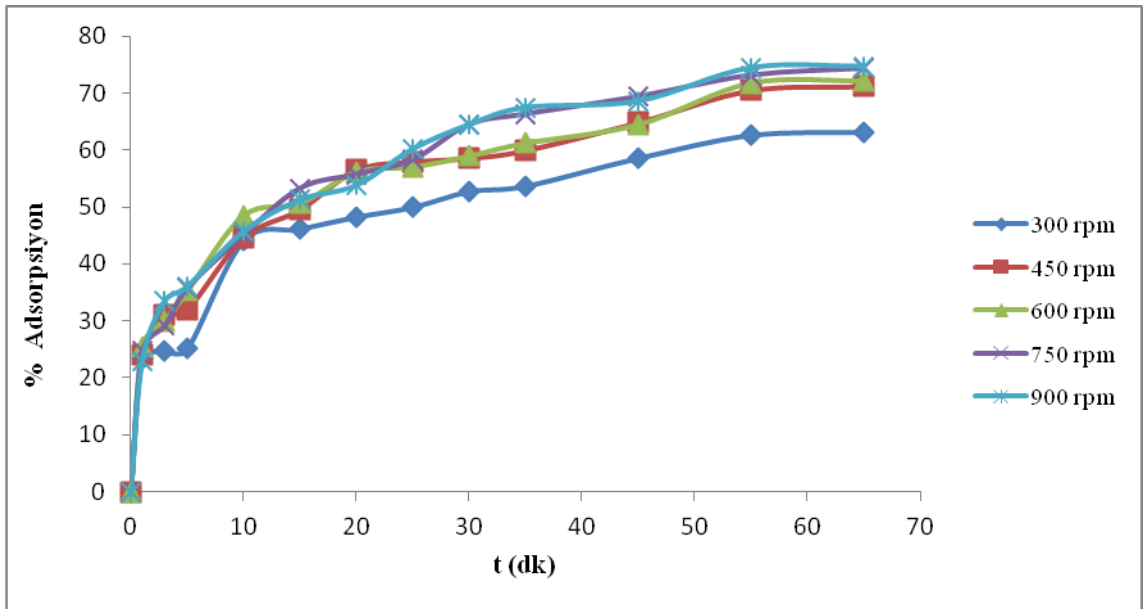


Şekil 4.31. Cu'nun hidroksit çeşitlerinin pH ile değişim grafiği (Shim *et al.* 2001).

* α : Cu^{+2} , α_1 : $\text{Cu}(\text{OH})^+$, α_2 : $\text{Cu}(\text{OH})_2$, α_3 : $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, α_4 : $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$

4.7.2. Cu⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Cu⁺² iyonunun adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi 300, 450, 600, 750 ve 900 rpm'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Cu⁺² iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık 17⁰C, pH'ı 5 ve doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55 ve 65 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Karıştırma hızı ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.32'de gösterildi.



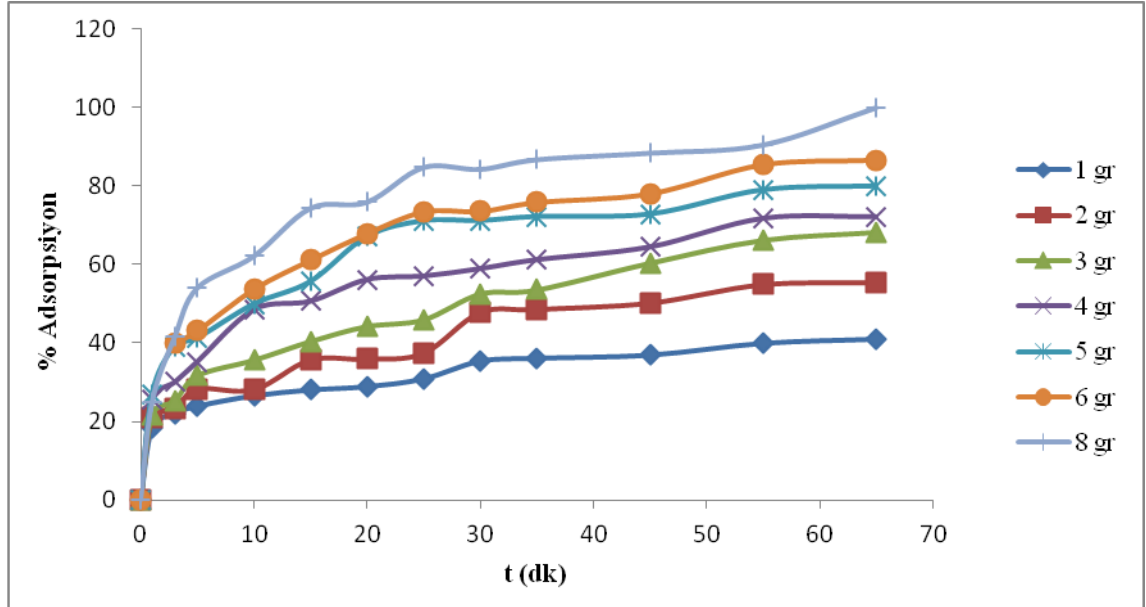
Şekil 4.32. Cu⁺² iyonu adsorpsiyonuna karıştırma hızı etki grafiği

Grafikten görüldüğü gibi karıştırma hızındaki değişiklikler Cu⁺²'nin uzaklaştırma veriminde belirgin bir artma sağlamadığı görülmektedir.

4.7.3. Cu⁺² iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı etkisi

Cu⁺² iyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarı değişiminin etkisi 500 ml çözelti başına 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 g'da incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Cu⁺² iyonu çözeltisi 25 ppm, sıcaklık 17⁰C, karıştırma hızı 600 rpm, pH'ı 5. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20

25, 30, 35, 45, 55 ve 65 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Adsorbent miktarı ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.33'da gösterilmiştir.

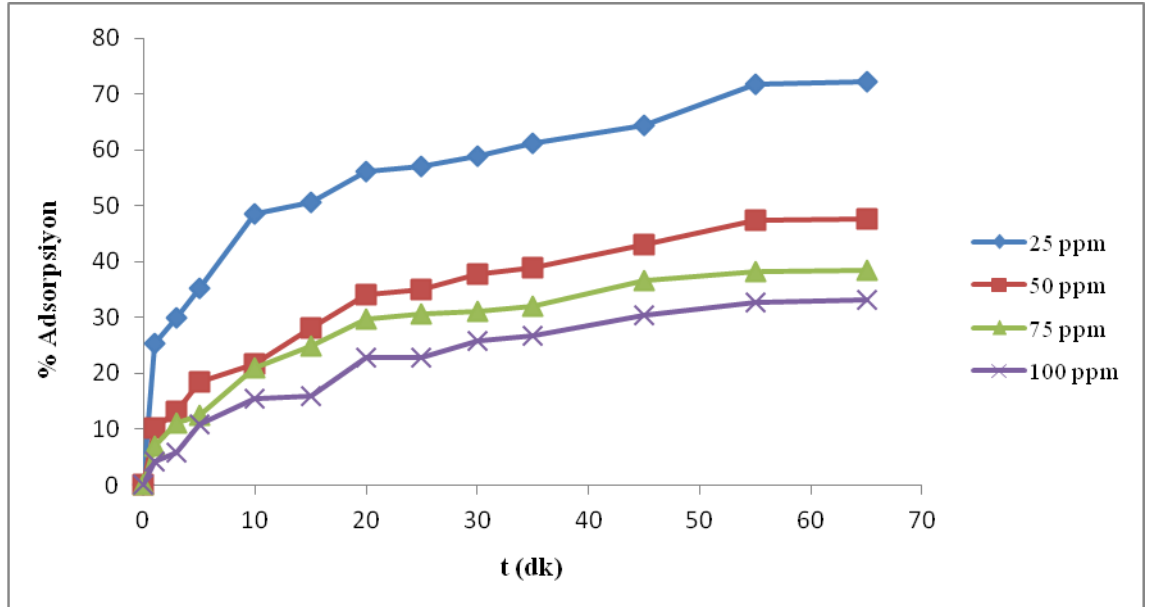


Şekil 4.33. Cu^{+2} İyonu adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etki grafiği

Adsorbent miktarının artması adsorpsiyon için kullanılacak yüzey alanının artmasına neden olmakta bu da adsorpsiyon verimini artırmaktadır.

4.7.4. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi

Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyon değişim etkisi 25, 50, 75 ve 100 ppm'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler pH'ı 5, karıştırma hızı 600 rpm, sıcaklık 17°C, doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltilerdir. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55 ve 65 dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Konsantrasyon ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.34'de gösterilmiştir.

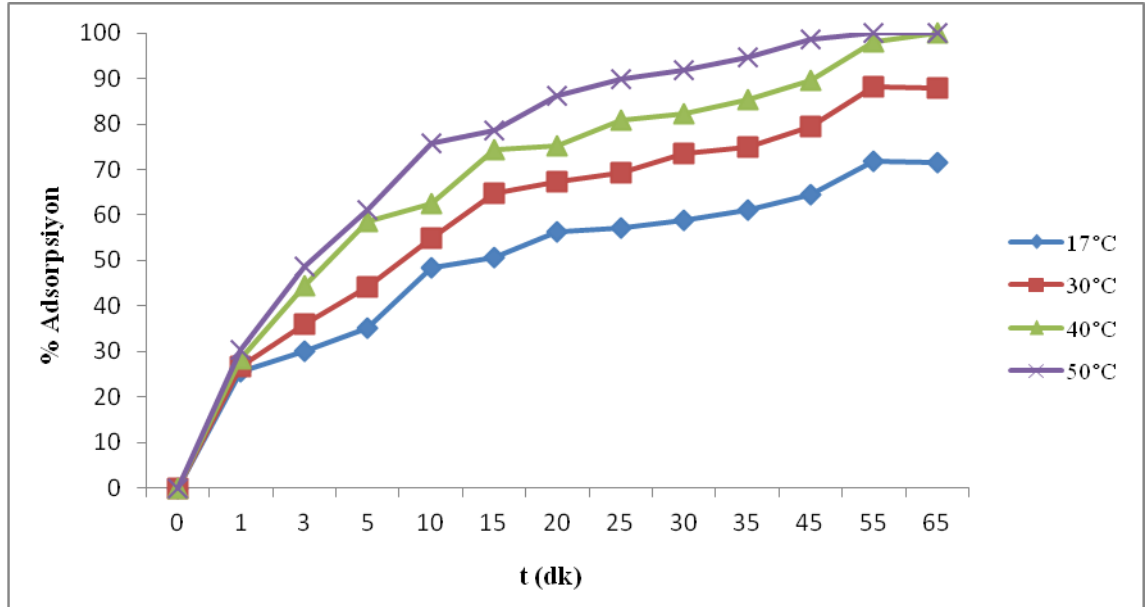


Şekil 4.34. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonun etki grafiği

Başlangıç derişimi arttıkça Cu^{+2} 'nin adsorpsiyon verimi azalma eğilimi göstermektedir. Bunun sebebi ise, Cu^{+2} 'nin iyon derişimi arttıkça metalin bağlanacağı boş merkezlerin azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbentlerin doygunluğa ulaşmasındandır

4.7.5. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi

Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişim etkisi 17, 30, 40, 50⁰C'de incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler Cu^{+2} iyonu çözeltisi 25 ppm, pH'ı 5, karıştırma hızı 600 rpm, doz 4 g Oltu Taşı /500 ml çözeltidir. Deney ortamının 1, 3, 5, 10, 15, 20 25, 30, 35, 45, 55 ve 65,dakikalarında numune alınarak AAS'de analiz edilmiştir. Sıcaklık değişimi ile % adsorpsiyon değişimi Şekil 4.35'de gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etki grafiği

Artan sıcaklıkla adsorbentin yüzeyinde adsorplanan Cu^{+2} miktarının artması adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun artma eğilimi esas olarak adsorbentin aktif noktaları ve Cu^{+2} iyonları arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır.

4.8. Oltu Taşı ile Cu^{+2} Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi

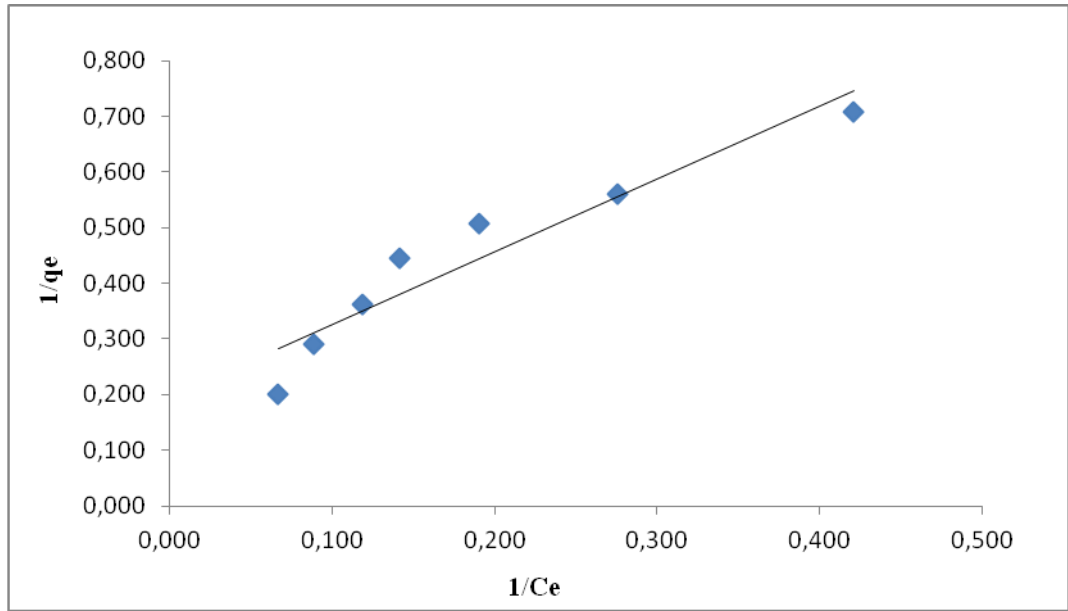
Bu çalışmada adsorpsiyon prosesinin, Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich ve BET adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir.

4.8.1. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliğine uygulanması

Langmuir izotermi için eşitlik 2.5 denkleminin doğrusallaştırılmış hali olan eşitlik 2.6 kullanılmıştır. $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.36). Cu^{+2} iyonları için elde edilen veriler doğrusal regresyon yapılarak Langmuir izoterm sabitleri ve r^2 değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{Kq_m} \right) \frac{1}{C_e} \quad (2.6)$$



Şekil 4.36. Cu⁺² adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği

Çizelge 4.12. Cu⁺² İyonları İçin Langmuir sabitleri ve Regresyon Katsayıları

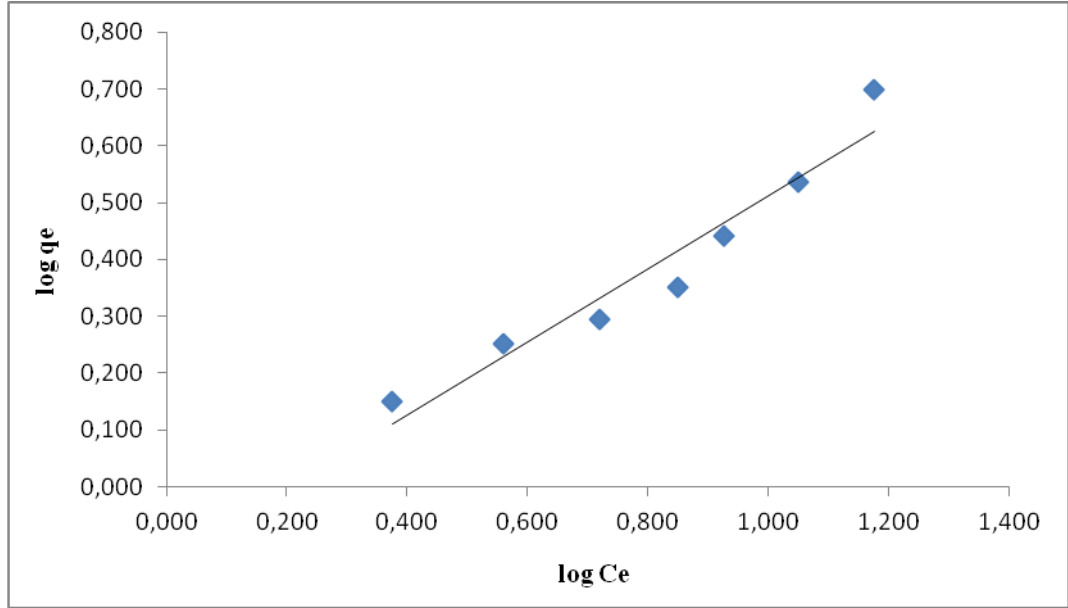
q _m	K	r ²
1,306	0,26	0,904

4.8.2. Cu⁺² iyonu adsorpsiyonun Freundlich izoterm eşitliğine uygulanması

Freundlich izotermi için eşitlik 2.7'deki denklemin doğrusallaştırılmış hali olan eşitlik 2.8 kullanılmıştır. log q_e ye karşı log C_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.37). Cu⁺² iyonları için elde edilen veriler doğrusal regresyon yapılarak Freundlich izoterm sabitleri ve r² değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Freundlich izoterminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2.8)$$



Şekil 4.37. Cu⁺² adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterminin grafiği

Çizelge 4.13. Cu⁺² iyonları için Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları

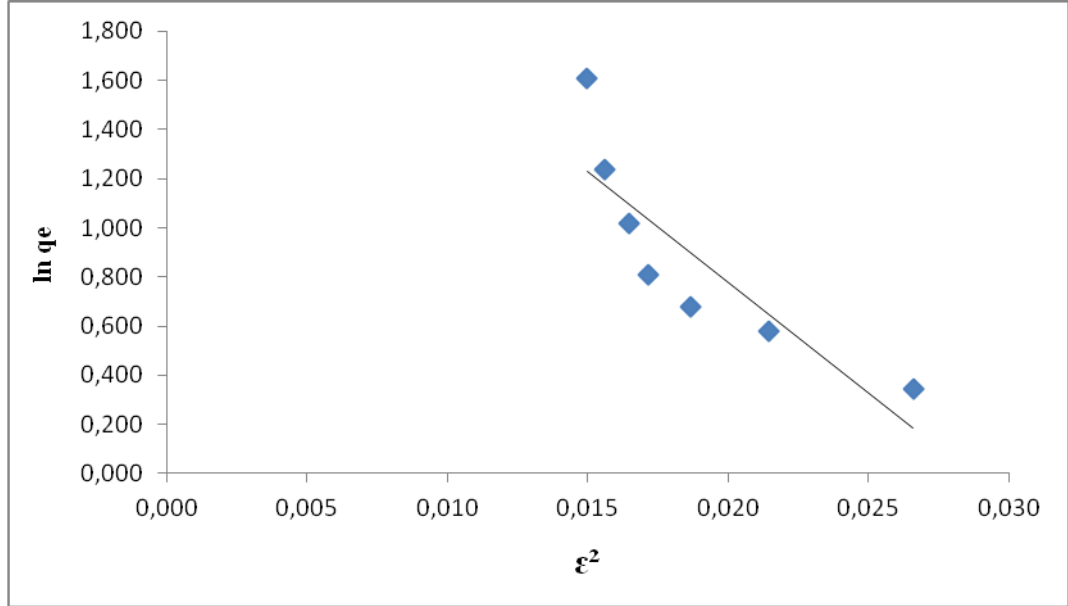
K _f	n	r ²
1,35	1,56	0,934

4.8.3. Cu⁺² iyonu adsorpsiyonunun D-R izoterm eşitliğine uygulanması

Dubinin- Radushkevich izoterminin için eşitlik 2.11 kullanılmıştır. ln q_e ye karşı ε² değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.38). Cu⁺² iyonları için elde edilen veriler ile doğrusal regresyon yapılarak Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri ve r² değerleri belirlenmiştir. Bu sabitler Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Dubinin-Radushkevich izoterminin doğrusallaştırılmış hali;

$$\ln q_e = \ln q_s - K\varepsilon^2 \quad (2.11)$$



Şekil 4.38. Cu^{+2} adsorpsiyonuna ait D-R izotermi grafiği

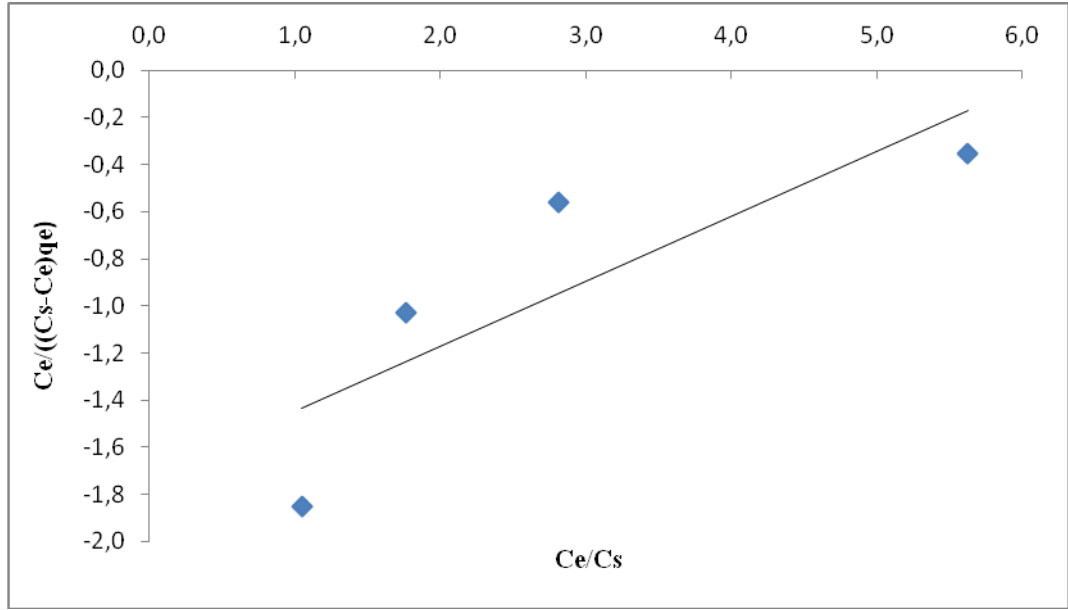
Çizelge 4.14. Cu^{+2} İyonları için D-R Sabitleri ve Regresyon Katsayıları

K	q_s	r^2
-89,89	13,17	0,741

4.8.4 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun B.E.T izoterm eşitliğine uygulanması

B.E.T izotermi için eşitlik 2.10'daki denklem kullanılarak C_e/C_s 'ye karşılık $C_e/(C_s - C_e)q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.39). Cu^{+2} iyonları için elde edilen veriler ile doğrusal regresyon yapılarak B.E.T izoterm sabitleri ve r^2 değerleri belirlenmiştir. Çizelge 4.15'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{(K-1)C_e}{KbC_s} \quad (2.10)$$



Şekil 4.39. Cu^{+2} adsorpsiyonuna ait BET izotermi grafiği

Çizelge 4.15. Cu^{+2} iyonları için B.E.T sabitleri ve regresyon katsayıları;

K_b	K	r^2
-0,58	0,84	0,699

4.9. Oltu Taşı Kullanarak Cu^{+2} 'nin Adsorpsiyon Kinetiği

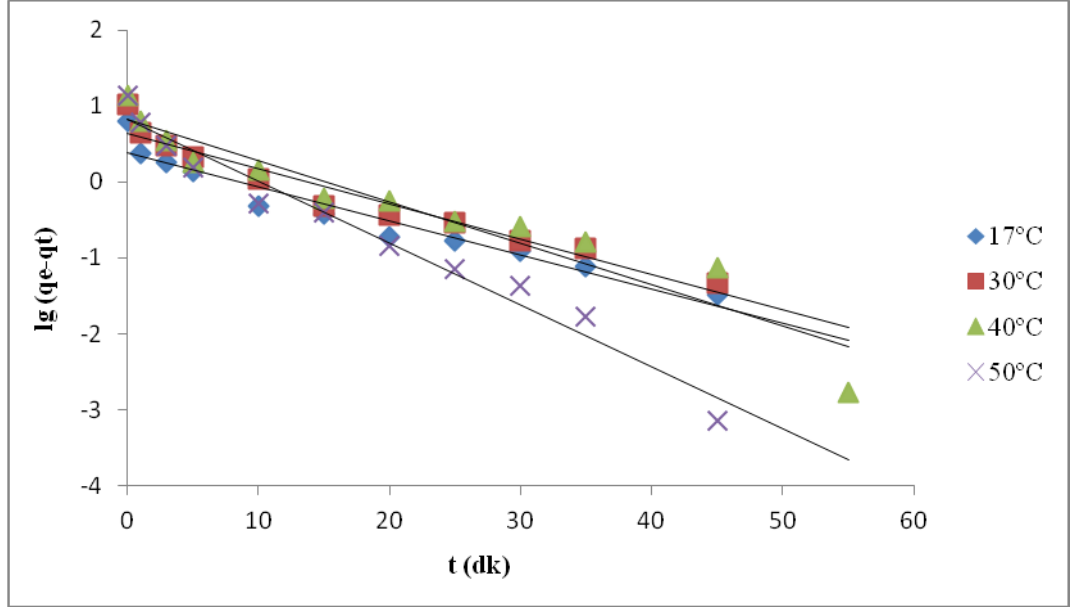
Adsorpsiyon kinetigini belirleyebilmek için adsorpsiyon verileri 1.derece kinetik modeli, 2.derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli eşitliklerine uygulanmıştır.

4.9.1. Birinci dereceden kinetik model

Birinci derece kinetik model

$$\log(qe - q_t) = \log qe - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.14)$$

Eşitlik ile verilir. q_e ve q_t ve k_1 dengede ve t anında oltu taşı üzerine adsorplanmış Cu^{+2} miktarı ve birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir. Esitlik 2.14'e göre $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği Şekil 4.40'da ve elde edilen eğrilerden hız sabiti k_1 ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4.16).



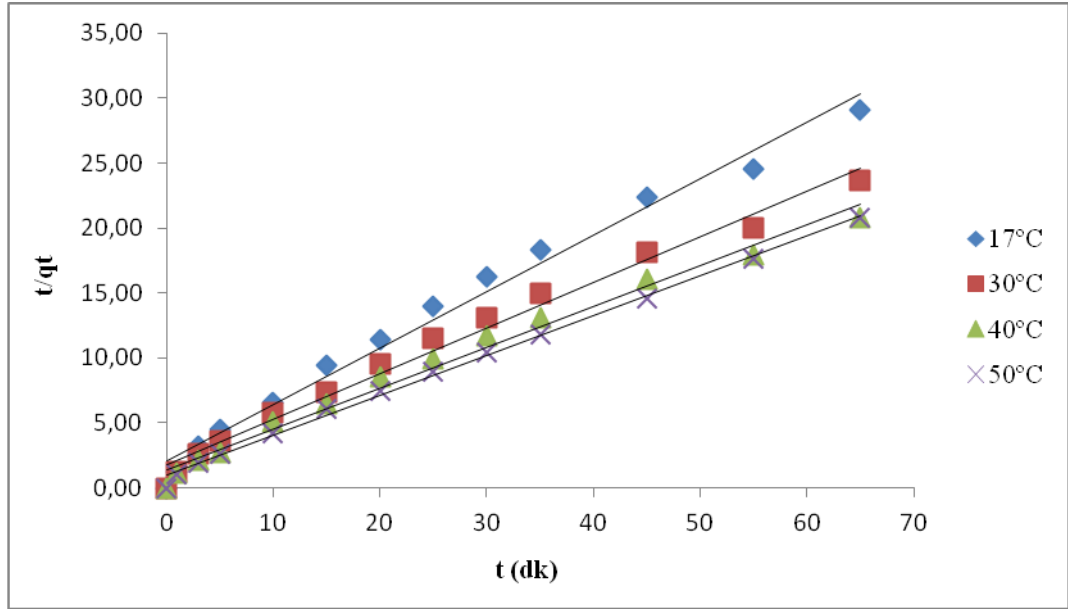
Şekil 4.40. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için 1. derece kinetik grafiği

4.9.2. İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği

İkinci dereceden kinetik model aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_o^2} + \frac{t}{q_t} \quad (2.16)$$

k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir. Eşitlik 2.16'ya göre t/q_t 'ye karşı t grafiği Şekil 4.41'de ve elde edilen eğrilerden hız sabiti k_2 ve korelasyon katsayıları bulunmuştur. (Çizelge 4.16)



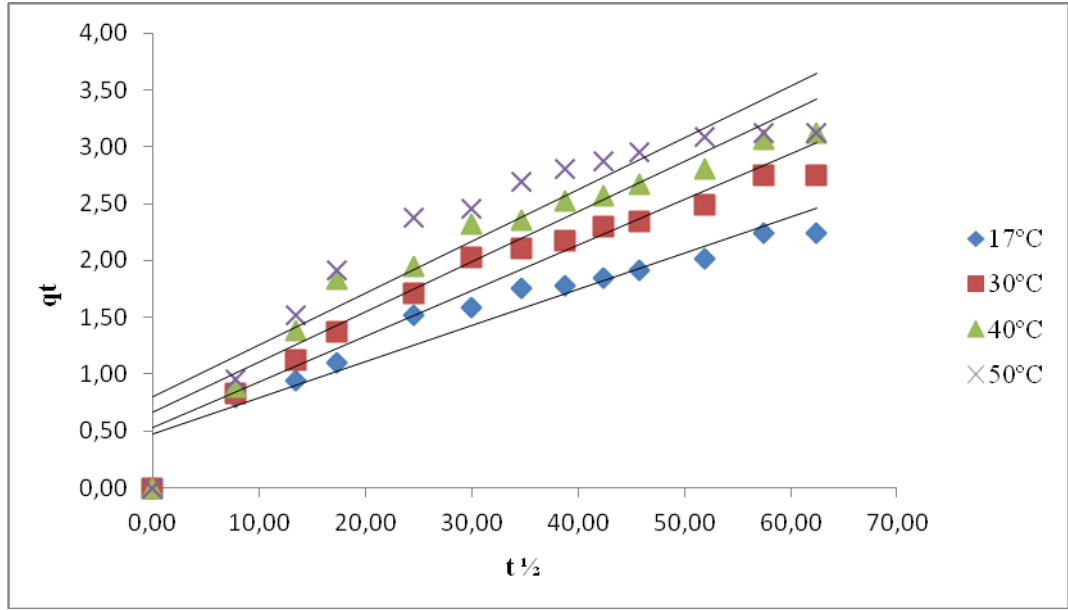
Şekil 4.41. Cu²⁺ iyonları adsorpsiyonu için 2. derece kinetik grafiği

4.9.3. Partikül içi difüzyon modeli eşitliği

Partikül içi difüzyon modeli aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir;

$$q_t = k_t t^{0,5} \quad (2.18)$$

k_t , partikül içi difüzyon modeli için adsorpsiyonun hız sabitidir, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{s}^{1/2})$. Eşitlik 4.8'e göre q_t 'nin ($t^{0,5}$) karşı grafiği Şekil 4.42'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden hız sabiti k_t ve korelasyon katsayıları bulunmuştur (Çizelge 4.16).



Şekil 4.42. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik grafiği

Çizelge 4.16. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

Sıcaklık (°C)	1.Dereceden hız denklemleri		2.dereceden hız denklemleri		Partikül içi difüzyon hız denklemleri	
	k_1 (s^{-1})	r^2	k_2 ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{s}$)	r^2	k_t ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{s}^{1/2})$)	r^2
17	0,020	0,932	0,097	0,986	0,056	0,969
30	0,020	0,945	0,075	0,986	0,070	0,981
40	0,024	0,914	0,072	0,987	0,078	0,975
50	0,035	0,970	0,106	0,970	0,081	0,949

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada; Erzurum Oltu ilçesinden temin edilen oltu taşı atığı adsorbent olarak kullanılmıştır. Sulu ortamlardan Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının giderilmesinde karıştırma hızı, pH, adsorbent miktarı, konsantrasyon, sıcaklık ve zamanın etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar adsorpsiyon izotermine ve kinetik formüllerine uygulanarak hangi izoterme ve hangi kinetiğe uyduğu araştırılmıştır.

Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda pH değişiminin sonuçları incelendiğinde; pH'ın artması ile yüzeyde pozitif yük azalmakta, böylelikle kolomb itme kuvvetide azalmaktadır bunun sonucu olarak Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyon verimi pH artışıyla artmaktadır. Pb^{+2} iyonu pH <8'de +2 değerlikli hallerinde bulunurken, pH>8'de hidroksil bileşikleri halinde çökelebilmektedir. Bu sebepten dolayı Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonu için pH = 8'in altında çalışılmıştır.

Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna reaksiyon süresinin etkisi sonuçları incelendiğinde; Reaksiyon süresinin artmasıyla adsorbent ile metal iyonunun etkileşimi arttığından adsorpsiyon veriminde artışı ve 30 dakikada maksimuma ulaştığı belirlenmiştir.

Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda, doz miktarının değişimi sonuçları incelendiğinde; doz miktarının artmasıyla, Pb^{+2} iyonu ile karşılaşacak adsorbent miktarını artıracaktır. Buda Pb^{+2} iyonunun adsorplanacağı yüzey alanını artıracaktır. Böylece adsorpsiyonun adsorbent miktarının artması ile artacağı bulunmuştur.

Değişik konsantrasyonlardaki Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu incelendiğinde; Pb^{+2} 'nin iyon derişimi arttıkça, metalin bağlanacağı boş merkezlerin azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbentlerin doygunluğa ulaşması sebebiyle adsorpsiyonun azaldığı, ancak adsorplanan Pb^{+2} iyonlarının arttığı görülmüştür.

Pb^{+2} iyonlarının sıcaklık değişimi ile adsorpsiyonu incelendiğinde; sıcaklığın artması adsorbent ile Pb^{+2} iyonları arasındaki etkileşimi artıracaktır. Byonce adsorpsiyonun sıcaklığın artması ile artacağı bulunmuştur.

Farklı karıştırma hızlarının Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon verimini nasıl etkilediğini belirlemek amacı ile yapılan çalışmalarda ise artırılan hızlarda, adsorpsiyonun fazla etkilenmediği belirlenmiştir.

Bu alışmada, Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun kinetiği yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difuzyon model eşitliklerine göre incelenmiştir. Elde edilen grafiklerden ve korelasyon katsayılarından. Pb^{+2} 'nin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu bulunmuştur. İkinci merteye kinetik model ile uyumlu olması söz konusu adsorpsiyon süreçlerindeki hız belirleyen adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Pb^{+2} iyonlarına ait adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Bruauer-Emmett-Teller ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uygulanmıştır. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun grafiksel ve istatikselsel olarak korelasyon katsayısı $r^2=0,988$ bulunmuştur. Bu durum çalışmanın adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu göstermektedir.

Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda pH değişiminin sonuçları incelendiğinde pH artışıyla % adsorpsiyonun arttığı bulunmuştur. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi azalır metal iyonu derişimi sabit kalır byonce metal iyonunun yüzeye bağlanması daha çok olacaktır. Bu olay Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonunu artırmıştır. pH aralığı Nikelin hidrositleri halinde çökmemesi için pH=9'in altında çalışılmıştır.

Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna, reaksiyon süresinin etkisi sonuçları incelendiğinde; reaksiyon süresinin artmasıyla adsorbent ile metal iyonunun etkileşimi artacağından

adsorpsiyon veriminde artmıştır. Ni^{+2} adsorpsiyonu niçin dengeye ulaşma süresi 40 dakika olarak bulunmuştur.

Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda doz miktarının değişimi sonuçları incelendiğinde; doz miktarının artması Ni^{+2} iyonunun tutunacağı yüzey alanının artıracak bu durum Ni^{+2} iyonu ile karşılaşacak adsorbent miktarı artıracaktır. Böylece adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyonun artacağı belirlenmiştir.

Değişik konsantrasyonlardaki Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu sonuçları incelendiğinde; başlangıç metal iyonu derişimi arttıkça, adsorplanan metal iyonu miktarı artarken adsorpsiyon yüzdesinin azalmasının sebebi iyonların tutunabileceği boş merkezlerin oranının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Ni^{+2} iyonlarının sıcaklık değişimine bağlı adsorpsiyonu incelendiğinde; sıcaklığın artması adsorbent ile Ni^{+2} iyonları arasındaki etkileşimi artıracaktır. Böylece Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonunun sıcaklığın artması ile artacağı bulunmuştur.

Farklı karıştırma hızlarının Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyon verimini nasıl etkilediğinin belirlemek amacı ile yapılan çalışmalarda ise artırılan hızlarda adsorpsiyonun fazla etkilenmediği belirlenmiştir.

Bu çalışmada, Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunun kinetiği yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre incelenmiştir. Elde edilen grafiklerden ve korelasyon katsayılarından. Ni^{+2} 'nin yalancı ikinci dereceden kinetik modelline uyduğu bulunmuştur. İkinci mertebe kinetik model ile uyumlu olması söz konusu adsorpsiyon süreçlerindeki hız belirleyen adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Ni^{+2} iyonlarına ait adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Bruauer-Emmett-Teller ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygulanmıştır. Regrasyon katsayılarından ($r^2=0,995$) Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur.

Buda adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleştiğini ve adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin homojen yapıda olduğunu göstermektedir.

Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda pH değişimi incelendiğinde pH artışıyla % adsorpsiyonunun arttığı bunun nedeni pH yükseldikçe yüzeydeki pozitif yük azalmakta bunun sonucu coulomb itme kuvveti azalmaktadır bu azalmanın Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonunu azalttığı belirlenmiştir. pH aralığı bakırın hidroksitleri halinde okmemesi için $\text{pH}=9$ 'un altında çalışılmıştır.

Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna reaksiyon süresinin etkisi sonuçları incelendiğinde reaksiyon süresinin artmasıyla adsorbent ile metal iyonunun etkileşimi artacağından adsorpsiyon verimide artmıştır. Cu^{+2} adsorpsiyonu niçin dengeye ulaşma süresi 60 dakika olarak bulunmuştur.

Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda doz miktarının değişimi sonuçları incelendiğinde; doz miktarının artması Ni^{+2} iyonunun tutunacağı yüzey alanının artıracak bu durum Cu^{+2} iyonu ile karşılaşacak adsorbent miktarı artıracaktır. Böylece adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyonun artacağı belirlenmiştir.

Değişik konsantrasyonlardaki Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu sonuçları incelendiğinde; başlangıç metal iyonu derişimi arttıka, adsorplanan metal iyonu miktarı artarken adsorpsiyon yüzdesinin azalmasının sebebi iyonların tutunabileceği boş merkezlerin oranının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Cu^{+2} iyonlarının sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon verimi incelendiğinde; sıcaklığın artmasıyla adsorbentin Cu^{+2} iyonları ile arasındaki etkileşiminin arttığını bunun neticesi olarakda artan sıcaklığın adsorpsiyonun artırdığı belirlenmiştir.

Farklı karıştırma hızlarının Cu^{+2} 'nin adsorpdiyonunu nasıl etkilediğinin belirlemek amacı ile yapılan çalışmalarda ise artırılan hızlarda adsorpsiyonun fazla etkilenmediği bulunmuştur.

Bu çalışmada, Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun kinetiği yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre incelenmiştir. Elde edilen grafiklerden ve korelasyon katsayılarından Cu^{+2} 'nin yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine uyduğu bulunmuştur

Cu^{+2} iyonlarına ait adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Bruauer-Emmett-Teller ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygulanmıştır. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun grafiksel ve istatistiksel olarak korelasyon katsayısının $R^2=0,934$ bulunmuştur. Bu durum adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin heterojen yapıda olduğunu göstermektedir

Sonuç olarak karbonlu bileşikler karboksilik, karbonil, fenolik ve sülfonik grupların varlığından dolayı doğal iyon değişim kapasitesine sahiptir. Karboksilik gruplar iyon değişim prosesinde önemli rol oynar. Metal iyonları kömür yüzeyinde yüksek affiniteye sahip karboksilat metallerle yer değiştirirler. Bir tür linyit çeşidi olan oltu taşı sulu çözeltilerden Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} gideriminde kullanılabilir. Oltu taşı bugün yaklaşık 600 civarında açılan ocaklarda eski usullerle çıkarılmaktadır. Kullanılan adsorbentin maliyeti açısından bu ocakların modern tekniklerle işletilmesi durumunda Oltu taşının ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabilecek alternatif bir adsorbent olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akar, S.T., Gorgulu, A., Anilan, B., Kaynak, Z. and Akar, T., 2009. Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 126-133.
- Aksu, Z., 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 38(1), 89-99.
- Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.J., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 263-274.
- Arslan G., 2004. Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller ile Sorpsiyon, İyon Değişirme Ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Atalay N., 2007. Ni(II) İyonlarının Poli (2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Ateş A., 2006. Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi. Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Basibuyuk, M. and Forster, C.F., 2003. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316.
- Basmadjian, D., 1997. The little adsorption book : a practical guide for engineers and scientists. CRC Press, 138 p., Boca Raton.
- Benfield, L.D., Judkins, J.F. and Weand, B.L., 1982. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice-Hall, xii, 510 p., Englewood Cliffs, N.J.
- Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1-18.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Bütün M., 2006. Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestenesi ile Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Tepper, A. and Bishop, P.L., 1997. Characterization of aerobic azo dye-degrading bacteria and their activity in biofilms. *Water Science and Technology*, 36(1), 215-220.
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6(4), 533-540.
- Doğan, A., 1989. Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E. and Cetisli, H., 2005. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 43-52.
- Dönmez R., 2006. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Erdoğan, Ö., 2006. Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Spektrofotometrik Tayinleri. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fırat B., 2007. Atık Sulardan Kurşun (II) Ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması Ve Optimum Koşulların Belirlenmesi. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Glasstone, S. and Lewis, D., 1960. *Elements of physical chemistry*. Van Nostrand, 758 p., Princeton, N.J.,.
- Grace, N.D. and Lee, J., 1990. Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, and Zn Supplementation on the Elemental Content of Soft-Tissues and Bone in Sheep Grazing Ryegrass White Clover Pasture. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 33(4), 635-647.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982. *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press, xi, 303 p., London ; New York.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- İlhan, S., Çubuk A., Filik, C., and Çalışkan F., 2004. EFFECT OF PRETREATMENT ON BIOSORPTION OF HEAVY METALS BY FUNGAL BIOMASS. *Trakya Univ J Sci*, 5(1), 11-17.
- İmamoğlu M., 1996. Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A. and Gesser, H.D., 1990. Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals. *Talanta*, 37(5), 491-517.
- Kılıç, M., 2004. Kurşun (II) ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kurtoglu, A.E. and Atun, G., 2006. Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 50(1), 62-70.
- Lafferty, C. and Hobday, M., 1990. The use of low rank brown coal as an ion exchange material: 1. Basic parameters and the ion exchange mechanism. *Fuel*, 69(1), 78-83.
- Mavros, P., Zouboulis, A.I. and Lazaridis, N.K., 1993. Removal of Metal-Ions from Wastewaters - the Case of Nickel. *Environmental Technology*, 14(1), 83-91.
- Metcalf and Eddy., Tchobanoglous, G., Burton, F.L. and Stensel, H.D., 2003. *Wastewater engineering : treatment and reuse*. McGraw-Hill, xxviii, 1819 p., Boston.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665.
- Nuhoglu, Y. and Oguz, E., 2003. Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry*, 38(11), 1627-1631.

- Önal, Ö., 2005. Aktif Karbon ve Çekirdek Kabuğuna Ağır Metal Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Örnek, A., 2006. Modifiye Edilmiş Meşe Palamudu Posası İle Pb²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü Sakarya.
- Özer Ç., 2007. Endüstriyel atık sulardan kaynaklanan nikel'in klinoptilit kullanımı ile giderimi. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Özkan, T., 2003. Düşük Maliyetli Adsobanlarla Atıksulardan Cr(VI) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Öztürk, N., 2006. Kafes Yapılı Sistemlerde Çeşitli Organik Sıvıların Kırmızıaltı Spektroskopisi ile incelenmesi. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Özverdi, A., 2005. Pirit Ve Sentetik Demir Sülfür Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II), Cd(II) Ve Pb(II) Giderimi. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Patterson, J.W., 1975. Wastewater treatment technology. Ann Arbor Science, v, 265 p., Ann Arbor, Mich.
- Patterson, J.W., Passino, R., Industrial Waste Elimination Research Center (U.S.) and Istituto di ricerca sulle acque (Italy), 1987. Metals speciation, separation, and recovery. Lewis Publishers, xv, 779 p., Chelsea, Mich.
- Reed, B.E. and Matsumoto, M.R., 1993. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. Separation Science and Technology, 28(13-14), 2179-2195.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L. and Sawyer, C.N., 1978. Chemistry for environmental engineering. McGraw-Hill, x, 532 p., New York.
- Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E.S. and Yucel, N., 2005. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: Effect of physicochemical environment. Journal of Hazardous Materials, 126(1-3), 96-104.
- Shim, J.W., Park, S.J. and Ryu, S.K., 2001. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. Carbon, 39(11), 1635-1642.
- Somasundaran, P. and Wang, D., 2006. Solution chemistry : minerals and reagents. Elsevier, vii, 220 p., Amsterdam; Boston.
- Şahin A., 2006. Farklı Adsorbantların Ağır Metal İyonlarını Tutma Kapasitelerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Tekir O., 2006. Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Villaescusa, I., Martinez, M. and Miralles, N., 2000. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75(9), 812-816.
- Wang, S., Terdkiatburana, T. and Tade, M.O., 2008. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. Separation and Purification Technology, 62(1), 64-70.
- Yadava, K.P., Tyagi, B.S. and Singh, V.N., 1991. Effect of Temperature on the Removal of Lead(Ii) by Adsorption on China-Clay and Wollastonite. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 51(1), 47-60.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y. and Guzel, F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water Research, 37(4), 948-952.

Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Yayınları 489, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2004 de bu bölümden mezun oldu. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.