T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL NANO KİLLER İLE ATIKSULARDAN Zn^{+2} VE Pb^{+2} AĞIR METALLERİNİN GİDERİLMESİ

Okan DUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Okan DUMAN

……./……./2012

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞAL NANO KİLLER İLE ATIKSULARDAN Zn^{+2} VE Pb^{+2} AĞIR METALLERİNİN GİDERİLMESİ

Okan DUMAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

2012, 62 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR
Doç. Dr. Levent ALTAŞ
Doç. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

Bu çalışmada, doğal olarak elde edilen ve ekonomik bir materyal olan nano- montmorillonit kilinin, sulu çözeltilerden kurşun ve çinko metal iyonlarını adsorplama kabiliyeti karakterize edilmiştir. Çalışmada 25 ^{0}C, 35 ^{0}C, 45 ^{0}C sıcaklıklarında bir dizi deneyler yapılmıştır. Kurşun ve çinko iyonunun potansiyel adsorpsiyonunun deneysel sonuçlarına Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Elde edilen verilere göre her iki metal iyonunun adsorpsiyonu en iyi Langmuir izotermlerine uygunluk göstermiştir. Kurşun ve çinko iyonlarının nano- montmorillonite ile adsorpsiyonuna adsorban madde miktarının, karıştırma hızının, pH'nın, reaksiyon süresinin, sıcaklığın ve giriş konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en iyi giderim kurşun iyonu için: 0.25 g kil miktarında, 200 rpm karıştırma hızında, pH 5'de, 200 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 120 dakika denge süresinde ulaşılmış, % 84 giderim verimi elde edilmiştir. Çinko iyonu için; 0.3 g kil miktarında, 200 rpm karıştırma hızında, pH 5'de, 200 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 180 dakika denge süresinde % 81 giderim verimi elde edilmiştir. Her iki metal iyonun için ΔG^0, ΔH^0 ve ΔS^0 gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiş, adsorpsiyon spontan ve endotermik olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğine bakılmış ve Pseudo ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlar doğrultusunda nano – montmorillonit kilinin sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde adsorplama kabiliyetinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, çinko, izoterm, kinetik, kurşun, nano- montmorillonite, termodinamik.

ABSTRACT

MS THESIS

THE REMOVAL OF HEAVY METALS (Zn^{2+} and Pb^{2+}) FROM WASTEWATERS BY NATURAL NANO-CLAY

Okan DUMAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ENVIROMENTAL ENGINEERING

Advisor: Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

2012, 62 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Celalettin ÖZDEMİR
Assoc. Prof. Dr. Levent ALTAŞ
Assoc. Prof. Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ

In this study, the adsorption of lead and zinc metal ions from aqueous solution capability of nano- montmorillonite clay that is naturally derived and economically valuable was characterized. In this study, a series of experiments were carried out at the temperatures 25^0C, 35 ^{0}C and 45 ^{0}C. The potential adsorption of lead and zinc ion was evaluated by applying Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms to experimental results. According to obtained the data, the adsorption of both metal ions showed the best compliance with the Langmuir isotherm. The effect of amount of adsorbent material, mixing speed, pH reaction time, temperature and concentration of input on Lead and zinc ions adsorption by nano-montmorillonite was investigated. According to the results the best removal for lead ions has been obtained: in the amount of 0.25 g of clay, stirring rate of 200 rpm, the pH at 5, 200 mg / L input concentration and balance duration of 120 minutes and removal efficiency has been reached %84. For zinc ion, in the amount of 0.3 g of clay, stirring rate of 200 rpm, the pH at 5, 200 mg / L input concentration and balance duration of 180 minutes %81 removal efficiency has been reached. For the two metal ions, thermodynamic parameters such as ΔG^0, ΔH^0 ve ΔS^0 have been also evaluated and they have been found to be absorbsion spontaneous and endothermic. In addition, the adsorption kinetics has been evaluated and found to comply with the pseudo second-order kinetic model. According to the results of this study nano - montmorillonite clay for removal of heavy metals from aqueous solutions can be said to have very high adsorption ability.

Keywords: Adsorption, isotherms, kinetic, lead, nano-montmirllonite, thermodynamic, zinc

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarımda öncelikle bana üstün tecrübe ve bilgisiyle ışık tutan, üretken, yapıcı ve hoşgörüsü ile yanımda olan, bana her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ve tez yazımı aşamasında bana her konuda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA, Öğr. Gör. Ali ÖZDÖNER, Öğr. Gör. Muhammed Kamil ÖDEN, Kimyager Ayşe ERGÜN, Abdulkerim OKBAZ ve Ayşegül SÖZERİ'ye teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; bütün öğrenim hayatım boyunca desteklerini daima hissettiğim çok kıymetli ve saygıdeğer aileme de teşekkür ediyorum.

Okan DUMAN
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Ağır Metaller 2
1.1.1. Ağır metallerin kullanıldıkları yerler 2
1.1.2. Ağır metal atıkları 2
1.1.3. Ağır metal atıklarının çevre sağlığına etkileri 3
1.1.4. Ağır metallerin giderim yöntemleri 6
1.1.5. Ağır metallerin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi 6
1.2. Adsorban Maddeler 8
1.2.1. Kil mineralleri 8
1.2.2. Montmorillonit 8
1.2.3. Nanokiller 10
1.3. Adsorpsiyon 11
1.3.1. Adsorpsiyonun teorisi 11
1.3.2. Adsorpsiyon tipleri 12
1.3.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler 15
1.3.4. Adsorpsiyon izotermleri 18
1.3.5. Adsorpsiyon kinetikleri 22
1.3.6. Adsorpsiyon termodinamiği 24

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **26**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **31**

3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 31
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 33
3.3. Numunelerin Hazırlanması 34
3.3.1. Kurşun çözeltisi 34
3.3.2. Çinko çözeltisi 34
3.4. Adsorpsiyonda Kullanılan Malzemenin Eklenmesi 34
3.5. Arıtım Üzerine Sürenin Etkisinin Belirlenmesi 34
3.6. Arıtım Üzerine Adsorban Dozunun Etkisinin Belirlenmesi 35
3.7. Arıtım Üzerine Hızın Etkisinin Belirlenmesi 35
3.8. Arıtım Üzerine pH Etkisinin Belirlenmesi 35
3.9. Arıtım Üzerine Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi 35
3.10. Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Belirlenmesi 35

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 36

4.1. Optimizasyon Çalışmaları 36
4.1.1. Ağır metal adsorpsiyonuna sürenin etkisi 36
4.1.2. Ağır metal adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi 37
4.1.3. Ağır metal adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi 38
4.1.4. Ağır metal adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 40
4.1.5. Ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 41
4.2. Adsorpsiyon İzotermleri 42
4.2.1. Langmuir izotermi 43
4.2.2. Freundlich izotermi 44
4.2.3. Temkin izotermi 45
4.3. Adsorpsiyon Kinetikleri 47
4.3.1. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli 47
4.3.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli 48
4.3.3. Partikül içi difüzyon modeli 49
4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği 51

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 53

5.1. Sonuçlar 53
5.2. Öneriler 55

KAYNAKLAR 57

ÖZGEÇMİŞ 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Temkin sabiti, (L/g)
B	: Temkin sabiti, (L/g)
b	: Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)
C_0	: Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
Ce	: Adsorpsiyon sonrası kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)
h	: Başlangıç sorpsiyon hızı (mg/g.min)
K_c	: Termodinamik denge sabiti
K_F	: Freundlich izoterm sabiti
k_1	: Pseudo birinci mertebe modeline ait hız sabiti, (1/dak)
k_2	: Psudo ikinci mertebe modeline ait hız sabiti, (g/mmol dak)
k_{int}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti, (mmol/g.dak$^{1/2}$)
M	: Adsorban madde miktarı (g)
n	: Freundlich sabiti
R	: Gaz sabiti, (J/mol.K)
R_L	: Adsorpsiyon elverişliliği
T	: Mutlak sıcaklık, (^{0}K)
t	: Adsorpsiyonun süresi, (dak)
V	: Çalışmada kullanılan hacim (mL)
Q^0	: Adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
qe	: Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)
qt	: Belli bir zamanda adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g)
ΔH^0	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔG^0	: Standart serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔS^0	: Entropi değişimi, (kJ/mol K)
^{0}C	: Santigrad derece
%	: Yüzde

Kısaltmalar

AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
CRRs	: Klinoptilolitce zengin kayaçlar
dak	: Dakika
K	: Kelvin sıcaklık birimi
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
ppm	: Milyonda bir kısım, parts per million
rpm	: Karıştırma hızı, revolutions per minute (devir/dak)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM)
XRD	: X-Işını Kırınım yöntemi

1. GİRİŞ

İnsanların ve diğer canlıların yaşamlarını sürdürdüğü dış ortam, çevre olarak adlandırılır. Çevre kirlenmesi sanayinin gelişiminden sonra en önemli sorunlardan biri olmaya başlamıştır. Doğanın atık arıtım kapasitesi ve dayanıklılık sınırının kendi işlevleri içerisinde çok yüksek olduğu bilinmektedir.

Hızla artan nüfus ve sanayinin gelişmesi çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de bir olumsuzluk olarak beraberinde getirmiştir. Günümüzde içme ve kullanma suları içindeki kirlilik parametrelerden biri de ağır metallerdir ve halk sağlığı için de büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu kirliliğin en önemli kaynaklarından birisi endüstriden kaynaklanan atıksulardır. Sulardaki kirleticilerden en önemlilerinden olan ağır metaller bitkilere ve hayvanlara geçmektedir. İnsanların besin olarak hem bitkisel hem de hayvansal ürünleri kullanması sonucu çevreye atılan ağır metallerin insan vücudunda birikmesine neden olmaktadır.

Atıksulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir hatta bazı durumlarda birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonu gerekmektedir. Ayrıca bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletim maliyetine sahip ve çoğunlukla arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar oluşturabilirler. Bunun yanı sıra ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan proseslerden birisi de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir (Özacar, 2002).

Atıksuların arıtılmasında kullanılan adsorbanların pahalı olması, işletmelerin atıksuların arıtılmasına önem göstermesine engel olmaktadır. Bundan dolayı arıtmada kullanılan maddelerin ucuz ve kolay elde edilebilir olması çevreye olan duyarlılığı artıracaktır (Tekir, 2006).

Bu çalışmada, ağır metal içeren atıksulardan çinko ve kurşun giderilmesinde, doğal kil minerali montmorillonitin adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri kullanılarak fonksiyonlara ait parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır. Ayrıca termodinamik çalışma yapılmış ve termodinamik parametreler belirlenmiştir.

1.1. Ağır Metaller

Yoğunlukları 4,5 g/cm^3 değerinin üzerinde olan bütün metaller ağır metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu metallere örnek olarak kurşun, kadmiyum, bakır, civa, selenyum, krom, çinko metalleri verilebilir. Bu metallerin hemen hemen tamamı canlı organizmalar üzerinde zehir etkisi oluşturmaktadır (Mutluay vd., 1996).

1.1.1. Ağır metallerin kullanıldıkları yerler

Ağır metaller, değişik endüstrilerde çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bunların belli başlıları;

- Alaşım Üretimi
- Seramik Üretimi
- Metal Kaplamacılık
- Pil Üretimi
- Fotoğrafçılık Endüstrisi
- Pigment Üretimi
- Boya Endüstrisi
- Kurşun Üretim Prosesleri
- Ağır Endüstri Faaliyetleri
- Katalizör olarak kullanılma şeklinde sıralanabilir (Örnek, 2006).

1.1.2. Ağır metal atıkları

Endüstriyel proseslerde kullanılan ağır metallerin atıkları çok büyük oranda ilgili endüstrinin atıksularında çözünmüş halde bulunur. Atıksularda bulunan ağır metal iyonları birçok endüstriyel tesisten dışarıya atık madde olarak salınmaktadır. Ağır metal içeren atık suların çevreye ve canlı organizmalara ciddi boyutlarda zararı vardır. Bu zararın boyutları düşünülecek olursa, arıtma tesis ve sistemlerinin ne derece önemli olduğu daha iyi anlaşılabilir (Mutluay vd., 1996).

1.1.3. Ağır metal atıklarının çevre sağlığına etkileri

Pb, Hg, Cu, Zn, Cd gibi ağır metaller suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bu elementlerin hepsi su canlıları için toksik niteliktedir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdürler. Bu yüzden çevresel düzenlemelerde ağır metallerin deşarj standartları önemli yer tutar (Çizelge 1.1), (Mutluay vd., 1996).

Toksik ağır metallerin yüzeysel sular ve yeraltı sularına karışmaları, canlılar üzerinde oluşturabileceği potansiyel risk nedeniyle, son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir. Ağır metallerin yüzeysel sulara verilmesi, arıtma sularının ziraatte kullanılması, endüstride arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış çıkış sularının yüzeysel sulara deşarj edilmeleri, günümüzde çok ciddi bir problem haline gelmiş bulunmaktadır. Ayrıca toksik ağır metaller hayvanlar ve insanlar üzerinde olduğu kadar, ürünler üzerinde de tehlikeli olabilmektedir (Atanassova, 1999).

Çizelge 1.1. TSE 266 ve WHO (Dünya Sağlık Teşkilatı)'ya göre toksik maddelerin sınır değerleri (Yıldız, 2004), (Anonim, 2005).

Parametre	Birim	TS 266 Sular - İnsanî Tüketim Amaçlı Sular (Anonim, 2005)	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)
Renk	Birim	< 20	< 15
Bulanıklık	NTU	< 1	< 5
Kurşun	mg/L	< 0,01	< 0,05
Arsenik	mg/L	< 0,01	< 0,05
Selenyum	mg/L	---	< 0,01
Kadmiyum	mg/L	< 0,005	< 0,005
Elektriksel İletkenlik	µs/cm	2500	---
Florür	mg/L	< 1,5	< 1,5
Nitrat	mg/L	< 50,0	< 50,0
Bakır	mg/L	< 2,0	---
Demir	mg/L	< 0,2	---
Mangan	mg/L	< 0,05	< 0,5
Çinko	mg/L	---	---
Sülfat	mg/L	< 250,0	< 250,0
Klorür	mg/L	< 250,0	< 250,0
Sodyum	mg/L	< 200,0	< 200,0
Toplam Organik Mad.Mik.	mg/L	< 3,5	< 2,0
Sertlik	mg/L	< 50	< 10
pH	---	6,5 – 9,5	6,5 – 8,5
Amonyak	mg/L	---	---
Nitrit	mg/L	---	---
Koliform Bakteri	adet/100 ml	---	---

Ağır metallerin birçoğu toksik özellik gösterir. Sulu ortamlarda biyolojik olarak parçalanmayıp gıda zinciri ile canlıların bünyesinde birikerek Çizelge 1.2.'de özetlendiği gibi canlılara zarar verirler. Kitle halindeki balık ölümleri çoğu zaman, zehirli maddelerin su yataklarına verilmesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. Metallerin birincil etkisi sucul bitki ve hayvan organizmaları üzerindedir. Fakat yiyeceklerdeki biyoakümülasyonu ve biyokonsantrasyonu ile sonuçlanan ikincil etkilerine de günümüzde sıkça rastlanmaktadır. Bu durum sucul olmayan türlerin de toksik olarak etkilenmesi ile sonuçlanmaktadır (Klassen vd., 1986).

Ağır metallerden toksisitesi en büyük olanlardan biri de civa (Hg)'dır. Civa yer kabuğunun temel elementlerinden biri olduğundan su, toprak, hava ve canlılarda az miktarda civaya rastlamak mümkündür. Su ortamındaki organik civa bileşikleri zehirlilik yönünden ayrı bir önem taşımaktadır. Bu bileşikler bitkisel ve hayvansal yağlarda erimekte ve özellikle ilkel canlıların üzerinde pasif adsorpsiyon yolu ile toplanarak besin zincirine girmektedir. Bunun sonucu olarak da kirlenmiş sularda yaşayan canlılarda büyük bir hızla civa birikimi görülmektedir. İnorganik civa tuzları ve civa buharı ile oluşan zehirlenmelerde en yoğun civa içeren organ böbreklerdir. Bununla birlikte organik civa zehirlenmelerinde görülen en önemli bulgular nörolojik bulgulardır. Bunlardan başlıcaları parestezi, atoksi, dişarti ve sağırlıktır. Organik civa kökenli zehirlenmelerin en ciddisi 1971-72 yıllarında Irak'ta meydana gelmiş ve beş yüzden fazla insanın ölümüne neden olmuştur. Bu olayın ithal buğdaylardan kaynaklandığı ve bu ürünlerde fungisit (bir mantar çeşidi) kullanıldığı tespit edilmiştir (Castaing vd., 1986).

Endüstriyel kullanımı 50 yıl öncesine dayanan kadmiyum (Cd) zehirli bir metaldir. 1946 yılında Japonya'da "itai-itai" hastalığı olarak bilinen epidemik olayın kadmiyumdan kaynaklandığı anlaşılmıştır (Tonguç, 1992). Hastalığın görüldüğü bölgedeki nehrin maden ocaklarından kaynaklanan atıksular ile kirlendiği tespit edilmiştir. Pil imalathaneleri civarında bulunan havadaki kadmiyum yoğunluğu 4-5 mg/m3 gibi yüksek düzeylere ulaşabilir. Normalde havadaki yoğunluğu 0.02 mg/m3'tür. Yiyeceklerde 1-150 mg/m3 ve daha yoğun konsantrasyonlarda da hayvan karaciğer ve böbreklerinde bulunur (Baş vd., 1992). Gıdalarda yüksek düzeylerde kadmiyum alınması ani zehirlenmelere sebebiyet verebilir. 16 mg/L Cd içeren suların içilmesi ile abdominal ağrı, kusma ve bulantı gibi semptomlar tespit edilmiştir. Düşük miktarda kadmiyum alınmasına bağlı olarak, kardiovasküler sistem ve iskelet sisteminde de bozukluklar oluşmaktadır (Klassen vd., 1986).

Kurşun (Pb); vücuda sindirim ve solunum yolu ile girip birikmekte, insanlar üzerinde akut ve kronik etkiler oluşturmaktadır. Kurşunun en belirgin etkisi çocuklarda ve fetüste gözlenmektedir. Erişkinlerde hemoglobin metabolizmasında aksamalar ve anemi meydana gelebilmektedir. Kurşunun merkezi sinir sistemi üzerindeki etkileri de insan sağlığı açısından çok önemlidir (Klassen vd. 1986).

Çinko (Zn); beslenme açısından çok zaruri bir metaldir. Yetersizliği neticesinde önemli sağlık problemleri oluşur. Diğer taraftan çinkonun aşırı miktarlarına maruz kalınması halinde nadiren gatrointestinal sistem bozuklukları ve diare oluştuğu bilinmektedir (Klassen vd., 1986).

Çizelge 1.2. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına olan etkileri (Derrel, 1991), (Brohi, R., 1998).

Li	Nörolojik yan etkiler, yorgunluk, kas güçsüzlüğü, konsantrasyon güçlüğü, entelektüel yetersizlik
Ba	Ba en çok kemiklerde, beyin ve böbreklerde yoğunlaşır. Barsakların iç zarını tahriş eder kalbin durmasına neden olur.
Pb	Diş eti mavileşmesi, kansızlık, kas kilitlenmesi, inme, akıl bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları
Cu	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, soluma zorluğu, akyuvar çoğalması
Se	Aşırı dozda solunum artar. Ölüm nefes kesilmesi ile olur.Kan zehirleri grubundadır.
Mn	Akut zehirlenmelerde sindirim, böbrek ve kalpte bozukluklar belirir. Akciğer ve beyinde depolanır.
B	Bor'un 8 gr'ı bulantı ve bel ağrısı yapar, 20 gr'ı düşük yapar.
Cd	Böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, indirgenmiş hemoglobin düzeyleri
Fe	Özellikle sanayi bölgelerinin çevresinde yaşayan insanlarda zaman zaman demir toksisitesine rastlanır. Bazı alerjik rahatsızlıklar ve siroz gibi hastalıklar ortaya çıkar.
As	Arsenik solunum sindirim ve deri yoluyla alınır. Saç, tırnak, karaciğer ve böbreklerde birikim gösterir. Kanserojen etkiye sahiptir.
Co	Kobalt toksikliği çok nadir görülen bir olaydır. Kobalt düzeyinin 3000 katı kobalt konsantrasyonlarında ortaya çıkar.
Zn	Buharlarının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir.
Cr	Deri lezyonları, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zedelenmesi
Ni	Aşırı dozları kansere sebep olabilmektedir.

1.1.4. Ağır metallerin giderim yöntemleri

Atıksulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir hatta bazı durumlarda birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonu gerekmektedir. Ayrıca bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletim maliyetine sahip ve çoğunlukla arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar oluşturabilirler (Özacar, 2002).

Ağır metal giderim yöntemleri genel olarak;

Çöktürme ; Graviteli çökeltim (fiziksel arıtım) yanı sıra Kireç Sütü, Sodyum Hidroksit, Sodyum Sülfid, Demir (III) Klorür gibi kimyasal madde kullanılarak çöktürme işlemi ile ağır metal giderimi yapılabilmektedir. Çöktürme işleminin akabinde sususlaştırma ünitesine ihtiyaç vardır.

Elektroliz ; Elektrik akımı yardımıyla bir sıvı içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemi de alternatif bir giderim yöntemidir.

Demineralizasyon ; Deiyonizasyon olarak da bilinir, suyun iyon değiştiricisi üzerinden tüm iyonların alınması işlemi diğer bir alternatif arıtma yöntemidir.

Ultrafiltrasyon ; 0,1 mikrona kadar partiküller içi makromoleküler ayırma sağlar. Bütün moleküler tuzlar ve çok küçük boyuttaki moleküller bu yöntem sayesinde atıksulardan giderilebilmektedir.

Ters Osmoz ; Ters osmoz teknolojisi, bilinen en hassas membran filtrasyon teknolojisidir. Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genellikle endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çözünmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması yada geri kazanılması amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir.

Yukarıda bahsedilen yöntemler atıksulardan ağır metal giderimine alternatif yöntemlerdir. Fakat bu arıtma sistemleri çoğu zaman kombineli arıtım gerektirmekte ve oldukça yüksek maliyetli arıtım teknolojileridir.

1.1.5. Ağır metallerin adsorpsiyon tekniği ile giderilmesi

Ağır metal atıklarını içeren sularda, geleneksel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderme veriminin düşük ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı adsorpsiyon teknikleri son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik olarak makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede arıtma sağlar. Adsorpsiyon prosesi, metal

adsorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyülüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Metallerin giderilmesinde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Aktif karbonun maliyet dezavantajı rejenerasyon ve tekrar kullanımla aşılmaya çalışılmaktadır. Ancak rejenerasyon da bir maliyet getirmekte ve ayrıca adsorpsiyon performansını da düşürmektedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme de bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü atık sulardaki ağır metallerin yanı sıra boyaları ve polar organik bileşikleri de adsorplayabilmektedir. Bataklık kömürü nispeten ucuz bir maddedir, fakat aktif karbon kadar fazla bir yüzey alanına sahip değildir. Adsorban olarak değişik maddeler kullanılabilmektedir. Örnek olarak, ağaç kırıntıları, kül-kömür karışımı, silikajeller, doğal killer, mısır koçanı, pirinç kabuğu, fındık kabuğu vb. gibi malzemeler ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılabilmektedir. Bu maddelerin ucuz ve elde edilebilir olması adsorpsiyonla metal giderim prosesini cazip kılmaktadır (Kılıç, 2005).

1.2. Adsorban Maddeler

1.2.1. Kil mineralleri

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Kil genel olarak tane boyu ölçüsü, petrografik ve mineralojik bakımdan üç farklı anlam taşımaktadır. Tane boyu 2 ile 0.2 mikron boyutundaki partiküller, petrografik olarak kohezif, kohezyonlu malzeme veya çok ince taneli sedimanter kayaçlar, mineralojik olarak da bir Al silikat mineral grubu anlamlarında kullanılmaktadır (Temur, 1994).

Tabakalı ve kil içeren kayaçlar (kiltaşı, çamurtaşı, silttaşı, şeyl v.b) stratigrafik kolonun üçte ikisini ve toplam kara alanlarının üçte birini oluşturmaktadır Ayrıca kil içeren kayaçlar yerkabuğunun %35‟ten daha fazlasını kapsamaktadır. Bu durum, yapılacak atıksu arıtım çalışmalarında killi kayaçlar ya da bozuşma sonucu killeşmiş kayaçlarda çalışmanın ekonomik ve lokal olarak erişilebilen malzemelerin kullanımı kolaylığı açısından önemli olacaktır (Yıldız, 2004).

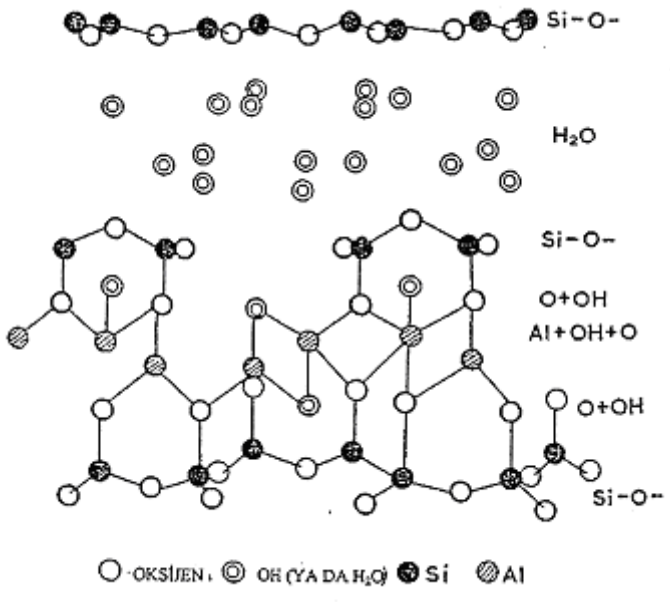
1.2.2. Montmorillonit

Bentonit ilk kez A.B.D.'de Wyoming eyaletinin Fort Benton bölgesinde 1888'de keşfedilmiş ve Knight tarafından 1898'de bu adla tanımlanmıştır. Damour ve Dalvetat 1847'de Fransa'nın Montmorilan yöresindeki kil minerali için "montmorillonit" adını kullanmışlardır. Granstedt ise 1788'de montmorillonitle aynı gibi olduğu görülen ve "smektit" diye adlandırılan bir mineral tanımlamıştır. Bu nedenle smektit tanımlaması montmorillonitten öncedir. Günümüzde montmorillonit terimi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bentonit ise, temel bileşeni montmorillonit olan kildir.

Bu grupta; montmorillonit, beydellit, vermikülit, natronit ve hektonit gibi mineraller yer almaktadır. Montmorillonit ile beydellit değişen oranlardaki bileşimi ile oluşan bentonit fazla su emmesi nedeniyle renk giderici ve süzme için kullanılmaktadır.

Montmorillonit grubu killerde ise iki tedrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabaka bulunmaktadır. Genel formülü $(OH)_4(Al_2Fe_4Mg_4)Si_8O_{20}$ n H_2O şeklinde olan montmorillonit daha çok alkali ve toprak alkali metal tuzlarından meydana gelmektedir (Şahan, 2003). Bu tür mineraller beyaz, sarı, açık yeşil ve siyah renklerde olabilir.

Montmorillonitin su emme özelliğinden dolayı hacmi 10-15 kat artar ve plastisitesi yükselir. Montmorillonitin yapısı Şekil 1.1' de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Montmorillonitin yapısı

Montmorillonit, yer değiştirme kapasitesinin yüksek olması nedeniyle ideal formülünde bulunmazlar. Yer değiştirme olayı: montmorillonitin tetrahedral tabakalarında bulunan Al^{3+} 'un Si^{4+} yerine geçmesiyle gerçekleşir. Yer değiştirme miktarı oldukça yüksektir. En genel yer değiştirmeler Mg^{2+} ve Fe^{3+} katyonları ile olup; Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} ve Li^{+} vb. katyonları ise daha az yer değiştirir. Yapıdaki Si^{4+} yerine Al^{3+} veya Al^{3+} yerine Mg^{2+}'nin geçmesi montmorillonitte pozitif yük eksikliğine sebep olur. Bu eksiklik, $(OH)^{-}$ iyonları yerine O^{2-} geçmesi veya oktahedraller arasına fazla sayıda katyon girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar zayıf şekilde tutulmuşlar ve farklı iyonlarla hemen yer değiştirebilirler (Tunalı, 2003). Bu ise kilin iyon değiştirme kapasitesini oldukça yükseltmektedir. Bunun sonucu olarak montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir.

İki tabakası ile bir jipsit veya brusit tabakası yoğunlaştırılarak sırasıyla talk ($Mg_2Si_4O_{10}(OH)_2$) ve pyrophylite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) mineralleri elde edilmektedir. Bu ikisi kil minerali olmamasına karşın montmorillonitlerin, yer değiştirme prosesi ile bunlardan oluştuğu düşünülmektedir (Worrall, 1986).

Bu minerallerde kristallerden biri yukarıdaki formüllerden birisine benzeyen birçok birimlerden oluşur. Birimlerdeki birbirine yakın tabakalar sadece silika tabakaları olduğu için dışta H^+ bağları bulunmaz ve birimler Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulurlar. Böyle bağlar kolayca kopar ve montmorillonitler bölündüğünden sabun hissi uyandırır (Tunalı, 2003).

Montmorillonitlerin katyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir. Değişebilir katyon genel olarak Na^+ olmasına rağmen, Ca^{2+} gibi benzer katyonlar da yer değiştirebilir. Değişebilen katyonların silika katmanları arasında olduğu düşünülmektedir. Bu katyonlar zayıf bağlardan dolayı, kil su ile temas ettiği anda geçiş yapabilir. Bundan başka katmanlar arasında su molekülleri oluşur. Bunlardan bazıları yüklü yüzey tarafından adsorplanır bir kısmı da hidratize su gibi katyonlar tarafından tutulur. Bu su düşük sıcaklıklarda (150-300 °C) basamaklı şekilde uzaklaştırılabilmektedir.

1.2.3. Nanokiller

Tabakalı mineral yapıdaki silikatlardan oluşan nanopartiküllerdir. Kimyasal bileşimi ve morfolojisine bağlı olarak nanokiller birkaç sınıfta adlandırılır;

- Montmorillonit
- Bentonit
- Kaolinit
- Hektorit
- Haloysit(doğal olarak oluşan sulu bazlı alüminyum silikat nanotüpleri)

Nanokiller adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal ve organik kirleticilerin arıtımında kullanılır. Düşük maliyeti, yeniden kullanılabilirliği, yüksek sorpsiyon kapasitesi, kolay geri kazanımı, geniş yüzey ve poroz hacminden dolayı tercih edilir. Çamur oluşumu en büyük dezavantajıdır.

1.3. Adsorpsiyon

1.3.1. Adsorpsiyonun teorisi

Adsorpsiyon bir fazdan madde çıkarıp diğerinin yüzeyinde yoğunlaştırmak için kullanılan bir temel işlemdir. Adsorpsiyon sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan ya da adsorbat, yüzeyde tutan maddelere ise adsorbent veya adsorban denilir. Yüzeyde etkin olan yüzey enerjilerinden etkilenir ve onları etkiler. Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetine bağlıdır (Kobya, 2001).

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorban tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbanın gözenekleri içerindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorban madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur (Kobya, 2001; Özacar, 2002).

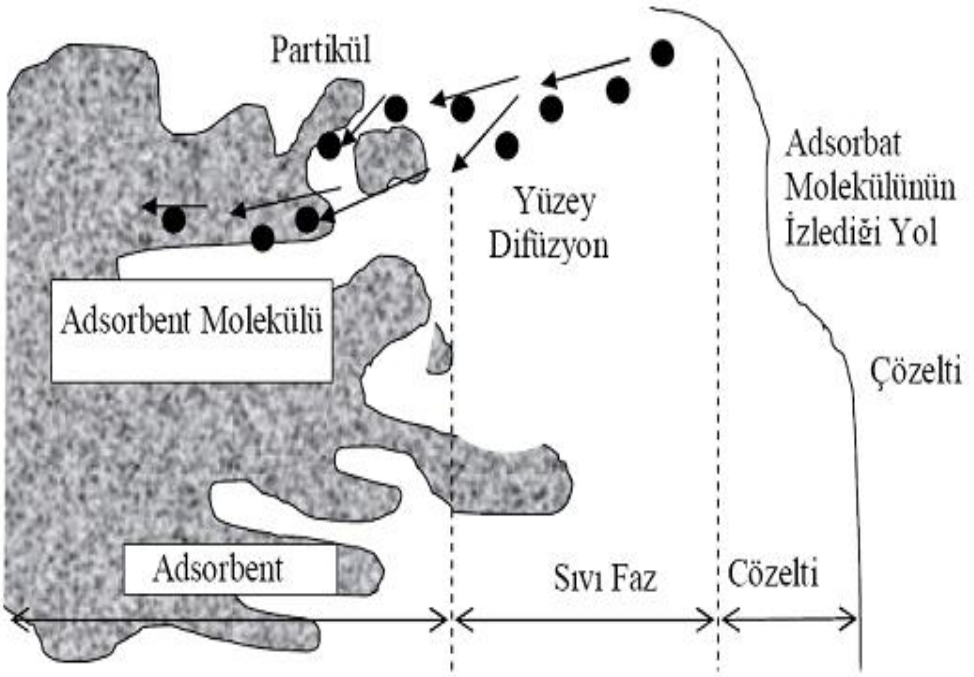
Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:

1- Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.

2- Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.

3- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için gerekli önkoşulların oluşumu Şekil 1.2'de özetlenmiştir.



Şekil 1.2. Adsorbent İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu (Anonim).

1.3.2. Adsorpsiyon tipleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak maddenin çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir katı-sıvı sisteminde, çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşır (Kobya, 2001).

Adsorpsiyon; değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyon olarak dörde ayrılır.

1.3.2.1.Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu yüzeyde birikmesidir. Değişim adsorpsiyonu adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada zıt yüke sahip adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanır. Elektrik yükü fazla

olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

1.3.2.2.Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van Der Walls' kuvvetlerinden meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atık sulardaki birçok kirleticinin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşmalarına sebep olan kuvvetin Van Der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi 40 kj/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir.

Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

1.3.2.3.Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 40–2000 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondaki kuvvetlerden daha etkili kuvvetler tarafından gerçekleştirilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır.

Çizelge 1.3.'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında karşılaştırılma yapılmış olup her iki adsorpsiyon tipinin özellikleri özet olarak verilmiştir.

Çizelge 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Hill, 1997), (Yıldız, N., 2004).

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan -adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

1.3.2.4.Biyolojik adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon son yıllarda kullanılmaya başlayan bir terimdir. Yapılan araştırmalara göre, kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabilmekte ve bu özellik mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşmektedir.

Mikroorganizmalarla adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve mikroorganizma ile kirletici etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur.

İkinci basamak, kirleticilerin hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa aktif giderim denilir.

1.3.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan iki gurubu içeren bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve partikül boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

1.3.3.1.Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentin sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarı da artmaktadır.

1.3.3.2.Adsorbentin partikül boyutu

Bir adsorbat partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentin dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların

adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler, 1994).

1.3.3.3.Adsorbat molekülünün büyüklüğü

Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi, karbonda adsorpsiyon için uygun olan ince porları meydana getirir. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Mikro porların($d<2nm$) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbanda makro porların ($d>50nm$) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2<d<50nm$) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

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

1.3.3.4.Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür.

Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise

maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Polar olan bir madde polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinden daha kuvvetli bir şekilde, adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşikler kolaylıkla adsorbe olabilirler.

1.3.3.5.Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir.

Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olmaktadır. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır.

1.3.3.6.Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon hızını etkilemektedir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorpluyorsa, ΔH^0 pozitiftir ve reaksiyon endotermiktir. ΔH^0değeri negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Prosesin standart molar

Gibbs serbest enerjisi Eşitlik 1.16 ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü ΔG^0 ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi ΔS^0 eşitlik 1.18 ile hesaplanır.

1.3.3.7.Karıştırma hızı

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

1.3.4. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim C_e ile, adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak bilinir (Şengül vd, 1997).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} xV \qquad (1.1)$$

Co = Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

V = Çalışmada kullanılan hacim (mL)

M = Adsorban madde miktarı (g)

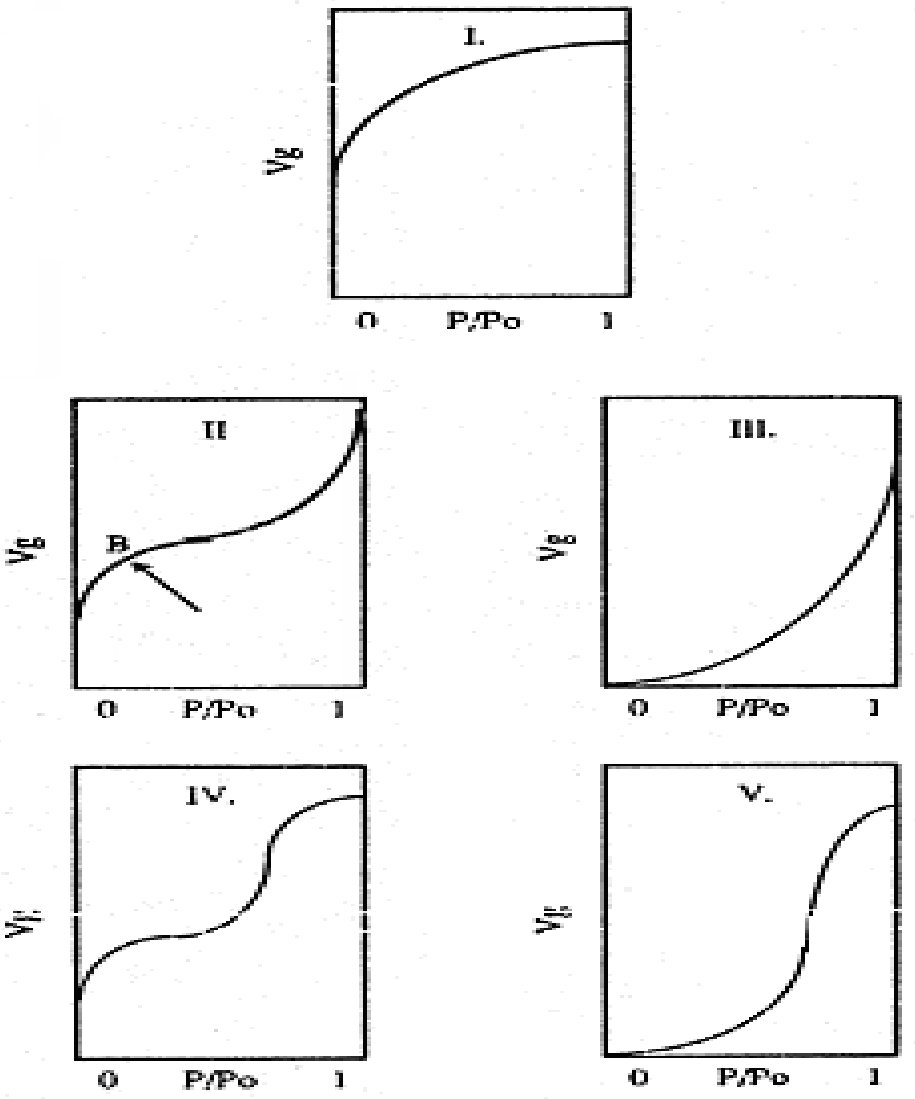
Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir (Seader,1998).

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen

derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir (Aksu,1993).

Adsorpsiyon izotermleri Braunuer, Deming ve Teller tarafından beş grupta toplanmıştır. Buna BDDT sınıflandırması da denir (Şekil 1.3).

I. tip izotermler Langmuir tipi olarak bilinir ve genellikle tek tabaka oluşumuna karşılık gelen bir sınırlayıcı adsorpsiyon değerine monotonik bir yaklaşım ile karakterize edilirler. Böyle bir sonuç kimyasal adsorpsiyon için beklenen bir durumdur. Diğer izotermlerde bu tek tabaka tamamlanmasına karşılık gelen bir doygunluk sınırına erişilmez.



Şekil 1.3. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Satterfield, 1980).

II. tip normal olarak fiziksel adsorpsiyonda karşılaşılan bir durumdur. B noktası (eğrinin dik bölümü) kabaca tek tabakanın tamamlanmasını gösterir.

IV. tip davranış II. tipe benzer ve sağ tarafta ordinata yatay yaklaşım ile sınırlı gözenek hacmini belirtir. Bu tip eğri nispeten gözenekli adsorbanlarda gözlenir.

III. ve V. tipler bağıl olarak daha az gözlemlenir. Bunlar tek tabaka adsorpsiyonu oluşturan kuvvetlerin bağıl olarak zayıf olduğunda gözlenir (Hill, 1977).

1.3.4.1.Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar (Seader,1998). Daha açık olarak her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını kabul ederek oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında bir tabaka olacağını söyler. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun artışı ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur.

Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir (Langmuir,1918). Langmuir ifadesi Eşitlik 1.2' de verilmiştir.

$$C_e / q_e = (1/Q^0 b) + (1/Q^0) C_e \qquad (1.2)$$

Ce: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

qe: Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı(mg/g)

b: Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

Q^0: Adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla Q^0 ve b sabitlerinin değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik 1.3) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder .

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.3)$$

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0: Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

R_L Değerleri ve izoterm tiplerine göre; $R_L>1$ Elverişli Olmayan,

$R_L=1$ Lineer, $0<R_L<1$ Elverişli,

$R_L=0$ Tersinmez olabilir.

1.3.4.2.Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Kayacan 2007).

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz (Freundlich,1906). Freundlich denklemi;

$$q_e = K_F C_e^n \quad (1.4)$$

Burada K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (1.4) eşitliğinin logaritması alınır ve (1.5) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (1.5)$$

log q_e ile log C_e arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi 1/n'i ve ordinatı kestiği nokta ise log K_F'yi verir. "n" değerinin 1'den küçük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Freundlich,1906).

1.3.4.3.Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin izotermi sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmaktadır (Ho vd.,2002).

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (1.6)'de gösterilmiştir (Temkin,1940).

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln(AC_e) \qquad (1.6)$$

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (1.7)'da verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln(A) + \frac{RT}{b}\ln(AC_e) \qquad (1.7)$$

RT/b yerine B yazılır ve A ile B Temkin sabitleri olarak adlandırılır. Burada R ; gaz sabiti (J $mol^{-1}K^{-1}$), T ise ; ortamın sıcaklığıdır (K).

1.3.5. Adsorpsiyon kinetikleri

1.3.5.1.Pseudo birinci dereceden kinetik modeli

Pseudo birinci dereceden kinetik modeli genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren,1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (1.8)$$

Başlangıç koşulları uygulanarak integrasyon sonrası t = 0 da q_t =0 ve t = t de $q_t = q_t$, denklem (1.8) şöyle olur:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.9)$$

Bu eşitlikte q_e ve q_t değerleri denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi ifade etmektedir (mg/g). k_1 ise; hız sabitidir (1/dak).

log (qe – qt)'nin t ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve keseni, denge adsorpsiyon yoğunluğu q_e ve birinci-mertebe hız sabiti k_1 i belirlemek için kullanılmıştır (Ho, 2002).

1.3.5.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli

Pseudo ikinci dereceden kimyasal adsorpsiyon hız eşitliği, aşağıdaki gibi ile ifade edilir (Ho, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.10)$$

Bu eşitlik ise sınır değerlerle birlikte integre edildiğinde eşitlik (1.11)'e ulaşılır.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.11)$$

İntegre edilmiş olan bu eşitlikteki k_2; Pseudo ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.min). Eşitlik (1.10)'un lineer duruma getirilmesi ile, (1.12) ve (1.13) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.12)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.13)$$

En son eşitlikteki h ise ; başlangıç sorpsiyon hızını ifade etmektedir (mg/g.min).

1.3.5.3.Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir (Weber vd,1963). Genel olarak başlangıç hızı eşitlik (1.14) ile gösterilir.

$$q_t = f(t^{1/2}) \tag{1.14}$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirildiğinde ise eşitlik (1.15) elde edilir.

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} \tag{1.15}$$

Bu eşitlikteki k_{int}; partikül içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir (mg/g.dak$^{1/2}$).

1.3.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına "ısı kapsamı" ya da "entalpi" denir ve ΔH° ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔSº ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH°(ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔSº (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri pozitif ve

ΔSº değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔSº değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir (Smith, 1987).

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerinin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsopluyorsa, ΔH° pozitiftir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi ΔG° ile ifade edilir.

Negatif ΔG°değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve reaksiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir (Smith,1987).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (1.16)$$

ΔG^0 :Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0: Entropi değişimi (kJ/mol K)
T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değeri denge sabiti olan K_c ile Eşitlik 1.17 yardımı ile hesaplanır. Daha sonra ln K_c ile 1/T'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir (Smith, 1987).

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \qquad (1.17)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \qquad (1.18)$$

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Adsorpsiyon yönteminde farklı adsorbentlerle ağır metal giderimi üzerine literatürde bir çok çalışma mevcuttur. Özellikle zeolit ve kil minarelleri adsorbent olarak kullanılmış ve atıksulardan etkin bir şekilde giderimi sağlanmıştır. Ancak montmorillonit kili özellikle nano boyutta montmorillonit kili ile fazla çalışma bulunmamaktadır. Aşağıda adsorpsiyon tekliği ile ağır metal giderimi üzerine yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

Mellah (1997) Çinko giderimi için de bentonit kullanılmıştır . 52.91 mg/g Zn^{2+} bentonit giderim verimi gözlenmiş ve deneysel veriler Langmuir izotermine uyum sağlamıştır.

Diğer bir çalışmada Naseem, bentonit kili ile Pb^{2+} giderimi incelenmiştir. pH=3.4'de bentonit ile 20 mg /g Pb^{2+} adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır. Radyoaktif atıklar ve sezyum için de bentonit kullanımının uygunluğu ortaya konmuştur. Kil mineralleri endüstriyel uygulamalar için kullanıldığında, kabarma faktörü hesaba katılmalıdır. Çünkü farklı yapı özellikleri ve iyon değiştirme mekanizmalarına bağlı olarak belirgin basınç düşmeleri gözlenebilir. Bu durum zeolitlerden farklıdır, zeolitler sıvı ortama yerleştirildiklerinde kabarma göstermezler. Killerin ağır metal giderimindeki etkinliğine rağmen zeolitler daha kolay bulunabilir ve daha ucuzdurlar (Naseem, 2001).

McKay G. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bazı metal iyonlarının kitosan üzerinde tutulması incelenmiştir. Zn^{2+}'nin kitosan ile gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 75 mg/g olarak bulunmuştur.

Bir başka çalışmada ise montmorillonit ve kaolin gibi iyon değiştirme kapasitesine sahip killer kullanılarak, Pb ve Cd gibi ağır metallerin farklı derişim oranlarında adsorpsiyonu incelenmiştir ve bu çalışmada, montmorillonit mineralinin yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olması dolaysıyla her iki ağır metalinde montmorillonit tarafından adsorplandığı bulunmuştur. Her iki kilde de adsorplanan Pb^{2+} miktarının Cd^{2+}'den çok olduğu ortaya konmuştur (Altın vd., 1996).

Singh V. N. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, daha çok alüminosilikatlardan oluşan Çin kili kullanılarak atıksudan çinko giderimi çalışılmıştır. Kaolin grubunun önemli yapı özelliği su ilavesi ile kabarmamalarıdır. Kaolin ile maksimum giderim verimi pH=8'de sağlanmış ve adsorsiyon kapasitesi 1.25 mg Zn^{+2}/g olarak bulunmuştur (Singh, 1988).

Sheha'nın 2007 yılında yaptığı çalışmada sentetik kalsiyum ve baryum hidroksiapatit (CaHAP, BaHAP) ile Zn(II) giderimi incelenmiştir. Kesikli yapılan çalışmalarda pH 6-8 aralığında her iki adsorban için de Zn(II) giderim yüzdesi % 98 ve üzeri olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeline göre sorpsiyon kapasiteleri, CaHAP için 102,04 mg/g ve BaHAP için 36,62 mg/g olarak bulunmuştur.

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

Saeed ve diğerleri, buğday kabuğu ile Zn^{+2} giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon verimi başlangıç metal konsantrasyonundaki artış ile yükselmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uyan çalışmada 30 dakika içinde dengeye ulaşılmış ve denge anında adsorplanan maksimum ağır metal miktarı Zn^{+2} 33.81 mg/g buğday kabuğu olarak belirlenmiştir (Saeed, 2005).

Van Hille ve ark. (1999), yapmış oldukları bir çalışmada asidik atık sulardan ağır metallerin giderimi için, alkali çökeltilmesinin uzun süren muameleler gerektirdiğini ve büyük maliyetlere neden olduğunu bildirmişlerdir. Ağır metal bulaşmış asidik yapılı maden sularının biyolojik olarak arıtılmasında sürekli bir yöntem konusunda araştırma yapmışlardır. Kullandıkları yöntemde, 2,35 mg/L Kurşun, 7,16 mg/L Çinko ve 98,9 mg/L Demir içeren ortamdan, bir alg türü olan *Spirulina platensis* nedeniyle oluşan alkalinite etkisiyle, 14 günlük bir süre sonucunda ortamdaki Kurşun'un % 95'ini, Çinko'nun % 80'ini ve Demir'in % 99'unun uzaklaştırıldığını ileri sürmüşlerdir.

Sevindir ve Pakdil (2005), pomza taşı kullanılarak içme sularından demir ve mangan giderilmesini ve pomzanın filtrasyon malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

Oymak ve ark. (2008) ise kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun izoterm ve kinetik analizi yapılmış ve 5 g/L zeolit dozajında, pH 4'te, 180 rpm karıştırma hızında ve 60 dakika denge süresinde Freundlich izotermine uygun ve ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen giderim verimi ise %98 olmuştur.

Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu adlı çalışmada ise 1 g/L adsorban kütlesinde ve pH 5-6'da Pb^{2+} giderim

verimi diğerlerine nazaran daha yüksek çıkmış ve %75 verim elde edilmiştir. Zn ve Cd metalleri için ise %50 -45 sevilerinde giderim olmuştur (Örnek, 2006).

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

Zheng ve arkadaşları 2007 yılında yumurta kabuğundan elde ettikleri Ca esaslı kalsiyum hidroksiapatit (CaHAP) ile Cd(II) ve Cu(II) giderimini incelemişlerdir. Kesikli yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyonu Cd(II) için 80 mg/L ve Cu(II) için 60 mg/L'dir. Giderim yüzdeleri Cd(II) için %94, Cu(II) için ise % 93,17'dir.

Kang ve ark. (2004), IRN77 katyon değiştirici reçineyi kullanarak endüstriyel atık sulardan Cd(II) metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla çalışmalar yapmışlardır. Adsorpsiyonun bir saat içerisinde hızla yükseldiğini görmüşler, Langmuir adsorpsiyon izotermini hesaplamışlardır.

Çelebi ve ark. (2005), Ni(II) içeren atık suların arıtımında klinoptilolit kullanmışlardır. Çalışmada nikel iyonundan oluşan sentetik atık su kullanılmış, adsorpsiyona zaman, pH, derişim ve adsorban miktarı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Maksimum giderim verimi 30 dakikalık sürede ve pH 6' da %98 olarak elde edilmiştir. Klinoptilolitin ekonomik, pratiğe dönük ve kolay bulunabilir olduğu görülmüştür.

Panday ve ark. (1984) kromun (Cr^{6+}) 1:1 oranında karıştırılmış uçucu kül ve wollastonit karışımı ile adsorpsiyonunu çalışmıştır. Karışımdaki adsorpsiyon kapasitesi uçucu kül ve wollastonit'teki oksitlerin bir sonucu olmuştur. Krom (VI) $HCrO_4$ - formunda adsorplanmaktadır, metal iyonlarını çekmek için pozitif bir yüke ihtiyaç duyulur. Adsorpsiyonun büyük bir kısmı alumina ve CaO tarafından arttırılmaktadır, çünkü pH 2,5'in üzerinde SiO_2 negatif bir yüke sahiptir. Anyonların giderilmesi düşük pH'da daha etkilidir. Kil adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için modifiye edilebilir. Modifiye veya doğal formlarında olsun montmorrillonit killeri çok bulunmaları, ekonomik olmaları ve adsorpsiyon kabiliyetleri yüzünden ağır metallerin adsorpsiyonu için aktif karbona potansiyel bir alternatiftirler. Yinede, killerin düşük geçirgenlikleri ve sızdırmazlıkları yüzünden kolonlarda kullanımları için yapay bir desteğe ihtiyaç duyulabilir.

Ağır metal içeren sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal giderimi üzerine Çevik ve arkadaşları nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodimak analizi adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmanın amacı doğal bentonit

minerallerinin nikeli adsorplama kabiliyetini karakterize etmektir. Nikel iyonunun potansiyel adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich denklemleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyonun hızlı olduğu ve kısa sürede dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Denge adsorplama kapasitesinin başlangıç nikel konsantrasyonuna, bentonit miktarına, sıcaklığa ve temas süresine bağlı olarak değişimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ise; 6 g/L bentonit dozajında, 180 rpm karıştırma hızında ve 30 dakika denge süresinde Freundlich izotermine uygun olduğu görmüş ve ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu saptanmıştır. Reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğu görülmüş ve nikelin %90 verimle giderildiği görülmüştür (Çevik, 2008).

Allessia ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada, sentetik hidroksiapatit ile sudan Cu(II) ve Zn(II) giderimi incelenmiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyon aralığı 0-8 mmol/L ve çalışılan sıcaklık oda sıcaklığıdır (25°C±2). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonu için 0,764 mmol/L ve Zn(II) iyonu için 0,725 mmol/L'dir. Giderim yüzdeleri ise Cu(II) iyonu için % 97,3- 98,6 ve Zn(II) iyonu için ise % 94,2-97,7 aralığındadır.

Kara ve ark. (2003), kobalt iyonlarının sepiolite ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için çalışmalar yapmışlardır. Farklı pH ve sıcaklıklardaki adsorpsiyonu incelemişlerdir.

Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn ağır metallerinin Na-montmorillonite ile adsorpsiyonunu inceleyen Abollino ve ark. (2003), pH ve organik yapıların adsorpsiyon üzerine etkilerini araştırmışlardır. Na-montmorillonite' nin incelenen metallere karşı iyi bir adsorban olduğunu, farklı pH'larda Cu, Pb ve Cd derişimlerinin değişiklikler gösterdiğini açıklamışlardır.

Etçi, 2008 yılında adsorpsiyon tekniği ile ağır metal giderimi için yapılan bir çalışmada; doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi yapılmış olup 0.2 g/L beydellit dozajında, pH 6, 250 rpm karıştırma hızında ve 60 dakika denge süresi gibi optimum şartlar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ise kadmiyum için %95.7, kurşun için %97.9 oranında giderim verimleri elde edilmiştir.

Vasylechko ve diğerleri (2000) tarafından yapılan çalışmada; kum, silika, kömür ve alümina gibi katı adsorbentler kullanılarak on muamele gerekmeksizin sulu sistemlerden ağır metal giderimini değerlendirmek için ele alınmıştır. Kursun, akümülatör fabrikasının atık suyunda büyük oranda bulunan bir metaldir. Adsorpsiyon prosesinden sonra, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} ve Cu2+ konsantrasyonları gibi Pb^{2+} konsantrasyonunun da mevcut konsantrasyonların altına düştüğü görülmüştür. Alümina

kullanılarak giderim oranları yaklaşık olarak Ca^{2+}, Mg^{2+} ve Mn^{2+} için %20- 30 Cr^{3+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} ve Cu^{2+} için % 80 'in üzerinde bulunmuştur.

Leppert (1990) tarafından yapılan bir çalışma zeolitlerin özellikle klinoptilolit'in kurşun ve diğer ağır metaller için güçlü bir yatkınlığının olduğunu göstermektedir. Zeolitler doğal olarak ortaya çıkan silikat mineralleridir, ancak sentetik olarak da üretilebilirler. Klinoptilolit 40'dan fazla doğal zeolit türünden belki de an fazla bulunanıdır (Ming ve Dixon, 1987). Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirme kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitin üç boyutlu yapısı negatif yüklü bölgeleri içeren büyük kanallara sahiptir, bu da tetrahedradaki Si+4'ün Al+3 ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Sodyum, kalsiyum, potasyum ve diğer pozitif yüklü değişebilir iyonlar zeolit içindeki kanalları işgal ederler ve ağır metallerle yer değiştirebilirler. Lepprert (1990) farklı türler için zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin değişebileceğini fakat, genelde 1,5 meq/g civarında olduğunu belirtmiştir. Desborough (1995) klinoptilolitce zengin kayaçların (CRRs) kurşunu diğer katyonlara göre tercihli olarak adsorpladıklarını belirtmiştir.

Çay ve ark. (2004), kullanılmış çay atıklarının sulu çözeltilerdeki bakır ve kadmiyum iyonlarını adsorplaması amacıyla yaptıkları çalışmalar sonucu, bu yöntemin çevre temizliği açısından yararlı olacağını ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca adsorpsiyona pH, zaman, derişim ve adsorban miktarı parametrelerinin etkilerini de incelemişlerdir.

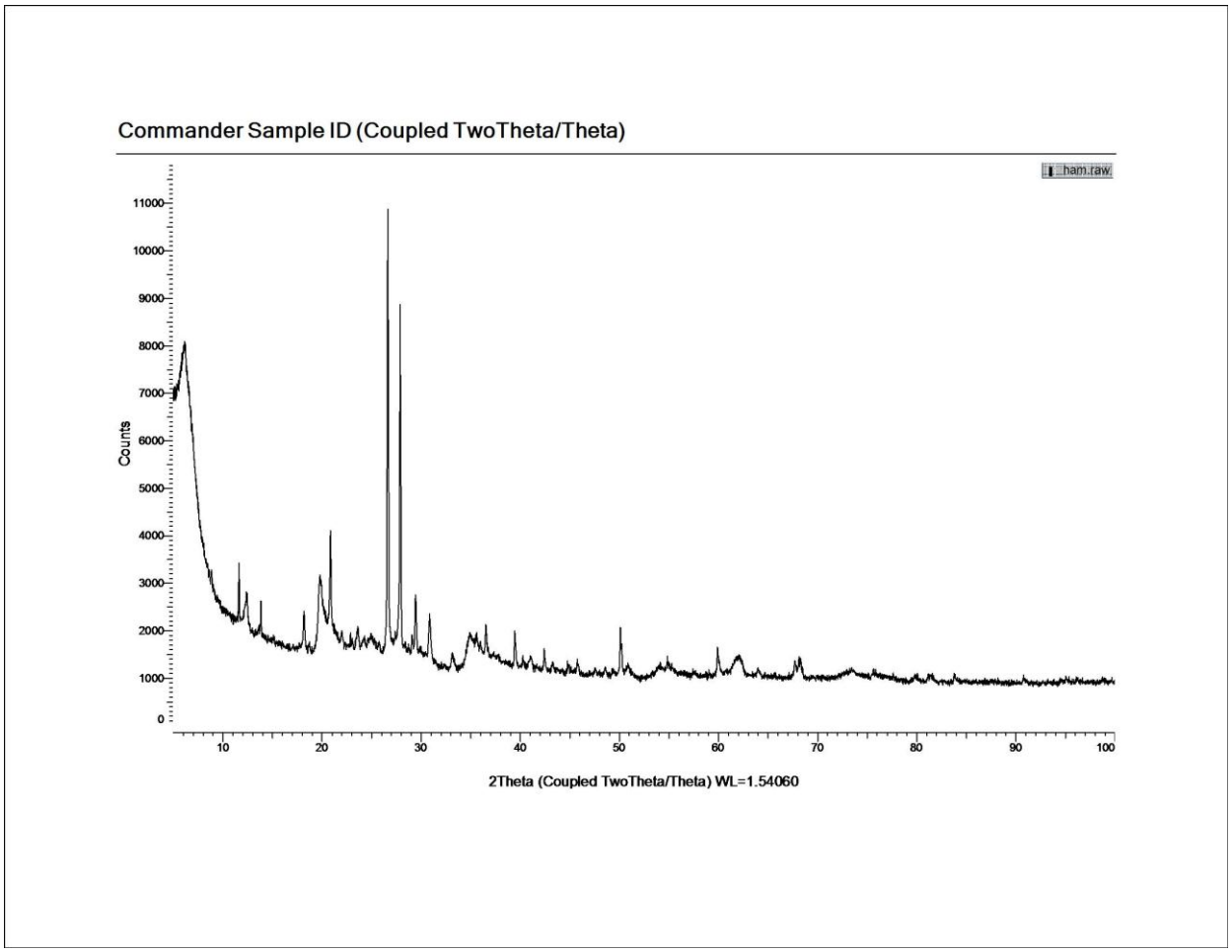
Rauf ve Tahir (2000), bentonit üzerinde Fe(II) ve Mn(II)' nin adsorpsiyon davranışını; çalkalama zamanı, adsorban miktarı, pH ve adsorban derişiminin optimize edilmiş şartları altında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çalışmışlardır. Termodinamik parametreleri hesaplayarak, elde edilen adsorpsiyon analizleri sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğunu araştırmışlardır.

Önceki yapılan çalışmalardan da görüldüğü üzere adsorpsiyon tekniği ile ağır metal giderimi etkin bir şekilde yapılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

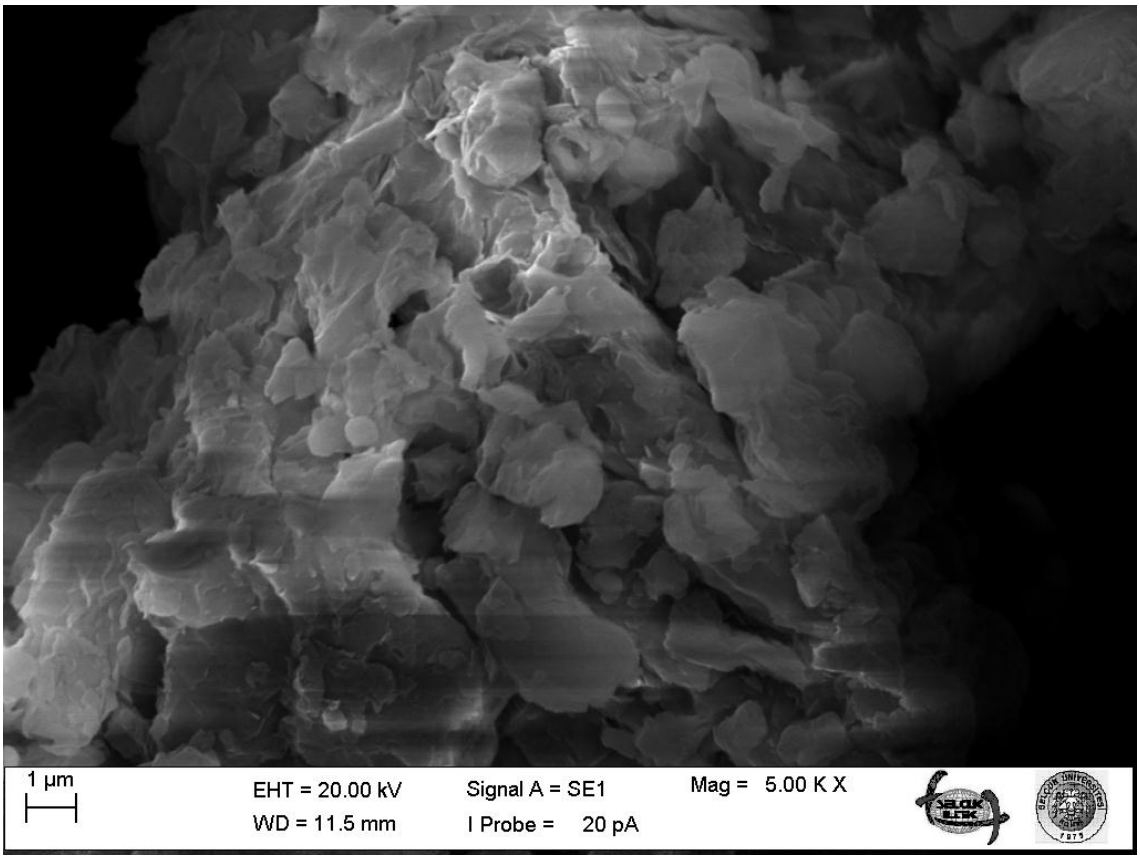
Absorblayıcı malzeme olarak doğal kil minerali olan nano mertebede montmorillonit kullanılmıştır. Kullanılan absorban Erzurum yöresine ait montmorillonit Anka Nanoteknoloji İnşaat Geoteknik Bilişim Gıda Ticaret Pazarlama Ltd. Şti.' den temin edilmiştir. Montmorillonitin minerolojik özeliklerini tespit için XRD analizi yapılmıştır (Şekil 3.1). XRD den elde edilen sonuçlara göre örneğimiz montmorillonit mineralinden oluştuğu gözlenmiştir. Çizelge 3.1.'de montmorillonit kilinin kimyasal bileşenleri verilmiştir. SEM görünümleri montmorillonitin tabakalı yapısını ve yüzey şeklini göstermektedir. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3.'te adsorbanın SEM görünümleri verilmiştir. Montmorillonit çıkarıldığı haliyle sarı renkte olduğu gözlemlenilmiştir.



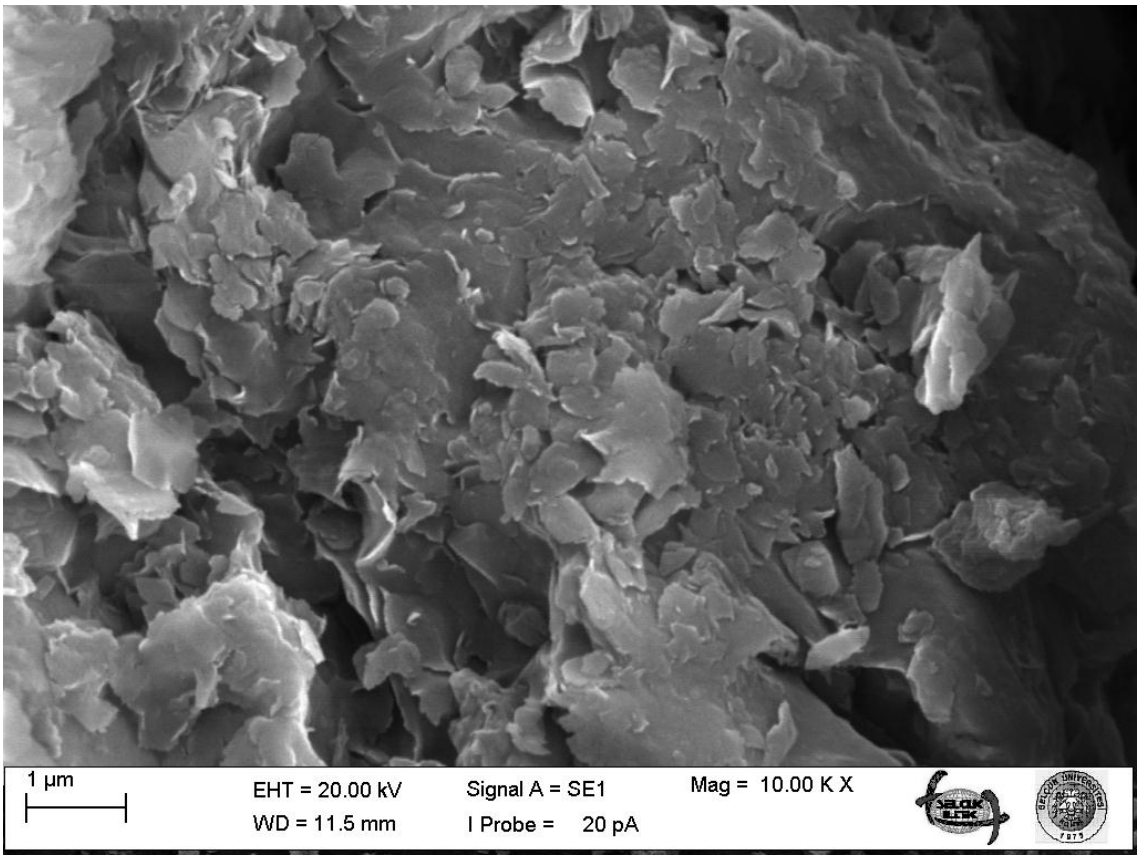
Şekil 3.1. Montmorillonit'in XRD analizi.

Çizelge 3.1. Doğal kil mineralinin kimyasal bileşenleri.

	Sembol	Bileşenler (%)
1	Na_2O	0,02
2	MgO	2,82
3	Al_2O_3	20,67
4	SiO_2	53,28
5	K_2O	0,82
6	CaO	1,71
7	TiO_2	0,63
8	Fe_2O_3	6,13
	LOI	14
	SiO_2/Al_2O_3	2,57
	SiO_2/Fe_2O_3	8,69
	SiO_2/MgO	18,89
	SiO_2/CaO	31,15



Şekil 3.2. Montmorillonit'in SEM görünümü 1.



Şekil 3.3. Montmorillonit'in SEM görünümü 2.

Deneyde metallerin konsantrasyonlarını tayin etmek için GBC marka, HG393AA model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, ZHWY-200B INCUBATOR SHAKER marka çalkalamalı inkübatör kullanılarak yapılmıştır. Tartımlar için SARTORIUS TE214S marka, analitik terazi kullanılmıştır. pH analizleri için HACH HQ40d MULTI marka pH metre kullanılmıştır. Ayrıca BINDER MARKA etüv ve ELEKTRO-MAK EM 4808 P marka santrifüj cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cam malzeme ve tartım cihazı kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde analitik saflıkta kimyasallar olup, Zn^{2+} çözeltisi için $ZnCl_2$ tuzu ve Pb^{2+} çözeltisi için $PbCl_2$ tuzları kullanılmıştır. pH ayarlamaları için 1M HCI ve 1M NaOH çözeltileri hazırlanmıştır.

3.3. Numunelerin Hazırlanması

Giderimi gerçekleştirilecek olan numunelere önceden belirlenen literatür taramasından ve deneysel uygunluk denemeleri neticesinde belirlenen mg/L dozunda sentetik atıksu hazırlanmıştır. Seyrelme işlemi yapılarak istenilen konsantrasyona ayarlandı ve her bir numune örneği 200 mL olarak çalışılmıştır.

3.3.1. Kurşun çözeltisi

$PbCl_2$'den 1,343 g alınarak 1L saf suda çözülmüş ve 1000 mg/L stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok çözelti seyreltme yapılarak istenilen derişimlere getirilmiştir.

3.3.2. Çinko çözeltisi

1000 mg/L'lik stok Zn^{+2} çözeltisi hazırlamak için $ZnCl_2$'den, 2,084 g olarak tartılıp, 1L saf suda çözüldürülmüştür. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan yeni çözeltiler kullanılmıştır.

3.4. Adsorpsiyonda Kullanılan Malzemenin Eklenmesi

Daha önce belirlenen ve 200 mL olan numuneler erlenlere eklenecek ve üzerine 50-400 mg aralığında adsorban ilavesi yapılıp çalkalamalı inkübatörde muameleye tabi tutulmuştur.

3.5. Arıtım Üzerine Sürenin Etkisinin Belirlenmesi

İnkübatöre yerleştirilen numuneler 1-300 dakika aralığında optimizasyon belirleme işlemleri yapılmış ve ilgili süre sonunda alınan numuneler filtre kâğıdından süzülerek okuma gerçekleştirilmiştir.

3.6. Arıtım Üzerine Adsorban Dozunun Etkisinin Belirlenmesi

İnkübatöre yerleştirilen süresi belirlenen numuneler 50-400 mg aralığında optimizasyon belirleme işlemleri yapılmış ve ilgili dozun sonunda alınan numuneler filtre kâğıdından süzülerek okuma gerçekleştirilmiştir.

3.7. Arıtım Üzerine Hızın Etkisinin Belirlenmesi

İnkübatöre yerleştirilen süre ve adsorban dozu belirlenen numuneler 100-300 rpm aralığında optimizasyon belirleme işlemleri yapılmış ve ilgili hız sonunda alınan numuneler filtre kâğıdından süzülerek okuma gerçekleştirilmiştir.

3.8. Arıtım Üzerine pH Etkisinin Belirlenmesi

İnkübatöre daha önce süre, doz ve hızı belli olan numuneler yerleştirilerek 2 - 9 pH aralığında optimizasyon belirleme işlemleri yapılmış ve ilgili pH sonunda alınan numuneler filtre kâğıdından süzülerek okuma gerçekleştirilmiştir.

3.9. Arıtım Üzerine Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

İnkübatöre yerleştirilen numuneler 25, 35, 45 ^{0}C aralığında optimizasyon belirleme işlemleri yapılmış ve ilgili sıcaklık sonunda alınan numuneler filtre kâğıdından süzülerek okuma gerçekleştirilmiştir.

3.10. Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Belirlenmesi

Çalışmada 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklık aralığında optimum şartlarda yapılan deneysel sonuçlara Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulamıştır. Eşitliklerinin lineer ilişkilerden yararlanılarak izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri hesaplanmıştır.

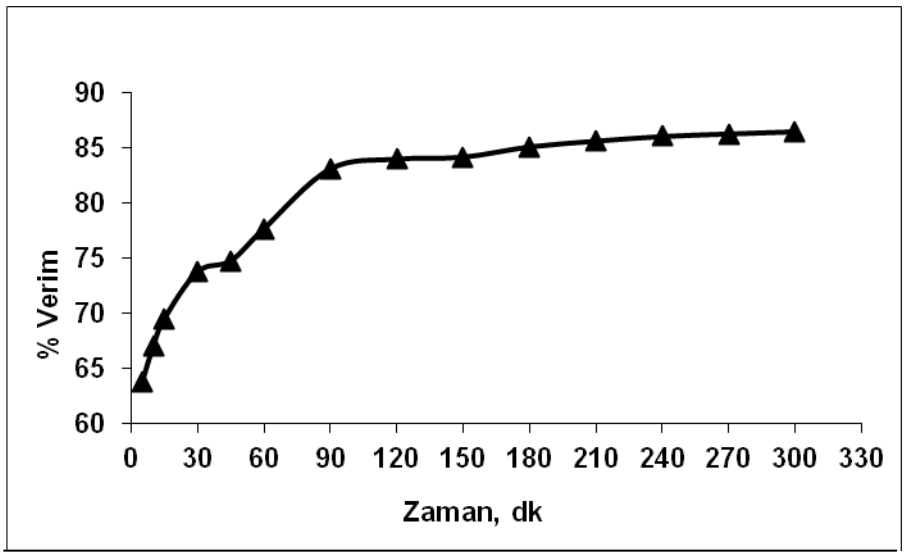
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Optimizasyon Çalışmaları

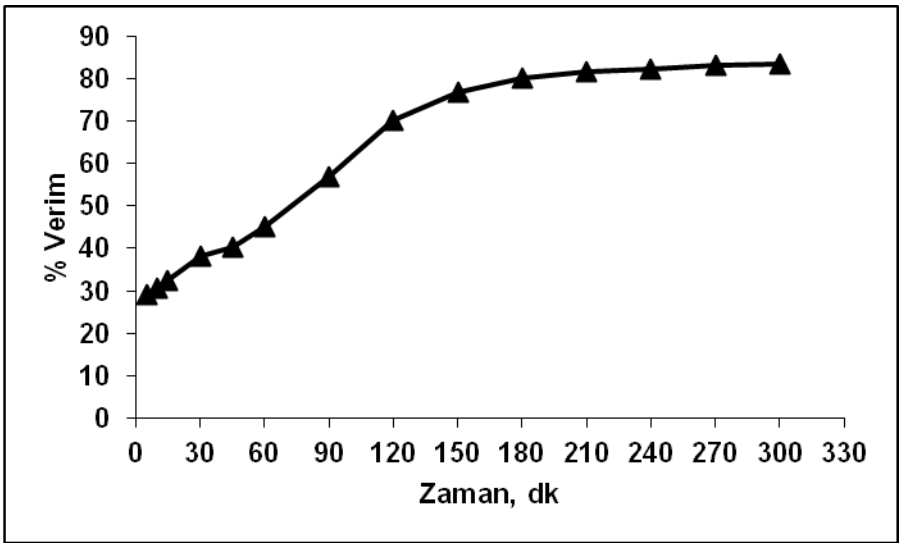
4.1.1. Ağır metal adsorpsiyonuna sürenin etkisi

200 mg/L Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren 200 mL'lik numunelerin içerisine 250 mg montmorillonit ilave edilmiş ve karıştırmaya bırakılmıştır. Sırayla 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 dakikalarda numuneler karıştırıcıdan alınmış ve filtreden geçirildikten sonra AAS'de okumalar yapılmıştır. Zamanla giderim verimleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

Zamanla adsorpsiyon belli bir süre artmış; bir plato değerine ulaştıktan sonra adsorpsiyon sabit kalmıştır. Pb^{2+} iyonun adsorpsiyonu 120. dakikada dengeye ulaşmış ve 120. dakikadan sonra ciddi bir giderim verimi gözlenmemiştir. Zn^{2+} iyonun adsorpsiyonu ise 180. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Pb(II)'nin zamana karşı giderim verimi grafiği



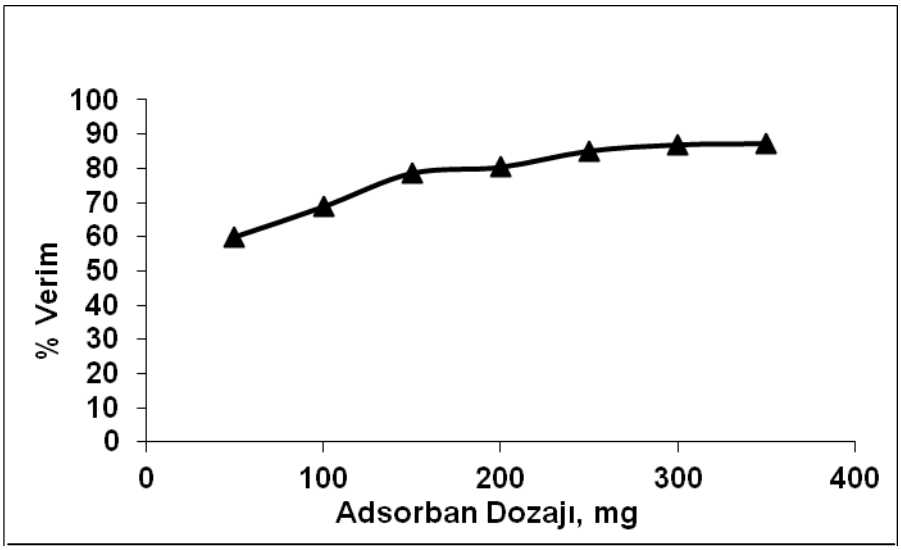
Şekil 4.2. Zn(II)'nin zamana karşı giderim verimi grafiği

4.1.2. Ağır metal adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi

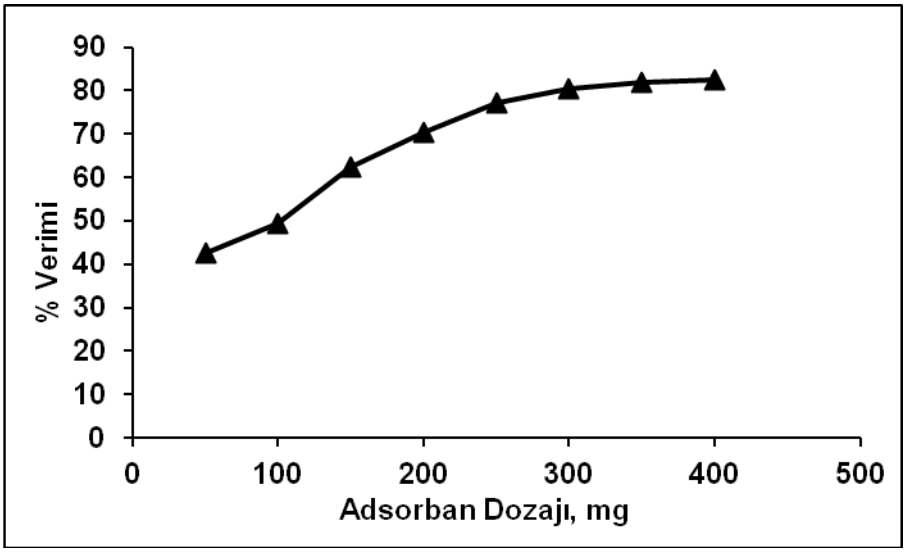
Çalışmanın bu bölümünde adsorban miktarının, Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.

Pb^{2+} metal iyonu için 200 mg/L giriş konsantrasyonunda, 200 mL'lik numunede ve 120 dakika denge süresinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mg adsorban dozlarında deneyler yürütülmüştür. Adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon verimi arttığı gözlenmiş fakat 250 mg'dan sonra ciddi bir verim artışı gözlenememiştir. Pb^{2+} metal iyonunun adsorpsiyonunda optimum adsorban dozu 250 mg olarak belirlenmiştir.

Zn^{2+} metal iyonu içinse 200 mg/L giriş konsantrasyonunda, 200 mL'lik numunede ve 180 dakikalık denge süresinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg adsorban dozlarında deneyler yürütülmüştür. Optimum adsorban dozajı ise 300 mg olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Pb(II)'nin adsorban dozuna karşı giderim verimi grafiği



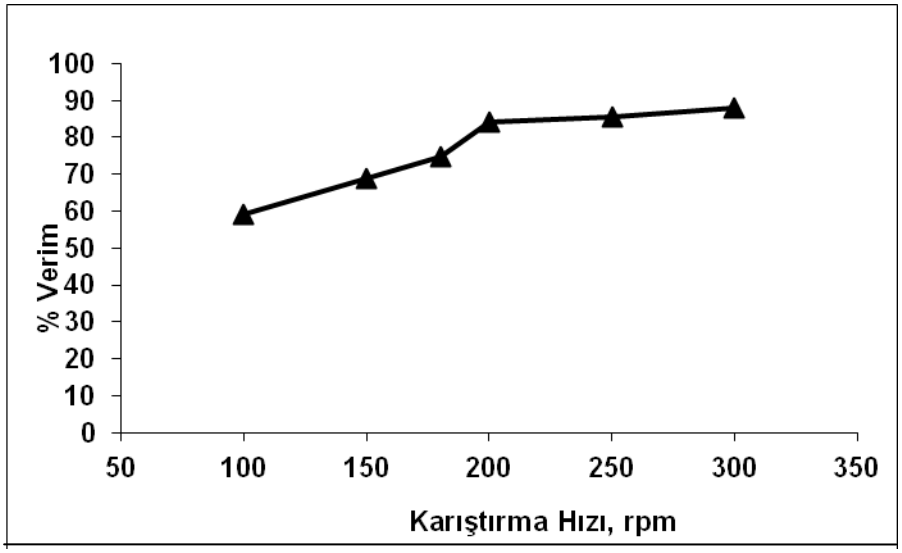
Şekil 4.4. Zn(II)'nin adsorban dozuna karşı giderim verimi garfiği

4.1.3. Ağır metal adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Belirlen optimum adsorban dozu ve adsorpsiyon denge süresinde farklı karıştırma hızlarında bir takım deneyler yürütülmüştür.

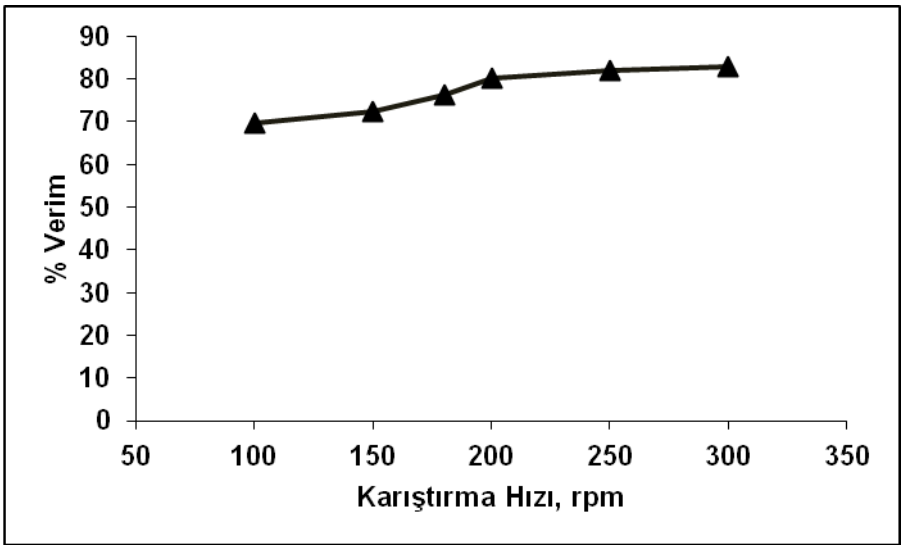
Pb^{2+} metal iyonu için; 200 mg/L giriş konsantrasyonunda, 250 mg adsorban miktarında ve 120 dakika denge süresinde 100,150, 180, 200,250,300 rpm karıştırma hızlarında deneyler yürütülmüştür. Farklı karıştırma hızlarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde adsorpsiyon, karıştırma hızı arttıkça verimin de arttığı gözlenmiş ve bir noktadan sonra

fazla bir verim artışı olmadığı görülmüştür. En ideal karıştırma hızının 200 rpm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Pb(II)'nin karıştırma hızına karşı giderim verimi grafiği

Zn^{2+} metal iyonu için; 200 mg/L giriş konsantrasyonunda, 300 mg adsorban miktarında ve 180 dakika denge süresinde 100, 150, 180, 200, 250, 300 rpm karıştırma hızlarında yapılan deneylerde karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında adsorpsiyon verimi hız arttıkça artmış ve bir noktan sonra sabit kalmıştır. Optimum karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir.

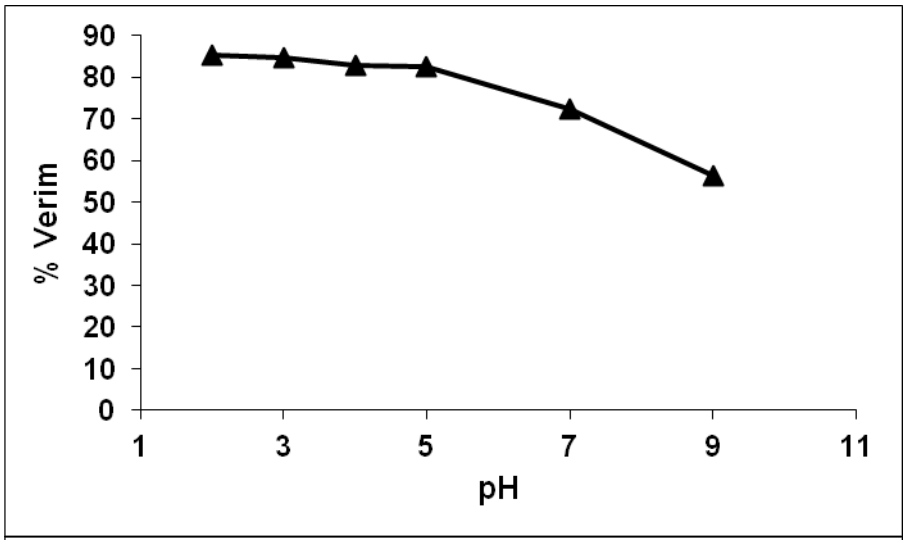


Şekil 4.6. Zn(II)'nin karıştırma hızına karşı giderim verimi grafiği

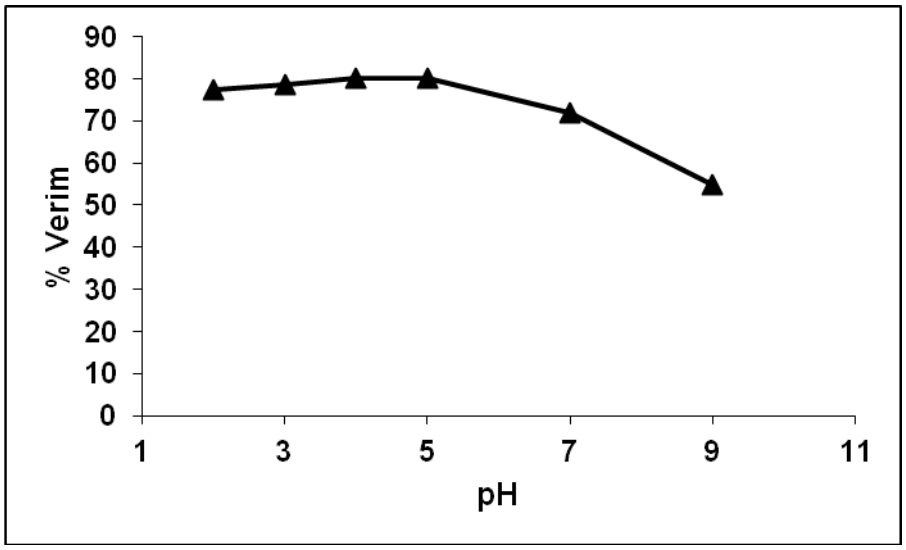
4.1.4. Ağır metal adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkileri incelenmiş ve sonuçlar, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'te verilmiştir.

Deneyler için hazırlanan sentetik atıksuların deneyler yapılmadan önce pH değerlerine bakılmış 5.0 ile 5.5 arasında salınım göstermiştir. 200 mg/L Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları içeren numuneler 2, 3, 4, 5, 7, 9 pH değerlerine HCI ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. 200 mg/L Pb^{2+} iyonları içeren numunelere 250 mg adsorban madde eklenmiş 200 rpm karıştırma hızında 120 dakika denge süresinde deney yapılmıştır. pH arttıkça verim azalmıştır. Suyun başlangıç pH'sı ve ekonomik olarak kimyasal madde kullanımı da dikkate alınarak pH değerinin 5 olarak alınması daha fizibil olduğu görüşünde birleşilmiştir. Yine 200 mg/L Zn^{2+} iyonları içeren numunelere 300 mg adsorban madde eklenmiş 200 rpm karıştırma hızında 180 dakika temas ettirilmiştir. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı pH değeri 5 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7. Pb(II)'nin farklı pH değerlerine karşı giderim verimi grafiği

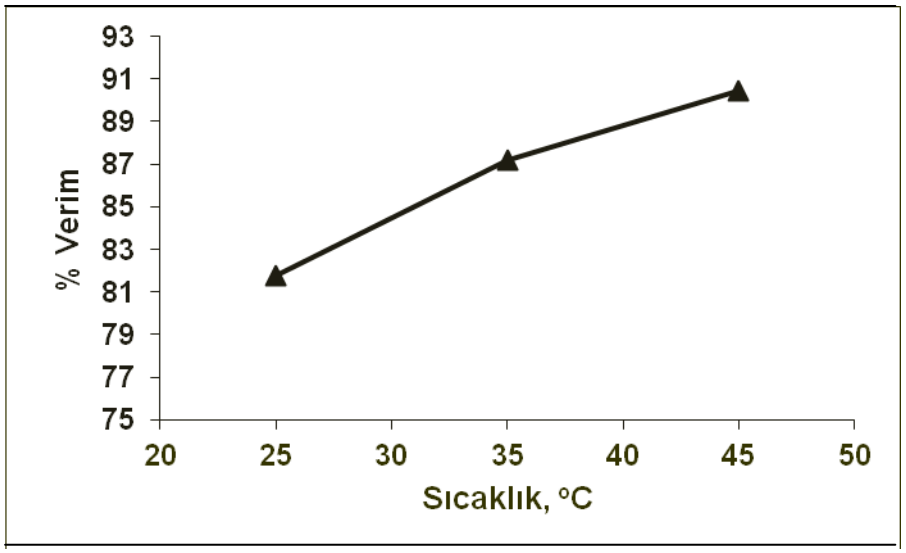


Şekil 4.8. Zn(II)'nin farklı pH değerlerine karşı giderim verimi grafiği

4.1.5. Ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

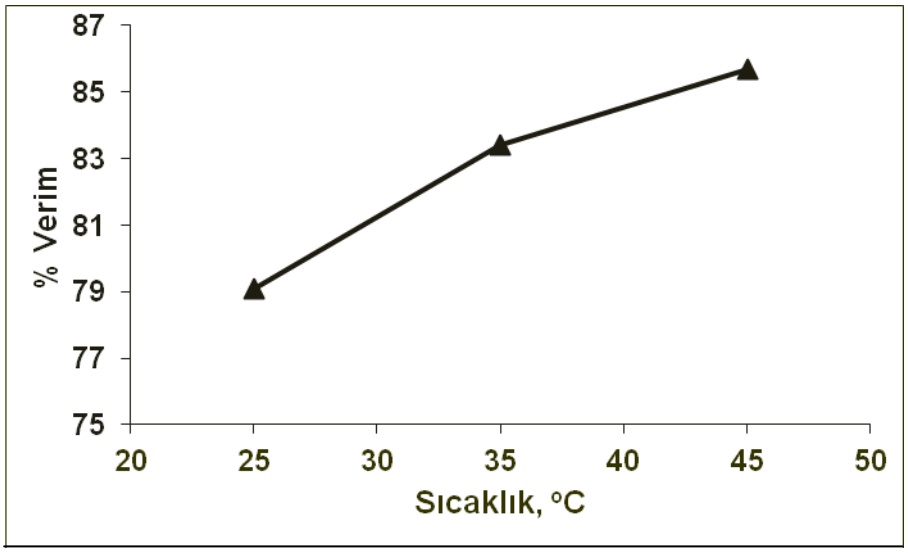
Çalışmanın bu bölümünde sıcaklığın, Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'te verilmiştir.

Pb^{2+} metal iyonu için; 200 mg/L giriş konsantrasyonunda, 250 mg adsorban dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH değeri 5'te ve 120 dakika temas süresinde 25, 35, 45 ^{0}C sıcaklılarda deneyler yürütülmüş ve Şekil 4.9'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi de artmıştır.



Şekil 4.9. Pb(II)'nin farklı sıcaklıklarda giderim verimi grafiği

Zn^{2+} metal iyonu için; 200 mg/L giriş konsantrasyonunda, 300 mg adsorban dozunda, 200 rpm karıştırma hızında ve 180 dakika temas süresinde, pH değeri 5'te ve 180 dakikalık temas süresinde 25, 35, 45 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.10'da görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile adsorpsiyon verimi doğru orantılıdır.

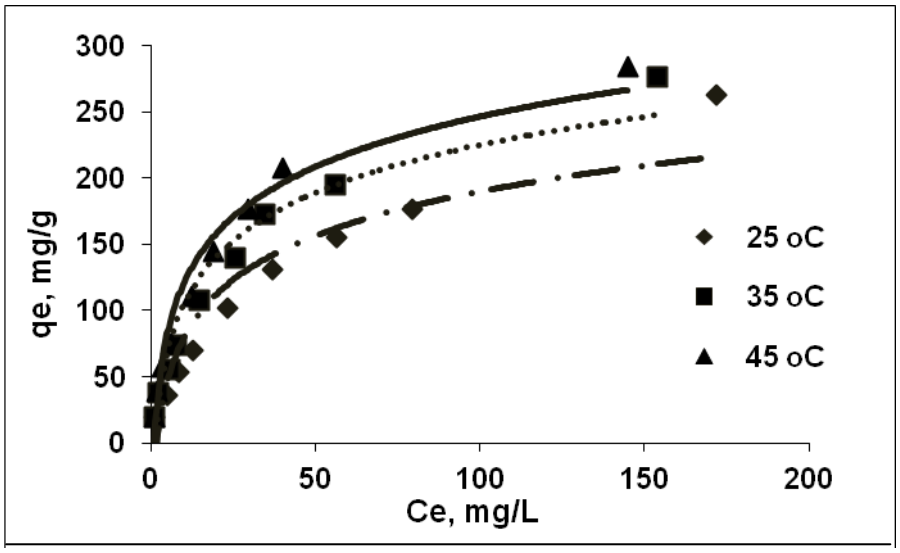


Şekil 4.10. Zn(II)'nin farklı sıcaklıklarda giderim verimi grafiği

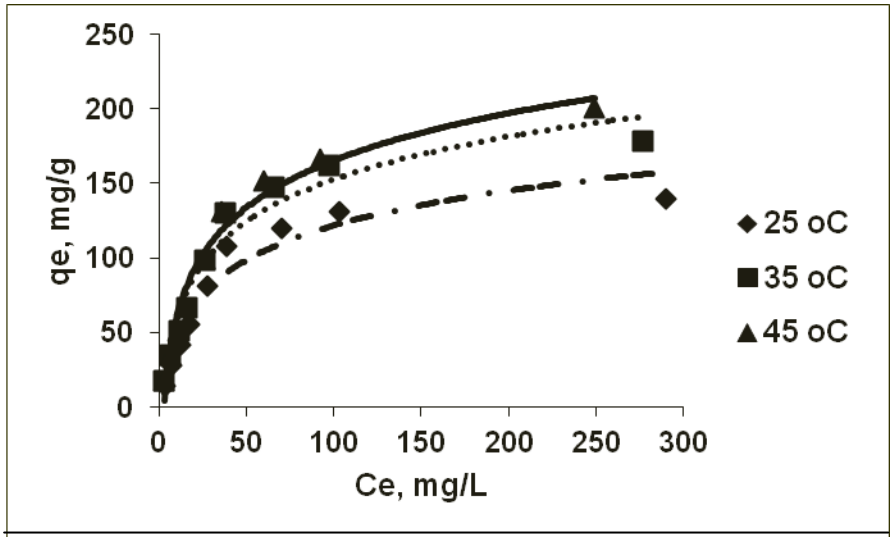
4.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Kurşun ve Çinko nano - montmorillonit üzerine adsorpsiyon izotermleri sıcaklık kontrollü incelenmiştir. Ortamdaki kurşun ve çinko iyon derişimleri 25 - 500 mg/L arasında değiştirilerek gram adsorban üzerine adsorplanan kirletici miktarının 25, 35 ve 45 ^{o}C sabit sıcaklık ve 200 rpm sabit karıştırma hızında çalışan karıştırıcıda dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değişimi belirlenerek elde edilen izotermler Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 verilmiştir.

Burada, deneylerden elde edilen denge eğrilerine üç değişik izoterm modeli uygulanmıştır. Bunlar, Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleridir.



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyon izoterm eğrisi

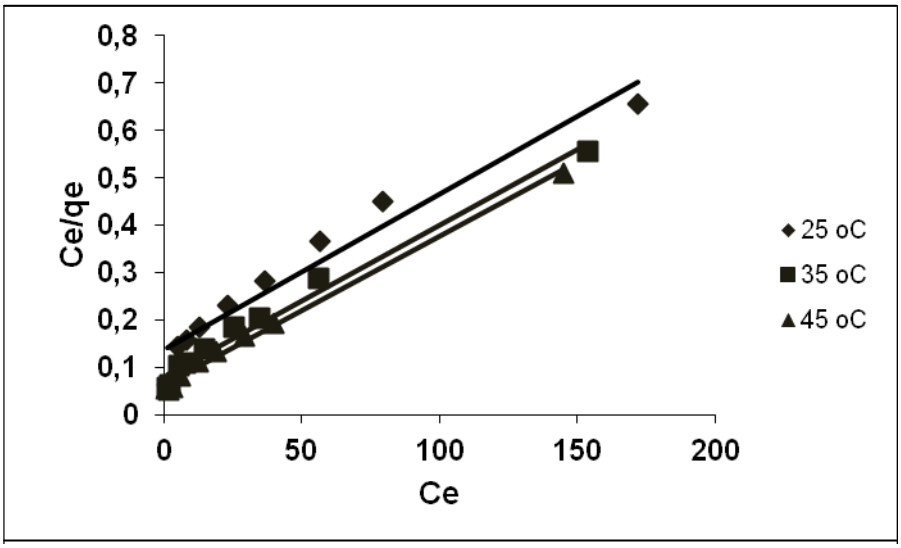


Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda Zn(II) adsorpsiyon izoterm eğrisi

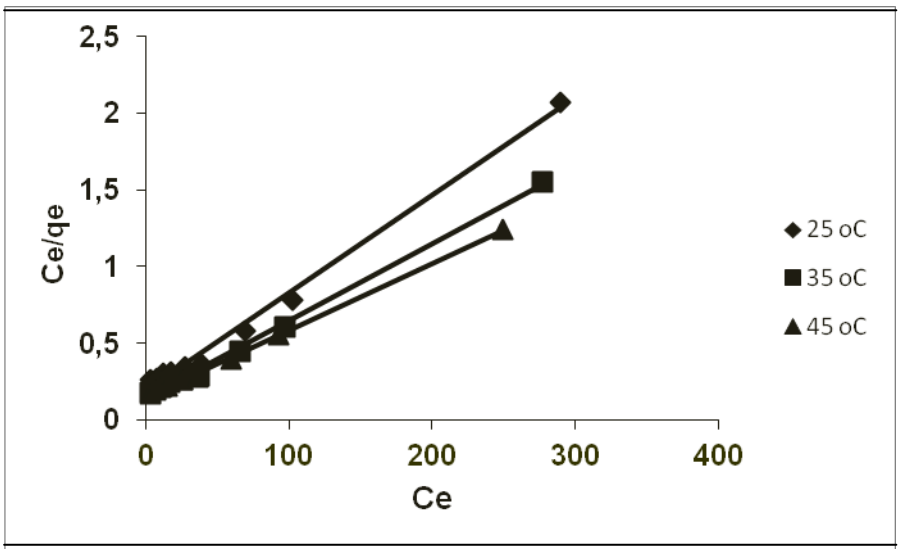
Her iki metal iyonu için çizilen adsorpsiyon grafiği incelendiğinde Şekil 1.3'de verilen adsorpsiyon izoterm tiplerinden I. tip izoterme benzerlik göstermektedir. Buna göre genellikle tek tabaka adsorpsiyonu karakterize etmektedir.

4.2.1. Langmuir izotermi

Bölüm 1.3.4.1'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.13, Pb^{2+} iyonu için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafiği vermektedir. Bu grafikten elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Şekil 4.14'te ise Zn^{2+} iyonu için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafiği verilmekte ve yine izoterm sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



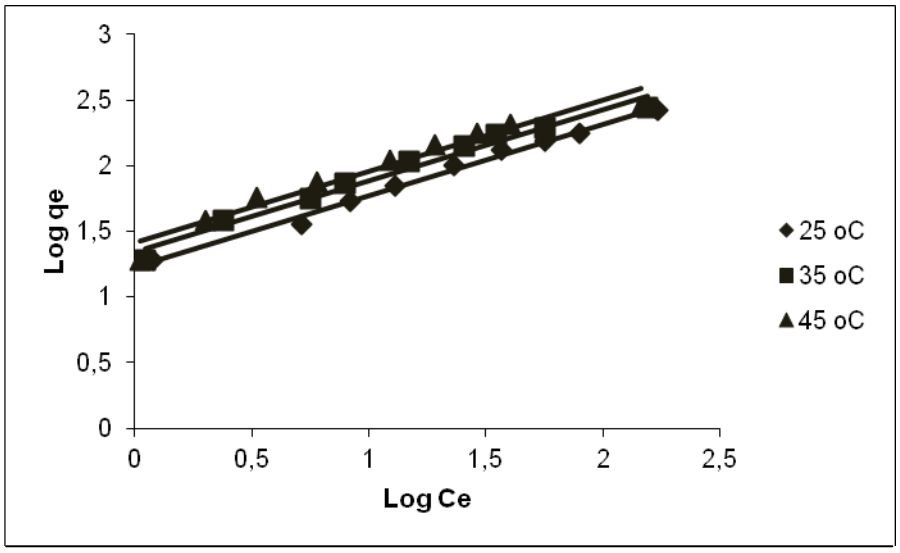
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



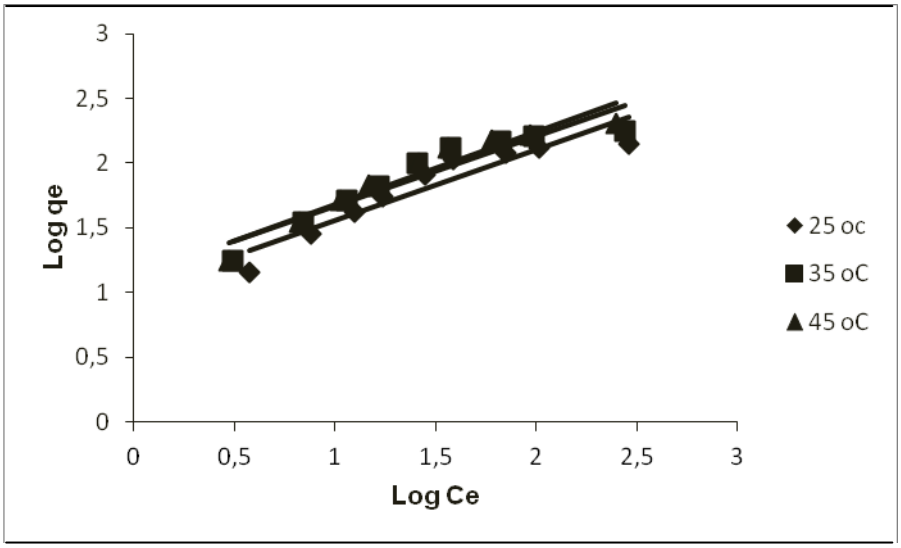
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda Zn(II) adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi

4.2.2. Freundlich izotermi

Bölüm 1.3.4.2'de verilen denklemlere göre hesaplanmış ve Şekil 4.15, Pb^{2+} iyonu için log q_e ile log C_e arasında çizilen grafiği vermektedir. Bu grafikten elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.16'te ise Zn^{2+} iyonu için log q_e ile log C_e arasında çizilen grafiği verilmekte ve yine izoterm sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



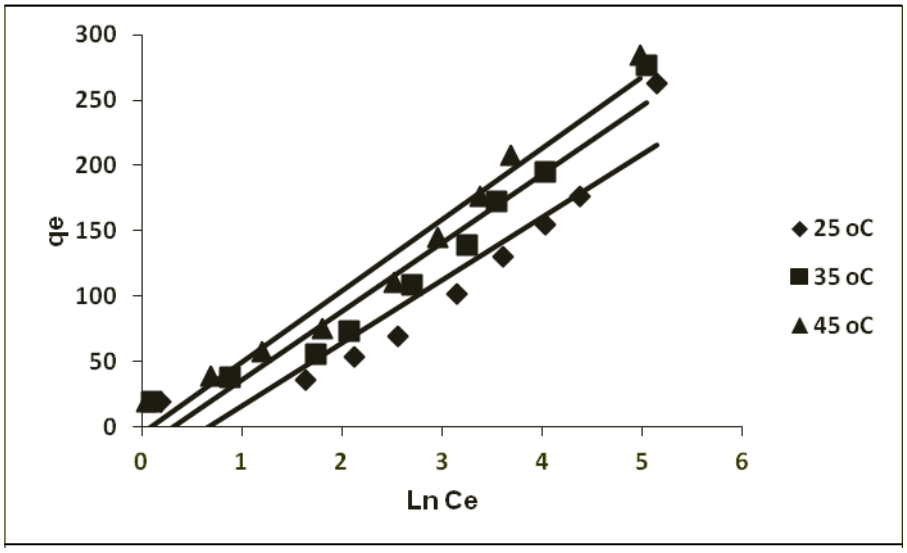
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



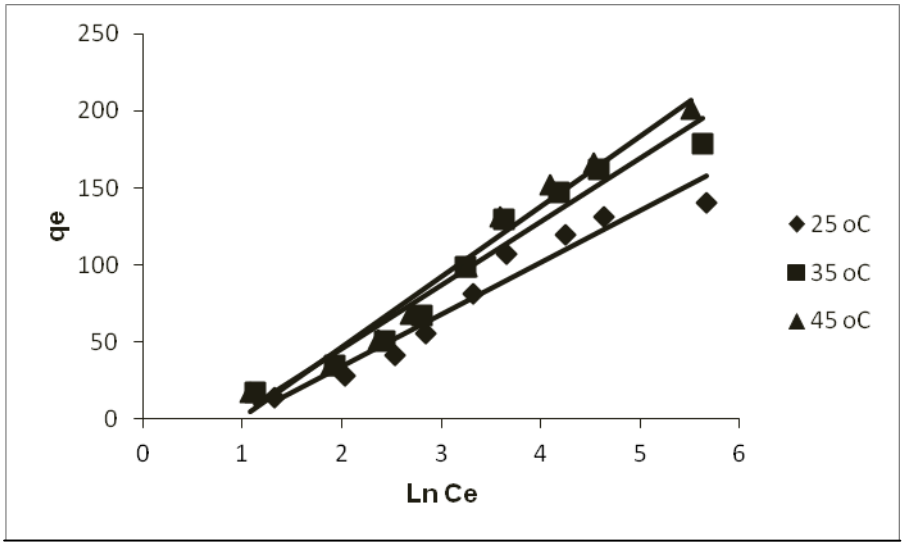
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda Zn(II) adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi

4.2.3. Temkin izotermi

Bölüm 1.3.4.3'de verilen denklemlere göre hesaplanmış ve Şekil 4.17, Pb^{2+} iyonu için q_e ile ln C_e arasında çizilen grafiği vermektedir. Bu grafikten elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.18'te ise Zn^{2+} iyonu için q_e ile ln C_e arasında çizilen grafiği verilmekte ve yine izoterm sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyonu için Temkin İzotermi



Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda Zn(II) adsorpsiyonu için Temkin İzotermi

Farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. R^2 değerleri bakımından kıyaslandığı vakit genel olarak her iki metal iyonu için farklı üç izoterm içinde Langmuir İzotermine daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.

Pb^{2+} metal iyonu için maksimum adsorplama kapasitesi 25 ^{0}C, 35 ^{0}C ve 45 ^{0}C sıcaklıklarda sırasıyla 30.30, 31.20, 32.26 mg/g'dır. Zn^{2+} metal iyonu için değerler sırasıyla 15.63, 20.00, 22.73 mg/g'dır.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

		Kurşun			Çinko		
Sıcaklık	**T**	**25 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**25 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**45 ^{0}C**
Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	**Q^0**	30.30	31.25	32.26	15.63	20.00	22.73
	b	0.1372	0.0815	0.0606	0.1829	0.1422	0.1485
	R^2	0.948	0.984	0.994	0.9932	0.9963	0.9983
	R_L	0.23 – 0.014	0.33 – 0.024	0.062 – 0.032	0.18 – 0.011	0.22 – 0.012	0.21 – 0.013
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	**K_F**	16.79	22.17	25.92	10.22	13.31	12.97
	n	1.83	1.84	1.85	1.83	1.85	1.77
	R^2	0.993	0.977	0.956	0.8748	0.8981	0.9239
Temkin Adsorpsiyon İzotermi	**B**	48.15	52.32	54.72	33.65	41.29	45.66
	A	31.94	15.83	5.40	33.21	37.17	44.90
	R^2	0.890	0.946	0.969	0.942	0.956	0.976

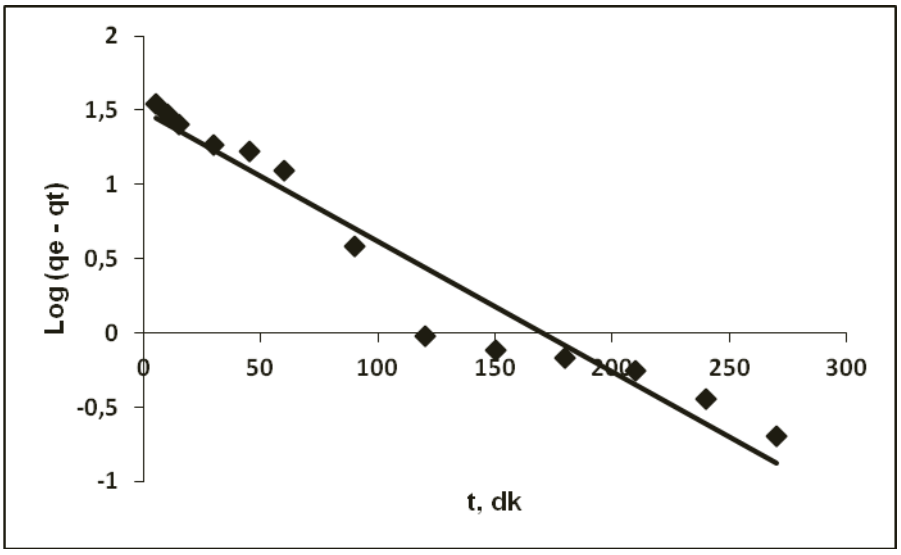
Q^0: mg/g, **b**: L/mg, **K_F**: L/g, **A**: L/g

4.3. Adsorpsiyon Kinetikleri

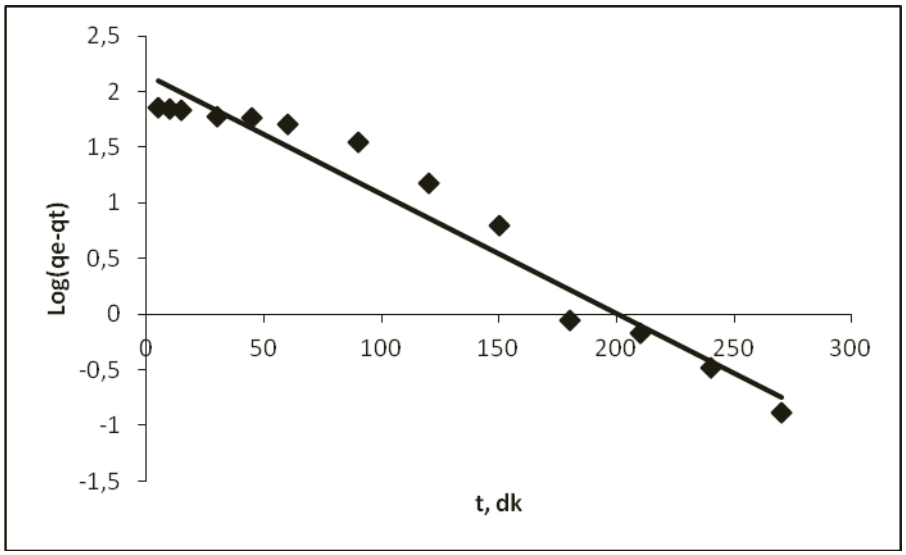
Çalışmanın bu bölümünde genel olarak Pseudo birinci derece kinetik modeli, Pseudo ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır.

4.3.1. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli

Bölüm 1.3.5.1.'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de nano - montmorillonit üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, $\log(q_e-q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



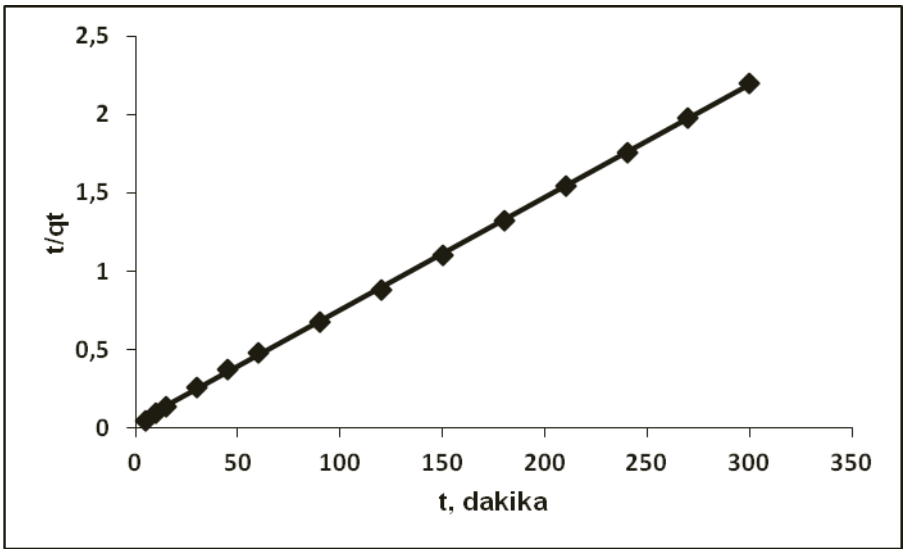
Şekil 4.19. Pb(II) adsorpsiyonuna ait Pseudo birinci dereceden kinetik modeli grafiği



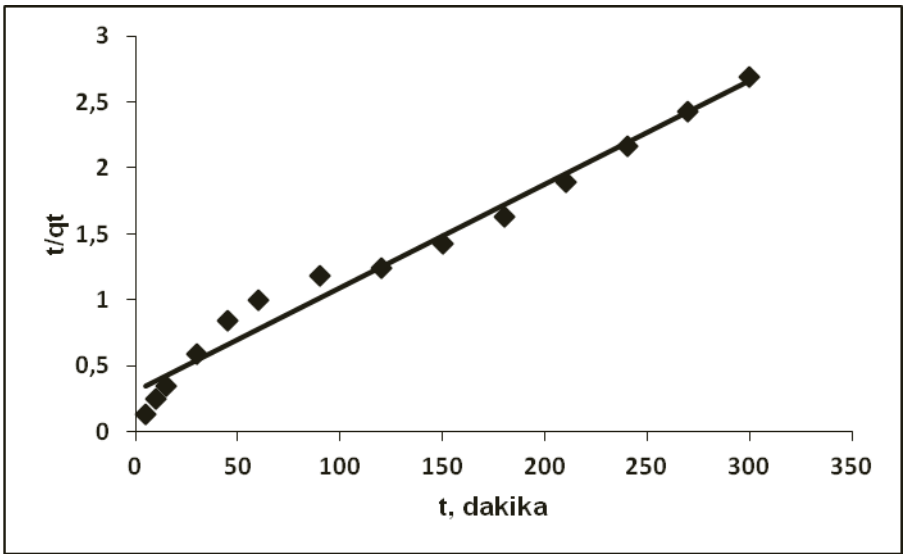
Şekil 4.20. Zn(II) adsorpsiyonuna ait Pseudo birinci dereceden kinetik modeli grafiği

4.3.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli

Bölüm 1.3.5.2.'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de nano - montmorillonit üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



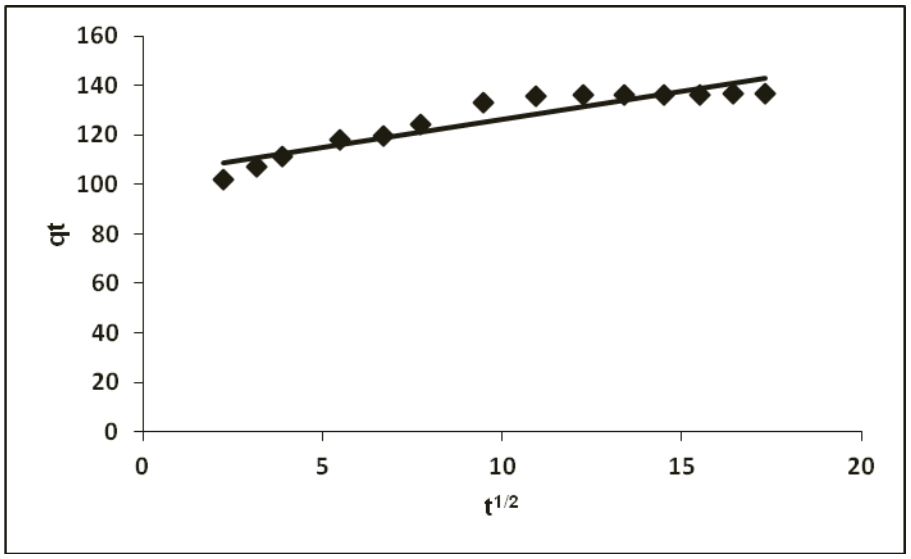
Şekil 4.21. Pb(II) adsorpsiyonuna ait Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli grafiği



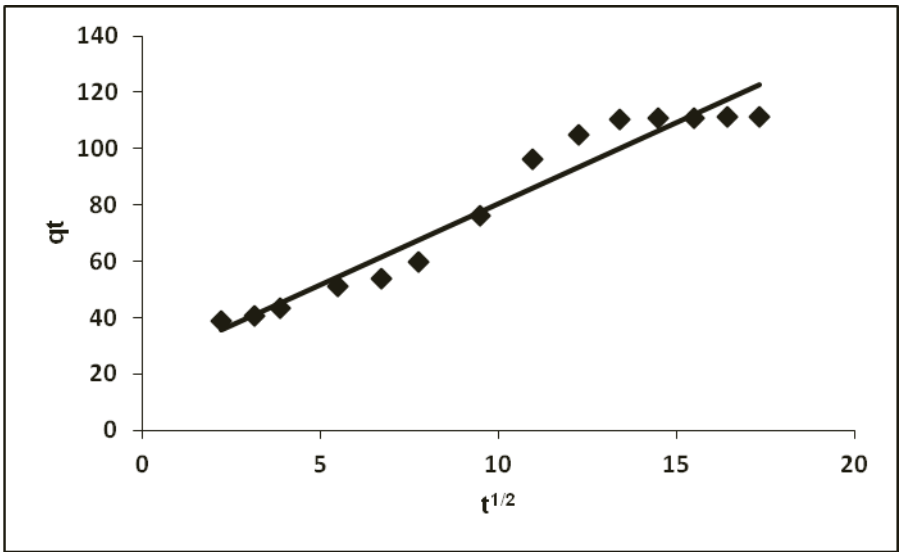
Şekil 4.22. Zn(II) adsorpsiyonuna ait Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli grafiği

4.3.3. Partikül içi difüzyon modeli

Bölüm 1.3.5.3.'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 25 ^{0}C sıcaklıkta deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de nano - montmorillonit üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.23. Pb(II) adsorpsiyonuna ait Partikül içi difüzyon modeli grafiği



Şekil 4.24. Zn(II) adsorpsiyonuna ait Partikül içi difüzyon modeli grafiği

Grafiklerden elde edilen sonuçlardan elde edilen verilerle yapılan hesaplamalarla Çizelge 4.2. hazırlanmıştır. Görüldüğü gibi, metal iyonlarının nano - montmorillonit üzerindeki adsorpsiyonu, Pseudo ikinci derece hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Diğer kinetik modellere iyi uymadığı görülmektedir. Özellikle qe deneysel değerleri ile qe hesap değerlerinin birbirine yakın değerler olduğu görülmekte ve R^2 değerleri her iki metal iyonu için 1'e oldukça yakındır.

Çizelge 4.2. Kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

	qe deneysel	Pseudo birinci dereceden kinetik modeli			Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli			Partikül içi difüzyon modeli	
		k_1	qe_{hes}	R^2	k_2 x10^3	qe_{hes}	R^2	k_{int}	R^2
Pb^{2+}	136.72	0.0087	30.77	0.947	1.7	138.88	0.999	2.26	0.865
Zn^{2+}	111.33	0.0108	143.81	0.954	0.21	126.58	0.978	5.78	0.944

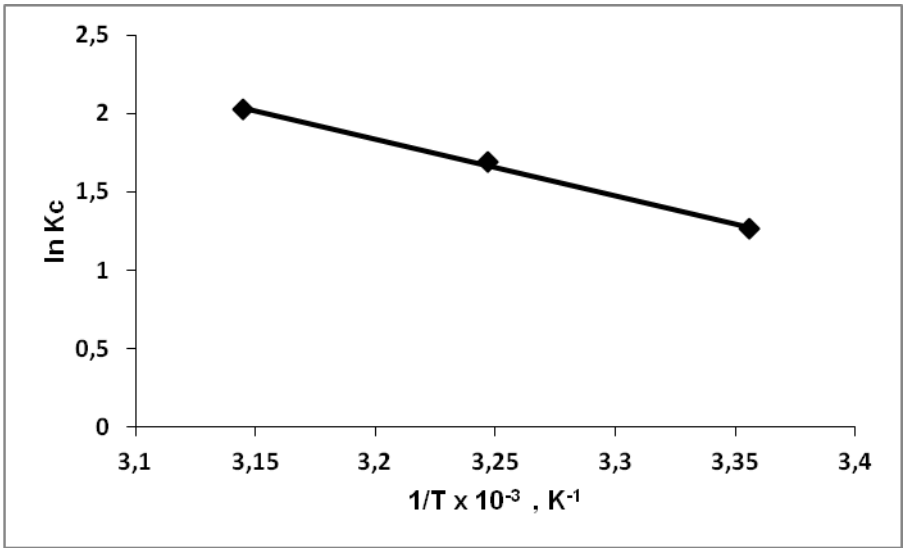
k_1: 1/dak, **qe**: mg/g, **k_2**: g/mg.dak, **k_{int}**: mg/g.dak

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

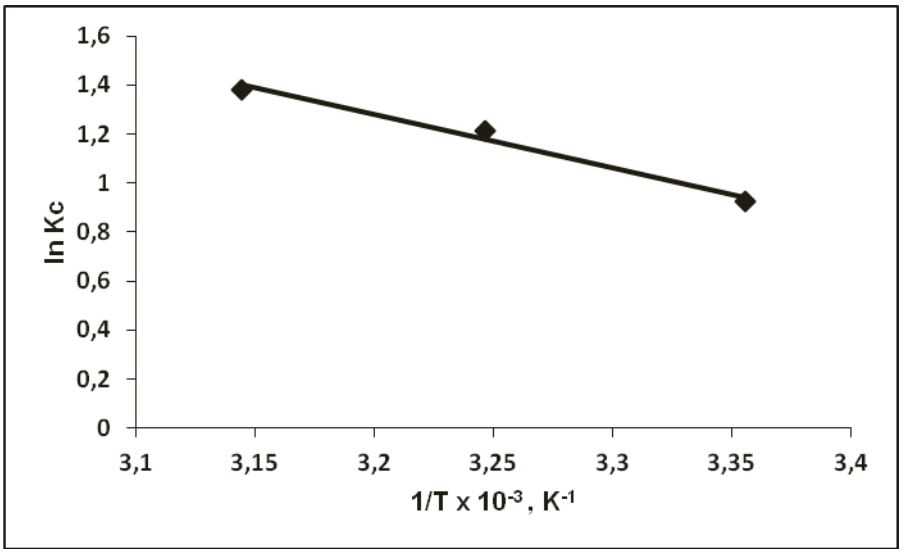
Termodinamik değerlendirmeler Bölüm 1.3.6'da bulunan denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. K_c sabiti yüzeyde bulunan metal konsantrasyonunun, çözeltideki metal konsantrasyonuna bölümü ile bulunur. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da ln K_c'ye karşı 1/T grafikleri verilmiştir. Çizelge 4.3'te her iki metal iyonu için farklı sıcaklıkta K_c değerleri verilmiş olup Çizelge 4.4'te farklı sıcaklıklarda serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Metal iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Metal iyonları	Sıcaklık, T (^{0}K)	298	308	318
Pb^{2+}	Kc	1.265	1.693	2.022
Zn^{2+}	(qe/Ce)	2.52	3.36	3.98



Şekil 4.25. Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler için 1/T–ln Kc grafiği



Şekil 4.26. Zn(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler için 1/T–ln Kc grafiği

Veriler 200 mg/L giriş konsantrasyonunda 298 ^{0}K, 308 ^{0}K, 318 ^{0}K sıcaklıklarında elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Metal iyonlarının farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

	Kurşun			**Çinko**		
Sıcaklık	**ΔG^0**	**ΔH^0**	**ΔS^0**	**ΔG^0**	**ΔH^0**	**ΔS^0**
298 ^{0}K	-3.13	29.87	110.86	-2.29	18.12	68.64
308 ^{0}K	-4.34			-3.10		
318 ^{0}K	-5.35			-3.66		

ΔG^0: kJ/mol, **ΔH^0:** kJ/mol, **ΔS^0:** J/mol.K

Sonuçlar incelendiğinde; ΔG^0 değerleri her iki metal iyonunun adsorpsiyonunda negatif çıkmıştır. ΔG^0 negatif çıkması prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade eder. Entalpi (ΔH^0) değişiminin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, serbest entropi (ΔS^0) değişiminin ise pozitif işaretli olması, metal adsorpsiyonu esnasında katı ile çözelti ara yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelir. Katı ile çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyondaki artış, adsorbent ile adsorbat arasındaki yakın ilişki ve birtakım yapısal değişikliklerden ileri gelmektedir (Annadurai vd, 2002).

Bu sonuçlara göre Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının, nano - montmorillonit üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yapılan çalışmada Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının nano - montmorillonit ile adsorpsiyonuna süre, adsorban dozajı, karıştırma hızı, pH, sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve bu metallerin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar tespit edilmiştir. Kullanılan adsorbanın (nano – montmorillonit) XRD analizleri ve SEM görüntüleri çekilmiştir. Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının nano - montmorillonit ile giderimi izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca termodinamik hesaplamalar da yapılmıştır. Yapılan kinetik model çalışmalarında her ikisi için de deneysel sonuçların Pseudo ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. İzoterm çalışmalarında ise en iyi sonuç Langmuir izoterm modelinde elde edilmiştir.

200 mg/L Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren 200 mL'lik numunelerin içerisine 250 mg nano - montmorillonit ilave edilmiş ve sırayla 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 dakika temas sürelerinde optimum temas süresi belirlenmiştir. Pb^{2+} iyonu için 120 dakika % 84 verim, Zn^{2+} iyonu için 180 dakika % 81 verim elde edilmiştir.

Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları için 200 mg/L giriş konsantrasyonunda, 200 mL'lik numunede ve 120 ve 180 dakika denge sürelerinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mg adsorban dozlarında çalışılmıştır. Pb^{2+} iyonu için optimum adsorban dozu 250 mg ve % 85 verim elde edilmiştir. Zn^{2+} iyonu için ise optimum adsorban dozu 300 mg olarak tespit edilmiş ve % 78 verim elde edilmiştir.

Optimum karıştırma hızını belirlemek için her iki metal iyonu için daha önce belirlenen optimum şartlarda ve 100, 150, 180, 200, 250, 300 rpm karıştırma hızlarında analizler yapılmıştır. Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonların adsorpsiyonunda optimum karıştırma hızlarının 200 rpm olduğu tespit edilmiştir. Verimler ise sırasıyla % 84 ve % 81'dir.

Kurşun ve çinko iyonlarının nano - montmorillonit ile giderimi üzerine pH'nın etkisi tespit edilmiştir. Belirlenen optimum şartlara bağlı kalarak 2, 3, 4, 5, 7, 9 pH değerlerinde optimizasyon çalışmaları yapılmış optimum değer olarak pH 5 belirlenmiştir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi araştırıldığında ise sonuçlar sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimin arttığını işaret etmektedir.

Çalışmada 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklık aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitliklerinin lineer ilişkilerden yaralanılarak izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri hesaplanmıştır. Kurşun ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunda regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorplama kapasitesi kurşun için 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklıklarda sırasıyla 30.30, 31.25, 32.26 mg/g, çinko için 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC sıcaklıklarda sırasıyla 15.63, 20.00, 22.73 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmış ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda 25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC'de Kurşun için sırasıyla R_L değeri 0.23 – 0.014, 0.33 – 0.024, 0.062 – 0.032, Çinko için sırasıyla 0.18 – 0.011, 0.22 – 0.012, 0.21 – 0.013 aralığındadır. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

Metal iyonlarının nano - montmorillonit üzerindeki adsorpsiyonu, Pseudo ikinci derece hız kinetiğine çok iyi uymaktadır ve R^2 değerleri her iki metal iyonu için 1'e oldukça yakındır. Ayrıca qe deneysel değerler ile hesap değerleri bir birine oldukça yakındır. Kurşun iyonu için R^2 değeri 0.999 ve qe deneysel değer 136.72 iken hesap değeri 138.88'dir. Çinko iyonu için ise R^2 0.954 ve qe deneysel değer 111.33 iken qe hesap değeri 126.58'dir.

Yapılan termodinamik hesaplar sonucunda, kurşun ve çinko iyonlarının nano – montmorillonit adsorpsiyonunda $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ değerleri pozitif olup; kurşun için, 29.87 kJ/mol ve 110.86 J/mol.K, çinko için, 18.12 kJ/mol ve 68.64 J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Burada görülen reaksiyon endotermiktir. $\Delta G°$ değerleri ise kurşun için -3.13, -4.34, -5.35 kJ/mol, çinko için; -2.29, -3.10, -3.66 kJ/mol'dur. Kurşun ve çinko gideriminin yüksek sıcaklıklarda iyi olduğu görülmektedir. Pozitif $\Delta H°$ adsorpsiyon sıcaklığının endotermik özelliğini açıklayan bir faktördür. $\Delta G°$ değerleri her iki metal iyonunun adsorpsiyonunda negatif çıkmıştır. $\Delta G°$ negatif çıkması prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade eder.

Sonuç olarak uygun işlemler ve optimum şartlar sağlandıktan sonra doğal nano-montmorillonit minerali, Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya konmuştur. Fakat burada Nano mertebedeki montmorillonit ile nano boyutta olmayan montmorillonit killerinin adsorplama kapasiteleri ve verimleri arasında ciddi bir farklılık görülmemiştir. Srivastava ve arkadaşları 1989 yılında Pb ve Cd giderimi için montmorillonit kilini adsorban olarak kullanmış ve

oldukça yüksek verim elde etmişlerdir. Aynı şekilde Undaybeytia ve diğerleri (1996) Cd ve Zn gideriminde montmorillonit kili kullanmışlar ve yine yüksek adsorplama kapasitesi elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise nano – montmorillonit kili ile Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderilmesinde kullanılmış ve nano adsorban kullanılmasının ekstra bir getirisi olmadığı görülmüştür.

5.2. Öneriler

Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri çevre ve insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık sular çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen kirlilik değerlerinin altına düşürülmelidir.

Galvanizleme, polimer işleme ve diğer uygulamaların sonucu olarak endüstriyel atık suda ortaya çıkan kirlilik çinko içeren sulardır. Bu ve bunun gibi ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için, adsorpsiyon, iyon değiştirme, çöktürme, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon, ters osmoz gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin bir çoğu belli pH aralıklarında kullanılabildiği gibi işletme fiyatları da yüksektir. Ağır metal arıtımında en etkili yöntemler adsorpsiyon ve iyon değiştirmedir. Bir çok doğal ve atık malzeme, sahip oldukları fizikokimyasal karakterlerden dolayı adsorbent özelliği taşımaktadır. Bir adsorbent hem maliyet bakımından ucuz ve bol bulunabilen malzeme olmalıdır.

Bu çalışma, sonuçları itibarı ile ülkemizin değişik bölgelerinde temini kolay olan montmorillonit, Pb^{2+} ve Zn^{2+} yükü (ve diğer ağır metaller) fazla olan endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Nano mertebesindeki montmorillonit ile nano olmayan montmorillonit arasında ciddi verim farkı olmamamsına rağman Pb^{2+} ve Zn^{2+}'nin yüksek verimle giderilmesi sağlanabilmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar gerçeğe dönüştürülürse, ağır metal gideriminde yüksek verimler elde edilebilir ayrıca bir çok pahalı metot yerine kullanılabilir.

Montmorillonit yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Pazar fiyatı aktif karbonun fiyatından yaklaşık 20 kat daha ucuzdur. Bu nedenle özellikle montmorillonit ağırlıklı killerin, sulu çözeltilerdeki Zn^{+2}, Pb^{+2} gibi metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliklerini ortaya koymak için bazı çalışmalar yapılmıştır (Brigatti, 1996).

Montmorillonit kilinin adsorpsiyon mekanizmasında adsorban olarak kullanılması ile arıtım sonucu açığa çıkan arıtma çamurları T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığının 05.07.2008 tarih ve 26927 sayı ile resmi gazetede yayınlanan Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik kapsamında, 19 08 07 kodlu atıkların bertaraf yöntemleri ile arıtma sonucu çıkan atıklar bertaraf edilebilir.

KAYNAKLAR

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite, effect of pH and organic substances, *Water Research* 37, 1619-1627.

Aksu, A., Sag, Y., Nourbakhsh, M., Kutsal, T., 1993. "Atıksulardaki Bakır, Krom Ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi", *Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences*, 19, 285-293.

Alessia, C., Mignardi, S. and Ferrini, V., 2006. Copper and Zinc Decontamination from Single- and Binary-Metal Solutions Using Hydroxyapatite, *Article in Press*.

Altın, O., Özbelge, H.Ö., Dogu, T., 1996, Ağır Metal İyonlarının Toprakta İyon Değişimi, *UKMK-2 Bildiri Kitabı*, İstanbul, 1258-1265.

Anonim, 2005, "TS 266", Sular-insani Tüketim Amaçlı Sular, TSE, Ankara.

Annadurai, G., Juang, R- S., Lee, D-J., 2002, Use of Cellulose – Based Wastes for Adsorption of Dyes From Aqueous Solution, *J. Hazard Mater*, 92: 263- 274.

Atanassova, I., 1999, "Competitive Effect of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel on Ion Adsorption and Desorption by Soil Clays", *Water, Air and Soil Pollution*, 113, 115-125.

Baş, A. L., ve Demet Ö., 1992, " Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller." *Ekoloji Çevre Dergisi*; 2(5), 42-46.

Brigatti M.F., Campana G., Medici L., et al., 1996, "The influence of layer charge on Zn^{2+} and Pb^{2+} sorption by smectites", Clays Clay Miner, 31, 477-483.

Brohi, R., Topbaş, T., Kahraman, R., 1998, "Çevre Kirliliği", *T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları*, Ankara.

Castaing, P., Assor, R., 1986, "Heavy metal origin and concentration in the sediments of the pointe a pitre bay", *Env. Geo. Water Science*; 8(4), 175- 184.

Çay, S., Uyanık, A., Özaşık, A., 2004, Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, 38, 273-280.

Çelebi, F., Argun, M.E., Özdemir, C., Dursun, Ş., 2005, Ağır metal içeren atık suların klinoptilolit kulanılarak arıtımı, *Türkiye Pomza Sempozyumu ve Sergisi 2005,* Isparta, 339-342.

Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varang, G., Akaya, E., 2008, "Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi ", *III. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO*, Fatih Üniversitesi, İstanbul.

Derrel, 1991, "Trace Elements in Human Nutrition Micronurients in Agriculture", *SSSA, Book Series 4*, USA.

Desborough, G.A., 1995, Acetic acid leachability of lead from clinoptilolite-rich rocks that extracted heavy metals from polluted drainage water in colorado, *U.S. Geological Survey (Preliminary Report), Open-File Report s*. 95-49.

Ersöz, M., Pehlivan, E., Duncan, H.J., Yıldız, S., Pehlivan, M., 1995, Ion Exchange equilibra of heavy metals in aqueous solution on new chelating resins of sporopollenin, *Reactive Polymers* 24, 195-202.

Etçi, Ö., 2008, "Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 52-55.

Freundlich, H.M.F., 1906, " Over The Adsorpstion in solition", *Zeitschrift für Physikalische, Chemie* , 57A, 385-470.

Hill, C.G., 1977, An introduction to chemical engineering kinetics and reactor desing, *John Wiley and Sons. Inc*., USA., 594 p.

Ho, Y.S. and McKAY, G., 1999, "Pseudo-second order model for sorption processes" *Process Biochem*, 34, 451-465.

Ho, Y. S., Porter, J. F., McKAY, 2002, Equilibrium İsotherms Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nichel and Lead Single Component Systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1-33.

Ho, Y.S., 2004, "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions" *Scientometrics*, 59, 171-177.

Kang, S., Lee, J., Moon, S., Kim, K., 2004, Competitive adsorption characteristics of Co^{+2}, Ni^{+2} and Cr^{+3} by IRN-77 cation Exchange resin in synthesized wastewater, *Chemosphere*, 56(2), 141-147.

Kara, M., Yüzer, H., Sabah, E., Çelik, M.S., 2003, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, 37, 224-232.

Kayacan, S., 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bil. Ens.*, Ankara.

Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler ders notları No:35, *Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü*, 148-173.

Kılıç, M., Keskin, M, E., Mazlum, S ., 2005, "Aktif Çamur Biyosorpsiyon Özelliği ile Atıksulardan Pb(II) İyonunun Uzaklaştırılmasının İncelenmesi" *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9- 1, 89-94.

Klassen, C.D., Amdur, M.O., and Doull, J., 1986, "Toxicology." 3th Ed. *Macmillan Publishing Company*, NewYork.

Kobya, M., 2001, Adsorpsiyon Prosesleri, Bölüm 1 ve 6, *Gebze İleri Teknoloji Enst.* , Gebze, Kocaeli.

Lagergren, S.,1898, "About the theory of so-called adsorption of soluble substance" *Handlingar*, 24, 1-39.

Langmuir, I., Am J., 1918, "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica Plantinum" *Chem. Soc.*, 1361-1403.

Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water, *Mining Eng*., 42(6), 604-608.

Mellah A., Chegrouche S., 1997, "The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite", Water Res., 31, 621-629.

McKAY, G., Blair, H.S., FİNDON A., 1989, Equilibrium Studies for the Sorption of Metal-Ions onto Chitosan, Ind. Chem., 28A, 356-360.

Ming, D.W., Dixon, J.B., 1987, Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method, *Clays Clay Miner.*, 35, 463-468.

Mutluay, H., Demirak, A., 1996, "Su Kimyası", *Beta basım yayım dağıtım A. Ş.,* s. 83- 94.

Naseem R., Tahir S.S., 2001, "Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent", Water Res., 35, 3982-3986.

Oymak, İ., Sekman, E., Top, S., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G., 2008, "Kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun izoterm ve kinetik analizi", *III. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO*, Fatih Üniversitesi, İstanbul.

Örnek, A., 2006, Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{2+}, Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 3.

Özacar, M., Yılmaz, G., Şengil, İ.A., 2002, Kalsine alunit üzerine dispers boyaların adsorpsiyonu, *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(1), 40-44.

Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., 1984, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite., *J. Chem. Tech. Biotechnol*., A 34, 367-374.

Rauf, N., Tahir, S.S., 2000, Termodynamıcs of Fe(II) and Mn(II) Adsorptıon onto Bentonite from Aqueous Solutions, *J. Chem. Thermodynamics* , 32, 651- 658.

Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, W., 2005, Removal and Recovery of Lead(II) from Single and Multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) Solutions by Crop Milling Waste (black gram husk), J. Hazar. Mater , B 117, 65-73.

Satterfield, C., 1980, Heterogeneous Catallysis in Practice, *Mc-Graw Hill Book Company Ltd*., New York, 452 p.

Seader, J.D., and Herley, E.J., 1988, Separation Process Principles, *John Wiley& Sons.*, NewYork.

Sevindir, H.C., Pakdil, N.B., 2005, Pomza taşı kullanılarak içme sularından demir ve mangan giderilmesi, *Türkiye Pomza Sempozyumu ve Sergisi 2005*., (Gündüz, L., Deniz, V.), Isparta, 321-325.

Sheha, R. R., 2007, Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 18-26.

Singh V. N., 1988, Environ. Technol. Lett., 9,1153-1162.

Srivastava S.K., Tyagi R., Pal N., 1989, "Studies on the removal of some toxic metal-ions. 2. Removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaolinite", Environ. Technol. Lett., 10, 275-282.

Smith, J.M., and Van Ness, H.C., 1987, Introduction to chemical engineering thermodynamics, 4th., *McGraw-Hill*, Singapore.

Şahan, S., 2004, "Mihalıççık Yöresi Killeri ve Şaphane Alünitinin Su Arıtımında Kullanılabilirliğinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üni. Fen Bil.Ens*., 85.

Şengül, F., Küçükgül, E. Y., 1997, Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, *D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi*, 4. Baskı, İzmir,s. 94-96.

Tekir O., 2006, Fındık curufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bil. Ens*.,Sakarya.

Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysis, Acta Physiochim", *Acta Pysiochim USSR*, 12, 217.

Temur, S., 1994, Endüstriyel Hammaddeler Kitabı, *Çizgi Kitapevi,* 84-86.

Tonguç, E., 1992, " Meslek Hastalığı Klavuzu Broşürleri", *Türk Tabipler Birliği Yayını*, Ankara.

Tunalı, S., 2003, "Mihalıççık Yöresi Killerinin Özelliklerinin Belirlenmesi ve Su Arıtımında Kullanılabilirliğinin incelenmesi" Doktora Tezi, *Eskisehir Osmangazi Ün. Fen Bilimleri Ens*., 104.

Undaybeytia T., Morillo E., Maqueda C., 1996, "Adsorption of Cd and Zn on montmorillonite in the presence of a cationic pesticide", Clays Clay Miner, 31, 485-490.

Van Hılle, R. P., Boshoff, G. A., Rose, P. D., Duncan, J. R., 1999, A Continuous for the Biological Treatment of Heavy Metal Contaminated Acid Mine Water. Resources, *Conservation and Recycling,* Vol. 27, pp.157-167.

Vasylechko, V.O., Gryshchouk, G.V., Kuz'ma, Y.B., Lebedynets, L.O., Oliyarnyk, O.Y., 2000, "Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolit", *Adsorption Science & Technology*, 18 (7), 621-630.

Weber, W.J., and Morris, J.C., 1963, "Kinetics of. adsorption on carbon from solution" *J. Saint Eng Div Am Soc Civ Eng*., 89, 31-39.

Worral, W.E., 1986, Clays and Ceramic Raw Materials, *2nd. Edition*, 139 p.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., 2003, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 37, 948-952.

Yıldız, N., 2004, "Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu" *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Yıldız, S., 2004, Konya Ana Tahliye Kanalında Ağır Metal Kirliliğinin ICP – AES Tekniği İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 20.

Zheng, W., Li, X.M., Yang, Q., Zeng, G.M., Shen, X.X., Zhang, Y. And Liu, J.J., 2007, Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by Carbonate Hydroxyapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Metarials*, Article in Press.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Okan DUMAN
Uyruğu	**:**	Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Anamur, 05.11.1986
Telefon	**:**	05074592590 - 05444512879
Faks	**:**	-
e-mail	**:**	okanduman33@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Anamur Lisesi, Anamur, Mersin**	**2004**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2010**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	
Doktora	:	**-**	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011 - 2012	Ekonaz Çevre Danışmanlık Mühendislik San. Tic. Ltd. Şti.	Çevre Mühendisi Çevre Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Duman, O., Kurtkulak, H., Erdirençelebi,D., 2009, "Anaerobik Ön Arıtım Geçirmiş Süt Endüstrisi Atıksularının Ardışık Aerobik Arıtımı", *IV. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO*, Fatih Üniversitesi, İstanbul.