

**KİMYASAL BİLEŞİMİ FARKLI
ÜÇ FOSFAT KAYASI İLE
KURŞUN(II) İYONUNUN ADSORPSİYONU**

Eda KELEŞ

**Y. Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Sedat YÖRÜK
2008
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

**KİMYASAL BİLEŞİMİ FARKLI ÜÇ FOSFAT KAYASI İLE
KURŞUN(II) İYONUNUN ADSORPSİYONU**

Eda KELEŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ERZURUM
2008

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Sedat YÖRÜK danışmanlığında **Eda KELEŞ** tarafından hazırlanan bu çalışma **20. / 08. / 2008** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sedat YÖRÜK

İmza :

Üye : Doç. Dr. A.Kadir ÖZER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Enstitü Müdürü ✓

ÖZET

Y. Lisans Tezi

KİMYASAL BİLEŞİMİ FARKLI ÜÇ FOSFAT KAYASI İLE KURŞUN (II) İYONUNUN ADSORPSİYONU

Eda KELEŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sedat YÖRÜK

Gerçekleştirilen çalışmada kimyasal bileşimleri farklı üç fosfat kayası ile kurşun (II) iyonunun adsorplanmasında karıştırma hızı, pH, konsantrasyon, adsorbent miktarı, sıcaklık ve zaman gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Adsorplanmanın, farklı karıştırma hızlarında 200 rpm'e; farklı pH'larda 5'e kadar arttığı, bu değerlerin üzerinde sabit kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon, başlangıç kurşun (II) konsantrasyonu artışı ile azalırken, sıcaklık yükselişi ile artış göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri cevher I, cevher II ve cevher III için sırasıyla 200,0; 130,7 ve 35,2 mg/g olarak bulunmuştur. Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon hızının, kurşun (II) iyonuna göre yalancı birinci mertebeden olduğu belirlenmiş ve aktivasyon enerjileri her üç cevher için sırasıyla 33,6; 31,5 ve 30,0 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

2008, 73 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfat Kayası, Kurşun, Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik

ABSTRACT

Master Thesis

THE ADSORPTION OF LEAD(II) IONS BY THREE DIFFERENT PHOSPHATE ROCKS

Eda KELEŞ

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Sedat YÖRÜK

In this study, lead(II) ions adsorption capacity of three different phosphate rocks was investigated. In order to determine lead removal efficiency, parameters such as stirring speed, pH, amount of adsorbent, lead (II) concentration, temperature, and time were studied. It was observed that adsorption increased up to 200 rpm with stirring speeds and up to pH 5 with increasing pH, where, beyond these values, it stayed constant. However, while adsorption was decreasing with increasing initial Pb(II) concentration, it showed an increase with temperature. Maximum adsorption capacities for ore I, ore II and ore III were found to be 200,0; 130,7 and 35,2 mg/g, respectively. Adsorption isotherms obtained were in agreement with Langmuir isotherm. Rate of adsorption were found to be pseudo first order in regard with Pb(II) concentration and activation energies for three different ores were calculated as 33,6; 31,5 and 30,0 kJ/mol, respectively.

2008, 73 Pages

Keywords : Phosphate Rock, Lead, Adsorption, Isotherms, Kinetics

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın planlaması ve yürütülmesinde yardımcı olan tez yöneticim Sayın Prof. Dr. Sedat YÖRÜK'e ve çalışmalarımın teorik ve deneysel aşamalarında yönlendirici ve yol gösterici olan, desteğini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. A.Kadir ÖZER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve dostluğuyla hep yanımda olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK ve Arş.Gör. Bircan KÖSE'ye, manevi desteğini hiç esirgemeyen canım arkadaşım Arş Gör. Eda TAĞA'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümünün tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca sevgi ve imkanlarını hiçbir zaman esirgemeyen, beni her zaman destekleyen çok değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Eda KELEŞ

Ağustos 2008

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C	Konsantrasyon (mg/L)
Co	Pb ⁺² çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
Ce	Pb ⁺² çözeltisinin denge (çıkış) konsantrasyonu (mg/L)
K _F	Freundlich izoterm sabiti
K _L	Langmuir izoterm sabiti
m	Adsorban miktarı (g)
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
Pb	Kurşun
Qe	Adsorplanan Pb ⁺² miktarı (mg/g)
Q _{ML}	Langmuir izoterm sabiti
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
R ²	Regresyon katsayısı
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
t	Zaman (dak.)
T	Sıcaklık (°C)
V	Numune hacmi (mL)
%ads	Adsorplanan Pb ⁺² miktarı (%)

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
USPHS	United States Public Health Service (Birleşik Devletler Toplum Sağlık Servisi)
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
EPA	Environmental Pollution Agency (Çevresel Kirlilik Ajansı)

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kurşun.....	3
1.2. Adsorpsiyon.....	9
1.2.1. Adsorpsiyon türleri.....	9
1.2.1.a. Fiziksel adsorpsiyon.....	9
1.2.1.b. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	10
1.2.1.c. İyonik adsorpsiyon.....	11
1.2.1.d. Biyolojik adsorpsiyon.....	11
1.2.2. Adsorplama prosesine etki eden faktörler.....	12
1.2.2.a. Yüzey alanı.....	12
1.2.2.b. Adsorplanan maddenin yapısı.....	12
1.2.2.c. pH.....	13
1.2.2.d. Sıcaklık.....	13
1.2.3. Adsorpsiyon dengesi ve izotermi.....	14
1.2.3.a. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	15
1.2.3.b. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	16
1.2.3.c. B.E.T (Bruauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi.....	17
1.2.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	18

1.2.5. Adsorplayıcı katılar.....	20
1.2.6. Adsorbent çeşitleri.....	20
1.2.6.a. Doğal adsorbentler.....	21
1.2.6.b. Yapay adsorbentler.....	22
1.3. Fosfat kayası.....	23
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	34
3.1.1. Fosfat cevherinin kimyasal analizi.....	36
3.1.1.a. Fosfat cevherinin çözünmesi.....	36
3.1.1.b. SiO ₂ tayini.....	36
3.1.1.c. P ₂ O ₅ tayini	36
3.1.1.d. F ₂ tayini.....	38
3.1.1.e. Fe ₂ O ₃ tayini.....	38
3.1.1.f. Al ₂ O ₃ tayini.....	38
3.1.1.g. CaO ve MgO tayini.....	39
3.1.2. Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	41
4.1. Karıştırma Hızının Etkisi.....	42
4.2. pH'ın Etkisi	44
4.3. Adsorbent Miktarının Etkisi.....	46
4.4. Konsantrasyonun Etkisi.....	50
4.5. Sıcaklığın Etkisi.....	53
4.6. Fosfat Kayası ile Pb(II) Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi.....	57

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	63
5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	68
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	15
Şekil 1.2	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	16
Şekil 3.1	Her üç cevher için TG analizi.....	35
Şekil 4.1	Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I.....	42
Şekil 4.2	Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II.....	43
Şekil 4.3	Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III.....	43
Şekil 4.4	Adsorpsiyon Miktarının pH İle Değişimi, Cevher I.....	44
Şekil 4.5	Adsorpsiyon Miktarının pH İle Değişimi, Cevher II.....	45
Şekil 4.6	Adsorpsiyon Miktarının pH İle Değişimi, Cevher III.....	45
Şekil 4.7	Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I.....	46
Şekil 4.8	Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II.....	47
Şekil 4.9	Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III.....	48
Şekil 4.10	Üç Cevher İçin 0,25g/L’de Zamana Karşı % Adsorplanan Miktar...	49
Şekil 4.11	Üç Cevherin Adsorplanma Kapasiteleri.....	50
Şekil 4.12	Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I.....	51
Şekil 4.13	Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II.....	52
Şekil 4.14	Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III.....	53
Şekil 4.15	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I.....	54
Şekil 4.16	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II.....	55
Şekil 4.17	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III.....	56
Şekil 4.18	Cevher I için Langmuir İzotermi.....	57
Şekil 4.19	Cevher II için Langmuir İzotermi.....	58
Şekil 4.20	Cevher III için Langmuir İzotermi.....	59

Şekil 4.21	Cevher I için Freundlich İzotermi.....	60
Şekil 4.22	Cevher II için Freundlich İzotermi.....	61
Şekil 4.23	Cevher III için Freundlich İzotermi.....	62
Şekil 4.24	Cevher I için Kurşunun Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Eşitliği...	65
Şekil 4.25	Cevher II için Kurşunun Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Eşitliği.	66
Şekil 4.26	Cevher III için Kurşunun Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Eşitliği	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	İçme Sularında Müsaade Edilen Maximum Ağır Metal Konsantrasyonları.....	2
Çizelge 1.2	Kurşun'un Fiziksel Özellikleri.....	5
Çizelge 1.3	Endüstriyel Atık Sulardaki Kurşun Seviyeleri.....	7
Çizelge 1.4	Kurşun Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	8
Çizelge 1.5	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar.....	10
Çizelge 1.6	Önemli Fosfat Mineralleri.....	25
Çizelge 1.7	Dünya Fosfat Rezervleri.....	26
Çizelge 1.8	Türkiye Fosfat Kayası Rezervleri.....	27
Çizelge 3.1	Fosfatın Kimyasal Bileşimi.....	34
Çizelge 4.1	Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Seçilen Değerler.....	41
Çizelge 4.2	Karıştırma Hızının Etkisi.....	42
Çizelge 4.3	Adsorpsiyona pH'ın Etkisi.....	44
Çizelge 4.4	Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I.....	46
Çizelge 4.5	Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II.....	47
Çizelge 4.6	Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III.....	48
Çizelge 4.7	Üç Cevherin % Adsorpsiyonu.....	49
Çizelge 4.8	Üç Cevherin Adsorplanma Kapasiteleri.....	50
Çizelge 4.9	Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I.....	51
Çizelge 4.10	Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II.....	52
Çizelge 4.11	Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III.....	52
Çizelge 4.12	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I.....	54
Çizelge 4.13	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II.....	55
Çizelge 4.14	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III.....	56

Çizelge 4.15	Cevher I için Langmuir İzoterm Değerleri.....	57
Çizelge 4.16	Cevher II için Langmuir İzoterm Değerleri.....	58
Çizelge 4.17	Cevher III için Langmuir İzoterm Değerleri.....	59
Çizelge 4.18	Cevher I için Freundlich İzoterm Değerleri.....	60
Çizelge 4.19	Cevher II için Freundlich İzoterm Değerleri.....	61
Çizelge 4.20	Cevher III için Freundlich İzoterm Değerleri.....	62
Çizelge 4.21	Pb ⁺² Adsorpsiyonu Üzerine Adsorpsiyon İzotermlerinin Parametreleri.....	62
Çizelge 4.22	Cevher I için Kinetik Model.....	63
Çizelge 4.23	Cevher II için Kinetik Model.....	64
Çizelge 4.24	Cevher III için Kinetik Model.....	64
Çizelge 4.25	Aktivasyon Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	65
Çizelge 4.26	Üç Cevher için Aktivasyon Enerjileri.....	67

1.GİRİŞ

Günümüzde nüfus artışı ve sanayileşmenin getirdiği en önemli sorunlardan biri 'çevre kirliliğidir'. Artan teknoloji ile bir taraftan insanların gereksinimleri karşılanırken, diğer taraftan da oluşan atıklar su, hava ve toprağa karışarak ekolojik dengeyi bozmaktadır.

Özgül ağırlıkları 5'ten yüksek olan metallere ağır metaller denir. Ağır metaller kimyasal özellikleri yönünden diğer metallere elektropozitif karakterlerinin daha zayıf ve oksijene karşı olan ilgilerinin daha az olması ile ayrılırlar.

Bazı ağır metallerin oksitleri sadece ısıtılarak serbest metale ve oksijene ayrıştırılabilir. Ağır metallerin oluşturdukları bileşiklerin çok defa karakteristik renkleri vardır. Ağır metallerin çoğu diğer metallere muhtelif valans basamaklarında bulunma yetenekleri ile de ayrılırlar. Ağır metallerin hepsi 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 çözünürler. Buna karşılık kuvvetli asitlerin ağır metallerle oluşturdukları tuzlar suda kolayca çözünürler (Özverdi 2005).

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelen atık sularda bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunmaktadır. Eser miktarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller diye adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, U, V ve Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Özellikle kadmiyum, civa, krom ve kurşun gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılmadıkları için bünyede birikmekte ve belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yapmaktadırlar. Bu birikim sonucunda suda yaşayan canlıların ölümüne hatta, bünyelerinde ağır metal bulunan su ürünleriyle beslenen insanların sağlığını tehlikeye sokmaktadır (Anonim 1991).

Ağır metalleri ihtiva eden kullanılmış suların doğrudan alıcı ortamlara verilmesi, bu ortamlardaki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır. Çeşitli fabrika katı ve sıvı atıklarının verimli tarım arazilerine, akarsu, göl ve nehirlerle boşaltılması sonucu çevremiz zararlı ağır metallerle kirlenmektedir (Pala 2006).

Çizelge 1.1. 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

Endüstri atık sularında, çevre için büyük tehdit oluşturan ağır metal kirliliği büyük önem taşımaktadır. Ağır metaller organik kirlilikler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Fakat farklı bileşiklere dönüşürler. Dönüşme nasıl olursa olsun metal iyonu kaybolmamakta, hatta bazen daha toksik ve suda çözünen bileşikler oluşabilmektedir (Dönmez 2006).

Bir maddenin diğeri bir maddenin yüzeyinde tutulması olayı olan adsorpsiyon diğeri yönden ayırma işlemleri arasında önemli yer tutmaktadır ve bu amaçla adsorbent olarak bir çok madde kullanılmaktadır.

Atık suların arıtılmasında kullanılan adsorbentlerin pahalı olması, işletmelerin atık suların arıtılmasında yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Buna karşılık, arıtmada kullanılan maddelerin ucuz ve kolay elde edilebilir olması çevreye olan duyarlılığı artıracaktır.

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin bir proses olduğu belirlenmiştir. Konu ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, genellikle sentetik olarak hazırlanan metal çözeltilerinden, çeşitli adsorbent maddeler kullanılarak metal iyonlarının giderim mekanizmaları araştırıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada Pb(II)'nin fosfat kayası ile adsorpsiyonu yapıldığı için Pb(II)'nin genel özellikleri;

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.

Ergime noktası düşük (327°C), kaynama noktası (1 atmosferde) 1525°C dir. Korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığı ($11,4 \text{ t/m}^3$) ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine (1 t/in^2) sahip olması nedeniyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım sahası sınırlıdır (Bütün 2006).

Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı olması yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir. Kurşun, PbO, Pb₂O₃, PbO₄, PbO₂ ve Pb₂O olmak üzere 5 tipte oksitli bileşik oluşturur. En dayanıklısı PbO'dir (Anonim 2001).

Kimyasal etkenlere karşı iyi bir direnç gösteren kurşun havada bazik bir karbonat katmanının oluşumu nedeniyle kararmakta fakat bozulma yüzeysel olarak kalmaktadır. Kurşun tuzlarının çoğu suda çözünmezler. Çözünebilen başlıca tuzları oldukça zehirli olan kurşun nitrat ile kurşun asetattır (Tekir 2006).

Kurşun yerkürede 15g/ton, yerkabuğunun 16 km derinliklerinde %0.002 oranında bulunur. Maden yataklarında genellikle çinko ile birleşmiş halde veya iyice karışmış olarak, bazen de bir tanesi daha fazla olmak şartıyla yan yana serbest halde bulunur.

Kurşunun en bol bulunan mineralleri Galen, PbS (%86.4 Pb); Seruzit, PbCO₃ (%77.5 Pb)'dir. Anglezit, PbSO₄ ve Piromorfit 9PbO.3P₂O₅.PbCl₂'de kurşun içermektedir (Bahadır 2005).

Kurşun; Sülfürik asit üretimi, petrol rafinasyonu, halojenasyon, sülfonasyon, ekstraksiyon ve kondenzasyon reaksiyonlarında korozif gaz ve sıvılar kullanıldığından tank astarı, boru ve diğer ekipmanların işlenmesinde yapı malzemesi olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır.

X ışını ve atomik radyasyondan korunmada, tetraetil kurşun, boya pigmenti, diğer organik ve inorganik kurşun bileşiklerinin üretiminde, pillerde, seramik, plastik ve elektronik cihazlarda, inşaat yapımında, akümülatör, pigment ve su borularının üretiminde, lehim ve diğer kurşun alaşımlarında, çelik ve diğer metallerin metalürjisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bahadır 2005).

Çizelge 1.2. 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°C'de)	3,600
Valans Değeri	2 veya 4	Haddelenmiş Pb gerilme direnci (-75°C'de)	15,200
Sabit İzotopları	204; 206; 207; 208		
Kütle Özellikleri		Elektriksel Özellikleri	
Özgül Ağırlığı (20°C'de)	11,34	20°C'de elektrik direnci	20,65 cm ² /mikroohm
327,4°C'de katı Pb yoğunluğu	11,005	100°C'de elektrik direnci	27,02 cm ² /mikroohm
327,4°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°C	Kaynama Noktası (1.0 atm)	1525°C
Buhar Basıncı (2100°C)	11,7 atm	İzafi ısı iletkenliği (Ag=100)	8,2
0°C'de termal kapasite	0,0303 g/kal	327,4°C'de termal kapasite	0,340 g/kal
0°C'de ısı iletkenliği, cm ² , cm	0,083 °C/kal	100°C'de ısı iletkenliği, cm ² , cm	0,081°C/kal

Kurşun; akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya, fotoğraf malzemeleri ve patlayıcı sanayisinde çokça kullanılan hammaddelerdendir (Erdoğan 2006).

En önemli kaynak akaryakıtta katılan kurşun tetraetil veya tetrametil kurşundur. Bu nedenle kurşun birinci derecede atmosfer kirleticisidir. Bunun yanı sıra yiyecekler ve su da 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. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlarda, kurşunun suya karışmasına sebep olabilmektedir. Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddelerde kurşun bulundurlar. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler (Şahin 2006).

Çizelge 1.3. 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

Sanayinin vazgeçilmez metallereinden olan kurşun; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olmak üzere üç değişik şekilde işlem görür.

Çizelge 1.4. 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

1.2. Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir. Katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına da desorpsiyon denir. Adsorplanan maddeye adsorban, ona destek olan alttaki katıya da adsorbent adı verilir (Tekir 2006).

Adsorpsiyonun büyüklüğü sıcaklığa, adsorplanan maddenin tabiatına, bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna (adsorplanan gaz ise basıncına), adsorbe eden maddenin (adsorbentin) tabiatına ve yüzey alanına bağlıdır. Adsorpsiyonda özellikle adsorbentin yüzey alanı çok önemlidir. Bunun için katı haldeki adsorbanın mümkün olduğu kadar yüzeyini artırmak amacıyla katı taneciklerin boyutu küçültülür (Yıldız 1995).

1.2.1. Adsorpsiyon türleri

1.2.1.a. Fiziksel adsorpsiyon

Moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözülti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, poroz bir katının kapillerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorban gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar

ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

1.2.1.b. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorbent arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkmaktadır. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır(20-400kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artmaktadır. Dolayısıyla, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorbent üzerine gaz fazından gelen adsorban, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

Çizelge 1.5. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar (Dönmez 2006)

PARAMETRE	FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözülmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözülmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ıslısı	Düşük	Yüksek
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
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyonkinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

1.2.1.c. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutunmaktadır. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardı ardına görülmektedir. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır. Metal iyonlarının sulu çözeltiden biyokütle tarafından uzaklaştırılmasına "Biyosorpsiyon"denir. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: Birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise; metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir. Mikroorganizmaların gözenekli cam ve silika jel gibi katı bir destek tarafından tutulmasına "immobilizasyon" denir. İmmobilize mikroorganizmaların kullanım süresi serbest hücrelere göre daha uzundur. Ayrıca, immobilize mikroorganizmaların aktivitesi ve spesifikliği de serbest hücrelere göre daha üstündür. Bu nedenle, son zamanlarda yapılan eser element tayini çalışmaları immobilize mikroorganizmalar üzerine yoğunlaşmaktadır.

Bazı mikroorganizmaların sulu çözeltiden metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur. Suda yaşayan alg, bakteri ve maya türü gibi pek çok mikroorganizmanın ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlenmektedir.

2.2.1.d. Biyolojik adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert maddenin üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte

gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama esnasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı sağlamaktadırlar.

Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorbent, çözülmüş 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 (Dönmez 2006).

1.2.2. Adsorplama prosesine etki eden faktörler

1.2.2.a. Yüzey alanı

Adsorplama bir yüzey olayı olup adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplamada kullanılan alanın toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir. Adsorbentin birim ağırlığına karşı adsorplanan madde miktarı, katı maddenin porozitesine bağlı olarak artmaktadır. Yüzey alanının partikül şekline göre aktif alan değişmektedir.

1.2.2.b. Adsorplanan maddenin yapısı

Çözeltiden herhangi bir adsorplama olayında, adsorplamanın ani bir olay olduğu ve çözünen madde çözünürlüğünün adsorplama dengesini büyük oranda kontrol ettiği bilinmektedir. Adsorplama olayında çözülmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Adsorpsiyonla çözeltiden uzaklaştırılan çözülmüş maddenin kimyasal karakteri hakkında Lundelius (1920) kuralıyla önceden bilgi sahibi olunabilmektedir.

Çözünürlük-adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çözünürlük kabiliyeti ve çözünen-çözücü bağ kuvvetlerinin artması ile adsorplama derecesi azalmaktadır. Lundelius kuralına uyan ve sistemin birçok örneklerinde ifade edilebilen çeşitli açıklamalar vardır. Bu yüzden birçok adsorplama olaylarının yarı kantitatif durumlarında sadece Lundelius kuralı uygulanır.

1.2.2.c. pH

Adsorplanan çözeltinin pH'sı, birkaç nedenle adsorplama hızını etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplama prosesi çözeltinin pH'si tarafından engellenmektedir. Bu nedenle asidik ve bazik bileşenlerin iyonlaşma oranları, dolayısıyla çözeltinin iyonizasyon derecelerini kontrol ettiğinden pH çözeltide meydana gelen adsorpsiyon olayını etkilemektedir.

1.2.2.d. Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle genellikle adsorplama dereceleri artar. Adsorplama prosesindeki entalpinin değişmesi, adsorplama olayının ekzotermik bir reaksiyon olmasından veya kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Böylece sıcaklıktaki küçük değişiklikler önemli derecede adsorplama proses değişikliklerine sebep olmazlar.

Adsorplama hızının sıcaklığa bağlılığı, aktivasyon enerjisi (E_a) ile ifade edilir. Adsorpsiyon tipi, Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi ile belirlenmektedir. Bununla birlikte enerji parametreleri (ΔE_a , ΔH ve ΔS), su ve atık su arıtma sistemlerindeki adsorplama prosesine etki eden ve göz önüne alınması gereken önemli parametrelerdir. Bu parametreler aşağıdaki bağıntılarla belirlenir.

$$\Delta H \text{ (Standart Entalpi Değişimi); } \ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.1)$$

$$\Delta G \text{ (Serbest Enerji Değişimi); } \Delta G = -RT \ln K \quad (1.2)$$

$$\Delta S \text{ (Entropi Değişimi); } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3)$$

bağıntılarıyla bulunmaktadır (Şahin 2006).

1.2.3. Adsorpsiyon dengesi ve izotermeler

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözültide kalan çözünen konsantrasyonu, yüzeyde tutunan çözünen konsantrasyonu ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürmektedir. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta, dengede çözültide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, adsorbent birim ağırlığı başına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbent birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan konsantrasyonla artmaktadır. Fakat bu artış doğrusal değildir.

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorbentlerle giderilmesi istenilen maddelerin (adsorbat) aralarındaki ilişkileri tanımladığı için adsorbent kullanımını yorumlamak için önemlidir. Langmuir ve Freundlich izotermeleri literatürde en yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon izotermeleridir (Bahadır 2005).

1.2.3.a. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmakta ve adsorbent üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif yüzey

bulunması ile adsorpsiyon enerjisinin sabit olması varsayımlarına dayanmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde geçerli olduğundan yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon değerin bir maksimuma erişmesi beklenir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin genel denklemini

$$Q_e = Q_{ML} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1.4)$$

şeklinde verilebilir.

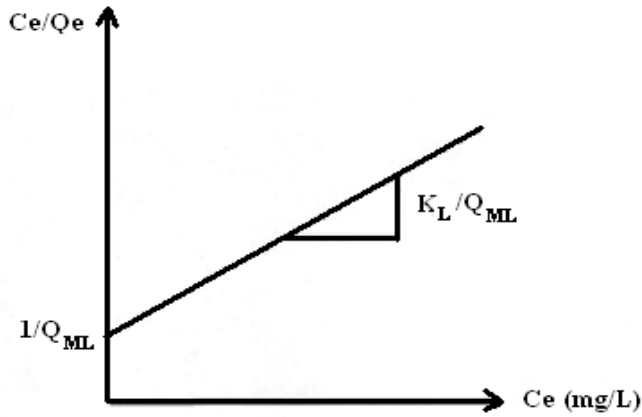
Burada;

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

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

K_L : Adsorpsiyon net entalpisiyle ilgili bir sabit.

Q_{ML} : Yüzeide tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)



Şekil 1.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali ise:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{ML}K_L} + \frac{C_e}{Q_{ML}} \quad (1.5)$$

şeklinde olup, C_e karşı C_e/Q_e değerleri veya $1/Q_e$ ' ye karşılık $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek bu grafik yardımıyla Q_{ML} ve K_L sabitleri hesaplanabilmektedir (Dönmez 2006).

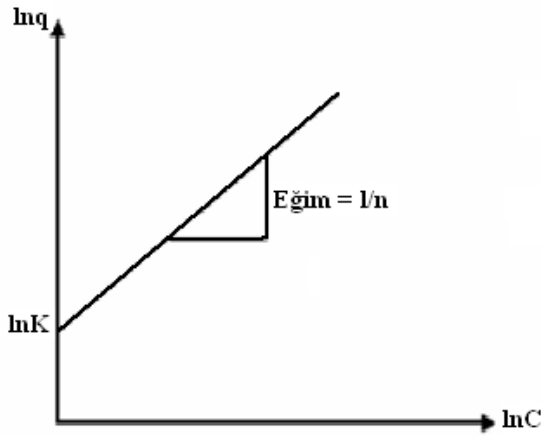
1.2.3.b. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır.

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.6)$$

şeklinde verilen denklemlerle ifade edilmektedir.



Şekil 1.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich modelinin Logaritmik şekli doğrusal olup;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.7)$$

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 izotermine göre daha iyidir.

1.2.3.c. B.E.T (Bruauer-Emmett-Teller) 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 denklemini geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izotermine esas uygulamasını oluşturmaktadır.

BET izotermine çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır:

1. Adsorbentin yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multi moleküler tabakalar oluşur.
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan herbiri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı olan E_1 sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E_2 , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır.

$$\frac{\frac{P}{P_o}}{V \left[1 - \left(\frac{P}{P_o} \right) \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte; V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre

hesaplanmış hacmini; P_o , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen sıcaklıkta bir sabit olup şu şekilde tayin edilmektedir.

$$C = \exp[(E_1 - E_2)/RT] \quad (1.9)$$

Bağıl denge basıncı P/P_o yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C_o alınarak (1.8) eşitliği çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir. $P/V[1-(P/P_o)]$ değerlerine karşı P/P_o değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra, adsorbentin spesifik yüzey alanı hesaplanabilmektedir (Özverdi 2005).

1.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik verilerin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modelleri (Goswami *et al.* 2005) şunlardır:

Birinci Dereceden Kinetik Model;

$$-\ln\left(\frac{C}{C_o}\right) = K_1 t \quad (1.10)$$

Burada;

C : Herhangi bir t anındaki konsantrasyon (mg/L)

C_o : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

K_1 : Birinci dereceden hız sabiti (1/dak)

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetik eşitliğindeki t'ye karşı $\ln(C/C_o)$ grafiğe geçirildiğinde, eğimi K_1 olan bir doğru elde edilmektedir.

İkinci Dereceden Kinetik Model;

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_2 t \quad (1.11)$$

Burada;

C : Herhangi bir t anındaki konsantrasyon (mg/L)

C₀ : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

K₁ : Birinci dereceden hız sabiti (1/dak)

İkinci dereceden adsorpsiyon kinetik eşitliğindeki t'ye karşı 1/C-1/C₀ grafiğe geçirildiğinde, eğimi K₂ olan bir doğru elde edilmektedir.

Lagergren Amprik Kinetik Modeli (Yalancı Birinci Derece);

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1'(q_e - q_t) \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte,

K₁' : Lagergren kinetik model hız sabiti (l dak⁻¹)

q_e : Denge de 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 değişiyorsa) integre edilirse (1.13) eşitliği elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1'}{2.303} t \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte t'ye karşı log(q_e-q_t) grafiğe geçirildiğinde lineer doğrunun eğimi K₁' değerini vermektedir.

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model:

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (1.14)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2' \quad (1.15)$$

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).

1.2.5. Adsorplayıcı katılar

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir (Tekir 2006).

1.2.6. Adsorbent çeşitleri

Adsorbentler iki çeşittirler. Bunlar:

- 1) Doğal Adsorbentler (kitosan, zeolit, kil, selüloz)
- 2) Yapay Adsorbentler (aktif karbon, silika jeller)

1.2.6.a. Doğal adsorbentler

Avantajları, kolay elde edilebilen maddelerdir, önışlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorbent türüdür, maliyeti az olduğundan daha çok tercih edilirler ve çok fazla atık çıkarmadıklarından çevreye az zarar vermektedirler. Dezavantajı ise her materyale uygulanamayışıdır.

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

Zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi istenmeyen ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir. Bu özellik zeolitleri atıksu arıtımında tercih edilir duruma getirmektedir. Ayrıca zeolitlerin piyasa değeri oldukça düşüktür.

Doğal bir adsorbent olan kilin, smektitler (montmorillonit gibi), kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü olduğu bilinmektedir. Montmorillonit yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Pazar fiyatı aktif karbonun fiyatından yaklaşık 20 kat daha ucuzdur. Bu nedenle özellikle montmorillonit ağırlıklı killerin, sulu çözeltilerdeki Zn^{+2} , Pb^{+2} gibi metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliklerini ortaya koymak için bazı çalışmalar yapılmıştır.

Bitki turbası, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Bitki turbası geniş yüzey alanına sahiptir ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenekleri fazladır. Bu nedenle ağır metal gideriminde kullanılabilir.

Selüloz yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır ve üç adet reaktif hidroksil grubu içerir.

Perlit, doğal olarak oluşan silis esaslı volkanik kayalara verilen bir isimdir. Perlitin diğer volkanik camlardan ayıran en önemli özellik ise yumuşama sıcaklığı civarında ısıtıldığı zaman orjinal hacminin dört ile yirmidört katına çıkabilmesidir. Bu genleşme ham perlitte %2- 4 arasında bulunan özsuya (Kristal su) bağlıdır.

Perlit 870°C üzerinde hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman bünyesindeki özsuyun buharlaşması ile mısır taneleri gibi patlar ve ısıyla genişleyen perlit üzerinde sayısız gözenekler oluşmaktadır. Genleşmiş perlit mükemmel bir ısı ve ses izolasyonu malzemesidir (Alyüz 2005).

1.2.6.b. Yapay adsorbentler

Fabrikalarda üretilen maddelerdir, üretimi zordur, maliyeti yüksektir, zehirli olabilirler, sağlığa zararlı olabilirler, avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler.

Endüstriyel atıklar, çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorbent olarak kullanılabilme özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır. Kül, Hindistan'da termal güç tesislerinin endüstriyel katı atığıdır ve bakır iyonu gibi ağır metaller için üstün giderim kapasiteli en ucuz adsorbentlerden biridir.

Atık çamur da gübre sanayinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür.

Aktif karbon, yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbentlerin en önemlisi, yüksek gözenekliliğe

sahip aktif karbonlardır. 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.

Silika jel, endüstride birçok kurutma operasyonunda adsorbent olarak silika jeller kullanılmaktadır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, yüksek aşınma direnci ve düşük rejenarasyon maliyeti silika jelin en önemli avantajlarından.

Aktif alümina, aktifleştirilmiş alümina bir cins aluminyum oksit olup hemen hemen tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılabilir. Doymuş gaz veya sıvı akımlarının dinamik kurutulmasında özellikle tavsiye edilir (Alyüz 2005).

1.3. Fosfat Kayası

Yeterli saflık ve miktarda fosfatlı mineraller içeren kayalara “fosfat” ya da “fosfat kayası” adı verilmektedir. Değişik fosfat mineralleri ve gang minerallerinin karışımından meydana gelmektedir.

Atom numarası 15, atom ağırlığı 30.97 olan “fosfor”, periyodik tablonun 5. grubunda bulunmaktadır. Oksijene olan afinitesinin çok yüksek olması nedeniyle litofil bir elementtir. C, H, N, O gibi canlı bünyelerin önemli bir yapı elementi olması nedeniyle, biyolojik önemi vardır. Bu nedenlerle, doğada asla serbest halde bulunmaz, fosforik asidin tuzu ve esterleri halinde bulunurlar.

Yer kabuğunda bulunan ve %1'in üzerinde P_2O_5 içeren minerallerin sayısı 200'ü geçmektedir. Yerkabuğunun ortalama P_2O_5 tenörü %0,23 civarındadır.

Canlıların gelişmesinde etkin bir madde olan fosfata, açlıkla mücadele bağlamında stratejik bir hammadde olarak da bakılmaktadır.

Dünyada fosfat kayasının %85'lik kısmı gübre üretiminde, %15'lik kısmı ise yem, gıda, deterjan, alaşım metalurjisi, kağıt, kibrit, su tasfiyesi, savunma sanayi ve kimya sanayinde kullanılmaktadır.

Gelişmiş ülkelerde tüketimin %15'ine yakın kısmı gübre sanayii dışında kullanılmasına karşılık, az gelişmiş ülkelerde bu oran %0-4 düzeyindedir. Ülkemizde bu oran tam bilinmemekle birlikte, çok düşüktür.

Dünya fosfat kayası üretiminin %50'si fosforik asite, küçük bir bölümü elementer fosfora dönüştürülmektedir. Fosforik asitin, öğütülen fosfat kayasıyla veya amonyakla işlenmesi sonucu yüksek kaliteli gübre üretilmektedir.

Fosfat cevherleri için tenörler genellikle P_2O_5 (Fosfor pentoksit) olarak verilir ve 3 gruba ayrılır:

- 1- Düşük Tenörlü Cevherler; P_2O_5 miktarı: %12-16
- 2- Orta Tenörlü Cevherler; P_2O_5 miktarı: %17-25
- 3- Yüksek Tenörlü Cevherler; P_2O_5 miktarı: %26-34

Fosfat kayası terimi çok genel bir terimdir, daha çok ticari amaç için kullanılır ve kesin bir kimyasal kompozisyonu yoktur. Değişik fosfat mineralleri ve gang minerallerinin bir karışımıdır.

Ticari işlemlerde baz olarak " P_2O_5 " yüzdesi kabul edilmiştir. P_2O_5 oranının yüksek olmasından başka, aranan özellikler;

- a)- Cevherde bulunan klor ve flor miktarı sırasıyla %4,5 ve %0,06'dan fazla olmamalıdır.
- b)- CO₂ miktarı %12-15 FeO ve Al₂O₃'lerin toplam miktarı %1,5'u aşmamalıdır.
- c)-Nem oranı %4'ü geçmemelidir.

Çizelge 1.6. Önemli Fosfat Mineralleri

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	% P ₂ O ₅
Flor Apatit	CaF ₂ . 3Ca ₃ (PO ₄) ₂	38,13-41,95
Klor Apatit	CaCl ₂ . 3Ca ₃ (PO ₄) ₂	40,50-40,98
Hidroksil Apatit	Ca(OH) ₂ . 3Ca ₃ (PO ₄) ₂	40,26-42,19
Karbonat Apatit	CaCO ₃ .3Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O	34,63-38,57
Kollofanit	Ca ₃ (PO ₄) ₂	43,29

Dünyada fosfat üretimi ABD, Kuzey Afrika, Orta Doğu ve Bağımsız Devlet Topluluğu (BDT) ile Okyanus adalarında yoğunlaşmıştır. ABD, BDT ve Fas dünya fosfat üretiminin %77'sini üretmektedirler. Fas tek başına dünya ihracatının üçte birini gerçekleştirmektedir (Şengül 2006).

Sedimanter fosfat yatakları dünyadaki toplam rezervlerin %80'lik bölümünü oluşturmaktadır. %20'lik bölümünü ise magmatik tip apatit yatakları ve az miktarda guanolar oluşturmaktadır.

Bilinen fosfat rezervleri dünya nüfusuna daha birkaç nesil yetecek durumdadır. Fosfat üretim miktarı fosfat kayası satış fiyat ve ulaşılan teknolojik düzey ile çok yakından ilgilidir. Düşük tenörlü fosfatların zenginleştirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi durumunda rezerv konusunda dünyada hiçbir problem olmayacağı görülmektedir. Bu arada zengin tenörlü cevherlerin tüketilmesinden dolayı meydana gelen açığı kapatmak için fosfat endüstrisi %10-15 P₂O₅ tenörüne sahip yüksek karbonatlı cevherleri işlemek üzere şimdiden teknoloji geliştirme çabaları içindedir.

Dünya fosfat kayası rezervleri aşağıdaki Çizelge 1.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.7. Dünya Fosfat Rezervleri(x1000 Ton)

Ülkeler	Rezerv	Baz Rezerv
Fas	5 900 000	21 000 000
Güney Afrika	2 500 000	2 500 000
ABD	1 200 000	4 400 000
Brezilya	330 000	370 000
Çin	210 000	210 000
Diğerleri	860 000	5 520 000
Toplam	11 000 000	34 000 000

Gübre sanayinde kullanılan fosfat kayasının %60'ı süper fosfat üretiminde, %20'lik kısmı %16-20 P₂O₅ içeren normal veya %46 P₂O₅ içeren triple süperfosfatlı gübre üretiminde, %10'u fosforik asit üretiminde, %10 kadarı da kompoze gübre üretiminde kullanılmaktadır.

Ülkemizde fosfat kayasına olan ilgi başlangıcı 1960'lı yıllara dayanır. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Türkiye'nin en önemli fosfat kaynağı durumundadır. Ülkemizde bulunan fosfat rezervlerinin yaklaşık olarak %98'lik kısmı bu bölgede bulunmaktadır. Mardin Mazıdağı'nda bulunan fosfatlar, dünyadaki diğer fosfat yataklarına göre en düşük Flor içeriğine sahiptir.

Türkiye'de 1977 yılına kadar tespit edilmiş görünür, muhtemel ve mümkün rezervler olarak 479 milyon ton fosfat cevheri bulunmaktadır. Bunlar düşük ve orta tenörlü cevherler olup, 242 milyon ton görünür rezervin 177 milyon tonunu düşük tenörlü (%11 P₂O₅) yataklar oluşturmaktadır. Türkiye'nin fosfat kayası ana rezervleri Etibank'a göre %20,7 P₂O₅ içeren cevher olarak toplam 37,5 milyon ton, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü'ne göre ortalama %18 P₂O₅ içeren cevher olarak 136 milyon tondur. Türkiye'nin günümüzde bilinen önemli fosfat cevheri yatakları Mardin, Gaziantep, Antakya, Bingöl-Muş ve Bitlis illeri sınırları içerisinde yer almaktadır. Bunların dışında birçok yerde halen ekonomik olmayan fosfat kaynakları bulunmaktadır.

Türkiye fosfat rezervleri Çizelge 1.8'de verilmiştir (Anonim 1972; Anonim 1979)

Çizelge 1.8. Türkiye Fosfat Kayası Rezervleri (x1000 Ton)

Yatağın Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Tenör (%)P ₂ O ₅	Toplam Rezerv
Mardin Mazıdağı (Kasrık Yatağı)	10.437 11.059	10.348 12.666	2.379 9.915	21.57 18.00	56.754
Mardin Mazıdağı (Şemikan Yatağı)	33.936 9.967	21.313 7.163	4.792 2.106	21.57 18.00	79.277
Mardin Mazıdağı (Taşıt Yatağı)	14.100	50.100	68.000	11.00	259.000
Mardin Mazıdağı (Akraz Yatağı)		2.000		11.00	2.000
Hatay (Yayladağı Yatakları)	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Kilis Yatakları	2.000			12.00	2.000
Adıyaman (Pembeği Tut Yatağı)	6.000			10.00	15.000
Bitlis- Van (Keliktaş Yatağı)	3.000	5.000	2.000	10.00	6.000
Bitlis- Muş (Meşelik Yatağı)	3.000	1.500	4.000	10.00	6.000
Bitlis- Muş (Ünaldı Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bitlis- Van (Mişkel Yatağı)	6.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bitlis- Muş (Ganaç Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Bitlis- Muş (Haylan Yatağı)	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
TOPLAM	242.399	125.940	110.692		479.032

Mardin-Mazıdağı fosfatı çok az miktarda silisin yanında fazla miktarda kireç taşı ve dolomit içermektedir. Bu tür cevherlerden fosfat ve karbonatın fiziksel özelliklerinin çok benzemesi nedeniyle fiziksel ayırma metotları veya flotasyon gibi tekniklerden etkin bir şekilde karbonat minerallerinin uzaklaştırılması genelde zordur. Ayrıca karbonat mineralleri ve fosfat partikülleri cevher içerisinde çok küçük boyutlarda oldukça homojen bir şekilde dağılmış bulunmaktadır. Yeteri kadar serbestleşme için boyut küçültmesi ticari ölçüde mümkün görülmemektedir (Şengül 2006).

Türkiye fosfatları karbonat içeriğinin fazla olmasından dolayı fosfat asidi ve süper fosfat üretiminde hem fazla sülfat asidinin harcanması hem de sistemde köpürme ve tıkanma gibi çeşitli problemlerin ortaya çıkmasından dolayı kullanılmamaktadır (Özer 1996).

Bu çalışmada, bu olumsuz etkilerden dolayı kullanılmayan atıl durumda bulunan karbonat içeriği fazla olan Mardin-Mazıdağı fosfat cevherlerinin adsorbent olarak kullanılabilirliği ve değişik uç yataktan alınan karbonat içeriği ve P_2O_5 'i farklı cevherler ile Pb (II)'nin adsorpsiyonu incelenerek adsorpsiyon kapasiteleri yönünden karşılaştırma yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Mouflih *et al.*(2005) tarafından sulu çözeltilerden Pb(II) uzaklaştırmak için adsorbent olarak HNO₃ ile aktifleştirilmiş fosfat kayası kullanılmıştır. Doğal fosfat kayası ile fosfatla aktifleştirilmiş fosfat kayasının Pb(II) uzaklaştırma etkinlikleri incelenmiştir. Doğal fosfat kayasıyla yapılan deneylerde maksimum Pb(II) uzaklaştırma veriminin pH 2 ve 3'te, aktifleştirilmiş fosfatla yapılan deneylerde ise pH 4'te elde edildiği ifade edilmiştir. 1 g/L adsorbent dozu ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin aktifleştirilmiş ve doğal fosfat kayası için sırasıyla 155.04 ve 115.34 mg/g olarak bulunmuştur.

Saxena and D'Souza (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, fosfat kayası ile sulu çözeltilerden Pb(II), Cu(II), Zn(II) ve Co(II) giderilebilirliği araştırılmıştır. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltilerde, 25°C'de, 5 g/L fosfat kayası ile, 30 dak. temas süresi sonunda %99,76 Pb(II), %90,0 Cu(II), %80,0 Zn(II) adsorplanırken, 84 saat sonunda ancak %40,0 Co(II) adsorplandığı tespit edilmiştir.

Kandah (2003) tarafından yapılan çalışmada, Zn(II) ve Cd(II) uzaklaştırmak için adsorbent olarak düşük tenörlü fosfat kayası kullanılmış ve pH'ın etkisi, adsorbent konsantrasyonu, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresi parametre olarak incelenmiştir. Zn(II) ve Cd(II)'in adsorpsiyonu fosfat konsantrasyonunun artması ile arttığı ve pH 4- 6 arasında ve 5 g/L adsorbent dozunda maximum giderim elde edildiği belirlenmiştir.

Elouear *et al.* (2007) tarafından yapılan çalışmada, adsorbent olarak doğal fosfat kayası ve aktifleştirilmiş fosfat kayası kullanarak sulu ortamdan Pb(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) uzaklaştırılması üzerine sıcaklığın etkisini incelenmiştir. Uzaklaştırılan adsorban miktarının sıcaklığa bağlı olduğu, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir. Ayrıca doğal fosfat kayası ve aktifleştirilmiş fosfat kayası adsorpsiyon kapasitesinin Pb(II) için sırasıyla 12,78 mg/g ve 15,47 mg/g, Cu(II) için 9,8 mg/g ve

13,28 mg/g, Zn(II) için 8,54 mg/g ve 12,26 mg/g, Cd(II) için 10,46 mg/g ve 13,56 mg/g olduğu ifade edilmiştir.

Cao *et al.* (2004) tarafından yapılan çalışmada 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 etmişlerdir. 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.

Dönmez (2006) tarafından yapılan çalışmada, kurşunun fosfat kayası, perlit ve klinoptilolit tarafından adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kullanılan tüm adsorban maddeler için sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonunun 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.

Sarıoğlu *et al.* (2005) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden Cu(II) uzaklaştırmak için adsorbent olarak fosfat kayası kullanılmış ve pH'ın etkisi, adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresi parametre olarak incelenmiştir. Bakırın adsorpsiyonu, pH ve adsorbent dozunun artmasıyla artarken, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Maksimum giderme veriminin pH 5, 15 mg/L bakır konsantrasyonu, 5 g/L adsorbent dozu, 40 dak. temas süresi optimum şartlar olarak belirlenmiştir.

Machida *et al.* (2005) tarafından, ağır metal içeren kirli suları temsil eden, tek bir metal veya her iki metali içeren sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II)'nin aktif karbon üzerine

adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 0.05- 0.3 mmol/L arasında olan çözeltiler kullanılarak 2 g/L adsorbent dozu, 20°C sıcaklıkta, pH 6'da Pb(II) adsorpsiyon sabitinin Cu(II) adsorpsiyon sabitinden 1.8 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir.

Erdem and Özverdi (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, siderit ile sulu çözeltilerden Pb²⁺ giderilebilirliği araştırılmış ve kurşunun siderit üzerine adsorpsiyonu pH, adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltilerinde, 25°C'de, 10 g/L siderit dozu ile, pH 2.97'de, 180 dak. temas süresi sonunda %99.6 maksimum giderim elde edilmiştir. Sideritin adsorpsiyon kapasitesinin 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 10.32, 12.45 ve 14.06 mg Pb²⁺/g siderit olduğunu ifade etmişlerdir.

Türkman *et al.* (2001) tarafından yapılan bir çalışmada da doğal zeolitler ile Pb(II) giderimi incelenmiştir. Çalışmada aktive edilmiş ve aktive edilmemiş olmak üzere farklı özellikte iki zeolit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar doğal zeolitlerin kurşun gideriminde yüksek giderim verimi sağladığını göstermiştir. Aktive edilmiş zeolit, aktive edilmemiş zeolite göre 5 ve 10 dakika karıştırma süreleri için %11-15 daha yüksek Pb²⁺ giderimi sağlamıştır. Deney başlangıcından 10 dak. sonra aktive edilmiş zeolit, 45 dak. sonra ise aktive edilmemiş zeolit ile %95 Pb²⁺ giderimi elde edilmiştir.

Erentürk and Malkoç (2006) tarafından yapılan bir çalışmada ökse otu ile sulu çözeltilerden Pb²⁺ giderilebilirliği araştırılmış ve kurşunun ökse otu üzerine adsorpsiyonu pH, adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Maksimum giderim veriminin, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltilerinde, 25°C'de, 0,5 g/L ökse otu dozu ile, pH 3'de, 90 dak. temas süresi sonunda %92,2 olarak bulunmuştur.

Naseem and Tahir (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, sulu ve asidik çözeltilerden (nitrik asit, hidroklorik asit ve perklorik asit) Pb²⁺'nin giderilmesinde adsorbent olarak

bentonit kullanılmıştır. pH 3.4'te 100 cm³'lük çözeltilerde 10 mg Pb(II) için gerekli adsorbent miktarının 0.5 g olduğu ve en iyi sonuçların 10 dak. temas süresi ile elde edileceği bulunmuştur. Ayrıca asitlerin azalan konsantrasyonu ile adsorplanan Pb(II) miktarının arttığı belirtilmiştir.

Bereket *et al.* (1996) tarafından yapılan bir çalışmada sulu çözeltilerden Pb(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) uzaklaştırmak için bentonit adsorbent olarak kullanılmıştır. Kurşun, kadmiyum, bakır ve çinkonun bentonit üzerine maximum adsorpsiyonu 20°C'de Pb(II) için %82,2, Cd(II) %71,1, Cu(II) %55,5 ve Zn(II) %33,9 olarak elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada, adsorpsiyon izotermeleri incelenmiş ve Pb(II), Cd(II), Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk gösterirken, Zn(II) adsorpsiyonu Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği gözlenmiştir.

Yavuz (2002) tarafından yapılan bir çalışmada da sulu çözeltilerden kaolinit ile Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) giderimi incelenmiştir. Çalışmada, adsorpsiyon izotermeleri incelenmiş ve Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) adsorpsiyonlarının Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Langmuir C_m sabiti 25°C'de 0.446 mg/g (Mn), 0.919 mg/g (Co), 1.669 mg/g (Ni), 10,787 mg/g (Cu) olarak elde edilmiştir.

Malliou *et al.* (1992) tarafından adsorbent olarak doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit kullanılarak sulu ortamdan kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırılması incelenmiş ve klinoptilolitin kurşun için daha etkili olmakla birlikte, kadmiyum için de yeterli, bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı belirtilmiştir. Bir gram adsorbent tarafından adsorplanan kurşun miktarının 1.4 mg ve kadmiyum miktarının 1.2 mg olduğu ifade edilmiştir.

Donat *et al.* (2005) tarafından sulu çözeltilerden 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 izotermleriyle 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 çözeltelerde adsorpsiyonu için uygun adsorbent olduğu belirtilmiştir.

şahin (2006) yaptığı çalışmada kullanılmış çay atığı ve Erzurum killерinin, toksik etki gösteren Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) kirliliklerinin giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. İilmiş ay atığının adsorpsiyon kapasitesi 15,66 mg/g Zn(II), 18,83 mg/g Cd(II), 22,53 mg/g Pb(II), 21,51 mg/g Cu(II) olarak bulunmuştur. Gri Erzurum kilinin, 16,40 mg/g Zn(II), 16,77 mg/g Cd(II), 18,74 mg/g Pb(II), 19,38 mg/g Cu(II) ve kahverengi Erzurum kilinin 12,93 mg/g Zn(II), 13,05 mg/g Cd(II), 17,80 mg/g Pb(II), 17,40 mg/g Cu(II) olarak bulunmuştur.

Tekir (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, fındık zurufundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile 700°C azot atmosferinde hazırlanan aktif karbon kullanılarak Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu özeltelerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılmasına pH, aktif karbon miktarı, temas yüzeyi ve konsantrasyonun etkisi araştırılmıştır. Maksimum giderme veriminin, 30 ppm lik bir çözelti başlangıç konsantrasyonuna sahip bakır ve kurşun özeltelerinde 0,3 g/25 mL adsorbent dozu ile, pH 6,7–7'de, 60 dak. temas süresi sonunda Cu(II) için %93,17 ve Pb(II) için %97,93 olarak elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

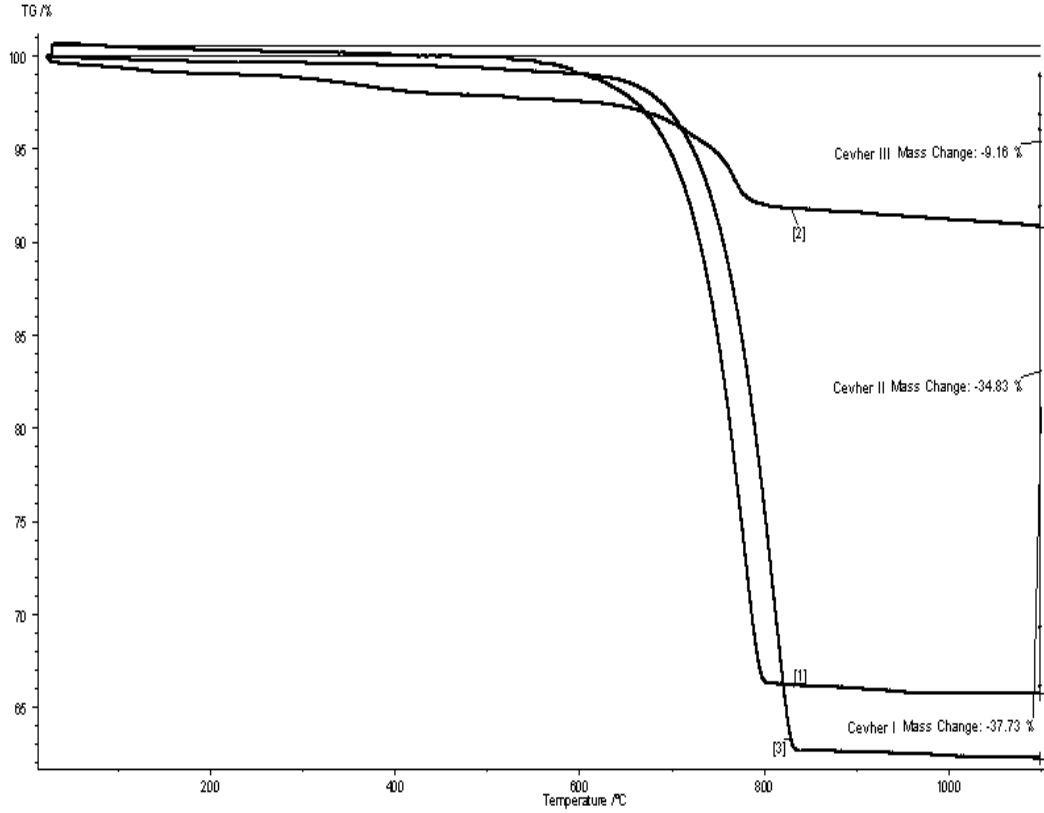
Günümüzde adsorpsiyon yöntemiyle ağır metal giderimi üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmada farklı bileşimlerde fosfat kayasından atık sulara bulunan kurşun iyonlarının giderimi ve kurşun giderimi üzerinde etkili olan karıştırma hızı, pH, adsorbent miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, zaman gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan fosfat cevheri Mardin-Mazıdağı bölgesinden temin edilmiştir. Cevher laboratuvar tipi çeneli bir kırıcıda kırılmış ve ASTM tipi standart elekler ile tane boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Deneyler 150-180 µm tane boyutuna sahip fosfat kayası ile yapılmış ve bu tane boyutunun kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fosfatın Kimyasal Bileşimi

Bileşikler	Cevher I	Cevher II	Cevher III
SiO ₂	1,73	1,74	0,55
P ₂ O ₅	5,53	7,79	30,46
CaO	51,26	51,03	50,47
MgO	1,35	1,78	2,34
Fe ₂ O ₃	0,96	1,02	0,23
Al ₂ O ₃	1,07	1,17	1,19
F ₂	0,33	0,49	4,53
Kızdırma Kaybı	37,73	34,83	9,16



Şekil 3.1. Her üç cevher için TG analizi

Şekil 3.1’de verilmiş olan termogravimetrik metodla yapılan analiz sonucu, 600 °C’ ye kadar cevher I ve II’de çok fazla bir ağırlık kaybı olmazken, cevher III için yaklaşık %2,5 dolayında bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Bu ağırlık kaybı başlıca su ve ayrıca cevherin yapısındaki başka uçucu bileşenlere dayandırılabilir. 650-820 °C arasında meydana gelen ağırlık kaybı da cevher içinde mevcut olan CaCO_3 ’ün bozunmasından meydana gelmektedir.

3.1.1. Fosfat cevherinin kimyasal analizi

3.1.1.a. Fosfat cevherinin çözünmesi

Çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri 105°C'de 1 saat kurutulduktan sonra yaklaşık 1g tartılıp, bir beher içerisine konulmuştur. Üzerine bir miktar %10'luk HCl ilave edilerek kuruyuncaya kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra bir miktar seyreltik HCl ve derişik HNO₃ ilave edilip kahverengi dumanlar uzaklaşınca kadar ısıtılmıştır. Bir miktar saf su ilave edildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğutulup, süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntü belli bir hacme tamamlanmıştır. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntıda SiO₂, süzüntüde F₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO ve P₂O₅ tayinleri yapılmıştır.

3.1.1.b. SiO₂ tayini

Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntılar, sabit tartıma getirilmiş bir platin krozede 900°C'de iyice yakılarak, tartım alınmıştır. Daha sonra üzerine HF ilave edilip kum banyosunda yavaş yavaş buharlaştırılmıştır. Kroze tekrar 900°C'de kızdırılıp, tartım alınmıştır. İki tartım arasındaki farktan SiO₂ miktarı bulunmuştur (Furman 1963).

3.1.1.c. P₂O₅ tayini

Bu tayin için gravimetrik metod kullanılmıştır. Tayinin gerçekleştirilmesi için aşağıdaki çözeltiler önceden hazırlanmıştır.

Amonyum Molibdat Çözeltisi: 118 g amonyum molibdat 400 mL su ve 80 mL'lık NH₃ karışımında iyice çözünmüştür. Kuvvetli bir şekilde karıştırıldıktan sonra içine 400 mL derişik HNO₃ ve 600 mL suyun karışımı ilave edilerek yeniden bu karışım tam olarak çözününceye ve hiçbir katı madde ihtiva etmeyinceye kadar kuvvetli bir şekilde

çalkalanmıştır ve yaklaşık 0,05g Na_2HPO_4 'ün az miktar suda çözünmesiyle elde edilen çözülden ilave edilerek yeniden karıştırılmış ve 24 saat bekletildikten sonra süzümüştür.

Magnezya Karışımı: 110 g magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) az miktarda suda çözüldükten sonra bu süspansiyona 280 g amonyum klorür ve 700 mL amonyak ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti distile suyla 2 litreye tamamlandıktan sonra birkaç saatliğine dinlenmeye bırakılmıştır.

3.1.1.a'dan elde edilen çözülden 50 mL'lik bir hacim alınıp, 100 mL'ye seyreltilmiş ve %0,1'lik metiloranj indikatöründen bir damla ilave edilip derişik NH_3 ile asitin fazlası nötrale edilmiştir. 5-8 g NH_4NO_3 kristali ilave edilmiştir. NH_4NO_3 çözelti içinde çözüürken karıştırılarak oda sıcaklığında soğutulmuştur. Karıştırılırken 60 mL amonyum molibdat çözeltisinden eklenmiştir. Birkaç dakika daha karıştırılıp, yaklaşık beş dakika içinde süzümüştür.

Daha sonra; kalıntı 25 mL %1'lik KNO_3 ile yıkanmış ve süzümüştür. Çalkalama işlemini birkaç kez tekrarlanmıştır. Amonyum fosfomolibdat olarak çöktürülen çökelek %1'lik HNO_3 ile dört beş kez yıkanmıştır. Bu çökelek (1:1) seyreltilmiş sıcak amonyak çözeltisi ile süzgeç kağıdından çözülmüş ve yıkanmıştır. Çözeltinin son hacmi 100-150 mL'den fazla olmamalıdır. Soğutulan çözeltinin nötralizasyonu için HCl ilave edilmiştir. Soğuk çözüteye karıştırılarak damla damla magnezya çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra çözüteye amonyak çözeltisi ilave edilerek karıştırılmış ve iki saat bekletilmiştir. Çökelek süzgeç kağıdından süzümüş ve amonyak çözeltisi yıkanmıştır. Süzülen çökelek porselen krozeye konulmuştur. NH_4NO_3 'ün doymuş çözeltisinden birkaç damla çökeleğin üzerine konulmuş ve 100°C 'deki etüvde kurutulmuştur. Kroze içeriği soğuk bir fırına konulup 1100°C 'ye kadar yavaşça ısıtılmıştır. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ halinde sabit tartıma getirilen miktar 0,6373 ile çarpılarak miktarı bulunmuştur (Furman 1963).

3.1.1.d. F₂ tayini

3.1.1.a.'dan elde edilen çözeltilerden belli bir miktar alınmıştır. Bu çözeltinin asidik olmasından dolayı 2N'lik sodyum karbonat çözeltisinden ilave edilmiştir. Daha sonra CaCl₂ çözeltisi ile flor ve karbonat, kalsiyum florür ve kalsiyum karbonat şeklinde çöktürülmüştür. Çökelek süzülüp, sıcak su ile yıkanmıştır. Kalsiyum florür ve karbonat'dan oluşan çökelek kurutulup sabit tartıma getirilmiş krozeye konularak kül fırınında 900°C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Soğutulan kroze seyreltik asetik asitin aşırısı ilave edilmiştir. Kalsiyum florür etkilenmeden kalırken kireç, kalsiyum asetat haline dönüştürülmüştür. Daha sonra kroze su banyosunda çözeltinin tamamı buharlaşınca kadar bekletilmiştir. Çökelek az miktardaki su ile muamele edilip süzildikten sonra sıcak su ile yıkanmıştır. Kalsiyum asetatın uzaklaştırılması ile kalsiyum florür süzgeç kağıdı üzerinde kalmıştır. Kalan atık kurutulduktan sonra 900°C'de 2 saat kül fırınında sabit tartıma getirilerek CaF₂ miktarından F₂ miktarı hesaplanmıştır (Furman 1963).

3.1.1.d. Fe₂O₃ tayini

Demir genellikle Fe₂O₃ olarak tayin edilir. 3.1.1.a.'dan elde edilen çözeltilerden 50 mL alınıp, çözeltinin pH'sı yaklaşık 2-2,5'a ayarlanmıştır. İndikatör olarak 1 mL sülfosalisilik asidi kullanılmıştır. Renk kırmızıdan sarıya dönünceye kadar 0,1 M Titripleks III ile titre edilerek, Fe₂O₃ miktarı hesaplanmıştır (Gülensoy 1984).

1 mL 0,1 M Titripleks III çözeltisi=7,984 mg Fe₂O₃

3.1.1.e. Al₂O₃ tayini

3.1.1.a.'dan elde edilen çözeltilerden 50 mL alınarak, üzerine 5-8 mL derişik HCl ilave edilmiş ve 200 mL'ye seyreltilmiştir. Kaynatılarak NH₃ ile çöktürülmüş ve çökmenin tam olabilmesi için çözeltilere 2 damla %2'lik alkollü metil kırmızısı ilave edilerek renk sarıya dönünceye kadar NH₃ ilave edilmiştir. Sıcak halde süzülerek, çökelek NH₄NO₃ ile yıkanmıştır. Sıcak su ile birkaç kez yıkanan çökelek süzgeç kağıdı ile beraber bir

porselen krozede kül oluncaya kadar yakılmıştır. Daha sonra fırında 10 dakika kadar kızdırılıp, sabit tartıma getirilerek tartım alınmıştır. Bulunan miktar $Al_2O_3+Fe_2O_3$ miktarını vermektedir. Bu miktardan yukarıda elde edilen Fe_2O_3 miktarı çıkarıldığında Al_2O_3 miktarı bulunmuştur (Gülensoy 1984).

3.1.1.f. CaO ve MgO tayini

3.1.1.a'dan elde edilen çözeltilerden 50 mL alınmış, EDTA ile yapılan titrimetrik tayinde meydana gelebilecek negatif hataları ortadan kaldırmak için ortamda bulunan fosfat anyonları amonyum fosfomolibdat halinde çöktürülüp mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek uzaklaştırılmıştır. Çözelti belli bir hacme tamamlandıktan sonra bu çözeltide Ca^{+2} ve Mg^{+2} tayinleri yapılmıştır. Ca^{+2} tayini için, elde edilen çözeltilerden belli bir miktar alınarak pH'sı 12'ye getirildikten sonra müreksit indikatörü ilavesiyle renk kırmızıdan menekşeye dönünceye kadar EDTA ile titrasyon yapılmıştır.

1 mL 0,1M Titripleks çözeltisi=5,608 mg CaO

Mg tayini için yine elde edilen çözeltilerden belli bir miktar alınarak pH'sı 10-11 arasına getirilip Eriochromschwarz T indikatörü ile renk şarap kırmızısından yeşile dönünceye kadar titripleks III çözeltisi ile toplam kalsiyum ve magnezyum miktarı tayin edilmiştir. Bu miktardan kalsiyum çıkarılarak magnezyum miktarı hesaplanmıştır(Gülensoy 1984).

1 mL 0,1M Titripleks çözeltisi=4,032 mg MgO

3.1.2. Deneyleerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Deneyleerde farklı konsantrasyon ve pH'lara sahip çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasal maddelerden hazırlanmıştır. Farklı pH'lardaki çözeltiler pH ayarlaması sırasında asit ve baz ilavesiyle konsantrasyonlarının değişmemesi için önce son hacme yakın seviyeye kadar destile suyla tamamlanarak, pH'lar NH_3 ve HCl

çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Daha sonra son hacme tamamlanarak deneylerde kullanılmıştır. Tüm çözeltilerin hazırlanması işlemlerinde ve seyreltmelerde destile su kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan Pb(II) çözeltileri, kurşun nitrat tuzundan hazırlanmıştır. Bu amaçla, saf $Pb(NO_3)_2$ tuzu kullanılarak 1000 mg/L konsantrasyonunda standart stok Pb(II) çözeltisi hazırlanmıştır. İstenilen konsantrasyondaki çözeltiler standart stok çözeltinin uygun şekilde seyreltilmesi ile temin edilmiştir.

Deneylerde 250 mL hacmindeki erlenlere konsantrasyonu belirli 100 mL $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri konulmuştur. Çalışılan parametre şartlarına göre belli miktarda fosfat kayası eklenerek, 5-240 dak. Edmund Bühler GmbH çalkalayıcı ile karıştırıldıktan sonra hızlı bir şekilde süzölmüştür. Süzöntüdeki Pb(II) analizleri, uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standart çözeltiler kullanılarak Shimadzu AA-670 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Adsorpsiyonla sulu ortamlardan ağır metal iyonlarının giderilmesi üzerine yapılan araştırmalarda, adsorpsiyon veriminin karıştırma hızı, ortam pH'sı, adsorbent dozu, sıcaklık, metal konsantrasyonu ve temas süresine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu bilgiler ışığında, farklı bileşenlerde üç fosfat cevherinin sulu ortamlardan Pb(II) iyonlarının giderilmesi üzerine söz konusu bu parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Seçilen Değerler

PARAMETRELER	SEÇİLEN DEĞERLER
Karıştırma Hızı (devir/dak.)	50, 100, 150, 200, 250, 300
pH	3, 4, 5, 6, 7
Pb (II) Çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	25, 50, 75, 100
Sıcaklık (°C)	25, 35, 45, 55

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),

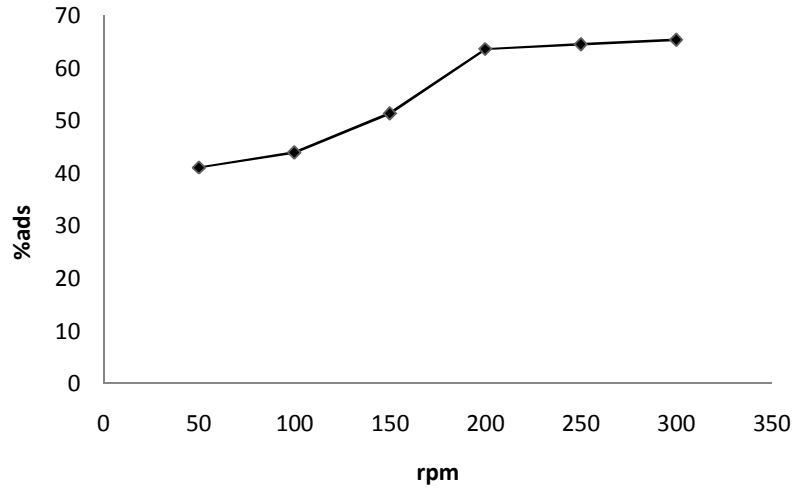
C_e = Çözeltide kalan metal konsantrasyonu miktarı (mg / L),

4.1. Karıştırma Hızının Etkisi

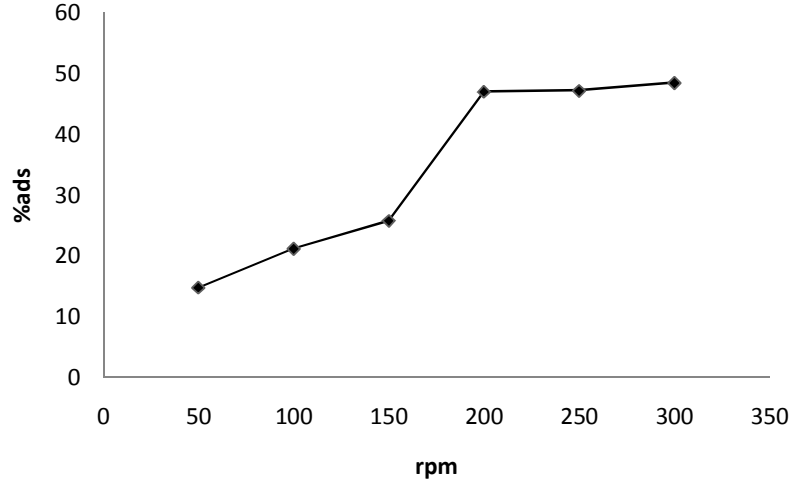
Fosfat kayası ile kurşunun giderilmesinde karıştırma hızının etkisinde, 25°C (ortam sıcaklığı), pH=5, 50 mg/L Pb(NO₃)₂ çözeltisi, Cevher I için 0,25 g/L, Cevher II için 0,5 g/L, Cevher III için 2 g/L adsorbent dozu 30 dak. zaman sabit tutularak incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1- 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Karıştırma Hızının Etkisi

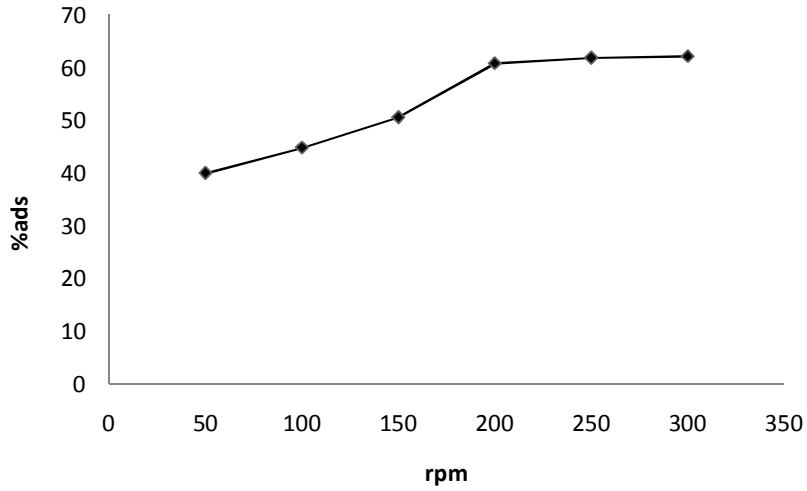
Rpm (devir/dak) ⇒	% Adsorpsiyon					
	50	100	150	200	250	300
Cevher I	41,0	43,9	51,4	63,6	64,5	65,4
Cevher II	14,7	21,1	25,7	47,0	47,2	48,5
Cevher III	40,0	44,8	50,6	60,9	62,0	62,3



Şekil 4.1. Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I



Şekil 4.2. Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II



Şekil 4.3. Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III

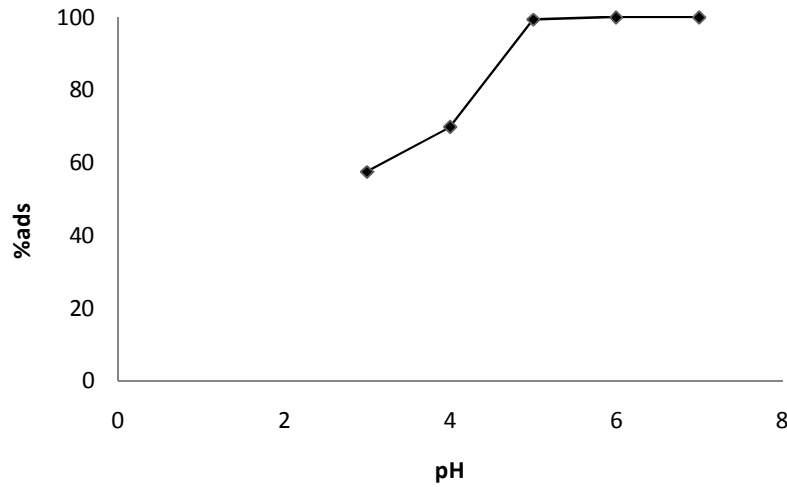
Şekil 4.1- 4.3'de görüldüğü gibi, her 3 cevher için 30 dak. süre için 200 rpm'lik karıştırma hızından sonra adsorplanan kurşun miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır, 200 rpm'lik karıştırma hızının yeterli olduğu düşünülmüş ve takip eden deneylerde karıştırma hızı 200 rpm olarak sabit tutulmuştur.

4.2. pH'in Etkisi

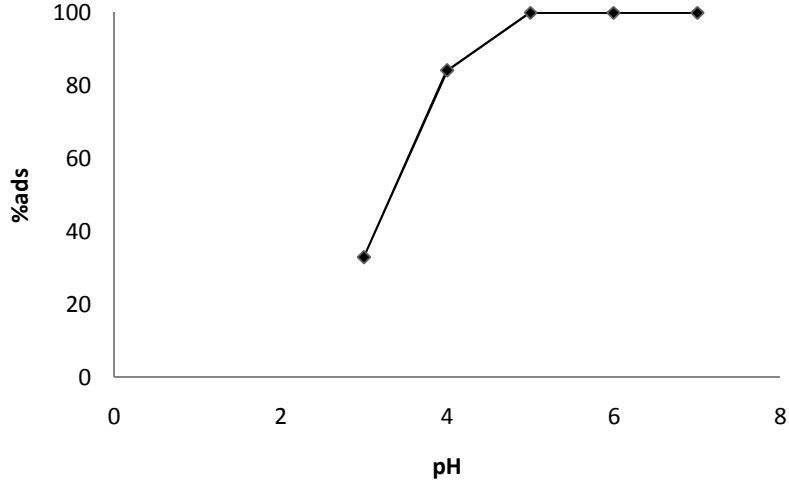
Pb(II) giderimi için fosfatla yapılan ön denemelerde ortamdaki kurşun iyonlarının etkin bir şekilde giderilmesi için 120 dak. temas süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, Pb(II) giderimi üzerine başlangıç pH'sının etkisi her üç cevher için, pH 3-7 aralığında, Cevher I için 0,25 g/L, Cevher II için 0,5 g/L, Cevher III için 2 g/L fosfat dozunda, 25°C sıcaklık ve 120 dak. temas süresinde incelenmiştir. Her üç cevher için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Şekil 4.4- 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

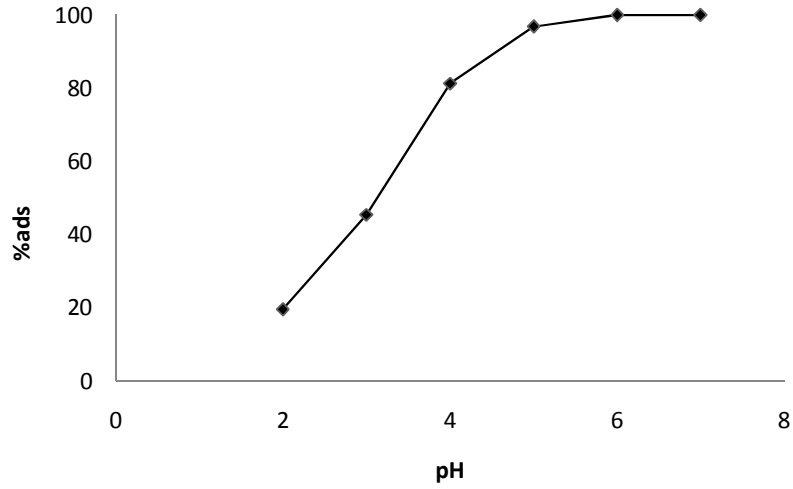
pH ⇒	% Adsorpsiyon				
	3	4	5	6	7
Cevher I	57,5	69,8	99,3	100	100
Cevher II	32,8	84,2	100	100	100
Cevher III	45,4	81,2	96,8	100	100



Şekil 4.4. Adsorpsiyon Miktarının pH ile Değişimi, Cevher I



Şekil 4.5. Adsorpsiyon Miktarının pH ile Değişimi, Cevher II



Şekil 4.6. Adsorpsiyon Miktarının pH ile Değişimi, Cevher III

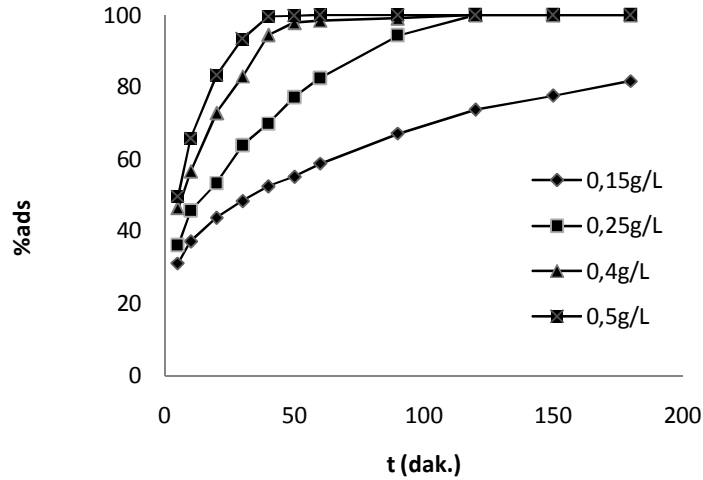
Şekil 4.4- 4.6'da görüldüğü gibi her 3 cevher için 120 dak. süre ile pH=5 değerinden sonra %100 adsorplama olduğundan dolayı, pH=5 değeri yeterli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Daha sonraki deneylerde pH=5 değerinde çözeltiler kullanılmıştır.

4.3. Adsorbent Miktarının Etkisi

Fosfat kayası ile kurşunun giderilmesi üzerine adsorbent dozunun etkisi, yapılan ön denemeler sonucunda 50 mg/L konsantrasyonundaki kurşun çözeltileriyle 0,15- 0,5 g/L Cevher I, 0,25-1 g/L Cevher II, 0,25-4 g/L Cevher III dozunda temas süresine bağlı olarak incelenmiştir.

Çizelge 4.4. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Konsantrasyon 50 mg/L, Sıcaklık 25°C)

Adsorbent Miktarı (g/L) ↓	% Adsorpsiyon												
	Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	180	210	240
0,15		30,9	37,2	43,7	48,4	52,4	55,0	58,7	67,0	73,7	81,6	84,43	84,77
0,25		36,0	45,6	53,2	63,7	69,8	77,1	82,5	94,2	100	100	100	100
0,4		46,4	56,5	72,8	82,9	94,4	97,8	98,4	99,0	100	100	100	100
0,5		49,5	65,8	83,2	93,3	99,5	99,8	100	100	100	100	100	100

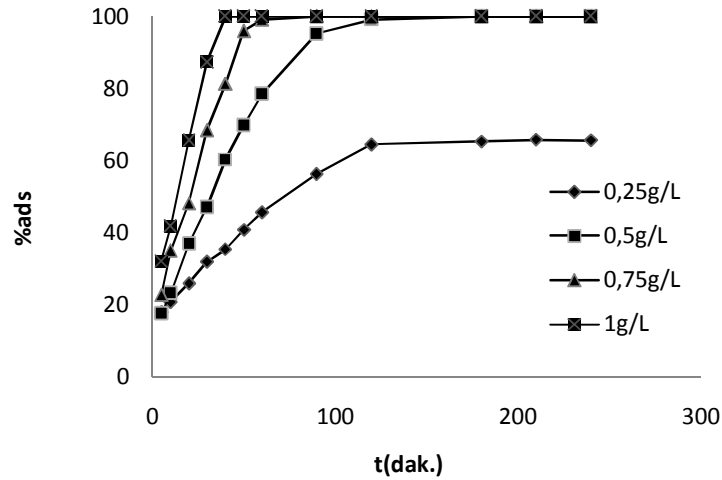


Şekil 4.7. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I

Cevher I için 0,25 g/L ve üzeri adsorbent miktarında 120 dak. temas süresinde giderme veriminin %100'e ulaştığı görülmektedir. Bu yüzden bu cevher için 0,25 g/L adsorbent dozu kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Konsantrasyon 50 mg/L, Sıcaklık 25°C)

Adsorbent Miktarı (g/L) ↓	% Adsorpsiyon											
Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	180	210	240
0,25	17,8	20,7	25,9	31,9	35,4	40,8	45,6	56,3	64,5	65,3	65,1	65,4
0,5	17,5	23,1	36,8	47,0	60,4	69,7	78,5	95,2	99,2	100	100	100
0,75	22,6	35,0	48,2	68,5	81,3	96,0	99,2	100	100	100	100	100
1	32,1	41,8	65,6	87,4	100	100	100	100	100	100	100	100

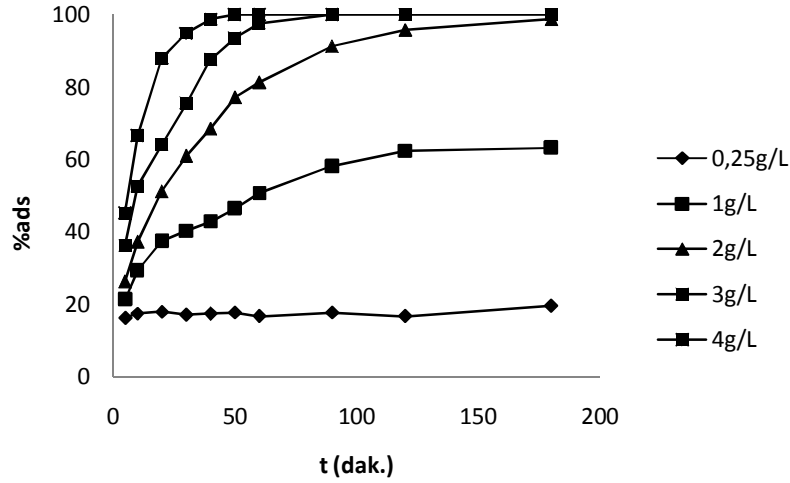


Şekil 4.8. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi, Cevher II

Cevher II için 0,5 g/L ve üzeri adsorbent miktarında 120 dak. temas süresinde giderme veriminin maximuma ulaştığı görülmektedir. Bu yüzden bu cevher için 0,5 g/L adsorbent dozu kullanılmıştır.

Çizelge 4.6. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Konsantrasyon 50 mg/L, Sıcaklık 25°C)

Adsorbent Miktarı (g/L) ↓	% Adsorpsiyon										
	Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	180
0,25		16,3	17,4	18,0	17,1	17,4	17,7	16,7	17,7	16,7	17,5
1		21,4	29,3	37,4	40,2	42,7	46,4	50,7	58,1	62,3	63,2
2		26,3	37,2	51,1	60,9	68,5	77,1	81,2	91,2	95,8	98,7
3		36,1	52,7	64,0	75,5	87,5	93,5	97,6	100	100	100
4		45,1	66,5	87,9	94,9	98,7	100	100	100	100	100

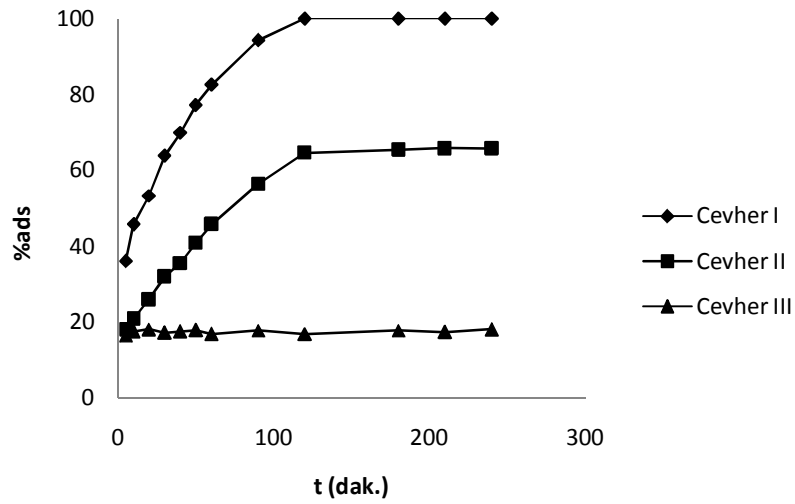


Şekil 4.9. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi, Cevher III

Cevher III için 2 g/L ve üzeri adsorbent miktarında 180 dak. temas süresinde giderme veriminin maximuma ulaştığı görülmektedir. Bu yüzden bu cevher için 2 g/L adsorbent dozu kullanılmıştır.

Çizelge 4.7. Üç Cevherin % Adsorpsiyonu

Cevher ↓	% Adsorpsiyon											
	Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240
Cevher I		36,0	45,6	53,2	63,7	69,8	77,1	87,5	94,2	99,9	100	100
Cevher II		17,8	20,7	25,9	31,9	35,4	40,8	45,6	56,3	64,5	65,3	65,4
Cevher III		16,3	17,4	18,0	17,1	17,4	17,7	16,7	17,7	16,7	17,5	17,7

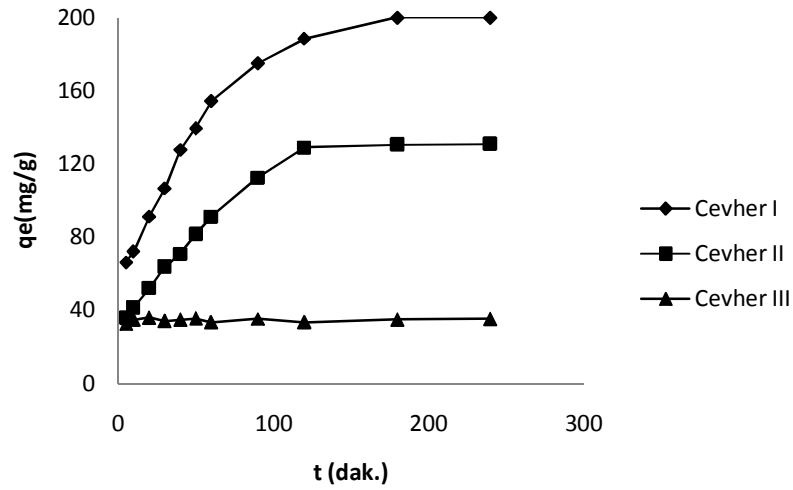
**Şekil 4.10.** Üç Cevher İçin 0,25 g/L'de Zamana Karşı % Adsorplanan Miktar

Her üç cevher için 0,25 g/L adsorbent dozunda çalışılmış ve Cevher I'de bu dozda 120 dak. süre ile maximum verim elde edilirken, Cevher II'de ise adsorplanan miktar süre ile hızlı bir artış göstereceği 180 dak. sonunda maximum %65,4 giderim elde edilmiştir. Cevher III için ilk dakikalardan itibaren 120 dak. süre ile fazla bir değişim görülmeden maximum %18 civarında adsorplama meydana gelmiştir.

Her üç cevher için kurşun giderme verimleri, adsorbent dozu ve temas süresindeki artışa paralel olarak artmaktadır.

Çizelge 4.8. Üç Cevherin Adsorplanma Kapasiteleri

Cevher ↓	q_e (mg/g)											
	Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	180	240
Cevher I	66,2	71,9	91,2	106,4	127,5	139,5	154,2	174,9	188,4	200,0	200,0	200,0
Cevher II	35,9	41,4	51,8	63,7	70,8	81,5	91,2	112,6	129,0	130,5	130,7	130,7
Cevher III	32,6	34,8	35,9	34,1	34,8	35,4	33,4	35,3	33,4	34,9	35,2	35,2

**Şekil 4.11.** Üç Cevherin Adsorplanma Kapasiteleri

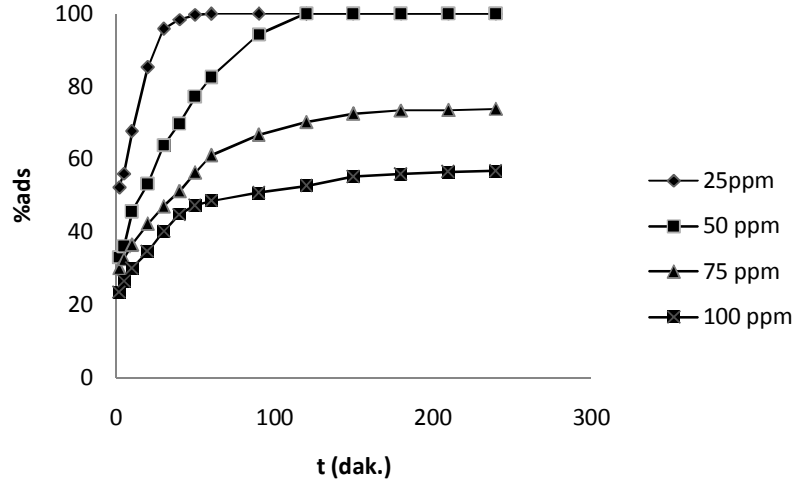
Üç cevherin dengede adsorplanma kapasiteleri Cevher I için 200,0 mg/g, Cevher II için 130,7 mg/g, Cevher III için 35,2 mg/g Pb(II) olarak bulunmuştur.

4.4. Konsantrasyonun Etkisi

Fosfat kayası ile kurşunun giderilmesinde konsantrasyonun etkisi, 200 rpm karıştırma hızı, pH=5, 25°C (ortam sıcaklığı), Cevher I için 0,25 g/L adsorbent dozu, Cevher II için 0,5 g/L adsorbent dozu, Cevher III için 2 g/L adsorbent dozu sabit tutularak incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.9- 4.11 ve Şekil 4.12- 4.14'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Adsorbent miktarı 0,25 g/L, Sıcaklık 25°C)

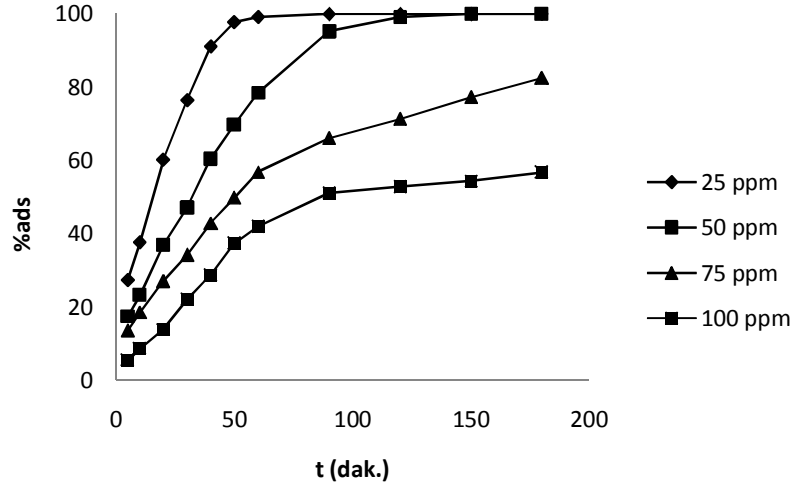
Kons. (mg/L) ↓	% Adsorpsiyon												
Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180	210	240
25	56,1	67,8	85,2	95,8	98,4	99,6	100	100	100	100	100	100	100
50	36,0	45,6	53,2	63,7	69,8	77,1	82,5	94,2	100	100	100	100	100
75	32,5	36,5	42,2	47,1	51,2	56,3	61,1	66,7	70,2	72,5	73,4	73,5	73,8
100	26,4	30,1	34,6	40,1	44,8	47,3	48,5	50,8	52,6	55,2	55,9	56,5	56,7



Şekil 4.12. Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I

Çizelge 4.10. Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Adsorbent miktarı 0,5 g/L, Sıcaklık 25°C)

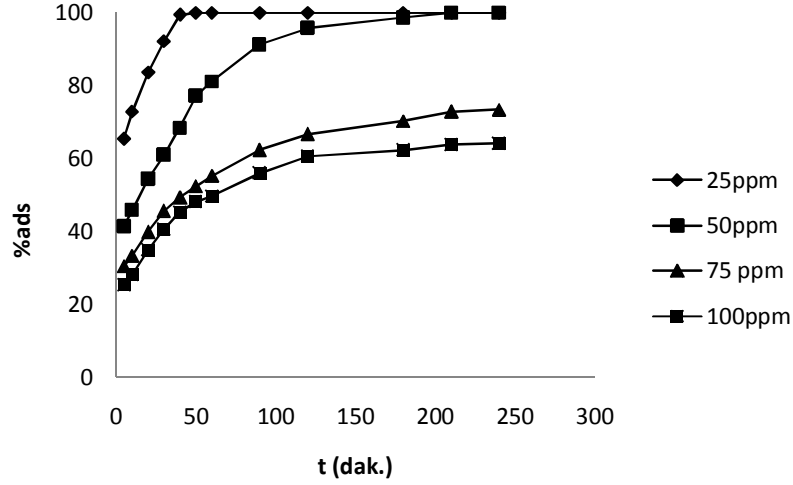
Kons. (mg/L) ↓	% Adsorpsiyon										
Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180
25	27,3	37,6	60,2	76,5	91,0	97,8	99,2	100	100	100	100
50	17,5	23,1	36,8	47,0	60,4	69,7	78,5	95,2	99,2	100	100
75	13,5	18,5	27,0	34,2	42,8	49,8	56,8	66,1	71,3	77,2	82,5
100	5,4	8,5	13,9	22,0	28,1	37,3	41,9	51,0	52,8	54,3	56,7



Şekil 4.13. Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II

Çizelge 4.11. Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Adsorbent miktarı 2 g/L, Sıcaklık 25°C)

Kons. (mg/L) ↓	% Adsorpsiyon												
	Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	180	210	240
25		65,4	72,8	83,6	92,2	99,5	100	100	100	100	100	100	100
50		41,3	45,7	54,3	60,9	68,5	77,1	81,2	91,2	95,8	100	100	100
75		30,4	33,2	39,8	45,6	49,3	52,3	55,1	62,3	66,7	70,3	72,9	73,4
100		25,2	28,0	34,8	40,5	45,3	48,1	49,6	55,9	60,6	62,2	63,8	64,2



Şekil 4.14. Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III

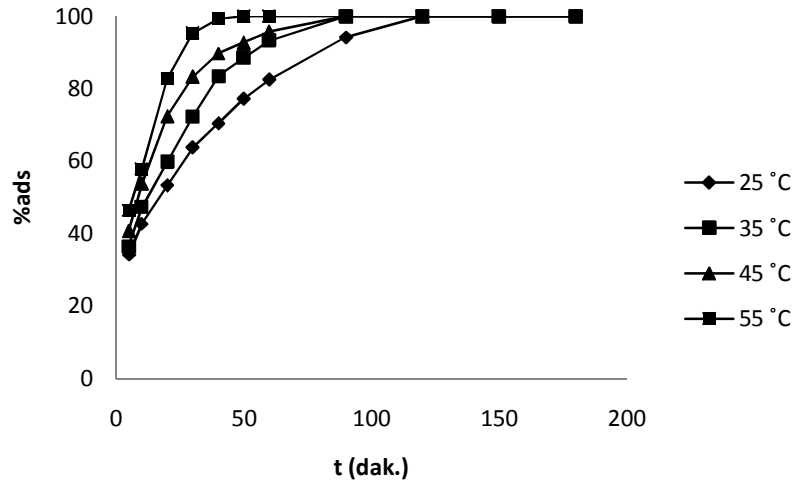
Şekil 4.12- 4.14'de görüldüğü gibi her 3 cevher için 120 dak. süre ile 50 mg/L değerinden sonra %100 adsorplama olduğundan, 50 mg/L değeri yeterli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Daha sonraki deneylerde 50 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler kullanılmıştır.

4.5. Sıcaklığın Etkisi

Fosfat kayası ile sulu ortamlardan Pb(II)'nin giderilmesi üzerine sıcaklığın etkisi, her üç cevher için optimize edilen karıştırma hızı (200 rpm), pH (5) ve adsorbent dozu (Cevher I için 0,25 g/L, Cevher II için 0,5 g/L, Cevher III için 2 g/L) sabit tutulmak üzere 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarında temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12- 4.14 ve Şekil 4.15- 4.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Sıcaklık 25°C, Adsorbent miktarı 0,25 g/L, Konsantrasyon 50 mg/L)

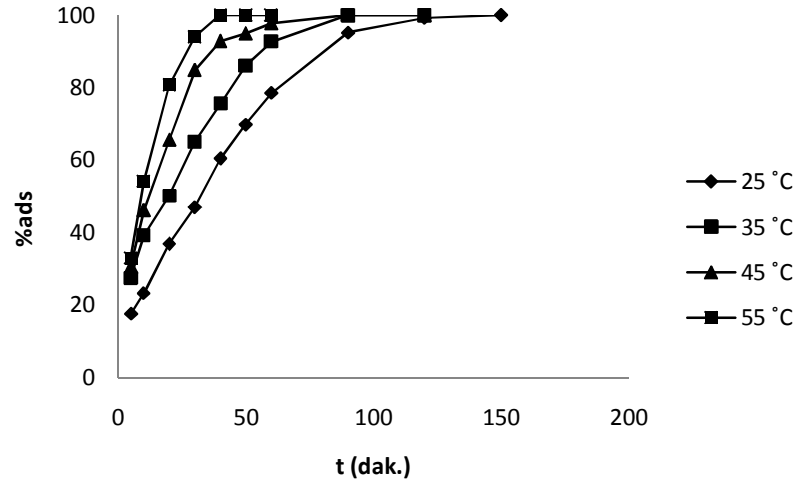
Sıcaklık (°C) ↓	% Adsorpsiyon										
Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180
25	34,1	42,6	53,2	63,7	70,4	77,1	82,5	94,2	100	100	100
35	36,4	47,3	59,7	72,2	83,4	88,4	93,3	100	100	100	100
45	40,6	53,7	72,4	83,3	89,7	92,7	95,7	100	100	100	100
55	46,3	57,8	82,8	95,3	99,2	100	100	100	100	100	100



Şekil 4.15. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher I

Çizelge 4.13. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Sıcaklık 25°C, Adsorbent miktarı 0,5 g/L, Konsantrasyon 50 mg/L)

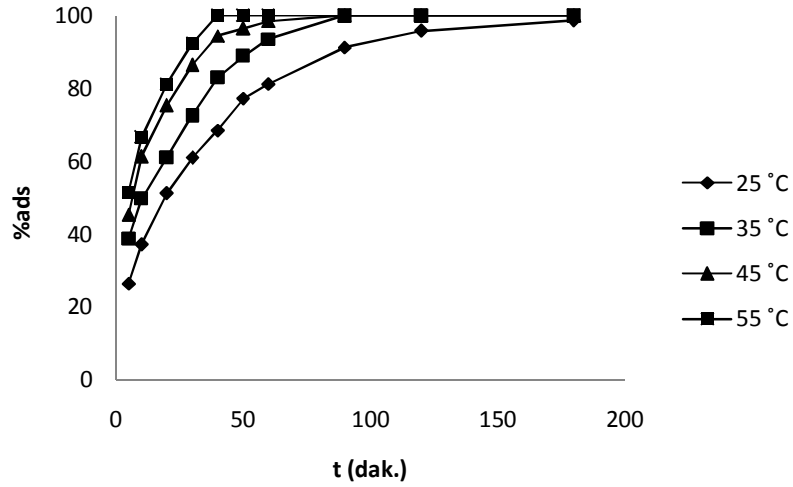
Sıcaklık (°C) ↓	% Adsorpsiyon											
	Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180
25		17,5	23,1	36,8	47,0	60,4	69,7	78,5	95,2	99,2	100	100
35		27,4	39,1	48,2	65,0	75,5	86,0	92,6	100	100	100	100
45		30,5	46,1	65,5	84,8	92,8	94,9	97,8	100	100	100	100
55		32,8	54,2	80,7	94,0	100	100	100	100	100	100	100



Şekil 4.16. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher II

Çizelge 4.14. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi, Cevher III (Karıştırma Hızı 200 rpm, pH=5, Sıcaklık 25°C, Adsorbent miktarı 2 g/L, Konsantrasyon 50 mg/L)

Sıcaklık (°C) ↓	% Adsorpsiyon										
Zaman (dak) ⇒	5	10	20	30	40	50	60	90	120	180	210
25	26,3	37,2	51,1	60,9	68,5	77,1	81,2	91,2	95,8	98,7	100
35	38,6	49,6	61,0	72,5	82,9	88,9	93,6	100	100	100	100
45	45,2	61,3	75,3	86,4	94,4	96,5	98,5	100	100	100	100
55	51,5	66,5	81,2	92,3	100	100	100	100	100	100	100



Şekil 4.17 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi, Cevher III

Yapılan deneyler sonucunda Pb(II) adsorpsiyonunun sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir.

4.6. Fosfat Kayası ile Pb(II) Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi

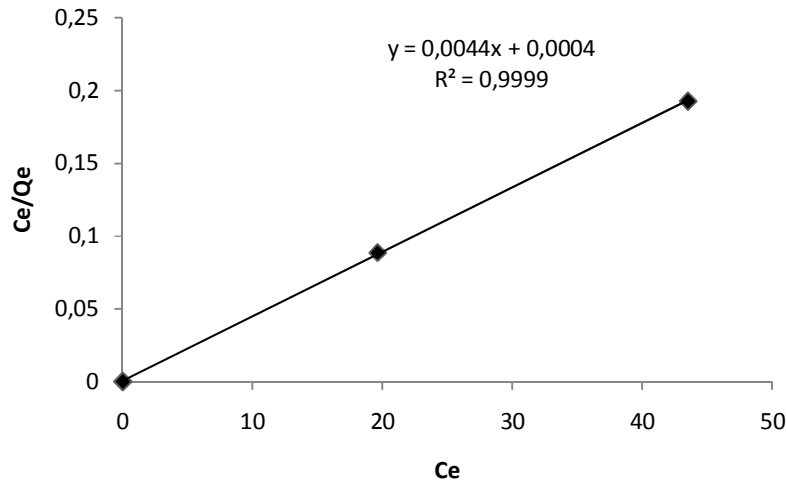
Başlangıç konsantrasyonları farklı olan Pb(II) çözeltilerinin, her adsorbent için optimize edilen şartlarda ve 25, 50, 75 ve 100 ppm konsantrasyonlarında deneyler yapılmış ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır.

$$Q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (4.2)$$

Q_e : Adsorplanan Pb^{+2} miktarı (mg/g), m : Adsorban miktarı (1000 mg), V : Numune hacmi (100 mL), C_o : Pb^{+2} çözeltisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e : Denge (çıkış) konsantrasyonu (mg/L)

Çizelge 4.15. Cevher I için Langmuir İzoterm Değerleri

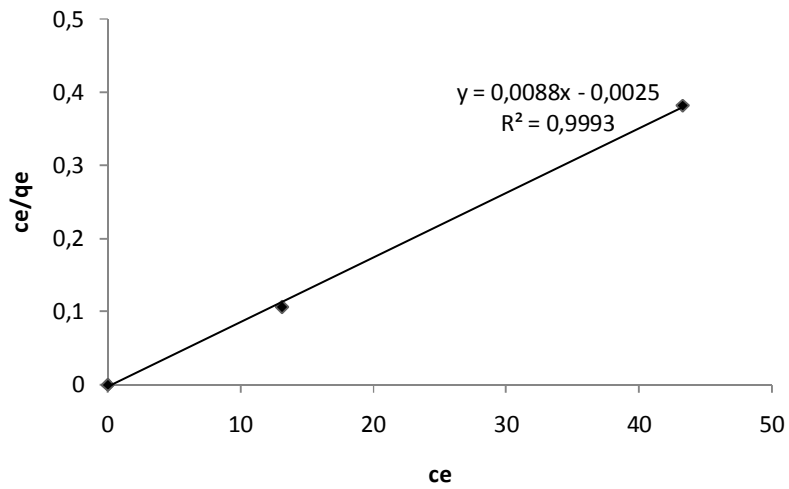
Q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	V (mL)	m (mg)	C_e/Q_e
99,99	25	0,0025	100	25	0,000025
199,98	50	0,005	100	25	0,000025
221,46	75	19,64	100	25	0,089
226,72	100	43,32	100	25	0,191



Şekil 4.18. Cevher I için Langmuir İzotermi

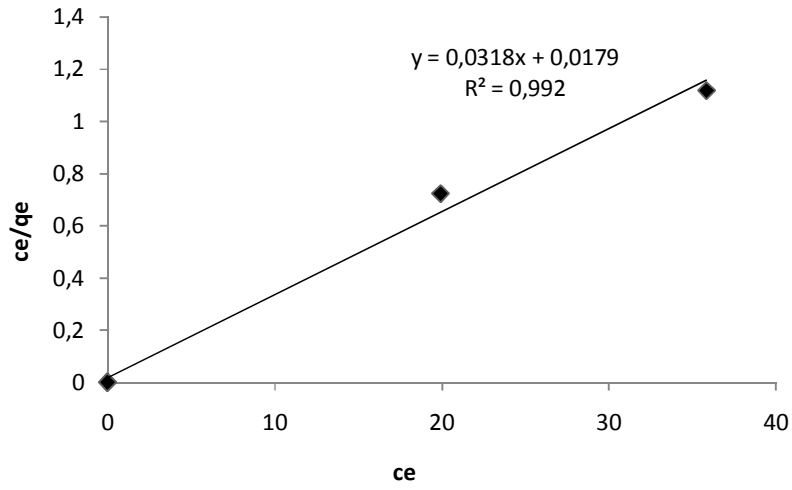
Çizelge 4.16. Cevher II için Langmuir İzoterm Değerleri

Q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	V (mL)	m(mg)	C_e/Q_e
49,995	25	0,0025	100	50	0,00005
99,99	50	0,005	100	50	0,00005
123,75	75	13,13	100	50	0,106
113,4	100	43,3	100	50	0,382

**Şekil 4.19.** Cevher II için Langmuir İzotermi

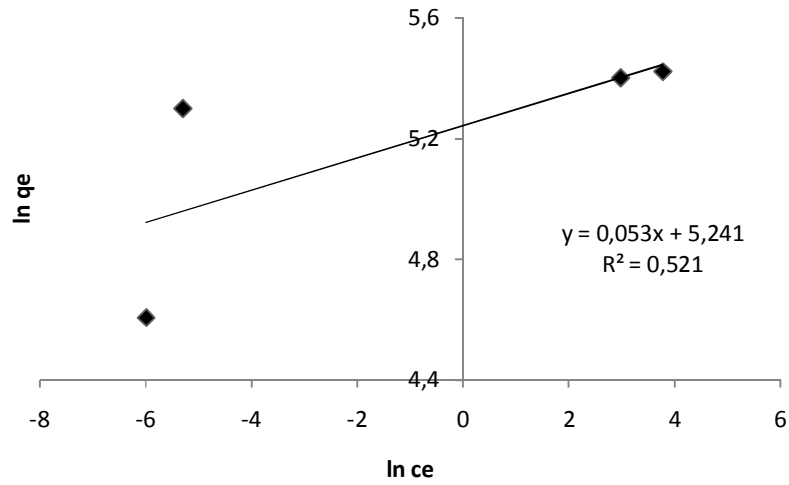
Çizelge 4.17. Cevher III için Langmuir İzoterm Değerleri

Q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	V (mL)	m(mg)	C_e/Q_e
12,499	25	0,0025	100	200	0,0002
24,998	50	0,005	100	200	0,0002
27,54	75	19,93	100	200	0,724
32,08	100	35,85	100	200	1,118

**Şekil 4.20.** Cevher III için Langmuir İzotermi

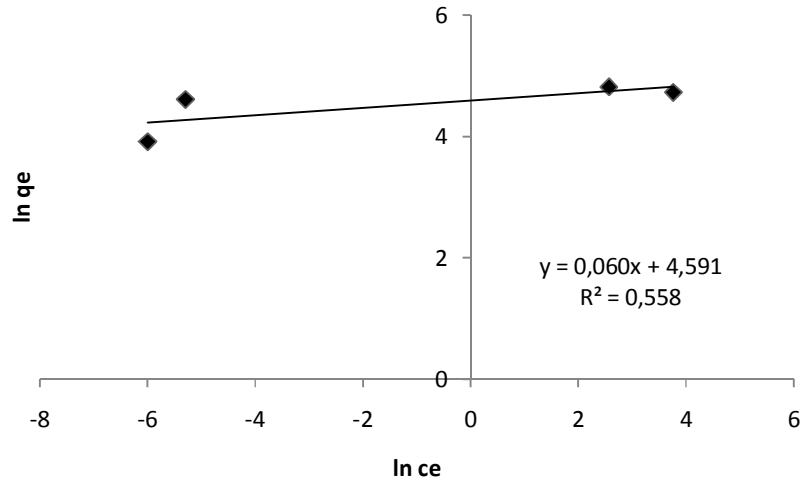
Çizelge 4.18. Cevher I için Freundlich İzoterm Değerleri

q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	V (mL)	m (mg)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
99,99	25	0,0025	100	25	-5,991	4,605
199,98	50	0,005	100	25	-5,298	5,298
221,46	75	19,64	100	25	2,977	5,400
226,72	100	43,32	100	25	3,769	5,424

**Şekil 4.21.** Cevher I için Freundlich İzotermi

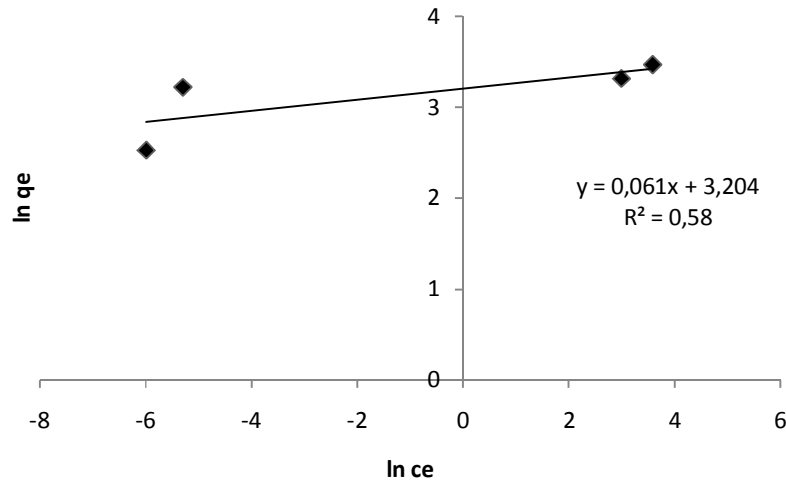
Çizelge 4.19. Cevher II için Freundlich İzoterm Değerleri

q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	V (mL)	m(mg)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
49,995	25	0,0025	100	50	-5,991	3,912
99,99	50	0,005	100	50	-5,298	4,605
123,75	75	13,13	100	50	2,575	4,818
113,4	100	43,3	100	50	3,768	4,731

**Şekil 4.22.** Cevher II için Freundlich İzotermin

Çizelge 4.20. Cevher III için Freundlich İzoterm Değerleri

q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	V (mL)	m(mg)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
12,499	25	0,0025	100	50	-5,991	2,526
24,998	50	0,005	100	50	-5,298	3,219
27,54	75	19,93	100	50	2,992	3,316
32,08	100	35,85	100	50	3,579	3,468

**Şekil 4.23.** Cevher III için Freundlich İzoterminin**Çizelge 4.21.** Pb^{+2} Adsorpsiyonu için Adsorpsiyon İzotermlerinin Parametreleri

İzoterm Modelleri	Langmuir Modelleri			Freundlich Modelleri		
	R^2	K_L	Q_{ML}	R^2	K_F	n
Cevher I	0,9999	11,0	227,27	0,521	188,99	18,66
Cevher II	0,9993	3,52	113,64	0,558	98,61	16,61
Cevher III	0,992	1,78	31,45	0,58	24,65	16,29

Çizelge 4.21’de fosfat kayası ile Pb(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri ve verilerin 2 izoterme uygunluğunu gösteren regrasyon katsayıları (R^2) görülmektedir.

Regrasyon katsayılarına bakıldığında tüm adsorbanlar için adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir.

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kinetiği 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda her üç cevherin 50 ppm konsantrasyonu için birinci derece kinetik model, ikinci derece kinetik model, Lagergren kinetik modeli (yalancı birinci mertebe), Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.22- 4.24’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.22. Cevher I için Kinetik Model

Kinetik Model	Parametre	25°C	35°C	45°C	55°C
1. Derece Eşitlik -ln (C/C ₀)=K ₁ t	R ²	0,768	0,799	0,843	0,889
	K ₁	0,063	0,09	0,09	0,175
2. Derece Eşitlik 1/C-1/C ₀ =K ₂ t	R ²	0,793	0,859	0,894	0,676
	K ₂	0,003	0,004	0,0001	0,063
Lagergren Eşitliği Log (q _e -q)=log q _e -(K ₁ '/2.303)t	R ²	0,994	0,973	0,997	0,971
	K ₁ '	0,028	0,053	0,064	0,104
Yalancı 2. Mertebe 1/q _e -q=1/q _e + K ₂ 't	R ²	0,793	0,859	0,894	0,675
	K ₂ '	0,164	0,218	0,358	0,063

Çizelge 4.23. Cevher II için Kinetik Model

Kinetik Model	Parametre	25°C	35°C	45°C	55°C
1. Derece Eşitlik -ln (C/C ₀)=K ₁ t	R ²	0,895	0,798	0,91	0,789
	K ₁	0,055	0,092	0,096	0,224
2. Derece Eşitlik 1/C-1/C ₀ =K ₂ t	R ²	0,639	0,789	0,790	0,867
	K ₂	0,017	0,003	0,013	0,011
Lagergren Eşitliği Log (q _e -q)=log q _e -(K ₁ '/2.303)t	R ²	0,938	0,943	0,987	0,996
	K ₁ '	0,032	0,046	0,071	0,101
Yalancı 2. Mertebe 1/q _e -q=1/q _e + K ₂ 't	R ²	0,638	0,789	0,789	0,867
	K ₂ '	0,863	0,189	0,688	0,592

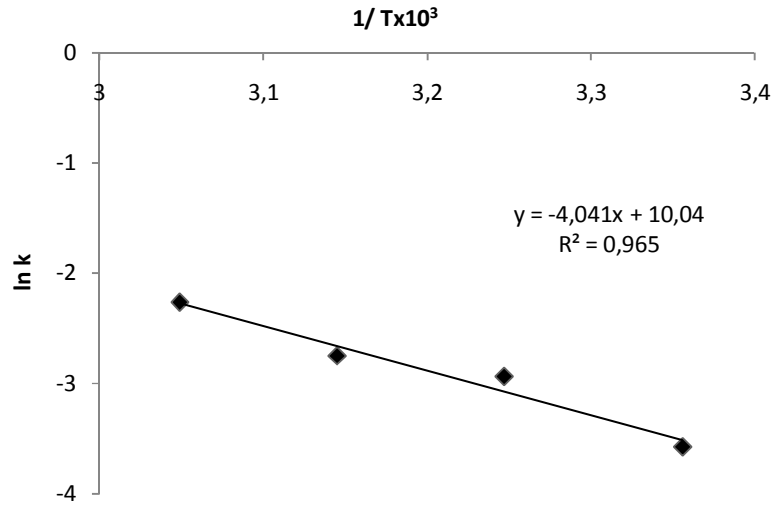
Çizelge 4.24. Cevher III için Kinetik Model

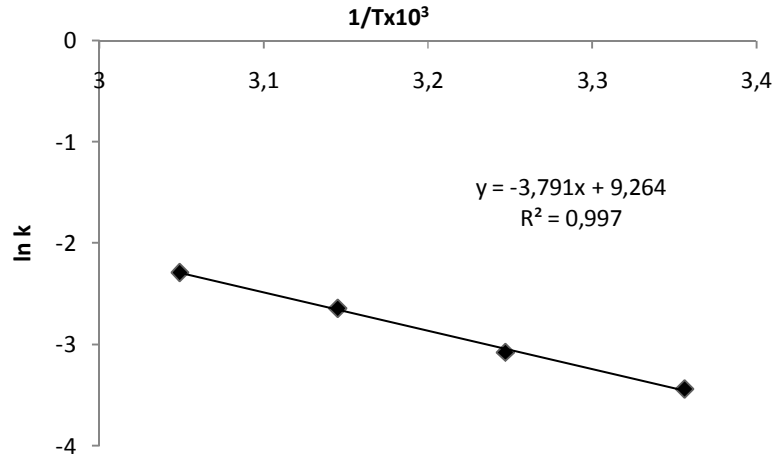
Kinetik Model	Parametre	25°C	35°C	45°C	55°C
1. Derece Eşitlik -ln (C/C ₀)=K ₁ t	R ²	0,985	0,798	0,922	0,738
	K ₁	0,023	0,09	0,094	0,21
2. Derece Eşitlik 1/C-1/C ₀ =K ₂ t	R ²	0,796	0,844	0,77	0,902
	K ₂	0,004	0,004	0,019	0,008
Lagergren Eşitliği Log (q _e -q)=log q _e -(K ₁ '/2.303)t	R ²	0,997	0,985	0,984	0,999
	K ₁ '	0,028	0,051	0,071	0,085
Yalancı 2. Mertebe 1/q _e -q=1/q _e + K ₂ 't	R ²	0,795	0,844	0,769	0,902
	K ₂ '	0,225	0,227	0,987	0,424

Çizelge 4.22- 4.24'de görüldüğü gibi her üç cevher için fosfat kayası ile kurşun adsorpsiyonunun Lagergren eşitliği (yalancı birinci mertebe) adsorpsiyon kinetiği ile açıklanabildiği saptanmıştır. Lagergren eşitliğinden faydalanarak her üç cevher için 25, 35, 45 ve 55°C için k değerleri bulunarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

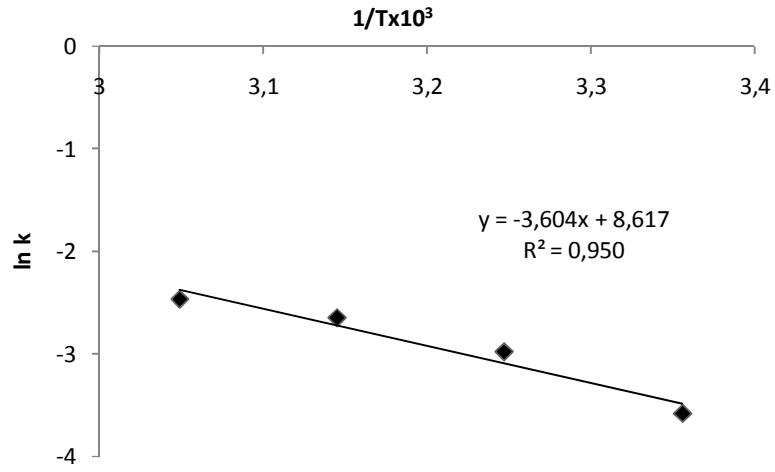
Çizelge 4.25. Aktivasyon Parametrelerinin Sıcaklıkla Değişimi

Cevher	Parametre	25°C	35°C	45°C	55°C
Cevher I	R^2	0,994	0,973	0,997	0,971
	K_1'	0,028	0,053	0,064	0,104
	$\ln K_1$	-3,576	-2,937	-2,749	-2,263
Cevher II	R^2	0,938	0,943	0,987	0,996
	K_2'	0,032	0,046	0,071	0,101
	$\ln K_2'$	-3,442	-3,079	-2,645	-2,293
Cevher III	R^2	0,997	0,985	0,984	0,999
	K_3'	0,028	0,051	0,071	0,085
	$\ln K_3'$	-3,576	-2,976	-2,645	-2,465

**Şekil 4.24.** Cevher I için Kurşunun Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Eşitliği



Şekil 4.25. Cevher II için Kurşunun Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Eşitliği



Şekil 4.26. Cevher III için Kurşunun Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Eşitliği

A ve E_a değerleri Şekil 4.24- 4.26'nın eğim ve kaymalarından aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

Çizelge 4.26. Üç Cevher için Aktivasyon Enerjileri

Cevher	A	E_a(kJ/mol)
Cevher I	22925	33,6
Cevher II	10551	31,5
Cevher III	5524	30,0

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, Mardin-Mazıdağı bölgesinde bulunan üç farklı fosfat yatağından temin edilen örneklerin kimyasal bileşimini tespit edildikten sonra sulu ortamlardan Pb(II) iyonlarının giderilmesinde etkin olan karıştırma hızı, pH, adsorbent miktarı, konsantrasyon, sıcaklık ve zamanın etkisi incelenerek her üç cevher için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. Bu sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine uygulanarak en uygun izoterm bulundu. Daha sonra farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda elde edilen değerlerden her üç cevher için adsorpsiyon kinetiği ve aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Karıştırma Hızının Etkisi:

50 mg/L konsantrasyonundaki Pb(II) iyonlarının her üç cevher için de etkin bir şekilde giderilmesi için karıştırma hızının etkisi incelendiğinde Şekil 4.1- 4.3'de görüldüğü gibi 200 rpm'e kadar adsorplanmanın arttığı ve bu hızdan sonra belirgin bir artmanın olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu hızda homojen bir karışmanın olduğu görülmektedir. Karıştırma için gerekli enerji masrafları da göz önüne alındığında adsorpsiyon için bu hızın yeterli olduğu düşünülerek bundan sonraki parametrelerde 200 rpm hızı sabit tutulmuştur.

pH'in Etkisi:

Çözeltinin pH değeri, sorbentler üzerine ağır metallerin adsorpsiyonunu önemli bir şekilde etkilemektedir. Bu nedenle her üç cevherde de sırasıyla Pb(II)'nin adsorplanması üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir(Şekil 4.4 – 4.6). 50 mg/L Pb(II) konsantrasyonundaki çözeltilerde yapılan deneylerde şekillerden de görüldüğü gibi pH 5'e kadar adsorpsiyonun arttığı bulunmuştur. pH 2 ve 3'de fosfat partikülleri ve Pb(II) iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri ve partikül yüzeylerine H⁺ iyonlarının adsorpsiyonundan dolayı Pb(II) iyonlarının adsorplanamamasının sonucu olarak düşük

adsorplanma meydana gelmektedir. pH 3'ün üzerinde düşük H^+ konsantrasyonu ve elektrostatik çekim kuvvetlerindeki azalmadan dolayı Pb(II) adsorlanmasında artış gözlenmektedir. pH değeri daha da arttığı zaman adsorpsiyon sitelerinin artan iyonlaşmasından dolayı adsorplanma verimi artmaktadır. Fakat yüksek pH değerlerinde Pb (II) iyonlarının $Pb(OH)_2$ şeklinde çökmesinden dolayı yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır. Elde edilen sonuçlarda en uygun pH değeri 5 olduğu için bundan sonraki parametrelerde bu değer sabit olarak alınmıştır.

Adsorbent Dozunun Etkisi:

Her üç cevher için adsorpsiyon kapasitelerini tespit etmek için 200 rpm, pH 5 ve 50 mg/L Pb(II) konsantrasyonunda değişik adsorbent dozlarının etkisi incelenmiştir. Adsorbent dozunun artışıyla adsorpsiyon verimi artmaktadır. Cevher I için (Şekil 4.7) 0,25 g/L dozdaki fosfat ile 120 dak. sonunda, cevher II için (Şekil 4.8) 0,5 g/L dozdaki fosfat ile 120 dak. sonunda, cevher III için (Şekil 4.9) 2 g/L dozdaki fosfat ile 210 dak. sonunda kurşun iyonlarının tamamının giderildiği tespit edilmiştir. Ayrıca 0,25 g/L için her üç cevherin adsorplanma %'leri Şekil 4.10'da ve adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre 0,25 g/L adsorbent dozu için adsorplanma yüzdeleri cevher I'de % 100, cevher II'de % 65,4 ve cevher III'de % 17,7 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri ise cevher I, II ve III için sırasıyla 200,0; 130,7 ve 35,2 mg/g olarak belirlenmiştir.

Konsantrasyonun Etkisi:

Kimyasal bileşimleri farklı üç fosfat cevheriyle Pb(II) giderilmesi üzerine konsantrasyonun etkisi 200 rpm, pH 5 ve Cevher I, II ve III için sırasıyla 0,25, 0,5 ve 2 mg/L adsorbent dozlarında 25, 50, 75 ve 100 ppm konsantrasyonları için incelenmiş (Şekil 4.12 – 4.14) ve konsantrasyonun artışına bağlı olarak giderme etkinliğinin tüm cevherlerde azaldığı tespit edilmiştir.

Sıcaklığın Etkisi:

Kimyasal bileşimleri farklı üç fosfat cevheriyle Pb(II) giderilmesi üzerine sıcaklığın etkisi 200 rpm, pH 5, 50 mg/L Pb(II) konsantrasyonu ve Cevher I, II ve III için sırasıyla 0,25, 0,5 ve 2 mg/L adsorbent dozlarında 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda ve 0-180 dak. temas sürelerinde incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.15 – 4.17’de verilmiştir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak giderme etkinliğinin arttığı ve uzun temas süreleri sonucunda tüm sıcaklıklarda kurşun iyonlarının tamamının adsorplandığı tespit edilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi sıcaklığın artışı ile özellikle başlangıç adsorplanma hızlarının arttığı ve kısa sürede % 100 adsorplanmanın gerçekleştiği görülmektedir.

İzotermler:

Adsorpsiyon çalışmalarında en çok kullanılan izotermler Langmuir ve Freundlich izotermleridir. Sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiş ve her üç cevherde de Pb(II) gideriminin Langmuir izotermlerine uyduğu belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.18 – 4.23’de verilmiştir.

Kinetik Parametreler:

Adsorpsiyon kinetiği için 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda her üç cevherin 50 ppm konsantrasyonu için birinci derece kinetik model, ikinci derece kinetik model, Lagergren kinetik modeli (yalancı birinci mertebe), yalancı ikinci mertebe kinetik model için incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.22 – 4.24’de görülmektedir. Her üç cevher için de Lagergren kinetik modeli (yalancı birinci mertebe) uygun olduğu görülmüştür.

Lagergren eşitliğinden faydalanarak her üç cevher için 25, 35, 45 ve 55°C için k değerlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Şekil 4.24 – 4.26’da verilmiştir.

Aktivasyon enerjileri cevher I için 33,6, cevher II için 31,5, cevher III için 30,0 kJ/mol bulunmuştur.

Yapılan çalışmada, diğer iki cevhere göre oldukça yüksek P_2O_5 ve düşük karbonat içeriğine sahip cevher III'ün adsorplanma kapasitesinin düşük olması bu cevherin adsorbent olarak değilde çeşitli zenginleştirme usullerine tabi tutularak P_2O_5 'ce biraz daha zenginleştirilerek gübre üretiminde kullanılması daha uygundur. Fakat yüksek karbonat içeriğinden dolayı özellikle yaklaşık %85 $CaCO_3$ ve %5,63 P_2O_5 içeriğine sahip cevher I ve %79 $CaCO_3$ ve % 7,79 P_2O_5 içeriğine sahip cevher II sulu çözeltilerden Pb(II)'nin giderilmesinde yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre cevher içerisinde bulunan karbonatlı kısımların fosfatlı kısımlara göre Pb (II) iyonlarına karşı daha seçici olduğu görülmektedir. Sonuçta, atıl durumda bulunan yüksek karbonat içeriğine sahip Mardin-Mazıdağı fosfat cevherlerinin adsorbent olarak kullanılması cevherlerin değerlendirilmesi ve ülke ekonomisine katkısı açısından büyük öneme sahiptir.

KAYNAKLAR

- Alyüz, B. ve Veli S., 2005, Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*
- Anonim, 1972. Madencilik, Maden Mühendisleri Odası Yayını 11, 83
- Anonim, 1979. Kimya Sektör Araştırması : Fosfat. Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayını, 17, 1-57.
- Anonim, 1991. Türkiye'nin Çevre Sorunları, 5. Baskı, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, Önder Matbaası.
- Anonim, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu.
- Bahadır, T., 2005, Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Bereket, G., Aroğuz, A. Z., Özel M. Z., 1996. Removal of Pb(II) , Cd(II) , Cu(II) and Zn(II) From Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid And Interface Science* 187, 338–343.
- Bütün, M., 2006, Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestenesi ile Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Cao, X., Lena Q. M., Dean R. R., Chip S. A., 2004, Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution* 131 (2004) 435-444.
- Donat, R., 2005, “Thermodynamics of Pb (II) and Ni (II) Adsorption onto Natural Bentonite From Aqueous Solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Dönmez, R., 2006, Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Elouear, Z. , Bouzid J., Boujelben A., Feki M., Jamoussi F., Montiel A., 2007, Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Activated Phosphate Rock. *Journal of Hazardous Materials*, (2008) (Baskıda)
- Erdem, M. and Özverdi, A., 2005, Lead Adsorption from Aqueous Solution onto Siderite. *Separation And Purification Technology*, 42, 259-264.
- Erdoğan, Ö., 2006, Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Spektrofotometrik Tayinleri., Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erentürk, S. and Malkoç E., 2006. Removal of lead(II) by adsorption onto *Viscum album L.*: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses. *Applied Surface Science* 253 (2007) 4727–4733
- Furman, N.H., 1963, Standart Methods of Chemical Analysis. D.Van. Nostrand Company, 6th ed., New Jersey, p.798-865
- Goswami, S. and Ghosh U.C. ,2005, Studies on Adsorption Behaviour of Cr (VI) onto Synthetic Hydrous Stanic Oxide, *Water SA*, Vol:31 (4), pp. 597–602
- Gülensoy, H., 1984, Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi, İstanbul, 5153, s.109-154

- Kandah, M., 2003, Zinc and Cadmium Adsorption on Low-Grade Phosphate. Separation and Purification Technology 35 (2004) 61–70.
- Machida, M., Aikawa, M., Tatsumoto, H., 2005, Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations, Journal of Hazardous Materials B120, 271–275.
- Malliou, E., Malamis, M., Sakellarides, P.O., 1992, Water Sci. Technol. 25, 133-138.
- Mouflih, M., Aklil, A. Sebti S., 2005, Removal of lead from aqueous solutions by activate phosphate, Journal of Hazardous Materials, B119, 183–188.
- Naseem, R. and Tahir, S. S., 2001, Removal of Pb(II) from Aqueous/ Acidic Solutions by Using Bentonite as an Adsorbent, Water Research, 35, 3982-3986.
- Özer, K., 1996, Fosfat Kayası ile Baca Gazı Desülfürizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Özverdi, A., 2005, Pirit Ve Sentetik Demir Sülfür Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II), Cd(II) Ve Pb(II) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Pala, A., 2006, Doğal Zeolitlerin Atıksuda Kurşun Gideriminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Saxena, S. and D'Souza, S.F., 2005, Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. Environment International 32 (2006) 199 – 202
- Sarioğlu M. , Atay Ü. A., Cebeci Y., 2005, Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock. Desalination 181 (2005) 303-311
- Şahin, A., 2006, Farklı Adsorbanların Ağır Metal İyonlarını Tutma Kapasitelerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Şengül, H., 2006, Seyreltik Asetik Asit Çözeltileri ile Kalkerli Mardin-Mazıdağı Fosfat Kayasının Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tekir, O., 2006, Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., 2001, Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13-19
- Yavuz, O., Altunkaynak Y., Guzel F., 2002, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water Research 37 (2003) 948–952.
- Yıldız, S., “Fizikokimya”, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya, 1995.

ÖZGEÇMİŞ

Eda KELEŞ, 17.08.1982'de Erzincan'da doğdu. İlk öğrenimini Erzurum Alparslan İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini Erzincan Atatürk (Y.D.A.) Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.