

SULU ÇÖZELTİLERDEN BAKIR İYONLARININ
GİDERİMİNDE ÖĞÜTÜLMÜŞ KEMİĞİN
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Şaban TAŞKESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2009

SİVAS

**SULU ÇÖZELTİLERDEN BAKIR İYONLARININ GİDERİMİNDE
ÖĞÜTÜLMÜŞ KEMİĞİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Şaban TAŞKESEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2009
SİVAS**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN BAKIR İYONLARININ GİDERİMİNDE
ÖĞÜTÜLMÜŞ KEMİĞİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Şaban TAŞKESEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman: Doç. Dr. Ulusoy BALI

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Hasan Hüseyin DURMAZUÇAR

Üye: Doç. Dr. Ulusoy BALI

Üye: Doç. Dr. Meltem Sarıoğlu CEBECİ

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../2009

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünde hazırlanan ve yayımlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	vi
KATKI BELİRLEME VE TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ	4
3. ADSORPSİYON PROSESİ	20
3.1. Adsorpsiyonun Teorisi	21
3.2. Adsorpsiyonun Mekanizması Konusundaki Modeller	23
3.3. Adsorban Maddeler	24
3.3.2. Aktif Karbon Rejenerasyonu	25
3.3.2. Kütle Transfer Zonu	26
3.4. Adsorpsiyonun Türleri	27
3.4.1. Değişim Adsorpsiyonu	28
3.4.2. Fiziksel Adsorpsiyon	29
3.4.3. Kimyasal Adsorpsiyon	29
3.4.4. Biyolojik Adsorpsiyon	31
3.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	32

3.5.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	32
3.5.2. Adsorbent ve Adsorbat Maddenin Boyutları	32
3.5.3. Adsorbatın Çözünürlüğü	33
3.5.4. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	34
3.5.5. Adsorpsiyon Sıcaklığı	34
3.5.6. Karıştırma Hızı	36
3.6. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	36
3.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	37
3.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	38
3.6.3. B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) İzotermi	38
3.7. Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler	39
4. MATERYAL ve METOD	41
4.1. Adsorbent Maddenin (Kemik) Hazırlanması	41
4.2. Deneysel Düzenek	41
4.3. Sentetik Atıksu, Reaktifler ve Ölçüm Yöntemleri	41
4.4. Deneysel Prosedür	42
5. DENEYSEL BULGULAR	43
5.1 Zamanın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi	43
5.2. Çalkalama Hızının Adsorpsiyon Verimine Etkisi	44
5.3. pH'ın Adsorpsiyon Verime Etkisi	44
5.4. Tane Boyutunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi	46

5.5. Adsorbent Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi	48
5.6. Cu ²⁺ Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi	51
5.7. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi	53
5.8 Değişim Adsorpsiyonunun İncelenmesi	55
5.9. Adsorpsiyon İzotermi	56
5.9.1. Freundlich İzotermi	56
5.9.2. Langmuir İzotermi	59
6. SONUÇLAR	64
7. KAYNAKLAR	66
8. ÖZGEÇMİŞ	70

ÖZET**SULU ÇÖZELTİLERDEN BAKIR İYONLARININ GİDERİMİNDE
ÖĞÜTÜLMÜŞ KEMİĞİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ****Şaban TAŞKESEN****Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Ulusoy BALI**

Günümüzde ağır metallerden kaynaklanan çeşitli sorunlar mevcuttur. Özellikle su içerisindeki ağır metallerin önemli sağlık problemlerine neden olduğu iyi bilinmektedir. Önemli ölçüde endüstriyel atıksulardan kaynaklanan ağır metaller arıtılmadan alıcı ortama verildiğinde, hem alıcı ortamdaki yaşamsal faaliyeti olumsuz etkilemekte hem de dolaylı yoldan insan vücuduna geçme durumu söz konusu olmaktadır. Metal kaplama gibi sanayilerde kullanılan Cu^{2+} kirliliğe neden olan önemli ağır metallerden biridir. Atıksulardan ağır metal giderimi için çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Bunlar arasında adsorpsiyon, özellikle maliyeti düşük adsorbentlerin kolay bulunmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Sınırlı sayıda çalışılmış maliyeti düşük olan adsorbentlerden birisi de hayvan kemiğidir. Bu çalışmanın amacı, Cu^{2+} 'ın hayvan kemikleri tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaçla laboratuvarında çalkalayıcıda sabit sıcaklıkta kesikli deneyler yürütülmüştür. pH, sıcaklık, çalkalama hızı, adsorban dozajı, adsorbat konsantrasyonları ve tane boyutu gibi değişkenlerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. 48 saatlik çalkalama süresi ve 63–125 μ m tane boyutu aralığı ile %97,3'lere varan adsorpsiyon verimleri elde etmek mümkün olmuştur. Kısa çalkalama sürelerinde çalkalama hızındaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinde düşük artışlar gözlenmiştir. Bununla beraber, bu artışlar reaksiyon ilerledikçe sönümlenmiştir. pH 2'de 24 saat sonunda verim %21,3 düzeyindeyken pH'ın 5'e artırılmasıyla verim de %57,2'ye çıkmıştır. pH 6'nın üzerinde önemli miktarlarda bakır çökmesi gözlenmiştir. Beklenildiği gibi adsorban partikül boyutu büyüdükçe verim düşmüştür. Örneğin 24 saatlik temas süresinden sonra

63–125µm tane boyu aralığı için %86,2 iken 1000–2000 µm aralığı için bu değer sadece %7,6 düzeylerinde gerçekleşmiştir. 9 saatlik temas süresi sonunda ve pH 5'te, adsorban dozajı 250 mg/L'den 2500 mg/L'ye artırıldığında verim %10,6'dan %62'ye yükselmiştir. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak verimde de küçük artışlar gözlenmiştir. 63–125 µm tane boyutu ve 9 saatlik reaksiyon süresi için sıcaklık 25°C'den 50°C'ye çıkarıldığında verim %49'dan %56,2'ye yükselmiştir. Başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonu 10 mg/L'den 100 mg/L'ye çıkarıldığında verim de %95,5'ten %28,7'lere kadar düşmüştür. Reaksiyon süresi sonunda sulu çözeltide Ca^{2+} konsantrasyonunda gözlenen artış, büyük olasılıkla iyon değişirme mekanizmasının varlığını göstermektedir. Cu^{2+} 'ın hayvan kemikleri tarafından adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bakır (II) İyonu, Kemikler, Kalsiyum.

SUMMARY**INVESTIGATION OF USABILITY OF GROUND BONES FOR THE
REMOVAL OF COPPER IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS****Şaban TAŞKESEN****Cumhuriyet University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Environmental Engineering Department****Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Ulusaoy BALI**

There are various problems originating from heavy metals today. It is already well known that heavy metals, particularly those found in water, cause significant health problems. When discharged into the receiving environments without treatment, heavy metals, widely originating from industrial wastewaters, not only negatively affect living activities in the receiving environments but also may be taken indirectly by the human being. Cu^{2+} used in industries like metal plating is one of those important heavy metals causing pollution. There are a number of methods for the treatment of heavy metals in wastewater. Adsorption is a preferred method among them especially due to the availability of low-cost adsorbents. One of those low-cost adsorbents not studied much is the animal bone. The aim of this study is to investigate the adsorbability of Cu^{2+} by animal bones. For this purpose, batch tests were carried out at constant temperatures using a shaker in laboratory. The effect of variables such as pH, temperature, shaking rate, adsorbent and adsorbate concentrations and adsorbent particle size range on adsorption efficiency were investigated. Adsorption efficiencies as high as 97,3% was possible to obtain with a particle size range of 63–125 μm at extended shaking periods of 48 hours. Insignificant increases in adsorption efficiencies with an increase in shaking rate were observed at short time periods. However, these increases were dampened as the reaction proceeded. While the adsorption efficiency was around 21.3% at pH 2 after 24 hours, it increased up to 57.2% for pH 5. At pHs higher than 6, significant copper precipitation was observed. As expected, efficiency

decreased as the adsorbent particle size increased. After 24 hours of contact, for instance, while the adsorption efficiency for 63–125 μm size range was as high as 86,2%, it was only around 7,6% for 1000–2000 μm . The efficiency increased from 10,6% to 62% when the adsorbent concentration was increased from 250mg/L to 2500mg/L after 9 hours of contact and at pH 5. Slight increases in efficiencies were observed with an increase in temperature. The efficiency increased from 49% to 56,2% when the temperature increased from 25°C to 50°C for 63–125 μm particle size after 9 hours of reaction. The efficiency decreased from 95,5% to as low as 28,7% when the initial Cu^{2+} concentration was increased from 10 to 100 mg/L. The observed increase in Ca^{2+} concentration in aqueous solution at the end of reaction time, most probably indicates the existence of ion exchange mechanism. Adsorption of Cu^{2+} by animal bones was found to fit better to Langmuir isotherm.

Keywords: Adsorption, Bones, Copper (II) Ion, Calcium.

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında, çalışmalarını başından sonuna kadar yakından izleyen, karşılaşılan her türlü sorunun çözülmesinde titizlikle ve sabırla yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ulusoy BALI'ye ve yardımlarını esirgemeyen Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yakup CEBECİ'ye ve Doç. Dr. Meltem Sarıoğlu CEBECİ hocama teşekkür ederim.

Çalışmalarında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, tez yazım aşamasında yardımlarından dolayı Yüksek Lisans Öğrencisi Ayben POLAT arkadaşşıma ve tezin tüm aşamalarında emeği geçen herkese ayrıca teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 3.1.** Üçüncül Arıtma İşleminin Akım Şeması (Şencan, 2001). 20
- Şekil 3.2.** Fiziko-kimyasal Arıtma İşlemi Akım Şeması (Şencan, 2001). 20
- Şekil 3.3.** Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu (Clark ve Lykins 1989). 22
- Şekil 3.4.** Granül Aktif Karbonda Kütle Transfer Zonu (Metcalf and Eddy, 2003). 27
- Şekil 5.1.** Çalkalama Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, pH: 5, Tane Boyutu: 63-125 µm ve 125-250 µm, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L). 43
- Şekil 5.2.** Zamana Bağlı Olarak Çalkalama Hızının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Adsorbent Dozajı: 1 g/L, pH: 5, Tane Boyutu: 125-250 µm, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L). 44
- Şekil 5.3.** pH'ın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L). 46
- Şekil 5.4.** pH 5'te Tane Boyutunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm, pH: 5, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L). 47
- Şekil 5.5.** pH 4'te Tane Boyutunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L). 47
- Şekil 5.6.** pH 5 ve 125-250 µm Tane Boyutunda Adsorbent Dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm, pH: 5, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L). 48
- Şekil 5.7.** pH 4'te ve 125-250 µm Tane Boyunda Adsorbent Dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerinde Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L,). 49
- Şekil 5.8.** pH 5'te ve 63-125 µm Tane Boyunda Adsorbent dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63-125 µm pH: 5, Sıcaklık: 25°C Cu²⁺: 50 mg/L). 50

- Şekil 5.9.** pH 4'te ve 63–125 µm Tane Boyutunda Adsorbent dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (*Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63–125 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu₀²⁺: 50 mg/L*). 50
- Şekil 5.10.** 63–125 µm Tane Boyutunda Adsorbat (Cu⁺²) konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (*Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63–125 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C*). 52
- Şekil 5.11.** 125–250µm Tane Boyutunda Adsorbat (Cu⁺²) konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (*Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125–250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C*). 52
- Şekil 5.12.** 63–125 µm Adsorbent Tane Boyutunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (*Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63–125 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu₀²⁺: 50 mg/L*). 54
- Şekil 5.13.** 125–250 µm Adsorbent Tane Boyutunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (*Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125–250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu₀²⁺: 50 mg/L*). 54
- Şekil 5.14.** pH 5 ve 125–250 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi. 57
- Şekil 5.15.** pH 4 ve 125–250 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi. 57
- Şekil 5.16.** pH 5 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi. 58
- Şekil 5.17.** pH 4 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi. 59
- Şekil 5.18.** pH 5 ve 125–250 µm Tane Boyutu Langmuir İzotermi. 60
- Şekil 5.19.** pH 4 ve 125–250 µm Tane Boyutu İçin Langmuir İzotermi.. 60
- Şekil 5.20.** pH 5 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Langmuir İzotermi. 61
- Şekil 5.21.** pH 4 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Langmuir İzotermi. 62

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. İnsan Tarafından Alınan Metaller (Uysal, 2004).	5
Tablo 2.2. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri (Alexander Rether, 2002).	7
Tablo 2.3. Türkiye’deki Yedi Kuruluşa Ait Metal Kaplama Atık Su Analizleri (Bektaş, 2001).	8
Tablo 2.4. Ağır Metal Gideriminde Ulaşılabilir Seviyeler (Atlı, ve diğ., 1998).	10
Tablo 2.5. İçme Sularında Bulunmasına Müsaade Edilen Maddelerin Sınır Değerleri (TS 266).	18
Tablo 2.6. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları (SKKY,1988).	19
Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Tsezos and Volesky, 1981).	30
Tablo 5.1. Farklı pH Değerlerinde Bakır Çökelme Miktarları (<i>Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–2 saat, Sıcaklık: 25°C</i>).	46
Tablo 5.2. Tutulan Cu^{+2} ile Serbestleşen Ca^{+2} İlişkisi (<i>Sıcaklık: 25°C, Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Başlangıç pH: 5, Tane Boyutu: 63-125 µm</i>).	56

1. GİRİŞ

Günümüzde insanoğlunun çeşitli aktiviteleri sonucu meydana gelen atıklar, çevrede hızla artmaları sonucu, bazı önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Kirleticilerin en önemlilerinden birkaçı; ortamda uzun süre kalıcı ve toksik olan kimyasal maddeler ve türevleridir. Bu kirleticiler belirli düzeylerden sonra normal ortamda yaşayan ekosistem bireylerinin yaşamsal aktivitelerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadırlar. Bu kirleticiler içerisinde yer alan ağır metal deyimi doğadaki tüm metalleri ve metalloidleri kapsamaktadır. Su kirlenmesinde önemli bir yer tutan ağır metal kirliliğinin nedenleri arasında esas olarak madencilik endüstrisi yer almaktadır. Örneğin cevherlerden metallerin kazanılması sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez geçirdikleri işlemlere bağlı olarak aktifleşip birer kirlilik kaynağı haline gelmektedirler. Ağır metaller ile kirlenmiş atıksular genel olarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük, asidik suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve inorganik karakterli sulardır. Kirliliği oluşturan, krom, kurşun, nikel, bakır, demir, çinko, arsenik, cıva, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarıdır. Bu metallerin bazıları biyolojik yaşamda gerekli olup, örneğin yeterli miktarlarda bulunmayışı alglerin çoğalmasını sınırlayabilir. Ancak, özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrisinden gelen atıksular içindeki ağır metallerden kadmiyum, cıva, kurşun ve krom besin zincirleriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılamadıkları için, canlılarda fizyolojik birikime neden olurlar. Bünyede belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde ise canlıda toksik etkiler söz konusu olur. Bu birikim sonucunda sularda yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir ve hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların bile olumsuz sağlık etkilerine uğramaları söz konusu olabilir (Atlı vd., 1998).

Bu nedenle, bu maddelerin konsantrasyonlarının çoğunlukla önlenmesi ve kontrol edilmesi gerekir. Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılması, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, ters osmoz, indirgeme gibi tekniklerle sağlanmaktadır. Ancak hangi tekniğin uygulanacağı; metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak bu yöntemlerden biri ya da birkaçı uygulanarak atıksulardaki metal konsantrasyonları, alıcı ortama verilecek seviyelere düşürülür. Uygulanacak yöntemin verimlilik ve ekonomikliği için kullanılan yöntemde etkili parametrelerin etkilerinin bilinmesi oldukça önemlidir (Atlı vd., 1998).

Sucul bir ortamda, bir organizma için toksisite, metal tür ve konsantrasyonu, organizmanın türü ve suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin bakır metalinin toksik etkisi pH, sertlik, sıcaklık, çözülmüş oksijen, alkalinite, tuzluluk, kompleks ajan mevcudiyeti parametreleriyle değişim gösterir. Bakır metali yumuşak sularda sert suya oranla daha yüksek etkilerdedir. Yumuşak suda 0,0015 ve 3 mg/l konsantrasyonlarındaki bakır metali birçok balık türü, crustacens. molluscs. insects, zooplankton fitoplanktonlar için toksik etkilerdedir. Sert su şartlarında bakırın toksik etkisi bakır karbonatın çökmesi ya da çözünmeyen diğer bakır bileşiklerinin oluşumlarıyla azaltılır. Sıcaklık, tuzluluk ve çözülmüş oksijendeki artış bakırın sucul ortamlardaki etkilerini artırır (Atlı vd., 1998).

İnsan, hayvan ve bitki dokularındaki hücrelerin ve birçok mineralin yapısında bulunan ve yaklaşık olarak yeryüzünün dörtte üçünü kaplayan su, bütün canlılar için vazgeçilmez bir hayat ve temizlik kaynağıdır. Susuz bir hayat düşünülemez. Aynı zamanda su, endüstride de yaygın olarak kullanılmaktadır. Suyun böyle iki yönlü kullanılma gereğinden dolayı büyük bir sorun ortaya çıkmaktadır. Bu sorun, dünyamızda son yıllarda şiddetle hissedilmeye başlanan çevre kirlenmesi sorunudur. Burada su kirliliği ile beraber hava ve toprak kirliliğini de unutmamak gerekir (Uysal, 2004).

Su kaynaklarının kirlenmesi sorununun ortaya çıkmasıyla bütün ülkeler, söz konusu kirlenmeyi önlemek veya en az düzeye indirmek amacıyla endüstrilere bazı yükümlülükler getiren kanun ve yönetmelikleri uygulamaya koymuşlardır. Ülkemizde de çevre kirlenmesi sorunu son yıllarda kendini hissettirmeye başlamıştır. Dünyada olduğu gibi Türkiye’de de su kaynaklarına ihtiyaç giderek artarken, sınırlı olan kaynaklar üzerindeki olumsuz çevre baskıları da ne yazık ki giderek artmaktadır. Teknolojik gelişmeler maalesef beraberinde çeşitli çevre sorunlarını da getirmektedir. İçme ve kullanma suyu temin edilen baraj ve göllerimiz, yerleşimden kaynaklanan yoğun yapılaşma baskısı altındadır. Kıta içi su kaynaklarımızdan göllerimiz, nehirlerimiz ve yeraltı sularımız ile denizlerimiz aşırı gübreleme ve bilinçsiz kullanılan zirai mücadele ilaçlarından olumsuz etkilenmektedir. Günümüzde tüm hastalıkların %80’i ve ölümlerin üçte biri kirli sulardan kaynaklanmaktadır (Uysal, 2004).

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve

suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalara sebep olacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Uysal, 2004).

Sular fiziksel, kimyasal veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik artıklar suda kimyasal kirlilik yapar. Organik atıkların etkisiyle üreyen alg, küfler ve bakterilerle de biyolojik olarak kirlenir (Uysal, 2004).

2. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ VE ARITMA YÖNTEMLERİ

Antik çağlarda bu metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenmeler Japonya’da ortaya çıkmıştır (www.metalurji.org.tr).

Son zamanlarda ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilerek gazete haberlerinde sık sık ağır metallerin, çevresel problemlere neden oldukları yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni çevresel problemler söz konusu olduğunda “ağır metal” tanımı sanki çok tanımlı ve kesin bir grupmuş gibi bu kavramın çok sık “nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal” olarak kullanılmasıdır. Bu yaygın kaniya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallerle kıyasla akümülyasyonunun fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artması yol açmaktadır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm³’ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60’tan fazla metal dâhildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır (www.metalurji.org.tr).

Doğal veya yapay yollardan ağır metal birikimi günümüzde önemli sorunlar arasına girmiştir. Ağır metaller sulara çözünme şeklinde toplanacağı gibi çözünmeden suların dibinde de toplanabilir. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Olsa olsa bir metal bileşiği bir başka bileşiğine dönüşür. Dönüşme şekli ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bir bileşiği de meydana gelebilir. Bütün bunlara ilave olarak, metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgâr ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere sürüklenirler (Gündüz, 1994).

Denizde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Ce, Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını; Mg, K ve Ca elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz yoluyla geğtiğini gsterir. Buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, Ag, As, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yksek elementlerin ise atmosfere insan eliyle karıştığı anlaşılmaktadır. En önemli konulardan birisi de, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle büyük oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. Tablo 2.1’de toksik metallerin insan vücuduna giriş Şekilleri ve vcuddaki yarılanma ömürleri verilmiştir. Örneğin, kurşunun insan vücudundaki yarılanma ömrü 1460, kadmiyumun 200, inkonunki ise 933 gündür (Şengül vd., 2001).

Tablo 2.1. İnsan Tarafından Alınan Metaller (Uysal, 2004).

Metaller	Gnlk Alınan Miktar (mg)		Zehirleyici Miktar (mg)	Vcuddaki Toplam Mikatar (mg)	Vcuddaki Yarılanma mr (gn)
	Besin ve Su	Hava			
<i>Antimon</i>	0,1	0,0017	100	7,9	38
<i>Bakır</i>	1,325	0,0014	250-500	72	80
<i>Baryum</i>	0,735	0,03	200	22	65
<i>Beliryum</i>	0,012	0,00004	-	0,03	180
<i>Bizmut</i>	0,02	0,00076	-	0,23	5
<i>Civa</i>	0,025	-	-	-	70
<i>inko</i>	14,5	0,0168	-	2300	933
<i>Demir</i>	15	0,084	-	4200	800
<i>Gmiş</i>	0,6	-	60	1	5
<i>Kadmiyum</i>	0,16	0,0074	3	50	200
<i>Kalay</i>	7,3	0,0006	200	17	35
<i>Kobalt</i>	0,39	0,00012	500	1,5	9,5
<i>Kurşun</i>	0,3	0,046	-	12	1460
<i>Krom</i>	0,245	0,0011	200	1,8	616
<i>Mangan</i>	4,4	0,0288	-	12	17
<i>Mobilden</i>	0,335	0,006	-	9,3	5
<i>Nikel</i>	0,6	0,00236	-	10	667
<i>Titan</i>	1,375	0,0014	-	9	320
<i>Uranyum</i>	0,05	-	-	0,7	100
<i>Vanadin</i>	0,116	0,00916	-	22	42
<i>Zirkonyum</i>	0,49	-	-	420	450

Kadmiyum, krom ve nikel inhalasyon (solunum) yolu ile alınması halinde canlı bünyesinde birikerek kanserojen etki göstermektedir. Oral (ağız yolu) alınan kadmiyumun kanserojen etkisi gözlenmemiştir. Kadmiyumun aşırısı yüksek tansiyona ve böbrek rahatsızlıklarına sebep olur. Üç değerlikli krom (Cr^{+3}) günde 50–200 μg arasında alınması halinde sakıncasızdır, çünkü insanın buna izelement olarak ihtiyacı vardır. Altı değerlikli olan krom (Cr^{+6}) ise çok toksiktir. Bu nedenle de içme suyundaki miktar 50 $\mu g/l$ 'i aşmamalıdır (Uysal, 2004).

Nikel için de oral yolla alınması halinde, herhangi bir kanserojen etkisi görülmemektedir. Nikel de krom gibi canlı için önemli iz besin maddesidir. İnsanın günlük ihtiyacı ise 500 μg 'dır. İçme suyundaki miktarı ise 50 $\mu g/l$ 'i aşmamalıdır (Uysal, 2004).

Bakır 1 mg/l konsantrasyonda bile su bitkileri ve balıklar için toksik olabilir (Uysal, 2004).

Aslında insan bünyesinin Fe, Zn, Cu, K, Ca, Na, Mg gibi metallere ihtiyacı vardır. Daha az miktarda ise Mn, Cr (III), Ni, Va, Mo, Co ve Sn'a ihtiyacı vardır ve canlı organizmanın ihtiyacı olduğu yerde merkezde bulunur. Doğal olarak toksik konsantrasyonlar oluşmamaktadır. Ancak antropojen nedenlerle böyle bir etki beklenebilir. Epigenetik ve genetoksik etkiler enzimlerin faaliyetlerini durdurur veya hızlandırır veya membranın yapısını bozar (Uysal, 2004).

Görüldüğü gibi ağır metallerin döngüsünü mutlak olarak durdurmak imkânsızdır. Ancak azaltabilir veya kontrol altına alabiliriz. Böylece insan ve canlı sağlığına olan olumsuz etkilerini en aza indirebiliriz (Uysal, 2004).

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir (www.metalurji.org.tr).

Tablo 2.3. Türkiye'deki Yedi Kuruluşa Ait Metal Kaplama Atık Su Analizleri (Bektaş, 2001).

Kuruluş	pH	Cu ⁺² (mg/L)	Fe ⁺² (mg/L)	Ni ⁺² (mg/L)	Zn ⁺² (mg/L)	Cr ⁺⁶ (mg/L)	CN (mg/L)
A	3,2	16	11	0	0	0	6
A	10,4	19	3	0	0	0	14
B	4,1	58	1,2	0	0	204	0,2
C	2,8	11	-	0,2	-	3	1,2
D	2	300	10	0	82	0	0,7
E	2,4	35	8	19	-	555	1,2
E	10,7	14	4	-	-	32	2
F	10,5	6	2	-	39	-	10
G	11,3	18	18	-	-	36	15
G	11,9	23	21	32	-	95	13

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

Ağır metallerin belirli dozlarda organizma üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir. Toksik madde veya zehir, küçük miktarlarda dahi alındığında hayatı ve ona yön veren temel metabolik ve fizyolojik süreçleri olumsuz olarak etkileyen bileşiklerdir. Toksik bir madde mutlak surette ölüme neden olan madde değildir. Etkisi hızlı veya yavaş bir şekilde ortaya çıkabilir. Yerkürede gerek doğal ve gerekse yapay yollarla sağlanan bileşiklerin tam anlamıyla ne kadarının toksik olup olmadığı konusundaki ayırım net değildir. Çünkü toksisite göreceli bir terim olup, birçok faktöre bağlılık gösterir (Yücekutlu, 1999).

Kimyasal maddelerin zehir etkisine neden olan en önemli unsur da, maddenin dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin daha fazla dozu, daha fazla toksisiteye neden olmaktadır. Bu nedenle

toksosite ile ilgili olan terminolojide, toksik doz tanımlanmasından bahsedilmektedir (Gossel ve Bricker, 1990; Zengin ve Ercan, 1990).

Çevre ve su kirliliğine sebep olan başlıca ağır metaller ve arıtma yöntemleri;

Civa

Civanın esas kullanım alanı klor-alkali tesisleridir. Civa aynı zamanda elektrik, elektronik, patlayıcı üretimi, fotoğraf, pestisit ve bozunma önleyici kimyasal üretimi endüstrilerinde kullanılmaktadır. En yaygın arıtım yöntemleri arasında: sülfid çöktürmesi, iyon değişimi, adsorpsiyon, koagülasyon ve filtrasyonla berraklaştırma ve iyonik civanın elemental cıvaya indirgenmesi yer almaktadır. Civanın hidroksit formunda çöktürülmesi verimli değildir. Çünkü pH 3,5-11,5 arasında çözünebilir özellikte 75 mg/l cıva söz konusu olmaktadır. Sülfid çöktürmesi ile giderim en yaygın yöntemdir. Çöktürme işlemi flokülasyon ve gravite çöktürme ile ayırma, filtrasyon ya da çözünmüş hava flotasyonu şeklinde olabilir. Başlangıçta yüksek cıva seviyeleri için sülfid çöktürmesi % 99,9 giderim sağlar. Sülfid dozajını en az tutan en etkili çöktürme nötrale yakın pH değerlerinde gözlenmektedir. pH 9'un üzerinde çöktürme verimi oldukça azalır. Aşırı sülfid seviyelerinde çözülebilir cıva sülfid komplekslerinin oluşumu, aşırı sülfid seviyelerinin izlenme zorluğu ve arıtılan çıkış suyunda kalan toksik sülfid gibi problemler söz konusu olabilmektedir. Sülfid giderimi ile oluşan yüksek cıva içerikli atık çamurlar çevresel etkileri bakımından depolanmalı ya da geri kazanım işlemine tabi tutulmalıdırlar. Geri kazanım çoğu zaman destilasyon ile sağlanır. İyon değişimi ile giderimde en etkili arıtım sonuçları nötrale yakın asidik pH değerlerinde ve iki kademeli arıtımda söz konusu olmaktadır. İnorganik civanın arıtımı ile ilgili elde edilmiş birçok veri mevcutken aynı durum organik cıva için nispeten azdır. Bununla birlikte metil cıva asetatın Dowex A-I Chelate ve Ionac SRXL reçinesi ile verimli olarak arıtımı sağlanabilmektedir. Ionac SRXL ticari olarak mevcut değildir. Ancak benzer özellikleri olduğu ifade edilen Srafion NMRR'nin yaygın olarak kullanılabilmesi söz konusu olmaktadır (Atlı vd., 1998).

Civanın koagülasyonla giderimi de yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Koagülant olarak alüminyum sülfat (Alüm), demir tuzları ve kireç kullanılır. Kanalizasyon sistemlerine verilen inorganik civanın koagülasyonla arıtımı üzerine çalışmalarda filtrasyonla izlenen hem demir hem de alüm koagülasyonu ile ortalama %94-98 verimle arıtım sağlanmaktadır (Patterson, 1985).

Civa kontrolü için mevcut birçok arıtma teknolojisi olmakla birlikte. Tablo 2.4'te bazı ağır metallerin en düşük arıtım kapasite sınırlarıyla birlikte en verimli metotlar verilmiştir.

Tablo 2.4. Ağır Metal Gideriminde Ulaşılabilir Seviyeler (Atlı vd., 1998).

Metal	Çıkış Konsantrasyonu (mg/l)	Arıtma Teknolojisi
<i>Arsenik</i>	0,05 0,06 0,005	Sülfür Çöktürmesi-Filtrasyon Karbon Adsorpsiyonu Demir Hidroksitle Çöktürme
<i>Kadmiyum</i>	0,05 0,05 0,008	Hidroksit Çöktürmesi (pH 10–11) Demir Hidroksitle Çöktürme Sülfür Çöktürmesi
<i>Bakır</i>	0,02–0,07 0,01–0,02	Hidroksit Çöktürmesi Sülfür Çöktürmesi
<i>Civa</i>	0,01–0,02 0,001–0,01 0,0005–0,005 0,001–0,005	Sülfür Çöktürmesi Alümlü Çöktürme Demir Hidroksitle Çöktürme İyon Değişimi
<i>Nikel</i>	0,12	Hidroksit Çöktürmesi(pH 10)
<i>Çinko</i>	0,10	Hidroksit Çöktürmesi(pH 11)

Arsenik

Arsenik ve bileşikleri metalurjik endüstriler, cam, eşya ve seramik üretimi, tabaklama işlemi, pestisit üretimi, bazı organik ve inorganik kimyasalların üretimi, petrol rafinerileri ve toprak endüstrisi atıksularında bulunabilmektedir. İnorganik arseniğin temel sulu formları arsenik asidik tuzu (arsenik iyonu) (AsO_4^{3-}) ve arsenat (AsO_3^{3-}) şeklindedir. Çözünmüş oksijen varlığında AsO_3^{3-} daha az toksik form olan AsO_4^{3-} ye oksitlenir. Anyonun bu oksidasyonu bazı arsenik giderim teknikleri için yüksek verim eldesinde önemli etkilere sahiptir. Arseniğin suda çözünabilir konsantrasyonu kimyasal özellik ve atıksu pH'sına bağlıdır. Örneğin bir altın kaplama ekstraksiyon prosesi atık akımında pH 9,5'de 910 mg/l partikül, 10,1 mg/l çözünür arsenik

mevcuttur. Evsel ve endüstriyel atıksulardaki arsenik için arıtma prosesleri olarak halen hidroksit flokları oluşturan çok değerlikli metalik koagülantların kullanımı ile pH 6–7’de kimyasal çöktürme söz konusu olmaktadır. İstenilen çıkış seviyeleri için bazen son adım olarak filtrasyon, gerekli olmaktadır. Eğer arsenik, arsenit (AsO) olarak mevcut ise çöktürme işleminden önce klor ya da permanganat ile arsenitin arsenata oksitlenmesi gerekebilir (Atlı vd., 1998).

Giderim, aktif karbon ile birlikte filtrasyon işleminin kullanılmasıyla da sağlanabilir. Arsenik kendisini bağlayan ve atıksudan gideren bir demir hidroksit floğu ile birleşik olarak giderilir. Bu prosesle 0.005 mg/l’den daha düşük çıkış arsenik konsantrasyonlarının elde edildiği rapor edilmektedir (Atlı vd., 1998).

Kadmiyum

Kadmiyum, metalürjik alaşımlar, seramikler, elektro kaplama, kumaş boya çalışmaları, tekstil boyama, kimyasal endüstriler ve kurşun madenciliği deşarjlarında bulunmaktadır. Kadmiyum atıksulardan genellikle çöktürme ve iyon değişim yöntemleriyle giderilir. Bazı durumlarda elektrolitik ve buharlaştırma kazanı prosesleri, eğer atıksu oldukça konsantre halde ise başarıyla uygulanabilmektedir. Çöktürücü olarak demir veya alüminyum tuzları kullanılıyor ise yüksek pH’da çökeltme olur. Çamurun kontrolü düşünüldüğünde kadmiyumun karbonat çöktürmesi hidroksit çöktürmesine oranla daha verimlidir. +2 değerlikli demir tuzları ile giderimde adsorpsiyonla birlikte verim artmaktadır. Nötral pH’da sülfid çöktürmesi yatırım ve işletim masrafları bakımından uygun değildir. Literatürde yaygın olarak bahsedilmese de bakır giderimi için uygulanan elektrolitik ve buharlaştırma ile geri kazanım iyon değişimi yöntemleri gibi ön yoğunlaştırılmış ya da kendiliğinden yoğun kadmiyumlu atıksular için teknik olarak uygundur (Atlı vd., 1998).

Kadmiyum siyanür gibi kompleks yapan iyonların varlığında çözünmez. Bu durumlarda kompleks ajanlarının etkisini kaldırmak için ön arıtım gereklidir. Kadmiyum kaplama atıkları normal olarak, siyanür içerirler. Siyanürün gideriminde bozunma işlemleri nispeten hızlı ve kolaydır. Siyanürün ortamdaki etkisinin giderilmesi, kadmiyumun çöktürülmesinden önceki adımdır. Siyanürü oksitlenen kadmiyum oksit formlarını oluşturan hidrojen peroksit (HO₂) oksidasyonu çöktürme sistemi geliştirilmiştir. Kadmiyumun karbonat (CO₃) çöktürmesiyle, kristal yapısı gereği çökebilirlik artar, çamur hacmi azalır ve çamurun susuzlaştırılma karakteristikleri

nispeten daha verimli olarak sağlanabilir. Sonuç olarak siyanür uzaklaştırılmasından sonra kadmiyum uzaklaştırılmasındaki işlemler sırasıyla koagülasyon, çöktürme ve kum filtrasyonu şeklinde olmaktadır. İyon değişimi ile yüksek seçicilikte kullanılabilen birçok reçine mevcuttur. İyon değişim reçinelerinin rejenerasyonuna bağlı elde edilen konsantre solüsyon genellikle geri kazanım için uygun olmaktadır (Atlı vd., 1998).

Bakır

Bakırın birincil kaynakları metal ve madeni kaplama prosesleridir. Bakır aynı zamanda bakır tuzları ve bakır katalizleri kullanan kimyasal üretim proseslerinin atıksularında da mevcuttur. Bakır atıksulardan çöktürme, iyon değişimi, buharlaştırma, elektrodializ proseslerinin de dahil olduğu geri kazanım ile giderilir. Geri kazanılan bakır metalinin oranı geri kazanım prosesinin değerini ifade eder. İyon değişimi ve aktif karbon prosesleri 200 mg/l'den daha az konsantrasyonlarda bakır içeren atıksuların arıtımı için oldukça uygun bir yöntemdir. Genellikle atıksudaki bakır konsantrasyonlarına bağlı olarak 1–1000 mg/l giriş seviyeleri için çöktürme, 10000 mg/l'den daha büyük bakır konsantrasyonları için ise elektrolitik geri kazanım prosesleri uygulanır. Aşırı sülfat varlığında bakır çamurunun oluşma oranını engelleyecek olan kalsiyum sülfatın da çökmesi söz konusu olur. Bu durum saf çamur eldesi amacıyla daha pahalı kostik soda (NaOH) gibi alkali kullanımını zorunlu kılabilir. Bakır (+2) oksit pH 9 ve 10,3'de 0,001 mg/l'lik minimum çözünürlüğe sahiptir. Kireç nispeten ucuz olması bakımından sodyum hidroksite tercih edilir. Kompleks yapan ajanların ön arıtımla giderimi yüksek bakır giderimi için zorunlu olmaktadır. Bakır siyanür aktif karbonla verimli olarak giderilmektedir. Kompleks halinde bakır içeren atıksular için demir sülfat (FeSO_4) ilavesi ile ön giderim gerekmektedir. Bu proses bazen zor olmaktadır. Çünkü bakır kompleksini bozmak için iki ayrı adımda pH ayarlaması gerekmektedir. Bakır uzaklaştırılması ya da geri kazanımında genellikle teorik ile uygulama arasında verim bakımından değişimler gözlenebilir. Çünkü kolloid çöktürmeler eksik olarak ayrılabilir. Düşük reaksiyon hızları, pH'daki değişimler ve atıksudaki diğer iyonlar ve kompleks yapan ajanların varlığı söz konusu olabilir. Siyanürün bozunması alkali klorinasyon Prosesleri ile sağlanır Bu durumlarda aşırı miktarlarda klor ya da hipokloritin kendiliğinden bozunmasını katalize eden diğer metal iyonlarına gerek duyulabilir. İyon değişimi özellikle seyreltik atıksularda çok yüksek seviyelerde bakır giderimi için oldukça uygun bir yöntemdir (Atlı vd., 1998).

Kurşun

Kurşun özellikle akümülatör, benzin katkı maddeleri üretimi, petrol endüstrisi atıksularında bulunur. Kurşun, endüstride demirli olmayan ve yaygın olarak kullanılan metallere biridir. Kurşun atıksulardan genellikle kimyasal çöktürme ile karbonat ya da hidroksitler formunda çöktürülür. Kurşun karbonat çökeltisi kurşun hidroksite oranla daha kristalimsi bir yapıda oluşur. Ayrıca susuzlaştırılma işlemleri daha verimli olduğundan tercih edilir. Ayrıca ara bir pH değerinde kurşun karbonat, kurşun hidroksite oranla nispeten daha çözünmez özelliktedir. Kurşun aynı zamanda soda külleri kullanılarak karbonat formunda da verimli olarak giderilir. Arıtım sonucu çıkış kurşun konsantrasyonları PH 9–9,5’de 0,01–0,03 mg/l kadardır. pH 11,5’de kireç ile çöktürmede 0,019–0,2 mg/l çıkış konsantrasyonları sağlanır. Son adım olarak filtrasyon işlemi gerçekleştirilirse daha iyi sonuçlar alınabilmektedir. İyon değişimi ile organik ve inorganik kurşun, aktif karbon adsorpsiyon ile organik kurşun giderimi verimli olarak sağlanabilmektedir (Atlı vd., 1998).

Nikel

Nikel, özellikle metal proses endüstrileri, çelik dökümhaneleri, motorlu taşıt ve uçak endüstrileri, boya, bazı durumlarda kimyasal endüstrileri atıksularında bulunur. Siyanür gibi kompleks yapan ajanların varlığında nikel iyonları çözünebilir kompleks formlardadır. Atıksuya kireç eklenmesiyle nikel pH 10-11’de 0,12 mg/l minimum çözünürlükte olup çözünmez nikel hidroksitlerini teşkil eder. Nikel aynı zamanda geri kazanım proseslerinde karbonat ya da sülfat olarak çöktürülür. Pratikte sedimentasyon ve filtrasyondan sonra 0,15 mg/l’lik çıkış nikel seviyeleri sağlamak için pH 11,5’de kireç ilavesi uygundur. Nikelin önemli konsantrasyonlarda geri kazanımı için iyon değişimi ya da buharlaştırma prosesleri kullanılmaktadır. Diğer taraftan nikel gideriminde ters osmoz yönteminin kullanımı nötrale yakın arıtım şartlarında giderek artmaktadır. Bu yöntem nispeten pahalı ama nikel kimyasalının geri kazanım ve yeniden kullanımı bakımından avantajlıdır (Atlı vd., 1998).

Çinko

Çinko özellikle, çelik çalışmaları, ipek ipliği, fiber üretimi ve katot arıtımı uygulayan resirkülasyon soğutma sistemleri ile metal kaplama ve metal proses atıksularında bulunur. Atıksulardan çinko giderimi için uygulanacak arıtma prosesi sonuçta çamurun depolanması ile birlikte hem kimyasal çöktürme hem de geri kazanım

gerektirir. Geri kazanımı iyon değişimi, buharlaştırma ile sağlanabilir. Kaplama atıksuları için geri kazanımın uygulanması klasik çöktürme ve çamur depolanması şeklindeki prosele oranla daha ekonomik olabilir. Diğer tüm metallerin arıtımında olduğu gibi çinkonun çöktürülmesi alkali şartlara ulaşmak için pH ayarı ve genellikle hidroksit şeklinde çöktürmedir. Laboratuar verilerine göre optimum arıtım pH'sı 9–9,8 arasında değişmektedir. Kireç eklenmesi atıksuda yüksek sülfat bulunması durumlarında kalsiyum sülfatın da çökelmesi bakımından dezavantajlıdır. Çıkışta 0,1 mg/l'den daha az çözünebilir çinko pH 11'de sağlanabilmektedir (Atlı vd., 1998).

Yukarıda değinilen ve çoğunlukla kullanılan ağır metallerin atıksulardan giderimi ile ilgili olarak daha önce Tablo 1.3'te arıtım verimliliği üzerine bir genelleme verilmişti. (Atlı vd., 1998).

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sularda rastlanılan konsantrasyonlardan çok daha yüksek oranda ağır metal konsantrasyon değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülyasyon sınırına ulaşılır (www.metalurji.org.tr).

Alıcı ortamların hızlı sanayileşme ve nüfus artışı ile hayat standardının yükselmesine bağlı olarak çeşitli atıklarla kirletilmesi, bu ortamlardaki çevre kirliliğinin son yıllarda ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Bunlara paralel olarak çevre kirliliği ile mücadele için özellikle su kaynaklarının (deniz, göl, nehir, vb.) kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliği yükünün azaltılması amacıyla yürütölen çalışmalar da artmıştır. Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin (kadmiyum, kurşun, arsenik, uranyum, demir, bakır, çinko, mangan, cıva, vb.) bulunması birçok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sularda bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozunarak zararsız hale getirilebilmesi mümkün iken, ağır metallerin bu yolla zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinin de katkısıyla ağır metal kirliliği içeren atıksu, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır (Yücekutlu, 1999).

Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan ağır metaller, suda yaşayan tüm canlı organizmalarda zamanla önemli ölçüde birikim gösterirler. İnsanların bu tür ortamlarda yetişen su ürünleri ile beslenmeleri, vücuda alınan ağır metalin cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunları ile karşılaşmalarına neden olmaktadır (Uysal vd., 1986).

İçme suyu olarak kullanılan su kaynaklarının ağır metallere korunması büyük önem taşımaktadır. Su kaynaklarına olan talebin her geçen gün artması, arıtım teknolojilerinin gelişmesi ve insan sağlığının korunmasına verilen önem nedeniyle içme ve kullanma suları atıksuların ağır metallere temizlenmesi büyük önem kazanmıştır (Yücekutlu, 1999).

Endüstriyel gelişmeye paralel olarak, kirlilik boyutunun önemli derecede artması sonucu, alıcı ortam için belirlenen kirlilik sınır değerlerini ABD Çevre Koruma Ajansı ile benzeri çevre kuruluşları sürekli olarak aşağı çekmektedir. Halen çevre yönünden öncelik arz eden birçok kirlenici için atıksularda ulaşılması hedeflenen sınır değer ise sıfıra kadar düşürülmektedir. Bu önemli hedefe ulaşabilmek amacıyla günümüzde yaygın olarak kullanılan ayırma yöntemlerine ek olarak yeni ayırma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Denizli ve Salih, 1995).

Organik maddeler, alıcı ortamlarda zamanla (doğal olarak) bozularak azalabilmesine karşın, bu durum metaller için mümkün değildir. Ancak metaller, alıcı ortamın özelliğine göre, indirgenme, yükseltgenme, çökelme ve kompleksler oluşturma gibi kimyasal olaylarla form değiştirebilmektedir. Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan metaller, su kaynaklarının dibinde tortulaşır ve su canlılarını geçici olarak yok edebilir. Metal girişinin sürekli olması durumunda su ekosistemine vereceği zararların kalıcı olması mümkündür. Cıva, kadmiyum, arsenik, kurşun ve krom insanlar için çok zehirli maddelerdir. Ağır metal iyonlarının biyokimyasal aktiviteleri, metalin kimyasal özellikleri ve konsantrasyonu ile ilgilidir. Metal iyonları farklı organik maddelerle etkileştiğinde kompleks bileşikler oluştururlar. Bir metalin kompleks oluşturmaya metal iyonunun şartlarına bağlıdır. Metal kompleksleri suda tortulaşarak çökerler. Ağır metal kompleksleri sudaki hareket doğrultusu yüzeyden dibe doğrudur. Kirliliğe neden olan bu maddeler, genellikle minerallere, mikroorganizmalara veya organik maddelere adsorplanmış veya metallerin suda çok zor çözünen tuzları olarak su diplerinde metal ambarı şeklinde bulunur ki, bu da kirliliğin tekrarlamasına neden olur (Maktaz, 1994).

Toprağın, doğal ve içme suyu kaynaklarının bazı ağır metaller açısından kirlenmesinde kanalizasyon suları arıtma ünitelerinin sıvı ve katı atıkları da son derece önemlidirler. Bu tip maddelerin dolaysız olarak tarım arazilerine veya doğal su kaynaklarına boşaltılması ya da bir içme suyu iletişim hattının yakınından geçmesi, toprakta doğal ve içme sularında ağır metal kirlenmesine neden olmaktadır. Bunlardan en tehlikelisi de içme sularının söz konusu atıklardan etkilenmesidir (Yücekutlu, 1999).

İnsan sağlığını korumak için metallerin ve ağır metallerin içme sularında bulunabileceği konsantrasyonlara belirli sınır değerler getirilmiş olup, içme sularında bulunmasına müsaade edilen limit değerler Tablo 2.5'te yer almaktadır. Atık suların atıksu altyapı tesislerine deşarjında müsaade edilen ağır metal sınır değerleri ise Tablo 2.6'da verilmiştir (Yücekutlu, 1999).

Ağır metaller ve iz elementlerin sulama suyundaki miktarları da tarımsal verimlilik ve kalitenin sağlanmasında olumsuz etkiler doğurabilmektedir. Bilindiği gibi, bu elementlerden bazıları bitkiler için iz düzeyde mutlak gerekli elementler olmasına karşın, yüksek derişimlerde toksik etki bitkisel gelişmeyi olumsuz olarak etkilemektedir. Tarımda, bitki sulama amacıyla kullanılan sularda bulunabilecek metallerin derişimleri belirlenmiştir (Hausenburiller, 1972).

Yeraltısularında da iz element olarak kadmiyum, krom, bakır, cıva, demir, mangan ve çinko bulunur. Bu metallere demir haricindekilerin hemen tümü genellikle 1 mg/l'nin altındaki derişimlerde bulunur. Derişimin düşük oluşunun nedeni minerallerin çözünürlüğünün azlığının yanı sıra kil mineralleri, demir ve mangan hidroksitleri ya da organik madde üzerinde adsorplanmalarıdır. Çoğu iz elementlerin su ortamında belirgin bir özelliği de, hidrolize olmaları ve $\text{CO}_3^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , F^- ve NO_3^- gibi anorganik anyonlarla kompleks oluşturmalarıdır. Yeraltısuyunda sorun yaratabilecek tüm iz elementler suyun redoks koşullarından etkilenmektedir. Redoks koşulları iz metalin ya da metalin kompleks oluşturduğu nonmetalik elementin yükseltgenme basamağında değişikliğe neden olabilir. Redoks ortamı aynı zamanda metalin katı yüzeyinde adsorplanmasına neden olan koşulları da değiştirebileceğinden metal derişimi dolaylı olarak da etkilenmektedir (Uslu ve Türkman, 1987).

Tablo 2.5. İçme Sularında Bulunmasına Müsaade Edilen Maddelerin Sınır Değerleri
(TS 266).

Madde	Tavsiye Edilen Değer (GL)	Sınıf 1 Müsaade Edilecek Max. Değer (MAC)	Sınıf 2 Müsaade Edilecek Max. Değer (MAC)
--------------	--	--	--

Nitratlar, mgNO ₃ /L	25	50	25
Nitritler, mgNO ₂ /L	-	0,1	0,1
Amonyum, mgNH ₄ /L	0,05	0,5	0,05
Kjeldahl Azotu (NO ₂ ve NO ₃ 'daki N hariç), mgN/L	-	1	1
Permanganat İndeksi (KMnO ₄ ile Yükseltgenebilir Maddeler), mgO ₂ /L	2	5	5
Klorofromla Ekstrate Edilen Maddeler, mg Kuru Kalıntı/L	0,1	0,5	0,2
Çözünmüş veya Emülsiyeye Hidrokarbonlar (Petrol Eteri Ekstrasyonundan sonra); Mineral Yağlar, µg/L	-	2000	-
Fenollar ¹ , Fenol İndeksi Olarak µg/l C ₆ H ₅ OH/L	-	0,5	0,5
Bor µg B/L	1000	2000	1000
Yüzey Aktif Maddeler µg Loril Sülfat/L	-	200	200
Demir µg Fe/L	50	200	50
Mangan µg Mn/L	20	50	20
Bakır µg Cu/L	100 ² /300 ²	3000	100
Çinko µg Zn/L	100 ³ /5000 ³	5000	100
Fosfor µg P ₂ O ₅ /L	400	5000	400
Florür µg F/L	-	-	-
(8-12) ^o C'da	-	1500 ⁴	1000
(25-30) ^o C'da	-	700 ⁴	700
Askıda Katı Madde mg/L	-	1	0,5
Baryum µg Ba/L	100	300	100
Gümüş µg Ag/L	-	10 ⁵	10

- 1) Klor ile reaksiyona girmeyen tabii fenoller hariç
- 2) Pompa çıkışında ve/veya arıtma işlemlerinde ve bunların alt kademelerinde bu değer 100 µg Cu/L'dir. Su şebekede 12 saat bekletildikten sonra ve tüketiciye ulaştığı noktada bu değer 3000 µg F/L olabilir.
- 3) 3000 µg Cu/L'den daha büyük konsantrasyonlar, suda hoş olmayan bir tat, renk değişmesi ve korozyon oluşturabilir. Pompa dışında ve/veya bunların alt kademelerinde bu değer 100 µg Zn/L'dir. 5000 µg Zn/L'den büyük konsantrasyonlar, suda hoş olmayan bir tat, yanar-dönerlik (opalesans) ve kuma benzer birikintiler oluşturabilir.
- 4) MAC değeri, ilgili coğrafik bölgedeki ortalama sıcaklığa göre değişir.
- 5) Sistematik olarak su arıtımında kullanılmayan gümüşün bu işlem için kullanılması halinde 80 µg Ag/L'lik MAC değerine izin verilebilir.

Tablo 2.6. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları (SKKY, 1988).

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam	Kanalizasyon Sistemleri
	Arıtma İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesisleri	Derin Deşarj ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesisleri
Sıcaklık	40	40
pH	6,5–10,0	6–10,0
Askıda Katı Madde	500	350

(mg/L)		
<i>Yağ ve Gres (mg/L)</i>	250	50
<i>Katran ve Petrol</i>		
<i>Kökenli Yağlar (ml/L)</i>	50	10
<i>Kimyasal Oksijen</i>		
<i>İhtiyacı (KOI) (mg/L)</i>	4000	600
<i>Sülfat (mg/L)</i>	1000	1000
<i>Toplam Sülfür (mg/L)</i>	2	2
<i>Fenol (mg/L)</i>	20	20
<i>Serbest Klor (mg/L)</i>	5	5
<i>Toplam Azot (mg/L)</i>	- (a)	- 40(a)
<i>Toplam Fosfor (mg/L)</i>	- (a)	- 10 (a)
<i>Arsenik (mg/L)</i>	3	10
<i>Toplam Siyanür</i>	10	10
<i>Toplam Kurşun</i>		
<i>(mg/L)</i>	3	3
<i>Toplam Kadmiyum</i>		
<i>(mg/L)</i>	2	2
<i>Toplam Krom (mg/L)</i>	5	5
<i>Toplam Civa (mg/L)</i>	0,2	0,2
<i>Toplam Bakır (mg/L)</i>	2	2
<i>Toplam Nikel (mg/L)</i>	5	5
<i>Toplam Çinko (mg/L)</i>	10	10
<i>Toplam Kalay (mg/L)</i>	5	5
<i>Toplam Gümüş</i>		
<i>(mg/L)</i>	5	5
<i>Klorür (mg/L)</i>	1000	-

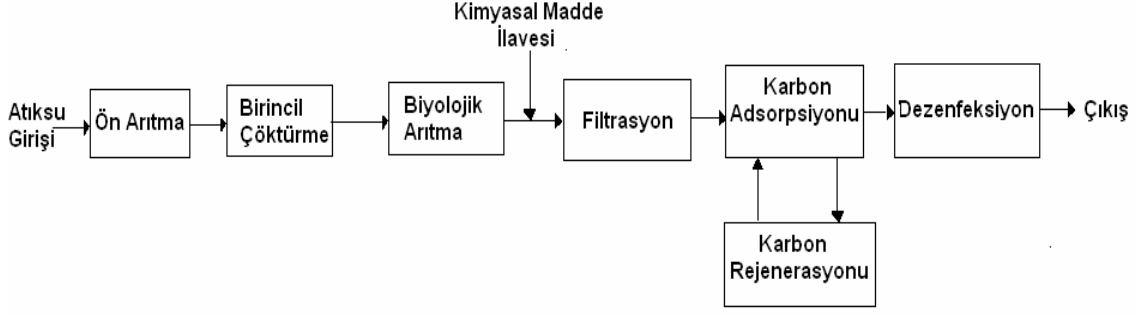
Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip

Yüzey Aktif Maddeler olarak yasaktır.

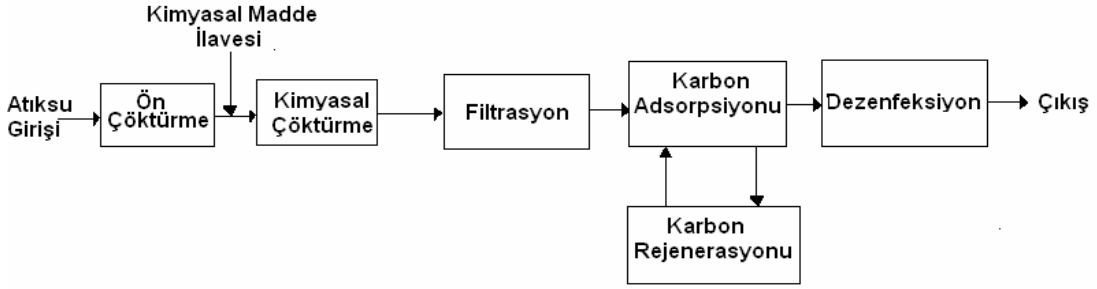
(a) Bu parametrelere atıksu değerlendirmesinde bakılmayacaktır.

3. ADSORPSİYON PROSESİ

Kentsel atık suların arıtımında adsorpsiyon uygulamaları; üçüncül arıtma ve fiziko-kimyasal arıtma şeklinde iki kategoride ele alınır. Üçüncül arıtma adsorpsiyon; biyolojik arıtım proses çıkışlarında kalıntı organik maddelerin gideriminde kullanılır. Fiziko-kimyasal arıtım proseslerinde ise; ham atıksu karbon adsorpsiyonundan önce sadece fiziksel ve kimyasal arıtımla arıtılmaktadır. Üçüncül ve fiziko-kimyasal arıtma sistemlerinde adsorpsiyonun uygulanmasına ait akış diyagramı Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Üçüncül Arıtma İşleminin Akım Şeması (Şencan, 2001).



Şekil 3.2. Fiziko-kimyasal Arıtma İşlemi Akım Şeması (Şencan, 2001).

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey arakesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutan maddeye de adsorban veya adsorbent denir. Su ve atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorbent aktif karbondur. Arıtım proseslerinde granül aktif karbon (GAC) veya toz aktif karbon (PAC) şeklinde kullanılmaktadır (Akgün ve Barlas, 1999).

Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Su sistemlerinde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde, çözüciden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı-sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur (Akgün ve Barlas, 1999).

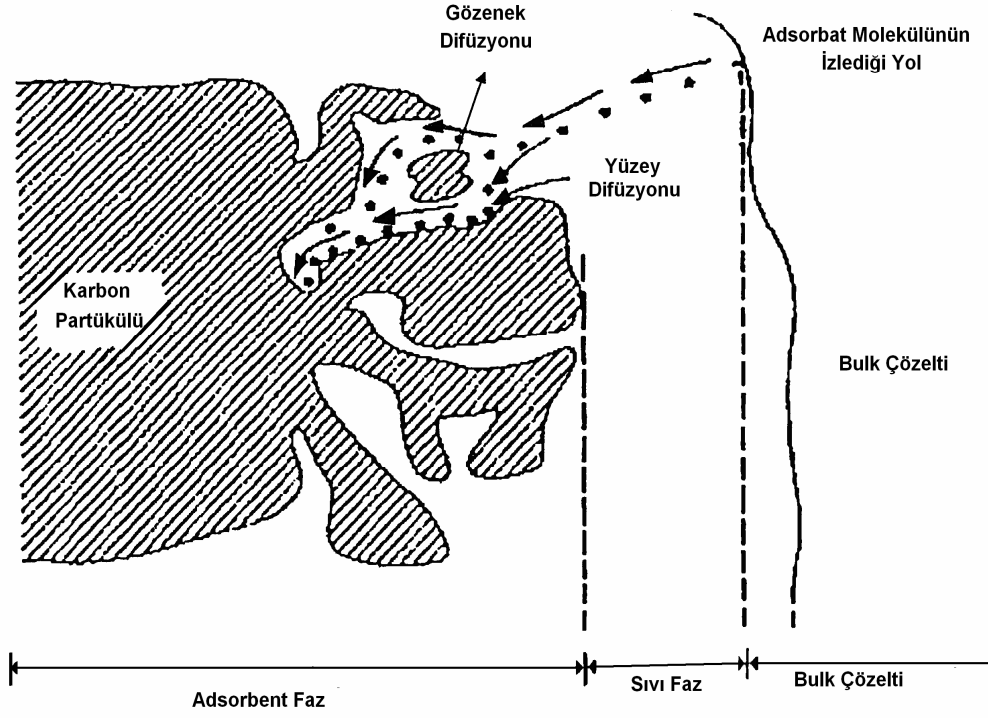
3.1. Adsorpsiyonun Teorisi

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbent ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda, içinde bulunan polar olmayan çözülmüş moleküller

adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerden katı adsorbentler tarafından adsorpsiyon hızı arıtma proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Kirletici maddelerin, çözeltiden granül aktif karbon gibi gözenekli adsorbentler tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. *İlk aşamada* kirletici, çözeltiden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; *ikinci aşamada* ise, çözeltili içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya *film difüzyonu* denir. *Üçüncü aşamada* kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise *gözenek difüzyonu* denir. *Dördüncü aşamada* ise; gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir (Şekil 3.3). Eğer adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirletici maddenin bulunduğu çözeltili uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözeltili sınır tabakası kalınlığı en aza indirgenmelidir. Böylece difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmamaktadır. Adsorbentin, çözeltili hacminden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakasının sınırına doğru taşınımı söz konusudur. Bu taşınım, eğer adsorbent durağan haldeki su içerisinde sediment (çökelti) halinde büküyorsa difüzyonla ya da ortamda türbülans varsa türbülansla gerçekleşir (Clark ve Lykins, 1989).

Adsorbentin bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır (Clark ve Lykins, 1989).



Şekil 3.3. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde Gözenek ve Film Difüzyonu (Clark ve Lykins, 1989).

Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonla da taşınabilir. Adsorbat, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası (hidrodinamik sınır tabakası) boyunca su geçişi esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Bu adım için gereken süreyi parçacık üzerinden geçen debi belirler, debinin yüksek olması taşınım süresini kısaltır. Kirletici moleküllerin adsorbent gözeneğine geçişi ise; adsorbat hidrodinamik sınır tabakasından geçtikten sonra adsorpsiyona elverişli adsorbent gözeneklerine geçer. Çözelti boyunca moleküler difüzyonla partiküller arası geçiş (gözenek difüzyonu) olur veya adsorpsiyon olduktan sonra adsorbe edici yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu olur. Adsorpsiyonda; geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbent ve adsorbat arasında adsorpsiyon bağı oluşur. Bu adım fiziksel adsorpsiyonda son derece hızlıdır. Eğer adsorpsiyon, molekülün yapısını değiştirecek bir kimyasal reaksiyonla beraber geliyorsa, kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından küçük olacağından, giderim hızını kimyasal reaksiyon kontrol edecektir. Adsorpsiyon kinetiklerinde taşınımı, dolayısıyla giderim oranını kontrol edecek olan adım en yavaş adımdır. Türbülanslı akımda giderim hızı çoğu zaman film difüzyonu ve por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. İlk aşamada film difüzyonu hızı sınırlamakta olup, adsorbentin

gözenekleri içerisinde birikmektedir. Sonuçta gözenek difüzyonu hızı kontrol edecektir (Şencan, 2001).

3.2. Adsorpsiyonun Mekanizması Konusundaki Modeller

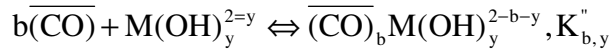
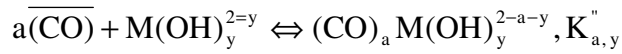
Birçok adsorpsiyon modeli adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanmasına göre geliştirilmiş ve bazı sistemlerde adsorpsiyonun miktarı ortaya konulmuştur. Literatürde adsorpsiyonun mekanizmasını ortaya koyan modeller; iyon değişim modeli, Gouy-Chapman-Stem-Grahame modeli, iyon-çözücü etkileşim modeli ve yüzey kompleks oluşum modelidir.

İyon değişim modeline göre; serbest metal iyonları aktif karbon yüzeyindeki protonlar ile yer değiştirerek aktif karbon yüzeyine adsorbe olmaktadır (Ahrland vd., 1960; Dugger vd., 1964).

Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeline göre, adsorpsiyon ortamının elektrostatik etkileri ve adsorpsiyonu söz konusu olan reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyona neden olmaktadır (Breeuwsma ve Lyklema, 1973; Levine ve Smith, 1971).

İyon çözücü etkileşim modeli; belirli bir kimyasal reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi ve solvasyonunu içine alan bir modeldir (James ve Healy, 1972).

Yüzey kompleks oluşum modeli; üzerinde en çok durulan ve en geçerli olan bu modele göre; belirli bir kimyasal reaksiyonun adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonda elektrostatik enerjiden daha fazla önemli bir rol oynamaktadır. Solvasyon enerjisi, bir miktar negatif bir katkıda bulunduğundan sistemde toplam adsorpsiyon enerjisi gerçekleşmemektedir (Hohl vd., 1976; Huang ve Lin, 1981). Yüzey kompleks oluşum modeline göre, bir metal ve bir su içeren (hidroz) katı arasındaki adsorpsiyon mekanizması aşağıdaki genel eşitliklerle ifade edilebilir:



Bu eşitliklerde $K_{a,y}$ ve $K_{b,y}$ sırasıyla yüzey komplekslerinin makroskopik denge sabitleridir. Burada, yüzeydeki (CO) ve (COH) gibi hidroksil grupları Lewis bazları olup, diğer taraftan metal iyonları da Lewis asitleri olmaktadır.

Yüzey kompleks oluşum modelinde, adsorpsiyon reaksiyonu ile ilgili metal türleri birçok araştırmacının ifade ettiği gibi sadece metal (M^{2+}) türlerinden ziyade aynı

zamanda MOH^+ , $\text{M}(\text{OH})_2$ ve $\text{M}(\text{OH})_3^{2-}$ türlerine de bağlıdır (Davis vd., 1978; Davis ve Leckiev, 1978).

3.3. Adsorban Maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fular toprağı, makroporöz reçineler; bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir (Şengül ve Küçükgül, 1997).

Bunların içerisinde ise diğerlerine göre daha ucuz olması nedeni ile en çok aktif karbon tercih edilmektedir.

Aktif karbon; turba, linyit, kömür ve mangal kömüründen ve Hindistan cevizi kabuğundan çeşitli işlemler sonucu hazırlanır. Aktif karbonun hazırlanmasında buhar aktivasyon prosesi veya kimyasal aktivasyon prosesi uygulanır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET-yüzeyi olarak m^2/g şeklinde ifade edilir. Su arıtımında kullanılan aktif karbonların yüzey alanı 500–1500 m^2/g 'dır. Genellikle taneciklerin yüzey alanının yaklaşık olarak 1000 m^2/g olması istenir. Adsorpsiyon için por sayısı toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir (Şengül ve Küçükgül, 1997).

Aktif karbonun üretiminde temel olarak iki aşama mevcuttur. Birinci aşamada; hidrokarbonları uzaklaştırmak için, hammadde yanma olmayacak kadar düşük oksijen seviyelerinde bir fırında 700°C 'ye kadar ısıtılıp kor haline getirilir. Karbonizasyon aslen bir piroliz prosesidir. İkinci aşamada ise malzeme $800\text{-}900^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda CO_2 veya buhar gibi oksitleyici gazlara maruz bırakılarak kor halindeki maddeler aktif hale getirilirler. Bu gazlar sayesinde adsorban madde üzerinde çok boşluklu (poröz yapı) yapılar oluşur ve böylece büyük bir iç yüzey alanı oluşur. Oluşan porlar (gözenekler) üç gruba ayrılırlar (Metcalf ve Eddy, 2004);

- Makroporlar; $>25\text{nm}$
- Mezoporlar; $>1\text{nm}$ ve $<25\text{nm}$ arasındadırlar.
- Mikroporlar; $<1\text{nm}$

Ticari olarak kullanılan aktif karbon başlıca, granül aktif karbon ve toz aktif karbon olmak üzere iki gruba ayrılır.

1. **Granül Aktif Karbon;** Granül aktif karbonun içme suyu arıtımındaki uygulamaları yenidir. Daha çok atıksuların arıtımında kullanılan bir işlemdir. Granül aktif karbon ile filtrelerde tat ve koku oluşturan maddelerin yanısıra, organik kimyasal maddeler de uzaklaştırılmaktadır. Diğer önemli bir uygulama ise tehlikeli sentetik organik kimyasal maddelerin uzaklaştırılması ile biyolojik arıtmayı birlikte kullanımdır. Granül aktif karbonun kullanılmasındaki en önemli avantaj atıksu kalitesindeki salınımlardan etkilenmemesidir (Şengül ve Küçükgül, 1997). Granül aktif karbonun toplam yüzey alanı; 700–1300 m²/g'dır. Partikül büyüklüğü ise; 0,1–2,36 mm'dir (Metcalf ve Eddy, 2004).
2. **Toz Aktif Karbon;** Granül aktif karbon filtre yatakları daha çok kirli atıksuların arıtımı için kullanılmaktadır. Toz aktif karbon ise, daha ziyade içme sularının arıtımında kullanılmaktadır. Karbon tozunun tane büyüklüğü adsorpsiyon hızına büyük oranda etki etmektedir (Şengül ve Küçükgül, 1997). Toz aktif karbonun toplam yüzey alanı; 800–1800 m²/g'dır. Partikül büyüklüğü ise; 5–50 µm'dir (Metcalf ve Eddy, 2004).

3.3.2. Aktif Karbon Rejenerasyonu

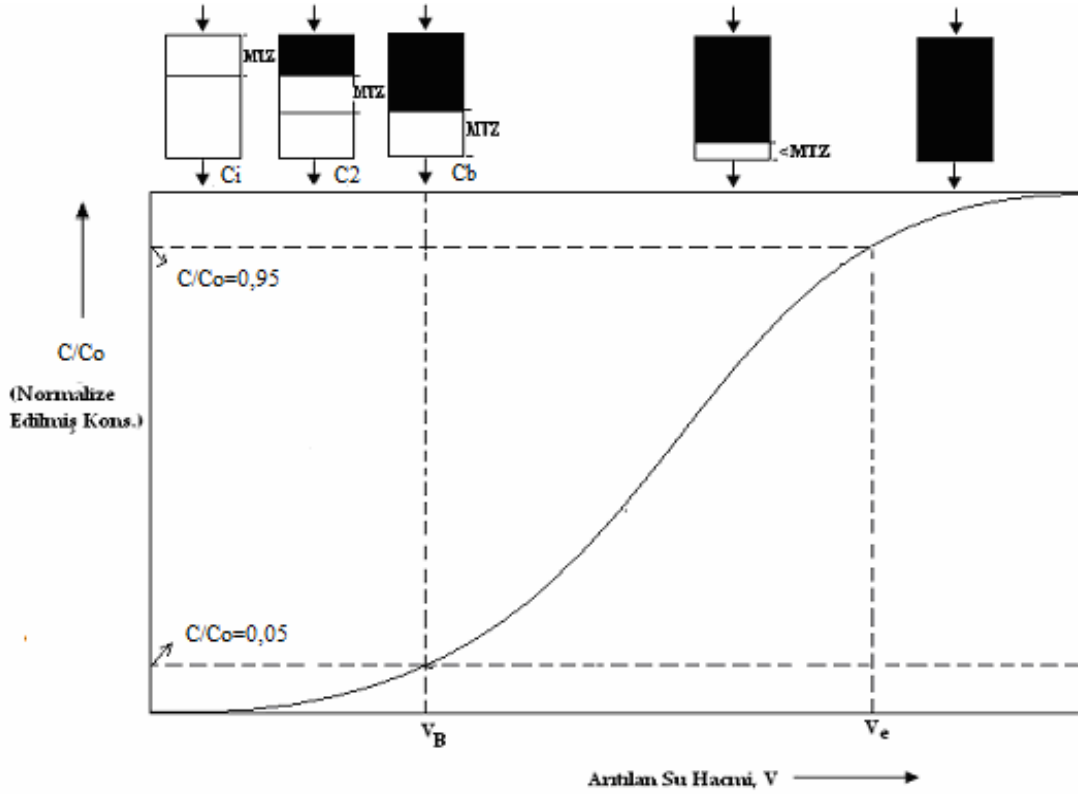
Aktif yüzey üzerinde daha çok molekül adsorplandıkça yüzeyde adsorpsiyon için uygun daha az yer kalır ve karbonun adsorpsiyon özelliği kademeli olarak azalır. Rejenerasyon ard arda iki kademedir oluşur. Bunlar karbon üzerinde tutulan maddenin desorpsiyonu ve reaktivasyonudur. Filtreden çıkan suda, arıtılması istenen herhangi bir maddenin derişimindeki artmanın izlenmesi, rejenerasyona karar vermek için ana kriterdir. Rejenerasyon üç yol ile yapılabilmektedir (Şengül ve Küçükgül, 1997).

1. **Biyolojik Rejenerasyon;** Areobik koşullarda bakteriler karbon üzerine adsorplanmış organik bileşiklerini oksitleme ve mineralize etme kabiliyetine sahiptirler. Bu biyolojik ayrışma prosesi yardımı ile filtrelerin yararlanılabilir ömrünün uzadığı bulunmuştur. Biyolojik rejenerasyon çoğunlukla biyolojik olarak ayrışabilir organik maddelere bağlıdır. Bugüne kadar henüz tam olarak biyolojik aktiviteye dayanan bir endüstriyel rejenerasyon sistemi devreye alınmamıştır (Şengül ve Küçükgül, 1997).

2. **Kimyasal Rejenerasyon;** Kimyasal rejenerasyon, tükenmiş olan karbonun birkaç kez kimyasal çözeltilerle yıkanması yolu ile yapılmaktadır. Örneğin; fenollerin kostik soda ile yıkanarak fenat iyonunun teşkili ve bunun atılması suretiyle kimyasal rejenerasyon yapılabilmektedir (Şengül ve Küçükgül, 1997).
3. **Termal Rejenerasyon;** Termal rejenerasyon karbonun rejenerasyonu için kullanılan en yaygın methoddur. Termal rejenerasyon az oksijenli ortamda suyun kontrollü bir şekilde ilavesi ile yapılır. Termal reaksiyon karbonun kontrollü atmosfer altında ısıtılmasını içerir. Böylece organik madde uçurular ve çıkan gazlar yakılır. Reaktivasyon prosesi için ortalama enerji tüketimi yaklaşık olarak 2600 kcal/kg karbon verilmektedir. Bunun yarısı buharlaştırma-karbonizasyon fazında tüketilir ve geriye kalan yarısı ise gazlaştırma-aktivasyon fazında harcanır. Çıkan gazların yanması 1200 kcal/g karbon enerji verir. Termal rejenerasyon için gözlü ocaklar, döner fırınlar, akışkan yataklı fırınlar gibi çeşitli tip fırınlar kullanılmaktadır (Şengül ve Küçükgül, 1997).

3.3.3 Kütle Transfer Zonu

Granül aktif karbon yatağının adsorpsiyonunun gerçekleştiği alana Kütle Transfer Zonu (MTZ) denilmektedir. Giderilmesi istenen bileşeni içeren atıksu MTZ mesafesine eşit bir yüksekliği kat ettiğinde söz konusu bileşen minimum değerine düşer. MTZ bölgesinin alt kısmında yatak boyunca adsorpsiyon gerçekleşmez. Yatağın üst bölgesindeki aktif karbon granülleri kirletici maddeye doymun hale gelince MTZ kırılma noktasına ulaşınca kadar aşağıya doğru hareket edecektir. Tipik olarak çıkış kirletici konsantrasyonu (C_e) giriş konsantrasyonunun (C_o) %5'ine ulaştığında kırılma noktasına ulaştığı kabul edilir. C_e , C_o 'ın %95'ine ulaştığında ise adsorpsiyon yatağının tükendiği kabul edilir. Yatak ömrü tamamen dolduğunda ise giriş konsantrasyonu (C_o) çıkış konsantrasyonuna (C_e) eşit olacaktır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Granül Aktif Karbona Kütle Transfer Zonu (Metcalf and Eddy, 2004).

MTZ'nin uzunluğu (yüksekliği) hidrolik yükleme hızına ve aktif karbonun özelliğine bağlıdır. Uç bir örnek olarak hidrolik yükleme hızı çok yüksek ise MTZ yüksekliği granül aktif karbon (GAC) yatak yüksekliğinden daha büyük olacak ve kirletici bileşen karbon tarafından tam olarak giderilemeyecektir. MTZ yüksekliği aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir (Metcalf and Eddy, 2004).

$$H_{MTZ} = Z \left[\frac{V_E - V_B}{V_E - 0.5(V_E - V_B)} \right]$$

Burada;

H_{MTZ} = Kütle transfer zonu uzunluğu, m

Z = Adsorpsiyon kolonunun yüksekliği, m

V_E = Tükenme noktasına ulaşana kadar yataktan geçen su hacmi, L, m³

V_B = Kırılma noktasına ulaşana kadar yataktan geçen su hacmi, L, m³

3.4. Adsorpsiyonun Türleri

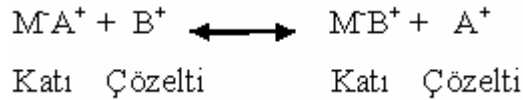
Çözülmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı

olarak hidrofobik yani suyu sevmeyen bir madde sulu çözültiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir. Adsorpsiyon için etkili olan ikinci kuvvet ise sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbentte doğru elektriksel çekimi, Van-der Walls çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur (Şencan, 2001).

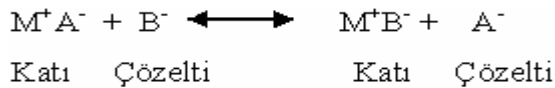
3.4.1. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; adsorpsiyonun birinci tipi iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Şencan, 2001).

İyon değişimi, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yerine, sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların geçmesi işlemidir. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla tepkimeye girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile tepkimeye girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır (Beker, 1986). M^+A^- yapısındaki bir iyon değiştirici ele alınır, buradaki M^+ kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve A^- ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer M^+A^- iyon değiştirici, içerisinde B^+ katyonları bulunan bir sulu çözültiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime bir katyon değiştirme tepkimesidir.



Benzer şekilde, M^+A^- yapısındaki bir iyon değiştirici, içerisinde B^- anyonları bulunan bir sulu çözültiye konursa aşağıda verilen iyon değişimi tepkimesi meydana gelir. Bu tepkime ise bir anyon değiştirme tepkimesidir (Beyhan, 2003).



Katı faz ile sıvı faz arasındaki sınır yüzeyden iyonların geçişi tersinir bir olaydır (Genç, 1992).

İyon değişimi tepkimesi stokiyometrik oranlarda gerçekleşip, katı fazdan çözeltiliye ve çözeltiliden de katı faza geçen iyonların toplam yükleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazındaki üç adet Ca^{2+} iyonu çözeltiliye geçtiğinde, çözelti eğer Na^+ iyonu içeriyorsa altı adet Na^+ iyonu katı faza geçer. Yani iki değerlikli üç Ca^{2+} iyonu tek değerlikli altı Na^+ iyonu ile yer değiştirilerek her bir fazdan diğerine geçen iyonların toplam değerlik sayılarının eşit olması sağlanır (Beyhan, 2003).

3.4.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon ise, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki birçok kirletici ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van-der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir.

Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbat yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Şencan, 2001).

3.4.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu genellikle kovalent bağıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $10-50 \text{ kcal/mol}$ 'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleştirilmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık

200°C'in üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal adsorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler, Çevre Mühendisliği'nde çok önemli değildir (Şencan, 2001). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Tsezos and Volesky, 1981).

<i>Parametre</i>	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
<i>Adsorplayıcı</i>	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
<i>Adsorplanan</i>	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, Sıvılar, Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar
<i>Sıcaklık</i>	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
<i>Adsorpsiyon Isısı</i>	Düşük	Yüksek
<i>Hız</i>	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
<i>Desorpsiyon</i>	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
<i>Bağ Kuvvetleri</i>	Moleküller arasında	Moleküller içinde
<i>Entalpi Etkisi</i>	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
<i>Önem</i>	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif

3.4.4. *Biyolojik Adsorpsiyon*

Atıksudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atıksu proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında; fiziko-kimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşturma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu Kasan ve Stegmann (1988) tarafından ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözültideki anyon ve katyonların alınması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Tsezos and Volesky, 1981).

Biyosorpsiyon terimi, aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyondan ziyade esasen hücre duvarında gerçekleşen, metabolizmadan bağımsız belirli sayıda prosesi (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleksleşme, ve mikroçökme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek selektivite ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir. Biyosorpsiyon genellikle atıksulardan ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vadeden bir teknolojidir. Hem canlı hem de ölü biyokütle (ısı ile öldürülmüş, kurutulmuş, asit ve/veya kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeli organiklerin gideriminde kullanılabilir (Aksu, 2005). Hem canlı hem de ölü organizmaların biyosorptif proseslerde kullanılabilmesine ilişkin yürütülen çalışmalardan birçok araştırmacı bahsetmiştir (Wu ve Yu, 2006; Chen vd., 2005).

Su arıtımında, biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı daha avantajlıdır çünkü ölü organizmalar toksik atıklardan etkilenmezler, sürekli bir besin maddesi temini gerektirmezler ve rejenere edilip birçok kez tekrar kullanılabilirler. Ölü hücreler herhangi bir kokma veya çürüme oluşmadan oda sıcaklığında depolanabilir ve uzun süreler kullanılabilirler. İşletimleri kolay ve rejenarasyonları basittir. İnaktive edilmiş biyokütle tarafından bağlanma mekanizması kirleticini kimyasal özelliklerine (tür, büyüklük, iyonik yük), biyokütle türü, hazırlanışı ve spesifik yüzey özellikleri ve çevre koşullarına (pH, sıcaklık, iyonik güç, çözültideki yarışan organik veya inorganik ligandların varlığı) bağlıdır (Aksu, 2005).

Bununla beraber, biyosorbent olarak sadece ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılmamaktadır. Bol miktarda bulunan hammaddeler veya diğer endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar biyosorbent olarak kullanılabilirler ve iyon değiştirici reçinelerin performansıyla karşılaştırılacak düzeylerde performans gösterebilirler (Aksu, 2005). Ağaç kabuğu, lignin ve yer fıstığı kabuğu gibi cansız biyosorbentlerin yanı sıra mantar, bakteri, maya, yosun, sucul bitkiler ve alg gibi canlı biyokütleler de biyosorbent olarak kullanılmıştır (Mohanty vd., 2006).

3.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, pH değeri, temas süresi ve sıcaklıktır.

3.5.1. Adsorbentın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısım olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentın birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbentın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan madde miktarda artacaktır (Şencan, 2001).

3.5.2. Adsorbent ve Adsorbat Maddenin Boyutları

Bir karbon partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbantın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994).

Molekülleri adsorplamak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbondaki adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz m^2 'den $1500 m^2/g$ 'a kadar değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbat tarafından kullanılmamaktadır. Porlar ortalama yarıçaplarına göre; makroporlar ($d > 50nm$), bunlar doğrudan doğruya aktif karbonun dış yüzeyine doğru açılırlar. Geçiş porları veya gözenekleri ($2 < d < 50nm$), bunlar makroporların daha gelişmiş bir biçimidir. Geçiş gözeneklerinde yapılanmaları tamamlamalarıyla mikroporlar ($d < 2nm$) adı verilen ve daha küçük yarıçapa sahip olan gözenekler meydana gelir. Mikroporların ($d < 2nm$) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbentte makroporların ($d > 50nm$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50nm$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

Birçok atıksu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmelerini engellemeleri tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte, hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri, bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması, daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır (Şencan, 2001).

3.5.3. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahip olmaktadır.

İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural, polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbat tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Şencan, 2001).

3.5.4. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Şencan, 2001).

3.5.5. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerinde etkilidir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir.

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH^0 (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS^0 (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH^0 değeri negatif ve

ΔS^0 değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH^0 değeri pozitif ve ΔS^0 değeri negatifse reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi (ΔH^0), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorplıyorsa, ΔH^0 pozitiftir. ΔH^0 pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH^0 negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Prosesin standart molar ve Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü Gibbs serbest enerji ile ΔG^0 ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir (Şencan, 2001).

$$\Delta G^0 = RT \ln(K)$$

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

Negatif ΔG^0 değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$)'ye adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum ortaya çıkar ise reaksiyon endotermiktir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir.

$$\frac{d \ln (K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Bu eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integre edilirse eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı $\ln(K)$ -($1/T$) verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 belirlenebilir (Şencan, 2001).

3.5.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı

sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan, 2001).

3.6. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltilerde adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltilerde kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermlerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur.

Adsorpsiyon izotermi Çevre Mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak su ve atıksulardaki kirleticiler için adsorpsiyon davranışını tanımlamada kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbent verilecek atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbent adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorplayıcı içindeki adsorbent ömrünü tahmin etmede kullanılır.

İzoterm, çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atıksuyun sabit miktardaki, su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fiziko-kimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir. Adsorplayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e birim adsorbent üzerinde biriken (madde miktarı) ile C_e (çözeltilerdeki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbent birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Çevre Mühendisliği'nde farklı tiplerde izotermler mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla kullanılan izotermler aşağıdaki şekilde tanımlanabilir (Şencan, 2001).

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- B.E.T(Brunaver, Emmett, Teller) izotermi

3.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şeklinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır (Langmuir, 1916).

Tek tabakalı bir adsorpsiyon olup genel ifadesi aşağıdaki şekildedir (Amuda vd., 2009).

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Burada;

q_e : Adsorbentin katı faz konsantrasyonu (mg/g)

Q_0 : Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Adsorbentin Denge konsantrasyonu (mg/L)

K_L : Serbest adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)

Yukarıdaki formül lineerize edildiğinde;

$$1/q_e = (1/(Q_0 \cdot K_L)) \cdot (1/C_e) + 1/Q_0$$

bağıntısı elde edilir. $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun Y eksenini kestiği nokta ve eğiminden Q_0 ve K_L bulunur.

3.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. (Şencan, 2001).

Freundlich adsorpsiyon izotermi genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Amuda vd., 2009).

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Burada;

q_e : Denge halindeki adsorbat konsantrasyonu(mg/g)

C_e : Denge halindeki sıvı faz konsantrasyonu(mg/L)

K_f, n : Freundlich sabitleri.

Eğer lineerize forma getirilirse;

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e$$

bağıntısı elde edilir. $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun Y eksenini kestiği nokta ve eğiminden K_f ve n bulunur.

3.6.3. B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) İzotermi

BET (Brunauer, Emmett, Teller) eşitliği, bir katı yüzeyinden geçen sıvının tek bir tabaka oluşturması için gerekli hacim V_m 'nin ölçülmesine dayanılarak geliştirilmiş bir eşitliktir (Şencan, 2001).

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)X}{V_m}$$

Bu eşitlikte;

X : V hacmindeki (standart şartlarda m^3) bir gazın P/P_0 'daki nispi basıncı

P : Adsorbentın konulduğu kap sıcaklığındaki gazın basıncı

P_0 : Adsorbentın konulduğu kap sıcaklığındaki gazın doyumluk buhar basıncı

V_m : Sistem sıcaklığında adsorbent üzerinde tek bir tabaka oluşturmak için gerekli gaz hacmi

C : Sabit'tir.

BET izoterminin matematiksel ifadesi aşağıdaki şekildedir;

$$X/M = q_e = B \cdot C \cdot Q_0 / (C_s - C) \cdot [1 + (B-1) \cdot (C/C_s)]$$

Burada;

B, Q_0 : Sabitler,

B : Yüzey ile enerji alış-verişi ile ilgili bir sabit

Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$C/(C_s - C)q_e = 1/B \cdot Q_0 + [(B-1)/B \cdot Q_0] \cdot (C/C_s)$$

3.7. Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler

Metal kaplama, madencilik ve tabakhane gibi endüstrinin sıvı atıklarında ağır metal bileşikleri bulunmaktadır. Ağır metallerin biyolojik olarak ayrıştırılmalarının mümkün olmamasından dolayı, canlı bünyesine birikmeye, akut veya kronik toksisiteye sebep olmaktadır. Metal içeren atık birikintileri için arıtım prosesleri kimyasal arıtım, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, karbon adsorpsiyonu ve adsorpsiyonla birlikte çökeltme işlemlerini içerir. Bu atıkların arıtımı için etkili maliyet alternatifleri ve sorbentlere ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atıkların ucuz adsorbent olarak görülebilir. Bunların ucuz maliyete sahip bol miktarda bulunan genellikle verimli ve etkili bir şekilde değerlendirilmeyen atıklardır. Maliyet, adsorbent maddelerin tercihi için önemli bir parametredir. Bununla beraber, genellikle farklı endüstri kollarından ortaya çıkan atık maddeler, yan ürünler ve ayrıca doğada bol miktarda bulunan maddeler düşük maliyetli adsorbentler olarak kabul edilebilir. Sorpsiyon kapasitesindeki gelişmeler bu işlemlerden kaynaklanan ek işletme maliyetlerini karşılayabilir.

Adsorpsiyon prosesinin sıvı ve gazlardan kirleticilerin giderimi konusunda son yıllarda uygulanmasının arttığı görülmektedir. Özellikle Çevre ve Kimya Mühendisliği uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır. Bundan dolayı Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbent maddelerin yüzey kimyası, porozite ve fiziksel özelliklerinin önemi artmış olmaktadır. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme ile sulu çözeltilerden suyun arıtımı, minerallerden faydalanma, toprağın korunması ve diğer birçok alanda önemli proseslerdir. Amaç etkili ve yüksek kalitede adsorbentler bulmak ve geliştirmektir. Adsorbent hammadde ve üretim maliyeti de önemlidir. Bundan dolayı birçok araştırmacı bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır

Düşük maliyetli adsorbentler ile ağır metal giderimi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde dikkati çeken en önemli konunun düşük maliyetli atıkların bol miktarda ortaya çıktığı adsorbent olarak kullanımı üzerine yapılmış olan çalışmalardır. Bundan dolayı ağır metal gideriminde kullanılan adsorbentleri; endüstriyel kaynaklı, tarım kaynaklı ve mineral kökenli düşük maliyetli adsorbentler olarak ele alınabilir (Şencan, 2001).

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, fındıkkabuğu ve yağ

ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler (www.merkimya.com).

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Adsorbent Maddenin Hazırlanması

Kasaplardan hayvan kemikleri alınıp üzerlerindeki et ve yağlar giderilerek kaba temizlikleri yapılmıştır. Kaba temizliği bittikten sonra çeşme suyu ile 3–4 defa yıkayıp varsa kokusunun gitmesi amacıyla açık havada 24 saat bekletilmiştir. Malzemenin kuruması sağlanıp yaklaşık olarak 1 cm boyutuna sahip olacak şekilde kırma işlemine tabi tutulmuştur. Kırma işlemini takiben 2–3 defa çeşme suyu ile ve 1 defa da saf su ile

yıkanmıştır. Yıkamadan sonra üzerindeki yağların ayrışması için saf su ile 4 saat boyunca kaynatılıp sonra yine saf su ile 2–3 defa yıkanmıştır. Tam bir kuruma olması için etüvde 80°C sıcaklıkta 24 saat süre ile bekletilmiştir. Etüvden alınan kurumuş haldeki kemikler halkalı değirmen yardımı ile 30 saniye boyunca öğütülmüştür. Öğütülme sonrası elde edilen madde <63 µm–2 mm gözenek çapı aralığına sahip eleklerden elenerek tane boyutuna göre ayrılıp deneylerde kullanılmıştır.

4.2. Deneysel Düzenek

Deneysel çalışmalar GERHARDT marka Laboshake model shakerde (çalkalayıcıda) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 250 mililitrelik erlenler kullanılmış olup 200 mililitre numune hacminde çalışılmıştır. Hazırlanan sentetik su numunesi genellikle 48 saatlik süreyle çalkalanıp belli zaman aralıklarıyla numuneler alınmıştır.

4.3. Sentetik Atıksu, Reaktifler ve Ölçüm Yöntemleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik su numunesinin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır. Kullanılan distile su NÜVE marka distile su cihazından elde edilmiştir. Bakır (Cu^{2+}) kaynağı olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Atıksuyun pH'ını ayarlamak amacıyla seyreltik NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılmıştır. Deneylerin yürütülmesi esnasında pH, CYBERFCAN 2500 marka pH metre cihazıyla başlangıç ve çıkış pH'ları ölçülmüştür. Alınan numuneler NÜVE marka NF800 model santrifüj cihazında santrifüjlenmiştir. Sistemin verimini belirlemek amacıyla ham atıksu ve çıkış suyunda Cu^{2+} analizleri yapılmıştır. Bu analizler MERCK marka NOVA 60 model spectroquant spektrofotometrede yapılmıştır.

4.4. Deneysel Prosedür

Deneysel çalışmalara öncelikle uygun çalkalama süresinin belirlenmesiyle başlanmıştır. Bu amaç ile numuneler 100, 150 ve 200 rpm'lerde 48 saat süreyle Shaker'de çalkalanmıştır. Belli zaman aralıklarıyla numuneler alınıp ölçümler yapılmıştır. Yapılan ölçümler göz önünde bulundurularak çalkama süresi 48 saat ve çalkalama hızı ise 150 rpm olarak seçilmiştir. Daha sonra pH, adsorbentin tane boyutu, adsorbentin dozajı, başlangıç bakır iyonu konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin etkileri çalışılmıştır. Bu çalışmalar iki farklı tane boyut aralığında (63–125 µm ve 125–250 µm) yürütülmüştür. Ayrıca çalışmalar iki farklı pH değerinde (pH 4–5) yapılmıştır.

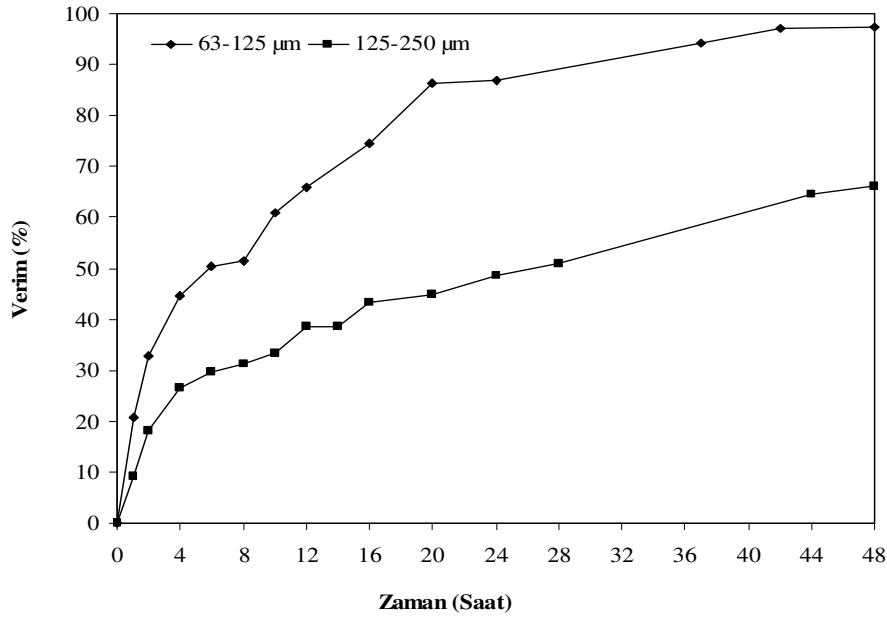
Bütün çalışma boyunca giriş ve çıkış bakır iyonu konsantrasyonları ve pH ölçümleri yapılmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Temas Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Çalkalama süresinin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacı ile 63–125 µm ve 125–250 µm tane boyutları aralıklarında adsorpsiyon deneyleri yürütülmüş olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon verimi beklenildiği gibi her iki tane boyutu için de artan süre ile beraber artış göstermiş, 63–125 µm tane boyutu aralığında 125–250 µm tane boyutu aralığına göre daha yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Örneğin 1. saat sonunda verim, 63–125 µm tane boyutu aralığı için %20,7 iken 125–250 µm tane boyutu aralığı

için %9,1 olarak gözlenmiş ve 48. saat sonunda bu verim değerlerinin sırasıyla %97,3 ve %67,3'e yükseldiği tespit edilmiştir. Kısa çalkalama sürelerinde verimdeki artış hızı yüksek iken reaksiyon süresi ilerledikçe bu hız da giderek azalmıştır. Özellikle küçük tane boyutu aralıklarında bu durum daha net olarak göze çarpmaktadır. 125–250 µm tane boyutu aralığı için 44. saat sonundaki adsorpsiyon verimi %61,1 iken 48. saatte %67,3'tür. 63–125 µm tane boyutu aralığı için ise 42. saatteki adsorpsiyon verimi %97,2 ve 48. saat sonunda %97,3 olduğu görülüp neredeyse sabitlendiği tespit edilmiştir. Bu çalışma sonunda çalkalama süresi olarak 48 saat seçilmiş, çalkalama hızının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi aşamasına geçilmiştir.

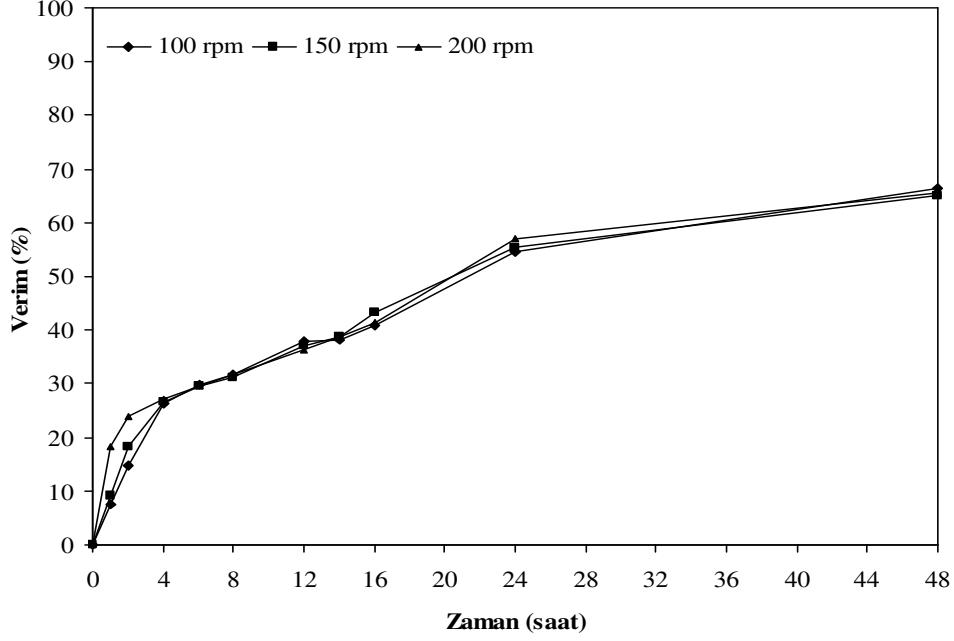


Şekil 5.1. Çalkalama Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı- Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, pH: 5, Tane Boyutu: 63–125 µm ve 125–250 µm, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).

5.2. Çalkalama Hızının Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Çalkalama hızının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 100, 150 ve 200 rpm çalkalama hızlarında adsorpsiyon deneyleri yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.2'de zamana bağlı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kısa çalkalama sürelerinde (ilk 4 saat içerisinde) çalkalama hızındaki artışa bağlı olarak bakır iyonu giderme veriminde de bir artış göze çarpmaktadır. 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda adsorpsiyon verimi 100, 150 ve 200rpm'lik çalkalama hızlarında sırasıyla %14,8, 18,2 ve 23,9 olarak bulunmuştur. 48 saatlik reaksiyon süresi sonunda ise adsorpsiyon verimleri aynı çalkalama hızları için sırasıyla %68,9, 67,3 ve 68 olarak elde edilmiştir. Görüleceği gibi 4. saatten sonra her üç çalkalama hızında da reaksiyon süresi

boyunca birbirine yakın giderme verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada çalkalama hızı 150 rpm seçilip pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi çalışmasına geçilmiştir.



Şekil 5.2. Zamana Bağlı Olarak Çalkalama Hızının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (*Adsorbent Dozajı: 1 g/L, pH: 5, Tane Boyutu: 125–250 µm, Sıcaklık: 25°C, Cu²⁺: 50 mg/L*).

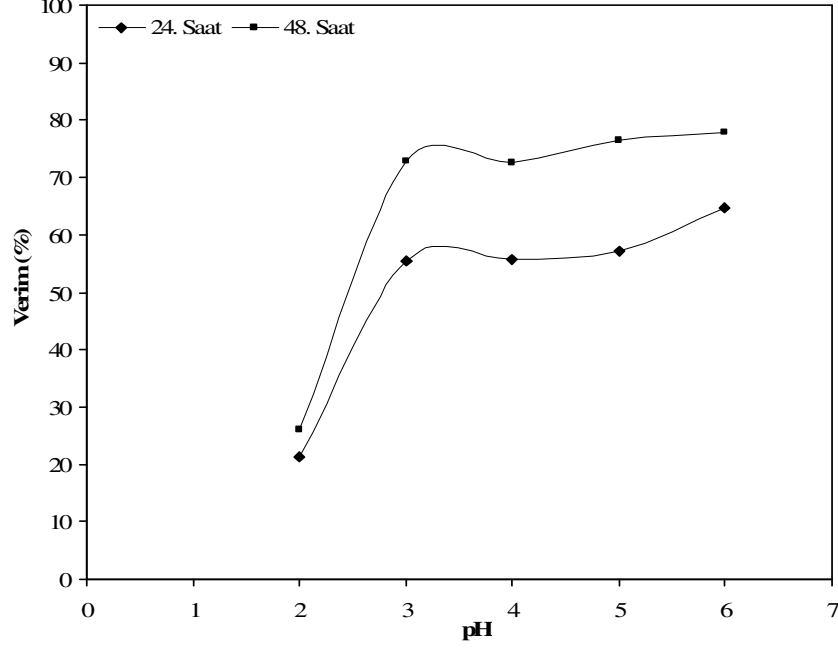
5.3. pH'ın Etkisi

pH'ın adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla pH 2–6 arasında deneyler yapılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, pH 2'de 24. saat sonunda %21,3 ve 48. saat sonunda %25,9 gibi çok düşük adsorpsiyon verimleri gerçekleşmiştir. pH 3–5 arasında hemen hemen birbirine yakın adsorpsiyon verimleri gözlenmiştir. Verimin 24. saat sonunda pH 3, 4 ve 5'te sırasıyla %55,3, %55,8 ve %57,2 olduğu ve bu değerlerin 48. saat sonunda sırasıyla %72,9, %72,7 ve %76,4'e yükseldiği ve birbirine yakın adsorpsiyon verimlerinin gerçekleştiği gözlenmiştir. pH 6'da kısmen de olsa verimde bir artış görülmektedir. Bu artışın bakırın bu pH değerinde kısmi çökmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Tablo 5.1). Çıkış pH'larının ise hepsinde 4,5–5,5 arasında olduğu tespit edilmiştir. Chojnacka (2005), hayvan kemiklerinin denge konumunda Cr(III) adsorpsiyon kapasitelerinin pH'ın artışıyla arttığını ifade etmiştir. Küçükgül ve Kutlu (2006), aktif karbonla ağır metal giderimi üzerine yaptıkları bir çalışmada, pH 2,5–5 aralığında bakır adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisini incelemiş maksimum adsorpsiyon veriminin pH 4,5'ta elde edildiğini ifade etmişlerdir. Tanyıldızı (1999),

pancar küspesinden elde edilen aktif karbonla bakır adsorpsiyonu üzerine yapmış olduğu çalışmada pH'ın 1,5–7,8 aralığında adsorpsiyon verimi üzerine etkisini incelemiş ve pH 1,5'da bakırın hiç adsorplanmadığını fakat pH 7,8'de %100'e ulaşan bakır giderimi gözlemlemiştir. pH'ın artmasına paralel olarak adsorpsiyon veriminin arttığını, ancak pH 5,6'dan sonra bakırın $\text{Cu}(\text{OH})_2$ şeklinde çökelmeye başladığını, optimum pH'ın ise 5,3 olduğunu ifade etmiştir. Kalay (2006), sulu çözeltilerden Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu konusunda yaptığı çalışmada pH 3-6 aralığında çalışmış ve artan pH ile adsorpsiyon veriminin arttığını ifade etmiştir. Al-Asheh vd., (1999), pH'taki artışa bağlı olarak metal adsorpsiyonundaki artışı pH'ın değişmesiyle karbon yüzeyindeki yükün değişmesine bağlandığını ifade etmektedir (Ferro-Garcia vd.'den 1988). Düşük pH değerlerinde katyonlar ile pozitif yüklenen aktif karbon yüzeyi arasında elektrostatik itme gerçekleştiğini, pH'ın artışıyla karbon yüzeyindeki hidrojen iyonlarıyla metal iyonlarının yer değiştirdiğini ve adsorpsiyonun arttığını ifade etmekte, benzeri bir açıklamanın özellikle sorpsiyon prosesinde iyon değişimi mekanizmasının da sözkonusu olması durumunda Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının kemik tarafından sorpsiyonu için de yapılabileceğini açıklamaktadır. Yüksek pH değerlerinde K^+ ve Ca^{+2} gibi iyonların kemik yüzeyinden serbestleşebileceği ve bunların bakır ve nikel gibi ağır metal iyonlarıyla yer değiştirebileceği ifade edilmektedir (Al-Asheh vd., 1999).

Tablo 5.1. Farklı pH Değerlerinde Bakır Çökelme Miktarları (*Çalkalama Hızı-Süresi:150 rpm–2 saat, Sıcaklık: 25°C*).

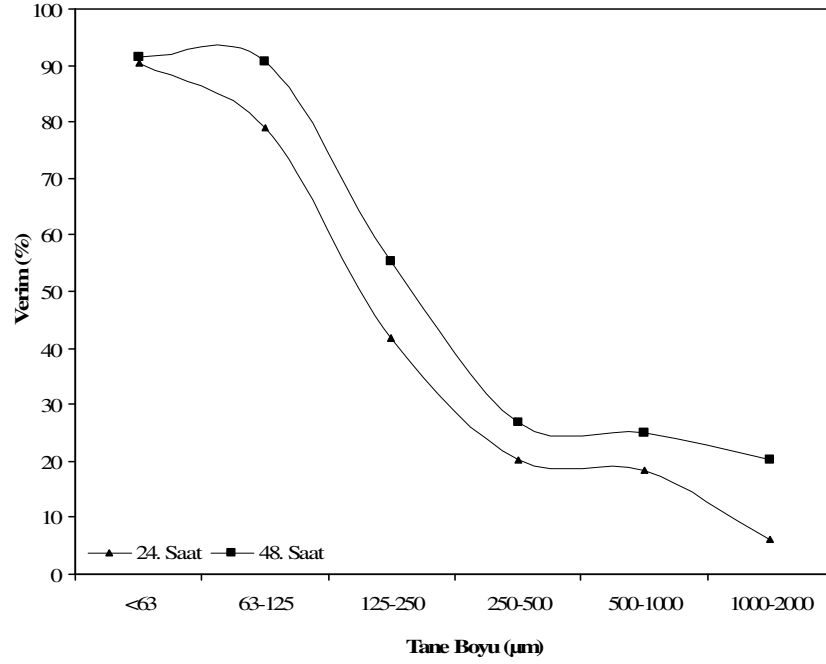
pH	Bakır Konsantrasyonu (mg/L)		Çıkış pH
	Başlangıç (C_0)	Çıkış (C_e)	
5,5	42,3	42	4,14
5,7	42,3	40,8	5,59
6	42,3	34,5	5,8
6,2	42,3	26,3	5,95
6,5	42,3	14,8	6,52



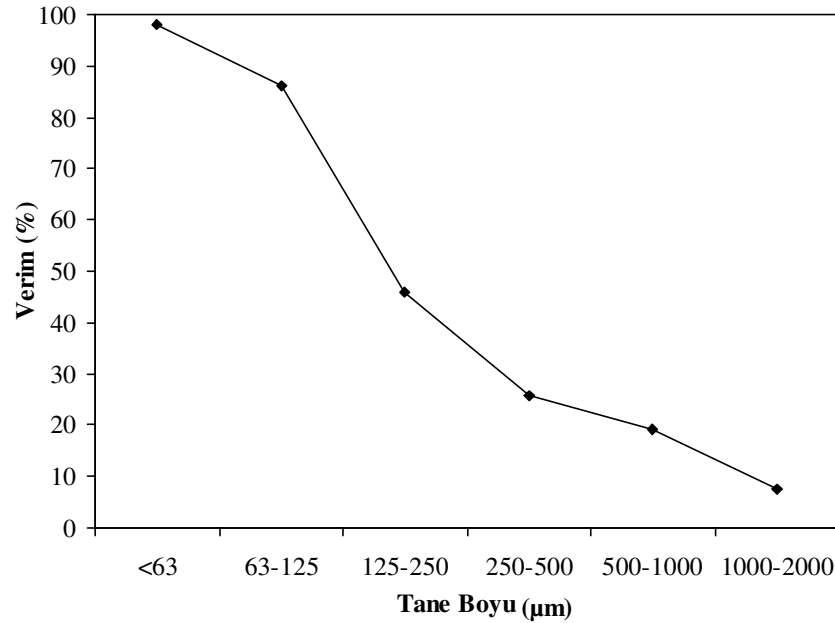
Şekil 5.3. pH'ın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).

5.4. Tane Boyutunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Tane boyutunun adsorpsiyon verimine olan etkisini belirlemek amacı ile <63-2000 µm tane boyutu aralığında deneyler yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 ve 5.5'te verilmiştir. Bu set deneyler iki farklı pH değerinde (pH: 4 ve 5) yürütülmüştür. Şekillerden de görüldüğü gibi her iki pH'ta da adsorbent tane boyutu büyüdükçe giderim verimlerinde düşüş gözlenmiştir. 48. saat sonunda, pH 4 ve 5'te 63-125 µm tane boyutu için adsorpsiyon verimleri sırayla %86,2 ve 90,8 iken 1000-2000 µm tane boyutu için bu verimler sırasıyla %7,6 ve 20,1 olarak elde edilmiştir. Küçükgül ve Kutlu (2006), aktif karbonla ağır metal adsorpsiyonu üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, 4 farklı boyutta aktif karbon kullanarak çalışmalar yürütmüş olup tane boyutunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığını ifade etmişlerdir.



Şekil 5.4. pH 5'te Tane Boyutunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm, pH: 5, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).



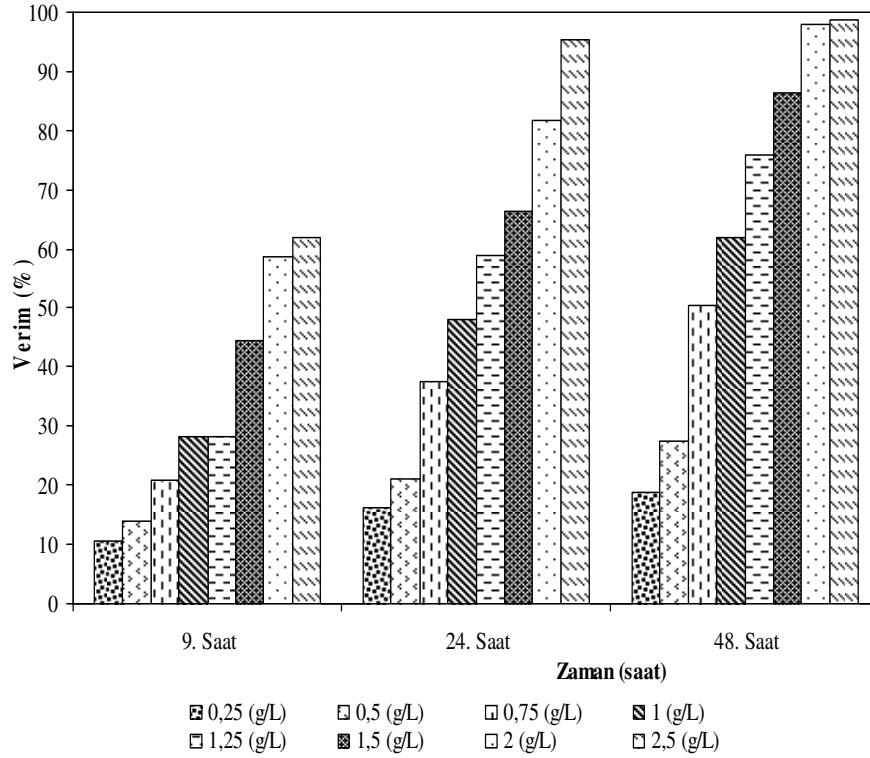
Şekil 5.5. pH 4'te Tane Boyutunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125-250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).

5.5. Adsorbent Dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

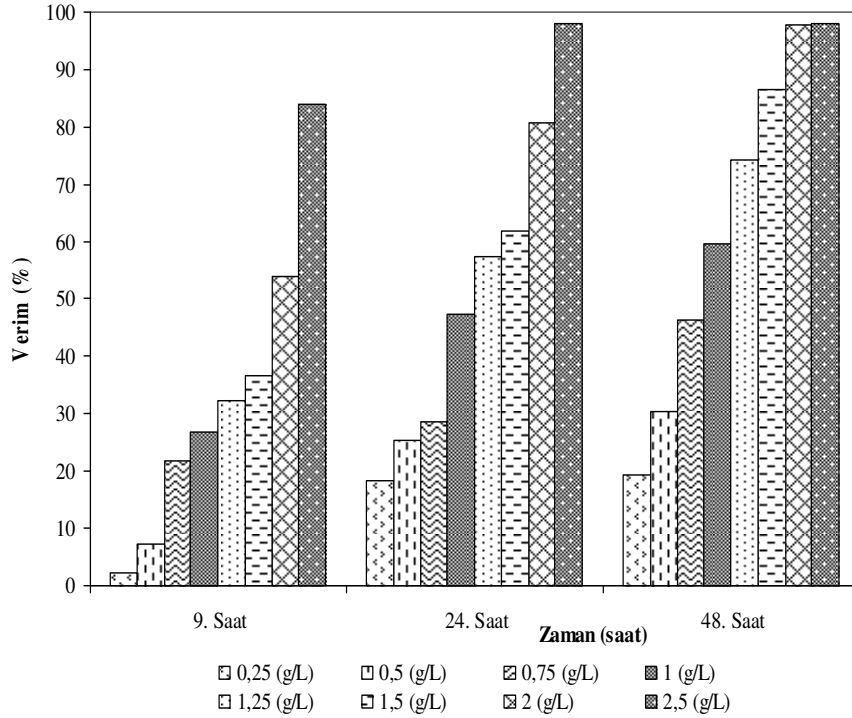
Adsorbent dozajının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 0,25-2,5 g/L adsorbent dozaj aralığında çalışmalar yürütülmüş olup ulaşılan

sonuçlar Şekil 5.6–5.9’da zamana bağlı olarak verilmiştir. Deneyler farklı pH ve tane boyutu aralıklarında yürütülmüştür.

Öncelikle 125–250 μm tane boyutu aralığında 2 farklı pH değerinde (pH 4 ve 5) deneyler yürütülmüştür. Adsorbent dozajındaki artışa paralel olarak verimde de artış meydana gelmiştir. 9. saat sonunda ve pH 5’te 0,25 ve 2,5 g/L dozajları için adsorpsiyon verimlerinin sırasıyla %10,60 ve 62,03 olduğu bu değerlerin 48. saat sonunda ise %18,76 ve 98,79’a ulaştığı tespit edilmiştir.



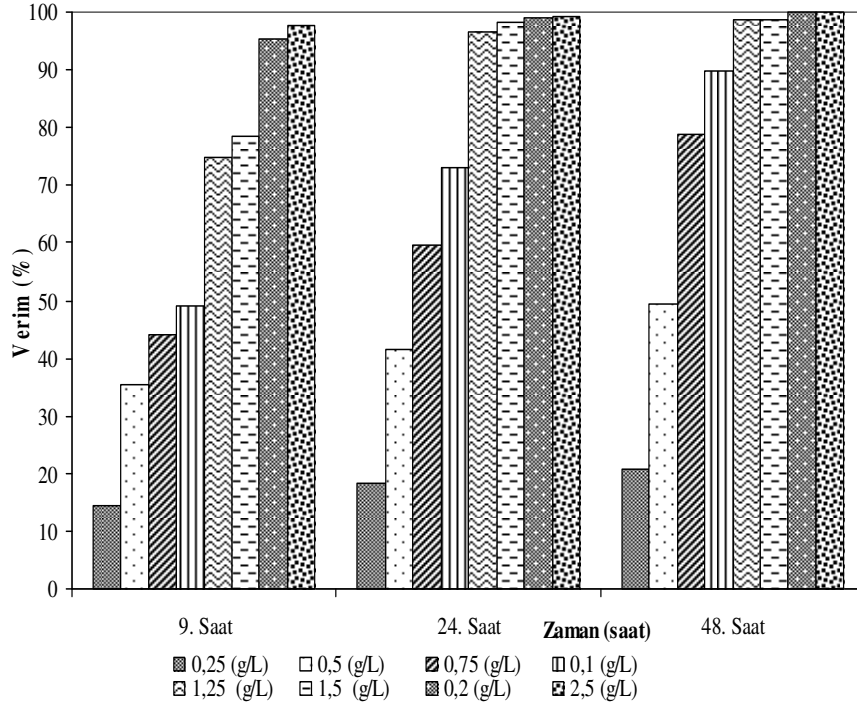
Şekil 5.6. pH 5 ve 125–250 μm Tane Boyutunda Adsorbent Dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125–250 μm , pH: 5, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).



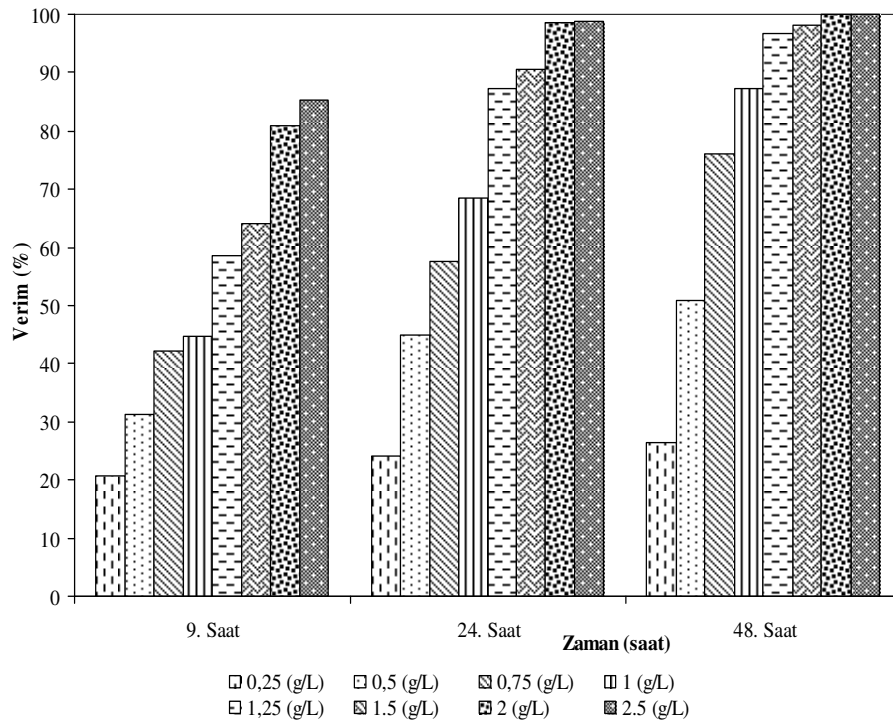
Şekil 5.7. pH 4'te ve 125–250 µm Tane Boyunda Adsorbent Dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerinde Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125–250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L.).

İkinci aşamada benzeri deneyler 63–125 µm tane boyutundaki adsorbent madde için tekrarlanmış ve benzer eğilimler bulunmuştur. 9. saat sonunda ve pH 5'te 0,25 ve 2,5 g/L dozajları için adsorpsiyon verimleri sırasıyla %14,35 ve 97,70 olduğu bu değerlerin 24. saat sonunda ise %18,45 ve 99,34'e ulaştığı tespit edilmiştir.

Adsorbent dozajının artmasıyla çıkış pH'larında artış olduğu gözlenmiştir. Örneğin; 63–125 µm tane boyutu ve başlangıç pH'ı 5 için 24. saat sonunda, çıkış pH'ları 0,5, 1, 1,5, 2 ve 2,5 g/L için sırasıyla 5,28, 5,6, 6,35, 6,76 ve 7,24 olarak ölçülmüştür. 63–125 µm ve 125–250 µm tane boyutları için adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında tane boyutunun küçülmesiyle adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. 1 g/L ve pH 5'te 63–125 µm ve 125–250 µm tane boyutları için adsorpsiyon verimleri 9. saat sonunda sırasıyla %48,97 ve 28,26 olduğu, 24. saat sonunda ise bu değerlerin %72,89 ve 48,12 olduğu bulunmuştur. Al-Asheh vd., (1999), hayvan kemiklerine bakır adsorpsiyonu üzerine yapmış oldukları bir çalışmada kemik dozajının artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığını gözlemlemiştir. 100ppm başlangıç bakır konsantrasyonunda 0,5 ve 20mg/mL adsorbent konsantrasyonları için sırasıyla %15 ve %95 düzeylerinde verim elde etmişlerdir.



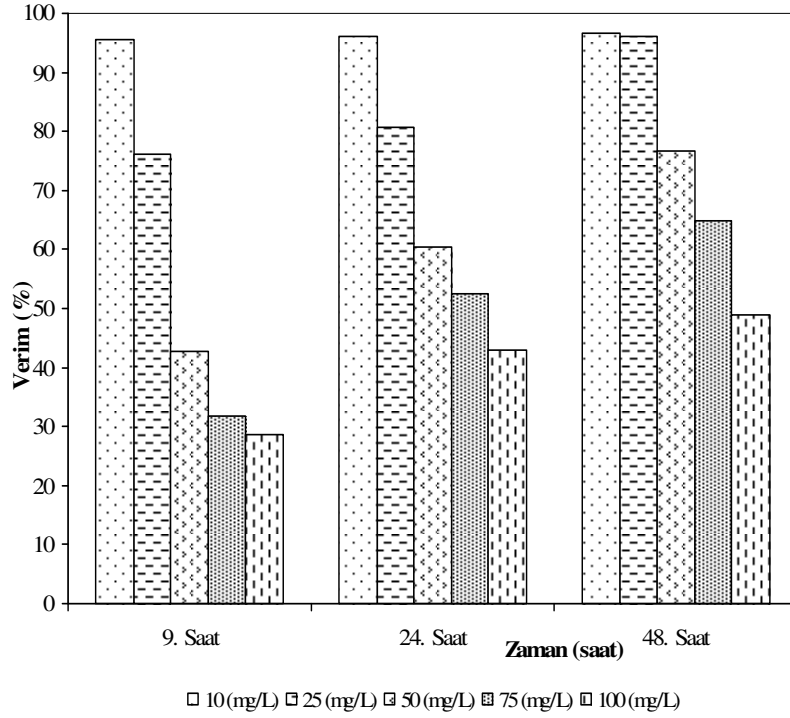
Şekil 5.8. pH 5'te ve 63–125 µm Tane Boyunda Adsorbent dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63–125 µm pH: 5, Sıcaklık: 25°C Cu_0^{2+} : 50 mg/L).



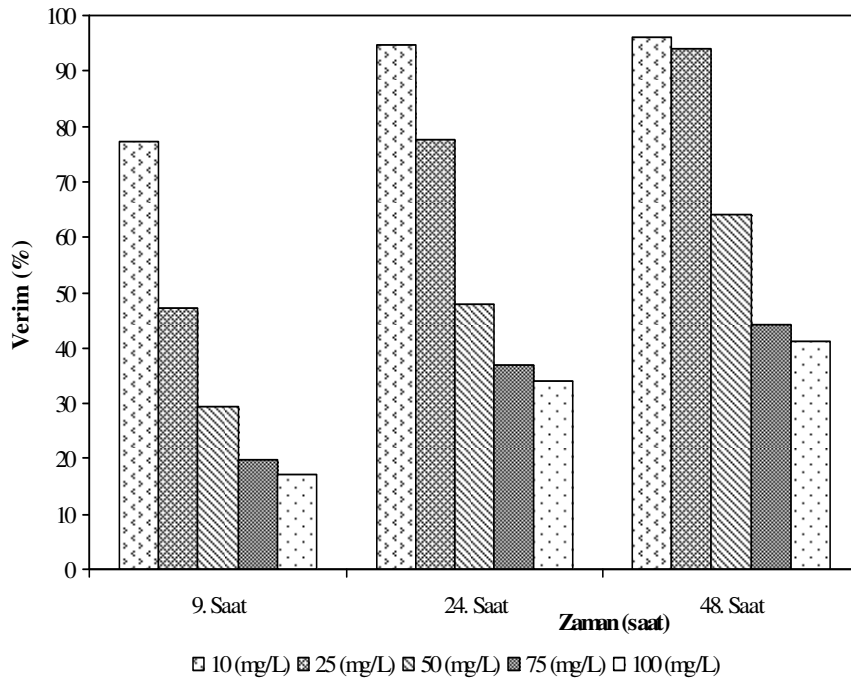
Şekil 5.9. pH 4'te ve 63–125 µm Tane Boyutunda Adsorbent dozajının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63–125 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).

5.6. Başlangıç Cu^{2+} Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine olan etkisini belirlemek amacı ile 10, 25, 50, 75 ve 100 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$ başlangıç konsantrasyonlarında ve pH 4'te deneyler yürütülmüş olup elde edilen sonuçlar Şekil 5.10 ve 5.11'de zamana bağlı olarak verilmiştir. 63–125 μm ve 125–250 μm tane boyutlarında yürütülen deneylerde Cu^{2+} konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi azalmıştır. Şekillerden de görüldüğü gibi 9. saat sonunda ve 63–125 μm tane boyutunda 10 ve 100 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$ için adsorpsiyon verimleri sırasıyla %95,50 ve 28,73 olarak elde edilmiş, aynı değerler 48. saat sonunda %96,72 ve 49,01'e ulaşmıştır. 10 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$ gibi düşük başlangıç Cu^{2+} konsantrasyona sahip çözeltilerin adsorpsiyon verimi kısa reaksiyon sürelerinde (9.saat gibi) yüksek olup bu oran Cu^{2+} konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Uzun reaksiyon sürelerinde ise (24. ve 48. saatler gibi) yüksek Cu^{2+} konsantrasyona sahip (25, 50, 75, 100 mg/L) çözeltilerin adsorpsiyon verimleri daha fazla oranda artış göstermektedir. 125–250 μm tane boyutuna sahip adsorbent ile yapılan çalışmada 24. saat sonunda 10 ve 100 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonları için adsorpsiyon verimleri sırasıyla %94,83 ve 33,89 iken 48. saat sonunda bu değerler %96,01 ve 41,17'ye yükselmiştir. Ayrıca başlangıç adsorbat (Cu^{+2}) konsantrasyonu arttıkça çıkış pH'larında düşüş olduğu gözlenmiştir. Örneğin başlangıç pH'ı 4, 125-250 μm tane boyutunda, 24 saat sonunda 10, 25, 50, 75 ve 100 mg/L için çıkış pH'ları sırasıyla, 6,28, 5,16, 4,75, 4,52 ve 3,57 olarak ölçülmüştür. Küçükgül ve Kutlu, (2006), bir çalışmalarında metal konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin düştüğünü ve birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal konsantrasyonunun da arttığını ifade etmişlerdir. Küçükgül ve Kutlu'ya (2006) göre genel olarak metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri sulu çözeltilerde metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır. Al-Asheh vd., (1999), hayvan kemikleriyle Cu^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonu üzerine yapmış oldukları çalışmada, 10 ile 100 ppm metal konsantrasyonu aralığında ve 4 mg/mL adsorbent (kemik) dozunda çalışmalar yürütmüş olup, artan başlangıç metal konsantrasyonuna paralel olarak sorpsiyon kapasitesinde de artış olduğunu belirtmişlerdir. Bu artışın sebebinin, başlangıç bakır ve nikel konsantrasyonlarındaki artışla beraber bakır ve nikel karşı düşük afinitesi olan bölgelerin kovalent etkileşimlere nazaran elektrostatik etkileşimlerindeki artış olabileceği ifade edilmiştir. Ateş (2006), yapmış olduğu çalışmada sabit adsorbent (klinoptilolit) dozunda artan ağır metal derişimi ile adsorpsiyon veriminin azaldığını ifade etmiştir.



Şekil 5.10. 63–125 µm Tane Boyutunda Adsorbat (Cu^{+2}) konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63–125 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C).

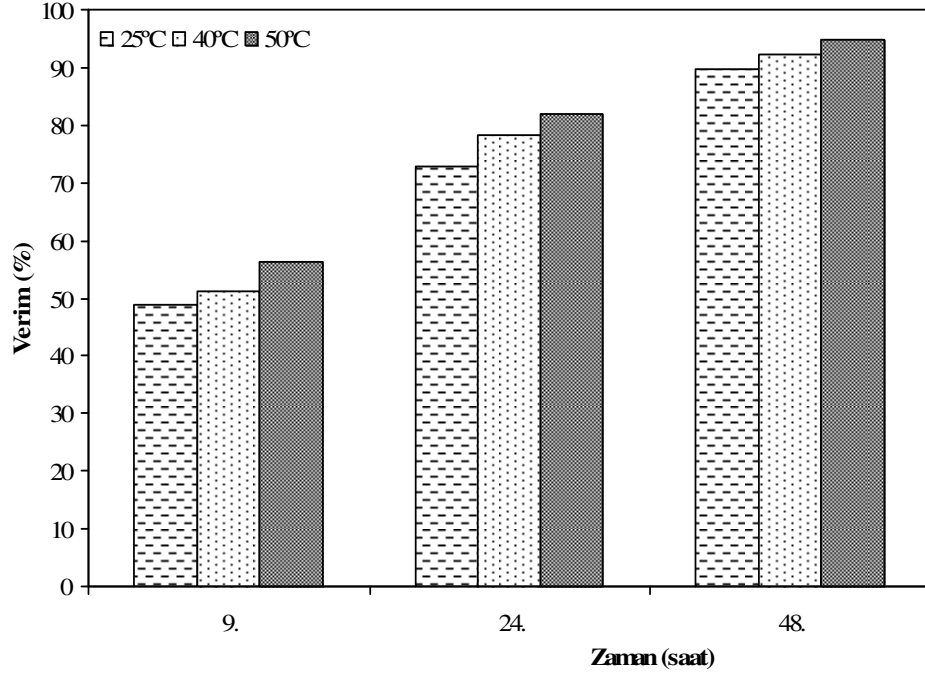


Şekil 5.11. 125–250 µm Tane Boyutunda Adsorbat (Cu^{+2}) konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125–250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C).

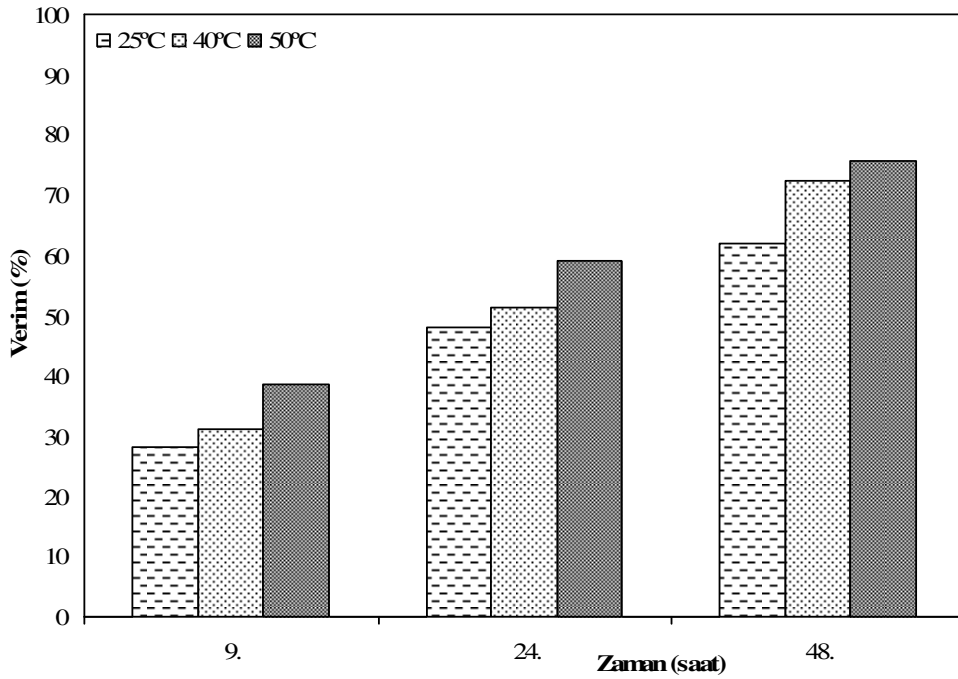
5.7. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek amacıyla 25, 40 ve 50°C sıcaklıklarda ve pH 5'te çalışmalar yapılmış olup ulaşılan sonuçlar Şekil 5.12 ve 5.13'te zamana bağlı olarak verilmiştir. 63–125 ve 125–250 µm tane boyutlarında yürütülen deneylerde sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon veriminin de arttığı görülmektedir. 63–125µm boyutunda 25, 40 ve 50°C sıcaklıkları için adsorpsiyon verimlerinin 9. saate sırasıyla %48,97–51,29 ve 56,24 olduğu görülmektedir. Aynı eğilim 24. ve 48. saatler için de geçerlidir. Ayrıca 125–250 µm tane boyutu için durum bundan farklı değildir. Chojnacka (2005), Cr⁺³'ün hayvan kemiklerine adsorpsiyonu üzerine yapmış olduğu bir çalışmada, sıcaklığın değişimiyle beraber adsorpsiyon veriminde de değişikliklerin olduğunu gözlemiş, maksimum sorpsiyon kapasitesinin 50-60°C'lerde elde edildiğini belirtmiştir. Tanyıldızı (1999), pancar küspesinden elde edilmiş olan aktif karbon ile bakır adsorpsiyonunda, sıcaklığın artmasıyla beraber adsorpsiyon veriminde de artış gözlemlendiğini ifade etmiş ancak bu artışın çok önemli derecede olmadığını belirtmiştir. Ateş (2006), otomotiv endüstrisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi konusunda yaptığı çalışmada bakır iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin de arttığını belirtmiştir. Ancak vermiş olduğu tablo ve grafiklerden bu artışların çok önemli düzeyde olmadığını görülmektedir. Kalay (2006), sulu çözeltilerden Cu⁺²'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu konusundaki çalışmasında sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin doğru orantılı olduğunu belirtmiştir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun artma eğiliminin esas olarak kaolinitin aktif noktaları ve Cu⁺² iyonları arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanabileceğini ifade etmiştir.

Ortam sıcaklığına yakın olması nedeniyle, yapılan çalışmalarda sıcaklık 25°C olarak seçilmiştir.



Şekil 5.12. 63–125 µm Adsorbent Tane Boyutunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 63–125 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).



Şekil 5.13. 125–250 µm Adsorbent Tane Boyutunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi (Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm–48 saat, Adsorbent Dozajı: 1 g/L, Tane Boyutu: 125–250 µm pH: 4, Sıcaklık: 25°C, Cu_0^{2+} : 50 mg/L).

5.8. Değişim Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Yapılan deneysel çalışmalarda değişim adsorpsiyonunun olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaç ile serbestleşen Ca^{2+} ve tutulan Cu^{2+} iyon miktarı arasındaki iyon değişimi ilişkisine bakılmış ve sonuçlar meq/L şeklinde ifade edilmiştir (Tablo 5.2). Yürütölmüş olan çalışmalarda distile suyun Ca^{2+} konsantrasyonu ölçölmüş ve 0,024 meq/L olduğu görölmüşür. Aynı şekilde, Cu^{2+} konulmadan distile suya 2,5 g/L dozunda adsorbent (kemik) konulmuş ve 24 saat sonra Ca^{2+} konsantrasyonu 0,2245 meq/L olarak ölçölmüşür. 2,5 g/L adsorbent (kemik) dozunda 24 saat süreyle Cu^{2+} 'nin farklı başlangıç konsantrasyonları (10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 ve 200 mg/L) için deneyler yürütölmüş ve başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen Ca^{2+} miktarında da artış olduğu gözlenmiştir. Örneğin 10, 50, 100, 150 ve 200 mg/L başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonuna sahip çözeltilerin 24 saat sonraki konsantrasyonları sırasıyla 0,23, 1,24, 2,48, 2,81 ve 3,58 meq/L olarak bulunurken serbestleşen Ca^{2+} konsantrasyonlarının da, 0,12, 0,87, 2,41, 5,23 ve 7,15 meq/L olduğu gözlenmiştir. Çözeltideki Ca^{2+} konsantrasyonundaki bu artışın kemik üzerinden kopan kalsiyum iyonlarının çözeltideki bakır iyonlarıyla yer değiştirmesinden kaynaklanabileceği düşünölmektedir. Al-Asheh vd., (1999), yaptıkları çalışmada bakır ve nikel iyonlarının kemik tarafından alımı neticesinde ortama önemli ölçüde kalsiyum, potasyum ve hidrojen serbestleşmesi olduğunu ve bunun, katyonların ilgili metallerle yer değiştirdiğini gösteriyor olabileceğini ifade etmişlerdir. Al-Asheh vd., (1999), saf iyon değişiminin equivalent bazda eşit konsantrasyonlarda gerçekleşeceğini, bağlanan metallerin serbestleşen metallere oranının 1 olması gerektiğini ifade etmektedirler (Crist vd. 1990; Tobin vd.'den, 1988). Tablo 5.2'ye bakıldığında 10 ile 100mg/L arasındaki Cu^{2+} konsantrasyonlarında $\text{Cu}^{2+}_{\text{tutulan}}/\text{Ca}^{2+}_{\text{serbestleşen}}$ oranının 1'den büyük olduğu, dolayısıyla tutulan Cu^{2+} 'nin serbestleşen Ca^{2+} 'den daha fazla olduğu görölmüşür. Burada bakır iyonlarının bir kısmının iyon değişimi dışındaki mekanizmalarla (diğer adsorpsiyon mekanizmaları ve yükselen pH'a bağlı çökelmeler vb.) da uzaklaştırılmış olabileceği düşünölebilir. 100 mg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda ise bu oran 1'den küçüktür. Bu ise serbestleşen kalsiyum miktarının tutulan bakır miktarından fazla olduğu anlamına gelir ki bu da iyon değişiminin metallerin kemik tarafından tutulmasında en baskın mekanizma olduğunu göstermektedir (Al-Asheh vd., 1999).

Tablo 5.2. Tutulan Cu^{2+} ile Serbestleşen Ca^{2+} İlişkisi (*Sıcaklık: 25°C, Çalkalama Hızı-Süresi: 150 rpm-48 saat, Başlangıç pH: 5, Tane Boyutu: 63-125 µm*).

Cu^{2+} Kons.(mg/L)	Tutulan Cu^{2+} (meq/L)	Serbentleşen Ca^{2+} (meq/L)	Cu^{2+} tutulan/ Ca^{2+} serbestleşen	Çıkış pH
10	0,23	0,12	1,91	7,18
25	0,59	0,35	1,68	6,97
50	1,24	0,87	1,42	6,68
75	2,03	1,48	1,37	6,16
100	2,48	2,41	1,03	5,62
125	2,52	3,78	0,67	5,38
150	2,81	5,23	0,54	5,3
200	3,58	7,15	0,50	5,23

5.9. Adsorpsiyon İzotermi

Tüm izoterm çalışmaları; Cu_0^{2+} : 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 25°C sıcaklıkta, 150 rpm çalkalama hızında, 48 saat süreyle iki farklı pH (4 ve 5) ve iki farklı tane boyutu (63-125 μm ve 125-250 μm) aralığında yürütülmüştür.

5.9.1. Freundlich İzotermi

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Burada;

q_e : Denge halindeki adsorbat konsantrasyonu(mg/g)

C_e : Denge halindeki sıvı faz konsantrasyonu(mg/L)

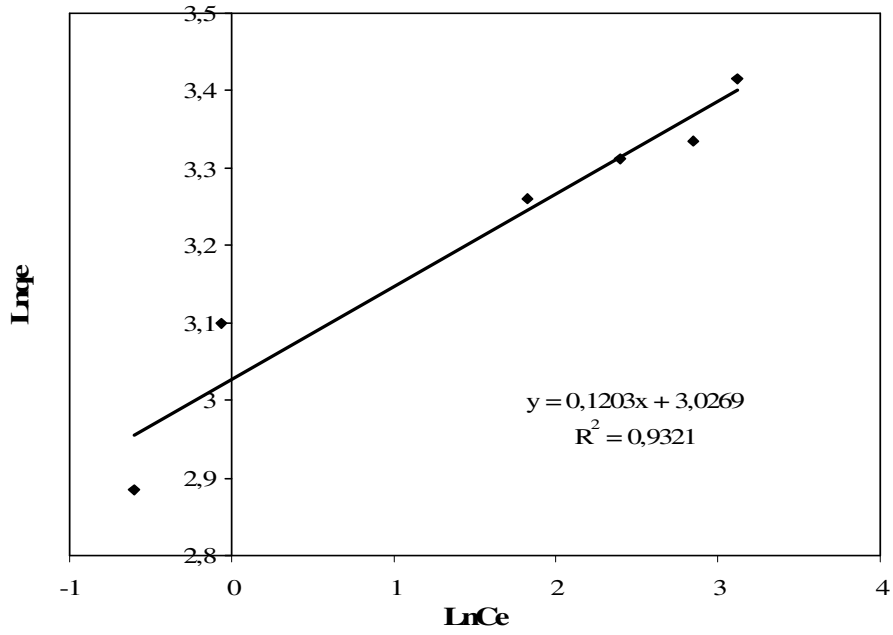
K_f, n : Freundlich sabitleri.

Eğer lineerize forma getirilirse;

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e$$

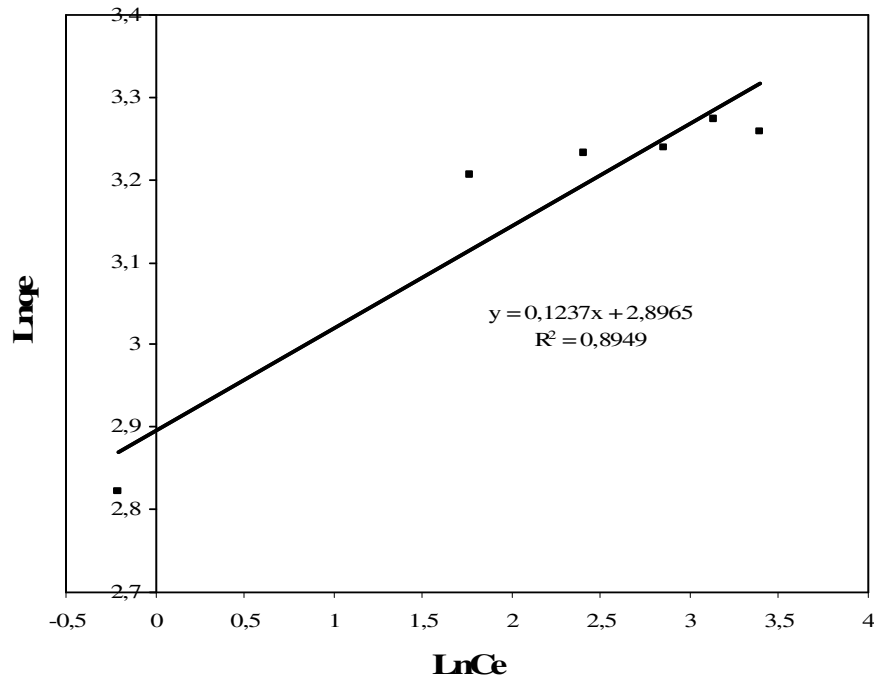
bağıntısı elde edilir. $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun Y eksenini kestiği nokta ve eğiminden K_f ve n bulunur.

- Şekil 5.14'te pH 5 ve 125–250 μm tane boyutu için Freundlich İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izotermin katsayıları olan K_f ve n sırasıyla 20,633 ve 8,31 olarak bulunmuştur.



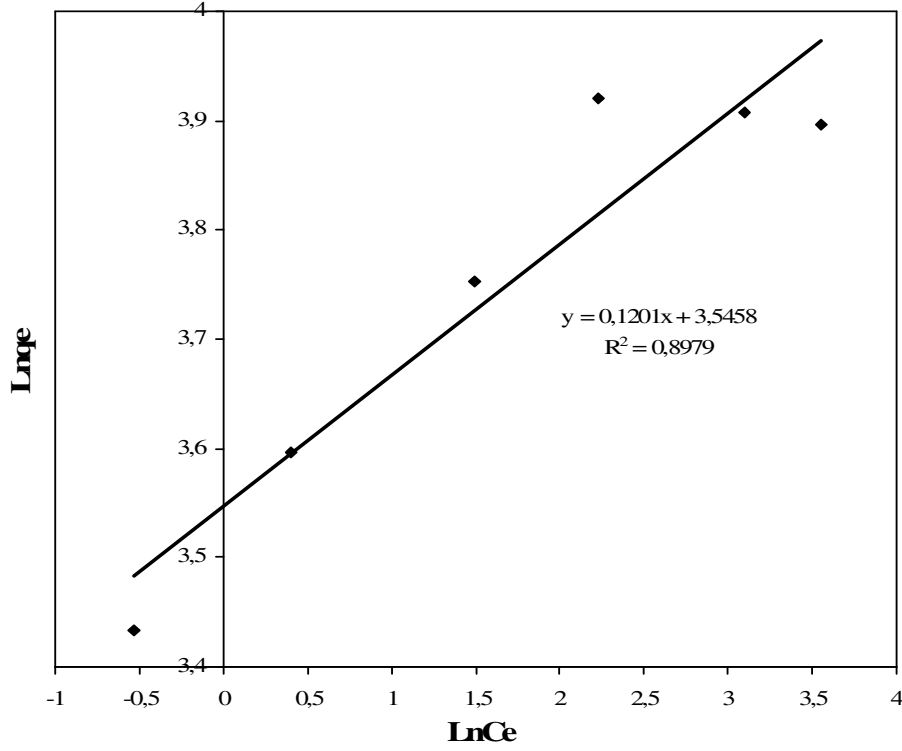
Şekil 5.14. pH 5 ve 125–250 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi.

- Şekil 5.15’de pH 4 ve 125–250 µm tane boyutu için Freunlich İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izotermin katsayıları olan K_f ve n sırasıyla 18,111 ve 8,08 olarak bulunmuştur.



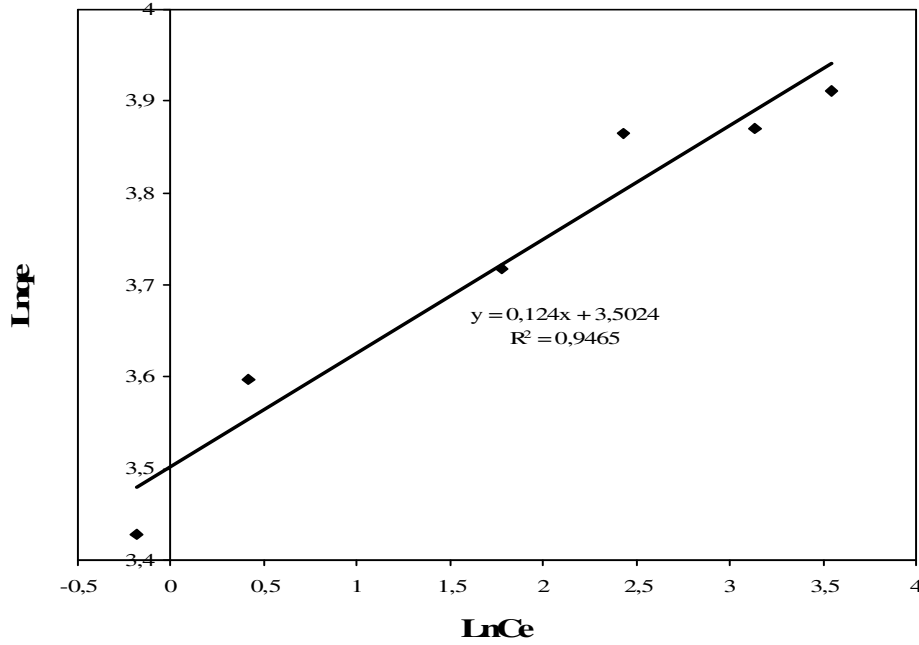
Şekil 5.15. pH 4 ve 125–250 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi.

- Şekil 5.16'de pH 5 ve 63–125 µm tane boyutu için Freunlich İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izotermin katsayıları olan K_f ve n sırasıyla 34,667 ve 8,33 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.16. pH 5 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi.

- Şekil 5.17'de pH 4 ve 63–125 µm tane boyutu için Freunlich İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izotermin katsayıları olan K_f ve n sırasıyla 33,195 ve 8,06 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.17. pH 4 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Freunlich İzotermi.

5.9.2. Langmuir İzotermi

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Burada;

q_e : Adsorbatın katı faz konsantrasyonu (mg/g)

Q_0 : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Adsorbatın Denge konsantrasyonu (mg/L)

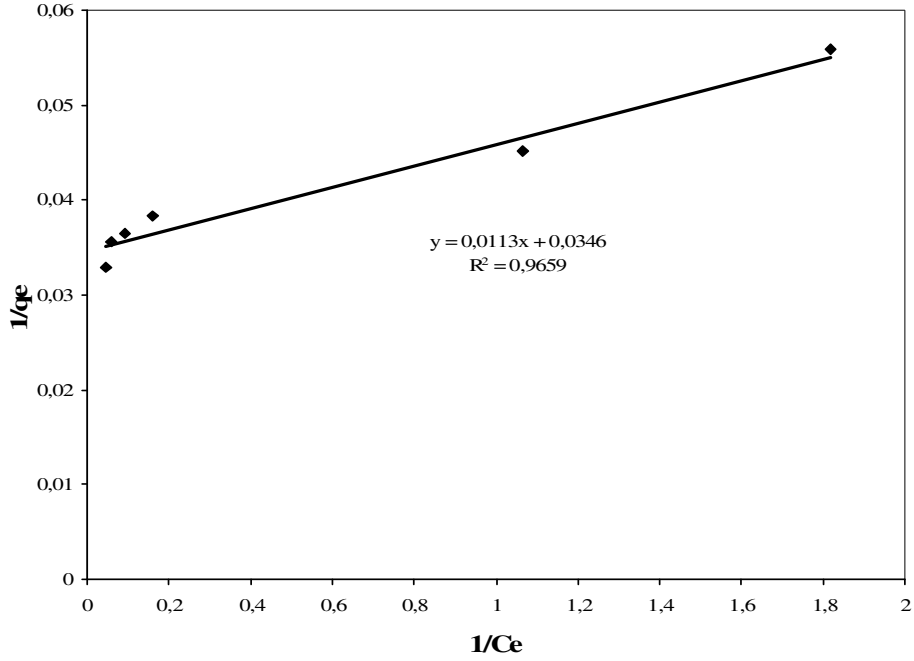
K_L : Serbest adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)

Yukarıdaki formül lineerize edildiğinde;

$$1/q_e = (1/(Q_0 \cdot K_L)) \cdot (1/C_e) + 1/Q_0$$

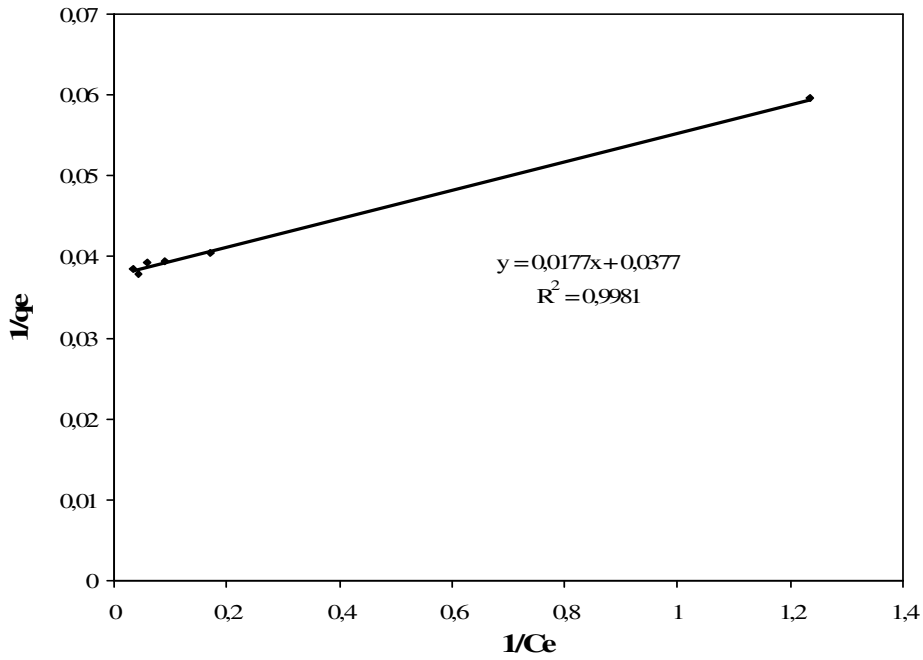
bağıntısı elde edilir. $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun Y eksenini kestiği nokta ve eğiminden Q_0 ve K_L bulunur.

- Şekil 5.18'de pH 5 ve 125–250 µm tane boyutu için Langmuir İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izotermi katsayıları olan K_L ve Q_0 sırasıyla 3,062 ve 28,90 olarak bulunmuştur.



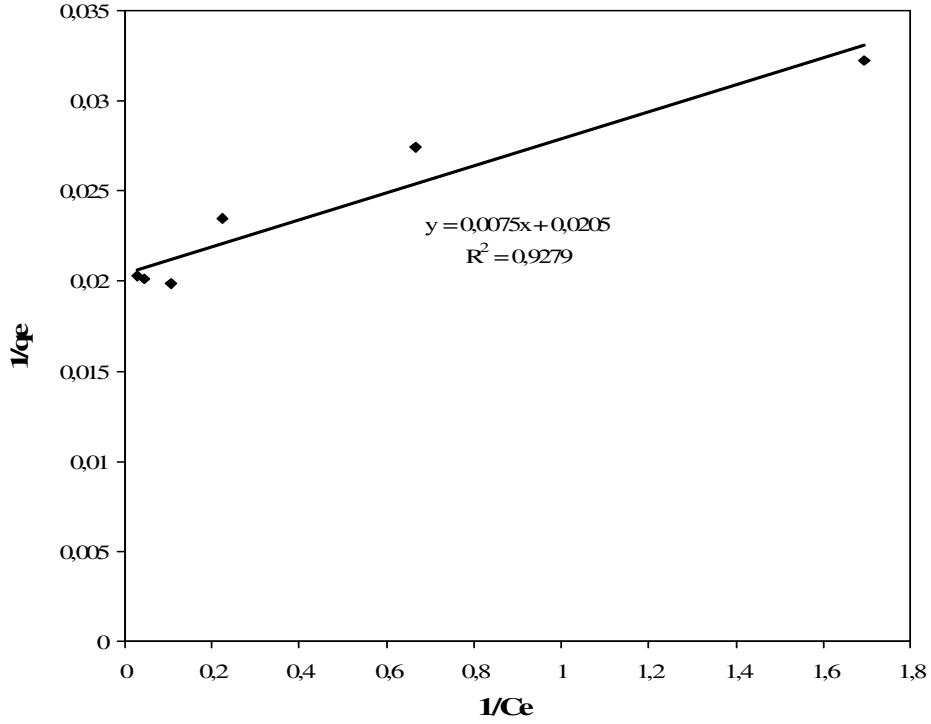
Şekil 5.18. pH 5 ve 125–250 μm Tane Boyutu Langmuir İzotermi.

- Şekil 5.19’da pH 4 ve 125–250 μm tane boyutu için Langmuir İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izoterm katsayıları olan K_L ve Q_0 sırasıyla 2,1299 ve 26,53 olarak bulunmuştur.



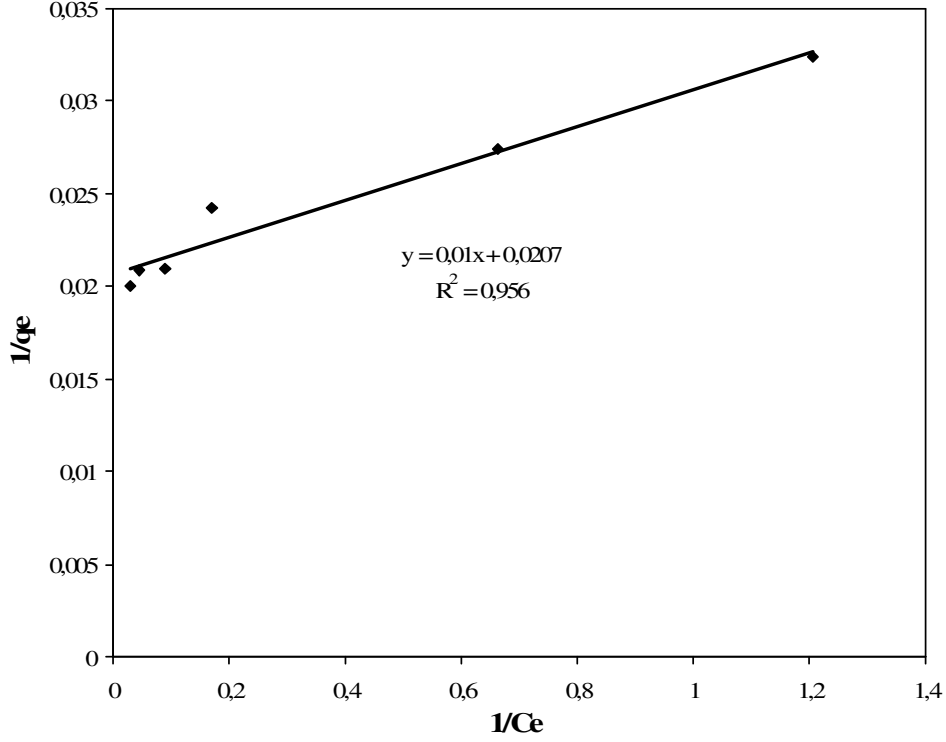
Şekil 5.19. pH 4 ve 125–250 μm Tane Boyutu İçin Langmuir İzotermi.

- Şekil 5.20’de pH 5 ve 63–125 µm tane boyutu için Langmuir İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izotermin katsayıları olan K_L ve Q_0 sırasıyla 2,7333 ve 48,78 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.20. pH 5 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Langmuir İzotermi.

- Şekil 5.21’de pH 4 ve 63–125 µm tane boyutu için Langmuir İzoterm grafiği görülmektedir. Burada adsorbat (Cu^{2+}) konsantrasyonu sabit tutulup adsorbent (kemik) dozajları değiştirilmiştir. Bu izotermin katsayıları olan K_L ve Q_0 sırasıyla 2,07 ve 48,31 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.21. pH 4 ve 63–125 µm Tane Boyutu İçin Langmuir İzotermi.

İzoterm grafikleri incelendiğinde R^2 katsayılarının hem Freundlich hem de Langmuir izotermi için büyük çoğunlukla 0,90'ların üzerinde olduğu görülmekle birlikte bakır iyonlarının öğütülmüş kemiğe adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göreceli olarak daha iyi uyduğu ve bu izotermde elde edilen R^2 değerlerinin Freundlich izoterminden elde edilenlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Al-Asheh vd., (1999), bakır ve nikelin hayvan kemiğine adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha iyi uyduğunu belirtmişlerdir. Bakır için K_f değerleri pH 2, 4 ve 5 için sırasıyla 1,912, 2,127, 264,0 ve bu değerlere karşılık gelen R^2 'ler 0,945, 0,897, 0,947 olarak bulunmuştur. Ateş (2006), otomotiv endüstrisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi konusunda yaptığı çalışmada, bakır adsorpsiyonunun her iki izotermle de uygunluk gösterdiğini fakat Freundlich izotermine daha yakın olduğunu belirtmiştir. Küçükgül ve Kutlu (2006), aktif karbonla bakır ve çinko adsorpsiyonu üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, bakır adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir İzotermine uygunluk gösterdiğini ifade etmişlerdir. Tanyıldızı (1999), şeker küspesinden elde edilen aktif karbon ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyum gösterdiğini ifade etmiştir. Farklı sıcaklıklarda yürütülen çalışmalarında Langmuir izotermi için q_m

değerinin 68,63 ile 78,12 arasında değiştiğini ifade etmiştir. Tekir (2006) fındık zurufundan aktif karbon eldesiyle bakır iyonlarının adsorpsiyonu üzerine yürüttüğü çalışması neticesinde Langmuir İzotermi için Q_0 değerinin 6,645 olarak bulmuştur. Kalay (2006), Kaolinit ile Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonu üzerine yapmış olduğu çalışmada, bakır adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi'ne uyduğunu ifade etmiştir. Langmuir İzotermi için 9,4 ile 38,17 arasında değişen Q_0 değerleri elde etmiştir.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada herhangi bir işleme tabi tutulmadan öğütülmüş hayvan kemikleri ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} giderimi amaçlanmıştır. Bu kapsamda yapılmış olan deneylerden elde edilen veriler değerlendirilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Çalkalama süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminde de artış meydana gelmiş 1. saat sonunda adsorpsiyon verimi, 63–125 μm tane boyutu aralığı için %20,7 iken 48. saat sonunda bu verim %97,3'e yükselmiştir.

Kısa reaksiyon süreleri için, çalkalama hızının adsorpsiyon verimi üzerindeki düşük etkisinden söz etmek mümkünse de uzun çalkalama sürelerinde çok etkili olmadığı görülmüştür. Yapılmış olan deneylerde, 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda adsorpsiyon verimi 100, 150 ve 200 rpm'lik çalkalama hızları için sırasıyla % 14,8, 18,2 ve 23,9 olarak belirlenirken, 48 saatlik reaksiyon süresi sonunda adsorpsiyon verimleri aynı çalkalama hızları için sırasıyla birbirine yaklaşmış ve % 68,9, 67,3 ve 68 olarak belirlenmiştir.

Düşük pH değerlerinde (pH 2) adsorpsiyon veriminin oldukça düşük olduğu görülmüştür. pH 3 ile 5 aralığında ise adsorpsiyon verimi açısından birbirine yakın değerler elde edilmiştir. 24. saat sonunda pH 2'de adsorpsiyon verimi %21,3 gibi düşük bir değerde iken pH 3, 4 ve 5'te adsorpsiyon verimlerinin sırasıyla %55,3, %55,8 ve %57,2 olduğu gözlenmiştir. pH 6'dan sonra ise çökelmesinde bakır gideriminde rol alabileceği görülmüştür.

Tane boyutu ile adsorpsiyon veriminin ters orantılı olduğu görülmüştür. Tane boyutu küçüldükçe adsorpsiyon verimi artış göstermiştir. 24. saat sonunda, 63–125 μm tane boyutu için adsorpsiyon verimi %86,2 iken 1000–2000 μm tane boyutu için bu değer %7,6'ya düşmüştür.

Adsorbent dozajı arttıkça adsorpsiyon verimi de artış göstermiştir. 125-250 μm tane boyutu aralığı ve pH 5 için 250 ve 2500 mg/L adsorbent dozajlarında 24. Saat sonunda elde edilen verimler sırasıyla %16,11 ve %95,41 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca iki ayrı tane boyutu aralığında denenmiş olan bu çalışma tane boyutu küçük olan adsorbentte verimin daha yüksek olduğunu göstermiştir. 1000 mg/L ve pH 5'te 63–125 μm ve 125–250 μm tane boyutları için adsorpsiyon verimleri 24. saat sonunda sırasıyla %72,89 ve 48,12 olarak gerçekleşmiştir.

Sabit adsorbent dozajında artan Cu^{2+} konsantrasyonu ile adsorpsiyon verimi azalmıştır. 48. saat sonunda ve 63–125 μm tane boyutunda 10 ve 100 mg Cu^{2+} /L başlangıç konsantrasyonları için adsorpsiyon verimleri sırasıyla %96,72 ve %49,01 olarak gerçekleşmiştir.

Adsorpsiyon verimi artan sıcaklık ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Farklı tane boyutlarında yapılan çalışmalarda benzer sonuçlara ulaşılmıştır. 63–125 µm boyutunda 25, 40 ve 50°C sıcaklıkları için adsorpsiyon verimleri 9. saatte sırasıyla %48,97, 51,29 ve 56,24 olarak gerçekleşmiştir. 125–250 µm tane boyutu için ise bu değerler %28,26, 31,01 ve 38,46 olarak hesaplanmıştır.

Tutulan bakır iyonundaki artışa bağlı olarak kemikten serbestleşen kalsiyum iyonu miktarının da arttığı gözlenmiştir. Bu durum bakır iyonlarının gideriminde iyon değişimi mekanizmasının da gerçekleştiğini gösteren bir data olarak kabul edilebilir.

Bakırın kemiğe adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür.

7. KAYNAKLAR

Ahrland, S. L. et al., (1960). Ion Exchange Properties of Silica Gel In The Sorption of Na^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Vo^{+2} , Cr^{+3} , Zr(IV)^{+} , Nb, U(IV), Ata Chem. Scan., 14, p: 1053-1057.

Akgün, T. ve Barlas, H., (1999). Adsorpsiyon Teknikleriyle Atıksularının Renklerinin Giderilmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 78s.

Aksu, Z., (2005). Application Of Biosorption For The Removal of Organic Pollutants: a review, Process Biochemistry 40, s: 997–1026.

Al-Asheh, S. et al., (1999). Sorption of Copper and Nickel By Spent Animal Bones, Chemosphere, Vol. 39, No. 12, pp. 2087-2096.

Alexander Rether, (2002). Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen.

Amuda, O.S. et al., (2009). Kinetics and equilibrium studies of adsorption of chromium(VI) ion from industrial wastewater using *Chrysophyllum albidum* (Sapotaceae) seed shells, [Colloids and Surfaces B: Biointerfaces](#), Volume 68, Issue 2, p: 184-192.

Anonim, (2009) <http://www.merkimya.com/Content3.asp?m1=1&m2=4&m3>

Anonim, (2009). http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf.

Ateş, A., (2006). Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Sakarya, 162s.

Atlı, V. ve Belenli, (1998). İ., Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu Bildiri Kitabı 22-24 Haziran, s. 209-214, Kayseri.

Beker, Ü., (1986). Kızıldere jeotermal atık sularında iyon değiştiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları, _T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 7-11 s.

Bektaş, B., (2001). “Atıksulardaki Ağır Metallerin Arıtımı”, Bitirme Ödevi, Çevre Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Cumhuriyet Üniversitesi, Şubat, Sivas.

Breeuwsma, A. and Lyklema, J., (1973). Physical and Chemical Adsorption of Ions in The Electrical Double Layer on Hematite (Fe_2O_3), *J. Colloid Interface Sci.*, 43, p: 437-444.

Beyhan, M., (2003). Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan Florür iyonu gideriminin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, s: 26-29.

Chen, X. C., vd., (2005). Biosorption of Copper(II) and Zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1, *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces* 46, p:101-107.

Chojnacka, K., (2005). Equilibrium and kinetic modelling of chromium(III) sorption by animal bones, *Chemosphere* 59, pp: 315-320.

Clark R. M. and Lykins, Jr.B.W., (1989). Granul Activated Carbon Desing Operation and Cost, Second Edition, Lewis Publo., Michigan, pp: 31-256.

Crist, R.H., J.R. Martin, P.W. Guptill, J.M. Eslingex and D.R. Crist (1990). *Environ. Sci. Technol.* 24. p: 337-342.

Davis, J.A. and Leckie, J.O., (1978). Surfaca Ionization and Complexation at The Oxide/Water Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 63, p: 480-487.

Davis, J.A. and Leckie, J.O., (1980). Stirface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 74, p: 32-39.

Denizli, A., Salih B., (1995). Çevre Sularında Ağır Metal Kirliliği, *Stveart Ekonomik ve Teknik Dergisi, Çevre Özel*, 5s.

Dugger, D.L. et al, (1964). The Exchange of Twenty Metal ions With the Weakly Acidic Silanol Group of Silica gel, *J. Phys. Chem.*, 68, p: 757-765.

Ferro-Garcia, M.A., J. Rivera-Utrilla, J. Rodriguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo (1988). *Carbon* 26, p: 363-373.

Gossel A.T., Bricker J.Douglas, (1990). Principles of Clinical Toxicology, Second Edition, Raven Pres.

Gündüz, T., (1994). “Çevre Sorunları” A.Ü.Fen Fak. Kimya Böl., Ankara, s: 131-133.

Hausenburiller, R.L., (1972). Soil Science: Principle ve Practice, Brown Comp. Pup. Iowa.

James R.O. and Healy, T. W., (1972). The Adsorption of Hydrolyzable metals at Oxide Solution Interface, J. Sci., 40, p: 42-65.

Kalay, B., (2006). Yüksek Lisans Tezi Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sulu Çözeltilerden Cu^{+2} 'nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Balıkesir, 49s.

Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S., (2006). Çinko ve Bakırın Sulu Çözeltide Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 8, Sayı: 2, s: 21-30.

Langmuir, I., (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, J. American Chem. Soc, 38, p: 2221–2232.

Levine, S. and Smith, A.L., (1971). Theory of Differential Capacity of The Oxide Aqueous Electrolyte Interface, Discuss. Faraday Soc, 52, p: 290–297.

Maktaz, E.D., Prohopov V.A, ve Tolstopyatova G.V., (1994). Analysis of Natural ve Waste Waters, Vol.16. No 2, p: 134–139, Newyork,USA.

Metcalf and Eddy, (2004). Wastewater Engineering, McGraw Hill, New York, 1820p.

Mohanty, K. vd., (2006). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*, Chemical Engineering Journal 117, p: 71–77.

Patterson, J. W., (1985). Industrial Wastewater Treatment Technology: Butterworths. Boston.

SKKY (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği), (4.9.1988). 19919 Sayılı Resmi Gazete.

Şencan, S., (2001). Düşük Maliyetle Adsorbentler ile Nikel iyonu giderimi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176s.

Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., (1997). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4. Baskı, D.E.Ü Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Şengül, F., Müezzinoğlu, A.,(2001). “Çevre Kimyası 4. Baskı” Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:228, İzmir, s: 232 – 235.

Tanyıldızı, M.Ş., (1999). Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şeker Pancarı Küspesinden Aktif karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Elazığ, 77s.

Tekir, O., (2006). Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonu, Sakarya, 65s.

Tobin, J.M., D.G. Cooper and R.J. Neufeld (1988). Biotechnol. Bioeng. 21, p: 282-286.

TS 6290/Ocak (1989). Su Kalitesi – Kobalt, Nikel, Bakır, Çinko, Kadmiyum ve Kurşun Tayini – Alev Atomik Adsorpsiyon Spektrometrik Metodları.

Tsezos, M., and Volesky, B., (1981). Biosorption of Uranium and Thorium; Biotech and Bioeng, 23, p: 583-604.

Uslu, O., Türkman, A., (1987). Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara.

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

Uysal, H. (2004). “Endüstriyel Atıksulardan Cr(VI)’nın Adsorpsiyonuyla Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi (Kimya Mühendisliği), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, Ankara.

Yücekutlu, A., (1999). “Atıksulardaki Çinkonun Dolgulu Kolonlarda Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi (Kimya Mühendisliği), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül, Ankara.

Wu, J, Yu, H. Q., (2006). Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics, Journal of Hazardous Materials B137, p: 498–508.

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

Ziyadanlıoğulları, B., Aydın, H., Hamamcı C., (1998). Sulama Sularına Bağlı Olarak Sebzelerde Ağır Metal Birikimi, 12. Uluslararası Kimya Kongresi, s: 116.

8. ÖZGEÇMİŞ

02.07.1981 tarihinde Erzurum'un Karayazı İlçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Karayazı Yatılı İlk Öğretim Bölge Okulu'nda, lise öğrenimini ise Bursa Orhaneli ilçesi, Orhaneli Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2006 yılında C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.