İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENTONİT VE ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ AKTİF KARBONUNUN TEKLİ VE ÇOKLU İYON SİSTEMLERİNDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilay BAYLAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENTONİT VE ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ AKTİF KARBONUNUN TEKLİ VE ÇOKLU İYON SİSTEMLERİNDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilay BAYLAN
(506111016)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111016 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nilay BAYLAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"BENTONİT VE ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ AKTİF KARBONUNUN TEKLİ VE ÇOKLU İYON SİSTEMLERİNDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU**.....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hanzade AÇMA** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER .....
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **4 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü desteğini ve zamanını esirgemeden bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na teşekkürlerimi sunarım.

Atomik adsorpsiyon spektrometresi ile yapılan analizlerde yardımını ve desteğini gördüğüm Kimya Yüksek Mühendisi Z. İnci KOL'a, laboratuar çalışmalarım sırasında her türlü desteği gösteren Kimya Yüksek Mühendisi Ayşen AKTÜRK'e ve çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan İTÜ Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın her aşamasında yardımcı olan değerli arkadaşım Özge GÖNEN'e ve tüm arkadaşlarıma içten teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her anımda yanımda olan sevgili annem, babam ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Nilay BAYLAN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. KURŞUN, BAKIR, ÇİNKO KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ **3**
2.1 Kurşun 3
2.1.1 Kurşunun kullanım alanları 4
2.1.2 Kurşun kirliliğinin kaynakları ve etkileri 4
2.1.3 Kurşun kirliliği standartları 6
2.2 Bakır 6
2.2.1 Bakırın kullanım alanları 7
2.2.2 Bakır kirliliğinin kaynakları ve etkileri 8
2.2.3 Bakır kirliliğinin standartları 8
2.3 Çinko 9
2.3.1 Çinkonun kullanım alanları 10
2.3.2 Çinko kirliliğinin kaynakları ve etkileri 11
2.3.3 Çinko kirliliğinin standartları 11
2.4 Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarını Giderme Yöntemleri 12
2.4.1 İyon değiştirme yöntemi 12
2.4.2 Kimyasal çöktürme yöntemi 12
2.4.3 Membran prosesleri 13
2.4.4 Biyolojik sistemler 13
2.4.5 Adsorpsiyon 14
3. SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KURŞUN, BAKIR VE ÇİNKO İYONLARININ ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ **15**
3.1 Adsorpsiyon 15
3.2 Adsorpsiyon Türleri 17
3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon 17
3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon 17
3.2.3 Değişim adsorpsiyonu 18
3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 18
3.3.1 Adsorbat özellikleri 19
3.3.2 Adsorban özellikleri 19
3.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri 20
3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri 21

3.5 Adsorpsiyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Kurşun, Bakır ve Çinko İyonlarının Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar 25
3.6 Adsorpsiyon İzotermleri 28
3.6.1 Langmuir izoterm modeli 31
3.6.2 Freundlich izoterm modeli 33
3.6.3 Temkin izoterm modeli 34
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 37
4.1 Materyal ve Metot 37
4.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar 37
4.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot 40
4.2 Bentonit ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi 42
4.2.1 Tekli iyon sisteme ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi 42
4.2.2 İkili ve üçlü iyon sistemine ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi 44
4.2.3 Tekli, ikili ve üçlü iyon sistemleri için adsorpsiyon izotermlerin türetilmesi 48
4.2.3.1 Kurşun adsorpsiyonu izotermleri 48
4.2.3.2 Bakır adsorpsiyonu izotermleri 51
4.2.3.3 Çinko adsorpsiyonu izotermleri 51
4.2.4 Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması 57
4.3 Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi 61
4.3.1 Tekli iyon sisteme ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi 61
4.3.2 İkili iyon sisteme ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi 62
4.3.3 Tekli ve ikili iyon sistemleri için adsorpsiyon izotermlerin türetilmesi 63
4.3.3.1 Kurşun ve bakır adsorpsiyonu izotermleri 63
4.3.4 Üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve ikili iyon sistemlerindeki adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması 66
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 69
5.1 Sonuçlar 69
5.2 Öneriler 71
KAYNAKLAR 73
EKLER 81
ÖZGEÇMİŞ 107

KISALTMALAR

BET : Brauner-Emmet-Teller
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
JECFA : Joint Experts Committie on Food Additives
WHO : World of Health Organization

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun önemli fiziksel özellikleri.....37
Çizelge 4.2 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu Boehm analizi sonuçları (meq/g).....37
Çizelge 4.3 : Bentonitin önemli fiziksel özellikleri.....39
Çizelge 4.4 : Kurşun, bakır ve çinko iyonlarının önemli iyonik özellikleri 43
Çizelge 4.5 : Kurşun iyonlarının tekli, ikili ve üçlü iyon sistemlerden bentonit ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.....48
Çizelge 4.6 : Bakır iyonlarının tekli, ikili ve üçlü iyon sistemlerden bentonit ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.....51
Çizelge 4.7 : Çinko iyonlarının tekli, ikili ve üçlü iyon sistemlerden bentonit ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.....53
Çizelge 4.8 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerinde kurşun iyonu adsorplama kapasitesinin karşılaştırılması 57
Çizelge 4.9 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerinde bakır iyonu adsorplama kapasitesinin karşılaştırılması 58
Çizelge 4.10 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerinde çinko iyonu adsorplama kapasitesinin karşılaştırılması.....59
Çizelge 4.11 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerdeki toplam adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması. 59
Çizelge 4.12 : İkili iyon sistemlerindeki iyonların bentonit ile adsorpsiyonu sırasındaki etkileşimlerinin karşılaştırılması.....60
Çizelge 4.13 : Kurşun iyonlarının tekli ve ikili sistemlerden üzüm çekirdeği aktif karbonu ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.....64
Çizelge 4.14 : Bakır iyonlarının tekli ve ikili sistemlerden üzüm çekirdeği aktif karbonu ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.....64
Çizelge 4.15 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve ikili iyon sistemlerindeki toplam adsorpsiyon kapasitelerinin ve ikili iyon sistemindeki iyon etkileşimlerinin karşılaştırılması 67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon 15
Şekil 3.2 : Adsorpsiyon işleminin basamakları.....16
Şekil 3.3 : Adsorpsiyon izotermlerinin 6 farklı karakteristik tipi 29
Şekil 4.1 : Bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.....42
Şekil 4.2 : (Pb+Cu) ikili sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi 44
Şekil 4.3 : (Pb+Zn) ikili sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi 45
Şekil 4.4 : (Cu+Zn) ikili sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi 46
Şekil 4.5 : (Pb+Cu+Zn) ikili sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi 47
Şekil 4.6 : Bentonitin (Pb) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.....49
Şekil 4.7 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 49
Şekil 4.8 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 50
Şekil 4.9 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 50
Şekil 4.10 : Bentonitin (Cu) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması....52
Şekil 4.11 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 52
Şekil 4.12 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 53
Şekil 4.13 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 53
Şekil 4.14 : Bentonitin (Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması....54
Şekil 4.15 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 55

Şekil 4.16 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 55
Şekil 4.17 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması 56
Şekil 4.18 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi..... 61
Şekil 4.19 : (Pb+Cu) ikili sistemi için üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.. 63
Şekil 4.20 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması..... 65
Şekil 4.21 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması..... 65
Şekil 4.22 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması..... 66
Şekil 4.23 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması..... 67
Şekil A.1 : Bentonitin (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu 82
Şekil A.2 : Bentonitin (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu..... 82
Şekil A.3 : Bentonitin (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu..... 83
Şekil A.4 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu 83
Şekil A.5 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu..... 84
Şekil A.6 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu 84
Şekil A.7 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu 85
Şekil A.8 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu..... 85
Şekil A.9 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu 86
Şekil A.10 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu 86
Şekil A.11 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu..... 87
Şekil A.12 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu 87
Şekil A.13 : Bentonitin (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu 88

Şekil A.14 : Bentonitin (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 88
Şekil A.15 : Bentonitin (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....89
Şekil A.16 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....89
Şekil A.17 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 90
Şekil A.18 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....90
Şekil A.19 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....91
Şekil A.20 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 91
Şekil A.21 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....92
Şekil A.22 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....92
Şekil A.23 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu. 93
Şekil A.24 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....93
Şekil A.25 : Bentonitin (Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney Langmuir izotermi ile uyumu.....94
Şekil A.26 : Bentonitin (Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu. 94
Şekil A.27 : Bentonitin (Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....95
Şekil A.28 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....95
Şekil A.29 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 96
Şekil A.30 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....96
Şekil A.31 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....97
Şekil A.32 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 97
Şekil A.33 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....98
Şekil A.34 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....98
Şekil A.35 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu. 99
Şekil A.36 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....99
Şekil B.1 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....100

Şekil B.2 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 100
Şekil B.3 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu..... 101
Şekil B.4 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu..... 101
Şekil B.5 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 102
Şekil B.6 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu..... 102
Şekil B.7 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu..... 103
Şekil B.8 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 103
Şekil B.9 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu..... 104
Şekil B.10 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu..... 104
Şekil B.11 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu 105
Şekil B.12 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu..... 105

BENTONİT VE ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ AKTİF KARBONUNUN TEKLİ VE ÇOKLU İYON SİSTEMLERİNDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Hızla ilerleyen sanayileşme ile doğru orantılı olarak miktarları giderek artan çeşitli endüstriyel atıklar çevre kirliliğine sebep olmakta ve toprak, su ve atmosfere karışarak canlı organizmaların yaşamını etkilemektedir. Özellikle endüstriyel atık sularda bulunan ağır metaller, organik kirleticilerden farklı olarak biyolojik olarak parçalanıp yok olmadıkları için organizmalarda depolanmakta, besin zincirlerine girmekte ve sınır değerleri aştığında canlı yaşamını tehdit edebilmektedir.

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular önemli ölçüde kurşun, bakır ve çinko bileşiklerini içermektedirler. İnsan sağlığına zehirli etkisi olduğu bilinen bu bileşiklerin vücuda alınması halinde, böbrekler, sinir ve üreme sistemleri, ciğerler ve beyin önemli ölçüde zarar görmektedir. Bu yüzden endüstriyel işlemler sonrasında açığa çıkan atık sular bir takım işlemlerden geçirilerek standartlara uygun hale getirilmelidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme sularındaki kabul edilebilir kurşun iyonu derişimi (0,01 mg/L), bakır iyonu derişimi (2 mg/L) ve çinko iyonu derişimi (5 mg/L) dikkate alındığında, yüksek miktarda kurşun, bakır ve çinko iyonları içeren endüstriyel atık sulardan bu iyonlarının ekonomik bir yöntemle giderilmesi gerekmektedir.

Atık suların içerdiği ağır metallerin giderilmesi için, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu ve biyolojik prosesler gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin birçoğunun yüksek yatırım ve işletme maliyeti, fazla enerji tüketimi ve karmaşık proses aşamaları gibi dezavantajları olması nedeniyle atık sulardan ağır metallerin gideriminde daha ekonomik yöntemlerin tasarlanması gerekmektedir. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer yöntemlere oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık sulardan ağır metal gideriminde en verimli ve etkin yöntem olan adsorpsiyon, kısaca iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen tutunma olayı olarak tanımlanmaktadır.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerdeki kurşun (Pb^{+2}), bakır (Cu^{+2}) ve çinko (Zn^{+2}) iyonlarının Eskişehir yöresinden alınmış bentonit ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbon tarafından adsorplanarak giderilmesi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin deney sonuçları ile olan uyumu araştırılmıştır. Son olarak; kullanılan adsorbanların tekli ve çoklu iyon sistemlerinde adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış ve iyonlar arası etkileşimler belirlenmiştir.

Adsorpsiyon sürecinin metal iyon cinsine, metal iyonları arasındaki etkileşime ve kullanılan adsorban türüne göre değiştiği saptanmıştır.

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF BENTONITE AND GRAPESEED ACTIVATED CARBON IN SINGLE AND MULTI-IONS SYSTEMS

SUMMARY

The amount of various industrial wastes increases proportionally with the rapid industrialization and causes environmental pollution which negatively effects living organism by getting into the soil, water and atmosphere. Heavy metals, that are exist in industrial waste waters, are one of the most important contaminants. Heavy metal contaminants are present in the waste waters of metallurgical/metal manufacturing and electroplating, chemicals, printing, dye and paint, pulp and paper, textile, refinery and petrochemicals, leather, fertilizer, pesticides and other industries. Unlike most organic pollutants, the heavy metals present in industrial waste waters, do not undergo biological degradation and tend to accumulate in the organisms, thereby eventually entering the food chains. Thus, these contaminants threat the life if they increased beyond the permissible level.

Waste waters originating from different industries contain considerably high amounts of lead, copper and zinc compounds. The uptake of these poisonous compounds by human body cause severe damage to the kidney, nervous system, reproductive system, liver and brain. Therefore, some operations should be applied to reduced the heavy metal ion concentration to the standard limit values. The permissible ion concentration level in drinking water as set by World Health Organization (WHO) is 0,01 mg/L for lead, 2 mg/L for copper and 5 mg/L for zinc.

Several methods, such as chemical precipitation, ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange, adsorption, solvent exraction and biological treatment, are often used to remove the heavy metals from waste waters. Because most of these methods have some disadvantages such as high investment and operating costs, high energy consumption and complicated operation steps, there is a need to design more economical methods for the removal of heavy metals from waste waters.

Adsorption has been universally accepted as one of the most widely used methods for removing heavy metals from aqueous solution. Removal of heavy metals from waste waters by adsorption can be economic and efficient in comparison with the other methods depending on the on adsorbent used. On the other hand, adsorption effectively removes contaminants in waste waters with high solute loadings and even at dilute concentrations (<100 mg/L). Adsorption is briefly a holding event realized between the surfaces from each other that set apart from two phases. The adsorption process is governed by a number of parameters that determine the efficiency level of an adsorbent. However, appropriate properties and cost of adsorbent materials are the key aspects for practical applications when dealing with heavy metal removal from waste waters.

Single component adsorption have extensively been investigated, however, relatively less research attention has focused on the multi component adsorption. In such multi-ions systems, adsorption of heavy metal ions depends not only on specific surface

properties of the adsorbent and the physicochemical parameters of the solution such as pH and initial metal ion concentration, but also on the interaction between ion species. Competition among the different ions for the surface binding sites will certainly occur and change the adsorption characteristics of the adsorption of each ion species.

In this study, the removal of lead (Pb^{+2}), copper (Cu^{+2}) and zinc (Zn^{+2}) ions from aqueous solution was achieved by using bentonite which was provided from Eskişehir province of Turkey and activated carbon produced from grapeseed. For this purpose, the adsorption properties of bentonite and grapeseed activated carbon that having different physical and chemical properties was investigated experimentally in single and multi-ions systems. In these experiments 50 mg samples of the adsorbent and 4 ml of aqueous solutions having ion concentrations of 50, 100, 200, 400, 500 and 800 mg/L were used. The copper stock solution was prepared by dissolving a known quantity of metallic copper in HNO_3. The other stock solutions were prepared by dissolving a known quantity of metals in nitrate form ($Pb(NO_3)_2$ and $N_20_6Zn.6H_2O$) in deionized distilled water to obtain a stock solution with a concentration of 1000 mg/L. These stock solutions were diluted to the desired ion concentrations.

Adsorption experiments were performed in a routine manner by batch technique at predetermined optimum adsorption time. The optimum adsorption conditions were chosen 5 for pH value and 298 K for the temperature. Multi ions were prepared by mixing combination of either (Pb+Cu), (Pb+Zn), (Cu+Zn) and (Pb+Cu+Zn) with presence of each metal [Pb^{+2}/Cu^{+2}/Zn^{+2}] with other metal/metals present in equal concentrations (mg/L) that is, 1:1 or 1:1:1 system. Binary sytems of metal ions were initially prepared as a mixture of equimolar concentration, e.g. binary system at 100 mg/L was prepared as a mixture of Pb^{+2} (2 ml) and Cu^{+2} (2 ml) both at 50 mg/L. Multi-ions sytems of Pb^{+2}, Cu^{+2} and Zn^{+2} were prepared as a mixture of equimolar concentration e.g. multi-ions system at 100 mg/L was prepared as a mixture of Pb^{+2} (1,33 ml), Cu^{+2} (1,33 ml) and Zn^{+2} (1,33 ml) each one at 50 mg/L. The range of concentration of heavy metals used to investigate adsorption properties of the single and multi-ions systems were from 50 mg/L to 800 mg/L.

The concentrations of ions in the solution before and after the adsorption process were determined via a Perkin-Elmer AAnalyst 800 model atomic absorption spectrometer with cathode lamp and air-acetylene flame.

The amount of ions retained in the adsorbent phase at equilibrium qe (mg/g) was calculated by using the following equation

$$qe = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V$$

where C_0 and C_e are the initial and final concentrations of ions in solution (mg/L), M is the mass of the adsorbent (g) and V is the volume of the solution (L).

Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models have been employed extensively by many researchers to explain the adsorption mechanism of heavy metal ions due to their simplicity and applicability. Therefore, the fitting between the experimental results and Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm equations were studied to

describe the adsorption mechanism. It was observed that isotherm models that provide best fitting to the experimental results were changed depending on the system (single/multi ions) studied.

Finally, adsorption capacities of adsorbents in single and multi-ions systems are compared and the effect of ionic interaction on the binary component adsorption is determined. The results showed that the adsorption of heavy metal ions in affinity sequence was related to electronegativity, ionic radius, hydrated ionic radius and softness parameters. It was pointed out that electronegativity of Pb^{+2} was higher than Cu^{+2} and Zn^{+2}, so the adsorbed amount of Pb^{+2} (mg/g) was the greatest of all. More electronegative ions could be more strongly attracted to the surface. Pb^{+2} ions had the smallest hydrated radius. Therefore, they could enter into smaller pores and had greater access to the surface of adsorbent. As a general observation, Pb^{+2} exhibited a higher maximum adsorption capacity than Cu^{+2} and Zn^{+2}; Cu^{+2} exhibited a higher maximum adsorption capacity than Zn^{+2} single and multi-ions systems for bentonite. On the other hand, Pb^{+2} exhibited a higher maximum adsorption capacity than Cu^{+2} in single system, but Pb^{+2} exhibited same adsorption capacity with Cu^{+2} in binary system for grapeseed activated carbon.

Experimental results showed that, increasing the initial ion concentration cause to increase in the adsorption capacity. It was also noticed that the calculated adsorption capacities [qe(mg/g)] of each ion for the single and multi-ions systems were nearly same at low concentrations. As the concentration increases, these values were found lower for multi ions systems than that of the single ion systems. This could be because, at low concentrations, the existed adsorption sites are adequate, and therefore there is no competition between the metal ions. However, as the concentration became high, the competition between the different ions became more intense which is resulted a decrease in the adsorption capacity for each ion. This results clearly showed that the adsorption capacity of metal ions is influenced in the presence of another ions in the solution. Although individual metal ions adsorption decreased in multi-ions systems, the total amount of ions adsorbed by adsorbents is increased.

The effect of ionic interaction on the binary ion systems can be represented by the ratio of the adsorption capacity for one metal ion in the presence of the other metal ion (binary system), qe^{mix}, to the adsorption capacity for the same metal when it was presented alone in the solution (single system), qe^{0}. Three case scenarios could be formulated:

- $qe^{mix}/qe^{0} > 1$ the adsorption was promoted by the presence of other metal ions,
- $qe^{mix}/qe^{0} = 1$ there was no observable net interaction, and
- $qe^{mix}/qe^{0} < 1$ adsorption was suppressed by the presence of other metal ions.

It was found that ratio of ionic interaction (qe^{mix}/qe^{0}) in binary systems of all of which were less than unity. This indicated that one metal adsorption was suppressed by other metal adsorption.

It was found that adsorption process was changed depending on the type of metal ion, interaction between the metal ions and the type of adsorbent used. This study demonstrated that bentonite was more effective adsorbent than grapeseed activated carbon for the removal of lead, copper and zinc ions from aqueous solution. Because

the bentonite had more adsorption capacity than grapeseed activated carbon due to its higher surface area and porosity.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık sular bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek derişimlerde ağır metal içermektedirler. Bu metallerin bir kısmı biyolojik yaşamda gerekli olmalarına rağmen yüksek derişimlerde bulunması zehirli etki oluşturmakta ve çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Özellikle içme sularında insan sağlığı açısından belirlenen sınır değerlerin sağlanması gerektiğinden sulardan ağır metal iyonlarının giderimi, dünyada araştırılan önemli konulardan biri olmuştur.

Atık sulardaki kurşun (Pb^{+2}), bakır (Cu^{+2}) ve çinko (Zn^{+2}) iyonları canlılar üzerindeki toksik etkileri nedeniyle, doğaya atılmadan önce etkin bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında sıklıkla tercih edilen yöntemler; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, biyolojik prosesler, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer ayırma yöntemlerine oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunması; ya da sınır yüzeydeki derişim değişmesi sonucu faz ara yüzeyinde meydana gelen tutunma olayıdır. Adsorpsiyon olayı ya katı-sıvı ya da katı-gaz fazları arasında gerçekleşmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyonu, içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynamaktadır. Su arıtımında kolay bulunabilen ve atık sulardaki ağır metalleri tutabilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinin ekonomik olabilmesi, bol miktarlarda bulunan, kolay elde edilebilen ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda daha çok doğal adsorbanlar tercih edilirken, bunlara alternatif oluşturarak adsorpsiyon faaliyetlerini daha geniş uygulama alanlarında daha ekonomik gerçekleştirebilecek adsorbanların geliştirilmesi konusunda çalışmalar da yapılmaktadır. Özellikle endüstriyel ve bitkisel bazı atıkların adsorban olarak değerlendirilmeleri ile hem atık yönetimi alanında mevcut

sorunlara çözüm bulunmakta hem de daha düşük maliyetli adsorbanlar elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada adsorban olarak, üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon ile Eskişehir yöresinden alınmış doğal bentonit kullanılmıştır. Deneysel çalışmada, öncelikle sadece kurşun, sadece bakır ve sadece çinko iyonları içeren ve başlangıç iyon derişimleri farklı olan çözeltiler ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve iki adsorban için adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Sonraki aşamada, iyonlar arası etkileşimin adsorpsiyon sürecine olan etkisini belirlemek amacıyla çoklu iyon sistemlerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonu temsil eden izoterm modeli belirlenmiştir. Ayrıca, tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2. KURŞUN, BAKIR, ÇİNKO KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ

2.1 Kurşun

Kurşun, yüksek yoğunluğa, düşük erime sıcaklığına, düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahip, yumuşak ve kolay şekillendirilebilen bir metaldir. Atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 g/mol olan kurşunun ^{206}Pb, ^{207}Pb ve ^{208}Pb olmak üzere üç izotopu vardır. Parlak mavimsi gümüş bir renge sahip olan kurşun, havayla temasında oksitlenerek parlaklığını yitirmektedir [1,2].

Kurşun günümüzden 4000–5000 yıl önce antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Roma imparatorluğunda su borularında ve su saklama depolarında kurşun kullanılmıştır ve günümüz bilim adamları ve tarihçileri bu kullanım şeklinin Roma imparatorluğunun sonunu hazırladığı görüşünü ortaya atmaktadırlar. Kurşun zehirlenmesi sonucu yönetici sınıfının düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süresinin bu çöküşün temelini oluşturduğu iddia edilmektedir [3].

Toprağın doğal elementlerinden olan kurşun yaklaşık olarak toprakta kilogramda 16 mg miktarında bulunur. Dünya üzerinde göl ve nehir sularının ortalama kurşun içeriği ise litrede 1-10 mikrogramdır. Ancak sulardaki bu değer nadir olmakla beraber endüstriyel bulaşma sonucu daha yüksekte olabilir [4].

Element halindeki kurşun doğada nadir olarak bulunur, genellikle kükürt ve oksijen elementleri ile kurşun bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bazı yataklarda metalik kurşuna da rastlanır. En önemli minerali Galen (PbS)'dır. Diğer filizleri serüzit ($PbCO_3$), anglezit ($PbSO_4$), piromorfit ($9PbO.3P_2O_5.PbCI_4$), daha az önemli olanları arasında, kırmızı renkli olan kurşun okzalat (PbC_2O_4) ve sarı renkli olan kurşun molibdat ($PbMnO_4$) sayılabilir [3].

Dünyada kurşun üretimi, birinci ve ikinci kalite kurşun olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Birinci kalite kurşunun, maden yataklarında genellikle diğer mineraller ve kayalarla beraber bulunan kurşunun zenginleştirilerek çıkartılması ile

üretimi yapılırken, ikinci kalite kurşun başta akü, pil olmak üzere boru, levha gibi üretiminde kurşun kullanılmış hurda atıkların eritilerek geri kazanımı ile üretilmektedir [5].

Dünya kurşun rezervinin 100 milyon ton civarında olduğu ve bu rezervin büyük kısmının Avustralya, Kanada, ABD, Çin ve Kazakistan'da yer aldığı bilinmektedir. Dünyadaki toplam kurşun üretimi 6 milyon ton civarında olup bu üretimin yaklaşık 3 milyon tonu doğal minerallerden geri kalanı ise hurda atıklardan yapılmaktadır. Günümüzde dünyada ikinci kalite kurşun üretimi artarken, birinci kalite kurşun üretimi yavaşta olsa bir azalma eğilimi içerisinde bulunmaktadır [5,6].

Türkiye'de daha çok Karadeniz Bölgesi, Keban ve Batı Anadolu'da bulunan kurşun rezervlerinin toplam 0,8 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de yıllık kurşun tüketimi 35 bin ton civarında olup, üretimin 10 bin tonu hurda atıklardan, 5-6 bin tonu hali hazırda bulunan kurşun rezervlerinden yapılmakta ve ihtiyaç açığı olan 15-20 bin tonu ise ithalat yoluyla karşılanmaktadır [6].

2.1.1 Kurşunun kullanım alanları

Kurşun, sanayide kullanılan önemli metallerden biridir. Kurşun; alaşım üretimi, lehim, mühimmat, elektrikli eşya üretimi, metal yüzey kaplama elemanı, akü ve pil üretimi, boru, levha üretimi, cam, sır, cila, seramik, vernik, boya ve PVC için katkı maddesi olarak birçok sanayi dalında kullanılmaktadır [7,8].

Kurşun, kimya sanayinde sülfürik asit üretiminde odaların tabanlarının örtülmesinde, akü yapımında ve mermi üretiminde kullanılır. Kurşun telefon, telgraf ve elektrik kablolarını kaplanmasında önemli bir maddedir. Demir döküm borularının ek yerlerinde radyasyona karşı koruyucu olarak gereklidir [3].

Kurşuna antimon karıştırılarak sertliği artırılır. Matbaacılıkta kullanılır. Kurşun-kalay alaşımlarına lehim denir. Lehim otomobil sanayinde radyatörlerin kaynak yapılmasında, konserve ve elektronikte kullanılmaktadır [3].

2.1.2 Kurşun kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Kurşun tetraetilin ($Pb(C_2H_5)_4$) 1920'den başlayarak uzun yıllar vuruntu önleyici olarak benzine ilave edilmesi kurşunun ekosisteme yayınımında önemli rol oynamıştır

(227.250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile ekosistemdeki kurşun emisyonunun önüne geçilmişse de kurşunsuz benzin bileşiminde dahi eser miktarda kurşun varlığından söz edilebilir [3].

Kurşunlu benzin ve boyaların yanı sıra yiyecekler ve su kurşun kaynağı olabilmektedir. Endüstriye ve şehir merkezine yakın yerlerde yetişen yiyecekler normal seviyenin üzerinde ağır metal veya spesifik olarak kurşun ihtiva edebilir. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde, kurşun su tesisatları kurşunun suya taşınmasına neden olmaktadır [3].

Kozmetik ürünlerinde kullanılan pek çok pigment ve hammadde kurşun içerir. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynağı olarak gösterilebilir. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe atığın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan 'kal' işlemi önemli miktarda kurşun oksidin atmosfere atılmasına neden olmaktadır [3].

Kurşunun sanayide kullanımı ile açığa çıkan atık suların herhangi bir işlem uygulamadan çevreye bırakılması da doğal su kaynaklarındaki kurşun kirliliğini artırmaktadır. Özellikle kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri ve boya endüstrisi atık sularında istenmeyen oranlarda kurşun kirliliği söz konusudur. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik kurşun maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrikaların atık sularında ise 120-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmaktadır [1,9].

Kurşun kirliliğinin olduğu alanlarda yaşayan insanlar, deriyle temas yoluyla, solunum yoluyla, besinlerle ve suyla kurşunu vücutlarına almaktadırlar. Kurşun, vücutta kana karışarak dokulara, kemiklere ve organlara ulaşmakta ve zehirleyici etki göstermektedir. Zehirli etki kemiklerde hemen görülmemekte, ancak ileri yıllarda ortaya çıkmaktadır. Kurşun vücutta öncelikle sinir sistemini etkilemektedir. Yüksek oranda kurşuna maruz kalan kişilerde tansiyon yükselmesi, baş ağrısı, kas ağrısı, sinirsel bozukluklar, kilo kaybı, anemi, kanser ve ölüme sebep olan böbrek ve beyin hasarlarına rastlanmaktadır. Hamilelerde düşüklere ve erkeklerde kısırlığa sebep olmaktadır. Yetişkinler vücuda aldıkları kurşunu %90 oranında vücuttan atarken çocuklar ve bebekler ancak %30 oranında atabilmektedir [5,10,11].

2.1.3 Kurşun kirliliği standartları

Dünya Sağlık Örgütünün (WHO) standartlarına göre içme sularındaki kurşun için 1963'te izin verilen sınır değer 0,05 mg/L iken 2003'te bu değer 0,02 mg/L'ye düşürülmüştür. Ülkemizde kabul edilen içme suyu standartı ise TS-266 olup kurşun için izin verilen sınır değeri 0,01 mg/L'dir. EPA standartlarına göre içme suyu kurşun derişiminin sınır değeri 0,015 mg/L iken havadaki kurşun derişiminin sınır değeri 1,5 mg/L'dir [11].

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125–200 mg arasındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1–2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir [10]. Besin yoluyla alınan kurşun miktarı günlük 0,15-0,5 mg/L aralığında değişmektedir. Yetişkinlerde kandaki kurşunun sınır değeri 25 mg/L'dir [11].

Endüstriyel atık sulardaki kurşun derişimi 200-500 mg/L arasında değişmektedir. Ancak su kalite standartlarına göre bu sulardaki kurşun iyonu derişimi 0,05-0,1 mg/L seviyesinde olmalıdır. Kurşun derişiminin 0,1 mg/L'den fazla olması sularda yaşayan canlılar için zehirli etki oluşturur [12].

2.1 Bakır

M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latincesinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile arttırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir [13].

Elektrik ve ısı iletkenliği yüksek, kızılımsı-kahverengi, yumuşak ve sünek bir yapısı olan, kolay biçimlendirilebilen bakırın, atom ağırlığı 63,546 g/mol ve atom numarası 29'dur. Günümüzde, endüstriyel olarak birçok kullanım alanına sahip bakırın, suyu kirleten bir ağır metal olduğu bilinmektedir [1].

Yeryüzünde daha çok bakır-oksit minerali olan kuprit, bakırlı pirit olarak bilinen kalkopirit, bakır-demir-sülfit minerali olan bornit ve sulu bakır-karbonat minerali

olan azurit yapılarında karşılaşılan bakır cevheri, nadiren metal olarak bulunmaktadır [1].

Bakır (+1) değerlikli ve bakır (+2) değerlikli olmak üzere iki seri bakır bileşiği vardır. Oksijenli tuzlar karşısında yalnızca bakır (+2) bileşikleri kararlıdır. Bakır (+1) ve bakır (+2) iyonlarının yarıçaplarının küçük oluşu, bakırın alıcı bir şekilde birçok komplekse katılmasını sağlar [5].

Çeşitli kayalarda, toprakta, suda ve havada doğal olarak bulunan bir metal olan bakır aynı zamanda bitkilerin, hayvanların ve insanların yaşamlarını sürdürebilmeleri için ihtiyaç duydukları bir elementtir. Yetişkinlerin günde 2,0 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. İnsan kanında ise litrede 0,8 mg bakır iyonu vardır. Eritrosit oluşumunda doku demirimin serbest bırakılmasında, kemik, merkezi sinir sistemi ve bağ doku gelişmesinde önemli rol oynar. Fazla miktarda alınması halinde mukoza iltihaplanması, damar hastalıkları, karaciğer ve böbrek hastalıkları ve depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebilir [4,14].

Metal içerikli bakır rezervi dünyada 940.000.000 ton, Türkiye'de ise yaklaşık olarak 1.700.000 ton olarak tespit edilmiştir. Dünya bakır rezervinin 360 milyon ton ile başta Şili'de olmak üzere, bakır üretici başlıca ülkeler; A.B.D., Zambia, Kanada, Kinshasa (Kongo), Güney Afrika Cumhuriyeti, Avusturalya, Peru, Filipinler, Yugoslavya, Zaire ve Japonya'dır. Dünya bakır üretiminin %75'i birincil kaynaklar olan bakır cevherlerinden, %25'i ise ikincil kaynaklar olan hurda, toz ve atık maddelerden sağlanmaktadır. Türkiye'de Murgul, Küre, Çayeli, Ergani ve 2003 yılından beri Siirt Madenköy aktif olarak işletilen bakır madenleridir [15,16].

2.2.1 Bakırın kullanım alanları

Bakır; bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımlarında, elektrik iletkenlerinde, oto radyatörlerde, elektrolit kaplamada ve bakır tuzlarının elde edilmesinde kullanılır [14]. Ayrıca bakır, özellikle su borularında, çatı kaplamalarında, ev eşyalarında, fotoğraf ve resimlerde, inorganik boyalarda, yem katkı maddelerinde, tohum antiseptiğinde, mantar ve yosun öldürücü ilaçlarda kullanılmaktadır. Bakırın başta boru, valf gibi tesisat malzemelerinde olmak üzere, savaş malzemelerinde, mutfak eşyalarında, bozuk paralarda alaşımlar ve kaplamaları halinde kullanımı da oldukça yaygındır. Bakır sülfat, mantar ve yosun öldürücü ilaç ve besin katkısı olarak

kullanılmaktadır. Alglerin kontrolü için yüzey sularına bakır sülfat pentahidrat ilave edilmektedir [9,17].

İçme suyunda genellikle çok düşük derişimlerde bulunan bakır, binalarda bulunan bakır borulardan geçen agresif sulardan kaynaklanan korozyonun etkisiyle artış göstermektedir. Özellikle suyun bakır boru içerisinde birkaç saat kaldığı durumlarda, musluktan akan suyun bakır derişiminde belirgin bir artış meydana gelmektedir [1,18].

2.2.2 Bakır kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Daha çok maden ocaklarında, dökümhanelerde, endüstri bölgelerinde, katı atık sahalarında, çöp depolama alanlarında bulunan bakıra, yüzey sularında hem serbest hem de yüksek oranda askıda katı maddelere bağlanmış olarak rastlanılmaktadır. Sulardaki bakır genellikle elektrik ve alaşım endüstrilerinden, kağıt fabrikalarından, petrol rafinerilerinden kaynaklanmaktadır [19,20].

Özellikle sindirim sistemini etkileyen bakırın varlığı su içerisinde bıraktığı metalik acı tat ve porselen yüzeyinde bıraktığı mavi-yeşil bir renk ile fark edilmektedir. Bakırın en yaygın olarak görülen etkisi 3,0 mg/L ve üzerindeki derişimlere maruz kalındığında ortaya çıkan mide ve bağırsak rahatsızlıklarıdır. Karın ağrısı, mide bulantısı, kusma genellikle bakır ya da kalaylanmamış pirinç kapların kullanımından hemen sonra görülen bakır kaynaklı zehirlenme belirtileridir. Bakır tozuna maruz kalan çalışanlarda öksürme, hapşırma, burun akıntısı, akciğerlerde lif dejenerasyonu, burun mukozasının damarlanması gibi solunum sisteminin tahriş olması ile sonuçlanan sağlık problemlerine rastlanılmaktadır [16,17,19,21].

2.2.3 Bakır kirliliğinin standartları

1963 ve 1971 yıllarında yayınlanmış olan uluslar arası standartlarda, 1958 yılında içme sularındaki bakır iyonu derişimi için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kabul edilen ve izin verilen en yüksek değer olan 1,5 mg/L değeri yer almıştır. Ancak, 1984 yılında yayınlanmış olan İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nin birinci baskısında, kirletici ve renklendirici özelliklerinden dolayı içme suyundaki bakır iyonu derişimi 1,0 mg/L'ye indirilmiştir. 1993 yılında "Birleşik Gıda Katkıları Uzman Komitesi" (JECFA-Joint Experts Committie on Food Additives) tarafından yayınlanmış yönetmeliklerle bebeklerin ve yetişkinlerin bakır metabolizmaları

arasındaki farklılıklar dikkate alınmaksızın, köpekler üzerinde yapılan çalışmalara dayandırılarak tespit edilmiş olan 2,0 mg/L bakır iyonu derişimi üst sınır değer kabul edilmiştir. Bakırın insan sağlığı üzerindeki zehirleyici etkisinin belirsizliğinden dolayı yayınlanan en yüksek derişim değerleri geçici olarak nitelendirilmiştir. İçme suyundaki bakır iyonları ile sindirim sisteminde görülen rahatsızlıklar arasında belirgin bir bağlantı kurulamamasından dolayı, 1998 yılında yayınlanan İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nde de içme suyundaki bakır iyonu derişimi için geçici değer 2,0 mg/L olarak tanımlanmıştır. Şili, İsveç ve Amerika'daki salgın hastalıklar üzerine yapılan çalışmaların sonucunda, bakır zehirlenmesine karşı geçici değil belirgin bir değerin gerekliliği vurgulanmış ve bu sayede yönetmelikte yer alan 2,0 mg/L değeri geçici değer olmaktan çıkmıştır. Bu çalışmalarda, 2,0–3,0 litre su alımıyla beraber yiyeceklerden alınan bakırın günlük olarak 10,0 mg'ı geçmemesi gerektiği, aksi takdirde mide ve bağırsak rahatsızlıklarının kısa sürede ortaya çıkabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca 5 mg/L'nin üzerindeki bakır iyonu derişimlerinde suyun tadındaki problemlerin arttığı belirtilmiştir [17,22,23].

Endüstriyel atık sulardaki bakır derişiminin Dünya Sağlık Örgütü tarafından 1998 yılında üst sınır değer olarak belirlenmiş olan 2 mg/L'den oldukça yüksektir. Bakır derişiminin 5 mg/L'den fazla olması sularda yaşayan canlılar için zehirli etki oluşturmaktadır [24].

2.2 Çinko

Çinko metali 1746 yılında Andreas Maggrat tarafından keşfedilmiştir. Parlak açık gri renkli olan çinkonun atom ağırlığı 65,409 g/mol ve atom numarası 30'dur. Çinko, bileşiklerinde (+2) değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojenler ile kompleks bileşikler oluşturur [5].

Çinko yeryüzü kabuğunun %0,004'ünü oluşturur. En çok bulunan minerali sfalerit (ZnS) dir. Bu bileşik Pb, Cu, Cd ve demir sülfürle birlikte bulunur. Çinkonun diğer mineralleri smitsonit (çinko karbonat), hemimorfit (çinko silikat) ve franklinit ($(Fe,Mn,Zn)\ (Fe,Mn)_2O_4$) dir [4,25].

Çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilir. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda $ZnSO_4$ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir [25].

Türkiye'nin çinko metal tüketimi yılda 60.000 ton civarındadır. Önümüzdeki yıllar için çinko metal tüketiminde artış %4 civarında olacaktır. Buna karşılık Kayseri Zamantı bölgesindeki oksitli çinko rezervleri azalmakta ve bugün dahi yeterli tenor ve üretim olmadığı için dış ülkeden (İran) cevher gelmektedir. Süfürlü çinko yatakları ise, Türkiye'nin birçok yerinde görülmesine rağmen büyük üretim yapılacak rezervler henüz saptanamamıştır. Rize'de bulunan Çayeli Bakır İşletmeleri'nde bakırın yanında bulunan sülfür çinko selektif konsantre olarak alınmakta ve toplam 10 milyon ton rezervi ile Türkiye'nin şu anda en büyük cevher yatağını oluşturmaktadır [26].

2.3.1 Çinkonun kullanım alanları

Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı metalik çinkonun %50'sinden fazlası diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin korozyona karşı korumak amacı ile galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer hava hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile özellikle otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli alanlardır [14,26].

Çinko demir konstrüksiyon malzemelerine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için korozyondan çok iyi korunma sağlamakta ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturmaktadır. Diğer taraftan, düşük ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [14].

Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO) boya maddesi olarak yağlı boya ve lastik, kauçuk, kozmetik, plastik, sabun, printer mürekkebi, ilaç üretiminde kullanılmaktadır. Çinko oksit ayrıca tıbbi ilaçlarda deri ve kas yaşlanmasını önlemek amacıyla da kullanılmaktadır. Çinko sülfür (ZnS) bileşiği floresans özelliğe sahip olduğu için kol saatlerinde parlak kadranların yapımında, floresan ışıklarda, X-ışıkları ve televizyon ekranlarının yapımında kullanılır. Çinko klorür ($ZnCl_2$) ise deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır [25,27].

2.3.2 Çinko kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Doğal sularda çinko az miktarda bulunur. Musluk suyunda çinko miktarı, galvanizli pirinç borular ve diğer çinkolu yapımlardan gelen çinko nedeniyle yüzey sularından daha fazladır. Musluk suyunda çinko miktarı 0,01-1,0 mg/L arasında değişmektedir. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterir. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatin ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{+2} yüzünden değil anyonik CrO_4^{-2} bileşeninden kaynaklanmaktadır [4].

Çinko insan vücuduna yetersiz miktarda alındığı takdirde iştah kaybı, tat ve koku duyularında azalma, yara iyileşmesinde gecikme, bağışıklık sisteminde zayıflama, gençlerde büyüme sorunları, deri sorunları ve en önemlisi doğan bebeklerde doğum esnasında ve sonrasında sağlık sorunları meydana gelmektedir. Çinkonun gerekenden fazla alınması durumunda iştah ve bağışıklık sistem aktivitesinin azalması, yaraların geç iyileşmesi, derideki aşırı hassasiyetler, kolesterolün yükselmesi, karın ağrısı, ishal, sindirim sisteminde rahatsızlıklara neden olur [14].

Biyokimyasal yönden çinkonun önemi bazı enzimlerin aktivasyonu için, vazgeçilmez bir madde oluşundan kaynaklanmaktadır. Çinko karbonik anhidraz, alkol ve laktat dehidrogenaz enzimlerinin önemli yapı taşlarından birini oluşturur. En fazla çinko prostat ve pankreansta bulunur. Pankreastaki çinko insülin ile birleşmiş haldedir. İnsülin pankreasta çinko bileşiği halinde depo edilir. Ayrıca çinko kemik, adale ve karaciğerde de bulunmaktadır [4].

Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmekle birlikte, besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir [14]. İnsanlarda çinko zehirlenmesinin belirtisi, kusma, su eksikliği, elektrolit dengesizliği, karın ağrısı, bulantı, uyuşukluk, baş dönmesi şeklinde görülür. Çinko klorürün neden olduğu böbrek yetersizliği de görülmüştür [4].

2.3.3 Çinko kirliliğinin standartları

1963 ve 1971 yıllarında yayınlanmış olan uluslar arası standartlarda, 1958 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kabul edilen ve izin verilen içme suyundaki çinko iyonu derişiminin en yüksek değeri 15 mg/L olarak yer almıştır. Ancak, 1984

yılında yayınlanmış olan İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nin birinci baskısında, suyun tat özellikleri düşünülenerek içme suyundaki çinko iyonu derişimi 5 mg/L'ye indirilmiştir. 1993 yılında yayınlanan baskısında ise, insanlar üzerinde yapılan çalışmalar da göz önüne alınarak bu değerin değiştirilmesine gerek duyulmamıştır. Ancak, içme suyundaki çinko iyonu derişiminin 3 mg/L'yi geçtiği taktirde tüketiciler tarafından kabul edilmemektedir [22,25].

2.4 Atık Sulardaki Ağır Metal iyonlarını Giderme Yöntemleri

Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi için aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

2.4.1 İyon değiştirme yöntemi [29-33]

İyon değiştirme, çözünmeyen katı maddenin yüzeyindeki anyon ve katyonun çözeltideki aynı yüke sahip farklı iyonla yer değiştirmesi prensibine dayanan bir prosestir [28]. Bu amaçla sulu çözeltideki istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfotlanmış karbon malzemeler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılardır. Küçük küreler veya tabaka şeklinde olabilirler. İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği seçici özellikler göstermeleridir.

İyon değiştirme yöntemi, endüstriyel atık su arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında, suların yumuşatılmasında ve deiyonizasyonunda kullanılmaktadır.

İyon değiştirme eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde yağ, gres, kum, kil, silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek seçicilik özelliği tekrar kazandırılabilmektedir.

2.4.2 Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, atık sulardan ağır metal ve fosfor giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal çöktürme yöntemi, çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökelmeyi kolaylaştırma prensibine dayanmaktadır. Kimyasal çöktürme

işleminde sulu çözeltiye $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$ ve polielektrolit ilave edilerek ağır metallerin suda çözünürlükleri az olan hidroksit ve sülfat bileşiklerine dönüşmesi sağlanmaktadır. Genellikle, ağır metaller çözünürlüklerinin en az olduğu pH değerinde kostik veya kireç ilavesi ile hidroksit bileşiği olarak çöktürülmektedir. Kostik veya kireç ile çöktürme, ekonomik oluşu ve uygulanmasının kolay olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir [34].

2.4.3 Membran prosesleri

Membran prosesleri, ters ozmos ve ultrafiltrasyon şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Ters osmoz yönteminde, yüksek basınçta yarı geçirgen sentetik membran ile suyun içerisinde çözünmüş halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin ve bakterilerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir [34]. Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyun geçişine izin verirken, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve derişik çözelti halinde tutulur. Ters osmoz yönteminin, uygulandığı sistemlerde dengedeki ozmotik basıncın 4-20 katı basınç altında çalışılmaktadır [35].

Ultrafiltrasyon işlemi, yarı geçirgen membranların kullanıldığı, ters osmoz sistemine oranla daha düşük basınçlarda gerçekleştirilen, içerisinde kil, mikroorganizma, kolloid ve makromoleküllerin yer aldığı atık suların temizlenmesinde sıklıkla kullanılan bir ileri arıtma yöntemidir [34,35].

2.4.4 Biyolojik sistemler

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan çözünmüş ya da askıdaki organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını veya çökebilen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır. Suda yaşayan çeşitli algler, bakteriler ve mayalar ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen varlığına ve yokluğuna göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılırlar [33,36].

2.4.5 Adsorpsiyon

Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla giderimi, özellikle maliyeti düşük olan adsorbanlar kullanıldığında diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve etkin olabilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde tercih edilen yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada sulu çözeltilerdeki kurşun, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi incelendiği için Bölüm 3'de adsorpsiyon yöntemi ve adsorpsiyona etki eden faktörler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

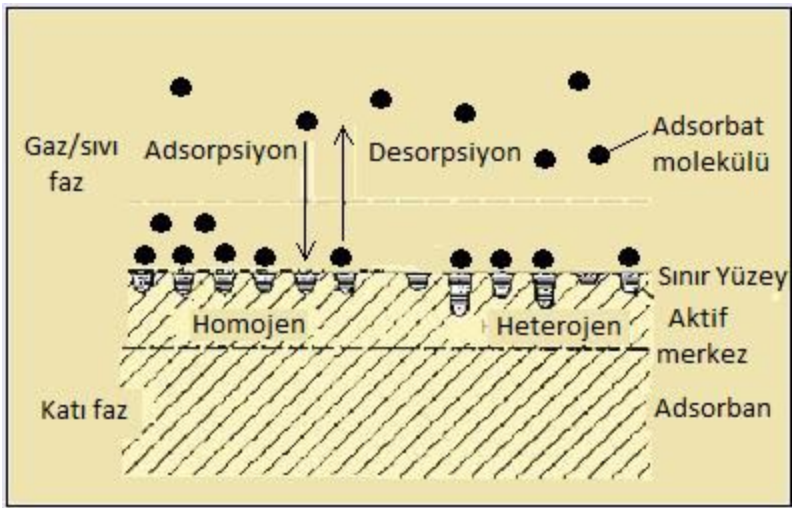
3. SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KURŞUN, BAKIR VE ÇİNKO İYONLARININ ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ

3.1 Adsorpsiyon

Geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı fazları ara yüzeylerinde gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon prosesinin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır [37].

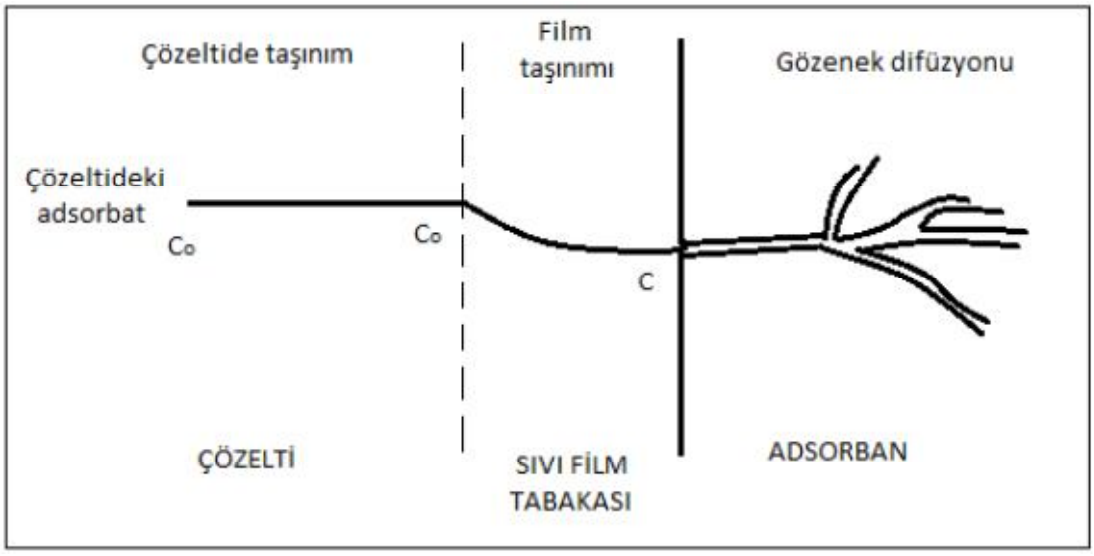
Adsorpsiyon proseslerinde, adsorplayan faz adsorban ve adsorplanan maddeler adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Sıvı ya da gaz çözeltiler içerisindeki kirleticilerin katı adsorban yüzeyi üzerinde tutularak giderilmesi şeklinde uygulanan adsorpsiyon işlemi, çevre kirliliğini azaltmada önemli bir yere sahiptir [38,39].

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi iyon ya da moleküllerin katı adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması, adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [40].



Şekil 3.1: Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon [41].

Sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu Şekil 3.2'de gösterildiği gibi dört aşamada gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilk aşaması "bulk difüzyon" olarak adlandırılmakta ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyonu şeklinde tanımlamaktadır. Film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları söz konusudur. Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği "sorpsiyon" basamağında ise, taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir [37,39,42].



Şekil 3.2: Adsorpsiyon işleminin basamakları [39].

Adsorpsiyon işleminin endüstrideki başlıca uygulamaları; su arıtımı, atık su arıtımı, hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, tat, koku ve renk giderimi ile organik maddelerin, ağır metallerin giderimidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürt dioksit gibi safsızlıkların, gaz veya sıvı karışımlardan istemeyen kokuların, şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinden rengin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması adsorpsiyon işleminin endüstrideki uygulamalarına örnek olarak verilebilir [39].

3.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkili olan kuvvetler dikkate alındığında adsorpsiyon prosesi üç başlık altında incelenebilir.

3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak, adsorbat ve adsorban arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının söz konusu olmadığı bir adsorpsiyon çeşididir. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve desorpsiyon olarak bilinen bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza hareket edebilmektedirler [43,44].

Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan adsorpsiyonun gerçekleşmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, katı adsorbanın kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban kolaylıkla rejenere edilerek rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir prosestir [45,46,47].

3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine fiziksel adsorpsiyonda söz konusu olan Van der Waals kuvvetlerınden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar ile bağlanmaktadırlar. Bu işlem sırasında adsorbatın elektronik konfigürasyonu önemli ölçüde değişerek adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorbanın adsorplama kapasitesi dolmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli

bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir [39,40].

Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine kıyasla daha yüksektir. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değillerdir. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir [14]. Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal reaksiyonlardaki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

3.2.3 Değişim adsorpsiyonu

Kaynaklarda iyonik adsorpsiyon olarak da geçen değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler [39].

Adsorpsiyon sürecinin yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden sadece biri ile açıklanması oldukça zordur. Birçok adsorpsiyon işleminde farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardı ardına görülebilmektedir [39].

3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuar ölçeğinde yapılan çalışmalar da gerekse endüstriyel uygulamalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir.

Etkili olan bu parametreler genel olarak adsorbat, adsorban ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir.

3.3.1 Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biri hiç kuşkusuz uzaklaştırılmak istenilen adsorbatın özellikleridir. Adsorbatın kimyasal yapısı ile doğrudan ilişkili olan çözünürlüğü sıvı fazdan adsorpsiyon ele alındığında, sadece adsorplanacak moleküllere bağlı olmayıp çözücüye ait bir özellik olarak da düşünülebilmektedir. Lundelius'a göre, çözünmüş maddenin çözünürlüğü ile adsorpsiyon süreci arasında ters orantılı bir ilişki mevcuttur. Traube ise, genel olarak organik bileşiklerin sudaki çözünürlüğünün artan zincir uzunluğu ile azaldığını ve dolayısıyla adsorpsiyonun arttığını ileri sürmektedir. Lundelius'un önerdiği ve sonrasında Traube'nin desteklediği yaklaşımlara göre, adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, yani adsorplanacak madde hidrofilik bir yapıda olduğunda, moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip adsorban yüzeyine karşı daha az ilgi duyacağı kabul edilmektedir. Bu durum aynı zamanda aynı ortamda bulunan hidrofilik bir maddenin, hidrofobik bir maddeye oranla daha az adsorbe olacağını da kanıtlamaktadır. Yapısında farklı grupları barındıran bir molekülün katı adsorban yüzeyinde tutunması ise, ancak moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleştirilebilmektedir [37,39,48,49].

Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri de adsorbat moleküllerinin büyüklüğüdür. Endüstriyel uygulamalarda sisteme en uygun adsorbanın seçilmesinde en başta dikkate alınması gereken özelliklerden biri ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutlarıdır. Molekül büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre büyük olan adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür [37].

Yine adsorbata ait özelliklerden olan iyonizasyon etkisi ortamın pH değeri ile yakından ilgilidir. Bu durumda nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olur. Kompleks moleküllerde ise iyonizasyon etkisi basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir [37].

3.3.2 Adsorban özellikleri

Adsorbatta olduğu gibi adsorbanın hem kimyasal özellikleri hem de fiziksel özellikleri adsorpsiyonu doğrudan etkileyen parametrelerdir.

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır [37].

Adsorbanın gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından adsorban olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı;

- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli

olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir [50].

Adsorbanın yüzey alanı, gözenek dağılımının yanı sıra tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar şeklinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığında birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artacaktır. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde adsorbanlar farklı amaçlara yönelik kullanılmaktadırlar [50].

Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin büyüklüğünü belirlemektedir [51].

3.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir.

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [24,52].

Ortam pH değeri özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışına çıkıldığında çökebilmektedirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini arttırarak ya da azaltarak da adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir [48,52].

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanabilmekte ve bu durum çözeltideki diğer iyonların adsorplanmasını engelleyebilmektedir. Asidik pH değerlerinde adsorban yüzeyine pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonuna daha elverişli hale gelmektedir. Bazik pH değerlerinde ise bunun tam tersi gözlenmekte; yani pozitif yüklü iyonların adsorplanması kolaylaşmaktadır. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar bazik pH değerlerinde daha iyi adsorbe olmaktadır [25]. Genel olarak pH değeri yükseldiğinde metal iyonlarının adsorplanmasında artış görülmektedir. Çünkü çözeltide bulunan hidronyum ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarış azalmakta dolayısıyla adsorpsiyon artmaktadır [40].

Adsorpsiyon ortamının sahip olduğu bileşimin adsorpsiyona etkisi yarışan iyonların etkisi olarak tanımlanabilir. Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf olarak bulunduğu hale göre daha az adsorplanmaktadır. Bunun nedeni ortamdaki diğer iyonlarda adsorban yüzeyine doğru yönelmeleri ve esas uzaklaştırılmak istenen iyonların daha az sayıdaki merkeze tutunmasının söz konusu olmasıdır [24].

Adsorpsiyonla ilgili gerçek uygulamalarda ortam bileşiminin önceden tespit edilip ona uygun adsorban seçilmesi önemlidir.

3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde gözenekli her katı maddenin adsorban olarak kullanılabileceği düşünülse de endüstriyel uygulamalarda bir adsorbanın kullanılabilmesi için;

- Ekonomik olması,
- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Adsorpsiyonu istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir [53,54].

Günümüzde gerek laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorbanlar en genel ifadeyle doğal ve yapay adsorbanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilmektedir. Doğal adsorbanlar arasında kok, fuller toprağı, alüminyum oksit, linyit, turba ve doğal zeolitler ve bentonit sıralanabilir. Esas olarak karbon, alüminyum ve silis içeren bu maddeler doğada bol miktarda bulunmakta olup doğrudan adsorban olarak kullanılmakta ve/veya çeşitli aktivasyon işlemlerine uğratılarak daha etkin hale getirilebilmektedirler. Alümina silikatlar olarak bilinen yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriği yüksek olan maddelerin aktifleştirilmeleri sonucu elde edilen aktif karbonlar yapay adsorban sınıfına girmektedirler [8].

Zeolitler yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olan tetrahedral molekül ağından oluşmuş kristal yapılı metal silikatlardır. Yapay zeolitler hidrotermal bir takım reaksiyonlarla sodyum alümina silikat ya da diğer silika kaynaklarından elde edilmektedirler. Doğal zeolitler polar yapıda olup, alüminyumsuz silika kaynaklarından polar olmayan zeolitler sentezlemek de mümkündür. Zeolitler yüksek sıcaklıkla muamele edildiklerinde yapılarındaki kanallarda hareketli halde bulunan tek veya iki değerlikli katyonlar diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler genellikle değişim adsorpsiyonunda uygulama alanı bulmaktadırlar. Genel olarak proses havasının kurutulmasında, doğalgazdan karbondioksitin uzaklaştırılmasında, reforming gazından karbonmonoksit gideriminde ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında zeolitler kullanılmaktadırlar [55,56].

Fosil katı yakıtlardan en düşük karbonlaşma derecesine sahip olan turba; lignin, selüloz ve hümik asit içermektedir ve yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile 200

m^2/g'dan büyük yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır [55,56]. Toprağın önemli inorganik bileşiklerinden olan kil mineralleri negatif yüklü yapıları nedeniyle katyon değişim süreçlerinde kullanılmaktadırlar. Doğal bir adsorban olan kilin montmorillonit, kaolin ve mika olmak üzere üç ayrı çeşidi mevcuttur [57]. Doğada bol miktarda bulunan bir biyopolimer olan kitinin deasetilasyonu sonrasında elde edilebilen çitosan atık suların arıtımında tercih edilen ucuz adsorbanlar sınıfında yer almaktadır [58].

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan yapay adsorbanlardan olan aktif karbon, karbon içeriği yüksek olan maddelerden elde edilen geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısında, belirli bir yapısal formül ile karakterize edilemeyen bir malzemedir. Tarih kayıtlarından Mısırlı ve Sümerlilerin bir aktif karbon olan odun kömürünü tedavi amaçlı olmak üzere tıp alanında ve indirgen olarak bronz üretiminde kullandıkları bulunmaktadır [59]. 1856-1863 yılları arasında yayınlanan İngiliz patentinden odun kömürünün renk giderici olarak endüstriyel uygulamalarda kullanıldığı belirtilmiştir [60]. Birinci Dünya Savaşı yıllarında hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar gaz maskelerinde kullanılmış ilerleyen yıllarda hindistan cevizi ticaretinde yaşanan aksaklıklardan farklı hammaddelerden aktif karbon üretme arayışları başlamıştır. Böylelikle kömürden de elde edilmeye başlanan aktif karbon günümüzde karbon içeren birçok farklı maddeden elde edilebilmekte ve atık suların arıtılması başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır [61].

Aktif karbonun birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılıyor olması çok farklı hammaddeler kullanılarak, aktivasyon sürecinde yapılan işlemlerle istenilen yüzey alanı ve gözenek yapısına sahip aktif karbonların üretilebilmesi ile açıklanabilmektedir. Aktif karbonun sürekli sistem sıvı faz uygulamalarında, granül veya şekilli formdaki aktif karbonlar hareketli bir yatak üzerinde sabitlenir. Sıvı faz bu yatak üzerinden akarken uzaklaştırılmak istenen maddeler yatak üzerindeki aktif karbon tarafından tutulur. Bu işlemde belirli bir süre sonra yatak doygun hale geldiğinden yedek bir yatakla sistemin sürekliliği sağlamakta ve kapasitesi dolmuş yataktaki aktif karbonlar rejenere edilmektedir. Kesikli sistemlerde ise karıştırmanın iyi olduğu tanklarda aktif karbon ve sıvı faz karıştırılarak istenmeyen maddeler uzaklaştırılmakta ve kapasitesi dolan aktif karbon filtrasyon ya da çöktürme ile sistemden uzaklaştırılmaktadır [61].

Aktif karbonun diğer bir önemli sıvı faz uygulaması ekstraktif metalurji işlemlerinde karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; altın-siyanür hidrometalurjisinde çözeltiye geçen kompleks altın bileşikleri aktif karbon tarafından tutularak geri kazanılmaktadır [54].

Boya, yapıştırıcı, polimer ve patlayıcı üretiminin gerçekleştirildiği endüstrilerde yüksek uçuculuktaki organik bileşiklerin doğrudan ortama verilmesi yangın, patlama ve sağlık problemlerine neden olduğundan buhar toplama ve çözücü geri kazanımı işlemlerinde aktif karbon kullanılmaktadır. Bu amaçlar için tercih edilen aktif karbonlar mikro gözenekleri yoğun olanlardır. Benzen, siklohekzanon buharları için mezo gözenekli aktif karbonlar da kullanılmaktadır. Çözücü geri kazanımı; viskoz rayon sektöründe karbon disülfürün, sentetik deri ve fiber üretiminde alkol, aseton, esterler ve toluenin kazanımında, baskı sektöründe toluen, benzen ve petrol eterinin kazanımında önemlidir [54].

Aktif karbonun gaz faz uygulamasının olduğu diğer bir alan koruyucu maske ve filtre üretimidir. Özellikle I.Dünya Savaşı sırasında klor gazı tehdidine karşı granül aktif karbon içeren gaz maskeleri yapılmıştır. Yine askeri alanda sinir gazlarına karşı koruma sağlayabilecek ince veya fiber şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda da havadaki kirleticileri adsorplayabilecek aktif karbonlardan yapılmış filtreler hava şartlandırmada kullanılmaktadır. Nükleer alanda iyot bileşikleriyle doyurulmuş aktif karbon bileşikleri radyoaktif iyot bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılmaktadır [54].

Kimyasal süreçlerde uygulanan gaz saflaştırma işlemlerinde yine aktif karbonlar tercih edilmektedir. Örneğin; sülfosorbon prosesi olarak bilinen proseste, hidrojen sülfür potasyum iyodürle doyurulmuş aktif karbon kullanılarak oksijenli ortamda elementel kükürde dönüştürülmektedir. Ayrıca motorlu araçların egzos sistemlerinde kullanılan aktif karbon filtreler, endüstriyel baca gazlarından kükürtlü bileşenlerin tutulması, karbon yüzeyi ile katalize edilen oksidasyon reaksiyonları, sigara filtrelerinde demir ve çinko oksitleri emdirilmiş aktif karbonlar, aktif karbonun gaz faz uygulamalarına örnek olarak verilebilir [54].

Düşük maliyeti ve sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile adsorban olarak kullanım alanı gün geçtikçe artan bentonitin ana yapıcı minerali montmorillonitdir. Suyla temasında şişebilen, aktifleştirilebilen, geniş yüzey alanına sahip bentonitin birçok alanda kullanımı söz konusudur. Petrol rafinasyonunda ağartmada, nükleer

tesislerde çok uzun yarı ömürlü radyoaktif sezyum ve stronsiyum elementlerinin uzaklaştırılmasında, evcil hayvan barınaklarında koku gideriminde, şarapların berraklaştırılmasında ve demir içeriklerinin azaltılmasında, sirkenin berraklaştırılmasında, atık suların temizlenmesinde özellikle tekstil endüstrisinde boyar maddelerin uzaklaştırılmasında bentonitin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bentonit mineralinin polar ve apolar moleküllerin adsorpsiyonunda moleküler elek olarak kullanımı da söz konusudur [34,62-66].

3.5 Adsorpsiyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Kurşun, Bakır ve Çinko İyonlarının Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Kurşun, bakır ve çinko iyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesi konusunda yapılmış birçok çalışma literatürde yer almaktadır.

A. Kongsuwan ve arkadaşları okaliptüs kabuğundan *(Eucalyptus camaldulensis)* elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve bakır iyonlarının tekli ve ikili sistemdeki adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. İkili sistemde kurşun ve bakır iyonlarının molar konsantrasyonları eşit olacak şekilde başlangıç adsorbat çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon süresinin 60 dakika, adsorban miktarının 0,1 g, pH değerinin 5, sıcaklığın 25^{o}C olduğu koşullarda farklı başlangıç iyon derişimleri (0,1-10 mmol/L) ile yapılan çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla kurşun için 0,53 mmol/g, bakır için 0,45 mmol/g olarak bulunmuştur. Tekli sistem deneylerinde aktif karbonun bakır iyonuna göre kurşun iyonlarına daha seçici olduğu belirlenmiştir. İkili sistemde ikinci bir iyon ilave edildiğinde tekli sistem göre iyon adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyona ait Langmuir ve Freundlich denklemleri türetilmiş; Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu tespit edilmiştir [67].

M.Madhava Rao ve arkadaşları Ceiba pentandra kabuklarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon süreci üzerinde etkisini incelemiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ancak pH=6 değerinden sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Adsorban miktarı arttırıldıkça adsorplama verimi artarken adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı

belirlenmiştir. Kurşun ve çinko için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25,5 ve 24,1 g/mg olarak bulunmuştur [7].

R. Naseem ve arkadaşları bentoniti kullanarak, sulu çözeltilerdeki ve asidik çözeltideki kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda, temas süresinin (5-60 dk.), adsorban miktarının (0,05-2,5 g) çözelti pH değerinin (1,5–5,0), başlangıç kurşun iyonu derişiminin ve kullanılan elektrolitik çözelti konsantrasyonun etkisini incelemişlerdir. Elektrolitik çözelti konsantrasyonun etkisini incelemek amaçlı farklı konsantrasyonlarda (1,0–1,0x10^{-5}M) nitrik asit, perklorik asit ve hidroklorik asit kullanılmıştır. Kurşun adsorpsiyonu için optimum koşullar adsorpsiyon süresi 10 dakika, adsorban miktarı 0,5 g, pH değeri 3,4 olarak belirlenmiştir. Sulu çözeltiden maksimum kurşun giderim yüzdesi %98 ve 1,0x10^{-5} M HCl çözeltisinden kurşun giderim yüzdesi ise %86 olarak bulunmuştur [68].

E. Pehlivan ve arkadaşları şeker pancarı küspesinden elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. pH=5 değerine kadar kurşun iyon adsorpsiyonunun arttığı, pH=5'den sonra ise yavaşça azaldığı gözlenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça kadmiyum iyon adsorpsiyonunun arttığı belirgin bir şekilde gözlenirken kurşun iyon adsorpsiyonunun bir miktar arttığı sonrasında sabit kaldığı gözlenmiştir. Langmuir, Scatchard ve Freundlich izotermleri ile açıklanan adsorpsiyon sürecinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 43,5 mg/g olarak tespit edilmiştir [69].

T. Depci ve arkadaşları Van Bahçesaray elma posasından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve çinko iyonlarının tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Bu amaçla, adsorpsiyon süresinin, başlangıç iyon derişiminin, adsorban miktarının, pH değerinin ve sıcaklığın kurşun ve çinko adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. İkili sistemde her bir iyonun adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla kurşun ve çinko iyonlarının molar oranları 1:1 olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon etkileri incelendiğinde iyon gideriminde pH'ın etkili olduğu ve en iyi adsorpsiyonun pH değerinin 5 olduğu koşulda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu sebeple tekli ve ikili iyon sistemleri için adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler pH=5 için elde edilmiştir. Ayrıca tekli ve ikili iyon sistemlerindeki adsorpsiyon kapasiteleri de incelenmiş, ikili

sistemde her bir iyonun adsorpsiyon kapasitesi tekli sistemdeki adsorpsiyon kapasitesine kıyasla azalmıştır, fakat ikili sistemde daha fazla metal iyonu adsorplanmıştır. Tekli ve ikili iyon sistemleri için Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm denklemleri türetilmiş; her iki sistem için de Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyonu en iyi açıklayan izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Elde edilen termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir [70].

Zhu S. ve arkadaşları, Çin'in Hubei bölgesinden aldıkları bentoniti kullanarak, sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda temas süresinin, çözelti pH değerinin, başlangıç kurşun iyonu derişiminin ve adsorbanın tanecik büyüklüğünün etkisini incelemişlerdir. Kurşun/bentonit sisteminde adsorpsiyon mekanizmasının hayali ikinci mertebe kinetik modeli ile açıklanabileceğini ve film difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olduğunu tespit etmişlerdir. Langmuir izoterm modelinin Freundlich modelinden daha iyi temsil ettiği adsorpsiyon işleminin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 78,82 mg/g olarak belirlemişlerdir [71].

Ding S. ve arkadaşları Çin'in Habei kentinin Handan bölgesinden aldıkları kalsiyum bazlı bentonit ve bu bentonitten ürettikleri sodyum bazlı bentonit ile bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, başlangıç bakır iyonu derişiminin, adsorpsiyon ortamının pH değerinin ve bentonit miktarının adsorpsiyonun süreci üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bakır iyonlarının adsorpsiyonunda ortam pH değerine göre üç farklı olayın adsorpsiyonu belirlediği tespit edilmiştir. Bunlar; pH<3 olması halinde gerçekleşen H^+ ve Cu^{+2} ortak iyon etkisi ve yarışı, 3<pH<7 olduğu durumdaki iyon değiştirme etkisi ve pH>8,3 olduğu durumda bakır hidroksil bileşiklerinin oluşup çökmesidir. Başlangıç iyon derişimi arttıkça yüzde giderimin azaldığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, Ca-bentonit için 12 mg/g, Na-bentonit için ise 26 mg/g olduğu bulunmuştur. Freundlich izotermine, Langmuir izotermine oranla daha fazla uyum gösteren bu sistemde, Cu^{+2} iyonlarının ortamdan tamamen uzaklaştırılması için gerekli olan şartlar 40 mg/L başlangıç iyon derişimi ile 4 g/L Na-bentonit ya da 14 g/L Ca-bentonit olarak belirlenmiştir [7].

Mishra P.C. ve Patel R.K. tarafından kurşun ve çinko iyonlarının sudan giderimi amacıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak aktif karbon, kaolin, bentonit, cüruf ve uçucu kül kullanılmıştır. Hazırlanan kurşun ve çinko çözeltilerinin derişim aralığı 50-100 mg/L'dir.Temas süresi, çözelti pH değeri ve adsorban

miktarının adsorpsiyon sürecine olan etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, optimum adsorpsiyon süresi, aktif karbon için 30 dakika, kaolin, bentonit, cüruf ve uçucu kül için 3 saat olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen kurşun ve çinko adsorpsiyonunda, optimum pH değeri 6 olarak bulunmuştur. Diğer adsorbanların ise çözelti pH değerindeki değişimlerden etkilenmedikleri sonucuna ulaşmışlardır. Adsorban miktarındaki artış kurşun ve çinko iyonlarını giderme yüzdelerinde artışa neden olmuştur. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyum sağladığı ve mekanizmanın hayali ikinci mertebe kinetik model ile açıklanabildiği tespit edilmiştir. Ayrıca cürufun, kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunda etkin bir adsorban olmadığı, bentonit ve uçucu külün ise oldukça etkili olduğu sonucuna varmışlardır [8].

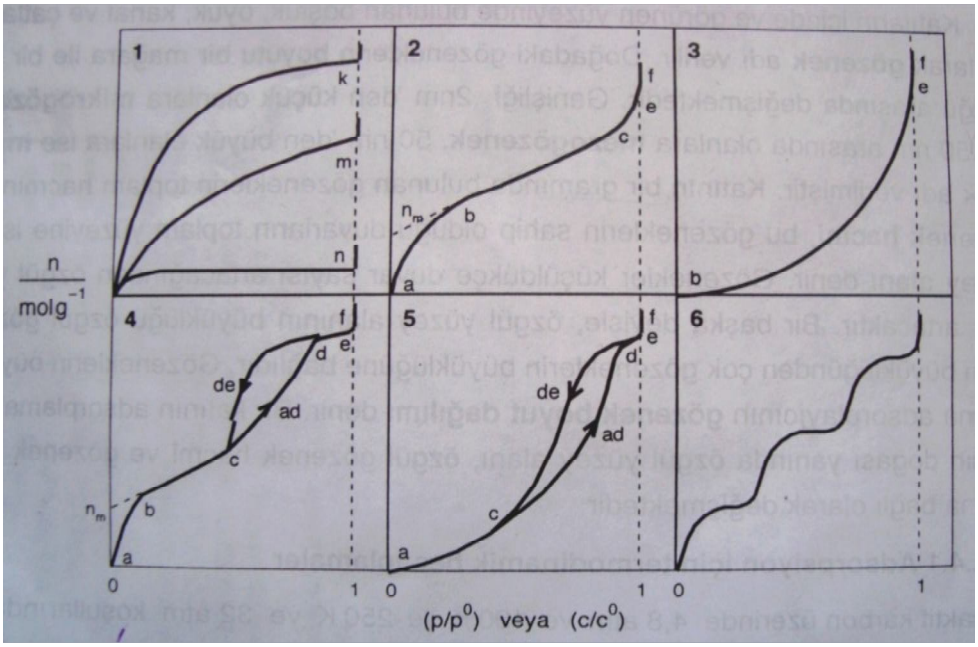
M.Imamoglu ve arkadaşları hasat zamanı toplanan fındık kabuklarını $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbonlar ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Başlangıçta pH değeri 6,7 olan çözeltinin adsorpsiyon işlemi sonrasında denge koşullarındaki pH değeri 5,7 olarak ölçülmüştür. Adsorban miktarının etkisinin incelendiği deney sonuçları, adsorpsiyonun belirli bir değere kadar arttığını sonra sabit kaldığını göstermiştir. Optimum adsorban miktarı 0,3 g/25 ml olarak belirlenmiştir. Bakır ve kurşun için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6,645 ve 13,05 mg/g olarak bulunmuştur [72].

3.6 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulan matematiksel modellerdir. Adsorpsiyon sürecinde adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge oluşmaktadır [37]. Sabit sıcaklıkta ve denge durumunda adsorplanan madde miktarının adsorbat derişimiyle değişimi ise adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ile ifade edilebilmektedir. Buhar fazından katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, adsorplanan maddenin kısmi basıncı veya mol yüzdesi olarak tanımlanırken sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, bir litre çözeltideki adsorbat miktarı (g/L, mg/L) olarak tanımlanmaktadır. Adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ise; birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarının kütle, mol ya da

adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak ifadesidir [40,73].

Adsorpsiyon konusunda yapılan çalışmalarda [73,74] adsorpsiyon izotermleri; buhar ve gaz fazdan adsorpsiyon, sıvı fazda tek ve çok bileşenli adsorpsiyon, homojen ve heterojen yüzeyde adsorpsiyon gibi farklı başlıklar altında incelenmiştir. Fiziksel adsorpsiyon süreçlerine ait izotermler genel olarak Şekil 3.3'te gösterildiği gibi 6 farklı karakteristik göstermektedir [40,73,76]. Bu sınıflandırma, deBoer tarafından yapılmış ve Greg, Sing, Brunauer ve arkadaşları tarafından desteklenmiştir [77]. Şekil 3.3'de p/p^0 bağıl denge buhar basıncını, c/c^o bağıl denge derişimini göstermektedir. Önceden de belirtildiği gibi bu eğriler, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Daha çok katı adsorban ile buhar fazından adsorpsiyon süreci için geçerli olan bu izotermlerinden; adsorpsiyonun türü ve mekanizmasının yanı sıra katı adsorbana ait özellikler olan yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında da fikir edinilebilmektedir [77].



Şekil 3.3: Adsorpsiyon izotermlerinin 6 farklı karakteristik tipi [40].

Monomoleküler, yani tek tabaka adsorpsiyon izotermleri Şekil 3.3'de yer alan 1 numaralı izoterm eğrisine benzemektedir. Grafikte yer alan üç eğrinin eğimlerinin farklı olmasının sebebi kullanılan adsorbatların gözenek boyutlarının farklı olmasıdır. Burada mikro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi k eğrisine

benzerken, makro gözenekli katılar için adsorpsiyon izotermi n eğrisine yakındır. Adsorbatın gözenek boyutu büyüdükçe adsorplama gücü ve adsorplama kapasitesi düşmektedir [40,73,76].

Şekil 3.3'de 2 ile gösterilen izoterm eğrisinde tek tabaka adsorpsiyonu çok tabaka adsorpsiyon izlemekte ve kılcal yoğunlaşma ile adsorpsiyon tamamlanmaktadır. Bu tip grafiklerden, izoterm eğrisinin lineer olan bölgesinin uzantısından tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak belirlenmektedir [40].

Adsorpsiyon kapasitesi çok düşük olan katıların adsorpsiyon davranımı Şekil 3.3'de yer alan 3 numaralı adsorpsiyon izotermi ile temsil edilmektedir. Bu modelde, tek tabaka adsorpsiyon ısısı kılcal yoğunlaşma ısısından daha düşüktür. Pek yaygın olmayan bu izoterm tipine en uygun örnek gözenekli olmayan karbon üzerine su buharının adsorpsiyonu verilebilir [76].

4 numaralı izoterm eğrisine mezo gözenek yapısında olan endüstriyel adsorbanların kullanıldığı uygulamalarda sıkça rastlanmaktadır. Bu tür izotermlerin en belirgin özelliği, adsorpsiyon histerizi adı verilen olayın gerçekleşmesidir. Histerizis de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri farklı yollar izlemaktedir. [76].

Adsorplama kapasitesi düşük olan mezo gözenekli katılarda tek tabaka adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından düşük olduğu için kılcal yoğunlaşma fazlasıyla gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon süreci Şekil 3.3'deki 5 numaralı izoterm eğrisi ile temsil edilebilmektedir [40].

Şekil 3.3'deki 6 numaralı izoterm eğrisi, mikro gözeneklerin yanı sıra farklı boyutlarda mezo gözenek dağılımına sahip olan katılarda basamaklı olarak gerçekleşen adsorpsiyon sürecinde ortaya çıkan ve pek sık karşılaşılmayan bir izoterm türü olarak açıklanmaktadır [40].

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, deneysel olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Bu amaçla kullanılan izoterm modellerinden en yaygın olanları Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brauner-Emmet-Teller (BET), Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir. Bu modellere ait lineerleştirilmiş eşitliklerden elde edilen regresyon katsayıları kıyaslanarak, en büyük regresyon katsayısına sahip olan eşitlik belirlenir. Ancak, adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine bağlı olarak denge adsorpsiyon izoterm

modellerinden bir ya da birkaçı adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir [40,51].

Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanıldığı için, bu modellere ait ayrıntılı açıklama yapılmıştır.

3.6.1 Langmuir izoterm modeli

1916 yılında Langmuir denklemi yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla bilinen Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir [77].

Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında da kullanılabilmektedir. Langmuir, adsorbanın mikro gözenek boyutundaki aktif merkezlerinin birden çok tabakada adsorpsiyon yapamayacak kadar küçük olduklarını vurgulayarak, izoterm modelini tek tabaka (monomoleküler) adsorpsiyon süreci için geliştirmiştir [40,77].

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır [77,78,79]:

- Adsorplanan gaz molekülleri buhar fazında ideal davranmaktadır.
- Adsorplanan gaz molekülleri ile serbest haldeki gaz molekülleri arasında dinamik bir eşitlik mevcuttur. Bu eşitlik;

$$A(g) + B(S) \underset{\text{desorption}}{\overset{\text{Adsorption}}{\rightleftharpoons}} AB \qquad \textbf{(3.1)}$$

  şeklindedir. Kimyasal adsorpsiyonu açıklayan bu eşitlikte; A(g) gaz fazındaki adsorbat moleküllerini ve B(S) adsorbanın aktif merkezlerini temsil etmektedir.

- Adsorbanın tüm yüzeyleri aynı özelliklere sahiptir, başka bir ifade ile adsorban yüzeyi homojen yapıda olup yüzey üzerindeki tüm aktif merkezlerin adsorbata olan ilgisi aynı seviyededir.
- Adsorplanan moleküller birbirleri ile etkileşim halinde değillerdir.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşmektedir.
- Tek tabaka ile sınırlı olan adsorpsiyon sadece yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleştiğinden, adsorpsiyon süreci monomüleküler yapıdadır.

- Adsorban yüzeyine tutunan gaz molekülleri yerleşik bir hal alıp yüzey üzerinde hareketsiz kalmaktadırlar.

Kinetik yaklaşımlardan yararlanılarak türetilmiş olan ve tersinir bir adsorpsiyon prosesi için, sabit sıcaklıkta denge anında adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğunu kabul eden Langmuir modeline göre denge eşitliğinden yola çıkılarak denge sabitleri hesaplanabilmektedir.

$$A(g) + B(S) \underset{K_d}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} AB \qquad \textbf{(3.2)}$$

Yukarıda görülen denge eşitliğindeki K_a ileri yönde olan adsorpsiyon için denge sabitini, K_d ise geri yönde olan desorpsiyon için denge sabitini temsil etmektedir.

Kinetik teoriye göre; adsorpsiyon hızı, K_a [A] [B] ve desorpsiyon hızı, K_d [AB] olup denge anında iki hız birbirine eşittir. Bu durumda denge sabiti $K = \frac{Ka}{Kd} = \frac{[AB]}{[A]\,[B]}$ olur. Adsorban yüzeyinde gaz molekülleri ile kaplanmış olan aktif merkezlerin oranı Q ise adsorbatlarla doldurulmamış aktif merkezlerin oranı (1-Q) olacaktır. Adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşitlenir ise (3.3) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$K_a * p(1 - Q) = K_d * Q \qquad \textbf{(3.3)}$$

$$Q = \frac{K_a * p}{K_a * p + K_a} \qquad \textbf{(3.4)}$$

(3.4) numaralı denklemde pay ve payda K_d'ye bölünüp yerine $\frac{Ka}{Kd} = K$ konulursa Langmuir adsorpsiyon eşitliği olarak bilinen (3.5) numaralı eşitlik elde edilmektedir.

$$Q = \frac{K * p}{1 + K * p} \qquad \textbf{(3.5)}$$

(3.5) numaralı Langmuir denkleminde yer alan p gaz fazındaki adsorbatın kısmi basıncını ve K adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren Langmuir sabitini temsil etmektedir.

Langmuir izotermi katı-sıvı adsorpsiyon sistemleri için [48],

$$qe = \frac{Q_0 * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad \textbf{(3.6)}$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada qe, denge anında adsorban yüzeyindeki adsorbat derişimi (mg/g), C_e denge anında sıvı fazdaki adsorbat derişimi (mg/L), Q_0 birim ağırlıktaki adsorban yüzeyinin monomoleküler olarak tamamen dolması için gerekli adsorbat miktarı veya adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b Langmuir sabitidir [48,80].

Langmuir denklemi lineerleştirildiğinde (3.7) ve (3.8) numaralı eşitlikler elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{qe} = \frac{1}{b * Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \textbf{(3.7)}$$

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{b * Q_0}\right) * \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad \textbf{(3.8)}$$

Deneysel veriler kullanılarak çizilen 1/qe-1/C_e ya da C_e/qe-C_e grafiklerine bakılarak incelenen adsorpsiyon sürecinin Langmuir modeline uyup uymadığı belirlenmektedir.

3.6.2 Freundlich izoterm modeli

Alman kimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından 1916 yılında türetilmiş olan Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eder ve Langmuir modeline göre daha gerçekçidir. Langmuir modeli geliştirilirken, adsorbatların tek tabakaya bağlandığı ve tüm aktif merkezlerin adsorbatlara karşı eşit ilgiye sahip oldukları gibi kabuller yapılırken, Freundlich modelinde bu kabullere yer verilmemiş ve denklem deneysel sonuçlardan türetilmiştir. Ancak, bunların dışında Langmuir modeli için yapılan diğer tüm kabuller Freundlich modeli için de geçerlidir [37,79].

Genellikle adsorban ile adsorbat arasında meydana gelen kuvvetli bir bağ yani, kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile ifade edilmektedir. Ayrıca, Freundlich izotermine uygunluk adsorban yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir [81].

Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulu esas alınarak türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$qe = K_f * {C_e}^{1/n} \quad \textbf{(3.10)}$$

Eşitliklerde yer alan qe, denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve C_e adsorbatın sıvı fazdaki derişimidir (mg/L), K_f ve n, adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir [52].

Freundlich eşitliği (3.10) aşağıdaki şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\log qe = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \quad \textbf{(3.11)}$$

Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen log qe – log C_e grafiğinden Freundlich izoterm sabitleri, K_f ve n, hesaplanmaktadır.

3.6.3 Temkin izoterm modeli

Adsorpsiyon ısısı ile adsorbat-adsorban etkileşimi, Temkin ve Pyzhev tarafından 1941 yılında incelenmiş ve yeni bir izoterm modeli türetilmiştir Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir [82,83].

Temkin izoterm modelinde, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığı kabul edilmektedir. Ancak, Temkin modelinde adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir. Temkin izoterm modelinin, daha çok katı elektrolitik yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyona uyum göstermesi, kenar ve köşelerindeki enerjinin daha ortalardaki alanlardan farklı olmasından, başka bir ifade ile yüzey üzerinde birçok alanın farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmesinden kaynaklanmaktadır [84,85].

Tüm bu kabuller göze alınarak türetilen Temkin izoterm denklemi aşağıdaki gibidir.

$$qe = \frac{R * T}{b} * \ln(K_t * C_e) \quad \textbf{(3.12)}$$

(3.12) numaralı eşitlikte yer alan qe denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K), T ortam sıcaklığını (K), K_t Temkin izoterm sabitini (L/g) temsil etmektedir. Temkin izoterm model denklemi lineerleştirildiğinde (3.13) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$qe = \mathrm{B} * \log K_t + B * \ln C_e, \qquad B = \frac{R * T}{b} \quad \textbf{(3.13)}$$

Deneysel çalışmalarda çizilen qe–ln C_e grafiği ile Kt ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Materyal ve Metot

4.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar

Farklı adsorbanların tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada kullanılan adsorban ve adsorbata ait özellikler, analizlerde kullanılan malzeme ve cihazların teknik ayrıntıları ile çalışmada izlenen yöntem sırasıyla bu bölümde açıklanmıştır.

Bu çalışmada adsorban olarak üzüm çekirdeği aktif karbonu ve Eskişehir yöresinden alınan doğal bentonit kullanılmıştır.

Üzüm çekirdeği aktif karbonu Özçimen D.[51] tarafından üretilmiş olup önemli fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun önemli fiziksel özellikleri [51].

Özellikler	Üzüm çekirdeği aktif karbonu
Toplam gözenek hacmi (ml/g)	0,3923
Gözeneklilik (%)	36,28
Ortalama gözenek yarıçapı (nm)	30,5
BET yüzey alanı (m^2/g)	916,2
Ortalama tanecik çapı (mm)	0,657
İyot sayısı (mg/g)	601

Adsorbanların kimyasal karakteri hakkında fikir veren yüzey fonksiyonel gruplarının Boehm analizi ile belirlenen miktarları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu Boehm analizi sonuçları (meq/g) [51].

Bazik Gruplar	Karboksilik Gruplar	Laktonik Gruplar	Fenolik Gruplar	Toplam Asit Grupları
0,28	1,97	0,10	0,16	2,23

Çizelge 4.2'den üzüm çekirdeği aktif karbonunun daha fazla miktarda karboksilik gruba sahip olduğu ve toplam değerler dikkate alındığında daha asidik bir adsorban olduğu anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan diğer adsorban doğal bentonittir. Bir çeşit kil minerali olan bentonitin ana yapıcı minerali montmorillonit olup genel kimyasal formülü, $5Al_2O_3.MgO.24SiO_2.6H_2O(Na_2O,CaO)$ şeklindedir. Bentonit minerali, ilk kez 1873 yılında William Taylor tarafından sabun kili olarak adlandırılmış, bentonit adı Rock Creek bölgesindeki Ford Benton oluşumunun bulunmasından sonra kullanılmaya başlanmıştır [63].

Volkanik faaliyetler sonucunda oluşan kayaç parçaların, yer altı ve yüzey sularının etkisi ile bentonite dönüştüğü varsayılmaktadır. Buna göre bentonit, camsı magmatik maddelerin kimyasal olarak ayrışması sonucunda oluşan ürünlerin yeniden kristallenmesi ile meydana gelmektedir. Alüminyum ve magnezyumca zengin kül, tüf ve lav gibi camsı volkanik oluşumların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristal yapıdaki kil minerallerinden oluşan bentonit, ağırlıklı olarak kolloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolay şekil verilebilen bir kayaçtır [34,63].

Yüksek temas yüzeyine sahip olan doğal bentonit, yumuşak, suda hemen dağılan, el ile temas ettiğinde yağlı bir izlenim veren çok ince taneli bir yapıya sahiptir [34]. Bentonit yatakları; volkanik oluşumlu ve hidrotermal bentonit yatakları ile sedimanter bentonitik kil yatakları olmak üzere iki ana grupta incelenebilmektedir. Volkanik tüflerde bulunan ve çok ince tane boyutuna sahip olan feldispatların pH değeri yüksek yüzey sularında bozunarak montmorillonite dönüşmesi, bentonit oluşumunun en yaygın şeklidir. Tüflerin kapalı havzalarda çökelmesi sonucunda tabakalı volkano-sedimanter bentonit yatakları oluşmaktadır. Magma kütlesinin ayrışması sonucunda oluşan ve başlangıçta asidik özelliğe sahip olan hidrotermal çözeltilerin alkali elementler bakımından zenginleşerek bazik özellik kazanması ve bu bazik çözeltilerin etkisi ile feldispatların montmorillonite dönüşmesi ile damar halindeki hidrotermal bentonit yatakları oluşmaktadır. Bentonitlerin aşınma ve taşınma olayları sonucunda tatlı su havzalarına ulaşıp buralarda sedimantasyona uğraması ile sedimanter bentonitik kil yatakları oluşmaktadır [63,64].

Zengin bentonit yataklarının bulunduğu Türkiye'de bentonit oluşumları daha çok Biga Yarımadası, Gelibolu Yarımadası, Eskişehir, Ankara, Kütahya, Konya, Çorum, Tokat, Ordu, Trabzon, Çankırı, Elazığ, Malatya'da bulunmaktadır [34].

Çalışmada adsorban olarak kullanılan doğal bentonitin kimyasal olarak %59,18 SiO_2, %12,92 Al_2O_3, %1,79 CaO, %1,84 MgO, %1,58 Fe_2O_3 ve %13,66 nem içerdiği yapılan standart analiz yöntemleri sonucunda belirlenmiştir [86,87].

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bentonit, öncelikle tanecik boyutu <90 μm olacak şekilde öğütülmüştür. Bentonitin yüzey alanı, gözeneklilik hacmi, ortalama gözenek yarıçapı, yüzde gözeneklilik ve yığın yoğunluğu değerleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3 : Bentonitin önemli fiziksel özellikleri [88].

Özellikler	Bentonit
Toplam gözenek hacmi (ml/g)	0,2377
Gözeneklilik (%)	12,6665
Ortalama gözenek yarıçapı (nm)	50,5
BET yüzey alanı (m^2/g)	39,6537
Yığın yoğunluğu (g/ml)	1,8766

Bu çalışmada adsorbat olarak kullanılan kurşun ve çinko stok çözeltilerinin hazırlanmasında Merck firmasının üretmiş olduğu saf kurşun (II) nitrat ve çinko nitrat hekzahidrat bileşiği kullanılmıştır. Bu amaçla, 378 K'deki etüvde 2 saat kurutulmuş 1,5985 g kurşun (II) nitrat, 1 litre deiyonize saf su ile çözülerek kurşun iyonu derişimi 1000 ppm olan stok çözelti hazırlanmıştır. Çinko iyonu derişimi 1000 ppm olan stok çözelti ise 4,5476 g çinko nitrat hekzahidrat 1 litre deiyonize saf su ile çözülerek hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan diğer bir adsorbat olan bakırın stok çözeltisinin hazırlanmasında saf bakır tel kullanılmıştır. Bakır tel etanol çözeltisi içerisinde bekletilerek üzerindeki safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Daha sonra deiyonize su ile yıkanan 1 gram ağırlığındaki bakır tel, 1:1 oranında nitrik asit-deiyonize su karışımının içerisine konularak çözünmesi sağlanmıştır. Çözünen bakır, deiyonize su ve nitrik asit karışımı, deiyonize su ile 1000 ml'ye tamamlanarak 1000 ppm'lik Cu^{+2} stok çözeltisi elde edilmiştir. Farklı derişimlerdeki kurşun (Pb^{+2}), bakır (Cu^{+2}) ve çinko (Zn^{+2}) çözeltileri hazırlanırken stok çözelti deiyonize su ile seyreltilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan adsorbat çözeltilerinin pH ayarları, seyreltik HNO_3 ve NaOH çözeltileri ile Hanna markalı HI 221 model pH metre ile yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri, sıcaklığı istenilen bir değere ayarlanabilen termostatlı Köttermenn Labortechnik marka çalkalamalı su banyosunda en yüksek çalkalama hızı olan 256 rpm'de gerçekleştirilmiştir.

Adsorbat çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki kurşun, bakır ve çinko iyonu derişimleri Perkin Elmer firmasının AAnalyst 800 model atomik adsorpsiyon spektrometresi (AAS) ile belirlenmiştir. Ölçümler asetilen akış debisinin 2,0 L/dk olduğu ve oksitleyici olarak havanın 17,0 L/dk'lık debiyle aktığı ortamda, kurşun için 283,3 nm, bakır için 324,8 nm, çinko için 213,9 nm olan uygun dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Atomik adsorpsiyon spektrofotometresinin kurşun derişim ölçme aralığı 0,45-20 ppm, bakır derişim ölçme aralığı 0,077–4 ppm ve çinko derişim ölçme aralığı 0,018–1 ppm olduğu için yapılan deneysel çalışmada adsorbat çözeltileri seyreltilmiştir.

4.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot

Tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada, adsorban olarak üzüm çekirdeği aktif karbonu ve bentonit kullanılmış ve sulu çözeltideki kurşun, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu için optimum şartlarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, literatürde yer alan araştırmalar göz önüne alınarak, optimum şartlar pH değeri 5 ve adsorpsiyon sıcaklığı 298 K olarak seçilmiştir [20,67,70,72,90,91]. Adsorpsiyon deneyleri, üzüm çekirdeği aktif karbonu ve bentonit için daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiş optimum sürelerde gerçekleştirilmiştir [88,89]. Bu süreler üzüm çekirdeği aktif karbonu için 120 dakika, bentonit için ise 90 dakikadır.

Deneyler, iki farklı adsorban için sabit sıcaklık ve pH değerlerinde başlangıç iyon derişimleri 50, 100, 200, 400, 500 ve 800 ppm olan sulu çözeltiler kullanılarak tekli ve çoklu iyon sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle sadece kurşun (Pb^{+2}), sadece bakır (Cu^{+2}) ve sadece çinko (Zn^{+2}) iyonlarını içeren 4 ml adsorbat çözeltileri kullanılarak bentonit ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkili sistem deneylerini gerçekleştirmek üzere her bir iyon türünü içeren çözeltiden 2 ml alınarak, (Pb+Cu), (Pb+Zn) ve (Cu+Zn) iyonlarını içeren 4 ml adsorbat çözeltileri hazırlanmış ve bentonit ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Üçlü sistem deneyleri için ise her bir iyon türünü içeren çözeltiden yaklaşık 1,33 ml alınarak

(Pb+Cu+Zn) iyonlarını içeren 4 ml adsorbat çözeltisi hazırlanmış ve bentonit ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Üzüm çekirdeği aktif karbonunun aktivasyonu $ZnCl_2$ ile yapıldığı için [51] deneysel çalışmada bu adsorban ile çinko (Zn^{+2}) iyonu adsorpsiyonu gerçekleştirilmemiştir. Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde yukarıda açıklanan koşullarda sadece kurşun (Pb^{+2}), sadece bakır (Cu^{+2}) ve (Pb+Cu) iyonlarını içeren 4 ml adsorbat çözeltileri ile çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, silindirik polipropilen tüplere 50 mg adsorban konulmuş ve üzerine belirli pH ve derişime sahip adsorbat çözeltisinden 4 ml ilave edildikten sonra ağzı sıkıca kapatılmıştır. Polipropilen tüpler belirli sıcaklıktaki çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde adsorbanlar 2 saat süreyle 378 K'deki etüvde kurutulmuştur. Adsorpsiyon sonrası çözelti kaba filtre kâğıdından süzüldükten sonra içerdiği metal iyon miktarları belirlenmiştir.

Adsorbat çözeltisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki kurşun, bakır ve çinko iyonlarının derişimleri ölçülmüş ve (4.1) numaralı eşitlikten yararlanılarak %Adsorpsiyon hesaplanmıştır [52,80].

$$\%Adsorpsiyon = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \qquad \textbf{(4.1)}$$

Adsorbanların denge durumunda adsorpladığı iyon miktarı, qe (mg⁄g) ise Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır [75,74].

$$qe = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V \qquad \textbf{(4.2)}$$

Yukarıda verilen eşitliklerdeki C_0 ve C_t sırasıyla; adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında çözeltideki iyon derişimine (ppm), C_e denge anında çözeltideki iyon derişimine, M adsorpsiyonda kullanılan kuru adsorban miktarına (g) ve V ise çözelti hacmine (ml) eşittir.

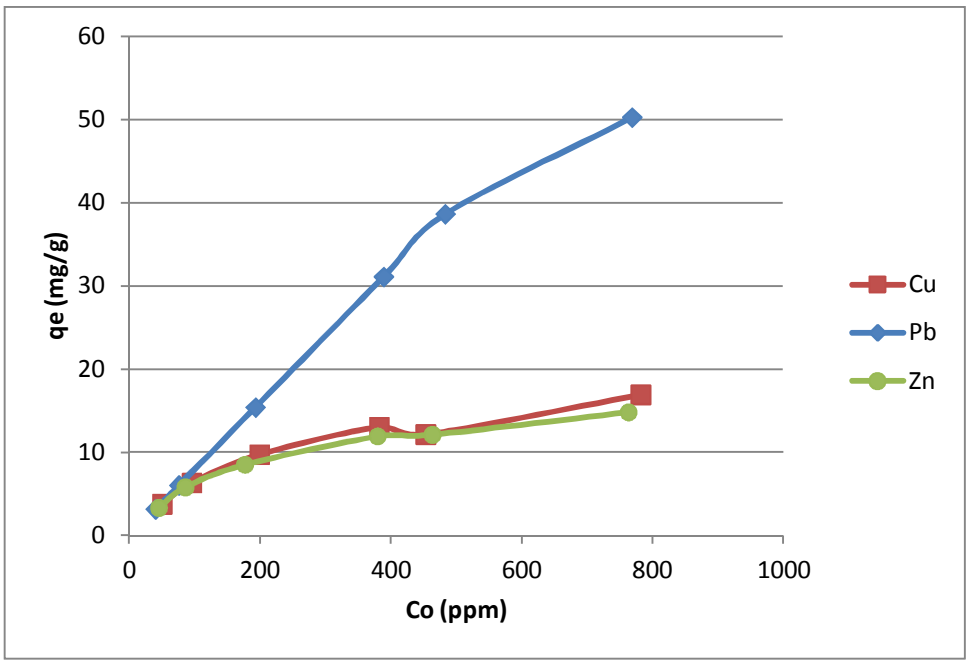
4.2 Bentonit ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.2.1 Tekli iyon sisteme ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Bentonitin sulu çözeltideki farklı metal iyonları adsorplama özelliğini belirlemek amacıyla; başlangıç iyon derişimleri 50, 100, 200, 400, 500 ve 800 ppm olan ve sadece kurşun (Pb^{+2}), sadece bakır (Cu^{+2}) ve sadece çinko (Zn^{+2}) iyonlarını içeren çözeltiler kullanılarak, pH değerinin 5, sıcaklığının ise 298 K olduğu koşullarda, daha önceki çalışmada [88] belirlenen optimum sürede (90 dk.) adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kurşun, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalarda, çözelti pH değerinin 6'dan büyük olması halinde bu iyonların hidroksitleri halinde çökme eğiliminde oldukları belirlenmiştir [52,70,71,72,92,93]. Bu nedenle, adsorpsiyon deneyleri pH değerinin 5 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Her bir iyon için, (4.2) numaralı denklemden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç iyon değişimine bağlı olarak değişimi Şekil 4.1'de verilen grafikle gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda adsorbanın seçicilik sırasını ve adsorpsiyon kapasitesini iyonların elektronegativitesi, iyonik yarıçapı ve hidrate iyon yarçapı gibi özellikleri belirlemektedir. Çizelge 4.4'de kurşun, bakır ve çinko iyonları için bu özellikler verilmiştir [70,92]. Çizelge incelendiğinde elektronegativitesi en büyük olanın kurşun iyonu, en küçük olanın ise çinko iyonu (Pb^{+2}>Cu^{+2}>Zn^{+2}) olduğu görülmektedir; bu sebeple, adsorbanın kurşun iyonlarını adsorplama kapasitesinin bakır ve çinko iyonlarına göre daha yüksek olacağı söylenebilir. Ayrıca, kurşun, bakır ve çinko iyonlarının hidrate iyon yarçapları sırasıyla 4,01°A, 4,19°A ve 4,3°A'dur, en düşük hidrate iyon yarıçapına sahip kurşun iyonlarının bentonit yüzeyinde tutulması daha kolay olacaktır [67,70,91]. Hidrate iyon yarıçapı, çözücünün su olduğu sistemlerde su molekülleri ile çevrilmiş pozitif veya negatif yüklü iyonların sahip olduğu yarıçap olarak tanımlanmaktadır [94].

Çizelge 4.4 : Kurşun, bakır ve çinko iyonlarının önemli iyonik özellikleri [70,92].

Metal iyonu	Elektronegativite	İyonik yarıçap (°A)	Hidrate iyon yarıçapı (°A)
Pb^{+2}	2,33	1,12	4,01
Cu^{+2}	1,9	0,73	4,19
Zn^{+2}	1,65	0,75	4,3

Sadece kurşun, sadece bakır ve sadece çinko iyonları içeren çözeltilere ait sonuçların gösterildiği Şekil 4.1 incelendiğinde, düşük başlangıç iyon derişimlerinde (50-100 ppm) bentonit tarafından adsorplanan kurşun, bakır ve çinko iyonlarının miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından adsorplanan kurşun iyonlarının miktarında bakır ve çinko iyonlarına göre belirgin bir artış gözlenmiştir. Farklı başlangıç iyon derişimleri için bentonit tarafından adsorplanan bakır ve çinko iyonları miktarları birbirine oldukça yakın olmasına rağmen, bentonitin bakır iyonlarına olan seçiciliğinin çinko iyonlarına kıyasla biraz daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu durum, Çizelge 4.4'de de görüldüğü gibi bakır ve çinko iyonlarının iyonik özelliklerinin birbirine yakın olmasıyla açıklanabilir. Başlangıç iyon derişimi 800 ppm olan çözeltilerin kullanılması halinde bentonitin bir gramı 50,22 mg kurşun, 16,90 mg bakır ve 14,77 mg çinko adsorplamıştır.

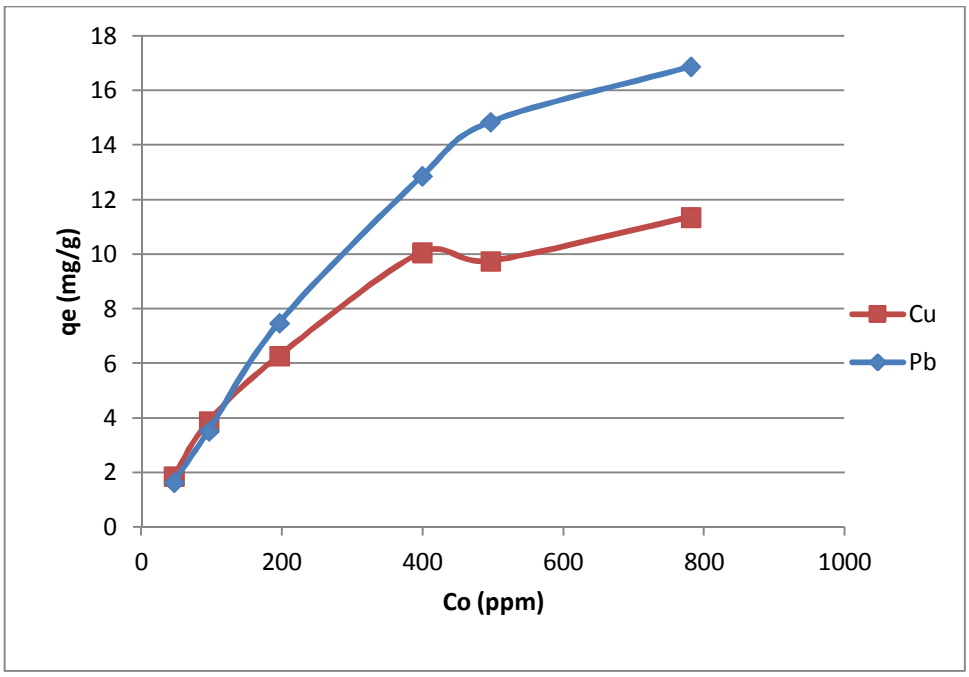
L.Yun ve arkadaşları [91], bentonit ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmada, 298 K ve pH=5 koşulları için bentonitin seçicilik sırasını Pb^{+2}>Cu^{+2} olarak belirlemişlerdir. B.I. Olu-Owolabi ve arkadaşlarının [95] fosfat ve sülfat ile modifiye ettikleri bentonit ile bakır ve çinko iyonlarının

adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada ise bentonitin bakır iyonlarını çinko iyonlarına göre daha fazla adsorpladığı görülmüştür.

4.2.2 İkili ve üçlü iyon sistemine ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Birden fazla iyon içeren sistemlerde, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu sadece adsorbanın ve çözeltinin özelliklerine bağlı olmayıp, iyon türleri arasındaki etkileşime de bağlıdır. Bu sistemlerde adsorban yüzeyinde tutulan farklı metal iyonları arasında bir yarış olmakta ve bu nedenle her bir iyon türünün adsorpsiyonu sistemin adsorpsiyon karakteristiğini değiştirmektedir [67].

Farklı ikili iyon sistemleri için (4.2) numaralı denklemden hesaplanan farklı iyon türlerine ait adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç iyon değişimine bağlı olarak değişimleri Şekil 4.2-4.5'deki grafiklerde gösterilmiştir.

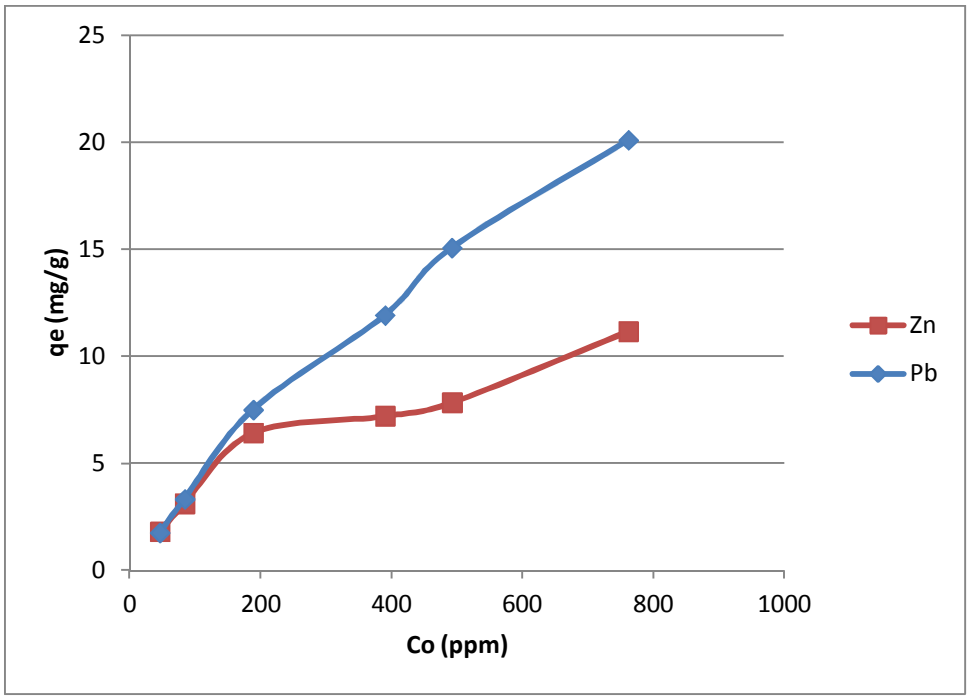


Şekil 4.2 : (Pb+Cu) ikili sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.

(Pb+Cu) ikili sistemine ait sonuçların gösterildiği Şekil 4.2 incelendiğinde düşük başlangıç iyon derişimlerinde (50-100 ppm) bentonit tarafından adsorplanan kurşun ve bakır iyonları miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından adsorplanan kurşun iyonlarının miktarı bakır iyonlarına göre daha fazla olmuştur. Başlangıç iyon derişimi 800 ppm olan (Pb+Cu)

adsorbat çözeltisi için bentonitin adsorpsiyon kapasiteleri kurşun için 16,88 mg/g, bakır için 11,35 mg/g olduğu bulunmuştur.

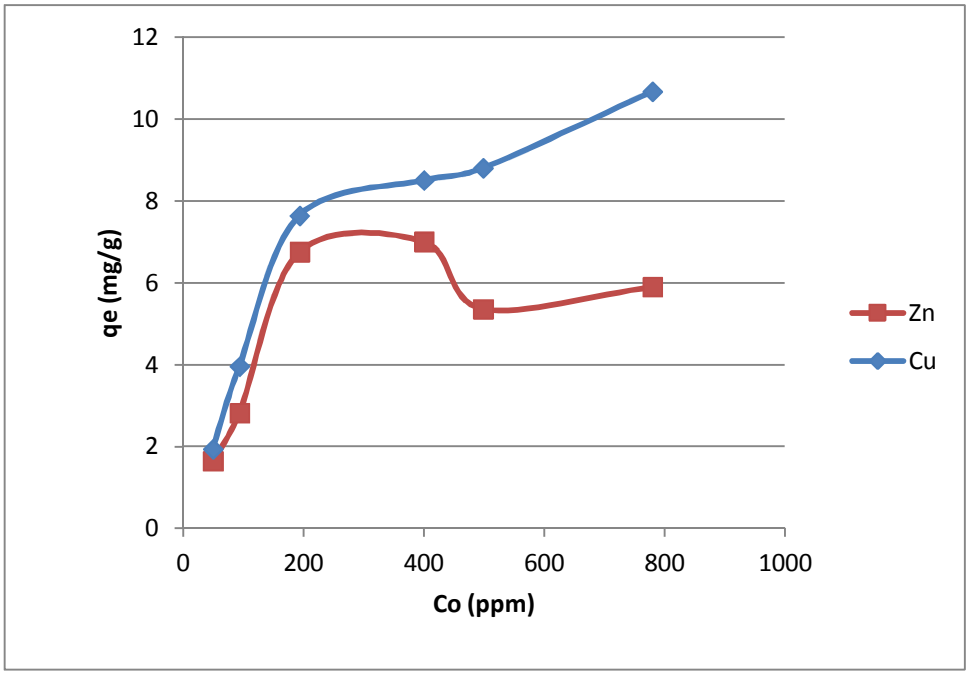
(Pb+Zn) ikili sistemine ait sonuçların gösterildiği Şekil 4.3 incelendiğinde, (Pb+Cu) ikili sisteminde olduğu gibi düşük başlangıç iyon derişimlerinde (50-100 ppm) bentonit tarafından adsorplanan kurşun ve çinko iyonları miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından adsorplanan kurşun iyonlarının miktarı çinko iyonlarına göre daha fazla olmuştur. Başlangıç iyon derişimi 800 ppm olan (Pb+Zn) adsorbat çözeltisi için bentonitin adsorpsiyon kapasitelerinin kurşun için 20,085 mg/g, çinko için 11,150 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3 : (Pb+Zn) ikili sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.

Bentonitin (Cu+Zn) ikili sistemi için adsorpsiyon kapasitesinin gösterildiği Şekil 4.4 incelendiğinde, (Pb+Cu) ve (Pb+Zn) ikili sistemlerinde olduğu gibi düşük başlangıç derişimlerde (50 ppm) bentonit tarafından adsorplanan bakır ve çinko iyonları miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından bakır iyonlarının çinko iyonlarına göre daha fazla adsorplandığı görülmektedir. (Pb+Cu) ile (Pb+Zn) ikili sistemlerinden farklı olarak, (Cu+Zn) ikili sisteminde başlangıç iyon derişimi 400 ppm'in üzerinde olan çözeltiler kullanılması halinde çinko iyonlarının desorbe olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, başlangıç iyon

derişimi 400 ppm üzerinde olan çözeltiler kullanıldığında, bentonit çinko iyonları yerine bakır iyonlarını tercih ettiği için adsorplanan çinko desorbe olmakta ve bunun sonucunda bentonit yüzeyinde boşalan aktif merkezlere çözeltideki bakır iyonları bağlanmaktadır. Sonuç olarak Şekil 4.4'de de görüldüğü gibi adsorplanan bakır iyonu miktarı 400 ppm'in üzerindeki derişimlerde tekrar artmaktadır. Başlangıç iyon derişimi 400 ppm olan (Cu+Zn) adsorbat çözeltisi için bentonitin adsorpsiyon kapasitelerinin bakır için 8,504 mg/g, çinko için 7,004 mg/g olarak bulunmuştur.

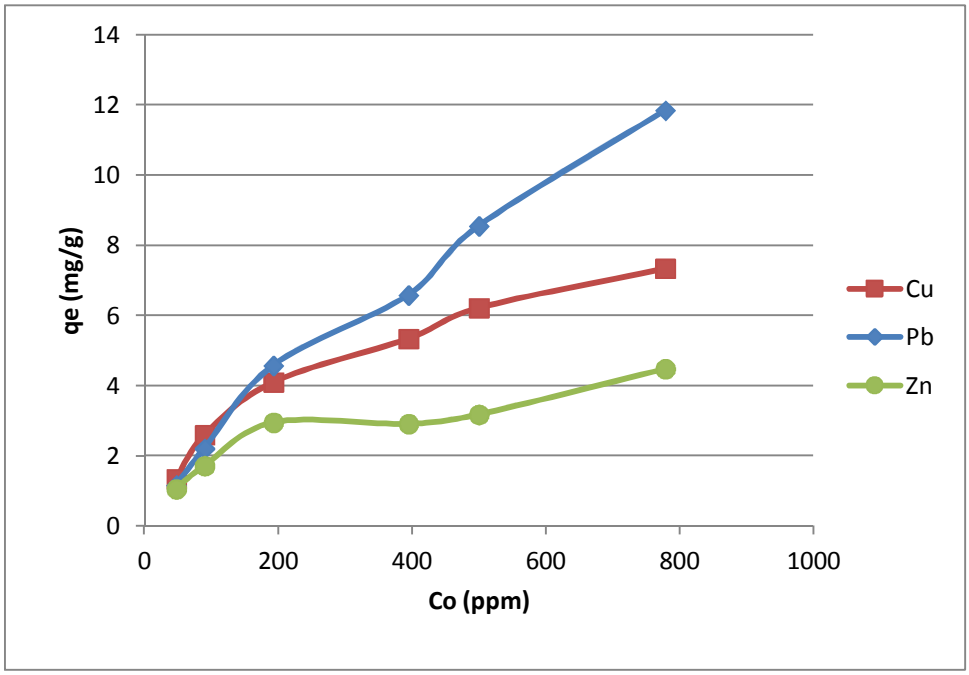


Şekil 4.4 : (Cu+Zn) ikili sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.

Bentonitin üçlü iyon sistemindeki adsorpsiyon kapasitesinin iyon türlerine göre değişimini incelemek amacıyla kurşun, bakır ve çinko iyonlarının hepsini içeren ve başlangıç iyon derişimleri farklı olan çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir.

Şekil 4.5 incelendiğinde, tekli ve ikili iyon sistemlerinde olduğu gibi düşük başlangıç derişimlerde (50-100 ppm) bentonit tarafından adsorplanan kurşun, bakır ve çinko iyonlarının miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından en fazla adsorplanan iyonun kurşun, en az adsorplanan iyonun ise çinko olduğu görülmektedir. Başlangıç iyon derişimi 800 ppm olan (Pb+Cu+Zn) adsorbat çözeltisi için bentonitin adsorpsiyon kapasitelerinin kurşun için 11,884

mg/g, bakır için 7,342 mg/g, çinko için 4,479 mg/g olarak bulunmuştur. Tekli sistemde bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri birbirine çok yakınken (Şekil 4.1); üçlü sistemde oldukça farklı olmuş (Şekil 4.5) ve bakır iyonları çinko iyonlarına kıyasla daha fazla adsorplanmıştır.



Şekil 4.5 : (Pb+Cu+Zn) üçlü sistemi için bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.

C.M. Futalan ve arkadaşları [96] kitosan kaplı bentonit ile kurşun, bakır ve nikel iyonlarının tekli ve ikili sistemdeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Tekli ve ikili sistemlerde, bentonit tarafından adsorplanan kurşun iyonu miktarının bakır ve nikel iyonlarının miktarına göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durumu iyonların elektronegativitesiyle [Pb^{+2}(2.33)>Cu^{+2}(1.9)>Ni^{+2}(1.91)] açıklamışlardır. Adsorplanacak iyonun elektronegativitesi ne kadar fazla olursa, adsorban tarafından o kadar fazla tutulmaktadır. Bu sebeple kurşun, bakır ve nikel iyonları içeren çözeltiden en yüksek elektronegativiteye sahip kurşun iyonunun bentonit tarafından adsorpsiyonu en yüksek olmuştur. A. Kaya ve arkadaşlarının [93] sulu çözeltilerdeki çinko iyonlarının bentonit ile adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, çinko iyonlarının diğer ağır metal iyonlarına göre (Pb, Cu, Cd) bentonit tarafından daha az adsorpladığı sonucuna ulaşmışlardır.

4.2.3 Tekli, ikili ve üçlü iyon sistemleri için adsorpsiyon izotermlerin türetilmesi

Bu bölümde, tekli, ikili ve üçlü iyon sistemleri için farklı iyon türlerinin bentonit ile adsorpsiyonuna ait denge durumundaki adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile olan uyumu araştırılmıştır. Bu amaçla, Bölüm 3'de açıklanan Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm modellerine ait lineerleştirilmiş eşitliklere [(3.8), (3.11) ve (3.13)] göre çizilen grafikler sırasıyla Ek A'da verilmiştir.

Langmuir izoterm eşitliği için 1/qe ile $1/C_e$ arasında çizilen grafiklerdeki (Ek A) doğruların kayımından tek tabaka adsorpsiyonun kapasiteleri Q_0 (mg/g), eğiminden ise Langmuir sabitleri (b) hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm eşitliği için log qe ve log C_e arasında çizilen grafiklerdeki (Ek A) doğruların kayımından adsorpsiyon kapasiteleri hakkında bilgi veren K_f değerleri, eğiminden ise adsorpsiyon enerjisi olarak da bilinen Freundlich sabitleri (n) hesaplanmıştır.

Temkin izoterm eşitliği için qe ile ln C_e arasında çizilen grafiklerdeki (Ek A) doğruların kayımından Temkin sabiti K_t, eğiminden ise RT/b_t oranı, yani adsorpsiyon ısısının belirlenmesini sağlayan b_t sabiti hesaplanmıştır.

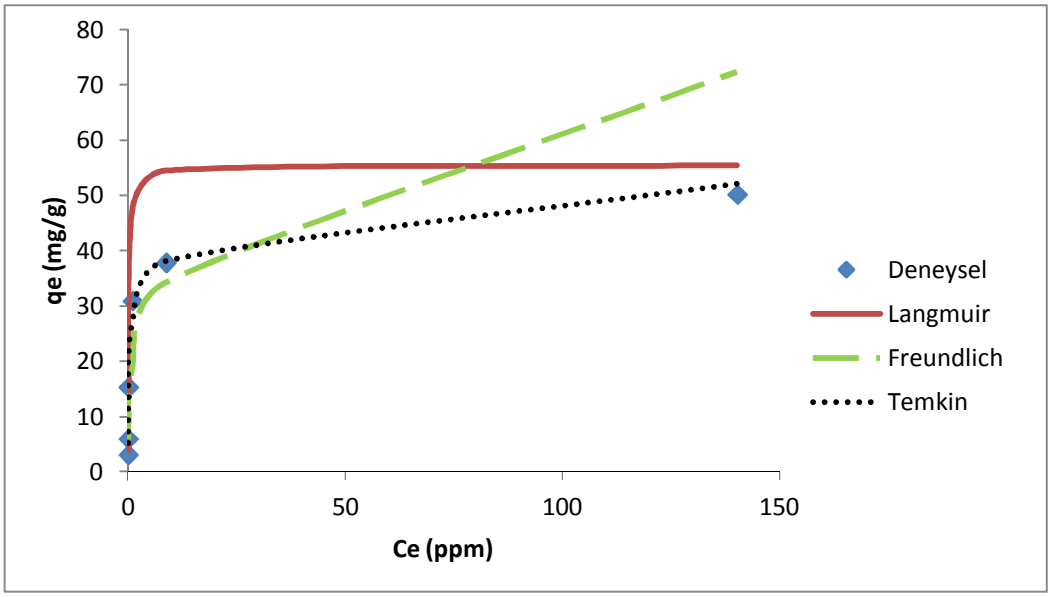
4.2.3.1 Kurşun adsorpsiyonu izotermleri

Yukarıda özetlenen üç farklı izoterm eşitliği için elde edilen grafiklerden (Ek A) kurşun iyonlarının tekli, ikili ve üçlü iyon sistemlerinden bentonit ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ile korelasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.5'de özetlenmiştir.

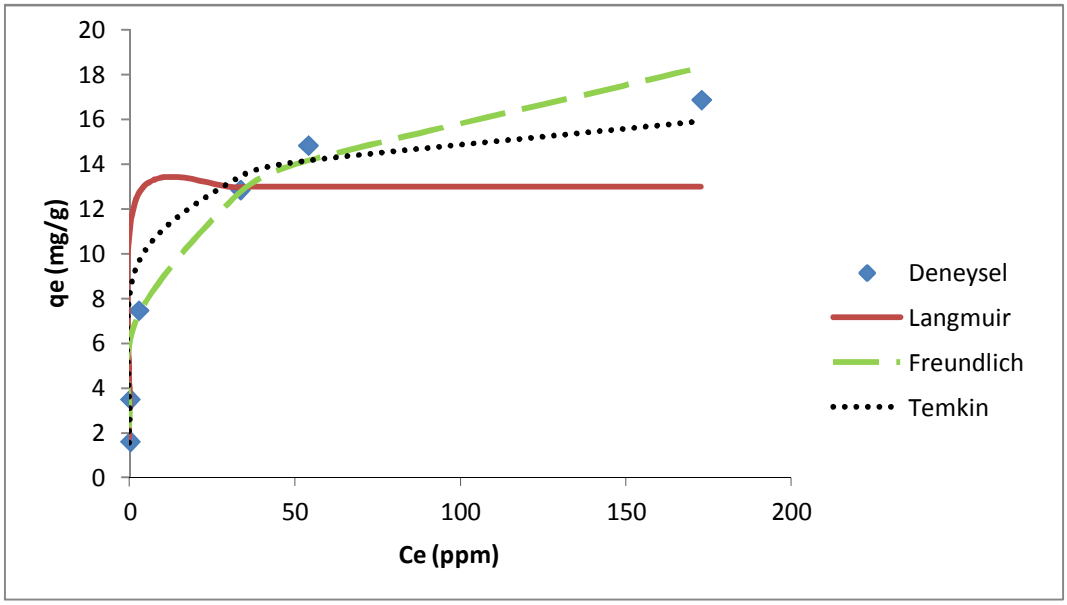
Çizelge 4.5 : Kurşun iyonlarının tekli, ikili ve üçlü iyon sistemlerden bentonit ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.

Adsorbat çözeltileri	Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri			Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin katsayıları ve R^2 değerleri			
	Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2	B	K_t	b_t	R^2
Pb	55,56	5,999	0,986	19,143	3,717	0,812	5,022	226,815	493,343	0,977
Pb+Cu	12,987	12,833	0,973	5,861	4,525	0,954	1,505	225,414	1646,227	0,964
Pb+Zn	18,519	8,519	0,983	12,134	5,102	0,829	1,514	534,523	1636,441	0,882
Pb+Cu+Zn	7,246	17,25	0,974	3,581	4,808	0,941	0,891	240,202	2780,664	0,819

Çizelge 4.5'de verilen değerler (3.6), (3.10) ve (3.12) numaralı eşitliklerde yerlerine konularak farklı C_e değerleri için adsorpsiyon kapasiteleri (qe) her model için ayrı ayrı hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6-4.9'daki grafiklerde verilmiştir.

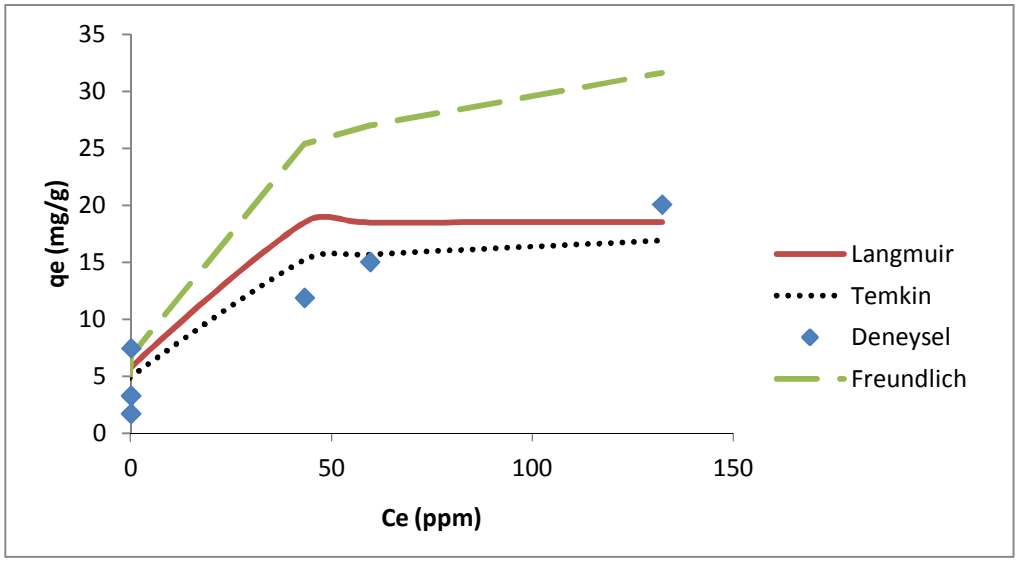


Şekil 4.6 : Bentonitin (Pb) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

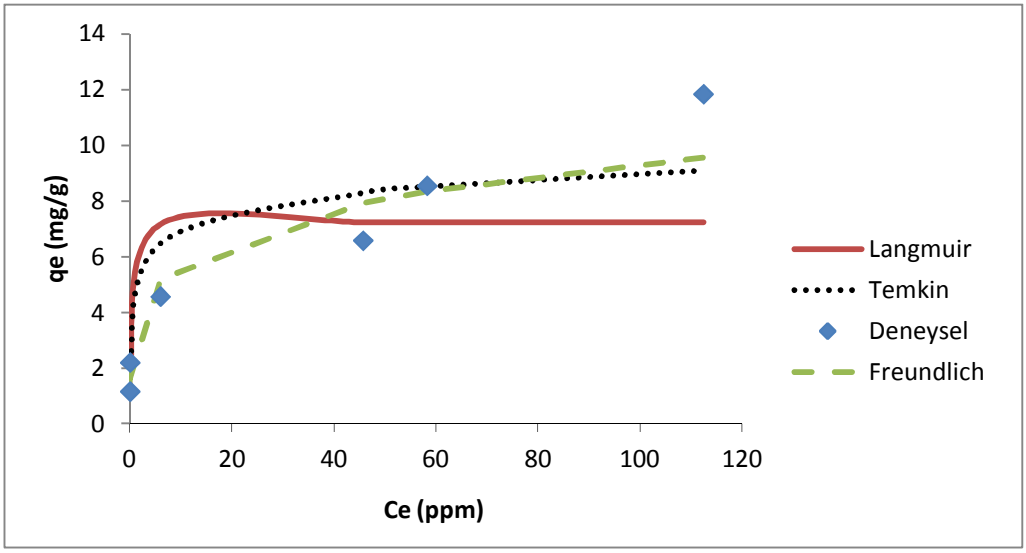


Şekil 4.7 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

Çizelge 4.5'de özetlenen R^2 değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve bu değerlere göre bentonit ile farklı iyon sistemlerinden kurşun iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modeli ile açıklanabileceği söylenebilir. Ancak, Şekil 4.6-4.9'daki grafikler incelendiğinde deneysel verilerle en uyumlu izotermin tekli ve ikili sistemler için Temkin izoterm modeli, üçlü sistem için Freundlich izoterm modeli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



Şekil 4.9 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.2.3.2 Bakır adsorpsiyonu izotermleri

Bentonit ile tekli, ikili ve üçlü iyon içeren sistemlerde gerçekleştirilen bakır adsorpsiyonunun deney sonuçları kullanılarak farklı izoterm eşitlikleri için elde edilen grafiklerden (Ek A) hesaplanan izoterm katsayıları ve R^2 değerleri Çizelge 4.6'da görülmektedir.

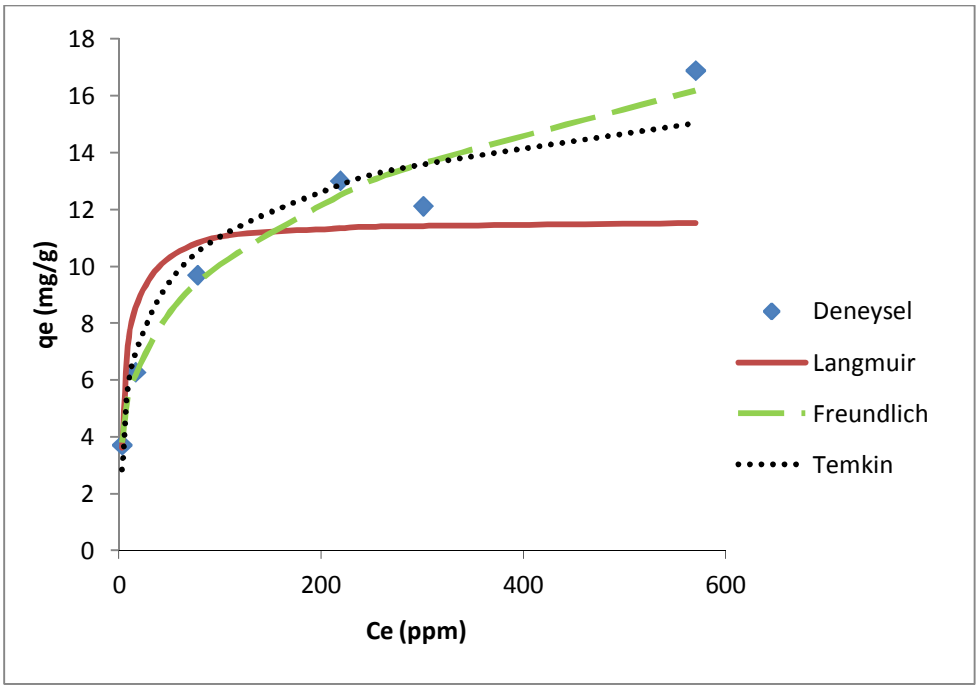
Çizelge 4.6 : Bakır iyonlarının tekli, ikili ve üçlü iyon sistemlerden bentonit ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.

Adsorbat çözeltileri	Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri			Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin katsayıları ve R^2 değerleri			
	Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2	B	Kt	b_t	R^2
Cu	11,628	0,172	0,907	2,917	3,704	0,988	2,265	1,336	1093,90	0,934
Pb+Cu	10,989	0,125	0,907	2,109	3,077	0,905	1,827	0,985	1356,08	0,971
Cu+Zn	11,628	0,286	0,948	3,381	4,762	0,707	1,139	28,587	2175,22	0,807
Pb+Cu+Zn	4,524	36,840	0,858	2,685	5,747	0,982	0,584	262,488	4242,42	0,874

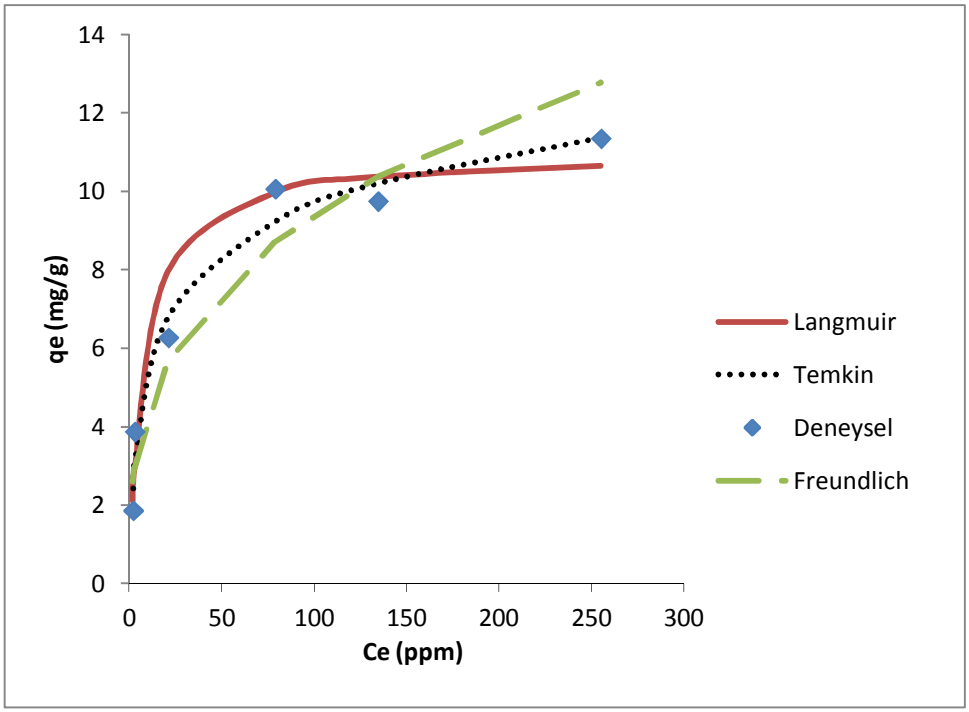
Çizelge 4.6'de özetlenen R^2 değerlerine bakıldığında, farklı iyon sistemlerinde gerçekleştirilen bakır adsorpsiyonu mekanizmasının tekli iyon sistemi için Freundlich izoterm modeli, (Pb+Cu) ikili iyon sistemi için Temkin izoterm modeli, (Cu+Zn) iyon sistemi için Langmuir izoterm modeli, (Pb+Cu+Zn) iyon sistemi için Freundlich izoterm modeli ile açıklanabileceği görülmektedir. Ancak, Şekil 4.10-4.13'deki grafiklerden deneysel verilerle en uyumlu izotermin bütün sistemler için Freundlich ya da Temkin izoterm modeli olduğu görülmektedir.

4.2.3.3 Çinko adsorpsiyonu izotermleri

Bentonit ile tekli, ikili ve üçlü iyon içeren sistemlerde gerçekleştirilen çinko adsorpsiyonunun deney sonuçları kullanılarak farklı izoterm eşitlikleri için elde edilen grafiklerden (Ek A) hesaplanan izoterm katsayıları ve R^2 değerleri Çizelge 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.10 : Bentonitin (Cu) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

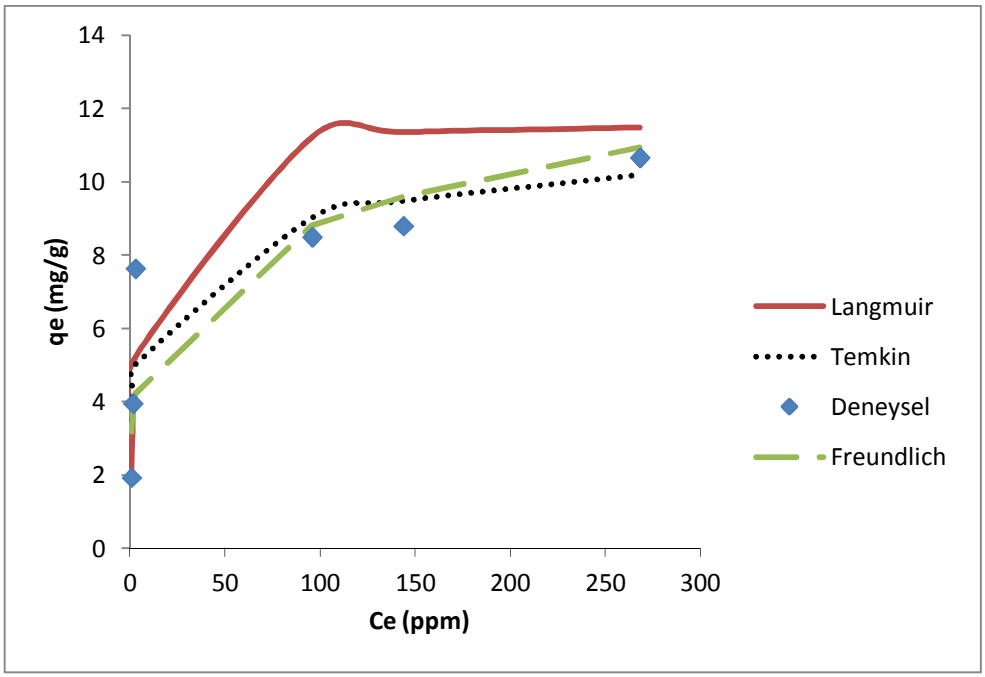


Şekil 4.11 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

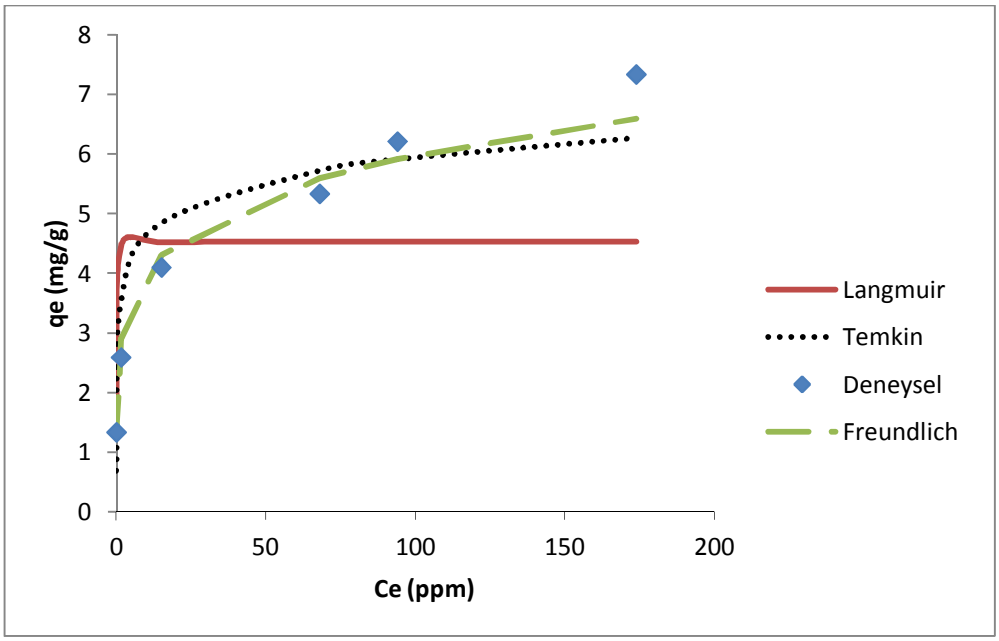
Çizelge 4.7 : Çinko iyonlarının tekli, ikili ve üçlü iyon sistemlerden bentonit ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.

Adsorbat çözeltileri	Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri			Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin katsayıları ve R^2 değerleri			
	Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2	B	Kt	b_t	R^2
Zn	11,111	0,146	0,944	2,673	3,703	0,990	2,065	1,388	119,79	0,975
Pb+Zn	8,403	0,213	0,988	2,075	3,401	0,908	1,462	2,951	1694,65	0,896
Cu+Zn	7,576	0,095	0,884	2,051	4,630	0,520	0,763	19,060	3247,15	0,454
Pb+Cu+Zn	3,546	0,161	0,977	0,931	3,559	0,905	0,641	2,174	3865,17	0,872

Çizelge 4.7'de özetlenen R^2 değerlerine bakıldığında, bakır adsorpsiyonu mekanizmasının tekli sistem için en uyumlu izotermin Freundlich, ikili ve üçlü sistemler için ise Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.

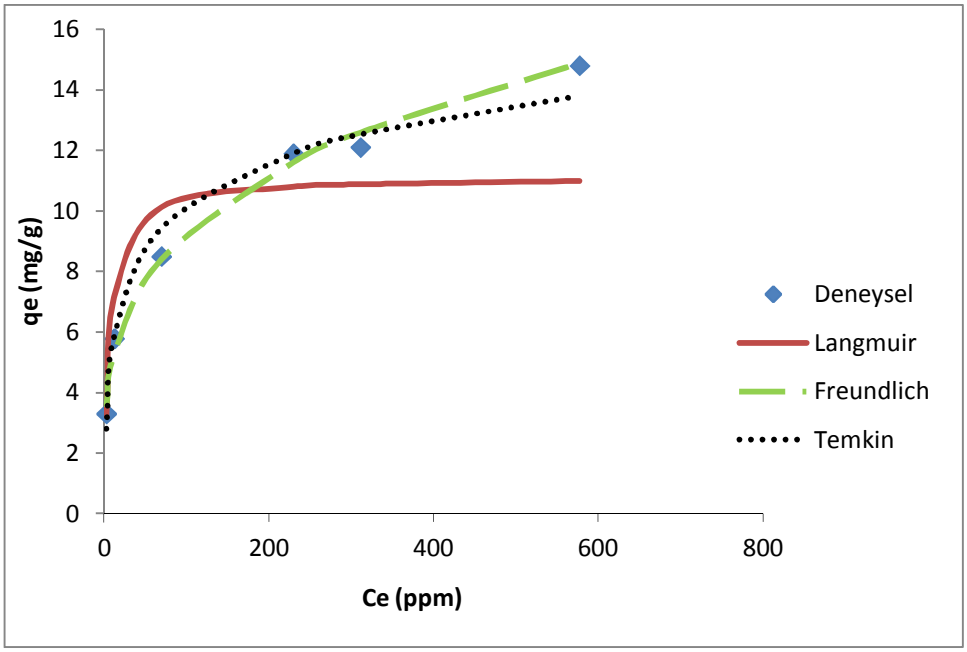


Şekil 4.12 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

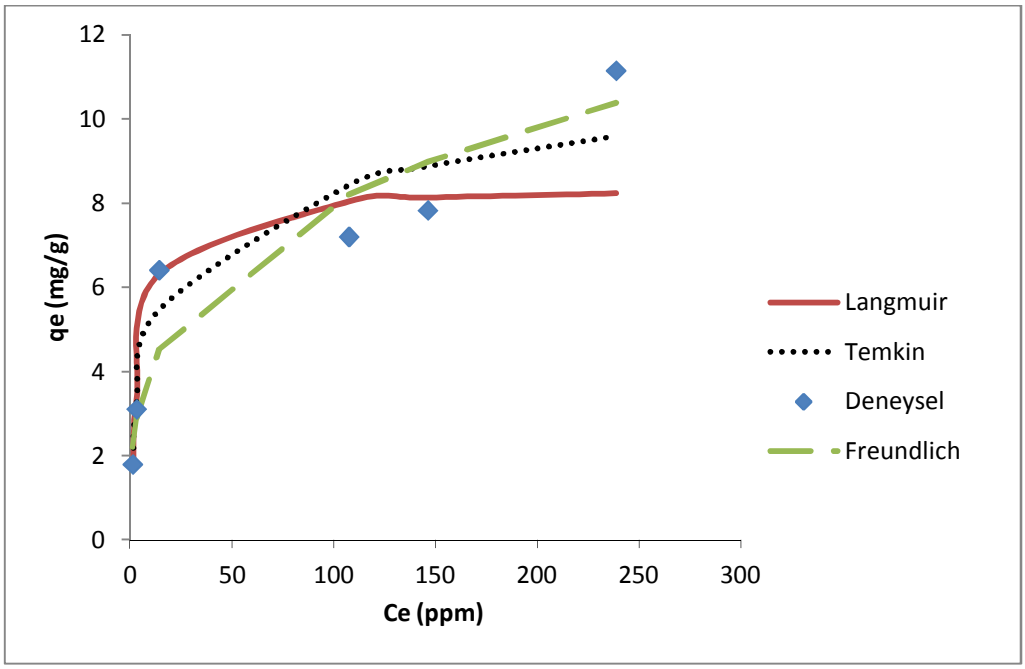


Şekil 4.13 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

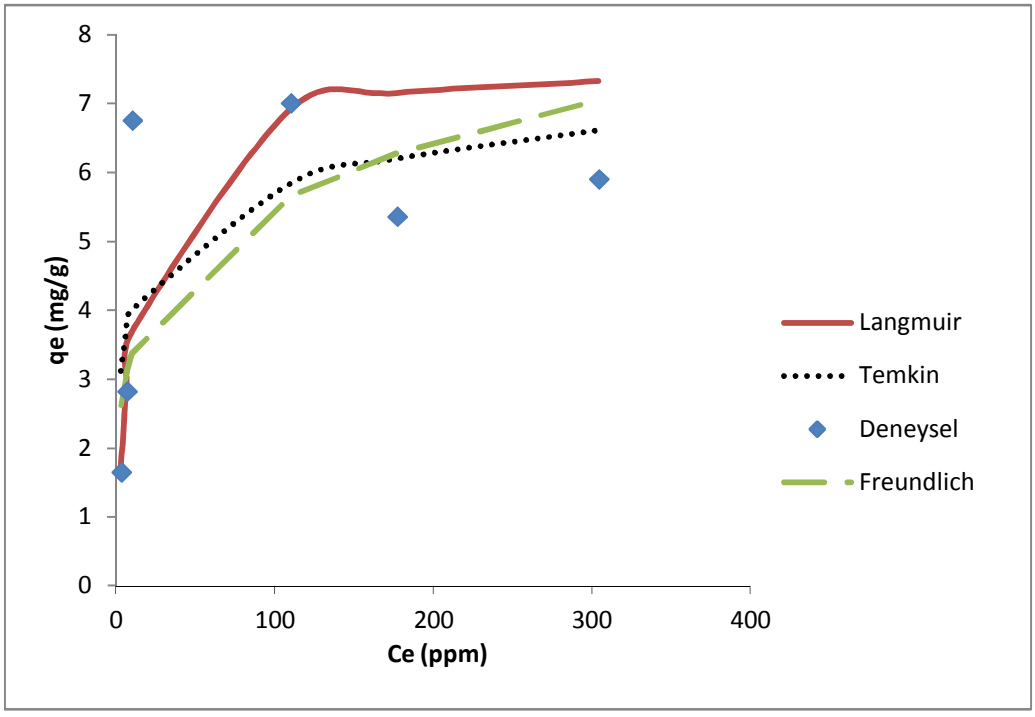
Şekil 4.14-4.17'deki grafiklerden ise çinko iyonu için deneysel verilerle en uyumlu izotermin tekli sistem için Freundlich, ikili ve üçlü sistemler için Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14 : Bentonitin (Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

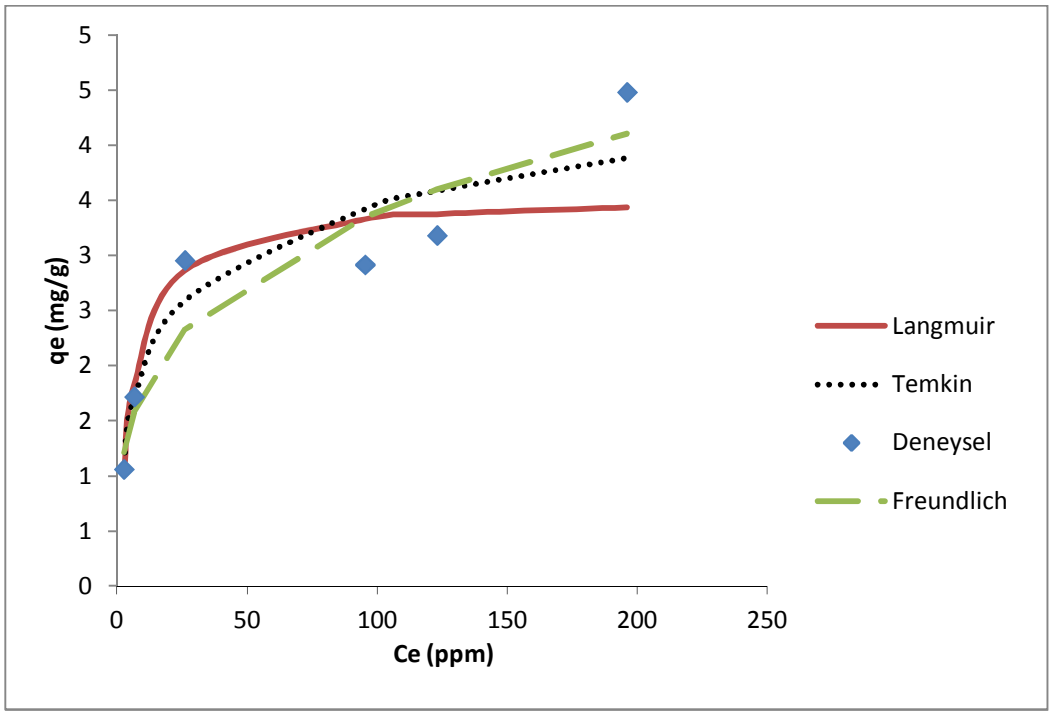


Şekil 4.15 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



Şekil 4.16 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

L.Yun ve arkadaşlarının [91] bentonit ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmada en iyi uyan izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğunu göstermişlerdir. B.I. Olu-Owolabi ve arkadaşlarının [95] fosfat ve sülfat ile modifiye ettikleri bentonit ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini incelemişler ve en iyi uyan izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görmüşlerdir. C.M. Futalan ve arkadaşları [96] kitosan kaplı bentonit ile kurşun, bakır ve nikel iyonlarının tekli ve ikili sistemdeki adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada da nikel iyonları için Langmuir, bakır ve çinko iyonları için Freundlich izoterm modeli uyumlu bulunmuştur. Bu çalışmanın sonuçları, tekli ve çoklu sistemlerdeki kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile, çinko iyonları için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile açıklanabilen karma bir adsorpsiyon mekanizması olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisindeki Zn^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.2.4 Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.8-4.10'da bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki kurşun, bakır ve çinko iyonlarının adsorplama kapasiteleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde başlangıç iyon derişimlerine bağlı olarak çoklu iyon sistemdeki her bir iyona ait adsorpsiyon kapasitesinin tekli iyon sistemdeki adsorpsiyon kapasitesiyle aynı kalmadığı azaldığı görülmektedir. Bu durum iyonlar arasında rekabetin bir sonucudur; bu rekabet sonucu metal iyonları çözeltide bulunan diğer metal iyonlarıyla yer değiştirmekte ve bu durum da iyonların adsorbanın aynı yüzeyleri için yarıştığını göstermektedir [97].

Çizelge 4.8 incelendiğinde bentonitin çoklu sistemlerdeki kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitenin tekli sistemlerdeki adsorpsiyon kapasitesine kıyasla tüm başlangıç iyon derişimlerinde azaldığı görülmektedir. Başlangıç iyon derişiminin 800 ppm olduğu durumda bentonitin kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitesi tekli sistem için 50,220 mg/g, (Pb+Cu) ikili iyon sistemi için 16,880 mg/g, (Pb+Zn) ikili iyon sistemi için 20,085 mg/g, (Pb+Cu+Zn) üçlü sistemi için 11,844 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre bentonitin kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitesinin sadece kurşun iyonu içeren çözeltiye kıyasla (Pb+Cu) ikili iyon sistemi için %66, (Pb+Zn) ikili iyon sistemi için %60, (Pb+Cu+Zn) üçlü sistemi için %76 oranında azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.8 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerinde kurşun iyonu adsorplama kapasitesinin karşılaştırılması.

Başlangıç İyon Derişimi (C_0)	Pb çözeltisi	Pb+Cu çözeltisi	Pb+Zn çözeltisi	Pb+Cu+Zn çözeltisi
	$qe_{(Pb)}$	$qe_{(Pb)}$	$qe_{(Pb)}$	$qe_{(Pb)}$
50 ppm	3,138	1,639	1,750	1,166
100 ppm	6,015	3,520	3,314	2,209
200 ppm	15,368	7,481	7,491	4,574
400 ppm	31,098	12,864	11,901	6,582
500 ppm	37,900	14,845	15,055	8,551
800 ppm	50,220	16,880	20,085	11,844

İkili ve çoklu iyon sistemlerinde başlangıç iyon derişimlerinin düşük olduğu (50-100 ppm) çözeltiler için her bir iyona ait adsorpsiyon kapasitesinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Düşük derişimlerde metal iyonlarının adsorpsiyon sonucu

tutulacağı yüzey alanı yeterli, hatta fazla olduğundan iyonların tamamı tutulabilmektedir. Bu nedenle farklı iyonlar arasında rekabet olmamakta; bu sistemlerde her bir iyon için adsorpsiyon kapasitesi değişmemektedir [67].

Başlangıç iyon derişimlerinin artmasıyla iyonlar arasındaki rekabet artmaktadır. Başlangıç iyon derişiminin 800 ppm olduğu durumda bentonitin kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitesi, (Pb+Cu) ikili iyon sistemi için 16,880 mg/g, (Pb+Zn) ikili iyon sistemi için 20,085 mg/g olarak bulunmuştur. (Pb+Zn) ikili iyon sistemindeki kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitesi (Pb+Cu) ikili iyon sistemindeki kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitesinden daha fazladır. Bu durum bentonitin iyon seçicilik sırasıyla açıklanabilir: Pb>Cu>Zn seçicilik sırasına göre bakır iyonları çinko iyonlarına göre kurşun iyonuyla daha fazla rekabet halindedir. Böylece başlangıç iyon derişimlerinin artmasıyla (Pb+Cu) ikili iyon sistemindeki kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitesi daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.9 incelendiğinde bakır iyonu için tekli iyon sistemindeki adsorpsiyon kapasitesi, ikili ve üçlü iyon sistemindeki adsorpsiyon kapasitesine göre tüm derişimlerde azalma göstermiştir. Düşük başlangıç iyon derişimlerinde (50-100-200 ppm) farklı ikili iyon sistemlerinde bakır iyonu adsorpsiyon kapasitesi aynı kalırken, başlangıç iyon derişimin artmasıyla iyon türüne bağlı olarak bakır iyonu adsorpsiyon kapasitesi değişmiştir.

Çizelge 4.9 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerinde bakır iyonu adsorplama kapasitesinin karşılaştırılması.

Başlangıç İyon Derişimi (C_0)	Cu çözeltisi	Pb+Cu çözeltisi	Cu+Zn çözeltisi	Pb+Cu+Zn çözeltisi
	$qe_{(Cu)}$	$qe_{(Cu)}$	$qe_{(Cu)}$	$qe_{(Cu)}$
50 ppm	3,727	1,868	1,938	1,341
100 ppm	6,291	3,877	3,961	2,598
200 ppm	9,705	6,276	7,642	4,104
400 ppm	13,020	10,065	8,504	5,339
500 ppm	12,130	9,752	8,802	6,216
800 ppm	16,900	11,35	10,670	7,342

Çizelge 4.10 incelendiğinde kurşun ve bakır iyon sistemlerinde de görüldüğü gibi tekli iyon sistemindeki çinko iyonu adsorpsiyon kapasitesi, ikili ve üçlü iyon sistemindeki adsorpsiyon kapasitesine göre tüm derişimlerde azalmıştır. Üçlü iyon sistemindeki çinko iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise tekli ve ikili iyon sistemindeki

çinko iyonu adsorpsiyon kapasitesine göre daha fazla azalmıştır. Bunun nedeni, bentonitin çözeltide bulunan kurşun ve bakır iyonlarına karşı daha fazla seçici olmasıdır. Çinko iyonu kurşun ve bakır iyonlarıyla rekabet edememekte ve böylece bentonit tarafından daha az adsorplanmaktadır.

Çizelge 4.10 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerinde çinko iyonu adsorplama kapasitesinin karşılaştırılması.

Başlangıç İyon Derişimi (C_0)	Zn çözeltisi	Pb+Zn çözeltisi	Cu+Zn çözeltisi	Pb+Cu+Zn çözeltisi
	$qe_{(Zn)}$	$qe_{(Zn)}$	$qe_{(Zn)}$	$qe_{(Zn)}$
50 ppm	3,571	1,798	1,648	1,058
100 ppm	5,730	3,110	2,820	1,717
200 ppm	8,494	6,413	6,753	2,954
400 ppm	11,864	7,204	7,004	2,914
500 ppm	12,088	7,833	5,358	3,180
800 ppm	14,767	11,150	5,900	4,479

Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki toplam adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.11), başlangıç iyon derişimlerinin düşük olduğu (50-100 ppm) çözeltiler için toplam adsorpsiyon kapasitesinin tekli ve çoklu iyon sistemler için birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Düşük derişimlerde metal iyonlarının adsorpsiyon sonucu tutulacağı yüzey alanı yeterli, hatta fazla olduğundan iyonların tamamı tutulabilmektedir. Bu nedenle farklı iyonlar arasında rekabet olmamakta; tekli ve çoklu sistemlerde toplam adsorpsiyon kapasitesi değişmemektedir [67].

Çizelge 4.11 : Bentonitin tekli ve çoklu iyon sistemlerdeki toplam adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Başlangıç İyon Derişimi (C_0)	Tekli sistem (qe_{Top})			Çoklu sistem (qe_{Top})			
	Pb	Cu	Zn	Pb+Cu	Pb+Zn	Cu+Zn	Pb+Cu+Zn
50 ppm	3,138	3,727	3,571	3,507	3,548	3,586	3,565
100 ppm	6,015	6,291	5,730	7,397	6,424	6,781	6,524
200 ppm	15,368	9,705	8,494	13,757	13,904	14,395	11,632
400 ppm	31,098	13,020	11,864	22,929	19,105	15,508	14,835
500 ppm	37,900	12,130	12,088	24,597	22,888	14,160	17,947
800 ppm	50,220	16,900	14,767	28,23	31,235	16,570	23,664

Başlangıç iyon derişiminin artmasına bağlı olarak bentonitin tekli iyon sistemdeki kurşun iyonunu adsorplama kapasitesi çoklu iyon sistemindeki toplam iyon

adsorplama kapasitesiyle karşılaştırıldığında; tekli iyon sistemine göre çoklu iyon sistemindeki toplam adsorpsiyon kapasitesinde azalma görülmektedir. Bu durum bentonitin kurşun iyonuna olan seçiciliğinin yüksek olmasıyla açıklanabilir. Başlangıç iyon derişiminin artmasıyla çoklu iyon sistemlerindeki toplam adsorplama kapasitesi ise, tekli iyon sistemlerindeki bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine kıyasla arttığı görülmektedir. Bunun nedeni çoklu iyon sistemlerinde bulunan farklı iyonların adsorbanın farklı yüzeylerine bağlanması ve böylece adsorban tarafından daha fazla iyonun adsorplanmasıdır [67,70].

Çizelge 4.12 : İkili iyon sistemlerindeki iyonların bentonit ile adsorpsiyonu sırasındaki etkileşimlerinin karşılaştırılması.

Başlangıç İyon Derişimi (C_0)	Pb+Cu çözeltisi		Pb+Zn çözeltisi		Cu+Zn çözeltisi	
	qe^{mix}/qe^0 (Pb)	qe^{mix}/qe^0 (Cu)	qe^{mix}/qe^0 (Pb)	qe^{mix}/qe^0 (Zn)	qe^{mix}/qe^0 (Cu)	qe^{mix}/qe^0 (Zn)
50 ppm	0,522	0,501	0,558	0,504	0,520	0,461
100 ppm	0,585	0,616	0,551	0,543	0,630	0,492
200 ppm	0,487	0,647	0,487	0,755	0,787	0,795
400 ppm	0,414	0,773	0,383	0,607	0,653	0,590
500 ppm	0,392	0,804	0,397	0,648	0,726	0,443
800 ppm	0,336	0,672	0,400	0,755	0,631	0,400

İkili iyon sistemindeki iyonların birbirleriyle olan etkisi, herhangi bir metal iyonunun ikili sistemdeki adsorplama miktarının (qe^{mix}), aynı iyonun tekli sistemdeki adsorplama miktarına (qe^0) oranıyla ile aşağıdaki gibi açıklanmaktadır [13]:

- $qe^{mix}/qe^0>1$ ise adsorpsiyon süreci diğer metal iyonu lehine ilerlemektedir.
- $qe^{mix}/qe^0=1$ ise metal iyonları arasında gözlenebilir net bir etkileşim yoktur.
- $qe^{mix}/qe^0<1$ ise adsorpsiyon diğer metal iyonu tarafından bastırılmıştır.

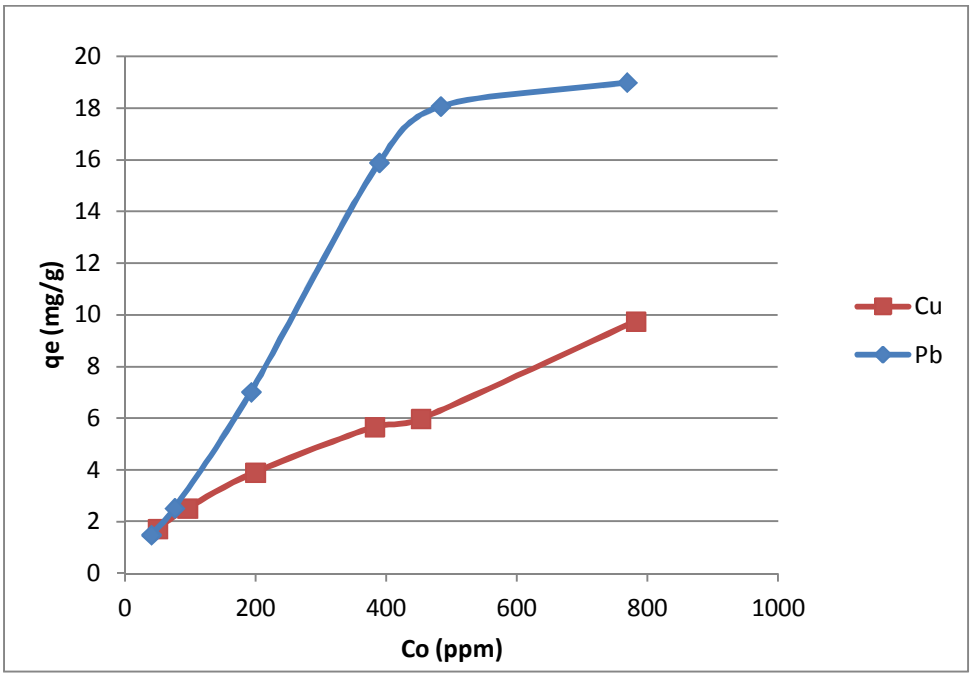
Çizelge 4.12 incelendiğinde tüm sistemler için bütün derişimlerde iyonlar arasındaki etkileşim oranının (qe^{mix}/qe^0) 1'den küçük olduğu; yani adsorpsiyonun diğer metal iyonu tarafından bastırıldığı görülmektedir. Bu durum ayrıca iyonlar arasında bir rekabet olduğunun da göstergesidir.

4.3 Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonu ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.3.1 Tekli iyon sisteme ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Üzüm çekirdeği aktif karbonunun sulu çözeltideki farklı metal iyonlarını adsorplama kapasitesini belirlemek amacıyla; başlangıç iyon derişimleri 50, 100, 200, 400, 500 ve 800 ppm olan ve sadece kurşun (Pb^{+2}) ve sadece bakır (Cu^{+2}) iyonları içeren çözeltiler kullanılarak, pH değerinin 5, sıcaklığının ise 298 K olduğu koşullarda, daha önce yapılan çalışmada [89] belirlenmiş optimum sürede (120 dk.) adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üzüm çekirdeği aktif karbonunun aktivasyonu $ZnCl_2$ ile gerçekleştirildiği için [51] bu adsorban ile çinko (Zn^{+2}) iyonu adsorpsiyonu gerçekleştirilmemiştir.

Sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının üzüm çekirdeği aktif karbonu adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç iyon değişimine bağlı olarak değişimi Şekil 4.18'deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.18 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.

Sadece kurşun ve sadece bakır iyonlarını içeren çözeltilere ait sonuçların gösterildiği Şekil 4.18 incelendiğinde, düşük başlangıç iyon derişimlerinde (50-100 ppm) üzüm çekirdeği aktif karbonu tarafından adsorplanan kurşun ve bakır iyonlarının miktarının

hemen hemen aynı olduğu; ancak, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla aktif karbon tarafından adsorplanan kurşun iyonu miktarının bakır iyonu miktarına kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Başlangıç iyon derişimi 800 ppm olan çözeltilerin kullanılması halinde üzüm çekirdeği aktif karbonunun bir gramı 18,99 mg kurşun, 9,74 mg bakır adsorplamıştır. Yani adsorban olarak bentonitin kullanıldığı deney sonuçlarında olduğu gibi üzüm çekirdeği aktif karbonunun aynı koşullarda kurşun iyonlarını adsorplama kapasitesi bakır iyonlarını adsorplama kapasitesinden daha yüksek olmuştur.

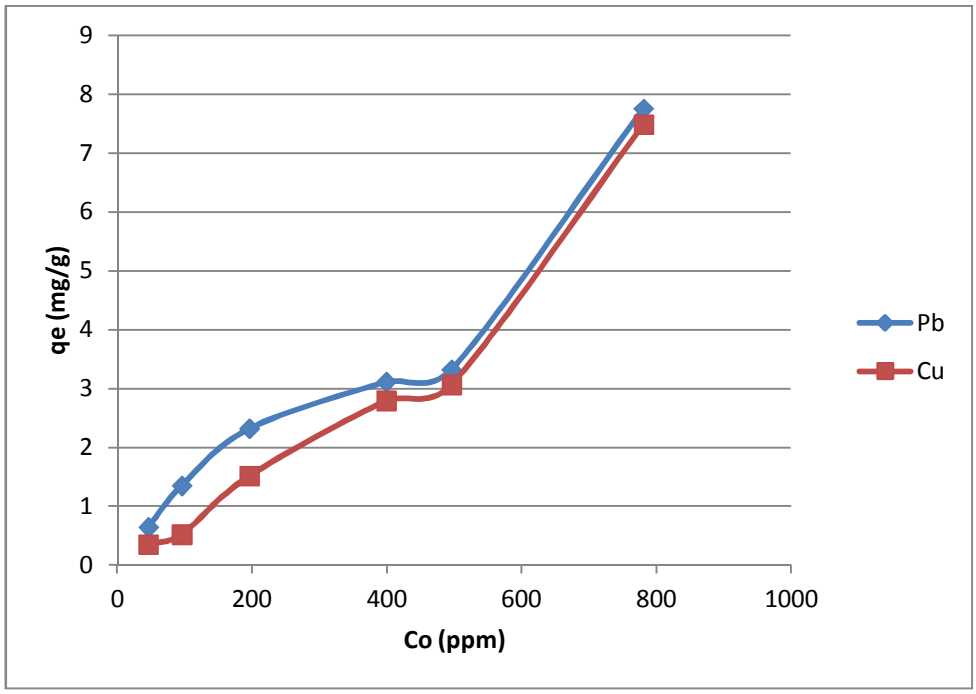
A. Kongsuwan ve arkadaşları [67] okaliptüs kabuğundan *(Eucalyptus camaldulensis)* elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve bakır iyonlarının tekli ve ikili iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. 298 K ve pH=5'de gerçekleştirilen tekli sistem deneylerinde aktif karbonun kurşun iyonlarına karşı daha seçici olduğu belirlenmiştir. M. Imamoglu ve arkadaşları [72] hasat zamanı toplanan fındık kabuklarını $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbonlar ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında fındık kabuğu aktif karbonunun kurşun iyonlarını daha fazla adsorpladığını bulmuşlardır.

4.3.2 İkili iyon sistemine ait adsorpsiyon sonuçlarının değerlendirilmesi

(Pb+Cu) ikili sistemine ait sonuçların gösterildiği Şekil 4.19 incelendiğinde üzüm çekirdeği aktif karbonu tarafından adsorplanan kurşun ve bakır iyonlarının miktarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, adsorban olarak bentonitin kullanıldığı deney sonuçları ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.2) ikili sistemdeki adsorpsiyon sürecinin adsorban türüne bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Bu sonucun, adsorbanların farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

J.C. Moreno Pirajan ve arkadaşları [98] inek kemiğinin pirolizi ile elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmada, 298 K ve pH=5,1'de tekli ve ikili iyon sistemler için aktif karbonun seçicilik sırasını $Cu^{+2}>Pb^{+2}$ olarak belirlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi bakır iyonu için 0,300 mmol/g, kurşun iyonu için 0,269 mmol/g olarak belirlemişlerdir. Bu durumu adsorbanın yüzey özelliklerinin kurşun iyonuna göre bakır iyonu için daha uygun olmasıyla açıklamışlardır. A. Kongsuwan ve arkadaşlar [67] okaliptüs kabuğundan *(Eucalyptus camaldulensis)* elde ettikleri aktif karbon ile (Pb+Cu) ikili iyon

sisteminde gerçekleştirdikleri çalışmaları sonucunda; maksimum adsorpsiyon kapasitesi kurşun iyonu için 0,379 mmol/g, bakır iyonu için ise 0,216 olarak belirlemişlerdir. C.M. Futalan ve arkadaşları [96], kitosan kaplı bentonit ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda bentonitin kurşun iyonuna karşı daha fazla seçici olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 4.19 : (Pb+Cu) ikili sistemi için üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin iyon türüne ve başlangıç iyon derişimine göre değişimi.

4.3.3 Tekli ve ikili iyon sistemleri için adsorpsiyon izotermlerin türetilmesi

4.3.3.1 Kurşun ve bakır adsorpsiyonu izotermleri

Bölüm 3'te verilen farklı izoterm eşitlikleri [(3.8), (3.11) ve (3.13)] için elde edilen grafiklerden (Ek B) kurşun ve bakır iyonlarının tekli ve ikili sistemlerinden üzüm çekirdeği aktif karbonu ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ile korelasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de özetlenmiştir. Çizelgelerde verilen değerler (3.6), (3.10) ve (3.12) numaralı eşitliklerde yerlerine konularak farklı Ce değerleri için adsorpsiyon kapasiteleri (qe) her model için ayrı ayrı hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20-4.23'deki grafiklerde verilmiştir.

Üzüm çekirdeği aktif karbonu için Çizelge 4.13 ve 4.14'de verilen R^2 değerleri kıyaslandığında kurşun iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının tekli ve ikili iyon sistemleri için Langmuir, bakır iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının ise tekli ve ikili sistemler için Freundlich izoterm modeliyle açıklanabileceği görülmektedir.

Çizelge 4.13 : Kurşun iyonlarının tekli ve ikili sistemlerden üzüm çekirdeği aktif karbonu ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.

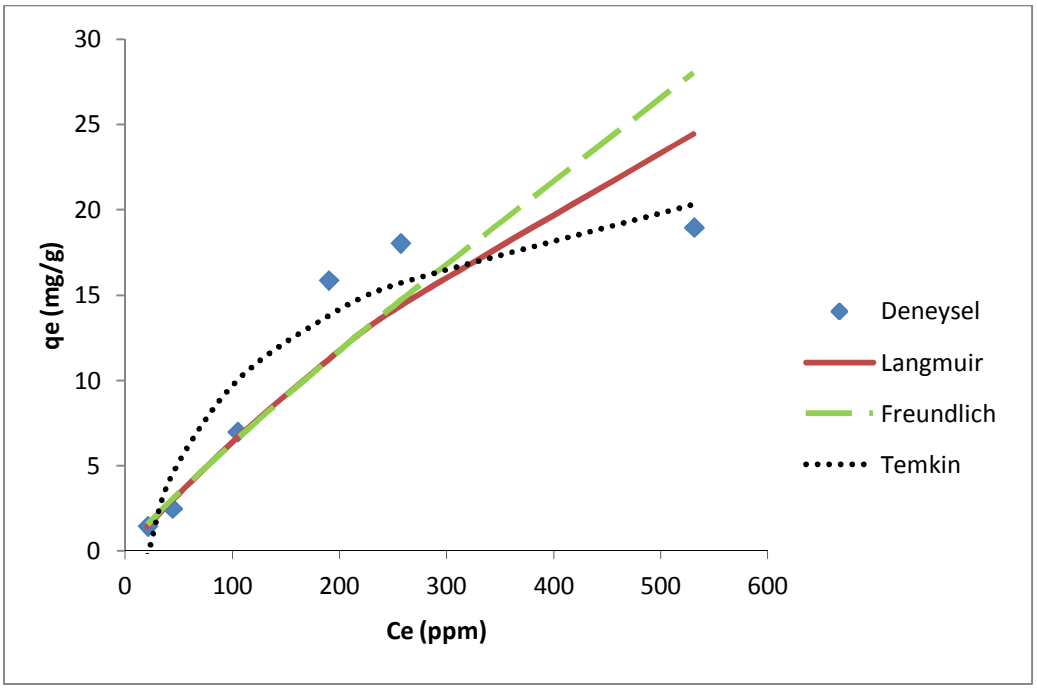
Adsorbat çözeltileri	Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri			Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin katsayıları ve R^2 değerleri			
	Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2	B	K_t	b_t	R^2
Pb	71,43	$0,98*10^{-3}$	0,984	0,104	1,121	0,940	6,363	0,046	389,372	0,912
Pb+Cu	8,695	$4,76*10^{-3}$	0,984	0,090	1,372	0,926	1,864	0,060	1329,170	0,696

Çizelge 4.14 : Bakır iyonlarının tekli ve ikili sistemlerden üzüm çekirdeği aktif karbonu ile adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.

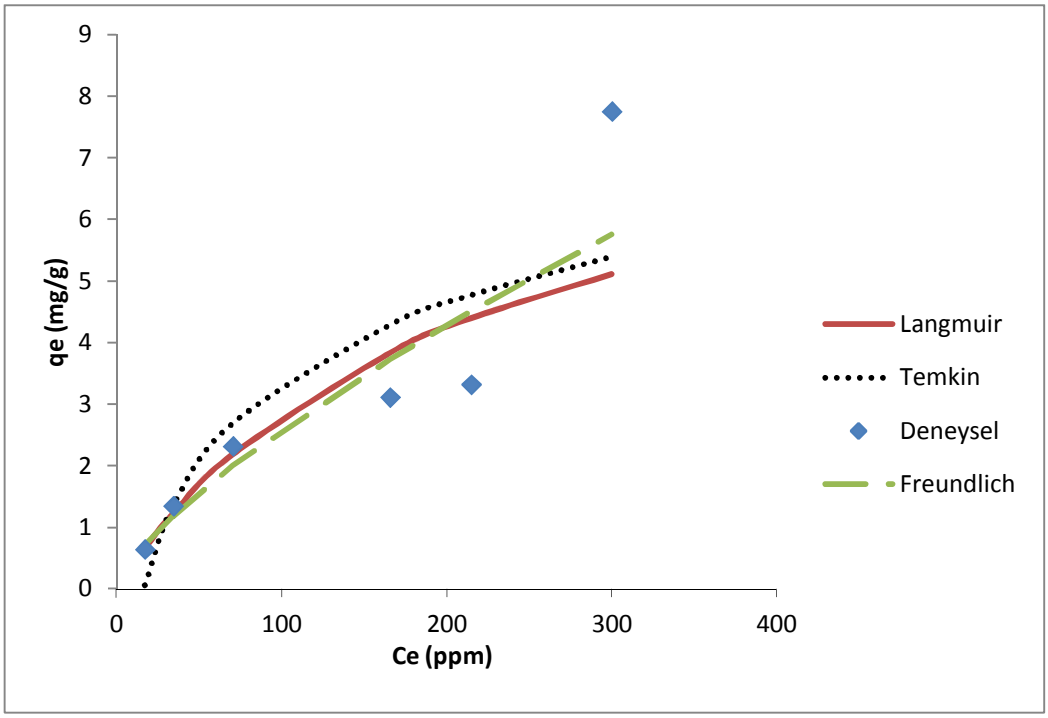
Adsorbat çözeltileri	Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri			Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin katsayıları ve R^2 değerleri			
	Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2	B	K_t	b_t	R^2
Cu	7,353	$11*10^{-3}$	0,951	0,286	1,901	0,988	2,269	0,053	1091,922	0,871
Pb+Cu	7,874	$2,7*10^{-3}$	0,940	0,016	0,970	0,961	1,983	0,043	1250,410	0,689

Şekil 4.20-4.23'deki grafikler incelendiğinde de genel olarak deneysel verilere en yakın sonuçların Langmuir ile Freundlich izoterm eşitliklerinden elde edildiği; yani karma bir adsorpsiyon mekanizmasının olduğu görülmektedir.

Freundlich modeli heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyon önerirken, Langmuir modeli enerji düzeyi bakımından özdeş ve homojen yüzeylerde tek tabakalı tutunmayı esas almakta ve aktif merkezlerde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını kabul etmektedir [79]. Temkin izoterm modeli, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğunu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul etmekte, ancak adsorban yüzeyinin Freundlich izoterm modelinde olduğu gibi heterojen yapıda olduğunu varsaymaktadır [99,100].

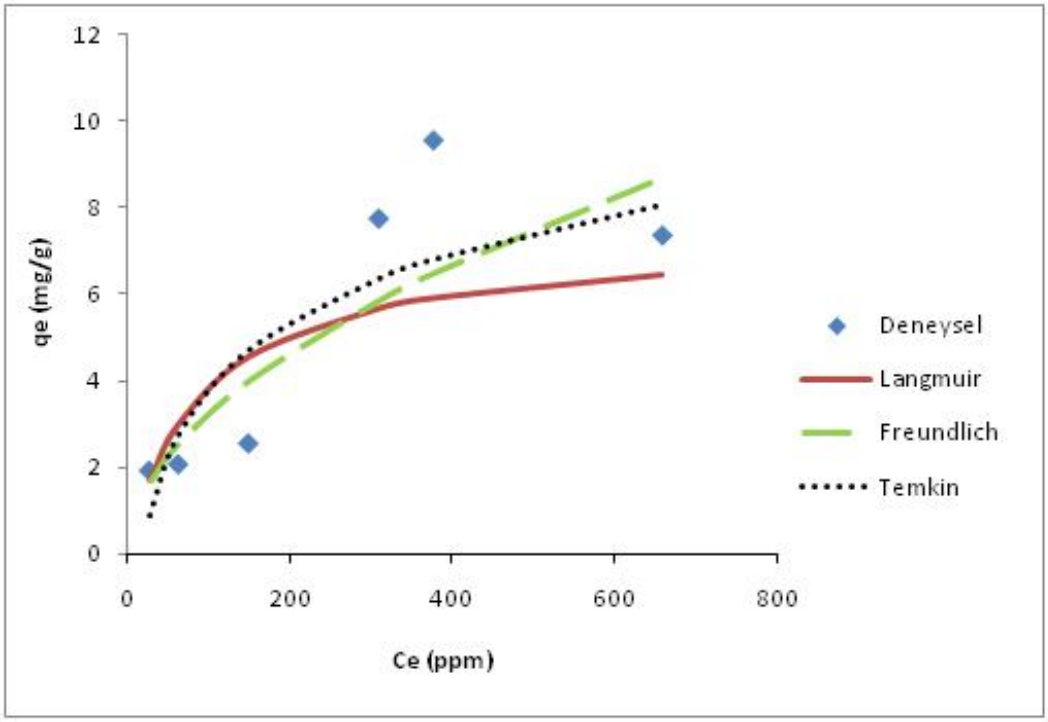


Şekil 4.20 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



Şekil 4.21 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisindeki Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

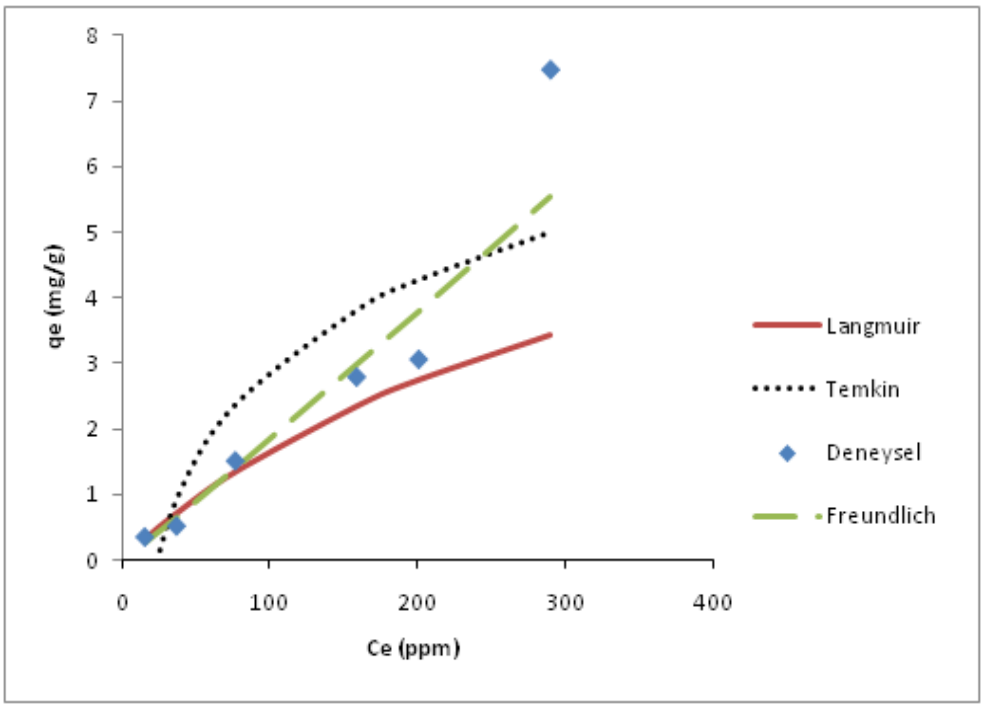
A. Kongsuwan ve arkadaşları [67] okaliptüs kabuğundan *(Eucalyptus camaldulensis)* elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmada ikili iyon sistemi için izoterm modelini Langmuir izoterm modeli ile; J.C. Moreno Pirajan ve arkadaşlarının [98] inek kemiğinin pirolizi ile elde ettikleri aktif karbon ile ikili sistemdeki kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu Freundlich izoterm modeli ile açıklamışlardır.



Şekil 4.22 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.3.4 Üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve ikili iyon sistemlerindeki adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.15'de üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve ikili iyon sistemlerindeki kurşun ve bakır iyonlarını adsorplama kapasiteleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 4.15 incelendiğinde başlangıç iyon derişimlerine bağlı olarak ikili iyon sistemdeki her bir iyona ait adsorpsiyon kapasitesinin tekli iyon sistemdeki adsorpsiyon kapasitesine göre azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.23 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinde çözeltisindeki Cu^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesinin (qe) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

Çizelge 4.15 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve ikili iyon sistemlerindeki toplam adsorpsiyon kapasitelerinin ve ikili iyon sistemindeki iyon etkileşimlerinin karşılaştırılması.

Başlangıç İyon Derişimi (C_0)	Tekli sistem (qe_{Top})		İkili sistem (qe_{Top})			İyonlar arasındaki etkileşim oranı (qe^{mix}/qe^{0})	
	Pb	Cu	Pb	Cu	Pb+Cu	Pb	Cu
50 ppm	1,480	1,718	0,643	0,348	0,991	0,434	0,203
100 ppm	2,516	2,505	1,345	0,518	1,863	0,535	0,207
200 ppm	7,012	3,895	2,315	1,510	3,825	0,330	0,388
400 ppm	15,885	5,660	3,110	2,790	5,900	0,196	0,493
500 ppm	18,065	5,970	3,317	3,060	6,377	0,184	0,513
800 ppm	18,990	9,740	7,750	7,480	15,23	0,408	0,767

Üzüm çekirdeği aktif karbonunun tekli ve ikili iyon sistemlerindeki toplam adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, tekli iyon sistemdeki toplam kurşun iyonu adsorpsiyon kapasitesinin düşük başlangıç iyon derişimlerinde (50-100 ppm) diğer sistemlerdeki toplam adsorpsiyon kapasitelerine yakın olduğu ancak, $C_0 \geq 200$ ppm için daha fazla olduğu görülmektedir. Tekli iyon sistemindeki toplam bakır

iyonu adsorpsiyon kapasitesi ile ikili iyon sistemindeki toplam adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında; en düşük (50 ppm) ve en yüksek (800 ppm) başlangıç iyon derişimleri hariç genel olarak değerlerin birbirine yakın olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.15 incelendiğinde tüm başlangıç iyon derişimlerinde kurşun ve bakır iyonları için iyonlar arasındaki etkileşim oranının (qe^{mix}/qe^{0}) 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç kurşun iyonu adsorpsiyonunun bakır iyonu adsorpsiyonu tarafından bastırıldığını; aynı şekilde bakır iyonu adsorpsiyonunun da kurşun iyonu adsorpsiyonu tarafından bastırıldığını göstermektedir.

A. Kongsuwan ve arkadaşları da [67] okaliptüs kabuğundan *(Eucalyptus camaldulensis)* elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, kurşun ve bakır iyonları için etkileşim faktörü (qe^{mix}/qe^{0}) değerinin tüm derişimlerde 1'den küçük olduğunu bulmuşlardır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Eskişehir yöresinden alınmış bentonit ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonun tekli ve çoklu iyon sistemlerdeki kurşun (Pb^{+2}), bakır (Cu^{+2}) ve çinko (Zn^{+2}) iyonlarının adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği ve adsorpsiyon sürecine ait izoterm modelleri ile iyonlar arasındaki etkileşim oranının belirlendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda adsorbanın seçicilik sırasını ve adsorpsiyon kapasitesini iyonların elektronegativitesi, iyonik yarıçapı ve hidrate iyon yarıçapı gibi özellikleri belirlemektedir. İyonların bu özelliklerine bağlı olarak tekli ve çoklu iyon sistemlerinde bentonitin seçicilik sırası $Pb^{+2}>Cu^{+2}>Zn^{+2}$ olarak belirlenmiştir.
2. Sadece kurşun, sadece bakır ve sadece çinko iyonları içeren tekli iyon sistemlerinde düşük başlangıç iyon derişimlerinde (50-100 ppm) bentonit tarafından adsorplanan kurşun, bakır ve çinko iyonlarının miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla en fazla kurşun, en az çinko iyonlarının adsorplandığı belirlenmiştir.
3. Tekli iyon sisteminde farklı başlangıç iyon derişimleri için bentonit tarafından adsorplanan bakır ve çinko iyonları miktarları birbirine oldukça yakın olmasına rağmen, bentonitin bakır iyonlarına olan seçiciliğinin çinko iyonlarına kıyasla biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
4. (Pb+Cu) ikili sisteminde düşük başlangıç iyon derişimlerinde bentonit tarafından adsorplanan kurşun ve bakır iyonları miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından adsorplanan kurşun iyonlarının miktarı bakır iyonlarına göre daha fazla olmuştur.
5. (Pb+Zn) ikili sisteminde (Pb+Cu) ikili sisteminde olduğu gibi düşük başlangıç iyon derişimlerinde bentonit tarafından adsorplanan kurşun ve çinko iyonları miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından adsorplanan kurşun iyonlarının miktarı çinko iyonlarına göre daha fazla olmuştur.

6. (Cu+Zn) ikili sisteminde (Pb+Cu) ve (Pb+Zn) ikili sistemlerinde olduğu gibi düşük başlangıç derişimlerde bentonit tarafından adsorplanan bakır ve çinko iyonları miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla bentonit tarafından bakır iyonlarının çinko iyonlarına göre daha fazla adsorplandığı görülmektedir.
7. (Pb+Cu) ile (Pb+Zn) ikili sistemlerinden farklı olarak, (Cu+Zn) ikili sisteminde başlangıç iyon derişimi 400 ppm'in üzerinde olan çözeltiler kullanılması halinde çinko iyonlarının desorbe olduğu gözlenmiştir.
8. Sadece kurşun ve sadece bakır iyonları içeren tekli iyon sistemlerinde düşük başlangıç iyon derişimlerinde üzüm çekirdeği aktif karbonunu tarafından adsorplanan kurşun ve bakır iyonlarının miktarı hemen hemen aynı iken, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla adsorplanan kurşun iyonlarının miktarı bakır iyonlarına göre daha fazla olmuştur.
9. (Pb+Cu) ikili sisteminde üzüm çekirdeği aktif karbonu tarafından adsorplanan kurşun ve bakır iyonlarının miktarının hemen hemen aynı olmuştur. Adsorban olarak bentonitin kullanıldığı sonuçlar ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon sürecinin adsorban türüne bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği tespit edilmiştir.
10. Bentonit ile farklı iyon sistemlerinde gerçekleştirilen kurşun iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş ve deney sonuçlarına en uygun izotermin tekli ve ikili sistemler için Temkin izoterm modeli, üçlü sistem için Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.
11. Bentonit ile farklı iyon sistemlerinde gerçekleştirilen bakır iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş ve deney sonuçlarına en uygun izotermin bütün sistemler için Freundlich ya da Temkin izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.
12. Bentonit ile farklı iyon sistemlerinde gerçekleştirilen çinko iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş ve deney sonuçlarına en uygun izotermin tekli sistem için Freundlich, ikili ve üçlü sistemler için Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.

13. Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile farklı iyon sistemlerinde gerçekleştirilen kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş ve deney sonuçlarına en uygun izotermin kurşun iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının tekli ve ikili iyon sistemleri için Langmuir, bakır iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının ise tekli ve ikili sistemler için Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.
14. Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde başlangıç iyon derişimlerine bağlı olarak çoklu iyon sistemdeki her bir iyona ait adsorpsiyon kapasitesinin tekli iyon sistemdeki adsorpsiyon kapasitesine kıyasla azaldığı tespit edilmiştir.
15. Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde tüm sistemler için bütün derişimlerde iyonlar arasındaki etkileşim oranının (qe^{mix}/qe^{0}) 1'den küçük olduğu; yani adsorpsiyonun diğer metal iyonu tarafından bastırıldığı tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

1. Çalışmada kullanılan bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonun birçok farklı iyonun bir arada bulunduğu endüstriyel atık sulardaki farklı metal iyonlarını giderme özellikleri incelenebilir.
2. Çalışmada kullanılan doğal bentonit literatürde de yer alan çeşitli yöntemlerle aktive edilerek adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen değişim incelenebilir.
3. Adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreleri hesaplamaya yönelik çalışmalar yapılabilir.
4. Difüzyonun adsorpsiyon sürecine olan etkisi incelenebilir.
5. Adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek adsorpsiyon kinetiği incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] **DeZuane, J.** (1997). Handbook of Drinking Water Quality, 2. Baskı, John Wiley &Sons, Kanada, 72-85.

[2] **Fawell, J.K., Lund, U., Mintz, B., Galal-Gorchev, H., Helmer, R., Bonnefoy, X., Espinoza, O., and Sheffer, M.** (2003). Lead in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, İsviçre.

[3] **Kaya, F.** (2010). Çevre Teknolojisi Açısından Kurşun, Kimya Mühendisliği Bölümü (ders notları), Fırat Üniversitesi.

[4] **Güler, Ç.** (1997). *Su Kalitesi*, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, Ankara.

[5] **Casas, J. S., and Sordo, J.** (2006). *Lead: Chemistry, Analytical Aspescts, Environmental Impact and Health Effects*, 1.Baskı, Elsevier, İngiltere.

[6] **Güney, A., Yüce, A. E., Sirkeci, A. A., ve Subaşı, T.** (2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, ISBN 975-19-2858-3.

[7] **Sekar, M., Sakthi, V., and Rengaraj, S.** (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 307-313.

[8] **Mishra, P. C., and Patel, R. K.** (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **168,** 319-325.

[9] **Thompson, T., Fawell, J., Kunikane, S., Jackson, D., Appleyard, S., Callen, P., Bartram, J., and Kingston, P.** (2007). Chemical Safety of Drinking-Water: Assessing Priorities for Risk Management, World Health Organization, İsviçre.

[10] **U.S. Department of Health and Human Services.** (2007). *Toxicological Profile for Lead*, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

[11] **Sarkar, B.** (2002). *Heavy Metals in the Environment*, Marcel Dekker Inc., New York.

[12] **Özacar, M., Şengil, İ. A., and Türkmenler, H.** (2008). Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal,* **143,** 32–42.

[13] **Url-1** <http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf>, alındığı tarih: 15.04.2013.

[14] **Üstün, N.** (2005). Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kulanılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[15] **Arslan, O.** (2006). Bakır Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası, KOBİ AR-GE Şubesi, İstanbul.

[16] **Tamzok, N.** (2005). Bakır Madenciliğindeki Son Gelişmeler ve Türkiye, TMMOB Maden Mühendisleri Odası.

[17] **Fawell, J. K., Ohanian, E., Giddings, M., Toft, P., Magara, Y., and Jackson, P.** (2004). Copper in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, *World of Health Organization,* İsviçre.

[18] **Gilbert, C. E., and Calabrese, E. J.** (1992). Regulating Drinking Water Quality, Lewis Publishers, Michigan, ABD, 15-80.

[19] **Lewinsky, A. A.** (2007). Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, Nova Science Publishers, New York.

[20] **Erdem, B., Özcan, A., Gök, Ö., and Özcan, A. S.** (2009). Immobilization of 2,2-dipridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 418-426.

[21] **Spellman, F. R., and Drinan, J.** (2000). The Drinking Water Handbook, CRC Press, ABD, 40-170.

[22] **Fawell, J. K., Giddings, M., Magara, Y., Ohanian, E., and Toft, P.** (2006). Guidelines for Drinking-Water Quality, *World of Health Organization*, Singapur.

[23] **Schmoll, O., Howard, J., Chilton, J., and Chorus, I.** (2006). Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-Water, World Health Organization, 1.Cilt, IWA Publishing, İngiltere.

[24] **Resmi Gazete**, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004, 25687 sayılı nüsha.

[25] **Gökağaçlı, N. G.** (2007) Microcystis sp. ile demir, bakır ve çinko metallerinin giderimi, *Yüksek Lisans Tezi,* Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[26] **DPT.** (2001). VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadminyum Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

[27] **Deveci, T.** (2012). Gaziantep'te atık sulardan etkilenen toprak ve bitkilerde eser element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe konsantrasyonlarının ICP-MS ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi,* Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.

[28] **Alacabey, İ.** (2006). Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, *Yüksek Lisans Tezi,* Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

[29] **Kołodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z., and Janusz, W.** (2009). Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the

characteristics of electrical double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, 448–456.

[30] **Eroğlu, V. (**2002). *Atıksuların tasfiyesi*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.

[31] **Ford, D. L.** (1992). *Toxicity Reduction: Evaluation and Control*, Vol. 3, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA.

[32] **Cooke, M., and Poole, C. F.** (2000). *Encyclopedia of Separation Science*, Vol. 7, Academic Press, London.

[33] Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on *Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries*, European Comission.

[34] **Temelli, T.Y.** (2005). Bazı doğal kil minerallerinin aktivasyonunun ağır metal iyonu tutma kapasitesine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi,* İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] **Resmi Gazete,** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 7 Ocak 1991, 20748 sayılı nüsha.

[36] **Drinan, J. E.** (2001). *Water & Waste Water Treatment,* A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press, USA.

[37] **Weber, W. J.** (1972). *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255.

[38] **Noll, K. E., Gounaris, V., and Hou, W. S.** (1991). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, CRC Press.

[39] **Beler Baykal, B.,** Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program, (ders notları) Istanbul Technical University, Istanbul.

[40] **Sarıkaya, Y.** (2003). Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.

[41] **Url-2** < http://www.kimyaevi.org >, alındığı tarih: 26.03.2013.

[42] **Singh, V. P., and Yadava, R. N.** (2003). Wastewater Treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi.

[43] **Dinçer, A.** (2007). Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[44] **Başural, Y.** (1996). Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[45] **Bozkaya, O.** (2010). Civa iyonlarının çinko ve nikel iyonları içeren sulu ortamda 4-vinil piridin aşılanmış poli(etilen tereftalat) lifler ile seçimli adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi,* Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[46] **Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H., and Wuc, C.** (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd^{2+} by Streptomyces sp. K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 423–431.

[47] **Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., and Chacha, J.** (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algaebiosorbents, Spirogyra condensata and Rhizoclonium hieroglyphicum, *Journal of Hazardous Materials*, **158** , 605–614.

[48] **Florence, A. T., and Siepmann, J.** (2009). Modern Pharmaceutics, Volume 1: Basic Principles and Systems, 5. Baskı, Informa Healthcare, New York, ABD.

[49] **Bansal, R. C., and Goyal, M.** (2005). Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group CRC Press, USA.

[50] **Othmer, K.** (2008). *Seperation Technology*, Second Edition, Vol.1, John Wiley&Sons, USA. pp.85-156.

[51] **Özçimen, D.** (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[52] **Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S.** (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products,* **28**, 294–302.

[53] **Küçükgül, E. Y.** (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6(3),** 41-56.

[54] **Aygün, A.** (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[55] **Erdoğan, Y. A. (**2005). Atık sulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[56] **Filiz, E.** (2007). Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[57] **Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F. and Jamoussi, F.** (2008). Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay, *Journal of Hazardous Materials*, **156,** 545–551.

[58] **Paulino, A. T., Santos, L. B. and Nozaki, J.,** (2008). Removal of $Pb^{2+,}$ $Cu^{2+,}$ and Fe^{3+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent, *Reactive & Functional Polymers*, **68***,* 634–642.

[59] **Marsh, H.** (2002). *Porosity in carbons*, in Foundation Course Lectures, United Kingdom. pp.1-20.

[60] **Gerhartz, W.** (1986). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, **A5**, 124-140, VCH, Almanya.

[61] **Kroschwitz, J. I.** (1992). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Fourth. Edition., 1015-1035, John Wiley&Sons, USA.

[62] **Clark, A.M.** (1993). HEY'S Mineral Index, Hard cover, Chapman and Hall, London.

[63] **Bates, R.L.** (1988). Industrial Minerals: How they are found and used, Enslow Publishers, USA, 15-53.

[64] **Çakı, M.** (1995). Seramik bünye özelliklerinin geliştirilmesinde Ünye Karahamza bentonitlerinin değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[65] **Jensen, L. M., and Bateman A. M.** (1981). Economic Mineral Deposits, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, 546-550.

[66] **Kırıkoğlu, S.** (1990). Endüstriyel Hammaddeler, İTÜ Yayını, Gümüşsuyu, İstanbul, 546-550.

[67] **Kongsuwan A., Patnukao P., and Pavasant P. (**2009). Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **15**, 465–470.

[68] **Naseem, R., and Tahır, S. S.** (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Central Laboratory for Environmental Analysis***, 35**, 3982–3986.

[69] **Pehlivan, E., Yanık, B. H., Ahmetli, G., and Pehlivan, M.** (2008). Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology,* **99,** 3520–3527.

[70] **Depci, T., Kul, A. R., and Önal, Y.** (2012). Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single and multi-solute systems, *Chemical Engineering Journal,* **200-202,** 224-236.

[71] **Zhu, S., Hou, H., and Xue, Y.** (2008). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite, *Applied Clay Science*, **40**, 171-178.

[72] **Imamoglu, M. and Tekir, O.** (2008). Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination,* **228,** 108–113.

[73] **Tien, C.** (1994). Adsorpiton Calculations and Modeling, Butterwort-Heinemann, MA.

[74] **Dabrowski, A. ve Tertykh, V. A.** (1996). Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents, Elsevier, Netherlands.

[75] **Gupta, N., Amritphale, S. S. ve Chandra, N.** (2008). Removal of lead from aqueous solution by hybrid precursor prepared by rice hull*, Journal of Hazardous Materials*, **163**, 1194-1198.

[76] **Noll, E. K., Gounaris, V. ve Hov, W. S.** (1992). Adsorption Technology for Air and Water Polllution Control, Lewis Publishers.

[77] **Condon, J. B.** (2006). Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands.

[78] **Machida, M., Aikawa, M., and Tatsumoto, H.** (2005). Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations, *Journal of Hazardous Materials*, **B120**, 271-275.

[79] **Yener, J., ve Aksu, Z.** (1999). Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, *Engineering and Environmental Science*, **23**, 93-104.

[80] **Eren, E.** (2009). Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated form, *Journal of Hazardous Materials,* **165**, 63-70.

[81] **Dağlı, S., ve Akça, L.** (2007). Yapay sulak alan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, *itüdergisi/e mühendislik*, **17**, 51-59.

[82] **Nunes, A. A., Franca, A. S., and Oliveira, L. S.** (2009). Activated Carbons from waste biomass: An alternative us efor biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology*, **100**, 1786-1792.

[83] **Hameed, B. H. and Daud, F. B. M.** (2008). Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat, *Chemical Engineering Journal,* **139**, 48-55.

[84] **Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., and Gamboa-Aldeco, M.** (2000). Modern Chemistry 2A: Fundamentals of Electrodics, Cilt:2, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, ABD.

[85] **Thomas, J. M., and Thomas, W. J.** (1997). Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, Almanya.

[86] Annual Book of ASTM Standards, 1977. Part 13, Method C-25-72.

[87] Merck Reagents, Complexometric Assay Methods with Titriplex. (1982). 30-47, 72-73.

[88] **Güneren, E.** (2010). Sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının bentonit ile adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[89] **Mutlu, S.** (2009). Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[90] **Xu, D., Tan, X. L., Chen, C. L., and Wang, X. K.** (2008). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature, *Applied Clay Science*, **41**, 37-46.

[91] **Yun, L., Xing, S., Qiming, X.,, Haidong, C., and Huixian, Z.** (2006). Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown-5, *Journal of Hazardous Materials,* **B137,** 1149–1155.

[92] **Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele P. H.** (2006). Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutionson Kraft lignin-a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science,* **297,** 489-504

[93] **Kaya, A., and Hakan, A.** (2005)**.** Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *Journal of Hazardous Materials,* **B125**, 183–189.

[94] **Url-3** <web.adu.edu.tr/user/mdemir/K213/05-cokmevecozunurluk.pdf>, alındığı tarih: 15.04.2013.

[95] **Olu-Owolabi, B. I., and Unuabonah, E. I.** (2011). Adsorption of Zn^{2+} and Cu^{2+} onto sulphate and phosphate-modified bentonite, *Applied Clay Science,* **51**, 170–173.

[96] **Futalan, C. M., Kan, C., Dalida, M. L., Hsien, K., Pascua, C., and Wan, M. (**2011). Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers,* **83**, 528–536.

[97] **Issabayeva, G., Aroua M. K., and Sulaiman, N. M.** (2010). Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions, *Desalination,* **262,** 94–98.

[98] **Pirajan, J. C., Gomez-Cruza, R., Garcıa-Cuelloa V. S., and Giraldo L.** (2010). Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* **89**, 122–128.

[99] **Vannice, A.** (2005). Kinetic of Catalytic Reactions, Springer, New York, ABD.

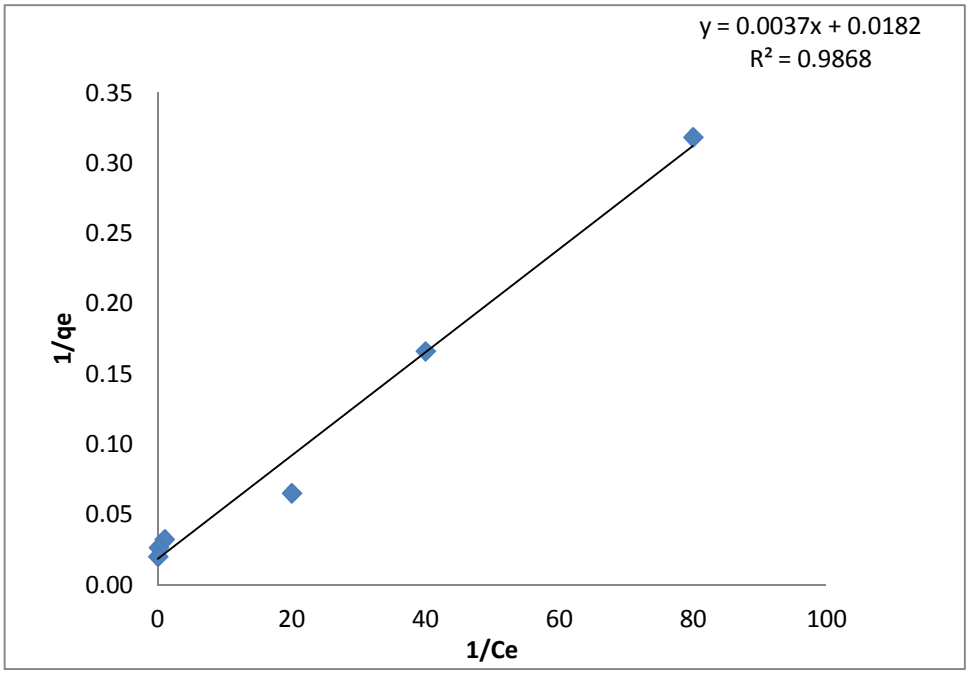
[100] **Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., and Gamboa-Aldeco, M.** (2000). Modern Chemistry 2A: Fundamentals of Electrodics, Cilt:2, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, ABD.

EKLER

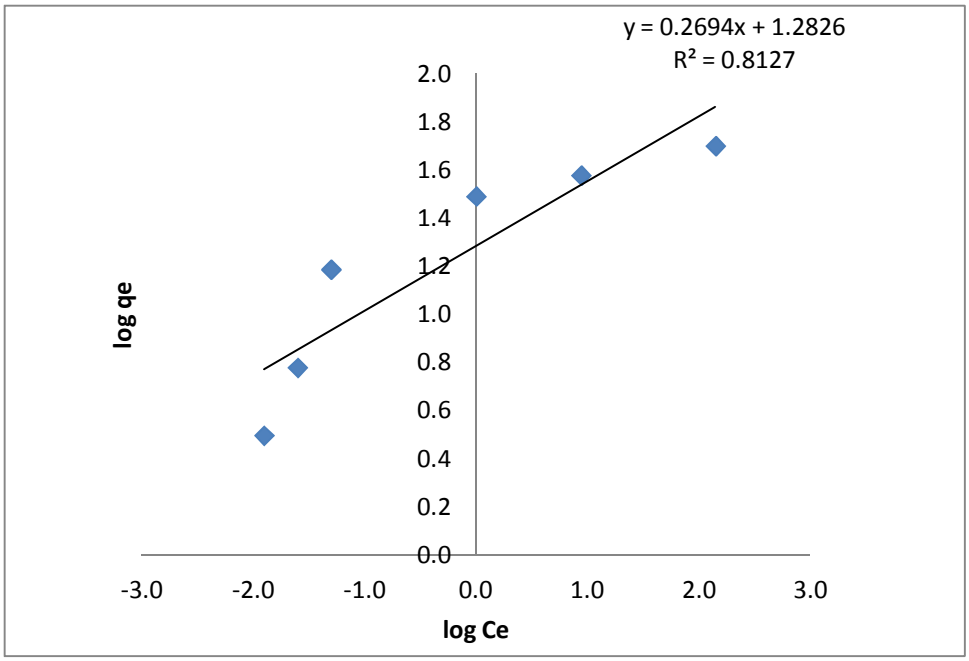
EK A : Kurşun, bakır ve çinko iyonlarının tekli, ikili ve üçlü sistemlerden bentonit ile adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri

EK B : Kurşun ve bakır iyonlarının tekli ve ikili sistemlerden üzüm çekirdeği aktif karbonu ile adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri

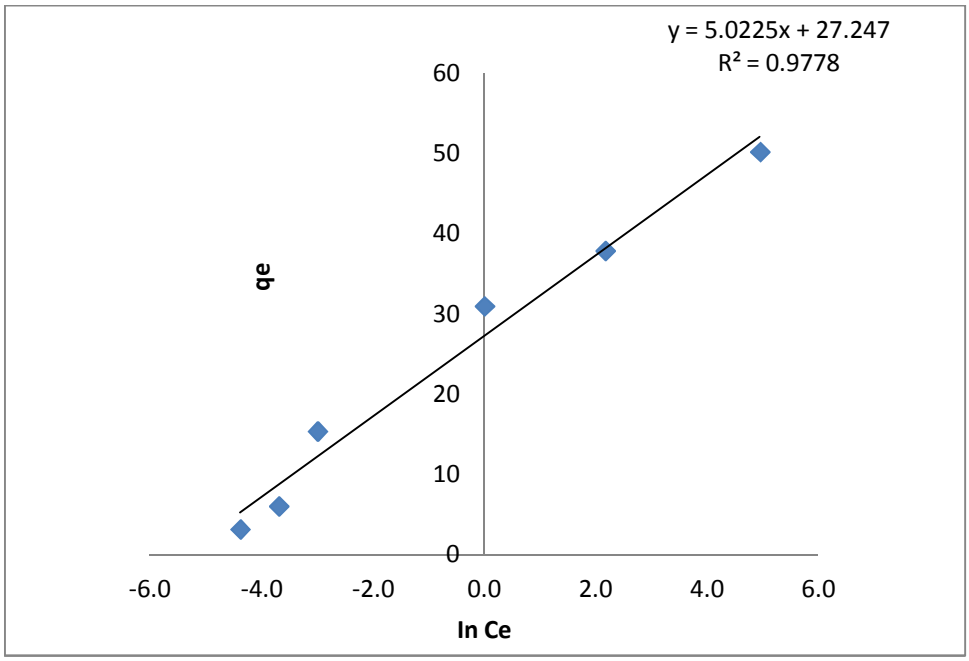
EK A



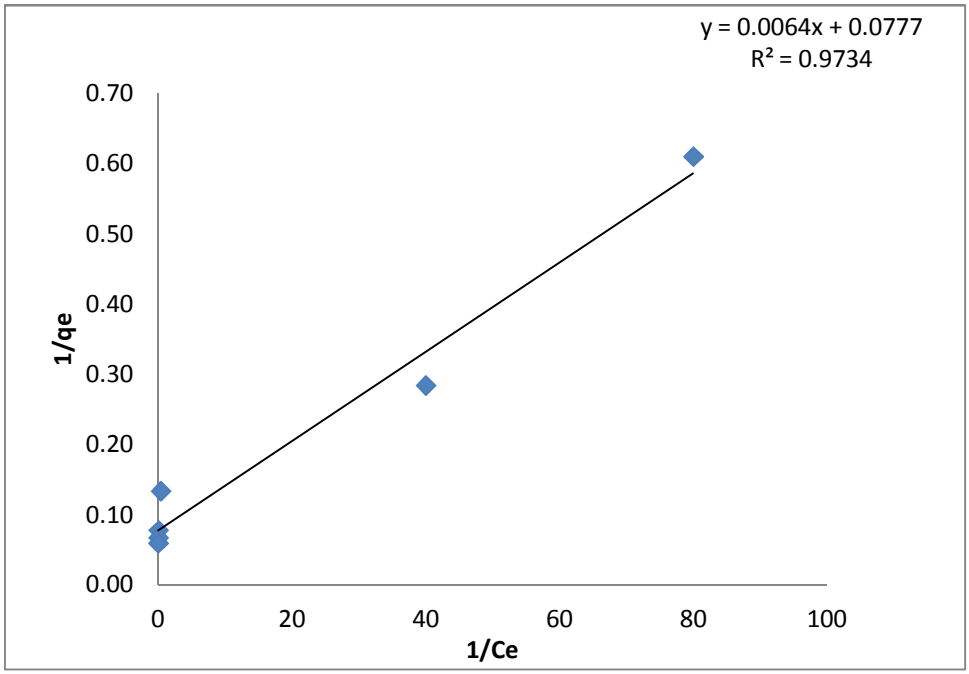
Şekil A.1 : Bentonitin (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



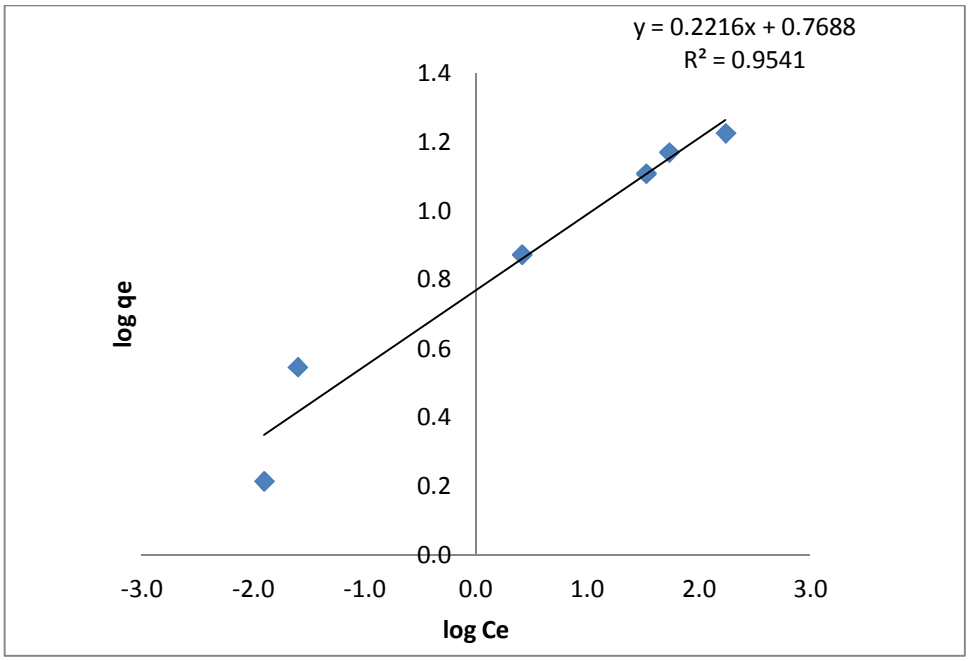
Şekil A.2 : Bentonitin (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



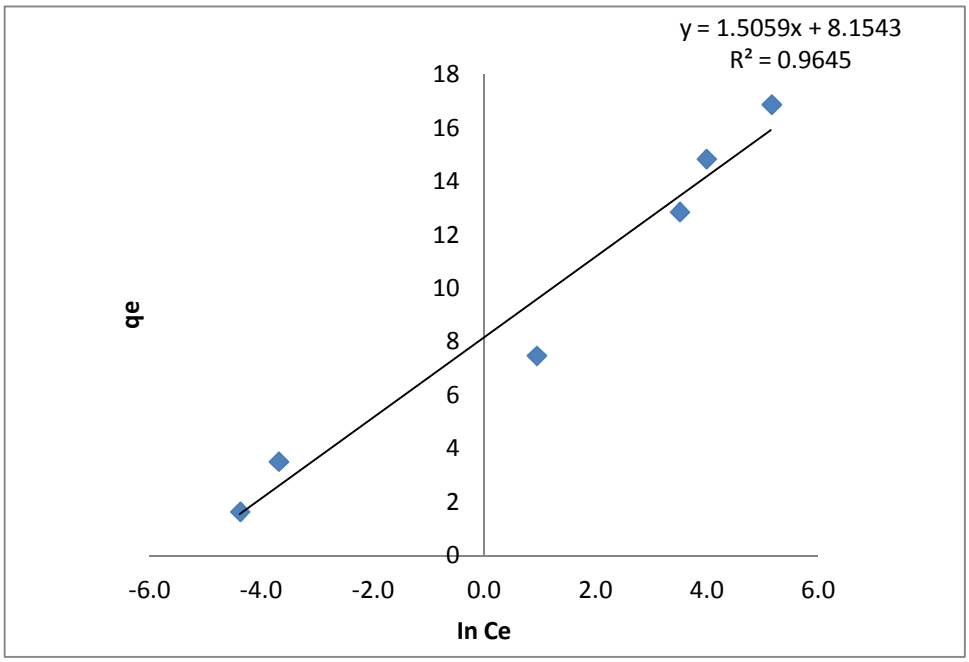
Şekil A.3 : Bentonitin (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



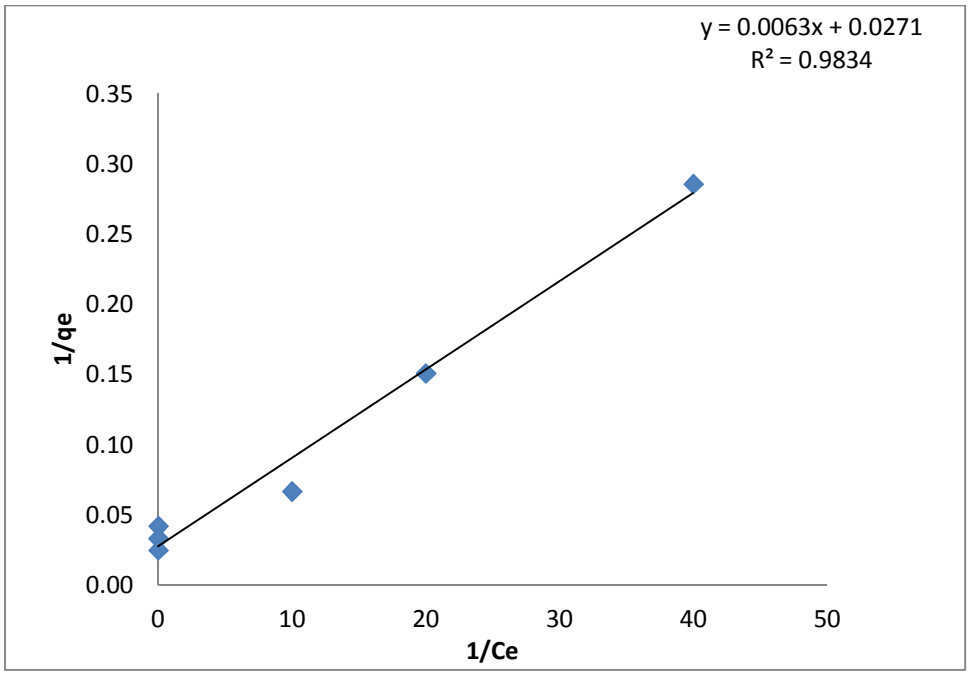
Şekil A.4 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



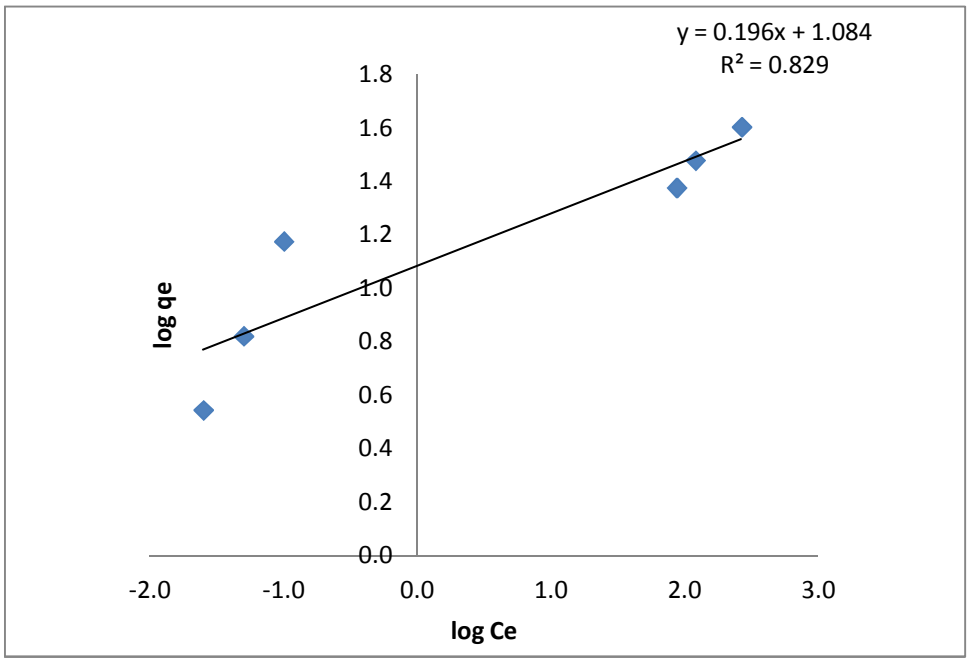
Şekil A.5 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



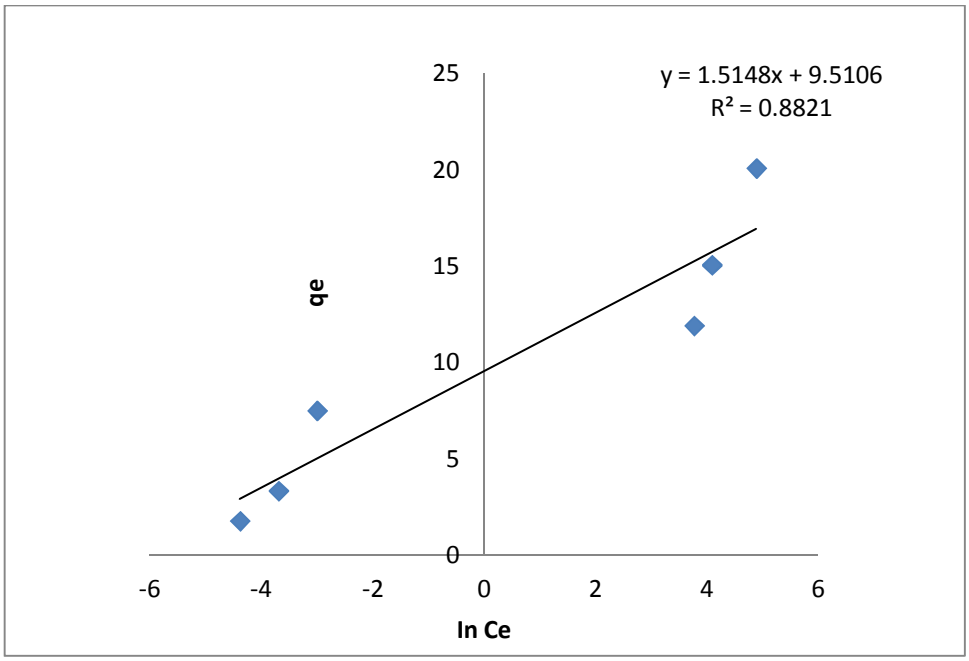
Şekil A.6 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



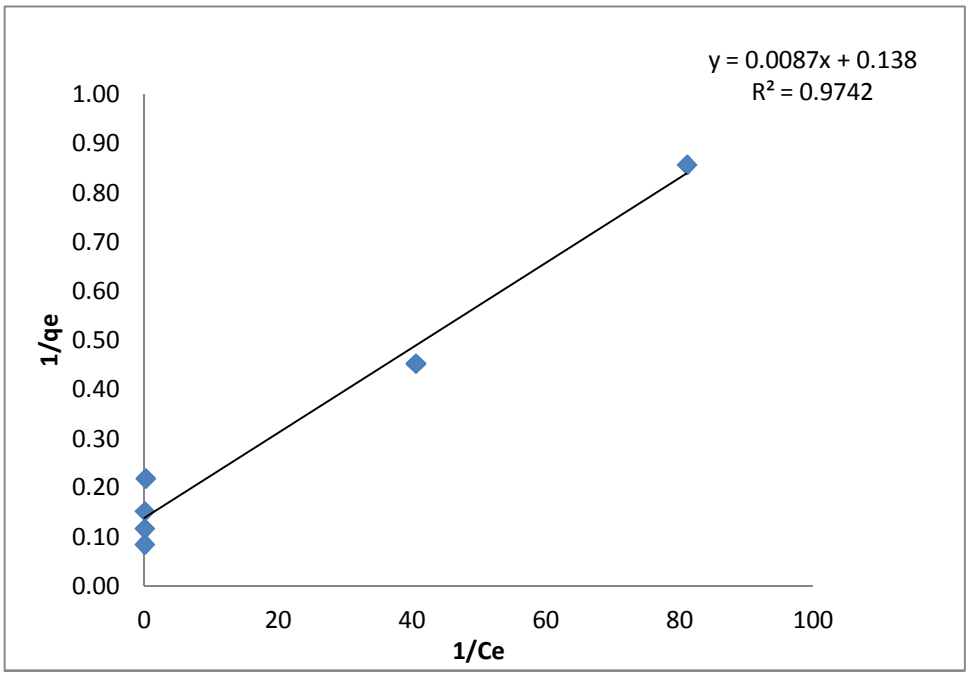
Şekil A.7 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



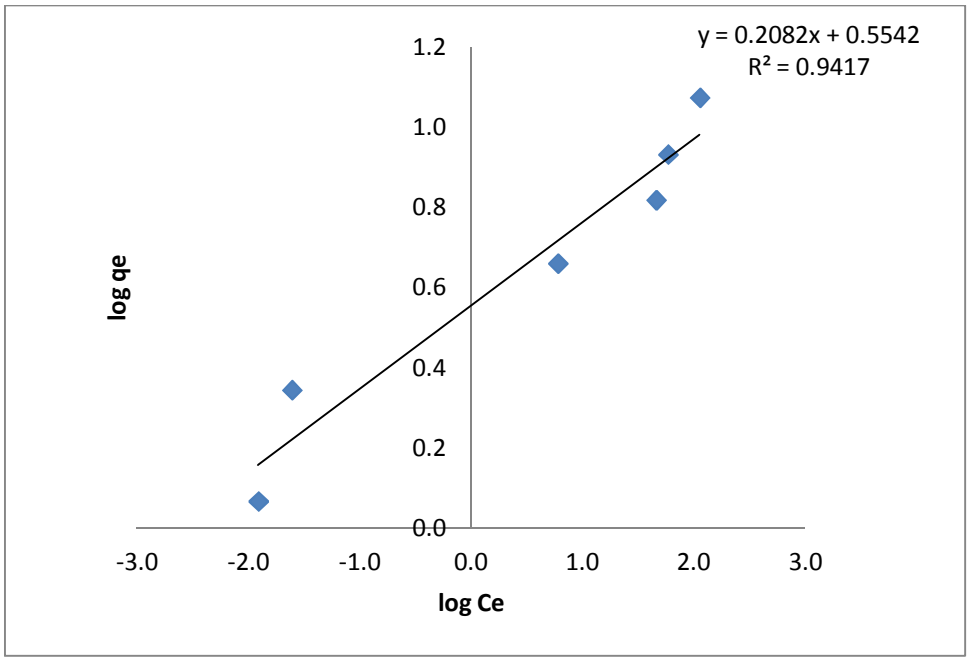
Şekil A.8 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



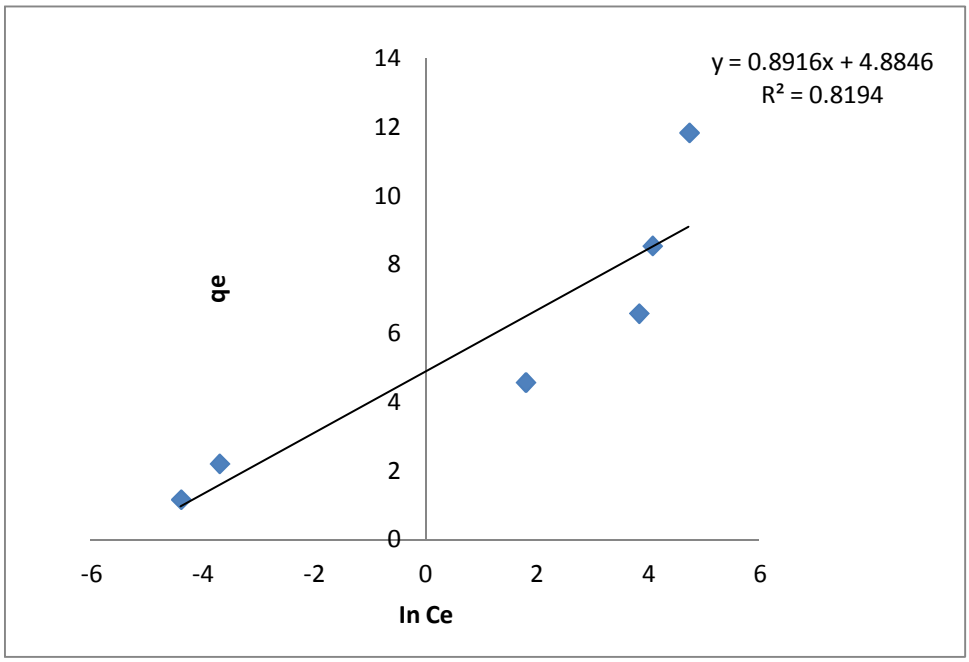
Şekil A.9 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



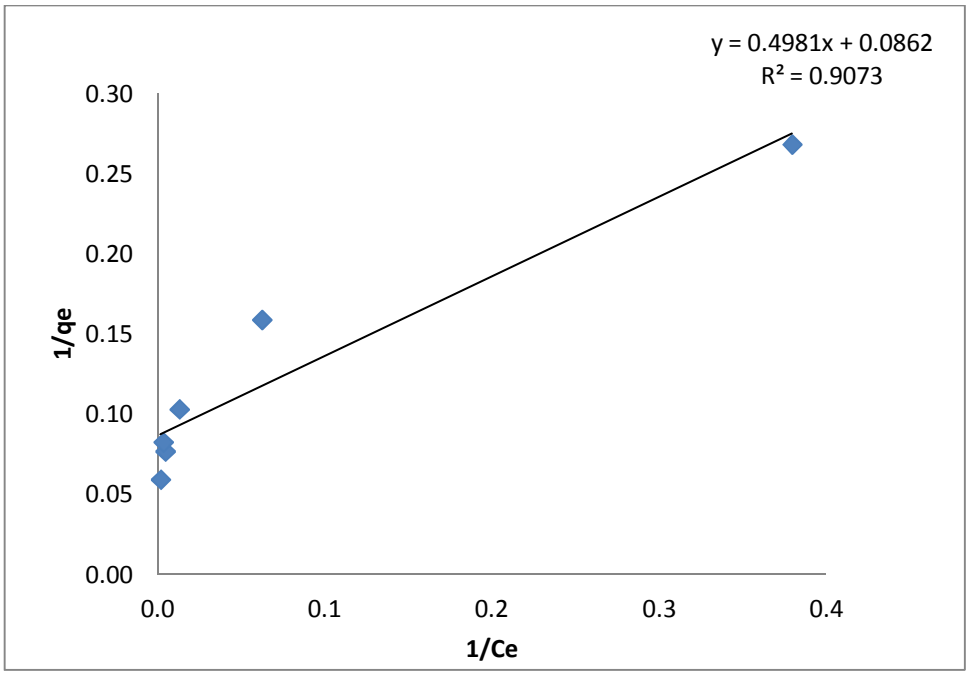
Şekil A.10 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



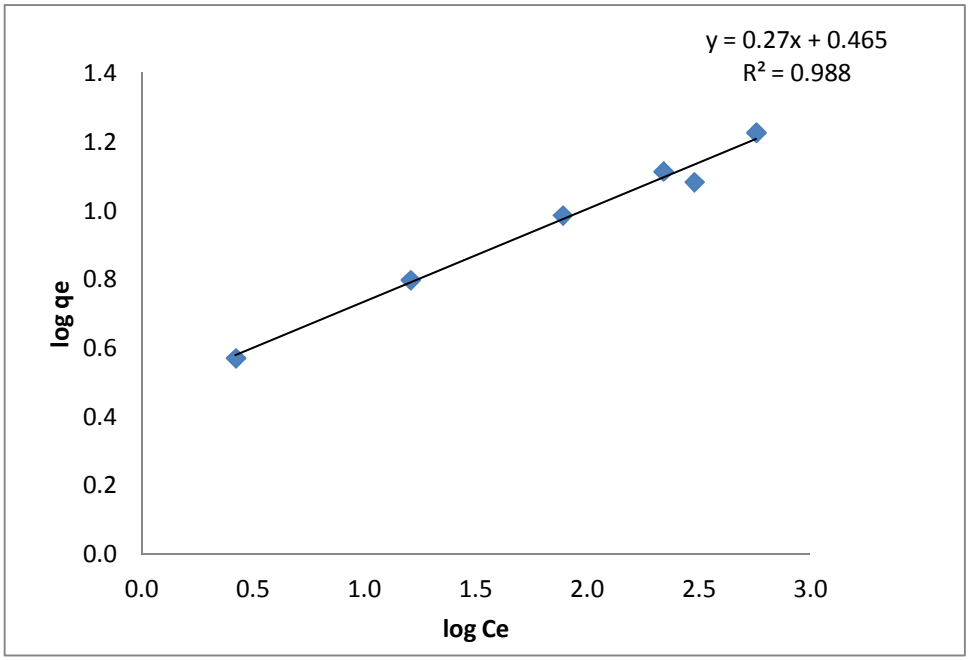
Şekil A.11 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



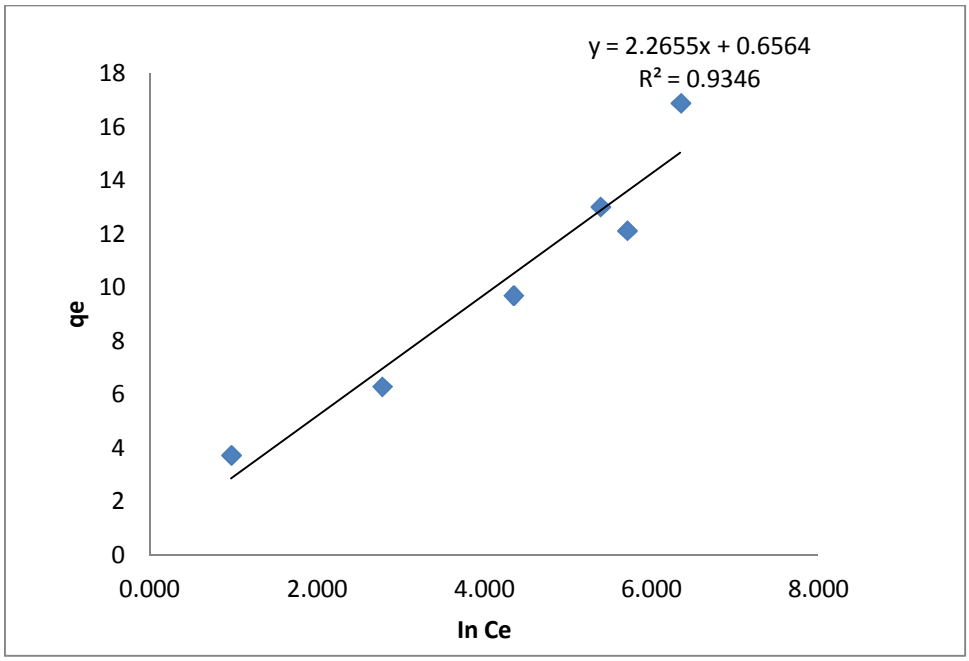
Şekil A.12 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



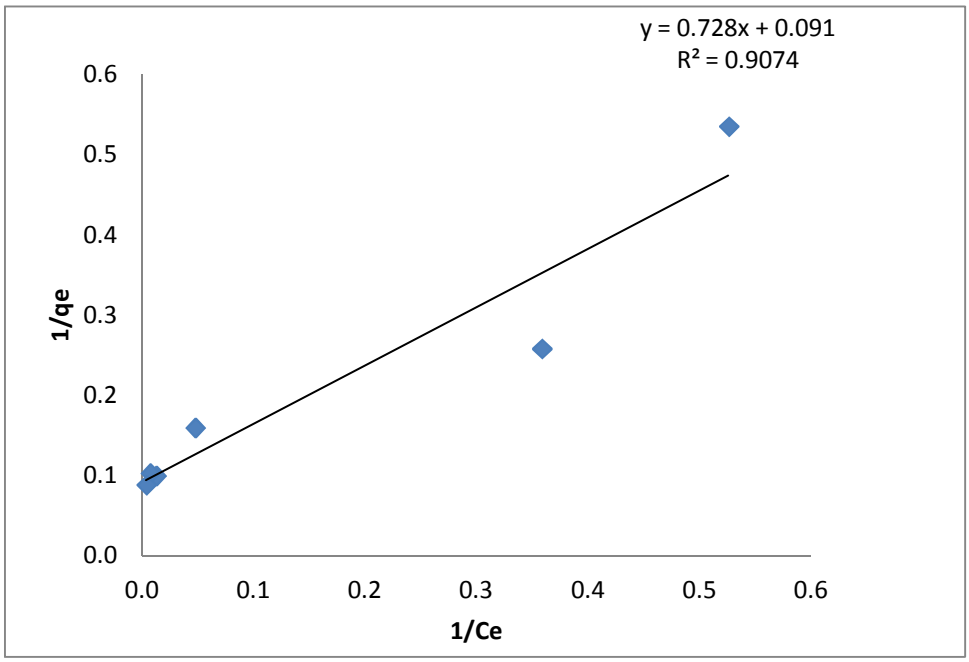
Şekil A.13 : Bentonitin (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



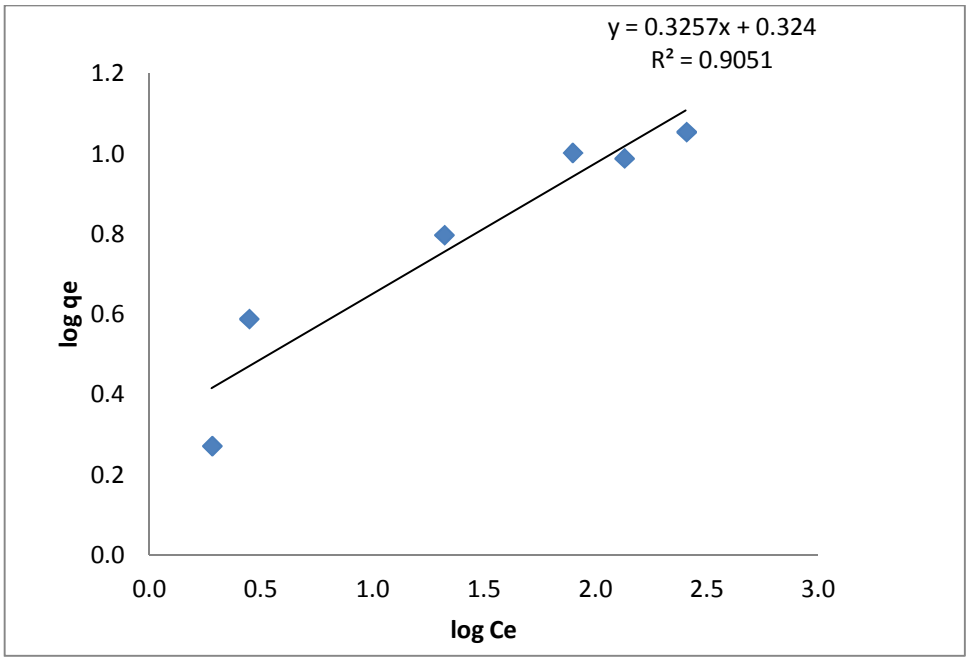
Şekil A.14 : Bentonitin (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



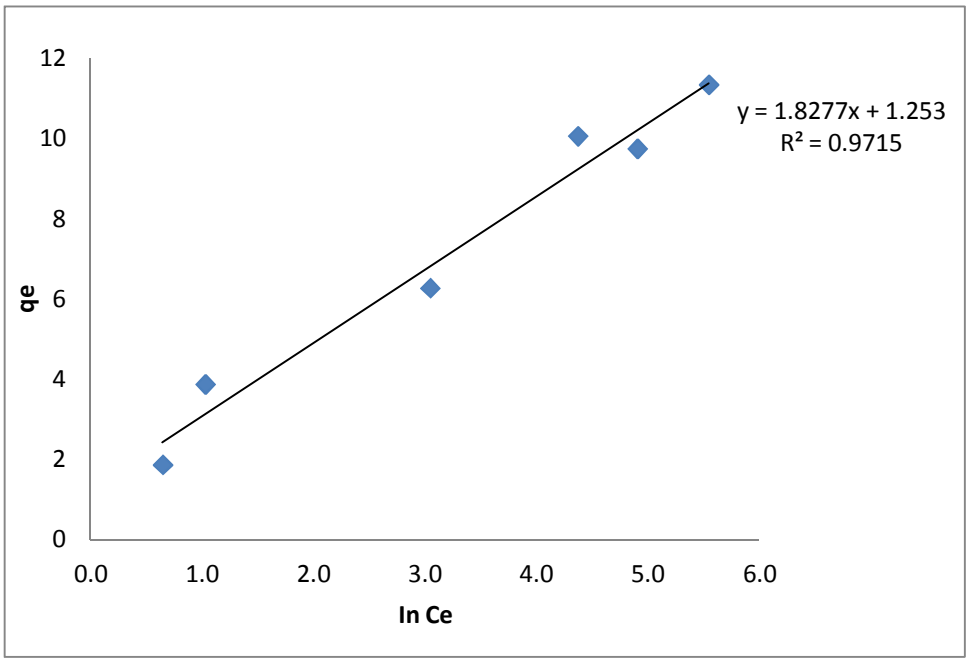
Şekil A.15 : Bentonitin (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



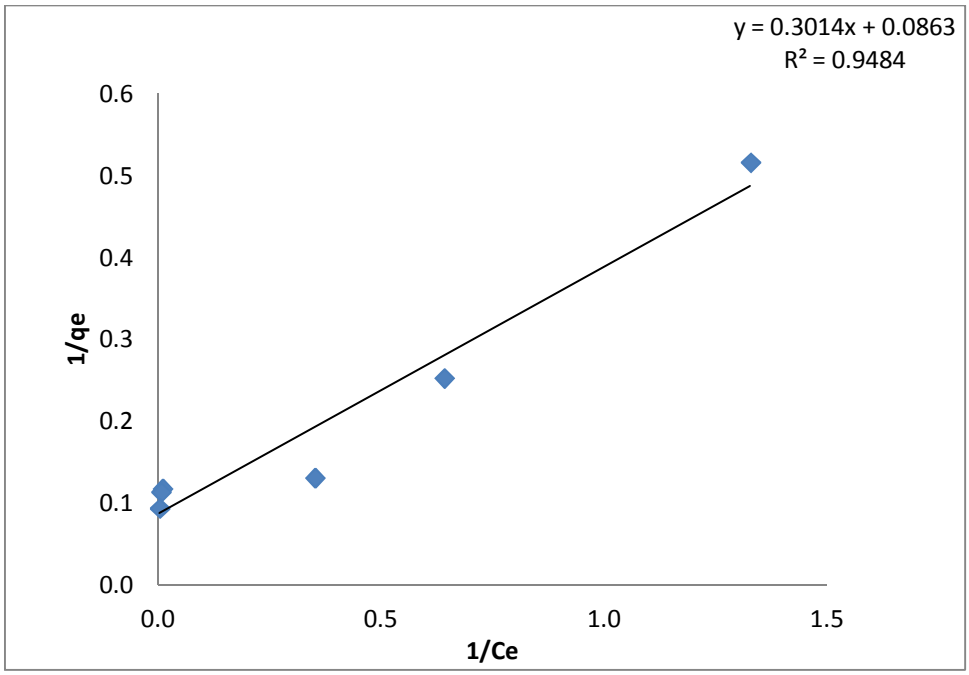
Şekil A.16 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



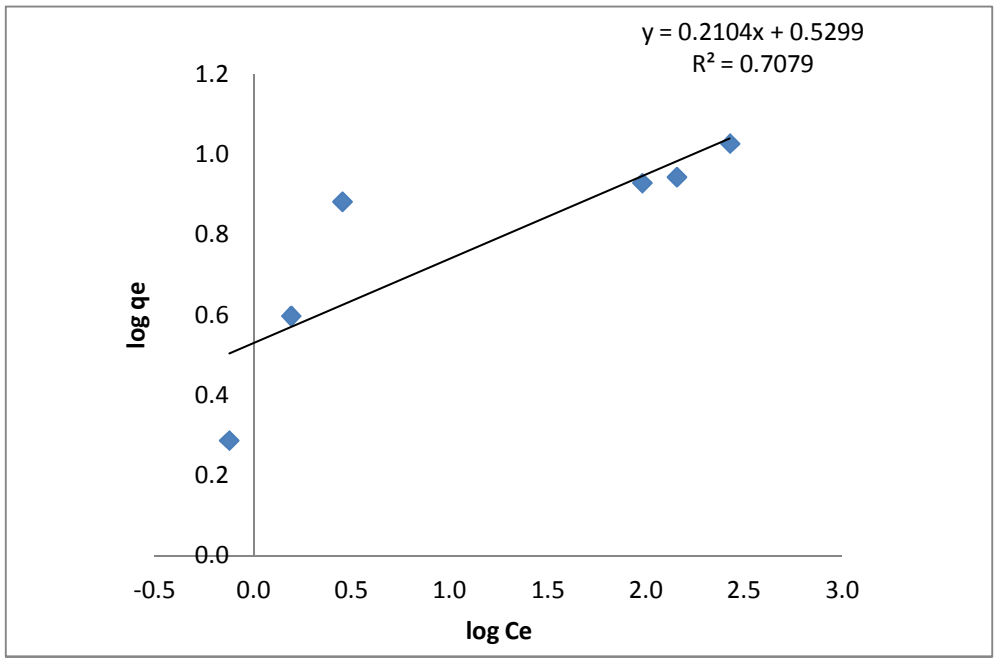
Şekil A.17 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



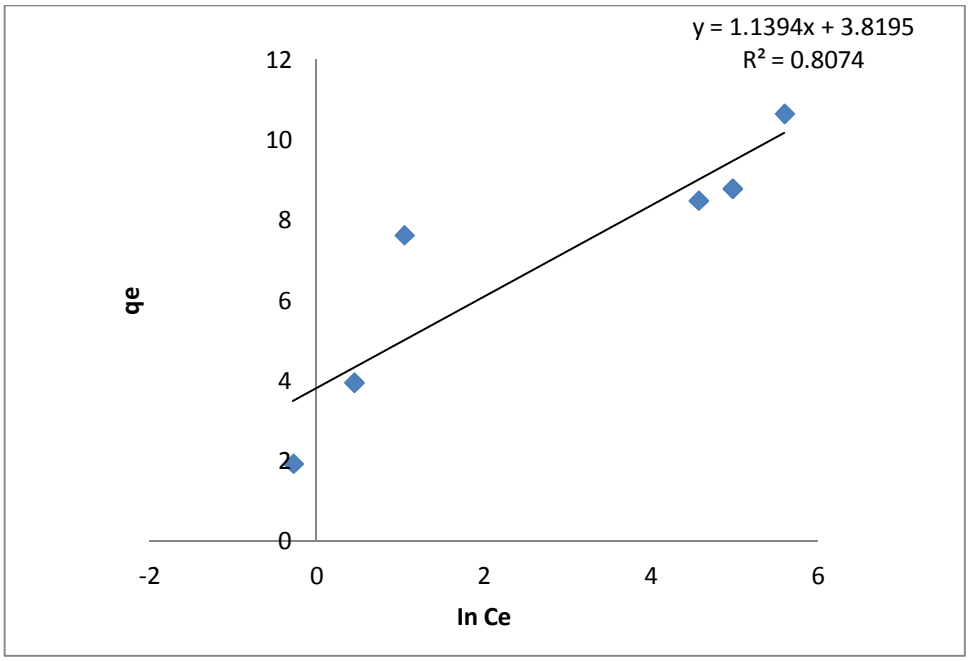
Şekil A.18 : Bentonitin (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



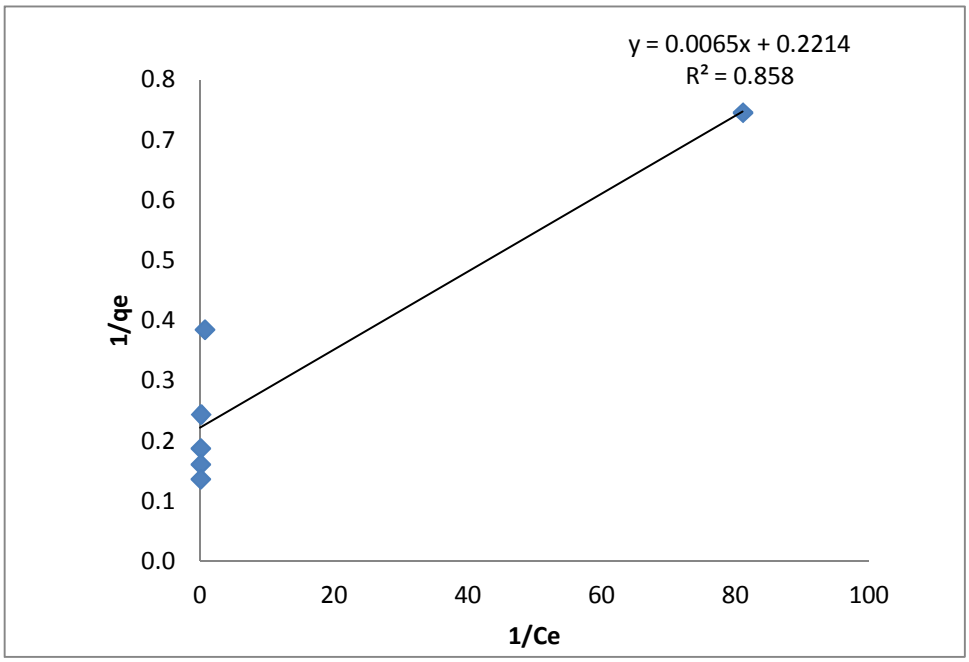
Şekil A.19 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



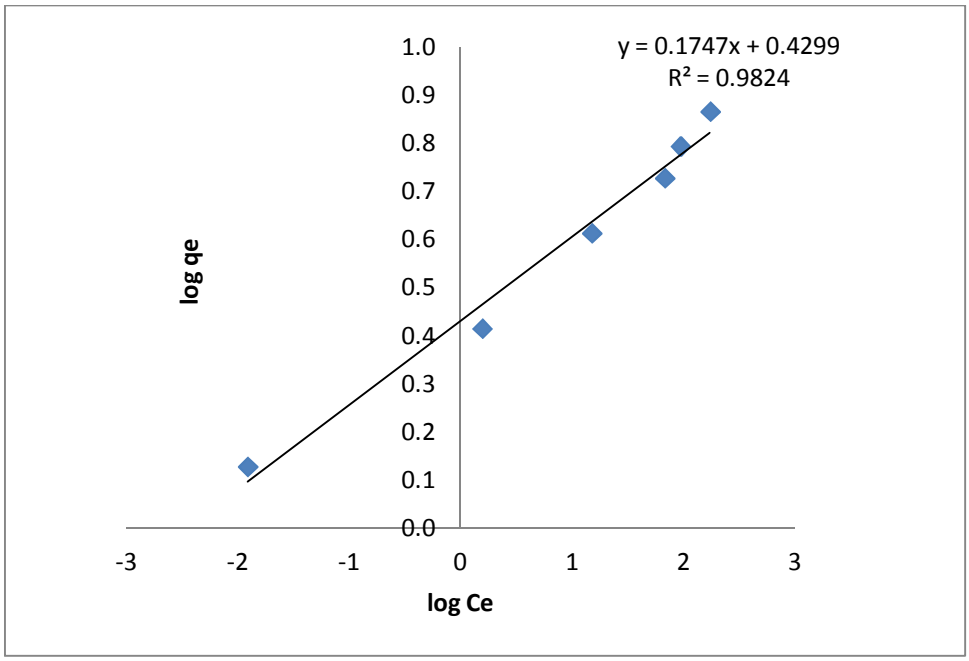
Şekil A.20 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



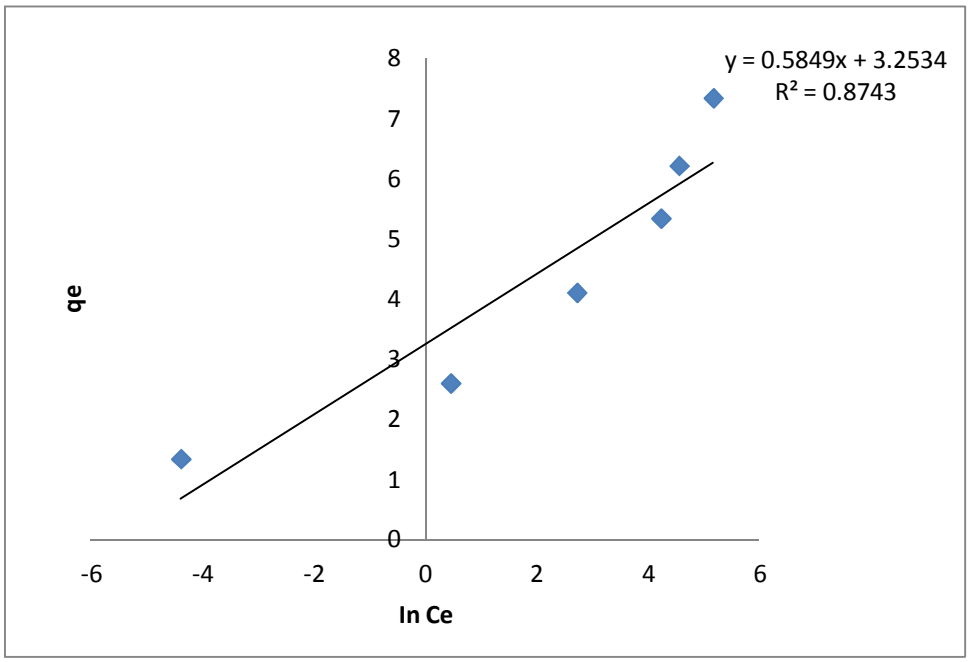
Şekil A.21 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



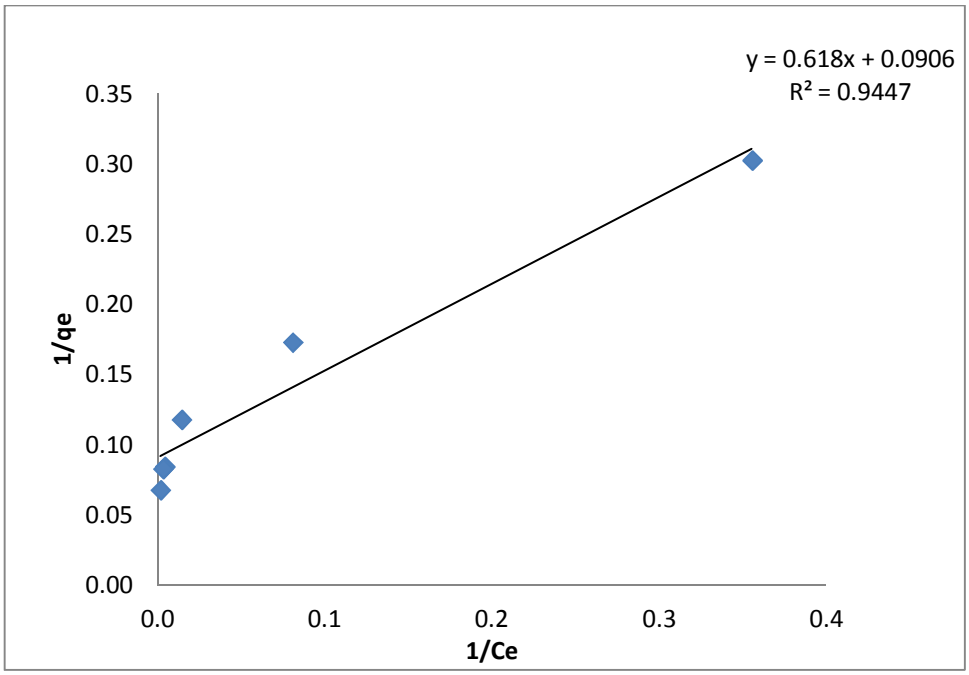
Şekil A.22 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



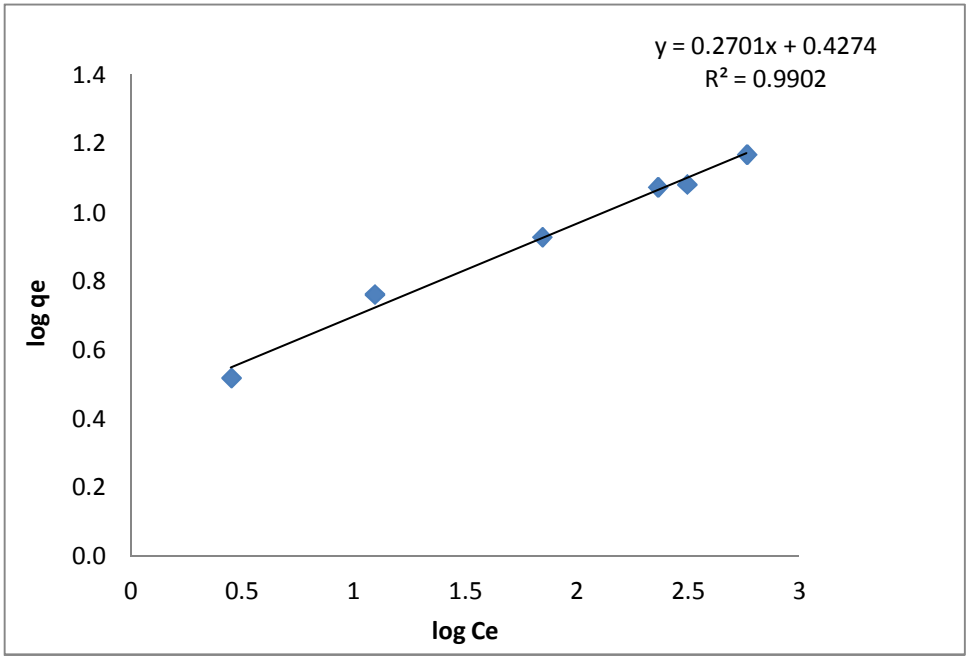
Şekil A.23 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



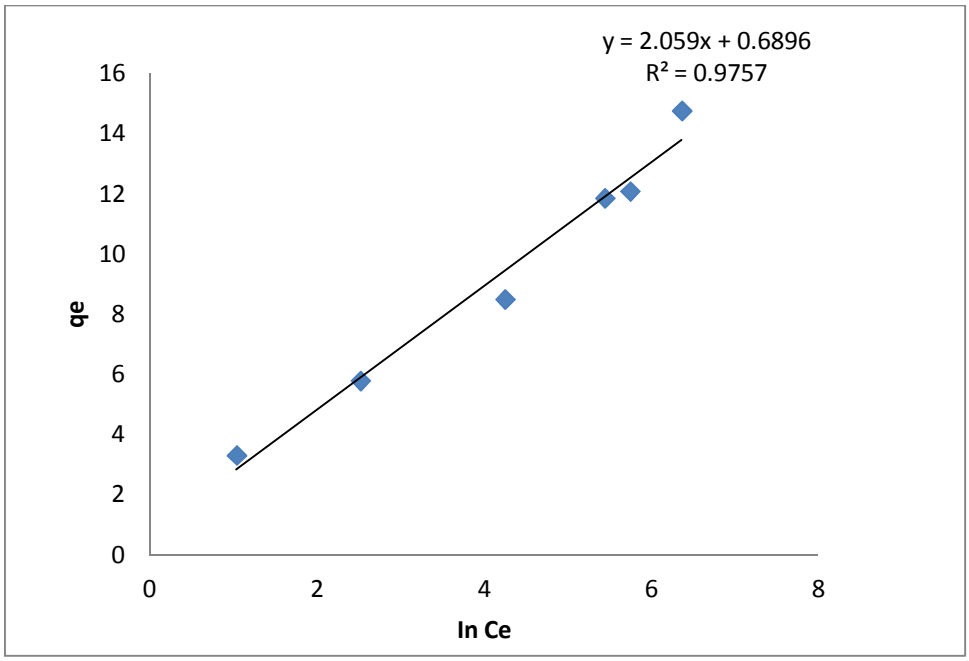
Şekil A.24 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Cu^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



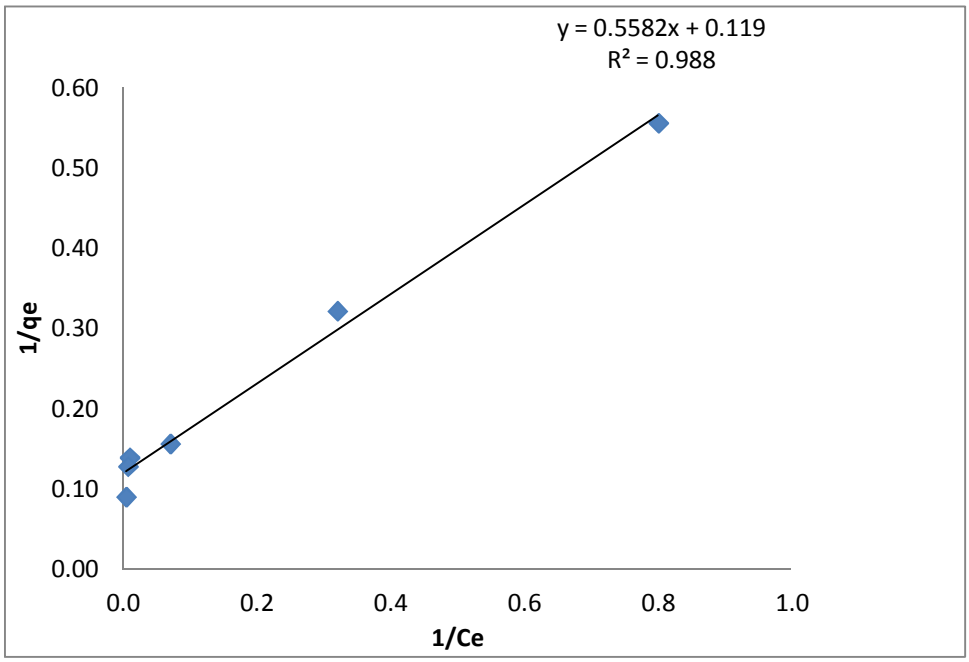
Şekil A.25 : Bentonitin (Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



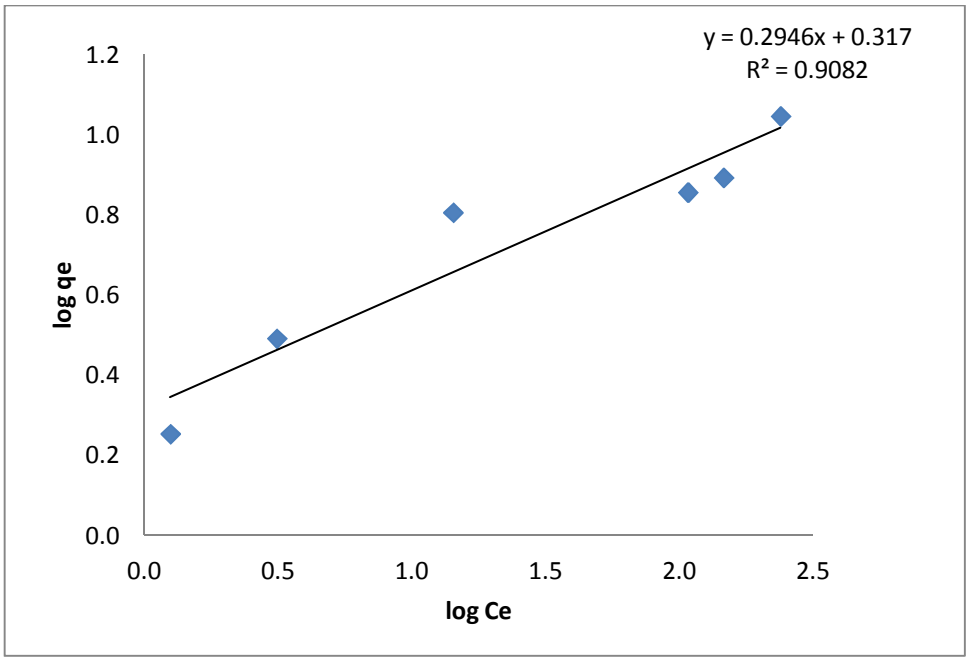
Şekil A.26 : Bentonitin (Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



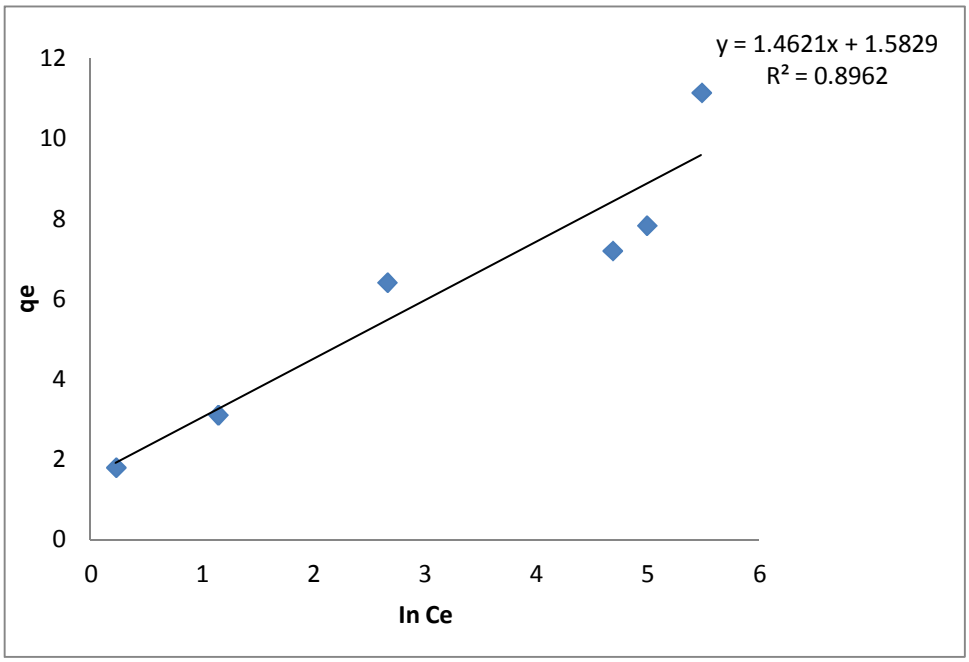
Şekil A.27 : Bentonitin (Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



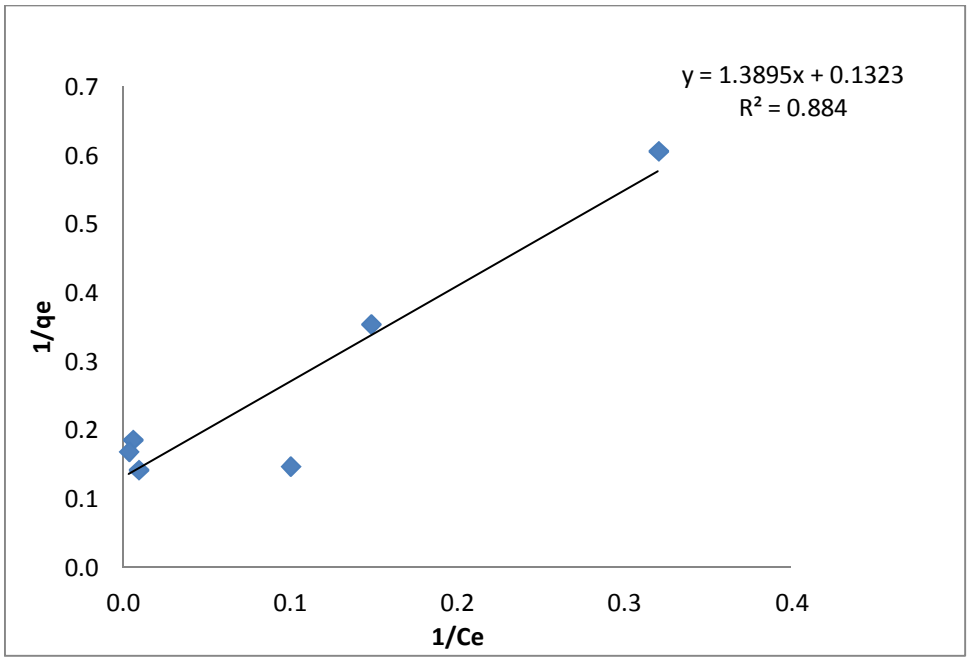
Şekil A.28 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



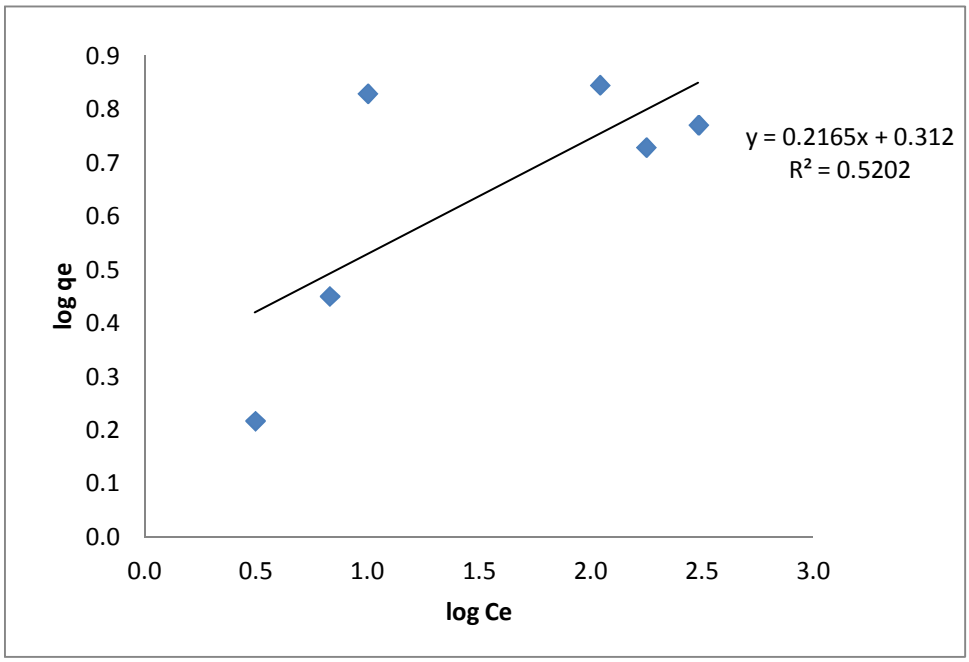
Şekil A.29 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



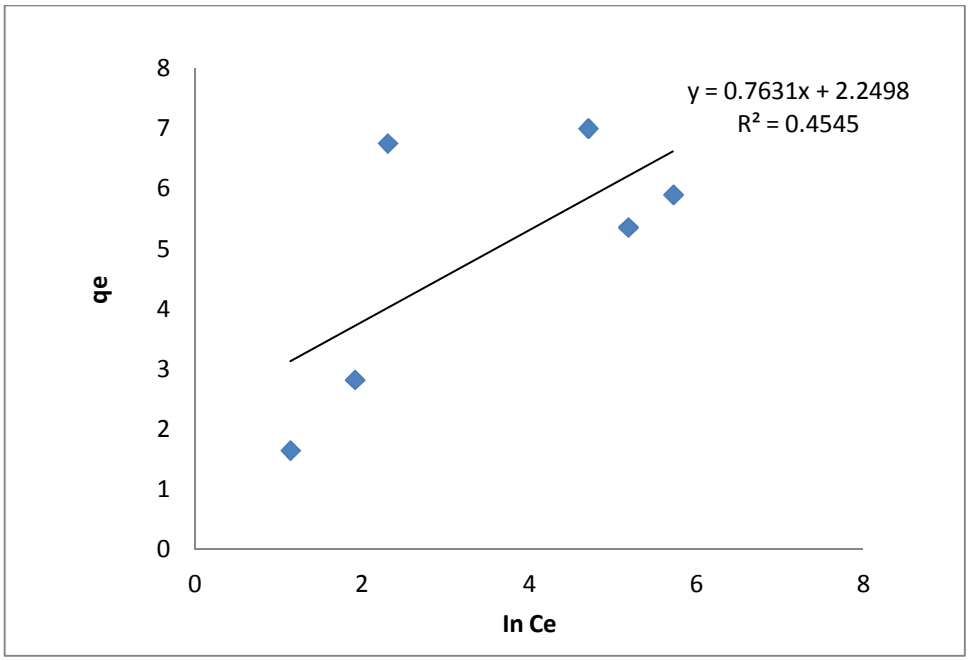
Şekil A.30 : Bentonitin (Pb+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



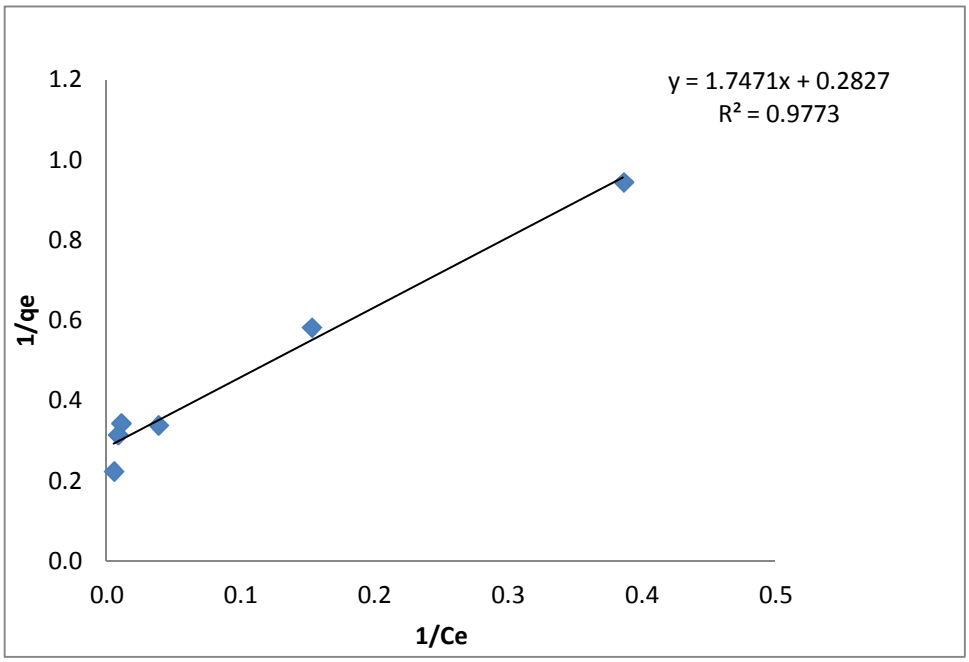
Şekil A.31 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



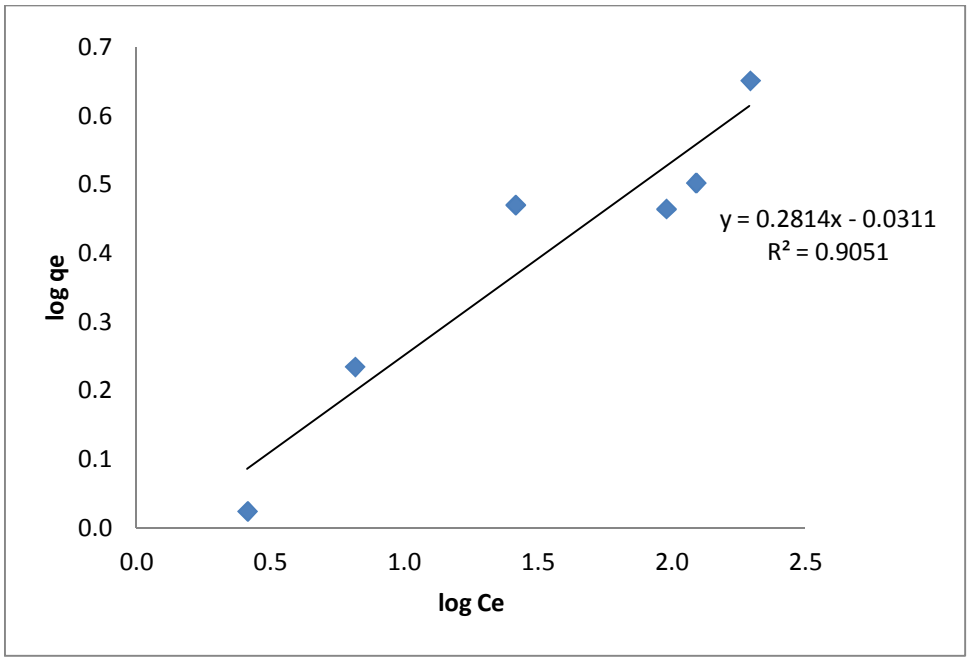
Şekil A.32 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonlarını adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



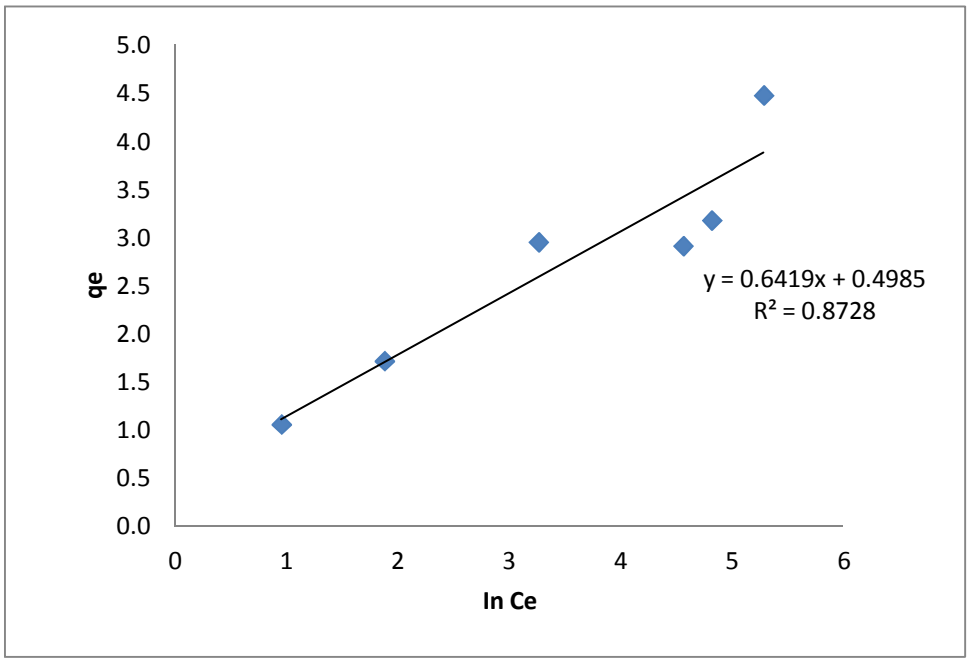
Şekil A.33 : Bentonitin (Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



Şekil A.34 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.

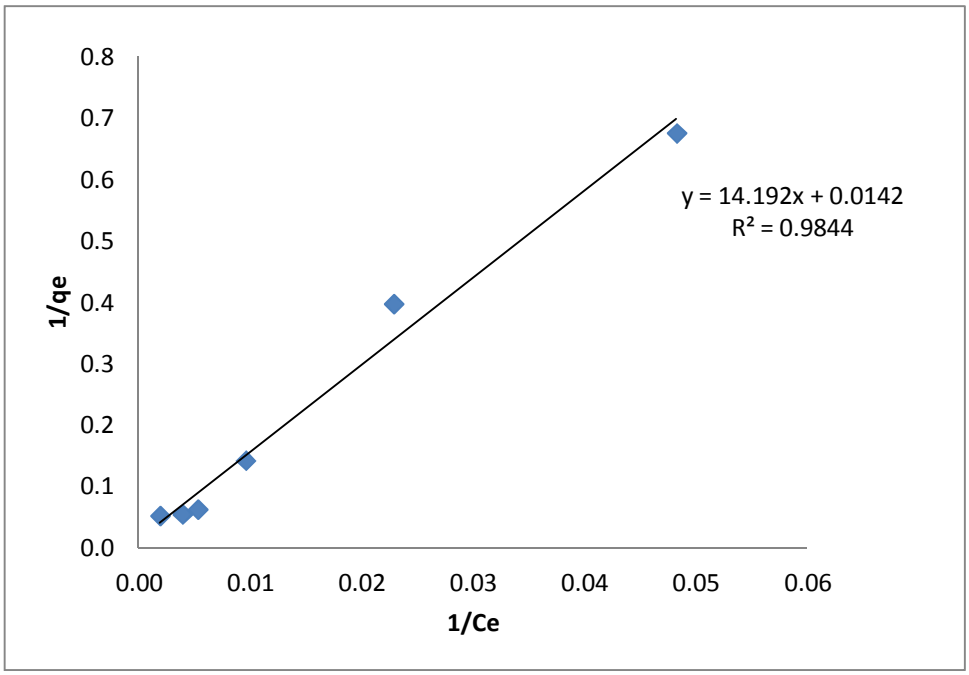


Şekil A.35 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.

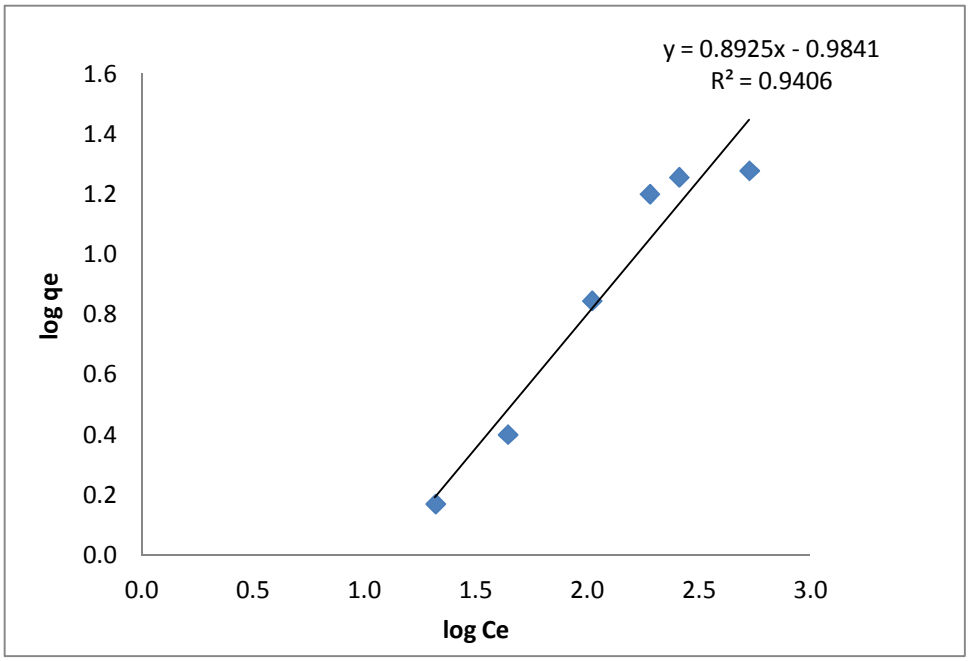


Şekil A.36 : Bentonitin (Pb+Cu+Zn) çözeltisinden Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.

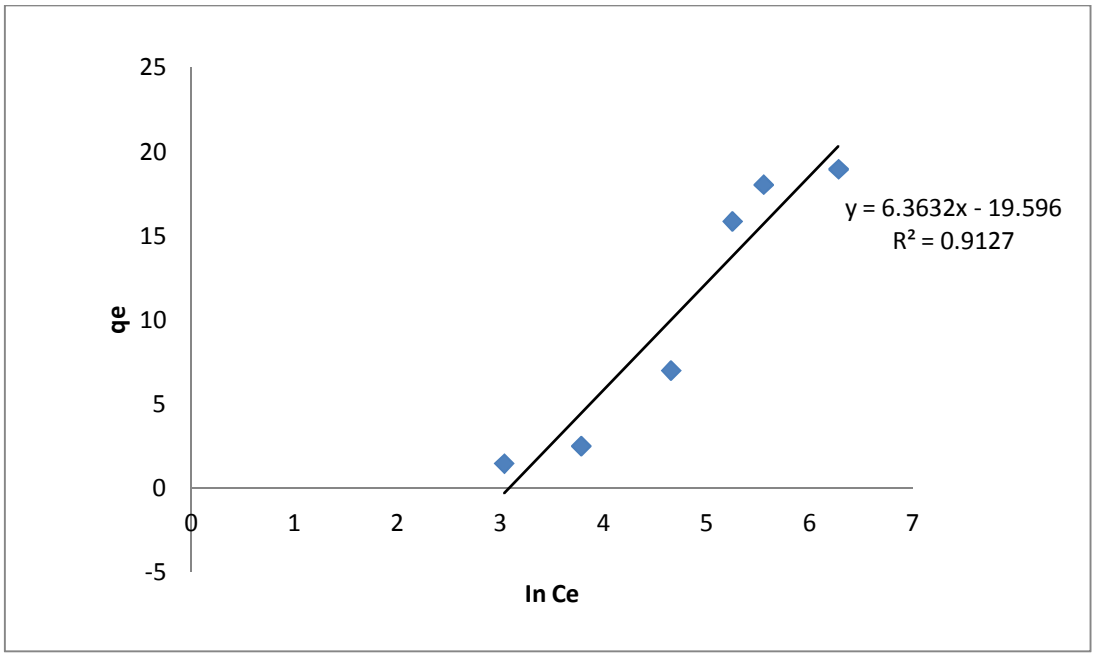
EK B



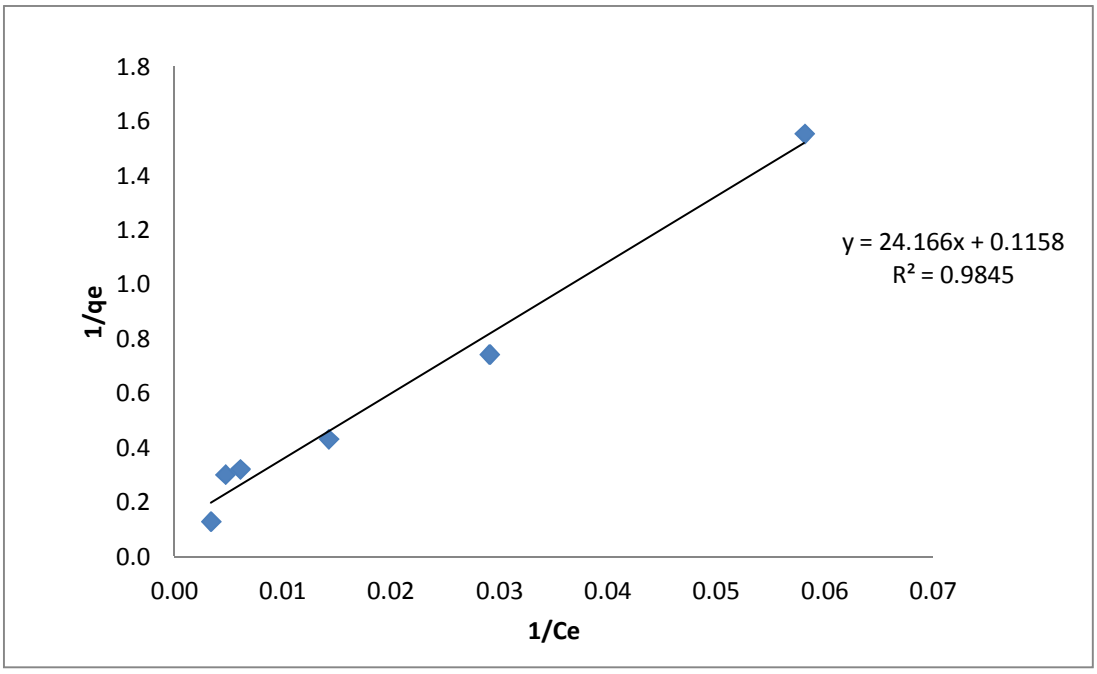
Şekil B.1 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



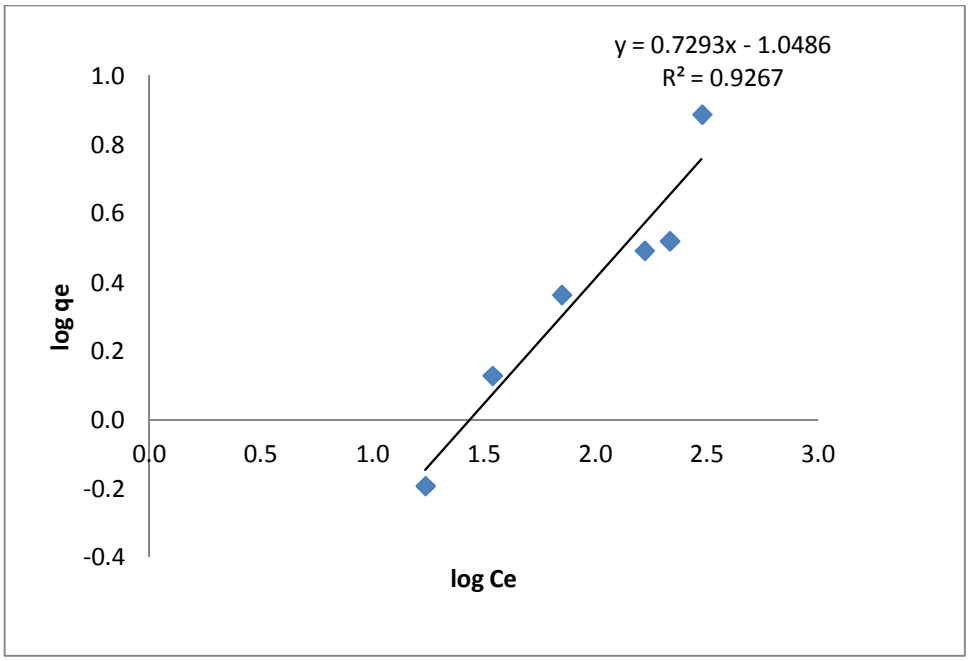
Şekil B.2 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



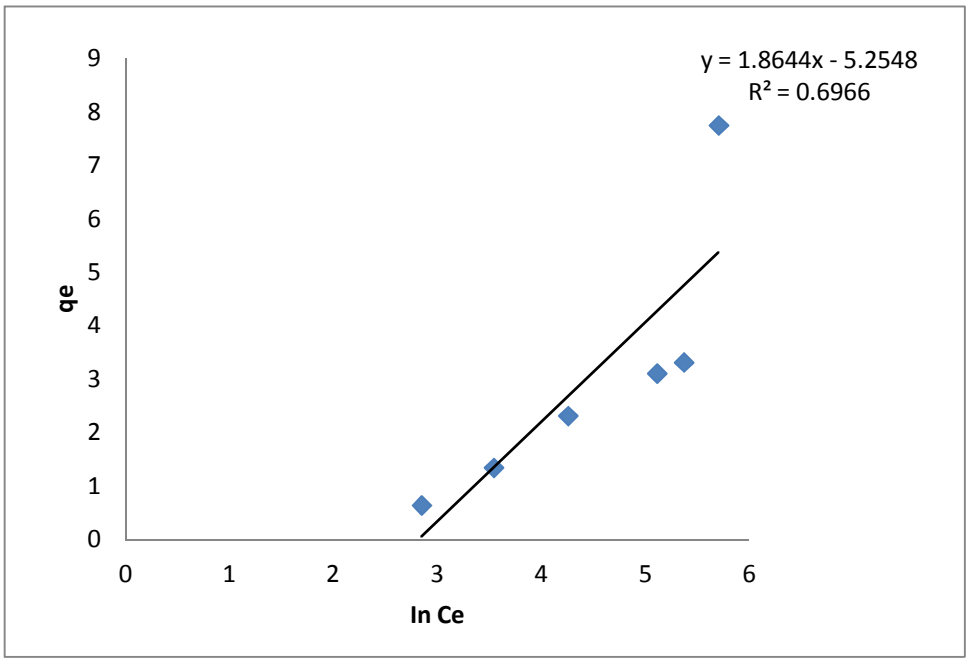
Şekil B.3 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



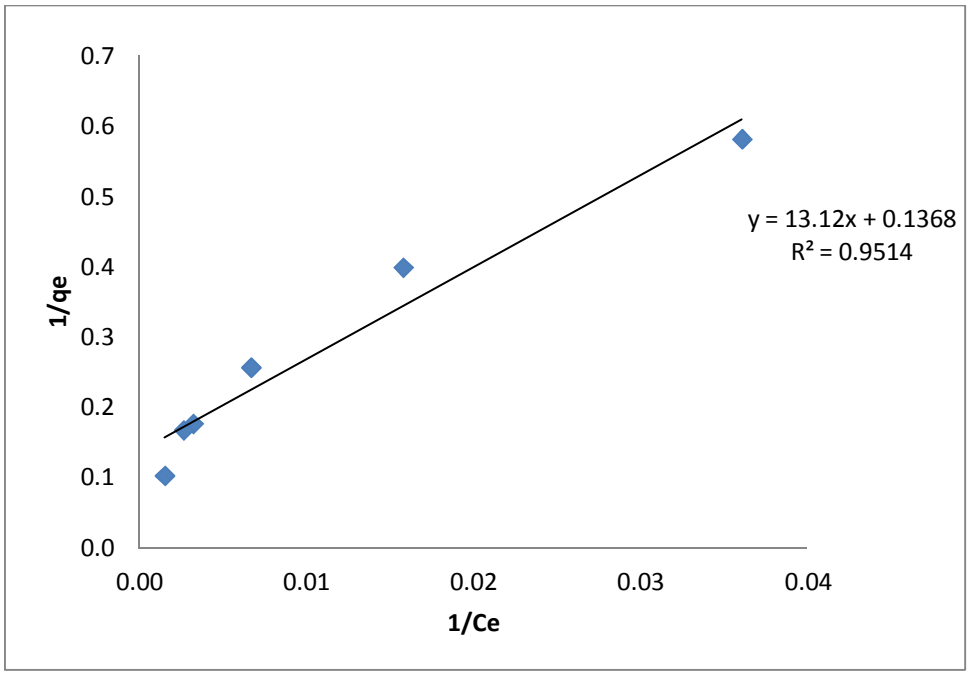
Şekil B.4 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



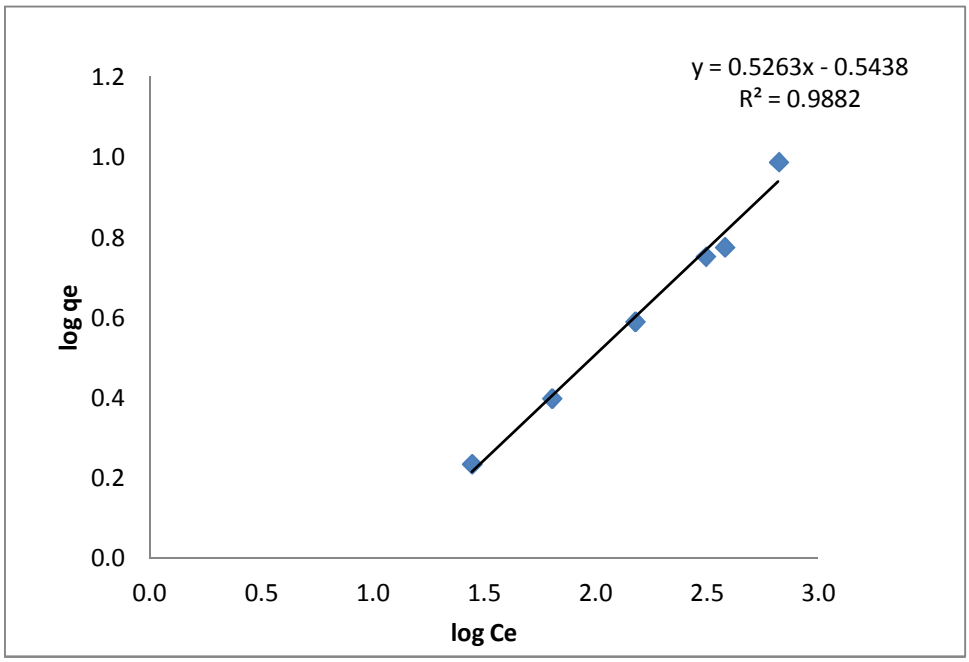
Şekil B.5 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



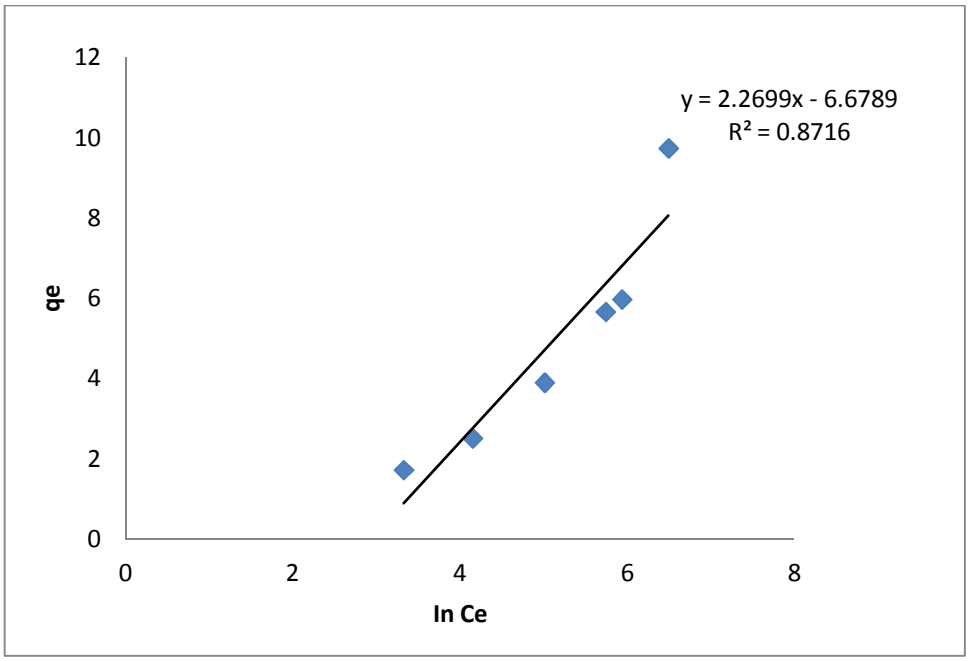
Şekil B.6 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



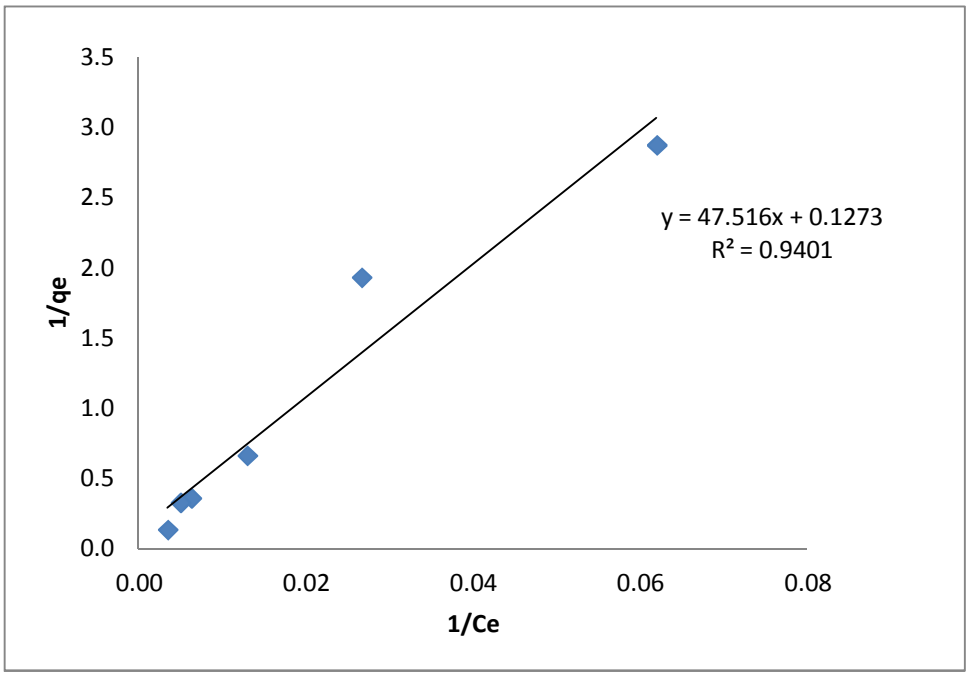
Şekil B.7 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



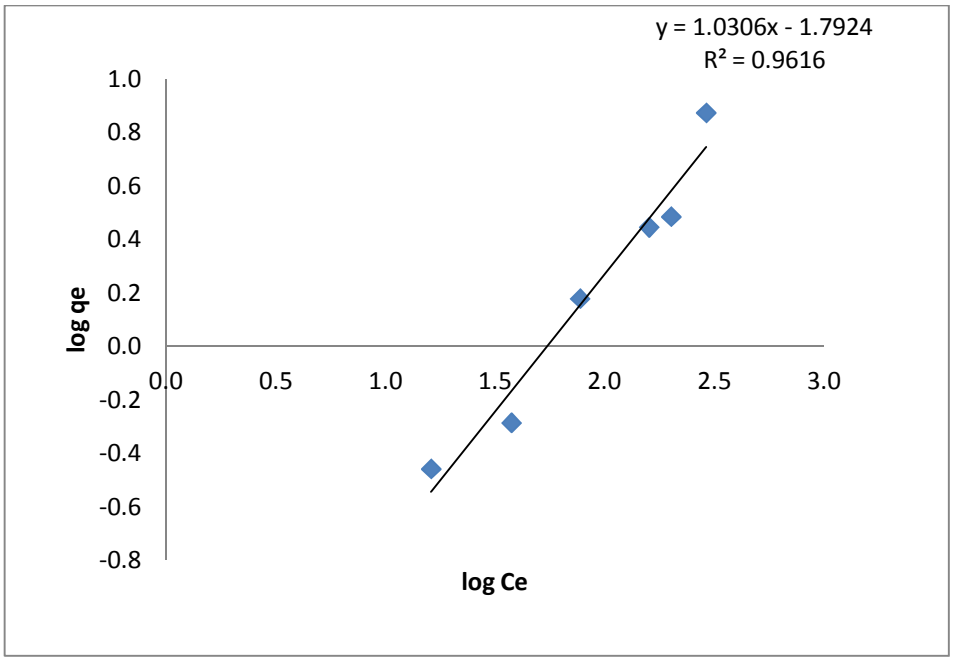
Şekil B.8 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



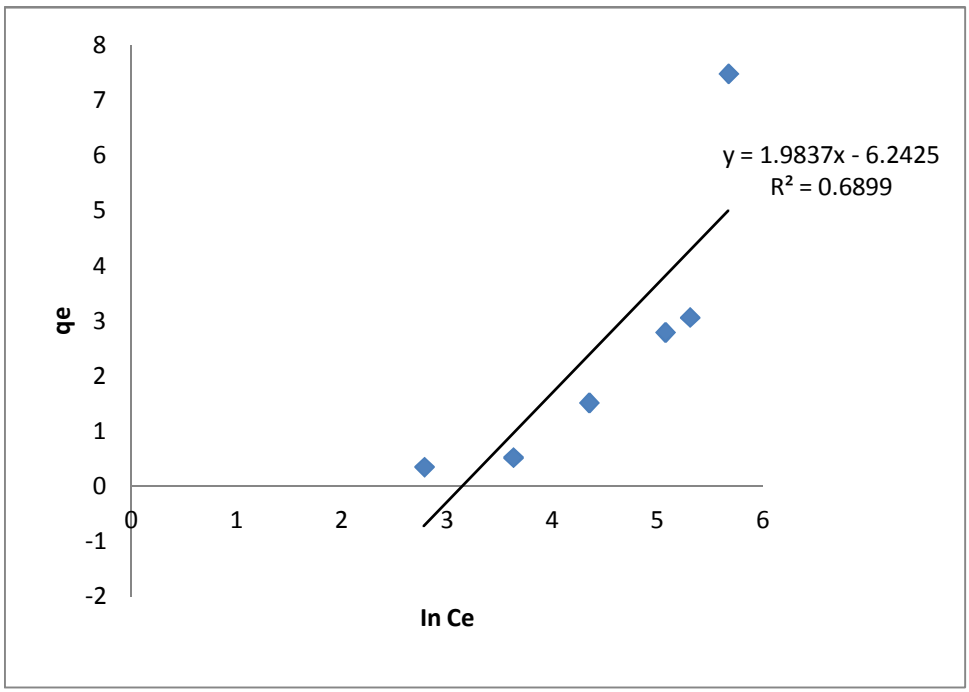
Şekil B.9 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



Şekil B.10 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



Şekil B.11 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



Şekil B.12 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun (Pb+Cu) çözeltisinden Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Nilay BAYLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Bakırköy - 05.03.1988

Adres: Çırpıcı Mah. Şehit Er Yıldıray Menteşe Sok. No:14 Zeytinburnu/İSTANBUL

E-Posta: nilaybaylan88@hotmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi