

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR VE ÇİNKONUN BOKSİT VE MONTMORİLLONİT TİPİ KİLLER
ÜZERİNDE ADSORPSİYONU**

Bilal BİLGİÇ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR VE ÇİNKONUN BOKSİT VE MONTMORİLLONİT TİPİ KİLLER
ÜZERİNDE ADSORPSİYONU**

Bilal BİLGİÇ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY'un danışmanlığında, Bilal BİLGİÇ' in hazırladığı "Bakır ve Çinkonun Boksit ve Montmorillonit Tipi Killer Üzerinde Adsorpsiyonu " konulu bu çalışma 18/09/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY

Üye: Yrd. Doç. Dr. Özlem DEMİR

Üye: Yrd. Doç. Dr. Sevgi DEMİREL

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. A. Ziya KARAKILÇIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK /TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: Hübak Prj. No:2012-12163 / Tübitak Prj. No: 110Y234

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller ve Etkileri	3
1.1.1. Bakır ve çinkonun kullanım alanları, çevre ve sağlık üzerine etkileri	5
1.1.1.1. Bakır	5
1.1.1.2. Çinko	7
1.2. Adsorpsiyon	9
1.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	12
1.2.2. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler ve adsorpsiyon izotermi	13
1.2.2.1. Langmuir izotermi	13
1.2.2.2. Freundlich izotermi	15
1.2.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi	16
1.3. Adsorban Olarak Kullanılan Maddeler	18
1.3.1. Adsorbanların sınıflandırılması	19
1.3.1.1. Killer	20
1.3.1.2. Boksit	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM	33
3.1. Adsorbanlar	33
3.1.1. Boksit	33
3.1.2. Montmorillonit kili	35
3.2. Cu ve Zn çözeltileri	37
3.3. Adsorpsiyon çalışmaları	37
3.3.1. Zaman çalışması	37
3.3.2. Adsorban madde miktarı çalışması	38
3.3.3. Konsantrasyon çalışması	38
3.3.4. pH çalışması	38
3.4. Kullanılan cihaz ve malzemeler	39
3.5. Örnekleme ve analiz	40
3.6. Veri analizi	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	41
4.1. Adsorpsiyonda Çalkalama Süresinin Etkisi	41
4.2. Adsorpsiyonda Adsorban Miktarının Etkisi	45
4.3. Adsorpsiyonda pH Etkisi	48
4.4. Bakır ve Çinkonun Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi	51
4.4.1. Boksit ve montmorillonit kili üzerinde bakır ve çinko adsorpsiyonunun freundlich izotermine göre değerlendirilmesi	54
4.4.2. Boksit ve montmorillonit kili üzerinde bakır ve çinko adsorpsiyonunun langmuir izotermine göre değerlendirilmesi	57
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	61
5.1. Sonuçlar	61
5.2. Öneriler	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	67

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR VE ÇİNKONUN BOKSİT VE MONTMORİLLONİT TİPİ KİLLER ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Bilal BİLGİÇ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY
Yıl: 2013, Sayfa: 67

Bu çalışma ile çevre açısından büyük sorunlar oluşturan ağır metallerin oldukça ucuz ve kolay elde edilebilen malzemeler ile giderilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, düşük maliyetli ve giderim verimi yüksek bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak, sulardan Cu^{+2} ve Zn^{+2} giderimi amaçlanmıştır. . Batch metoduna göre yapılan çalışmada adsorban olarak boksit ve montmorillonit kili kullanılmıştır, denge süresine 1 saat sonunda ulaşılmıştır. Bakır ve çinko adsorpsiyonu, adsorban dozunun ve pH'ın artmasıyla yükselmiştir. Bakır ve çinko adsorpsiyonu hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile iyi uyum sağlamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda boksit ve montmorillonit kili üzerinde yüksek bakır ve çinko adsorpsiyonu elde edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin Cu^{+2} giderimi % 98, Zn^{+2} giderimi % 97; boksitin ise Cu^{+2} ve Zn^{+2} giderimi % 99 olarak bulunmuştur. Boksit üzerinde, Cu^{+2} ve Zn^{+2} 'nin adsorpsiyonu sırasıyla Kf değeri (Freundlich katsayısı) 4,179 ve 2,882, Qo (Langmuir katsayısı) değeri 9,115 ve 5,97 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: adsorpsiyon, montmorillonit kili, boksit, batch metodu

ABSTRACT

MSc Thesis

ADSORPTION OF COPPER AND ZINC ON BAUXITE AND MONTMORILLONITE STYLE CLAYS

Bilal BİLGİÇ

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. A.Dilek ATASOY
Year: 2013, Page: 67**

The removal alternatives by the cheap and easy supplied materials of heavy metals which cause the important problems in the environment were researched in this thesis. The aim of the research was to remove Cu^{+2} and Zn^{+2} from the water by the adsorption that is a cheap and an effective method. Batch Method was used in the study and bauxite and montmorillonit were used as the adsorbents. The equilibrium level was reached in an hour. Adsorption of the copper and Zinc was increased with the increasing of pH and adsorbent dose. Adsorption of copper and zinc were fitted well with Freundlich and Langmuir isotherms. As a conclusion high adsorption of Cu and Zn adsorption was obtained on the bauxite and montmorillonit. When we reach to the adsorption equilibrium level Cu and Zn removal rates in montmorillonit were found as % 98 and % 97, respectively. . Both of Cu and Zn removal rates were found as % 99 in bauxite. Cu and Zn adsorption on bauxite were found higher than adsorption on montmorillonit with Kf (Freundlich constant) values of 4.179 and 2.882 and Qo(Langmuir constant) values of 9.115 and 5.97, respectively.

KEY WORDS : adsorbtion, montmorillonit, bauxite, batch method

TEŞEKKÜR

Tez alışmam ve yüksek lisans öğrenimim süresince benden yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen fikir, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her zaman bana destek olan ve bundan sonraki hayatımda kişilik, bilgi ve hayat felsefesiyle kendisini daima örnek alacağım saygıdeğer danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY başta olmak üzere Harran niversitesi evre Mühendisliği Bölümü ğretim üyelerine ve İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü ğretim yesi Sayın Doç. Dr. Mustafa KUMRAL' a sonsuz şükranlarımı arz ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince yardımlarını ve ilgisini esirgemeyen Ağrı İbrahim een niversitesi evre Mühendisliği Bölümü akademik personeli değerli arkadaşım Sayın Arş. Gör. Nesrin DURSUN' a, laboratuvar çalışmalarımda yardımları ve destekleriyle yanımda olan değerli arkadaşlarım evre Mühendisi Melik SAğIR ve evre Mühendisi İbrahim Halil DİREK' e, yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında engin İngilizce bilgisinden faydalandığım değerli kuzenim ve adaşım Sayın Bilal BİLGİÇ' e sonsuz teőkrlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olup sevgi ve desteklerini hiç esirgemeyen aileme de sonsuz şükranlarımı arz ederim.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi	4
Şekil 1.2. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi	9
Şekil 1.3. Langmuir izoterminin grafiksel olarak gösterilişi	15
Şekil 1.4. Freundlich izoterminin grafiksel olarak gösterilişi	16
Şekil 1.5. B.E.T izoterminin grafiksel olarak gösterilişi	17
Şekil 1.6. Adsorbanların sınıflandırılması	19
Şekil 1.7. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması.	20
Şekil 1.8. Montmorillonitin kristal yapısının, şematik gösterimi ve birim hücre yapısı	22
Şekil 3.1. Kil boyutundaki boksite ait X-Ray Kırınım Grafiği.....	34
Şekil 3.2. Montmorillonit kiline ait X-Ray Kırınım Grafiği	36
Şekil 3.3. Malzemeler, cihazlar ve laboratuvar çalışmasına ait resimler.....	39
Şekil 4.1. Boksit ve montmorillonit üzerinde zamana bağlı Cu ve Zn adsorpsiyon değerleri.....	44
Şekil 4.2. Boksit miktarına bağlı Cu adsorpsiyonu (A), Zn adsorpsiyonu (B), Montmorillonit miktarına bağlı Cu adsorpsiyonu (C), Zn adsorpsiyonu (D)	47
Şekil 4.3. Adsorban miktarlarına bağlı olarak Cu ve Zn adsorpsiyon değerleri.....	48
Şekil 4.4. Boksit ve montmorillonit üzerinde Cu adsorpsiyonunun pH ile değişimi	51
Şekil 4.5. Boksit ve montmorillonit üzerinde Zn adsorpsiyonunun pH ile değişimi	51
Şekil 4.6. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri	53
Şekil 4.7. Boksit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu	55
Şekil 4.8. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu	56
Şekil 4.9. Boksit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu	56
Şekil 4.10. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu	57
Şekil 4.11. Boksit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu.....	58
Şekil 4.12. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu.....	59
Şekil 4.13. Boksit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu	59
Şekil 4.14. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Çeşitli endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri.....	4
Çizelge 1.2. Bakırın genel özellikleri.....	6
Çizelge 1.3. Çinkonun genel özellikleri.....	8
Çizelge 1.4. Modül Değerlerine Göre Boksit Sınıfları.....	26
Çizelge 1.5. Bev değerlerine göre sınıflandırma.....	27
Çizelge 1.6. Kullanım alanlarına göre sınıflandırma.....	27
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan boksitin kimyasal kompozisyonu.....	33
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan montmorillonitin kimyasal kompozisyonu.....	35
Çizelge 4.1. Boksit üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması.....	42
Çizelge 4.2. Montmorillonit üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması.....	43
Çizelge 4.3. Boksit miktarlarına göre çözeltideki Cu ve Zn konsantrasyonları.....	46
Çizelge 4.4. Montmorillonit miktarlarına göre çözeltideki Cu ve Zn konsantrasyonları.....	46
Çizelge 4.5. Cu adsorpsiyonunda pH etkisi.....	50
Çizelge 4.6. Zn adsorpsiyonunda pH etkisi.....	50
Çizelge 4.7. Bakır ve çinko adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri.....	55
Çizelge 4.8. Bakır ve çinko adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri.....	58

SİMGELER DİZİNİ

1/nf	Freundlich üssü
A	Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
a	Langmuir izotermi sabiti
b	Adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarı
c	Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
C	Denge halindeki çözeltilde adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
Cs	Çözeltideki adsorbanın doyum konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
Co	Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)
Ct	Çözeltideki metal konsantrasyonu (mg/L)
Cm	Adsorban (kil) miktarı(g)
K	Freundlich izotermi sabiti
m	Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)
nf	Freundlich izotermi sabiti
X	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
Xm	Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)
k	Langmuir sabiti
Kd	Adsorpsiyon Dağılım Katsayısı
Kf	Freundlich adsorpsiyon katsayısı
Rpm	Dakikada bir vuruş
ΔG	Adsorpsiyonun serbest entalpisi(kj mol-1)
ΔH	Adsorpsiyonun entalpisi(kj mol-1)
ΔS	Adsorpsiyon entropisi(kj mol-1)
T	Sıcaklık($^{\circ}C$)
Q	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
n	Giderim (adsorpsiyon) verimi(%)
V	Çözelti hacmi (1 L)

1.GİRİŞ

İnsanoğlu varoluşundan itibaren doğal çevresini kirletmeye, değiştirmeye ve doğada var olan dengeleri bozmaya başlamıştır. İçinde yaşadığımız yüzyılda ise doğal çevremiz, düzensiz ve denetimsiz gelişen endüstri, nüfusun hızla artması ve aşırı tüketim gibi faktörlerle tahrip olmaktadır. Hayatın temel öğeleri olan hava, su ve toprakta oluşan kirlilik ise insan hayatını ve geleceğini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle doğal su kaynaklarının sulama ve elektrik enerjisi elde etmek için baraj ve göletlerde toplanması, kanalizasyon ve sanayi atık sularının bu kaynaklara arıtma işlemine tabi tutulmadan verilmesi, tarımsal mücadelede kullanılan kimyasal ilaçların çeşitli yollarla bu sulara karışması, suların kirlenmesine ve doğal özelliklerini kaybetmelerine neden olmaktadır. Akarsu ve göllerin kirlenmesi burada yaşayan canlıların yaşamını sınırlandırarak birçok türün yok olmasına veya yok olma tehlikesiyle karşı karşıya gelmesine sebep olmaktadır.

İnsanoğlu doğaya yardımcı olabilmek amacıyla yine suni olan atık arıtma yöntemlerine başvurmuştur. Kullanılan atık arıtma yöntemlerinin veya sistemlerinin çoğu atık arıtımında etkindirler ama işlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların uzaklaştırılmasından kaynaklanan sorunlar madalyonun diğer yüzüdür. Bu nedenle bilim adamları çevre ile dost olan yeni arıtma sistemleri geliştirmek için çalışmaktadır. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulabilmektedir. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğu ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Zehir etkisi gösteren ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zararlı hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Çeşitli ağır metaller; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Zn gibi elementlerdir. Bunların toksik ve kanserojen

etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla arttırmaktadır.

Teknolojideki yeni gelişmeler, endüstriyel atıklarda bulunan ağır metal iyonlarının ekolojik sisteme zarar vermeyecek şekilde elimine edilmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına da yardımcı olmaktadır. Bu temizleme teknolojilerinin ucuz, kolay uygulanabilir ve çeşitli endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek nitelikte olması gerekmektedir. Kirliliğe neden olan ağır metal iyonlarının doğal ortamdaki seviyelerinin belirlenmesi ve uzaklaştırılması konusunda sayısız bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış ve çok sayıda değişik analitik teknik ve yöntem araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bu teknik ve yöntemlerden bazıları: kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyona dayalı teknikler, elektroliz ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir. Bu teknik ve yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyona dayalı olanlardır.

Adsorpsiyona dayalı tekniklerde çok çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanlarda aranan en önemli özellikler; yüksek seçicilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek ömre sahip, ucuz ve temini kolay bir adsorban olmasıdır. Literatürde oldukça fazla sayıda test edilmiş adsorban mevcuttur. Bu adsorbanlar arasından aktif karbon, metal oksitler, killer, iyon değiştirici reçineler, bitkisel ve hayvansal kökenli atıklar ve çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş şelat yapıcı maddeler sayılabilir (Karabulut ve ark., 2000, Sarkar ve ark., 1996). Çevresel kirlilikleri elimine etmek amacıyla test edilen birçok adsorbanın kullanılabilirliğinin belirlenmesi ve/veya mevcut adsorpsiyon kapasitesinin artırılması konusunda literatürde yapılmış ve yapılmakta olan çok sayıda araştırma bulunmaktadır (Özaşık, 2002, Sarkar ve ark., 1996).

Yapılan bu tez çalışmasının amacı, farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini ve bu adsorbanlar üzerinde ağır metallerin giderim kapasitelerini belirlemektir. Bu nedenle literatürde çok fazla çalışılmamış olan boksit ve montmorillonit kili adsorban olarak kullanılarak bakır ve çinko ağır metallerinin giderim kapasiteleri araştırılmıştır.

1.1. Ağır Metaller ve Etkileri

Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir. Bu grup içerisinde kursun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunabilmektedirler (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

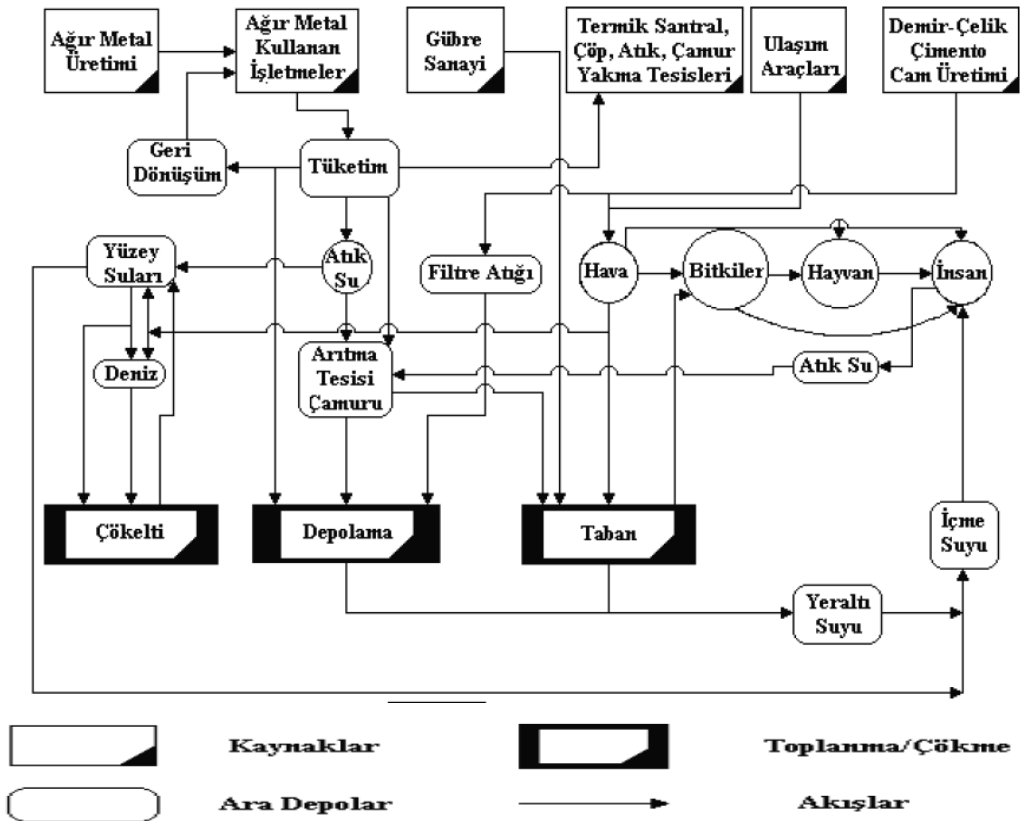
Ağır metaller çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanoğlunun yaptığı gündelik faaliyetler almaktadır. Maden faaliyetleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, eksoz emisyonları, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler (Kahvecioğlu ve ark., 2004, Karabulut ve ark., 2000). Ağır metallerin yer üstü ve yer altı su kaynaklarına ulaşması endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına karışması ve asit yağmurları ile gerçekleşmektedir. Endüstriyel atıklar içerisinde yer alan ve çevreye zarar veren ağır metal türleri metal kaplamacılık, kömür, metal madenciliği, deri ve cila endüstrilerinin kaplama, yıkama ve durulama atık sularında bulunmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2004, Wieder 1990, Al-Asheh ve ark., 1999). Ayrıca, asit yağmurlarının toprağa ulaşması ile birlikte toprak bünyesinde bulunan ağır metallerin çözünmesi gerçekleşmektedir. Böylece çözünen ağır metaller ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak su kirliliğine neden olmaktadır. Su kaynaklarına taşınmış olan ağır metaller aşırı derecede seyrelmiş olurlar ve kısmen karbonat, sülfat, sülfürleri halinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çökerler, dolayısıyla bu bölgede toplanırlar. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olması bu bölgede ağır metal derişiminin sürekli olarak artısına neden olmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Genel olarak endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri Çizelge 1.1. de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Çeşitli endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor - alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir - Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin çevreye yayılma süreci incelendiğinde, bu yayılmanın çeşitli sektörlerin farklı işlem kademelerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 1.1'de farklı sektörlerden çevreye ağır metal yayılması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi

1.1.1. Bakır ve çinkonun kullanım alanları, çevre ve sağlık üzerine etkileri

Ağır metaller, aralarında kursun, kadmiyum, krom, bakır, kobalt, nikel, çinko, civa, arsenik, antimon, berilyum, selenyum, talyum ve tellür gibi çok bilinen elementlerin bulunduğu geniş bir yelpazeye sahiptir.

Bazı ağır metallerin organizmada işlevsel olarak görev aldığı, eser miktarlarda vücutta bulunması gerektiği ve düzenli bir şekilde besinler yoluyla alınmalarının yaşamsal olarak zorunlu olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya koyulmuştur. Hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme sürecinin vazgeçilmez bir parçası olan bakır; vücutta insülin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkilediği bilinen krom; vücutta yapıtaşı olarak B₁₂ vitamininin yapısında yer alan kobalt bu yaşamsal metallere örnek olarak gösterilebilir. Bununla birlikte, belirli sınırların üzerinde bulunabilecek her türlü metalin, canlı organizmalar üzerinde zararlı etkilere sahip olacağı da bilinmektedir (İlhan ve ark., 2005).

İnsan sağlığını olumsuz yönde etkileyen ağır metaller arasında atmosferde yaygın olarak bulunan ve bu araştırmada incelenen bakır ve çinkonun çevreye yayılmasına neden olan kaynaklar, kullanım alanları ve zararlı etkileri aşağıda verilmiştir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

1.1.1.1. Bakır

Periyodik tablonun I B grubunda yer alan, kırmızımsı renkte, ısıyı ve elektriği çok iyi ileten, çok sert olmadığı için kolayca levha ve tel haline getirilebilen bir metaldir. Bakırın genel özellikleri Çizelge 1.2. de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bakırın genel özellikleri

Atom Numarası	29
Atom Yarıçapı (Å ⁰)	1,17
İyon Yarıçapı (Å ⁰)	Cu ⁺¹ : 0,96 Cu ⁺² : 0,69
Elektronegatiflik	1,9
Erime Noktası (°C)	1083
Kaynama Noktası (°C)	2595
Yoğunluğu (20 °C de) (g / cm ³)	8,92
Yükseltgenme Basamağı	+1 , +2
Birinci İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	745
İkinci İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	1958
Üçüncü İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	3354
Elektrik iletkenliği (μ .ohm ⁻¹)	0,593
Elektron Dağılımı	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹
İzotopları	63 (%69,09) 65(%30,91)

Doğal bakır yeryüzünün birçok yerinde bazaltlı lavların temel bileşeni olduğu gibi, bakır bileşiklerinden indirgenmiş metal halinde de bulunabilir. Bakır, havanın ve deniz suyunun etkilerine karşı dayanıklıdır ama uzun süre açık havada kaldığında üstünde yeşil renkli ince bir koruyucu bakır karbonat katmanı oluşturur.

Endüstride önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği sayesinde elektrik santralleri ve elektrik devrelerinin üretilmesinde, çekilebilme ve dövülebilme

özelliğinin bulunmasından dolayı süs eşyası ve sanat eserlerinin yapımında, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olması gibi özelliklere sahip olması nedeniyle borular, vanalar ve basınçlı sistemlerde bakır kullanımı oldukça yaygın bir hale gelmiştir (Özaşık 2002, Çay 2003).

Bakırın canlılar üzerindeki etkisi kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişmektedir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için organizmada temel yapı bileşeni görevi üstlenebilmektedir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılmaktadır (Spanos ve Lycourghiotis, 1995, Özaşık 2002, Kartal ve ark.) . Örneğin %1-20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı “Bordo-Karışımı” olarak bilinir ve bağcılıkta fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve insan elinin sıkça temas ettiği bölgelerde bakır alaşımlardan imal edilen malzemeler kullanılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenmektedir. Bununla birlikte bakırın vücutta aşırı derecede birikmesi mide ve bağırsak ağrılarına, karaciğer rahatsızlıklarına ve anemiye neden olmaktadır (Brown ve ark.,2000). Yine aşırı bakır, gözlerde bozukluklara, deride tahrişe, iltihaplanma ve kasıntılara neden olur. Ayrıca, yapılan bir araştırmada bakır içeren sprey kokusuna maruz kalan kişilerde akciğer kanseri görülme riskinin fazla olduğu ortaya çıkmıştır (Karabulut ve ark., 2000).

Yüzeysel sularda 1 mg/l’ nin altındaki bakır konsantrasyonlarında dahi su bitkilerine toksik etkide bulunabilmektedir. 1mg/l konsantrasyondaki bakır bazı balık türleri için toksik olabilmektedir (Demirel, 2008).

1.1.1.2. Çinko

Çinko , mavimsi açık gri renkte, kırılabilir bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılabilir. 120 °C’de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif

değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir (Web 1).

Çinko, bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde genelde iyonik bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Mineral asitlerinde H_2 çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO_x çıkışı olur. Dolayısıyla çinko, özellikle toz halde çok etkili bir indirgeyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğrattır. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazla ise de yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer. Civa ile sert bir amalgam meydana getirir. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok az çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanıma sahiptir.

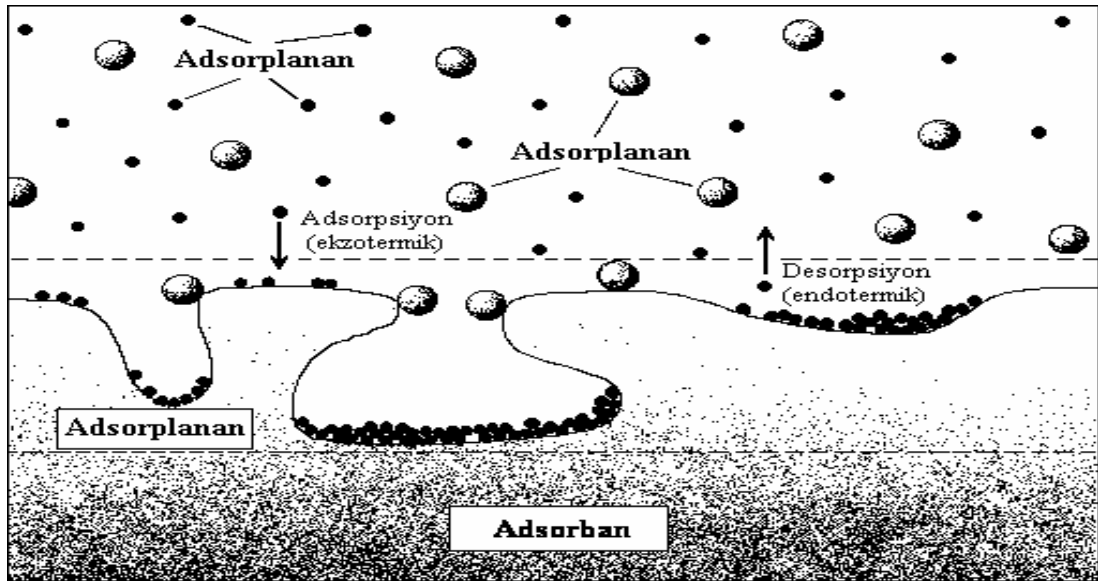
Çizelge 1.3. Çinkonun genel özellikleri

Atom Numarası	30
Atom Yarıçapı (A^0)	1,35
İyon Yarıçapı (A^0)	0,83
Elektronegatiflik	1,65
Erime Noktası (0C)	419,53
Kaynama Noktası (0C)	907
Yoğunluğu (20^0C de) (g / cm^3)	7,14
Yükseltgenme Basamağı	+2
Birinci İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	906,4
Elektron Dağılımı	(Ar) $3d^{10} 4s^2$

Çinko atıklarının başlıca kaynağı elektrolitik kaplama banyolarıdır. Bu banyoların çoğunluğu çinko siyanür içeren bazik çözeltilerdir. Çinko en çok galvanizlemede kullanılmaktadır. Galvanizleme bazik çözeltide siyanürlü ortamda ve asidik ortamda çinko sülfat varlığında yapılabildiğinden atık sularda bu iyonların yanında demir iyonları da bulunur. Demiri korozyondan korumak için çinko ile kaplanır ve “galvenize demir” adını alır. İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer havai hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile bilhassa otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli alanlardır. Ergin bir insanda günlük Zn ihtiyacı 8-20 mg kadardır. İnsan vücudu 2 gram kadar çinko içerir ve Zn birçok enzim sistemine girer (Web 2).

1.2. Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (Yıldız, 1995). Katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına da desorpsiyon denir (Sarıkaya, 2004). Adsorplanan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki katıya da adsorban adı verilir (Atkins, 2001).



Şekil 1.2. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi

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

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon entropisi ΔS değeri de daima eksi işaretlidir

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

Eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisi ΔH daima eksi işaretlidir yani ekzotermiktir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır . Adsorpsiyon ısısının ekzotermik yani ısı salan tepkime olmasından dolayı adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Bunun sonucu sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli ölçüde azaltır.

Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler. Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmışı anlamındaki fizisorpsiyonda adsorbant ile adsorban arasında bir Van der Waals etkileşimleri vardır. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül sonunda enerjisini giderek kaybederek yüzeye bağlanır. Fizisorpsiyon entalpisi 20 kJ mol^{-1} civarındadır. Kimyasal adsorpsiyonun kısaltılmışı olarak kullanılan kemisorpsiyon da moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye tutunurlar. Kemisorpsiyon entalpisi 200 kJmol^{-1} civarındadır (Atkins, 2001).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler

olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Sarıkaya, 2004).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon infrared spektrumları ile de incelenebilir. Spektrumun dalga boyunda herhangi bir değişiklik yoksa kimyasal bir değişme olmamıştır yani adsorpsiyon fizikseldir. Farklı dalga boylarında yeni pikler elde edilmişse bu yeni kimyasal bağların meydana geldiğini gösterir. Bu durumda adsorpsiyon kimyasaldır.

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında zayıf bağlayıcı kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup, moleküller arasında herhangi bir elektron alış verisi veya elektron paylaşımı olmaz. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verisi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorplayanın yüzeyinden ayrılması, yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir süreçtir.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorplayıcılar ile kimyasal bağ oluştururlar.
- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken, bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür.

- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile gerçekleşir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda ilave ek bir enerji gerekebilir (Smith, 1981).

1.2.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

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

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır .

Tuz etkisi: Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktırlar.

Ayrıca temas süresi, adsorban miktarı ve kirlenici konsantrasyonu gibi parametreler de adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendirler.

1.2.2. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler ve adsorpsiyon izotermi

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi, su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler. Arıtılmadan tesisten çıkan bu gibi maddelerle alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon amacı ile kullanılır.

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır ve adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimi, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarına karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir (Arslan, 2009). Adsorpsiyon denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir.

1.2.2.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun

yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

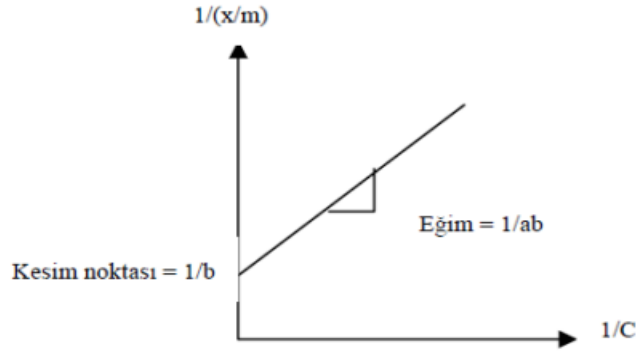
Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{1}{x/m} = \frac{(1+ac)}{abc} \quad (1.2)$$

veya

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \quad (1.3)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izoterminde uyuyorsa $1/(x/m)$ değerine karşı $1/c$ değerleri noktalandığında Şekil 1.3' teki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da a ve b sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 1.3. Langmuir izoterminin grafiksel olarak gösterilişi

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981).

1.2.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich(1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad (1.4)$$

x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)

K = Freundlich izotermi sabiti

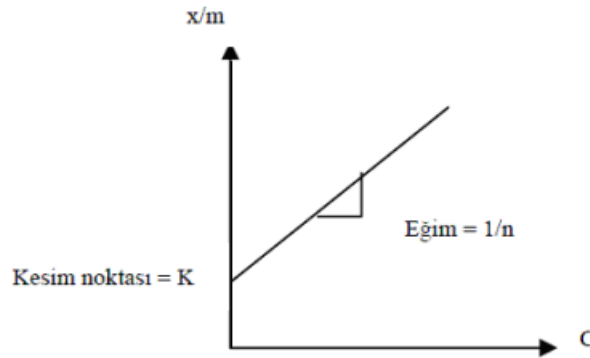
C = Denge halindeki çözeltilde adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

nf = Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınır, denklem;

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C \quad (1.5)$$

şekline girer. Böylece, $\log (x/m)$ 'e karşı $\log C$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa bir Şekil 1.4'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve K sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir. Eksenler logaritmik ölçekte dir.



Şekil 1.4. Freundlich izotermine grafiksel olarak gösterilişi

Freundlich denkleminin yüksek basınçlarda veya yüksek derişimlerde doğru sonuç vermediği bilinmektedir. Freundlich izoterm teorisinde çözelti derişimleri değiştikçe adsorbanın bilinen kütlesi üzerinde adsorplanan iyon ya da molekül miktarının, ilgili iyon ya da molekülün çözeltideki derişimine oranının değiştireceği öngörülmektedir (Brown ve ark., 2000)

1.2.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorban yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{x}{m} = \frac{AC_{xm}}{(C_s - C)[1 + (A-1)C/C_s]} \quad (1.6)$$

x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)

A = Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

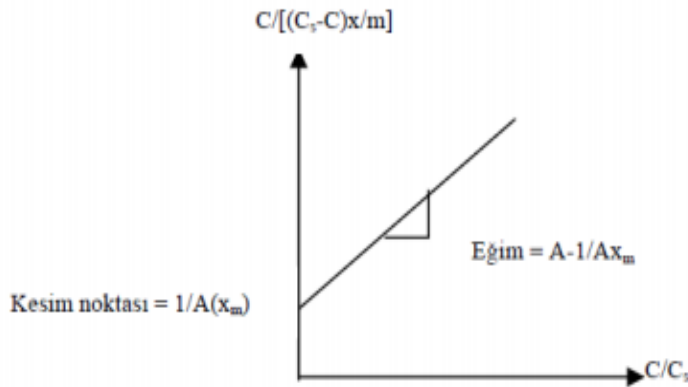
x_m = Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)

C_s = Çözeltideki adsorbanın doygunluk konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

Denklem yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x/m]} = \left[\frac{1}{Ax_m} \right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (1.7)$$

elde edilir. Buradan hareketle C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s - C)x/m]$ değerleri noktalandığında aşağıda Şekil 2.8'te görüldüğü gibi eğimi $A-1/Ax_m$ olan ve kesim noktası $1/A(x_m)$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.5. B.E.T izoterminin grafiksel olarak gösterilişi

Langmuir, Freundlich ve BET izotermilerinin tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır. Genelde, Langmuir ve BET denklemleri karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemindeki kadar iyi uygulanamazlar. Böylece Freundlich denkleminin Çevre Mühendisliğindeki uygulamaları daha geniş yer bulmaktadır. Uygulamada ise hangi izotermin uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir (Şahin, 2013).

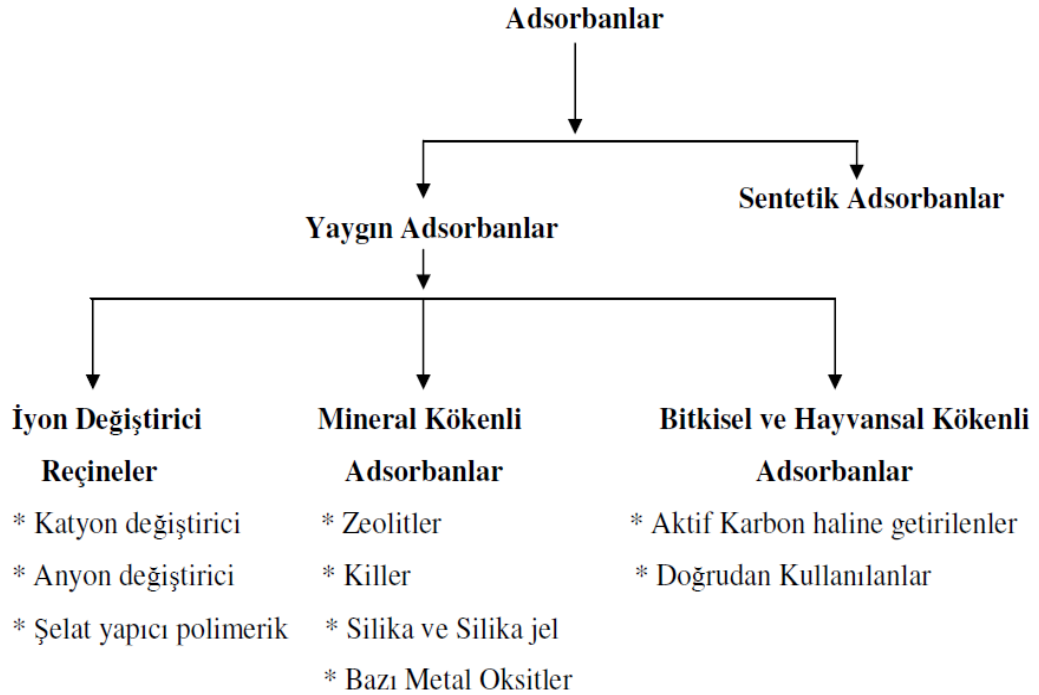
1.3. Adsorban olarak kullanılan maddeler

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az veya çok adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler. Adsorpsiyon yeteneği yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jel, metal oksitler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir (Sarıkaya, 1993).

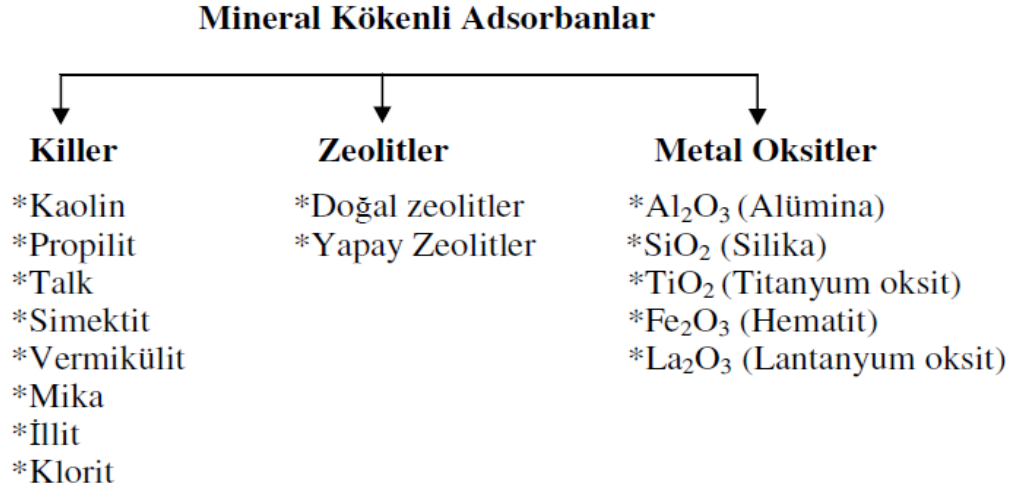
Adsorpsiyon yeteneği yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluklar, oyuklar, kanallar ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilmektedir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişim göstermektedir. Genişliği 2nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm boyutundan büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbanın gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorpsiyon yeteneği bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

1.3.1. Adsorbanların sınıflandırılması

İyon ve moleküllerin çeşitli adsorbanlar üzerinde genel tutunma mekanizmaları çoğunlukla birbirine benzemekle birlikte, adsorbanların doğası ve kimyasal yapıları etkin adsorpsiyon mekanizmasının tipini belirleyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işlemlerinde, kullanılan adsorbanın yeterli seçiciliğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek bir ömre sahip olması gibi özellikleri içermesi tercih edilmektedir (Qadeer ve Hanif, 1993). Literatürde çok çeşitli adsorbanlar mevcut olup, adsorpsiyona dayalı yöntemlerde kullanılan adsorbanları yaygın adsorbanlar, sentetik (yapay) adsorbanlar ve modifiye edilmiş adsorbanlar olmak üzere üç ana başlık altında incelemek mümkündür. Şekil 1.6'da adsorbanların, Şekil 1.7'de ise mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Adsorbanların sınıflandırılması



Şekil 1.7. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması.

1.3.1.1. Killer

Toprak sedimentlerinin ve kayaların koloidal kesrini meydana getiren mineraller killer olarak tanımlanmaktadır. Killer, volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri sonucunda oluşurlar. Killer çeşitli kil minerallerinin bir veya birkaçının karışımı halinde bulunurlar. Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum ve magnezyum hidroksitlerinin silikatlarıdır. Kil mineralleri; tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum ve magnezyum silikatlar ve lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlar olmak üzere iki halde bulunabilmektedirler. Birinci yapıya örnek olarak kaolinit, montmorillonit, illit, talk, propilit ve vermikülit verilebilirken ikinci yapıya örnek olarak ise sepiolit ve paligorskit örnek olarak verilebilmektedir (Çağlar, 2003).

Tabakalı kil mineralleri “T” ve “O” olarak simgelenen tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki tip tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, atom düzlemlerinin birinin diğerinin üzerine yerleşmesi ile oluşur. Oksijen düzleminin üzerine bir silika düzlemi veya bir alüminyum düzlemi ve bunların üzerine de diğer oksijen düzleminin yerleşmesi ile devam eder.

❖ Kil minerallerinin kullanım alanları

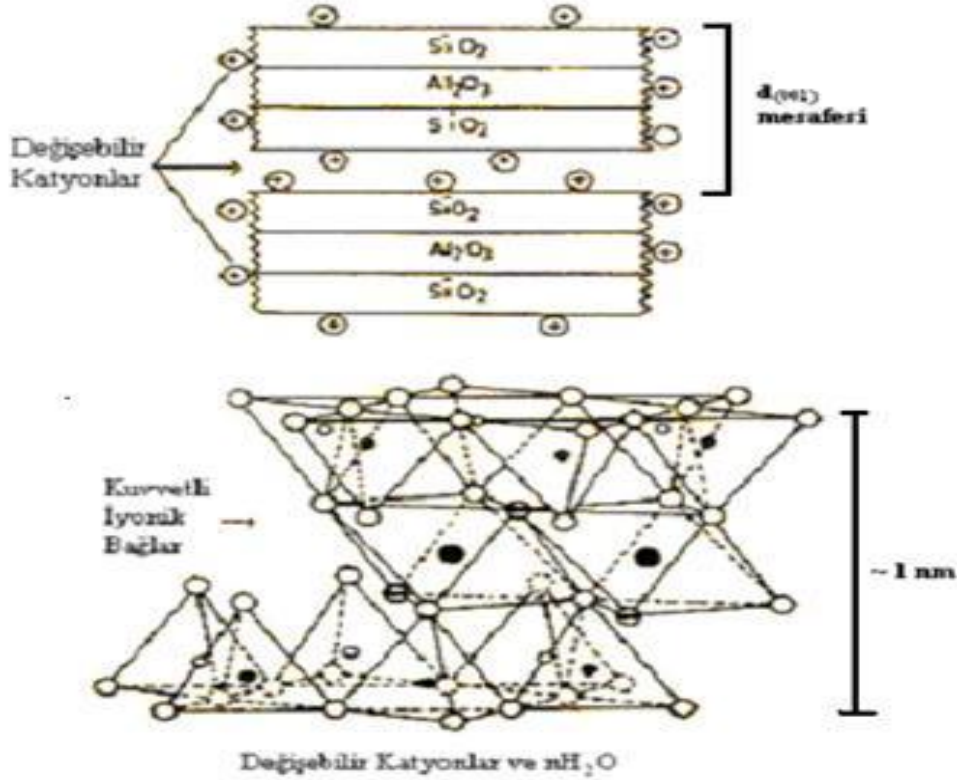
Killer ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle endüstride ve eczacılıkta pek çok kullanım alanları mevcuttur. Özellikle kaolinler, smektitler, paligorskit ve sepiolit endüstride ve eczacılıkta yaygın olarak kullanılan başlıca minerallerdir. Döküm sanayinde döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırmaları, petrol arama çalışmalarında sondaj çamurunun yapımında kullanılmaları, gıda endüstrisinde meyve suları ve sıvı yağların ağartılmasında kullanılmaları sayılabilir. Bunlara ilaveten çimentoların dayanım özelliklerini arttırmaları, seramik sanayinde seramik hamurunun plastik özelliklerini geliştirirler, kağıt endüstrisinde kağıt hamurundaki yağ ve reçine gibi maddelerin topaklanmasını engellerler, boyalarda ve mürekkeplerde yayılma yeteneğini geliştirirler. ilaç ve kozmetik sanayinde etki ve dolgu maddesi olarak, tarımda gübre yapımında ve zirai mücadelede taşıyıcı adsorban olarak kullanılırlar (Çağlar, 2003).

❖ Killerin adsorban olarak kullanılması

Killerin adsorpsiyon özellikleri silikat minerallerinin yapısında bulunan negatif yükten kaynaklanır. Yüksek yüzey alanına ($800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip killerin adsorpsiyon kapasitesi de oldukça yüksektir. Örneğin, montmorillonit kili, en küçük kristal yapıya, en büyük yüzey alanına, en yüksek katyon değiştirme kapasitesine ve en büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Smektit grubundan olan bentonit, düşük maliyetli ve bolluğu nedeniyle atık sulardan ağır metal giderilmesinde faydalanılan güçlü bir adsorbandır. Buna ilaveten sepiolit, sularda bulunan nitrat kirliliğinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca killer adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla modifiye edilebilirler (Akkurt ve ark., 2002). Adsorpsiyon özelliklerine sahip olan killer, petrol, yağ ve mumlardan (parafinlerden) renklendirici maddelerin uzaklaştırılmasında, benzinden yapışkanların uzaklaştırılmasında ve benzinin renksizleştirilmesinde kullanılmaktadır (Kuşçu, 2001).

❖ Montmorillonit kili

Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir. Sementit kili ile aynı özelliklere sahip bu killerin grup adı Smektit olarak bilinmektedir .Şekil 1.8' de montmorillonit kilinin kristal yapısı gösterilmiştir (Web 3).



Şekil 1.8. Montmorillonitin kristal yapısının, şematik gösterimi ve birim hücre yapısı

Montmorillonit ismi, hidrate olabilen kil mineralleri grubunu belirtmek için kullanılır. Son yıllarda bu grubu ifade etmek üzere "smektitin" kullanılması benimsenmiştir (Sağlam, 1994). Bu yüzden smektitin minerolojik analizi oldukça önemlidir. Smektit minerali iki alt gruba ayrılır: trioktahedral ve dioktahedral. Smektit (montmorillonit) grubu içine giren mineraller aşağıda verilmiştir. Bu mineraller, yapı bakımından montmorillonite benzemekle beraber, kimyasal yapı bakımından ayrıcalık gösterirler.

Dioktahedral smektit: Montmorillonit, biedelit, nontronit

Trioktahedral smektit Hektorit ,saponit

❖ Montmorillonit üzerinde katyon adsorpsiyonu

Çeşitli katyonlar özellikle kil taneciklerinin yüzeyinde, çözeltideki diğer katyonlarla yer değiştirebilecek şekilde tutulurlar. Bu olaya katyon adsorpsiyonu denir. Kil taneciklerinin katyonları adsorbe gücü

- Kolloidal taneciklerin elektrik yüküne
- Kilin tipine
- Adsorbe edilen katyon cinsine bağlıdır.

Katyon adsorpsiyonu, esas itibariyle killerin sahip oldukları elektronegatif yüklerden ileri gelmektedir. Bu negatif yükler, dengelenmek amacıyla çözeltide bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coulomb yasasına göre kendi üzerlerine çekerler. Böylece katyon, kil taneciğinin yüzeyinde tutunmuş olur. Ekvivalent katyonlar arasında hidrate yarıçapı küçük olanlar, büyük olanlara göre daha kuvvetli tutulurlar.

Örneğin; iyonik yarıçapı daha büyük ($1,65\text{Å}^0$) olsa da, yarı çapı daha küçük ($5,05\text{Å}^0$) olan Cs^+ , iyonik yarıçapı daha küçük ($0,78\text{Å}^0$) olmakla beraber, hidrate yarıçapı çok daha büyük ($10,13\text{Å}^0$) olan Li^+ 'dan daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir.

Adsorpsiyon gücü, katyonların büyüklüğünün yanı sıra onların elektrik yük değerlerine de (valanslarına) bağlıdır. Genellikle monovalent katyonlar kil tarafından en zayıf olarak adsorbe edilmekte, katyonun elektrik yük değeri arttıkça, adsorbe edilmesi de daha kuvvetli olmaktadır. Kil tarafından adsorplanmış olan katyonların, kil yüzeyinden ayrılarak diğer katyonlarla yer değiştirmesi de öncelikle katyonun elektrik yük değerine bağlıdır. Elektrik yük değeri (valans) arttıkça, adsorplarına güçlerinin artısına paralel olarak, daha zor bırakırlar.

Bir katyonun elektriksel alan şiddeti, katyonun değerliği ile doğru, yarıçapı ile ters orantılıdır. Elektriksel alan şiddeti yüksek olan bir katyonun su moleküllerini adsorbe etme gücü de yüksektir. Buna göre değerliği aynı olan katyonlardan, iyonik

yarıçapı küçük olanlar büyük olanlara kıyasla daha fazla su molekülü adsorbe ederler ve daha büyük bir hidrate yarıçapa sahip olurlar (Başak, 2006)

❖ Montmorillonit üzerinde katyon değiştirme

Kil taneciklerinin yüzeyinde adsorbe edilmiş katyonlarla, çözeltideki katyonlar arasında iki yönlü aktif dinamik bir denge vardır. Süspansiyonun katyon statüsü değiştikçe, çözeltideki katyonlar, yeni bir denge oluşuncaya dek, adsorbe edilmiş katyonlarla yer değiştirirler. Kil tanecikleri tarafından adsorbe edilen katyonlara değişebilen katyonlar; 100 g kilin veya toprağın adsorbe edebildiği miliekivalent cinsinden toplam katyon miktarına da katyon değiştirme kapasitesi denilmektedir.

Katyon değiştirmenin mekanizması şöyle açıklanabilir: kil tanecikleri tarafından adsorplanmış katyonlar, süspansiyonda hareketsiz durmayıp, Brown hareketi yapmaları nedeniyle sürekli titreşirler ve bazen kil yüzeyinden oldukça fazla uzaklaşırlar. Bu sırada süspansiyona ilave edilen bir elektrolitin katyonu veya çözeltide mevcut başka bir katyon araya girerek kil taneciği tarafından çekilir. Böylece süspansiyonda bulunan çözülebilir formdaki katyon adsorbe edilmiş olurken, titreşme sırasında yüzeyden uzaklaşan katyon çözeltiliye geçer (Başak, 2006).

1.3.1.2. Boksit

Boksit sertliği 1-3, yoğunluğu 2,5-3,5 gr/cm³ arasında değişen alüminyum oksit ve hidroksitlerin bir karışımıdır. Dünyadaki metal alüminyum üretiminin % 90'ı bu cevherden temin edilmektedir. Bu bakımdan boksit cevheri dünya ticaretinde önemli bir yer tutmaktadır. Boksit, diyasporit (Al₂O₃.H₂O), böhmit [AlO(OH)], gibsit (hidrarjilit) [Al(OH)₃] minerallerinin bir karışımı olup genel olarak silis, demir oksitler ve TiO₂ içermektedir. Rengi, içerdiği demir miktarına bağlı olarak sarı, kahverengi ve kırmızı olabileceği gibi kirli-beyazdan, griye kadar değişmektedir. Boksitler aşağıda açıklandığı üzere üç grupta sınıflandırılır.

Minerolojik yapılarına göre boksitler

❖ Gibsitik boksitler (trihidratik)

Püskürük kayalardaki feldispat ve korundun düşük sıcaklıklarda dekompozisyonu ile oluşur.

❖ Böhmitik boksitler (monohidratik)

Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak ortaya çıkmışlardır.

❖ Diasporitik boksitler (monohidratik)

Yüksek sıcaklıklarda teşekkül ettikleri ileri sürülmektedir.

Oluşum tarzlarına göre boksitler

❖ Silikat boksitler

Alüminyumca zengin silikat kayaların aşınması ve yıkanması sonucu oluşurlar. Bunun için yağışlı ve ılık, tropikal iklimler, geçirgenliği ve tektonik stabilitesi olan kayalar en uygun ortamlardır. Diğer elemanların yüzey akıntılarıyla yıkanması alüminyumca zenginleşmeyi sağlar.

❖ Karstik boksitler

Kireçtaşı ve dolomitlerin karstik boşluklarında oluşurlar. Alüminyumca başka ortamlarda çözmüş olan asidik karakterli yüzey suları, kireçtaşları içinde nötrleşerek alüminyumca zenginleşmesine neden olurlar.

Endüstriyel olarak sınıflandırmalar

Bu sınıflandırma, kullanım amaçlarına göre dört şekilde yapılmaktadır.

❖ Al_2O_3/SiO_2 oranı ve Fe_2O_3 tenörüne göre sınıflandırma

$Al_2O_3/SiO_2 > 20$ Yüksek alüminalı cevher

" " = 10-20 Alüminalı cevher

" " = 4-10 Silisli cevher

" " < 4 Yüksek silisli cevher

% $Fe_2O_3 > 25$ Çok demirli cevher

" = 10-25 Demirli cevher

" < 10 Az demirli cevher

❖ Al_2O_3/SiO_2 (modül) oranına göre sınıflandırma

Bu tip sınıflandırma Çizelge 1.4. de gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Modül Değerlerine Göre Boksit Sınıfları

Karakteristik Bileşenler (%)	Endüstriyel Boksit			Alüminyum Hammadde Boksit			Alüminyumlu Kil
Al_2O_3 en çok	-	-	-	-	-	-	26
en az	46	46	40	40	35	26	-
SiO_2 en çok	1.6	6.5	10	15.4	30.7	30.6	30.6
Fe_2O_3 en çok	26	26	26	26	-	-	-
TiO_2 en çok	5	5	5	5	-	-	-
MODÜL (Al_2O_3/SiO_2)	10	7	4	2.6	1.14	0.85	-
CaO en çok	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-
MgO en çok	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-
P_2O_5 en çok	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-
SO_3 en çok	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-
C en çok	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-
S en çok	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-

Bev Değerlerine Göre Sınıflandırma

Özellikle Macaristan'da geliştirilmiş olan sınıflandırmaya göre Al_2O_3 ile SiO_2 yüzdesi farkı kullanılmakta olup, ortaya çıkan gruplar Çizelge 1.5' de gösterilmektedir.

Çizelge 1.5. Bev değerlerine göre sınıflandırma

Karakteristik Bileşenler (%)		Endüstriyel Boksit			Alüminyum Hammadde Boksit			Alüminyumlu Kil
Al ₂ O ₃	en çok	-	-	-	-	-	-	26
	en az	46	46	40	40	35	26	-
SiO ₂	en çok	1.6	6.5	10	15.4	30.7	30.6	30.6
Fe ₂ O ₃	en çok	26	26	26	26	-	-	-
TiO ₂	en çok	5	5	5	5	-	-	-
MODÜL (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)		10	7	4	2.6	1.14	0.85	-
CaO	en çok	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-
MgO	en çok	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-
P ₂ O ₅	en çok	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-
SO ₃	en çok	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-
C	en çok	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-
S	en çok	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-

Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırma

Bu tip sınıflandırmanın temel prensipleri Çizelge 1.6' da verilmiştir.

Çizelge 1.6. Kullanım alanlarına göre sınıflandırma

İçerik	Metalurjik	Kimyasal	Çimento	Refrakter	Aşındırıcı
Al ₂ O ₃	50-55	Min.55	45-55	84,5	80-88
SiO ₂	0.15	5-18	Max.6	7,5	4-8
Fe ₂ O ₃	5-30	Max.2	20-30	2,5	2-5
TiO ₂	0-6	3	3	4	2-5

Tropikal iklimlerde ve bol yağış alan yerlerde bulunur. Galyum gibi yan ürünlerde yapılabilir. Aynı zamanda ateş tuğlası sentetik mullit ve döküm maddeleri boksitten yapılır. Boksitten birçok kimyasal madde de üretilir bunlar su temizlenmesinde kullanılan alüminyum sülfat, sodyum alüminat petrol tasfiyesinde kullanılan al-klorür de bu kayaçtan üretilir. Zımpara kâğıdı, zımpara silindirleri keskinleştirmek için kullanılan zımpara taşı da boksitten yapılır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Singh ve diğerleri (1988), daha çok alüminosilikatlardan oluşan Çin kili kullanılarak atıksudan çinko giderimi çalışmışlardır. Kaolin grubunun önemli yapı özelliği su ilavesi ile kabarmamalarıdır. Kaolin ile maksimum giderim verimi pH=8'de sağlanmış ve adsorpsiyon kapasitesi 1.25 mg Zn⁺²/g olarak bulunmuştur.

Kesraoui ve Kavannagh (1993), yaptıkları bir çalışmada iki doğal zeolit çeşidi olan klinoplitolit ve chabazite'in karışık metaller içeren (Pb, Cd, Zn, Cr, Ni ve Co) atıksuların arıtımında giderim performansını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmaya göre klinoplitolit ve chabazite kullanılarak giderme veriminin %99'lara ulaştığını tespit etmişler.

Ersöz ve ark. (1995), sporopollenin şelat reçinesi ile sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Al(III) metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlar; pH ve sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkilerini araştırmışlardır.

Undaybeytia ve diğerleri (1996), montmorillonit üzerinde Cd⁺² ve Zn⁺² iyonlarının adsorpsiyonu değerlendirmişlerdir. Çinko, kadmiyuma göre daha yüksek iyonik potansiyele sahip olduğundan, kadmiyuma oranla montmorillonit üzerinde daha fazla tutulmuştur.

Hongping ve ark. (2000), kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında Ca-montmorillonit, illit ve kaolinitin Cu⁺², Pb⁺², Zn⁺², Cd⁺² ve Cr⁺³ iyonlarını adsorplamasını araştırmışlar ve Cr⁺³ un her üç kil minerali içinde en çok adsorplanan element olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında araştırma ile Pb⁺² nin illit ve kaolinite büyük bir eğilim gösterdiğini ve Cu⁺² 'ninde aynı düzeyde bir eğilimi montmorillonite karşı gösterdiğini, aynı zamanda solüsyon pH'sının yükseldiği durumlarda minerallerin adsorpsiyonunun da yükseldiğini saptamışlardır.

Singh ve ark. (2001), fosforlu killerin ortamlardaki Pb, Cd, ve Zn ağır metallerinin immobilizasyonu üzerine çalışmışlar ve bu ağır metallerin adsorplanmasında $Pb > Cd > Zn$ sıralamasının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Desorpsiyon işleminde ise tam tersi bir sıralama $Zn > Cd > Pb$ olduğu rapor edilmiştir.

Rengaraj ve ark. (2002), IRN77 katyon değiştirici reçinelerle, Cr(III), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Adsorpsiyona derişimin, pH' ın ve zamanın etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca Freundlich adsorpsiyon izotermi hesaplamışlardır. Sonuç olarak, kullanılan reçinenin etkili bir adsorban olduğunu ve bu metal iyonlarının % 95' ten fazlasının sulardan uzaklaştırılabileceğini belirtmişlerdir.

Abollino ve ark. (2003), Na-montmorillonit üzerine yedi metalin (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) adsorpsiyonuyla; pH'nın fonksiyonu, ligantların varlığı, farklı kararlılıktaki metallerin kompleks yapılarını çalışmışlardır. Namontmorillonit' in toplam kapasitesine karşı bu metalleri belirlemiştir. Sonuçta ise, Na-montmorillonit' in toplam kapasitesinin çalışılan tüm metalleri oldukça iyi tuttuğunu ispatlamışlardır. Killeri metallerin adsorplama sırasının ise $Mn < veya = Pb < veya = Cd < veya = Zn < Ni < Cu < Cr$ olduğunu göstermişlerdir.

Yavuz ve ark. (2003), kaolinit kullanarak Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) ağır metallerini sulu çözeltilerden ayırma çalışmaları yapmışlardır. Kinetik ve termodinamik parametrelerini de (ΔH , ΔG , ΔS) hesaplamışlardır. Sonuç olarak; adsorpsiyonun endotermik bir reaksiyon olduğunu ve metal adsorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olduğunu göstermişlerdir.

Aydın ve ark. (2004), doğal killerin ağır metalleri adsorbe etme kapasiteleri ve adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimini araştırmışlar, su içerisindeki ağır metal seviyesi 1000 mg/L konsantrasyonlarda Cu ve Zn ağır metallerini içeren stok çözeltiler, doğal kil olarak ise KDK' sı yüksek olan bentonit ve montmorillonit kullanmışlardır. Sonuç olarak Cu ağır metali için bentonit kilinin adsorpsiyon

kapasitesinin montmorillonit kiline göre daha yüksek olduğu ve Zn elementi için ise her iki kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesinin eşit olduğu belirtilmiştir.

Adebowale ve Unuabonah (2004), tarafından yapılan çalışmada Nijerya'nın Delta eyaletindeki Ubulu-ukwu' dan elde edilmiş kaolin $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ sülfat ve fosfat anyonlarıyla değiştirilerek, sırasıyla sülfatla ve fosfatla değiştirilmiş tutucu maddelere dönüştürülmüştür. Dört metal iyonun(Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2}) adsorpsiyonu metal iyon konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} metalleri; ortalama % 93.28, % 80.94, % 68.99 ve % 61.44 tutunma kapasitesi gösterir. Çeşitli madde tutucular için metal iyonların büyüklük sırası $\text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$ şeklindedir. Desorpsiyon çalışmaları, fosfatla değiştirilmiş madde tutucuların metal iyonları daha fazla tuttuğu gözlemlenmiştir. Bunu ise sülfatla değiştirilmiş kil ve değiştirilmemiş kil takip etmektedir.

Freibach ve Hadar (2004), yaptıkları çalışmada montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesini kaolinitten daha yüksek bulmuşlardır. Araştırmacılar bu durumun montmorillonitin yüzey alanının kaolinite göre daha yüksek olmasından dolayı olduğunu belirtmişlerdir.

Alyüz ve Veli (2005), atıksu arıtmak için kullanılan adsorbanlarla çalışmışlar; aktif karbonun yüksek maliyetli olmasından dolayı kil, zeolit ve kitosanın metal bağlama kapasitelerinin yüksek oluşundan dolayı aktif karbona alternatif olabileceğini belirtmişlerdir.

Akbal (2005), toz pomza kullanarak sulu çözeltilerden bazik boyaların adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Metilen mavisinin pomzayla adsorpsiyonu Batch adsorpsiyon tekniğiyle incelenmiştir. Ayrıca adsorban miktarı, zaman, derişim gibi parametrelerin etkileri de deneysel olarak incelenmiştir. Sonuç olarak, zamanın ve adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon artmış; bazik boya derişiminin artmasıyla da adsorpsiyon yavaşlamıştır. Freundlich adsorpsiyon izotermi de hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ikinci mertebeden reaksiyon modeliyle açıklanmıştır.

Birlik vd. (2006), çift baskılı polimer kullanarak bakırın ön deriştirme için SPE metodunu kullanmışlardır. Kitosan-süksinit metal kompleksli polimer anhidritlerle modifiye edilmiştir. Modifiye kitosan Cu(II) ile komplekslenmiş ve sonra APTS ile reaksiyona girmiştir. Hazırlanan adsorbanla çalışılmıştır

Malandrino ve ark. (2006), tarafından yapılan çalışmada vermikulit kili ile mangan, kadmiyum, nikel, çinko, bakır ve kurşun giderimi incelenmiştir. Ağır metallerin giderimi şu şekilde görülmüştür: Mn > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb.

Göde (2007), yaptığı çalışmada Yalvaç kilinin sulu çözeltilerden Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(III) uzaklaştırmasını incelemiştir. Deneylerde batch metodu ile pH, konsantrasyon, adsorban miktarı, zaman, sıcaklık parametreleri uygulanmıştır. Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi değerlendirilmiştir. X-Ray, FTIR, SEM ve element analizi kil karakterizasyonu gerçekleştirmiştir.

Bamgbose ve ark. (2010), sulu çözeltilerde demir ve kadmiyum iyonları uzaklaştırmak için, 25 °C' de konsantrasyon ve temas süresi gibi parametreler çalışmışlardır. Deneyler batch metodu ile yapılmıştır. Sonuçlar metal iyonları adsorpsiyonu için kitosanın adsorpsiyon kapasitesi yüksektir. FTIR çalışmasında kitosan ve metal kitosan komplekslerinin karakteristik pikleri incelenmiştir. Demir ve kadmiyum adsorpsiyon kinetiği tüm konsantrasyon değerleri Langmuir izotermi kullanıldığında tanımlanamamış fakat deneysel veriler Freundlich izotermi için uygun bulunmuştur

Bamidele ve Emmanuel (2010), tarafından yapılan çalışmada sülfat ve fosfatla modifiye edilmiş bentonit kilinin Cu⁺² ve Zn⁺² için adsorpsiyon ve kation değişim kapasitesi incelenmiştir. İnceleme sonucunda, adsorpsiyon ve kation değişim kapasitesinin arttığı görülmüş. Parametreler Freundlich ve langmuir izotermine göre değerlendirilmiş, Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür.

Wang ve Li (2011), tarafından yapılan çalışmada Çin'de Songhua Nehri üzerinde toplanan yüzeysel sediment örneklerinden kil mineralleri; Fe / Mn oksitler ve organik maddelerden tortu olarak ayrıştırılmıştır, Cu ve Zn adsorpsiyonu tortu bileşenler üzerinde incelenmiştir. İnceleme sonucunda kil minerallerin adsorpsiyon kapasitesi, işlenmemiş yüzeysel tortulardan Cu ve Zn için sırasıyla 1,6 ve 2,5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

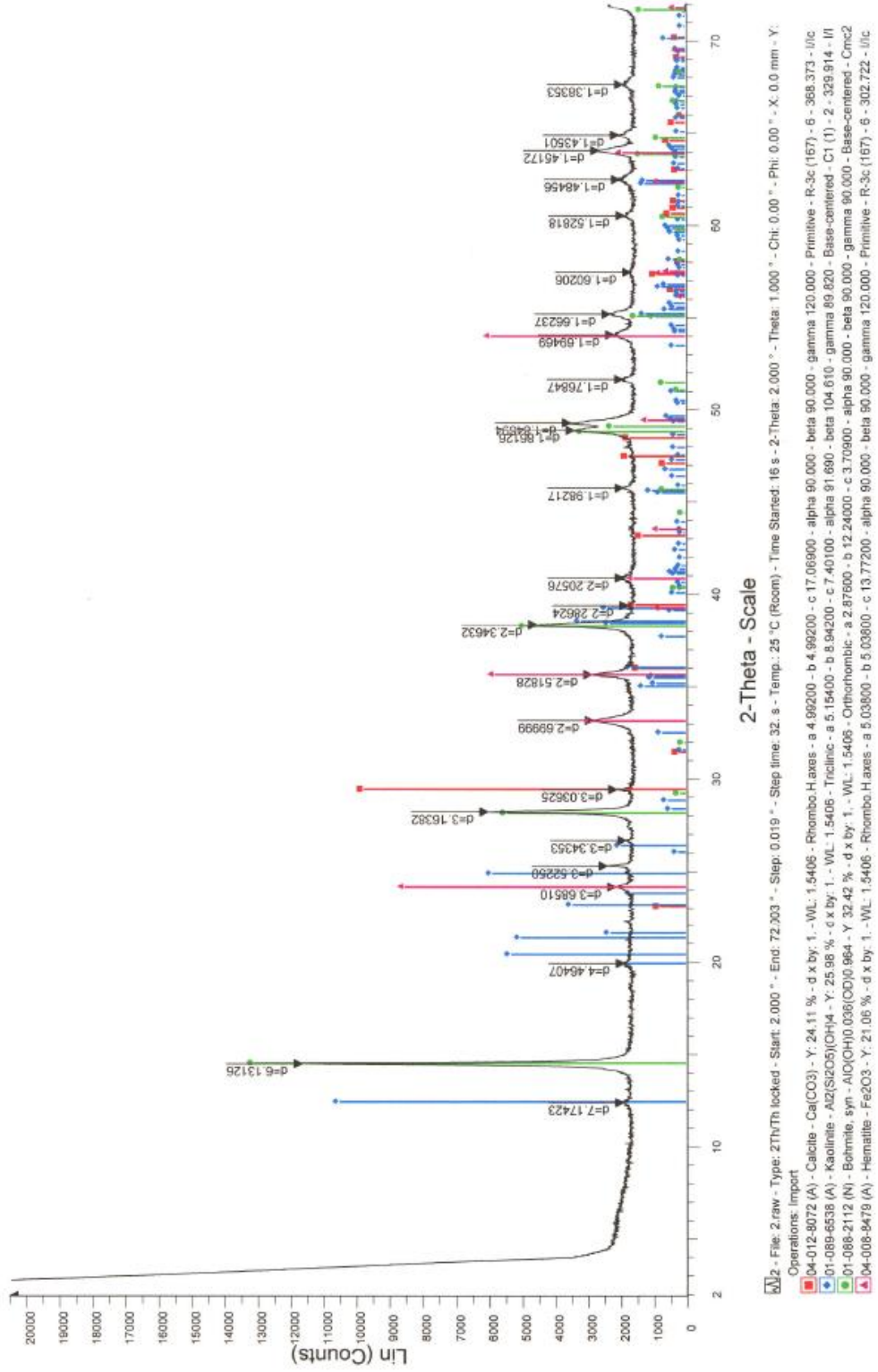
3.1. Adsorbanlar

3.1.1. Boksit

Boksit minerali, Seydişehir Alüminyum İşletmelerinden temin edilerek İTÜ maden fakültesi laboratuvarlarında kil boyutunda öğütülmüştür. Saf su ile yıkanarak etüvde 105 °C'de kurutulmuş ve tekrar ufalanarak kil boyutunda elenmiştir. Boksitin kimyasal yapısı Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan boksitin kimyasal kompozisyonu

Boksit	
İçerik	Konsant.%
SiO ₂	8.888
Al ₂ O ₃	53.823
Fe ₂ O ₃	18.266
MgO	0.197
CaO	1.300
K ₂ O	0.554
TiO ₂	2.667
P ₂ O ₅	0.027
MnO	0.014
Cr ₂ O ₃	0.054
LOI	14.210
Toplam	% 100



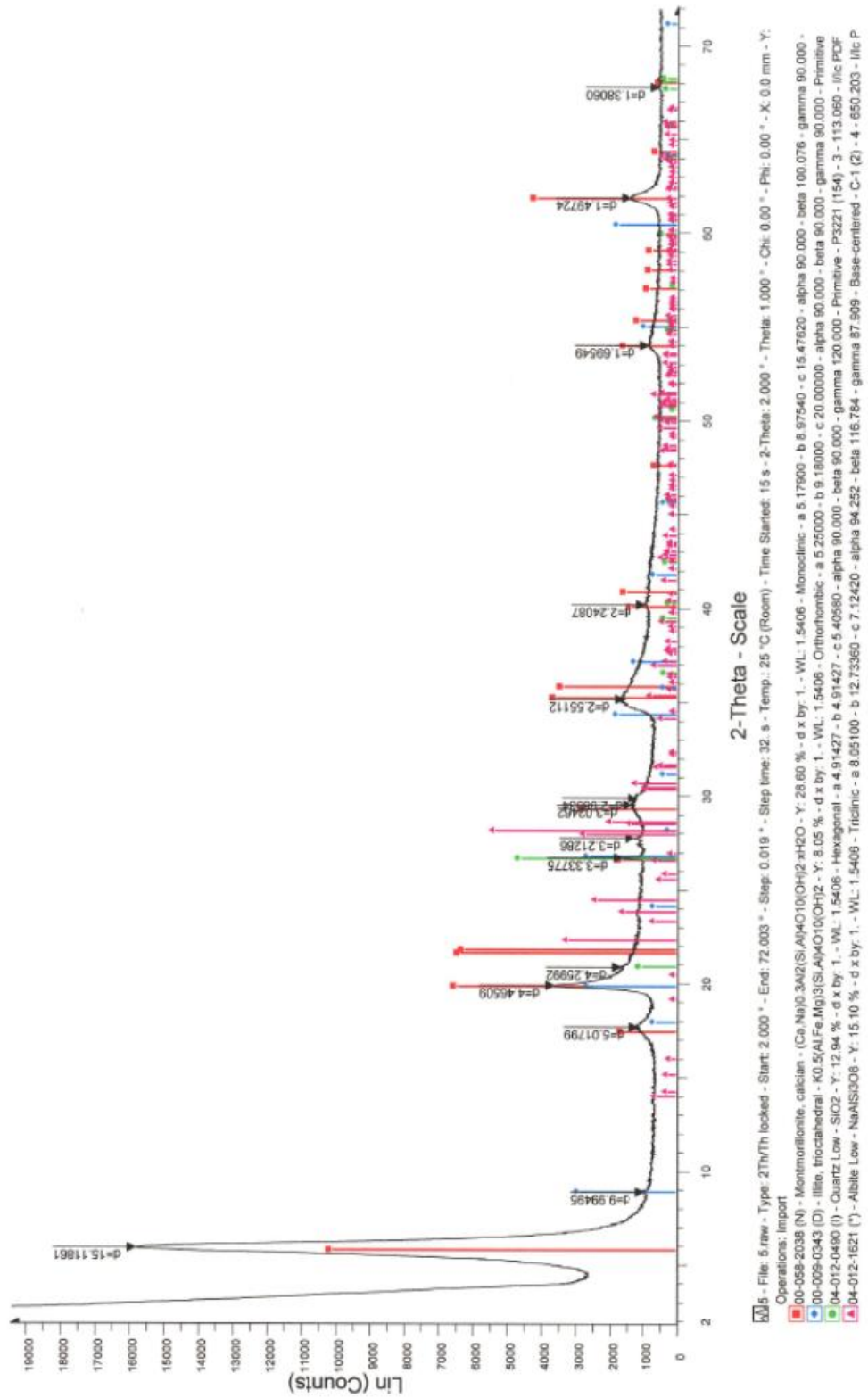
Şekil 3.1. Kil boyutundaki boksit için X-Ray kırınım grafiği

3.1.2. Montmorillonit kili

Montmorillonit kili ise, Kanada Saskatchewan Üniversitesi'nde safsızlıklarından arındırılmış ve Çevre Mühendisliği laboratuvarlarına getirilmiştir. Montmorillonit kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.2'de sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan montmorillonitin kimyasal kompozisyonu

Montmorillonit	
İçerik	Konsant. %
SiO ₂	58.416
Al ₂ O ₃	17.165
Fe ₂ O ₃	1.542
MgO	6.193
CaO	3.019
Na ₂ O	0.068
K ₂ O	0.188
TiO ₂	0.232
P ₂ O ₅	0.015
MnO	0.074
Cr ₂ O ₃	-
LOI	13.090
Toplam	% 100



Şekil 3.2. Montmorillonit kiline ait X-Ray Kırınım Grafiği

3.2. Cu ve Zn Çözeltileri

Cu ve Zn çözeltilerini hazırlamak için (100 mg/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden 392,8 mg; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden 439,74 mg alınarak 1 L saf suda çözülmüş ve 1 er L lik Cu ve Zn çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon testleri Batch metoduna göre yürütülmüştür. İşlemler sırasında 50 mL'lik polipropilen tüpler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır:

$$n = (C_0 - C_t) \cdot 100 / C_0 \quad (3.1)$$

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot V / C_m \quad (3.2)$$

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

n: (%) giderim (adsorpsiyon) verimi

C₀: (mg/L) başlangıç metal konsantrasyonu

C_t: (mg/L) çözelideki metal konsantrasyonu

V: Çözelti hacmi (1 L)

C_m: (g) adsorban (kil) miktarı

3.3.1. Zaman çalışması

Dönüm noktası ya da çalkalama süresinin etkisini belirleme çalışmalarında (kinetik çalışmaları) adsorban dozu tüm adsorbanlar için 10 g/L olarak seçilmiştir. Boksit ve motmorilonit ile yapılan kinetik çalışmalarda 25 ml çözelti ile çalışılmıştır (0.25 g adsorban/25 mL çözelti). Öncelikle dengeye ulaşma sürelerinin tahmini için kinetik testler yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında Cu ve Zn başlangıç konsantrasyonu, 20 mg/L olarak seçilmiştir. Çalkalama işlemleri 150 rpm ayarlı çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığında ve doğal pH değerlerinde çalışılmıştır. Çalkalama sonrasında çözelti şırınga filtrelerden geçirilmiş ve elde

edilen kilden arındırılmış sıvıda Cu ve Zn analizi Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon marka ICP cihazında yapılmıştır.

3.3.2. Adsorban madde miktarı çalışması

Cu ve Zn gideriminde adsorban dozunun etkisini belirlemek için 77.6 mg/L Cu, 70 mg/L Zn başlangıç konsantrasyonu denenmiştir. Her iki kil tipi için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri esas alınmıştır (1 saat). Her kil tipi için; 5, 10, 15, 20 ve 30 g/L şeklinde farklı adsorban dozları denenmiştir. Ortam sıcaklığı 25 °C olup, doğal pH (Cu+boksit için pH:5.65, Zn+boksit için pH:5.6; Cu+montmorillonit için pH:5.45, Zn+montmorillonit için pH: 6.30) değerlerinde çalışılmıştır.

3.3.3. Konsantrasyon çalışması

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinden hazırlanan stok 100 mg/l lik Cu ve Zn çözeltileri farklı konsantrasyonlarda seyreltilmiş, her kil için en uygun adsorban miktarı ve çalkalama süresi dikkate alınarak Cu ve Zn adsorpsiyonundaki değişimler incelenmiştir. Ortam sıcaklığı 25 °C olup, doğal pH (Cu+boksit için pH:5.65, Zn+boksit için pH: 5.6; Cu+montmorillonit için pH:5.45, Zn+montmorillonit için pH: 6.30) değerlerinde çalışılmıştır.

3.3.4. pH çalışması

Adsorpsiyon üzerinde pH nın etkisini belirlemek için yaklaşık 100 mg/L Cu ve Zn başlangıç çözeltileri ile çalışılmış (97.95 mg/L Cu, 95.62 mg/L Zn); 1 saat çalkalama süresi ve 10 g/L adsorban dozu seçilmiştir. Belirli pH aralıkları için Cu ve Zn iyonlarının boksit ve montmorillonit üzerindeki adsorpsiyon yüzdeleri incelenmiştir.

3.4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Kullanılan cihaz ve malzemelerin isimleri ve bunlara ait resimler Şekil 3.3. de sunulmuştur.



Incubator ES-20 (otomatik çalkalayıcı)



Hassas terazi



Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon(ICP)



Laboratuvar



ZnSO₄·7H₂O bileşiği



CuSO₄·5H₂O bileşiği

Şekil 3.3. Malzemeler, cihazlar ve laboratuvar çalışmasına ait resimler

3.5. Örneklem ve Analiz

Tüm çözeltiler 0.45 µm filtre şırıngalardan geçirilmiştir. Cu ve Zn analizleri Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon marka ICP cihazında yapılmıştır.

3.6. Veri Analizi

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Langmuir (denklem 3.3) ve Freundlich (denklem 3.4) izotermine göre yapılmıştır:

$$(C_e/C_s) = (1/Q_0 * b) + (C_e/Q_0) \quad (3.3)$$

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) * \log C_e \quad (3.4)$$

Bu denklemlerde b değeri Langmuir sabiti, Q₀ adsorbe edilebilecek olan maksimum Cu ve Zn miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi 1/Q₀ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise 1/Q₀*b değerini vermektedir. K_f ve 1/n_f deneysel Freundlich sabitleri, C_s (mg/g) kile adsorbe olan miktar, C_e (mg/mL) ise çözeltideki Cu ve Zn miktarı olarak verilmiştir. Denklem log C_e ve log C_s arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi 1/n_f değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, log K_f değerini verecektir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyonda Çalkalama Süresinin Etkisi

Süreye bağlı olarak yapılan çalışmaların sonucunda Çizelge 4.1. Çizelge 4.2. ve Şekil 4.1’de görüldüğü üzere; Cu ve Zn iyonları her iki adsorban üzerinde ilk 15 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. 1 saat sonra en yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığı için dönüm noktası olarak 1 saat kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit ve boksit üzerinde başlangıç Cu konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık % 98 ve % 99’u adsorbe olmuştur. Zn konsantrasyonunun ise yine sırasıyla montmorillonit ve boksit üzerinde % 97 ve % 99’u adsorbe olmuştur. 1 saatten sonra adsorpsiyon değerlerinde değişme olmamıştır.

Çalkalama süresi arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır. Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler polarlanırlık, yapı ve molekül kütesidir. Yukarıda da belirtildiği gibi yüksekçe polar moleküller genellikle suda çok çözünür. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan molekül adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir. Çözünen maddenin molekül kütesi büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül kütesi büyük olan bir çözünen önceden adsorplanmış küçük molekül kütleli çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir (Bernardin, 1976).

Hızlı adsorpsiyonun ilk aşamalarındaki yerleşme oranı ile karşılaştırıldığında, uzun süreli davranışta yerleşen iyon miktarının oldukça düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Dönüm noktasına ulaşıldığı andaki 1 saatlik çalkalama süresi daha sonraki çalışmalarda aynen alınmıştır. Genellikle gözenekli ortamlarda adsorpsiyon, başlangıçta hızlı; bunu takiben belirli bir denge anına kadar daha yavaş hızlarla

karakterize edilir. Başlangıç reaksiyonları adsorban yüzeyine kirletici difüzyonu ile ilişkilidir. Bunun aksine, daha yavaş reaksiyonlar adsorbanın mikro gözenekleri içine veya dışına doğru partikül difüzyonu ile bağlantılıdır. Baştuğ (2008), yaptığı çalışmada, palmye kökenli aktif karbon üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun çalkalama süresini 40 dk olarak belirlemiştir.

Çizelge 4.1’de boksit üzerinde, Çizelge 4.2’de montmorillonit üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.1’de ise zamana bağlı olarak boksit ve montmorillonit üzerinde adsorbe edilen Cu ve Zn yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Boksit üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması

Çalkalama süresi	Çözeltideki konsantrasyon (mg/L)		Adsorplanan konsantrasyon (mg/L)		% Adsorpsiyon		Birim g boksit tarafından adsorplanan miktar (mg/g)	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
15 dk	0.197	0.394	18.593	15.316	98.95	97.49	1.859	1.532
30 dk	0.176	0.302	18.614	15.408	99.06	98.08	1.861	1.541
45 dk	0.187	0.545	18.603	15.165	99.00	96.53	1.860	1.517
1 saat	0.184	0.186	18.606	15.524	99.02	98.82	1.861	1.552
2 saat	0.162	0.155	18.628	15.555	99.14	99.01	1.863	1.556
3 saat	0.163	0.158	18.627	15.552	99.13	98.99	1.863	1.555
4 saat	0.161	0.136	18.629	15.574	99.14	99.13	1.863	1.557
6 saat	0.169	0.140	18.621	15.570	99.10	99.11	1.862	1.557
8 saat	0.168	0.134	18.622	15.576	99.11	99.15	1.862	1.558
24 saat	0.169	0.132	18.621	15.578	99.10	99.16	1.862	1.558

Başlangıç Cu konsantrasyonu: 19 mg/L, başlangıç Zn konsantrasyonu: 16 mg/L

Doğal pH değerleri: Cu+boksit için pH:5.65, Zn+boksit için pH: 5.6

Adsorban dozu: 10 g/L

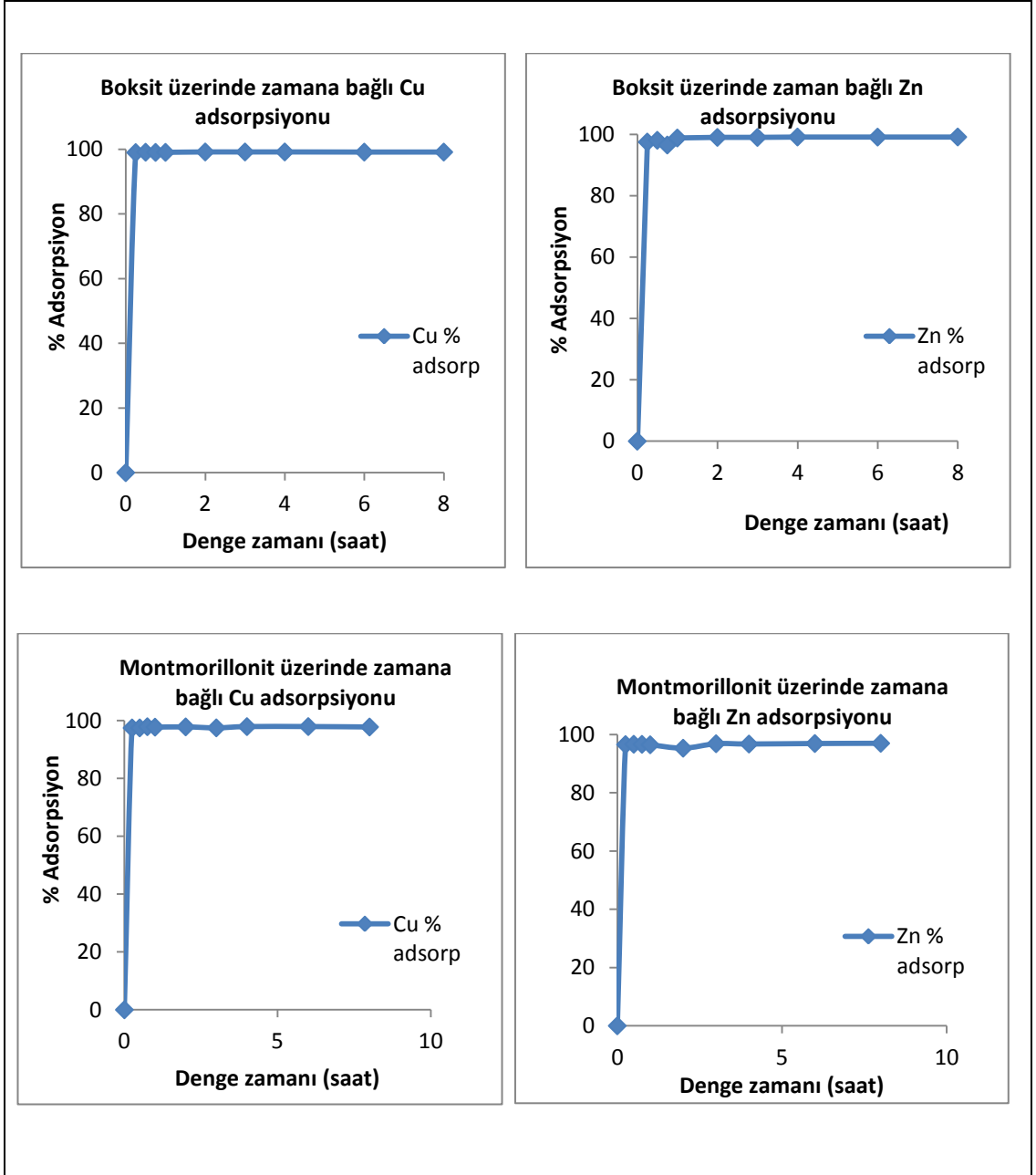
Çizelge 4.2. Montmorillonit üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması

Çalkalama süresi	Çözeltideki konsantrasyon (mg/L)		Adsorplanan konsantrasyon (mg/L)		% Adsorpsiyon		Birim g montmorillonit tarafından adsorplanan miktar (mg/g)	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
15 dk	0.402	0.626	15.638	17.514	97.49	96.55	1.564	1.751
30 dk	0.401	0.606	15.639	17.534	97.50	96.66	1.564	1.753
45 dk	0.335	0.611	15.705	17.529	97.91	96.63	1.571	1.753
1 saat	0.359	0.639	15.681	17.501	97.76	96.48	1.568	1.750
2 saat	0.345	0.853	15.695	17.287	97.85	95.30	1.570	1.729
3 saat	0.399	0.574	15.641	17.566	97.51	96.84	1.564	1.757
4 saat	0.329	0.593	15.711	17.547	97.95	96.73	1.571	1.755
6 saat	0.327	0.562	15.713	17.578	97.96	96.90	1.571	1.758
8 saat	0.351	0.548	15.689	17.592	97.81	96.98	1.569	1.759
24 saat	0.332	0.570	15.708	17.570	97.93	96.86	1.571	1.757

Başlangıç Cu konsantrasyonu: 16 mg/L, başlangıç Zn konsantrasyonu: 18 mg/L

Doğal pH değerleri: Cu+montmorillonit için pH:5.45, Zn+montmorillonit için pH: 6.30

Adsorban dozu: 10 g/L



Şekil 4.1. Boksit ve montmorillonit üzerinde zamana bağlı Cu ve Zn adsorpsiyon değerleri

4.2. Adsorpsiyonda Adsorban Miktarının Etkisi

Çözeltide kalan ve adsorbe edilen Cu, Zn konsantrasyonları ve adsorpsiyon yüzdeleri boksit ve montmorillonit için sırasıyla Tablo 4.3. ve 4.4. te görülmektedir. Başlangıç Cu ve Zn konsantrasyonları sırasıyla 77.55 ve 69.90 mg/L olarak çalışılmıştır. Şekil 4.2. ve Şekil 4.3'te izlendiği üzere % adsorpsiyon değerleri her iki adsorban için artan miktarlarla birlikte belirli oranlarda artmıştır. Bu durum adsorban konsantrasyonunun artması ile birlikte adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir. Ancak, belirli bir değerden sonra bir dönüm noktasına ulaşılmıştır. Montmorillonit üzerinde Cu ve Zn adsorpsiyonu ve boksit üzerinde Cu adsorpsiyonu 10 g/L dozu için % 70'in üzerinde iken, boksit üzerinde Zn adsorpsiyonu % 45 düzeyinde kalmıştır. Boksit miktarı arttıkça Zn adsorpsiyonundaki artış sürekli devam etmiştir. Bu nedenle boksit üzerinde Zn için bu dönüm noktası pek belirgin olmamıştır. Ancak tüm denemeler için 10 g/L lik adsorban dozunda Cu ve Zn konsantrasyonlarının yaklaşık büyük bir kısmı adsorbe olduğundan bundan sonraki çalışmalarda adsorban miktarları 10 g/L olarak seçilmiştir. Her iki kil için 30 g/L adsorban miktarlarında maksimum adsorpsiyona ulaşılmıştır, ancak bu değerlerin ekonomik olmayacağı düşünülmüştür. Karakaya (2008), yaptığı çalışmada bor endüstri atığı üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun adsorban miktarını 2 g/l olarak belirlemiştir. Baştuğ (2008) ise yaptığı çalışmada, palmye kökenli aktif karbon üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun adsorban miktarını 1,4 g/l olarak belirlemiştir.

Çizelge 4.3'de boksit miktarına, Çizelge 4.4'de montmorillonit miktarına bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de ise boksit ve montmorillonit miktarına bağlı olarak adsorbe edilen Cu ve Zn yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Boksit miktarlarına göre çözeltideki Cu ve Zn konsantrasyonları

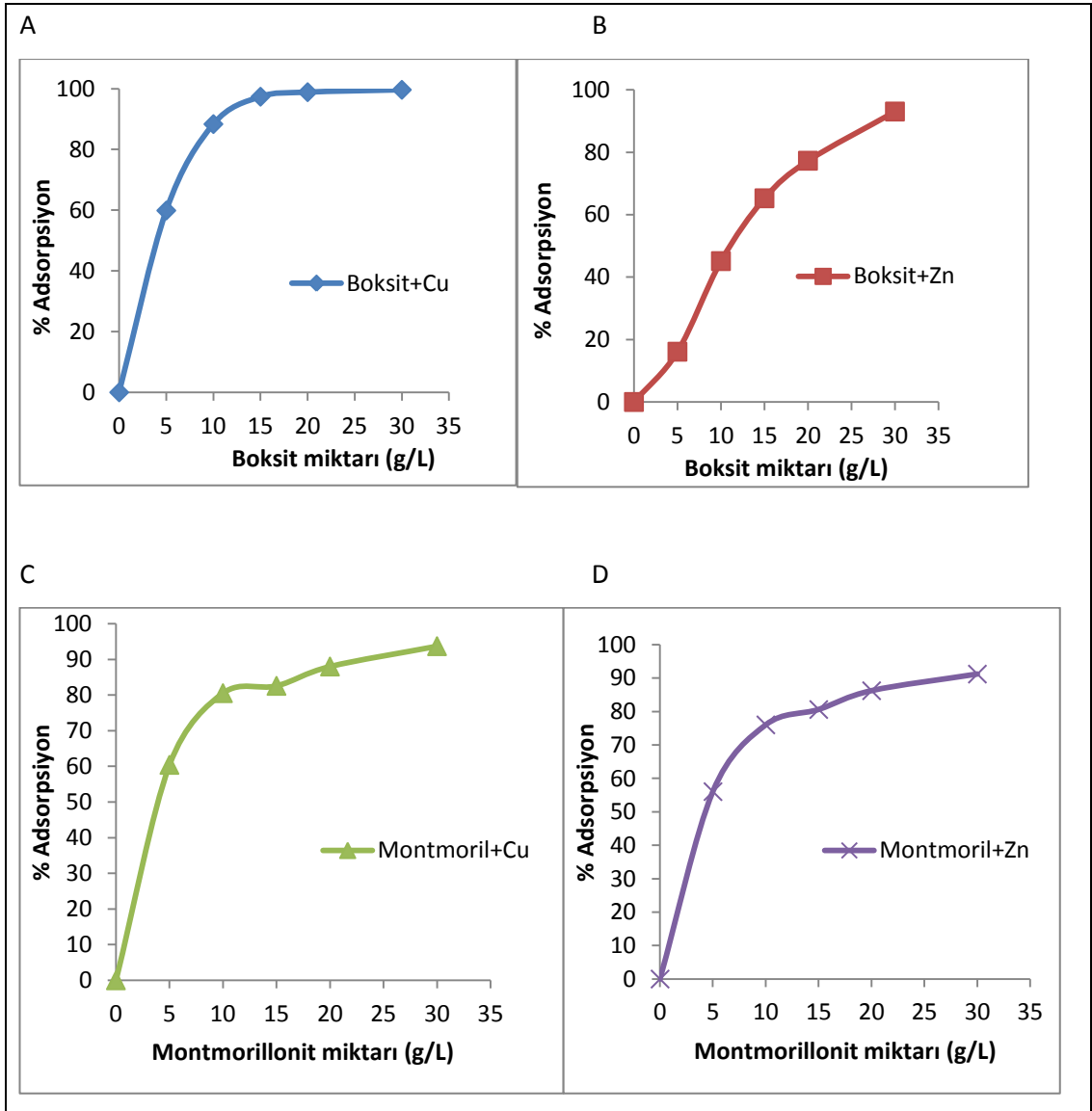
Boksit dozu g/L	Başlangıç Cu mg/L	Başlangıç Zn mg/L	Çözeltideki Cu mg/L	Çözeltideki Zn mg/L	Adsorbe edilen Cu mg/L	Adsorbe edilen Zn mg/L	% adsorp Cu	% adsorp Zn
5	77.55	69.90	31.13	58.64	46.42	11.26	59.86	16.11
10	77.55	69.90	9.06	38.36	68.49	31.54	88.31	45.12
15	77.55	69.90	2.07	24.29	75.48	45.61	97.34	65.25
20	77.55	69.90	0.91	15.88	76.64	54.02	98.83	77.28
30	77.55	69.90	0.30	4.867	77.25	65.033	99.61	93.04

Ortam sıcaklığı 25 °C , doğal pH (Cu+boksit için pH:5.65, Zn+boksit için pH:5.6; Cu+montmorillonit için pH:5.45, Zn+montmorillonit için pH: 6.30), çalkalama süresi: 1 saat

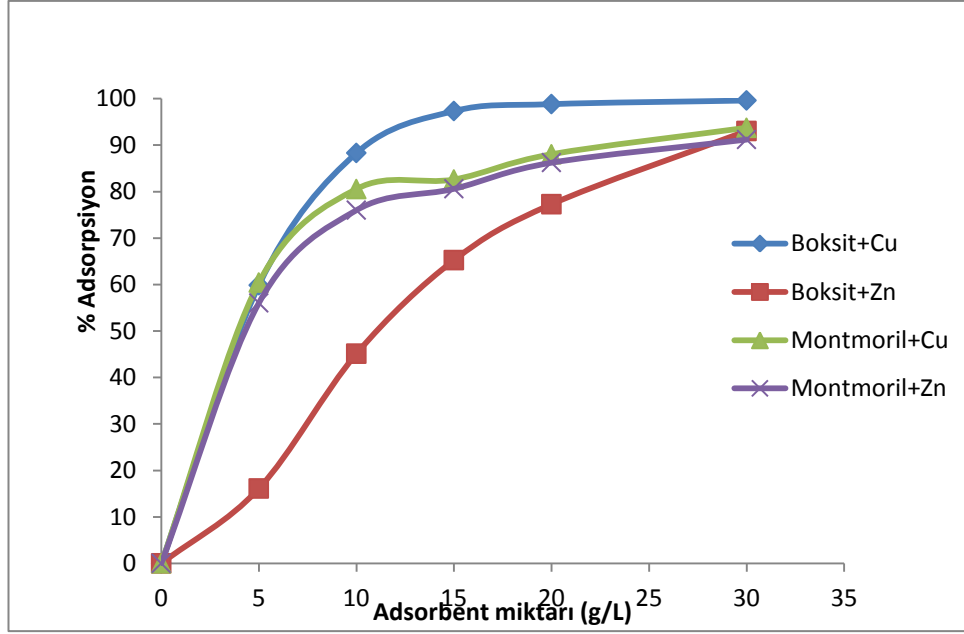
Çizelge 4.4. Montmorillonit miktarlarına göre çözeltideki Cu ve Zn konsantrasyonları

Mont morillonit dozu g/L	Başlangıç Cu mg/L	Başlangıç Zn mg/L	Çözeltideki Cu mg/L	Çözeltideki Zn mg/L	Adsorbe edilen Cu mg/L	Adsorbe edilen Zn mg/L	% adsorp Cu	% adsorp Zn
5	77.55	69.90	30.69	30.72	46.86	39.18	60.43	56.05
10	77.55	69.90	15.09	16.77	62.46	53.13	80.54	76.01
15	77.55	69.90	13.50	13.55	64.05	56.35	82.59	80.62
20	77.55	69.90	9.29	9.62	68.26	60.28	88.02	86.24
30	77.55	69.90	4.87	6.15	72.68	63.75	93.72	91.21

Ortam sıcaklığı 25 °C , doğal pH (Cu+boksit için pH:5.65, Zn+boksit için pH:5.6; Cu+montmorillonit için pH:5.45, Zn+montmorillonit için pH: 6.30), çalkalama süresi: 1 saat



Şekil 4.2. Boksit miktarına bağlı Cu adsorpsiyonu (A), Zn adsorpsiyonu (B), Montmorillonit miktarına bağlı Cu adsorpsiyonu (C), Zn adsorpsiyonu (D)



Şekil 4.3. Adsorban miktarlarına bağlı olarak Cu ve Zn adsorpsiyon değerleri

4.3. Adsorpsiyonda pH Etkisi

Adsorblamayı etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorblama olayının meydana geldiği çözeltinin pH değeri adsorblama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorblama işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorblama işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler.(Karakaya, 2008).

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir. pH parametresinin etkisi, adsorblayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorblanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Tchobanoglous, 1991).

Baştuğ (2008), yaptığı çalışmada, palmiye kökenli aktif karbon üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun pH değerini 6 olarak belirlemiştir. Karakaya, (2008) yaptığı çalışmada, bor endüstri atığı üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun pH değerini 6 olarak belirlemiştir. Çırakoğlu (2008), yaptığı çalışmada, valeks tanin reçinesi üzerinde çinkonun adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun pH değerini 4 olarak belirlemiştir.

Çizelge 4.5'te boksit ve montmorillonit üzerinde Cu, Çizelge 4.6'da boksit ve montmorillonit üzerinde Zn'nin pH değişimine bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te ise boksit ve montmorillonit üzerinde pH değişimine bağlı olarak adsorbe edilen Cu ve Zn yüzdeleri gösterilmiştir.

Düşük pH değerlerinde her iki adsorban için Cu ve Zn adsorpsiyonu oldukça düşük gerçekleşmiştir. pH 2 iken boksit ve montmorillonit üzerinde Cu adsorpsiyonu sırasıyla, % 23 ve % 40, Zn adsorpsiyonu ise % 6 ve % 21 bulunmuştur. Cu ve Zn adsorpsiyonu, boksit ve montmorillonit üzerinde pH değeri yaklaşık olarak 11 seviyelerinde maksimum düzeye ulaşmıştır. Cu ve Zn'nin özellikle boksit üzerindeki adsorpsiyon kapasiteleri pH artışından büyük oranda etkilenmişlerdir. pH değeri 2'den 11'e yükselirken Cu % 41'den % 98'e, Zn adsorpsiyonu ise % 6'dan % 100'e yükselmiştir. Bu durum iyon yüklerinin, adsorban yüzeyindeki elektriksel çekim kuvvetini büyük oranda etkilediğini ve değiştirdiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.5. Cu adsorpsiyonunda pH etkisi

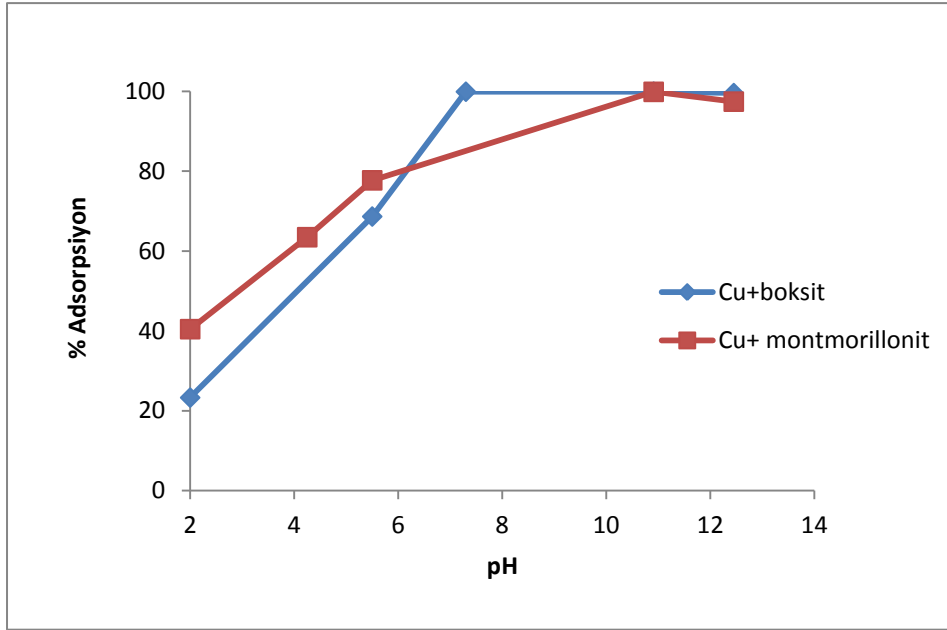
Cu+Boksit*	pH	çözeltide ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 1	2.0	75.11	22.84	23.32
Örnek 3	5.3	30.68	67.27	68.68
Örnek 4	7.5	0.07	97.88	99.93
Örnek 5	10.6	0.05	97.90	99.95
Örnek 6	12.1	0.40	97.55	99.59
Cu+montmorillonit*	pH	çözeltide ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 7	2.0	58.32	39.63	40.46
Örnek 8	4.3	35.76	62.19	63.49
Örnek 9	5.5	21.81	76.14	77.73
Örnek 10	7.3	47.94	50.01	51.06
Örnek 11	10.9	0.10	97.85	99.90
Örnek 12	12.5	2.50	95.45	97.44

*97.95 mg/L Cu başlangıç kons. (0.25 g montmoril.+25 mL Cu çözeltisi kullanıldı) Ortam sıcaklığı 25 °C , adsorban miktarı 10 g/L,çalkalama süresi: 1 saat

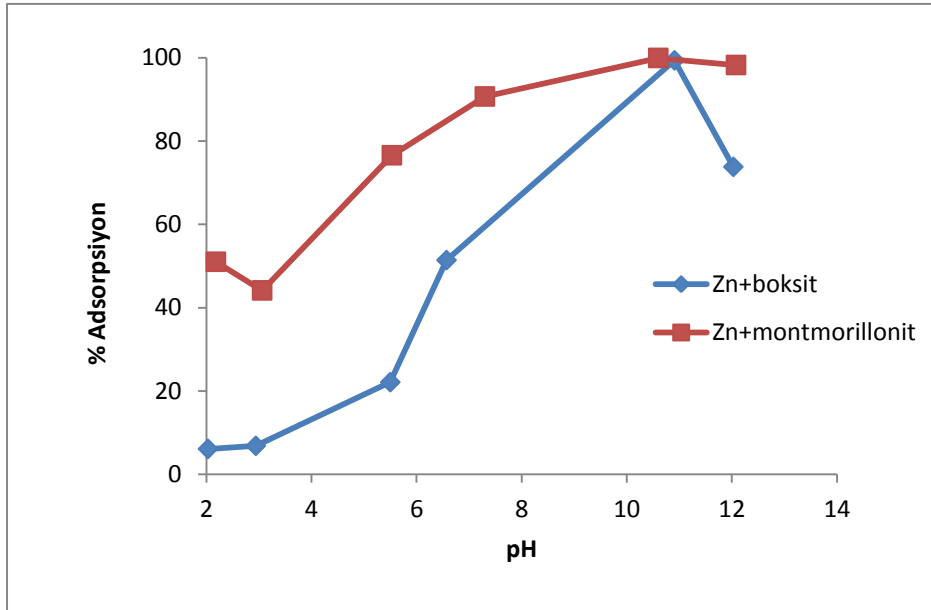
Çizelge 4.6 Zn adsorpsiyonunda pH etkisi

Zn+boksit*	pH	çözeltide ölçülen değer (mg)	Adsorbe edilen	% adsorp
Örnek 14	2.0	89.81	5.81	6.08
Örnek 15	2.9	89.11	6.51	6.81
Örnek 16	5.5	74.49	21.13	22.10
Örnek 17	6.6	46.47	49.15	51.40
Örnek 18	10.9	0.60	95.02	99.37
Örnek 19	12.0	25.05	70.57	73.80
Zn+montmorillonit*	pH	çözeltide ölçülen değer	Adsorbe edilen	% adsorp
Örnek 20	2.2	46.84	48.78	51.01
Örnek 21	3.1	53.42	42.20	44.13
Örnek 22	5.5	22.39	73.23	76.58
Örnek 23	7.3	8.89	86.73	90.70
Örnek 24	10.6	0.04	95.58	99.96
Örnek 25	12.1	1.67	93.95	98.26

*95.62 mg/L Zn başlangıç kons. (0.25 g montmoril.+25 mL Zn çözeltisi kullanıldı). Ortam sıcaklığı 25 °C , adsorban miktarı 10 g/L,çalkalama süresi: 1 saat



Şekil 4.4. Boksit ve montmorillonit üzerinde Cu adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 4.5 Boksit ve montmorillonit üzerinde Zn adsorpsiyonunun pH ile değişimi

4.4. Bakır ve Çinkonun Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmuir İzotermlerine göre yapılmıştır. Adsorpsiyon olaylarını açıklamak için geliştirilmiş birçok eşitlikler

bulunmaktadır. Bu eşitlikler deneysel çalışmalara dayanmakta ve adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Özellikle en yaygın kullanılan iki izoterm, Freundlich ve Langmuir izotermidir (Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon izotermilerinin tabiatı üzerinde genel bir anlaşma yoktur. Bailey ve White (1970) organik maddenin adsorpsiyonunun Freundlich eşitliği ile daha iyi ifade edileceğini bildirmektedirler. Ancak Weber (1970) organik madde adsorpsiyonunun Langmuir denklemine uyduğunu belirtmiştir. Freundlich denklemine göre teorik olarak adsorpsiyon, konsantrasyon artışıyla artmaktadır. Diğer taraftan Langmuir denklemi, kil yüzeyleri üzerinde organik madde adsorpsiyonunun bir maksimum seviyeye ulaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Tan, 1998). Langmuir eşitliği, kilin sınırsız adsorplama kapasitesine sahip olmadığı ve sonuçta doymuş hale geleceğini söylemektedir. Langmuir tipi eşitliğe uyan humik asit ve bunun gibi organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Inoue ve Wada (1973) ve Tan ve ark. (1975) tarafından da not edilmiştir.

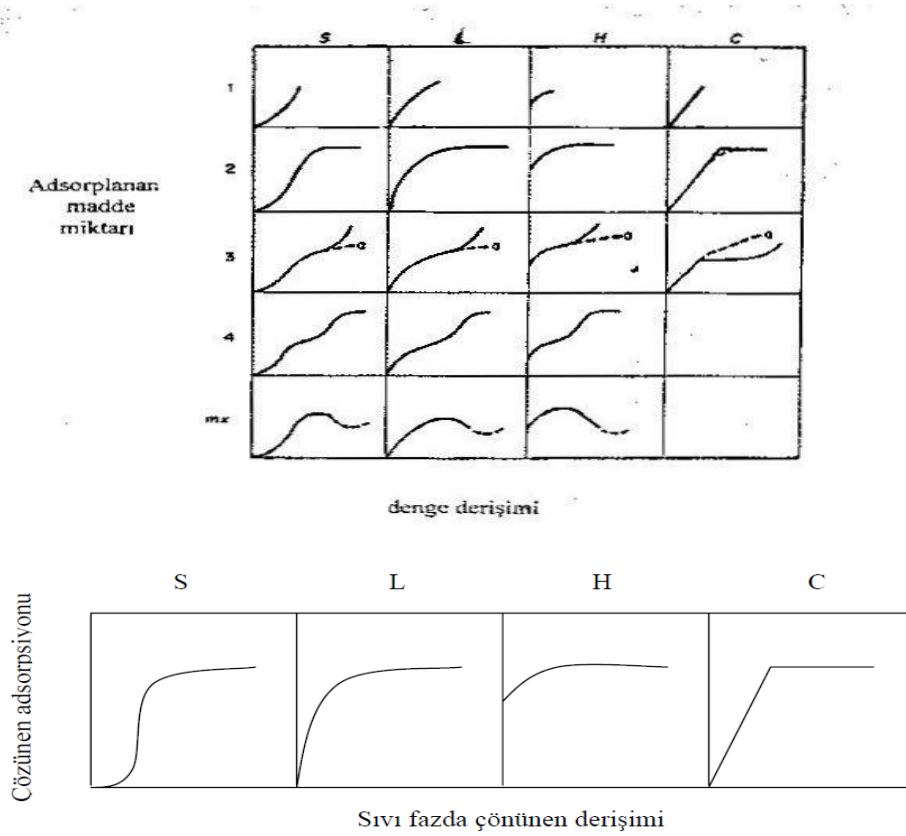
Freundlich eşitliği linearize edilmiş şekilde denklem (4.1) ile ifade edilmektedir. K_f (mL/g) ve $1/n_f$ (birimsiz) deneysel Freundlich sabitleri, C_s ($\mu\text{g/g}$) adsorbe olan florür, C_e ($\mu\text{g/mL}$) ise çözeltideki florür miktarı olarak verilmiştir. Denklem $\log C_e$ ve $\log C_s$ arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, $\log K_f$ değerini verecektir.

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) * \log C_e \quad (4.1)$$

$$C_e/C_s = 1/Q_0 * b + C_e/Q_0 \quad (4.2)$$

Langmuir eşitliği (denklem 4.2) de linearize edilmiş şekliyle adsorpsiyon verilerini tarif etmek için kullanılmaktadır. Bu denklemde, b Langmuir sabiti, Q_0 ($\mu\text{g/g}$) adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi $1/Q_0$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/Q_0 * b$ değerini vermektedir (Masutti, 2003).

Çeşitli adsorpsiyon izotermelerini inceleyen Giles (Giles ve ark., 1960), izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanan bir sınıflandırma oluşturmuştur. Giles sınıflandırmasında 4 tip izoterm mevcuttur ve bunlar L-, S-, H-, C- tipi izotermelerdir. Yüksek derişimler söz konusu ise, alt sınıflardan da bahsedilir. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri

S tipi izoterme, çözücünün kuvvetle adsorplandığı, adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu ve adsorplanan moleküllerin tek tabakalı olduğu hallerde rastlanır.

L tipi izoterme (Langmuir tipi izoterm), yüzeydeki merkezlere çözücünden kuvvetli bir rekabet olduğu hallerde rastlanır.

H tipi izoterme, adsorbat ile adsorban arasında kuvvetli bir eğilimin olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterm çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde elde edilir ve kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi izoterm ise, çözelti ile adsorban arasında adsorbatın sabit paylaşımını gösterir.

4.4.1. Boksit ve montmorillonit kili üzerinde bakır ve çinko adsorpsiyonunun freundlich izotermine göre değerlendirilmesi

Bakır ve çinkonun, boksit ve montmorillonit kili üzerindeki adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich katsayıları (K_f ve $1/n_f$) ve determinasyon katsayıları (R^2), Çizelge 4.7.de verilmiştir. Freundlich eşitliği ile ifade edilen, boksit ve montmorillonit üzerinde bakır ve çinko adsorpsiyonu Şekil 4.7., 4.8., 4.9. ve 4.10. üzerinde gösterilmiştir. Bakır ve çinko adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için Freundlich adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ($R^2 > 0.95$). Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu K_f değeri 4,179 ve 2,882 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur.

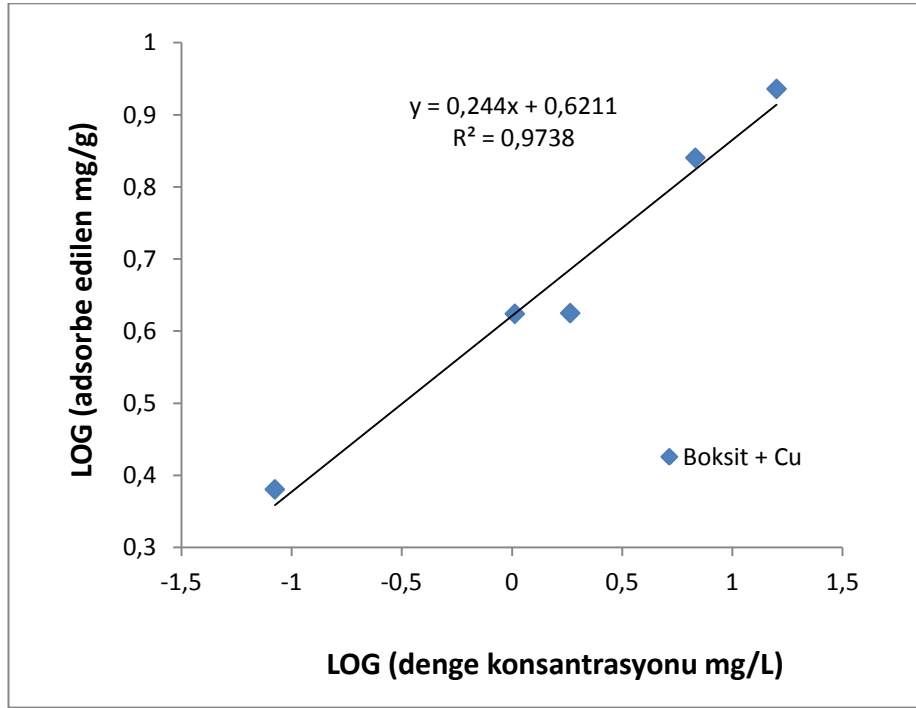
Argun (2007), yaptığı çalışmada, HCl ile modifiye edilmiş çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş, Freundlich izotermine uyduğunu tespit etmiştir. K_f değerlerini sırasıyla; 2,65 , 2,42 ve 0,61 olarak bulmuştur.

Baştuğ (2008), yaptığı çalışmada, palmiye kökenli aktif karbon üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş, Freundlich izotermine uyduğunu tespit etmiştir. K_f değerini; 35,13 olarak bulmuştur.

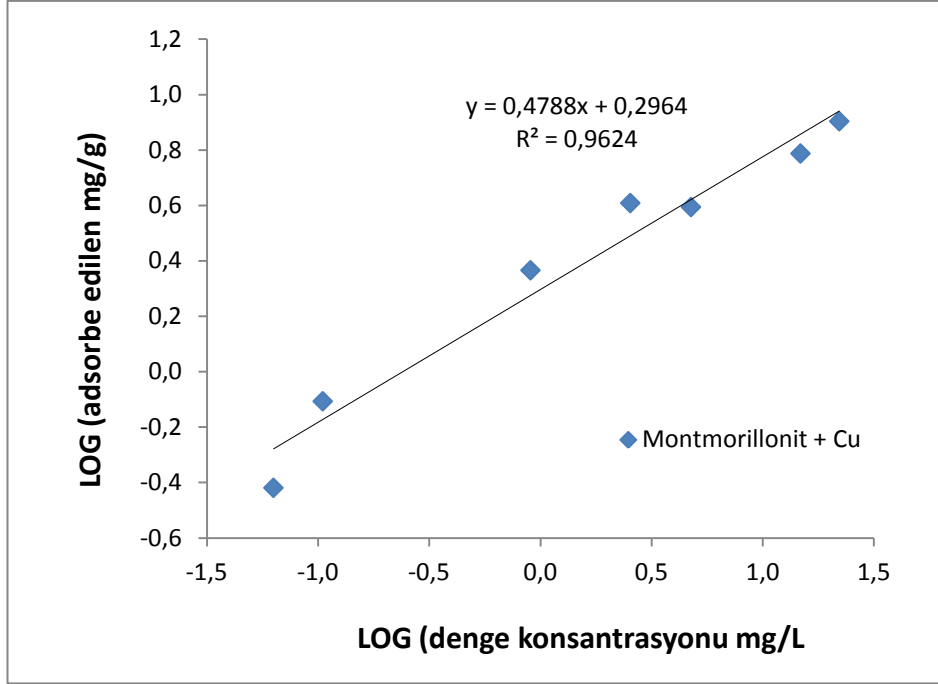
Çırakoğlu (2008), yaptığı çalışmada, valeks tanin reçinesi üzerinde çinkonun adsorpsiyonunu incelemiş, Freundlich izotermine uyduğunu tespit etmiştir. K_f değerini 16,241 olarak bulmuştur.

Çizelge 4.7. Bakır ve çinko adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

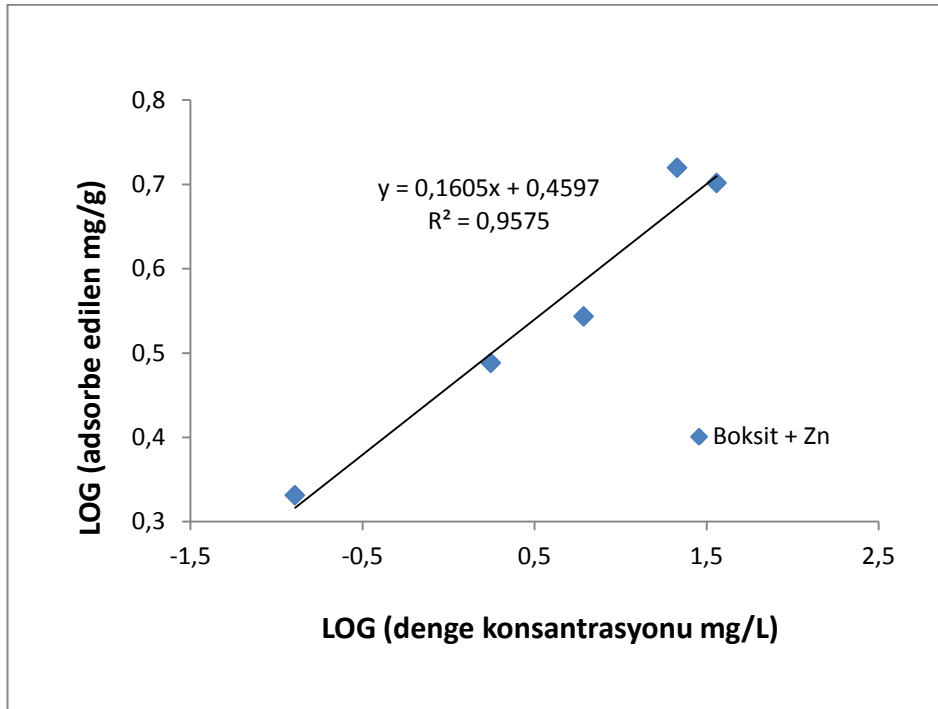
Adsorban	Kf (mL/g)	log Kf (mL/g)	1/nf	nf	R ²
Boksit (Cu)	4,179	0,6211	0,244	4,098	> 0,97
Montmorillonit (Cu)	1,978	0,2964	0,4788	2,088	> 0,96
Boksit (Zn)	2,882	0,4597	0,1605	6,230	> 0,95
Montmorillonit (Zn)	1,868	0,2715	0,4907	2,037	> 0,98



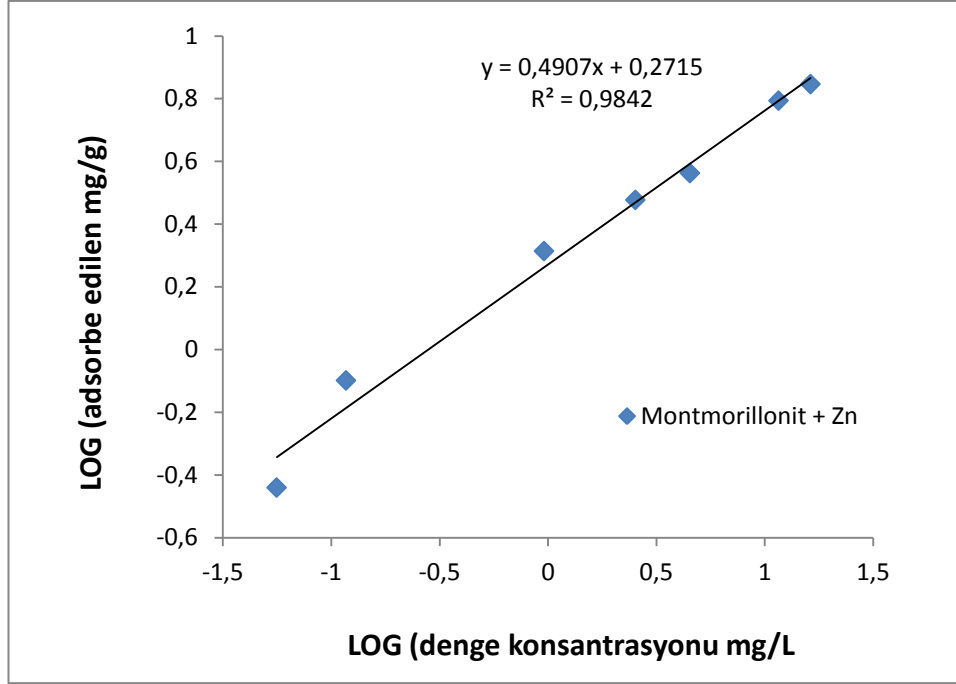
Şekil 4.7. Boksit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu



Şekil 4.8. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu



Şekil 4.9. Boksit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu



Şekil 4.10. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu

4.4.2. Boksit ve montmorillonit kili üzerinde bakır ve çinko adsorpsiyonunun langmuir izotermine göre değerlendirilmesi

Bakır ve çinkonun, boksit ve montmorillonit kili üzerindeki adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir katsayıları ($1/Q_0$ ve b) ve determinasyon katsayıları (R^2), Çizelge 4.8. de verilmiştir. Langmuir eşitliği ile ifade edilen, boksit ve montmorillonit üzerinde bakır ve çinko adsorpsiyonu Şekil 4.11., 4.12., 4.13. ve 4.14. üzerinde gösterilmiştir. Bakır ve çinko adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için Langmuir adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ($R^2 > 0.95$). Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu Q_0 değeri 9.115 ve 5.97 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur.

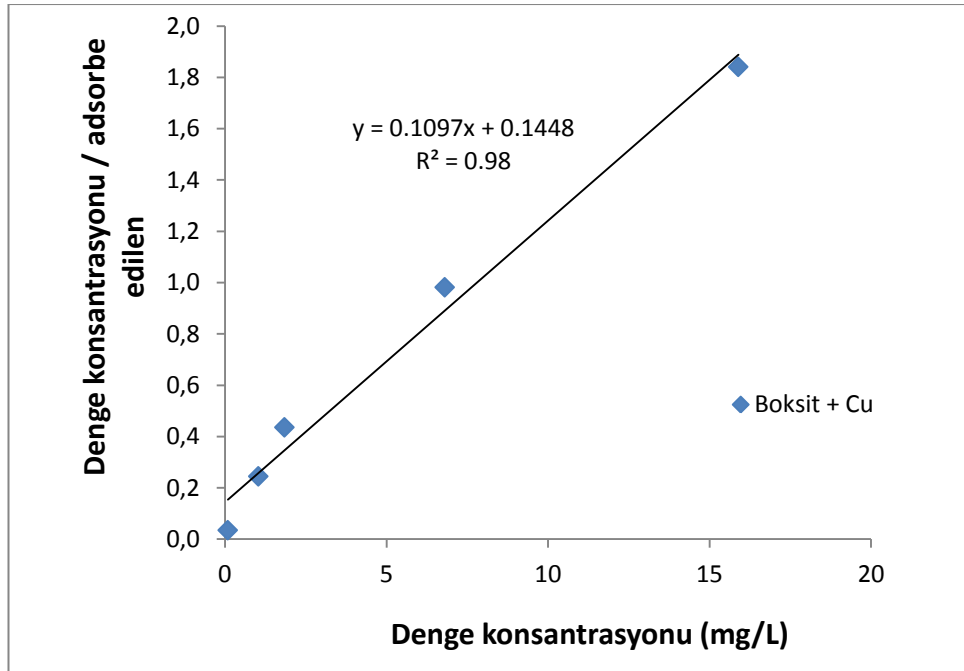
Argun (2007), yaptığı çalışmada, HCl ile modifiye edilmiş çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş, Langmuir izotermine uyduğunu tespit etmiştir. Q_0 değerlerini sırasıyla; 13.07, 12.12 ve 3.22 olarak bulmuştur.

Karakaya (2008), yaptığı çalışmada, bor endüstri atığı üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş, Langmuir izotermine uyduğunu tespit etmiştir. Q_0 değerini 70.18 olarak bulmuştur.

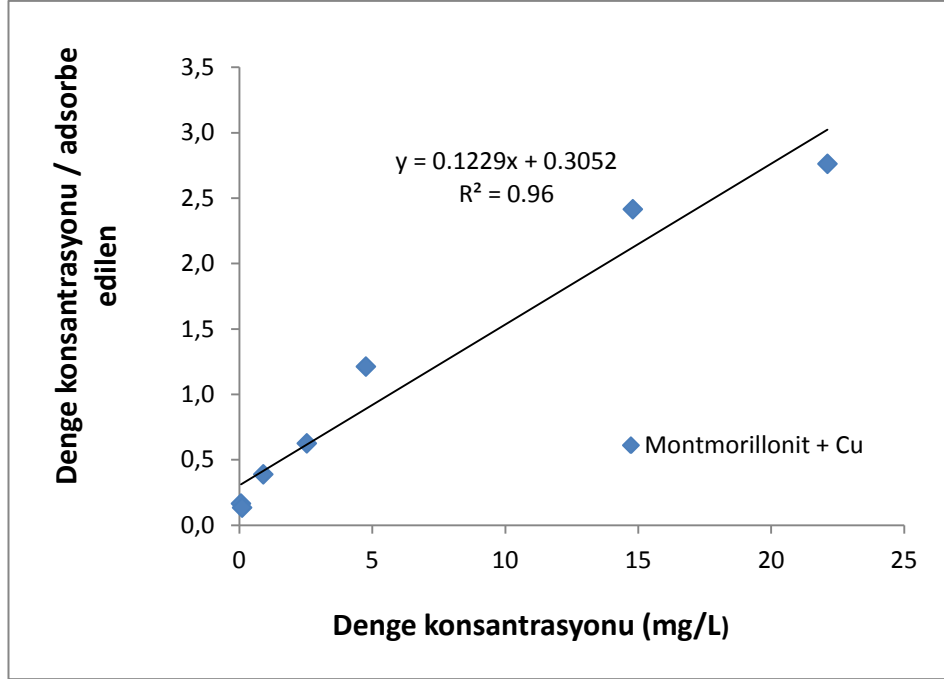
Çizelge 4.8. Bakır ve çinko adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

Adsorban	$1/Q_0 \cdot b$ (g/L)	$1/Q_0$ (g/mg)	b (L/mg)	Q_0 (mg/g)	R^2
Boksit (Cu)	0,1448	0,1097	0,757	9,115	0.98
Montmorillonit (Cu)	0,3052	0,1229	0,402	8,136	0.96
Boksit (Zn)	0,1756	0,1924	1,095	5,197	0.99
Montmorillonit (Zn)	0,3356	0,1298	0,386	4.290	0,95

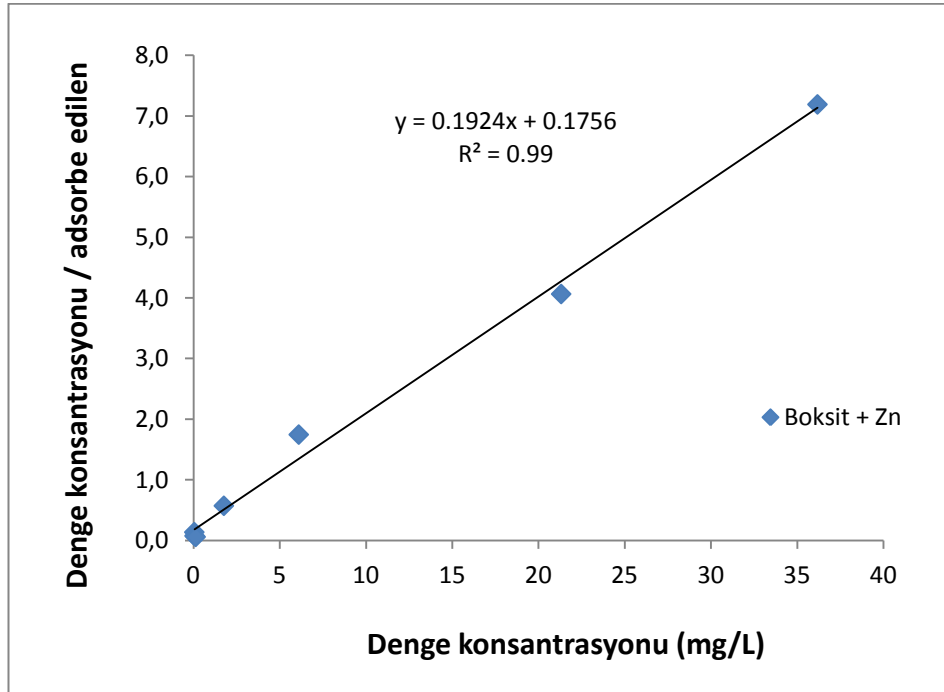
Çırakoğlu (2008), yaptığı çalışmada, valeks tanin reçinesi üzerinde çinkonun adsorpsiyonunu incelemiş, Langmuir izotermine uyduğunu tespit etmiştir. Q_0 değerini 85.470 olarak bulmuştur.



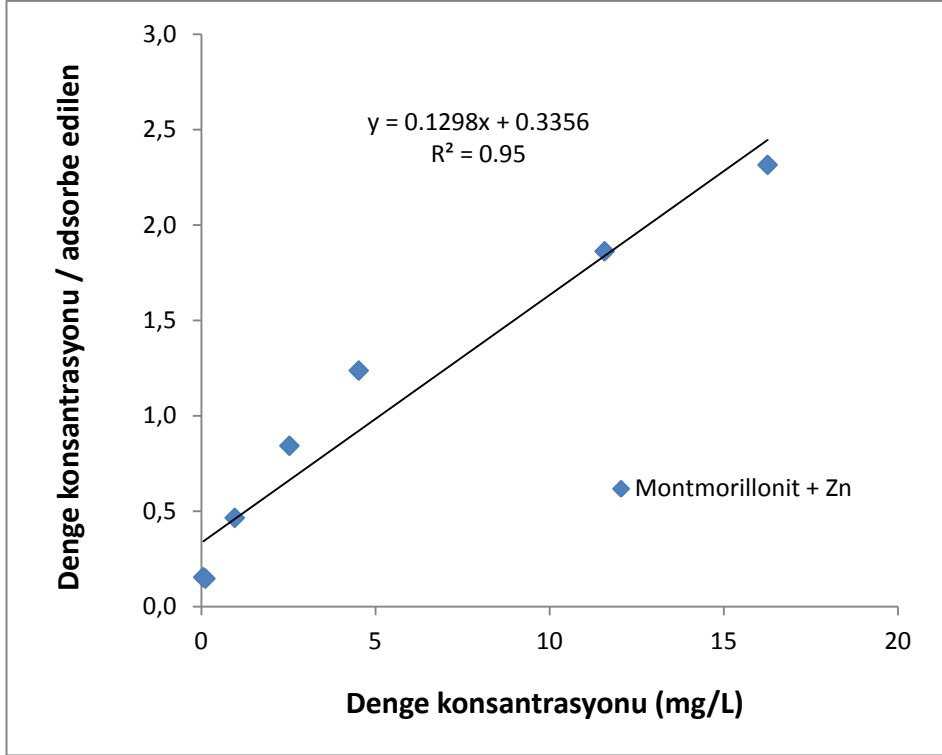
Şekil 4.11. Boksit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu



Şekil 4.12. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Cu adsorpsiyonu



Şekil 4.13. Boksit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu



Şekil 4.14. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Zn adsorpsiyonu

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, bakır ve çinko adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla, düşük maliyetli birer malzeme olan montmorillonit kili ve boksit kullanılarak en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmeye çalışılmıştır. Buna göre;

Batch denge metoduna göre yapılan çalışmada ilk aşamada dönüm noktası ya da diğer ismiyle çalkalama süresinin etkisini belirleme çalışmalarında (kinetik çalışmaları) her iki adsorban tipi için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri 1 saat olarak esas alınmıştır. 1 saat en yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığı için dönüm noktası seçilmiştir. 1 saatten sonra adsorpsiyon değerlerinde değişme olmamıştır.

Adsorban miktarını belirlemek için yapılan deneylerde ise, 10 g/L lik adsorban dozunda Cu ve Zn konsantrasyonlarının yaklaşık büyük bir kısmı adsorbe olduğundan , sonraki çalışmalar da adsorban miktarları 10 g/L olarak seçilmiştir. Bu durum adsorban konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir.

Adsorpsiyonda pH'ın etkisini ve en uygun değeri belirlemek için yapılan deneylerde, pH değeri boksit üzerinde Cu ve Zn için sırasıyla 7,5 ve 10,9 , montmorillonit kili üzerinde ise 10,9 ve 10,6 olarak tespit edilmiştir. Cu ve Zn'nin özellikle boksit üzerindeki adsorpsiyon kapasiteleri pH artışından büyük oranda etkilenmişlerdir. pH değeri 2'den 11'e yükselirken Cu % 41'den % 98'e, Zn adsorpsiyonu ise % 6'dan % 100'e yükselmiştir. Yüksek pH' larda montmorillonit kili ve boksit anyonik yüzeye sahip olduğundan dolayı ortamda adsorban-adsorplanan arasındaki elektrostatik çekimden dolayı adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Metallerin adsorpsiyonlarının yüksek pH'larda daha iyi olması beklenen bir sonuçtur.

Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit ve boksit üzerinde başlangıç Cu konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık % 98 ve % 99'u adsorbe olmuştur. Zn konsantrasyonunun ise yine sırasıyla montmorillonit ve boksit üzerinde % 97 ve % 99'u adsorbe olmuştur. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Her katımadde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik artıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır.

Boksit ve montmorillonit kili üzerinde Cu ve Zn adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi yapılmış ve çıkan değerler ($R^2 > 0.95$) adsorpsiyonun her iki izoterme de uyduğunu göstermiştir. Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu sırasıyla Kf değeri (Freundlich katsayısı) 4,179 ve 2,882, Qo (Langmuir katsayısı) değeri 9,115 ve 5,97 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur.

5.2. Öneriler

Montmorillonit ve boksit materyallerinin Cu ve Zn gideriminde etkin adsorban olarak kullanılacakları düşünülmektedir. Türkiye'de boksit ve çeşitli killerin bol bulunmaları ve maliyetlerinin düşük olması kullanım imkanlarını da uygun hale getirmektedir. Dolayısıyla, aktif karbon gibi yüksek maliyetli adsorbanlar yerine bu tip killerin yaygınlaştırılması ağır metal giderimi için daha akılcı bir yaklaşım olabilir.

Sulardan ağır metal gideriminde, killere adsorpsiyon proseslerinin geliştirilmesi hem maliyet, hem de verim alma açısından çok faydalı olacaktır. Bu nedenle pilot ölçekli çalışmalar yapılarak arazi şartlarında prosesler test edilebilir. Bu prosesler test edilerek mevcut teknolojilerle kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- ABOLLINO, O., ACETO, M., MALANDRINO, M., SARZANINI C. and MENTASTI, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite, effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37: 1619-1627.
- ADEBOWALE, K. O., UNUABONAH I. E., and OLU-OWOLABI, B. I., 2004. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate modified kaolin. Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan-Nigeria.
- AKBAL, F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 455-458.
- AKKURT, F., ALICILAR, A. ve ŞENDİL, O., 2002. Sularda bulunan nitratin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması. *Gazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17(4): 83- 91.
- ALYÜZ, B. ve VELİ, S., 2005. Ağır Metal İçeren Atıksu Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 3: 94-105
- AL-ASHEH, S., BANAT, F. and MOHAI, F., 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones. *Chemosphere*, 39 (12): 2087-2096.
- ARGUN, M.E., 2007. Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbentler Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya, 170s.
- ARSLAN, S., 2009. Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi. Y.T.Ü. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- ATKINS, P. W., 2001 *Physical Chemistry*. 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 578s.
- AYDIN, A.O., 1998 . Liç Prosesleri Ders Notları, Sakarya.
- AYDIN, E., ÖZCAN, S. ve SEZEN, S., 2004. Ağır metallerin doğal killere uzaklaştırılması. I. Ulusal Çevre Kongresi.
- BAMGBOSE J.T., ADEWUYI S., BAMGBOSE O. and ADETOYE A.A., 2010. Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. *African Journal of Biotechnology*, 9 (17): 2560–2565.
- BAMIDELE I., UNUABONAH I. E. and OLU-OWOLABI, B. I., 2010. Adsorption of Zn^{+2} and Cu^{+2} onto sulphate and phosphate-modified bentonite. *Applied Clay Science*, 51(2011): 170-173.
- BAŞAK, İ., 2006. Orjinal ve Yüzeyleri Çeşitli Yöntemlerle Değiştirilmiş Olan Killerin Üzerinde Birkaç Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Van, 103s.
- BAŞTUĞ, F., 2008. Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Ağır Metal Giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 92s.
- BERNARDIN, F.E., 1976. *Chemical Engineering Deskbook Issue*, 77p.
- BİRLİK, E., ERSÖZ, A., DENİZLİ, A. and SAY, R., 2006. Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta*, 565: 145-151.

- BROWN, P.A., GILL, S.A. and ALLEN, S.J. 2000. Review Paper. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34 (16): 3907-3916.
- CHIRON, N., GUILLET, R. and DEYDIER, E., 2003. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica isotherms and kinetic models. *Water Research*, 37: 3079-3086.
- ÇAĞLAR, B., 2003. Çesitli kaolin-organik molekülleri ara-yüzey kompleksleri. Doktora Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- ÇAY, S., 2003. Fabrika atığı çayların sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorben olarak kullanılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- ÇIRAKOĞLU, S., 2008. Zn⁺²'nin Valeks Tanin Reçinesiyle Adsorpsiyonu ve Geri Kazanılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 106s.
- DEMİREL, S., 2008. Doğal Ortamdaki Fizikokimyasal Şartların Ağır Metal Biyosorpsiyonuna Etkisi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 117s.
- DPT, 2001. Sekizinci beş yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu Raporu. Ankara, 35s.
- ERSÖZ, M., PEHLİVAN, E., DUNCAN, H.J., YILDIZ, S. and PEHLİVAN, M., 1995. Ion Exchange equilibria of heavy metals in aqueous solution on new chelating resins of sporopollenin. *Reactive Polymers*, 24: 195-202.
- FİLİZ, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 123s.
- HONPING, H., JIUGAU, G., XIANDE, X. and JINLIAN, P., 2000. Experimental Study of the Selective Adsorption of Heavy Metals onto Clay Minerals. *Chinese Journal of Geochemistry*, 19(2): 105-109.
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H. and NAKHAVA, S. N., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, 111: 3973-3993.
- GÖDE, F., 2002. Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 119s.
- GÖDE, F., 2007. Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Adsorption using Montmorillonite. *Asian Journal of Chemistry*, 19(3): 2211-2224.
- KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., GÜVEN, A. ve TİMUR, S., 2003. Metallerin çevresel etkileri -I. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, 136:47-53.
- KARABULUT, S., KARABAKAN, A., DENİZLİ, A. and YÜRÜM, Y., 2000. Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology*, 18:177-184.
- KARAKAYA, G., 2008. Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 55s.

- KARTAL, G., GÜVEN, A., KAHVECİOĞLU, Ö. ve TİMUR, S., 2004. Metallerin çevresel etkileri –II. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, 136: 46-51.
- KESRAOUI-OUKI, S., C.R. and PERRY. R., 1993. Effects of Conditioning and treatment of Chabazite anad Clinoplitolite Prior To Lead and Cadmium Removal. Environ. Sci. Technol, 27: 1108-1116.
- KUŞÇU, M., 2001. Endüstriyel kayaçlar ve mineraller. Süleyman Demirel Üniversitesi. Yayın No:10, Isparta, 381s.
- MASUTTI, C. S. M., 2003. Fate of Fipronil in Soils under Sugar Cane Cultivation from the Northeast of Brazil: Sorption and Degradation. University Saskatchewan, Department of Soil Science, PhD Thesis, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 20, 22, 25pp.
- MALANDRINO M., ABOLLINO O., GIACOMINO A., ACETO M. and MENTASTI E., 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. Journal of Colloid and Interface Science, 299: 537–546.
- ÖZAŞIK Ü. A., 2002. Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tank asidin etkisi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- RENGARAJ, S., YEON, K., KANG, S., LEE, J., KIM, K. and MOON, S., 2002. Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation Exchange resin. Journal of Hazardous Materials B92: 185-198.
- RUTHVEN, D. M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley a 1968. American Elsevier, New York, NY, 289-298.nd Sons, New York.
- SAĞLAM, M. T., 1994. Toprak Kimyası, Trakya Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fak. Yayın No: 190, Tekirdağ, 226s.
- SARIKAYA, Y., 1993. Fizikokimya, 1. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 940s.
- SARIKAYA, Y., 2004. Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 940s.
- SARKAR, A.R., DATA, P.K. and SARKAR, M., 1996. Sorption recovery of metal ions using gel modified with salicylaldehyde. Talanta, 43: 1857-1862.
- SINGH V. N., 1988. Environ. Technol. Lett., 9:1153-1162.
- SINGH, S. P., MA, L.Q. and HARRIS, W.G. 2001. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay. Journal of American Quality. 30: 1961–1968.
- SMITH, J.M. 1981. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill. London.
- SPANOS, N. and LYCOURGHOTIS, A., 1995. Codeposition of Mo (IV) species and Ni⁺² ions on the alumina surface: mechanistic model. Journal of Colloid and Interface Science, 171: 306-318.
- ŞAHİN, M.Ö., 2013. Killer ile Sulardan Florür Gideriminin Araştırılması. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 93s.
- TAN, K. H., MUDGAL, V. G. and LEONARD, R. A., 1975. Adsorption of Poultry Litter Extracts by Soil and Clay. Environ.Sci.Technol, 9: 132-135.
- TAN, K. H., 1998. Principles of Soil Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 177-292.
- TCHOBANOGLIOUS, G. and BURTON , F.L, 1991. Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse. 3. ed., McGraw-Hill, Inc. Singapore: 756-759.

- TEKİR, O., 2006. Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Sakarya, 65s.
- UNDAYBEYTIA T., MORILLO E. and MAQUEDA C., 1996. Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide. *Clays Clay Minerals*, 31: 485-490.
- UZUN, İ. ve GÜZEL, F., 2000. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents. *Turk J. Chem*, 24: 291-297.
- YAVUZ, Ö., ALTUNKAYNAK, Y. and GÜZEL, F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37: 948-952.
- YILDIZ, S., 1995. Fizikokimya, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya.
- WADA, K. and INOUE, T., 1973. Adsorption of Humified Clover Extracts by Various Clays. *Trans. 9th Int. Cong. Soil Sci.*, Vol. 3, Adelaide, Australia, 1968. American Elsevier, New York, NY, 289-298.
- WANG X. and LI Y., 2011. Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (2011): 719–723
- WEBER, J. B., 1970. Mechanism of Adsorption of S-Triazines by Clay Colloids and Factors Affecting Plant Availability. *Residue Reviews*, Vol. 32, F.A.Gunther and J.D Gunther (eds.). Springer-Verlag, New York, NY, pp.90-130.
- WIEDER, R.K., 1990. Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. *Water, Air and Soil Pollution*, 53: 391-400.
- Web 1: tr.wikipedia.org
- Web 2: www.ekolojidergisi.com
- Web 3: www.fizik.itu.edu.tr
- QADEER, R. and HANİF, J., 1993. Adsorption of uranium in the presence of different cations on activated charcoal. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 15 (4): 227-230.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bilal BİLGİÇ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: Batman, 04.04.1989
e-mail : bbilgic72@hotmail.com

EĞİTİM

Derece
Lise : Fatih Lisesi, Batman, 2006
Üniversite : Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fak., Çevre Mühendisliği, 2011