T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOBALT(II) VE KADMİNYUM(II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İHTİVA EDEN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI

Neşe BAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
2019

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

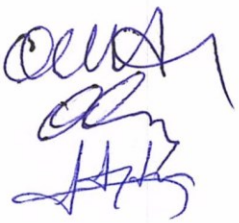
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Sevda HÜNÜR tarafından yapılan **"METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İÇEREN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI"** konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Ünvan	Ad Soyad
Başkan	: Prof.Dr. Orhan ACAR
Üye	: Prof.Dr.Ömer YAVUZ (Danışman)
Üye	: Prof.Dr. Fırat AYDIN



Tez Savunma Sınav Tarihi:

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

..../..../2019

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

TEŞEKKÜR

Akademik yolda attığım ilk adımdan bu aşamaya kadar geçen süreçte bana yol gösteren, gerekli bilgiye ulaşma ve kat ettiğim yolda bu donanımı doğru şekilde kullanarak, bilgisini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ömer YAVUZ'a teşekkürlerimi sunuyorum

Neşe BAL

Haziran 2019 - DİYARBAKIR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR……. I

İÇİNDEKİLER……..... II

ÖZET……..... V

ABSTRACT……..... VI

ÇİZELGE LİSTESİ……..... VII

ŞEKİL LİSTESİ……..... VIII

KISALTMA VE SİMGELER……..……..…….. XIII

1. GİRİŞ……..……..... 1

1.1. Ağır Metaller 1

1.1.1. Ağır Metallerin Kullandığı Yerler 2

1.1.2. Sudaki Ağır Metal Kirliliği 2

1.1.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri 2

1.1.4. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri 2

1.1.4.1. İyon Değiştirme..... 4

1.1.4.2. Ters Osmoz..... 4

1.1.4.3. Ultrafiltrasyon..... 4

1.1.4.4. Çöktürme..... 4

1.1.4.5. Elektroliz..... 5

1.1.4.6. Ağır Metallerin Adsorpsiyon Tekniğiyle Giderilmesi..... 5

1.1.5. Kobalt (Co)..... 6

1.1.5.1. Kobalt Kaynakları..... 6

1.1.5.2. Kobaltın Sağlık Açısından Etkileri..... 7

1.1.5.3. Kullanım Alanları..... 7

1.1.5.4. Etki Mekanizması..... 7

1.1.6. Kadmiyum (Cd)..... 7

1.1.6.1. Kadmiyum Kaynakları..... 8
1.1.6.2. Toprakta Kadmiyum..... 8
1.1.6.3. Sağlık Açısından Etkisi..... 8
1.1.6.4. Kullanım Alanları..... 9
1.1.6.5. Etki Mekanizmaları..... 9
1.2. Adsorpsiyon..... 10
1.2.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler..... 10
1.2.1.1. Temas Süresinin Etkisi..... 11
1.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi..... 11
1.2.1.3. Adsorbanın Yüzey Alanın Etkisi..... 11
1.2.1.4. Adsorbatın Yapısının Etkisi (Adsorplanan)..... 11
1.2.1.5. Adsorbanın Başlangıç Konsantrasyonu..... 11
1.2.1.6. pH Etkisi..... 12
1.2.2. Adsorpsiyon İzotermleri..... 12
1.2.2.1. Langmuir İzoterm..... 12
1.2.2.2. Freundlich İzotermi..... 13
1.2.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi..... 13
1.2.2.4. Temkin İzotermi..... 14
1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği..... 14
1.2.3.1. Lagergren Modeli (Birinci Derece Kinetik Modeli)..... 15
1.2.3.2. Ho Mc Kay Modeli (ikinci dereceden kinetik modeli)..... 15
1.2.3.3. Elovich Kinetik Modeli..... 16
1.2.3.4. Weber-morris Kinetik Modeli..... 16
1.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği..... 16
1.3. Kil Mineralleri..... 17
1.3.1. Killerin Oluşumu..... 18
1.3.2. Killerin Sınıflandırılması..... 19

1.3.2.1. Klorit Grubu Kil Mineralleri 20
1.3.2.2. İllit Grubu Kil Mineralleri 21
1.3.2.3. Kaolinit Grubu Kil Mineralleri 21
1.3.2.4. Montmorillonit Grubu Kil Mineralleri 21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 23
3. MATERYAL VE METOT 24
3.1. Materyal 24
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 28
3.1.2. Adsorbanlar 28
3.2. Adsorpsiyon Deneyleri 28
3.2.1. İzoterm Deneyler 28
3.2.2. Kinetik Deneyler 28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 29
4.1. FT-IR 29
4.2. TGA ve DTA 30
4.3. Kilin Kimyasal Analizi (XRF) 31
4.4. Normal Kil Difragtrogramı (XRD Analizi) 32
4.5. SEM Analizi 32
4.6. Deneysel Çalışmalar 35
4.6.1. Co (II) İzoterm Verileri 35
4.6.2. Cd (II) İzoterm Verileri 48
4.6.3. Co (II) Kinetik Verileri 61
4.6.4. Cd (II) Kinetik Verileri 73
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 87
6. KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ 93

ÖZET

KOBALT (II) VE KADMİNYUM (II)İYONLARININ SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İHTİVA EDEN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neşe BAL

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

Bu çalışmanın amacı doğal klorit kili kullanarak sulu çözeltiden kadmiyum (II) ve kobalt(II) iyonlarını uzaklaştırmaktır. Temas süresi, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu gibiadsorpsiyonu etkileyen parametreler incelendi. Kinetik veriler Lagergren, Ho Mc Kay, Weber Morris ve Elovich denklemlerine uygulandı. Kinetik deneysel verilerkobalt ve kadmiyum iyonları içinHoMcKay hız denklemine uyduğu ve 298 K'deki korelasyon katsayılarının 0,9834, 0,997 olduğuhesaplanmıştır. İzoterm verileri Freundlich, Langmuir, temkin ve D-R modellerine uygulandı. 298 K, 308 K ve 318 K'deki Langmuir tek tabaka kapasitesi kobalt ve kadmiyum iyonları için sırasıyla 19,96, 12,73 ve 23,98 mg Co/g kil ve 25,12, 26,52, 25 mgCd/g kil olarak hesaplandı. Termodinamik parametreler CO^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının doğal klorit kili üzerindeki adsorpsiyonun kendiliğinden, endotermik adsorpsiyon esnasında entropinin arttığı gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, kil, kadmiyum, kobalt, HoMcKay, Langmuir, Termodinamik

ABSTRACT

REMOVAL OF KOBALT (II) AND CADMINIUM (II) IONS WITH CHLORITE CONTAINING CLAYS FROM AQUEOUS SOLUTION

MSc THESIS

Neşe BAL

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

The aim of study is to remove cadmium(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by natural chlorite clay. Effecting adsorption parameters such as contact time, temperature, initial concentration were investigated. Kinetic experimental data were applied to Lagergren, Ho Mc Kay, Weber Morris, and Elowich equations. Kinetic experimental data was obeyed Ho Mc Kay equation for cobalt and cadmium ions and correlation coefficientsare 0,9834 and 0,9997 at 298K respectively. The isotherm experimental data were analyzed by Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin - Radushkevich models. Langmuir mono layer adsorption capacity of cobalt and cadmium ions were 19.96; 12.73 and 23.98 mg Co/g clay and 25.12; 26.52 and 25.00 mg Cd/g clay at 298, 308 and 318 K, respectively. The thermodynamic parameters indicated that adsorption of cobalt(II) and cadmium(II) ions onto natural klorit clay were spontaneous, endothermic, and the entropy increased during adsorption.

Keywords: Adsorption, Clay, Cadmium, Cobalt, HoMcKay, Langmuir, Thermodynamics

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Sanayiden çevreye salınan metal türleri	2
Çizelge 1.2.	Çeşitli toksik metallerin kaynakları ve sağlık etkileri	3
Çizelge 1.3.	Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	6
Çizelge 1.4	Kil minerallerin sınıflandırılması	19
Çizelge 4.1.	IR piklerinden elde edilen veriler	29
Çizelge 4.2.	XRF'le yapılan kilin kimyasal analizi örnek adı	32
Çizelge 4.3.	Normal numunenin kimyasal bileşen verileri	34
Çizelge 4.4.	EDS grafik veri analizi tablosu	34
Çizelge 4.5.	Co(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri	35
Çizelge 4.6.	Co(II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri	47
Çizelge 4.7.	Co adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler	47
Çizelge 4.8.	Cd(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri	48
Çizelge 4.9.	Cd(II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri	59
Çizelge 4.10.	Cd adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler	60
Çizelge 4.11.	Klorit ihtiva eden kilin üzerine Co(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri	61
Çizelge 4.12.	Klorit ihtiva eden kilin üzerine Co (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler	72
Çizelge 4.13.	Klorit ihtiva eden kilin üzerine Cd(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri	73
Çizelge 4.14.	Klorit ihtiva eden kilin üzerine Cd (II) 'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler	84
Çizelge 4.15.	Co(II) ve Cd(II) Arrhenius Aktivasyon parametreleri	85

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Tetrahedron tabakası a) Tetrahedron yapıtaşı b) Silika tabakası	18
Şekil 1.2.	Oktahedron tabakası a) Oktahedron yapıtaşı b) Alümina tabakası c) Alümina tabakasının temsili gösterimi	19
Şekil 1.3.	Kil minerallerinin yaprakçıklarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı	20
Şekil 1.4.	İki, üç ve dört tabakalı kil minerallerinin kristal yapısı	20
Şekil 4.1.	Doğal kilin IR spekturumu	30
Şekil 4.2.	Doğal kilin TGA ve DTA eğrileri	30
Şekil 4.3.	Doğal kilin XRD difraktrogramı Ch: klorit, İl: İllit, Q: Kuartz ve Cal: Kalsit	32
Şekil 4.4.	Aktive edilmemiş numunenin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.5.	Aktive edilmemiş numunenin EDS-1 verileri	33
Şekil 4.6.	Co Çalışma grafiği	36
Şekil 4.7.	298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	36
Şekil 4.8.	298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	37
Şekil 4.9.	298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi	37
Şekil 4.10.	298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 4.11.	298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 4.12.	308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	39
Şekil 4.13.	308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	39

Şekil 4.14. 308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 40

Şekil 4.15. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 40

Şekil 4.16. 308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 41

Şekil 4.17. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi 41

Şekil 4.18. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi 42

Şekil 4.19. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 42

Şekil 4.20. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 43

Şekil 4.21. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 43

Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri 44

Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermleri 44

Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri 45

Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri 45

Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri 46

Şekil 4.27. Co(II) doğal kil üzerindeki adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği 48

Şekil 4.28. Cd Çalışma grafiği 49

Şekil 4.29. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi 49

Şekil 4.30. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi 50

Şekil 4.31. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 50

Şekil 4.32. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 51

Şekil 4.33. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 51

Şekil 4.34. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi 52

Şekil 4.35. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi 52

Şekil 4.36. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 53

Şekil 4.37. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 53

Şekil 4.38. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 54

Şekil 4.39. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi 54

Şekil 4.40. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi 55

Şekil 4.41. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 55

Şekil 4.42. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 56

Şekil 4.43. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 56

Şekil 4.44. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri 57

Şekil 4.45. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermleri 57

Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri 58

Şekil 4.47. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri 58

Şekil 4.48. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri 59

Şekil 4.49. Cd(II) doğal kil üzerindeki adsorpsiyonu için Van‟t Hoff grafiği 60

Şekil 4.50. Co Çalışma grafiği 62

Şekil 4.51. Co (II) 298 K Kinetik çizimi 62

Şekil 4.52. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 63

Şekil 4.53. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 63

Şekil 4.54. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 64

Şekil 4.55. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 64

Şekil 4.56. Co (II) 308 Kinetik çizimi 65

Şekil 4.57. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 65

Şekil 4.58. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 66

Şekil 4.59. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 66

Şekil 4.60. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 67

Şekil 4.61. Co (II) 318 K Kinetik çizimi 67

Şekil 4.62. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 68

Şekil 4.63. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 68

Şekil 4.64. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 69

Şekil 4.65. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 69

Şekil 4.66. Co (II) Farklı sıcaklıklardaki Kinetik çizimi 70

Şekil 4.67. Farklı sıcaklıklardaki Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 70

Şekil 4.68. Farklı sıcaklıklardaki Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 71

Şekil 4.69. Farklı sıcaklıklardaki Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 71

Şekil 4.70. Farklı Sıcaklıklarda Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 72

Şekil 4.71. Cd (II) Çalışma Grafiği 72

Şekil 4.72. Cd (II) 298 K Kinetik çizimi 74

Şekil 4.73. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 74

Şekil 4.74. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 75

Şekil 4.75. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 75

Şekil 4.76. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 76

Şekil 4.77. Cd (II) 308 K Kinetik çizimi 76

Şekil 4.78. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 77

Şekil 4.79. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 77

Şekil 4.80. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 78

Şekil 4.81. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 78

Şekil 4.82. Cd (II) 318 K Kinetik çizimi 79

Şekil 4.83. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 79

Şekil 4.84. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 80

Şekil 4.85. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 80

Şekil 4.86. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 81

Şekil 4.87. Cd (II) Farklı sıcaklıklardaki Kinetik çizimi 81

Şekil 4.88. Farklı sıcaklıklardaki Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi 82

Şekil 4.89. Farklı sıcaklıklardaki Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 82

Şekil 4.90. Farklı sıcaklıklardaki Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 83

Şekil 4.91. Farklı Sıcaklıklarda Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 83

Şekil 4.92. Co(II) Arhenius Denklemi 84

Şekil 4.93. Cd(II) Arhenius Denklemi 85

KISALTMA VE SİMGELER

Å : Angström

B : Langmuir adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)

Ce : Çözünenin çözeltideki denge derişimi (mg/L)

C_i : Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

K_F : Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı (mg(1-1/n) L1/n/g)

K_{WB} : Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk1/2)

k1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

k2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)

m : Adsorban kütlesi (g)

n : Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_{max} : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)

R_L : Boyutsuz ayırma faktörü

R^2 : Regresyon katsayısı

t : Zaman (dk)

T : Sıcaklık (°C, K)

V : Çözelti hacmi (L)

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS : Entropi değişimi (J/molK)

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

BET : Brunauer, Emmett, Teller

dk : Dakika

DPT : Devlet Planlama Teşkilatı

ve ark. : ve arkadaşları

G : Gram

J : Joule

K : Kelvin

L : Litre

ln : Doğal logaritma

log : Logaritma

M : Molar

m : Metre

mg : Miligram

mL : Mililitre

mm : Milimetre

μm : Mikrometre

TS : Türk Standartları

WHO : Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi sanayinin gelişmesiyle birlikte en önemli sorun olmaya başlamıştır. Nüfusun hızla artması ve sanayinin gelişmesi ile birlikte çevre kirliliği artmıştır. Bununla beraber kirlenen çevredeki bazı maddelerin suda çözünmesi sonucu su kirliliği meydana gelmiştir. Bu kirliliğin başında ağır metal tuzları gelmektedir.Ağır metalleri yüzey sularına geçer. Ağır metallerin herhangi birinin fazla miktarda bulunması ekosistem zarar vermektedir. Ağır metaller içeren suların çevreye verilmesi durumunda bitkilere, hayvanlara sonuçta insanlara geçerek insan vücudunda birikmeye neden olur.

Ağır metallerin sulardan uzaklaşması için kimyasal, fiziksel ve biyolojik pek çok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden kimyasal; oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyon, fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filtrasyonu, ters osmoz ve iyon değişimi, biyolojik ise; aerobik ve anaerobik yöntemler kullanılır.

Bu çalışmada fiziksel bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi kullanarak çözeltide bulunan kobalt ve kadmiyum iyonlarının klorit ihtiva eden kil ile uzaklaştırılması çalışılmıştır. Elde edilen kinetik veriler, Lagergren, Ho McKay, Elovich, Weber-Morris hız denklemlerine uygulanmıştır. Ayrıca termodinamik parametreler incelenmiştir.

1.1. Ağır Metaller

Yoğunlukları 5 g/cm^3'ten yüksek olan metallere ağır metal denir. Kurşun kadmiyum kobalt, nikel, civa bu grupta yer alır. Ağır metaller genelde karbonatları oksitleri, sülfürleri ve silikatları halinde bulunabilirler.

Canlılar yaşamlarını sürdürebilmek için bazı ağır metallere ihtiyaç duyarlar. Bunun nedeni ise; ağır metallerin enzimlerin kofaktörü olmasından ileri gelmektedir. Örneğin; bitkiler ve hayvanlar; bor, bakır, kobalt, iyot, demir mangan, molibden, selenyum ve çinko ya ihtiyaç duyarlar (Kocaman, 2016).

Ağır metaller insanlar ve canlılar tarafından havadan (kollodial tanecik veya gaz halinde) ve sudan (ağır metal tuzları), bitkiler ise; hava, su ve topraktan alarak kendi bünyelerinde tutarlar. İnsanlarda bitkileri tüketerek ağır metalleri almış olurlar.

1.1.1. Ağır Metallerin Kullandığı Yerler

Ağır metallerin birçok endüstriyel faaliyetler sonucu çevreye verilmektedir. Bunlar kısaca çizelge 1.1'de verilmiştir (Kahvecioğlu ve ark. 2009).

Çizelge 1.1. Sanayiden çevreye salınan metal türleri (Kahvecioğlu ve ark. 2009)

SANAYİ ATIKLARI	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Sanayi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya sanayi	+	+	-	+	+	-	+	+
Alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayisi	+	+	+	+	+	+	+	+
Termik santraller	+	+	+	+	+	+	+	+

1.1.2. Sudaki Ağır Metal Kirliliği

Sudaki ağır metal kirliliği suyun bulunduğu ortalama veya suyun geçtiği ortama bağlıdır. Toprakta bulunan maddelerin suda çözünmesi sonucu birçok metal geçmektedir. Bunlar arasında en tehlikeli olanları ise; Hg,Cd,Bi,Sb ve As'dir (Uçar, 2011).

Metallerin bir kısmı MS; $M(OH)_2$ ve $M(OH)_3$ halinde çökerler.Ortamın pH'sına göre bir kısmı çözünerek suya geçer.Burada içme suyuna yüzey sularına ve diğer besin kaynaklarına geçer.

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$$

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$$

1.1.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri

Ağır metaller insan sağlığı açısından önemli bir etkiye sahiptirler. Belli bir miktarda olması enzimler üzerinde (kofaktör olduğundan) önemli bir etkisi vardır. Fazla ise zararlıdır. Bunun nedeni ise fenil alanin gibi kükürtlü amino asitlerle reasksiyona girerek metal sülfür halinde çökmesi sonucu proteinlerin yapısını bozarlar.

Çizelge 1.2. Çeşitli toksik metallerin kaynakları ve sağlık etkileri (Uddin, 2017)

Metal	**Kullanımları**	**Sağlık etkileri**	**Yararlanılan kaynak(endüstri)**	**Yararlanılan Kaynaklar (doğal)**
Nikel	Katalizör ve batarya imalatı,nikel kaplama, katalizör ve pigment	Kronik bronşite neden olur, akciğer kanseri,bağırsak kanseri,azalmış akciğer fonksiyonu	Galvanik, demirli ve demirsiz metal üretimi, eritme işlemleri, termik santraller,nikel-kadmiyum pil endüstrisi	Rüzgarla üflenen toz,toprak ve toz volkanları, deniz tuzu, orman yangınları ve bitki örtüsü
Kurşun	Araba aküleri, pigmentler,kurşun kristal cam, radyasyon koruma, mimarlık	Kanserojen, anemi, karın kas ve eklem ağrıları, böbrek sorunları ve yüksek tansiyon	Kurşun asitli aküler, boyalar, e-atıklar, termik santraller, seramikler.	Deniz ve tuz gölü aerosolleri,orman yangınları ve volkanik patlamalar
Çinko	Piller,bitkiler döküm alaşımları	Mide krampları, cilt iritasyonları, kusma, bulantı, solunum bozukluklar, anemi	Eritme, galvanik	Yüzey suyu, toprak ve kaya
Bakır	Elektrik tesisatı, sobalar, taşınabilir CD çalarlar, iletim telleri bakır alaşımları ve madeni paralar	Mide ağrısı, burun tahrişi, baş ağrısı	Madencilik, galvanik, döküm operasyonlar	Çürüyen bitki örtüsü, orman yangınları ve deniz spreyi
Kadminyum	Nikel-kadmiyum piller, cep telefonları, Laptop bilgisayarlar ve kameralar	Kanserojen, akciğer fibrozuna neden olur,solunum güçlüğü kronik akciğer hastalığı	Çinko eritme, atık piller, e-atık, boya çamuru, yakma ve Yakıt yakma	Kömür yakma, demir çelik üretim, fosfat gübre üretimi ve kullanımı ve çinko üretimi
Civa	Piller, keçe üretimi, termometreler ve barometre	Baş ağrısı, karın ağrısı ve ishal, felç, iştahsızlık	Klor-alkali tesisileri,termik santraller	Volkanlar,civalarının jeolojik birikintileri ve okyanustan buharlaşma
Arsenik	Fare zehirleri, bronzlaşma özel cam yapımında	Kanserojen, şeker hastalığı	Jeojenik doğal süreçler,	Yerkabuğu,mineral cevheri
Krom	Galvanik,paslanmaz çelik üretimi,tekstil üretim	Böbrek ve karaciğer hasarı, burun ve cilt tahriş, göz tahrişi ve hasarı	Madencilik, endüstriyel soğutucular, krom tuzları imalatı	Kayaçlar, hayvanlar, bitkiler, toprak ve volkanik toz
Mangan	Oksitleyici ajan,alaşımları oluşturmak	Toksik ve büyüme geriliği neden olur,ateş, kas yorgunluğu, göz körlüğü	Kömür madenciliği, kuru üretim pil hücreleri, havai fişekler, porselen ve cam yapıştırma malzemeler	Orman yangınları, bitki örtüsü ve volkanik aktivite
Demir	Galvanik, mıknatıs çelikler ve paslanmaz çelikler	Kusma ve bulantı,Görme problemleri, Kalp roblemleri, Tiroid hasarı, saç dökülmesi, kilo kayıp	Arıtma çamuru, fosfat gübreler, kobalt işleme alaşımlar	Erozyon, kaya ve toprağın ayrışması, deniz suyu spreyi,volkanlar, orman yangınları

1.1.4. Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri

Ağır metallerin giderimi sulardan uzaklaştırılması için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler aşağıda verilmiştir.

1.1.4.1. İyon Değiştirme

Bu yöntemde katı yüzeyinde bulunan anyonik veya katyonik gruplardaki hidrojen iyonun metal ile yer değiştirmesi sonucu metaller katı faza geçerler.Bunlara iyon değiştirici reçineler veya killer örnek verilebilir.

Reçine yüzeyinde;

$R\text{-}COOH + M^{2+} \leftrightarrow (R\text{-}COO)_2M + 2H^+$

$R\text{-}NH_3 + CI^- \leftrightarrow RNH_4CI + OH^-$

Kil yüzeyinde;

$Si\text{-}OH + M^{2+} \leftrightarrow (SiO)_2M + 2H^+$

1.1.4.2. Ters Osmoz

Osmoz; çözücünün çok yoğun ortamdan az yoğun olan ortama geçişidir. Ters osmoz ise; çözücünün az yoğun ortamdan çok yoğun ortama geçişidir.Bu amaçla bir pompa yardımıyla osmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığından suyun yarı geçirgen zardan geçirilerek geçirilir. Yarı geçirgen zar iyonların bu gözenekten geçişine izin verir.Bu yöntemde, osmotik basıncın 4-20 katı basınç verilmektedir (Baylan, 2013).

Ters osmoz, en hassas membran filtrasyon yöntemidir (Duman, 2012).

1.1.4.3. Ultrafiltrasyon

Ters osmoz'a göre daha küçük basınçta yarı geçirgen membranların kullandığı atık suların içinde yer alan mikroorganizma, kil, kolloid ve makromoleküllerin temizlenmesinde kullanılan arıtma yöntemidir (Baylan, 2013). Bu yöntemde 0,1 mikrona kadar olan parçacıklar atık sulardan giderilebilmektedir (Duman, 2012).

1.1.4.4. Çöktürme

Bu yöntemde $FeCI_3$, $AlCI_3$, Na_2S, NaOH ve $Ca(OH)_2$ (sönmüş kireç) gibi kimyasallar kullanılarak ortamdan bulunan ağır metaller hidroksitleri veya sülfirleri halinde çöktürülür.

$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$

$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

$Na_2S \leftrightarrow 2Na^+ + S^{2-}$

$S^{2-} + M^{2+} \leftrightarrow MS$ $(M:Cu^{2+},Hg^{2+})$

$OH^- + M^{2+} \leftrightarrow M(OH)^+$

$M(OH)^+ + OH^- \leftrightarrow M(OH)_2$

1.1.4.5. Elektroliz

Bu yöntemde maddeler yükseltegenir veya indirgenir. Elektrik akımı verilerek faraday yasaları uygulanır.

$$M = \frac{I.t(s)}{F}.\frac{MA}{E}$$

m = toplanan madde miktarı (g)

I= akım şiddeti A(amper)

t= zaman (saniye)

F= faraday sabiti

MA= Molekül ağırlığı

e= alınan verilen e^- sayısı

Çizelge 1.3. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Hamutoğlu ve ark.2012)

METOT	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit, Ucuz	Yüksek Konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Atık çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Pahalı olması Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
Kimyasal Oksidasyon ve indirgenme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalingeri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı Olması
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Atık çamur oluşumu
Ters osmoz	Geri Dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin Aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanması

1.1.4.6. Ağır Metallerin Adsorpsiyon Tekniğiyle Giderilmesi

Ağır metallerin adsorpsiyon yönteminde sulu çözelti ile ortamından uzaklaşması diğer yöntemlere göre daha ekonomiktir.

1.1.5. Kobalt (Co)

Kobalt şeytan anlamına gelen ve ortaçağ Avrupa'sından madencilerin kurşun ve kalay madenlerin üretimi esnasında meydana gelen ergimeyen bir metaldir. Kobaltın bileşikleri emayede ve cam sanayisinde mavi boya olarak kullanılmıştır.1742 yılında G.Brant tarafından yeni bir metal olarak tanımlanmıştır.

Simgesi : Co

Atom numarası : 27

Grup : Geçiş metali

Atomik ağırlığı	: 58,9332
Erime Noktası	: 1495 ^{0}C
Kaynama Sıcaklığı	: 2927 ^{0}C
İyonlaşma Enerjisi	: 758 Kj/mol
Grup, periyot, blok	: 4,8,d
Kobaltın bileşikleri	: $CoCI_2$,CoO,CoS
Kristal Bileşikleri	: Kübik
İnsan vücudundaki miktarı	: 0,02 ppm
Kararlı İzotopları	: ^{59}Co

1.1.5.1. Kobalt Kaynakları

Kobalt yeryüzünde bulunan tüm elementler arasında 33.sırada yer almaktadır.. Yeryüzünde bulunan kobalt yaklaşık 20mg/kg iken deniz suyunda bulunan kobalt kontrasyonu 5.10^{-6} mgL olarak belirlenmiştir. Kobalt derişimleri en fazla mafik ve ultramafik volkanik kayaçlarda bulunmaktadır (Okudan, 2009).

Kobalt bakır, nikel, gümüş, altın, kurşun ve çinko cevherlerinden yan ürün olarak elde edilmektedir (Seven ve ark. 2018).

1.1.5.2. Kobaltın Sağlık Açısından Etkileri

Eksikliğinde Anemi(kansızlık),yorgunluk, hazımsızlık, kas problemleri meydana gelir. Yeterli B12 (Siyanokobalamin) alınarak bu semptomları ortadan kaldırılabilir.

1.1.5.3. Kullanım Alanları

Kobalt oksitlenmeye karşı dayanıklı bir metal olması nedeniyle kaplama işlemlerinde porselen ve cam sanayisinde $Co(AlO_2)_2$, kanser tedavisinde ^{60}Co izotopu kullanılmaktadır (Boğa, 2007).

1.1.5.4. Etki Mekanizması

Kobaltın insan üzerinde kanser yapıcı etkisi vardır. Bunun nedeni kobalt (II) DNA yarıklanmasında guanin yerine timine, adenin yerine ise sitozine bağlanmaktadır.

1.1.6. Kadmiyum(Cd)

Yerkabuğunda maksimum 1mg/kg derişimdebulunmaktadır. Daha çok çinko minerallerinde $CdCO_3$ veya CdS halinde bulunmaktadır. Bu nedenle çinko üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir.

Simgesi	: Cd
Atom Numarası	: 48
Grup	: Metal
Atomik Ağırlığı	: 112,411
Erime Noktası	: $320,9^0C$
Kaynama Sıcaklığı	: 765^0C
İyonlaşma enerjisi	: 867,7 (kJ/mol)
Kadmiyum bileşikleri	: CdS
Deniz suyundaki bolluk	: 1.10^{-4} mg/L
İnsan vücudundaki miktarı	: 0,7 ppm
Bilinen izotopları	: ^{95}Cd, ^{96}Cd……..^{132}Cd
Kararlı izotopları	: ^{106}Cd, ^{108}Cd, ^{110}Cd, ^{111}Cd, ^{112}Cd, ^{114}Cd
Grup, periyot, blok	: 2,4,d

1.1.6.1. Kadmiyum Kaynakları

Doğada $CdSO_4$, CdS, CdO ve $CdCI_2$ halindeçinko, bakır ve kurşun cevherleriyle birlikte bulunur. Havada CdO halinde bulunmasına rağmen diğer tuzları da bulunabilir (Boğa,2007).

Kadmiyum, gübrelerde bulunduğundan gübreleme sonucu bitkilere ve toprağa geçmektedir.

1.1.6.2. Toprakta Kadmiyum

Kadmiyumun %54-58 fosforlu gübrelerde, %39-41 atmosferde, %2,5 ise atık çamur ve çiftlik gübresinden kaynaklanmaktadır. Bitkiler kadmiyumun %90'ı topraktan alırken %10'u ise atmosferden almaktadır (Asri ve ark. 2007).

Fosil yakıtların yakılması sonucu kadmiyum atmosfere karışır. Kömürde kadmiyum miktarı ortalama değeri 50ppm, petrol ve sıvı yakıtlarda ise 0,1 ppm'dir. Ayrıca kadmiyum kara taşıtların lastik tekerleklerin kauçukta 20-90 ppm bulunmaktadır (Tuna, 2011).

1.1.6.3. Sağlık Açısından Etkisi

WHO örgütüne göre atmosferdeki ortalama kadmiyum miktarı 0.001 g/m³' tir.Bu nedenle ortalama insanların günlük 0.02-2 mg kadmiyum aldıkları saptanmıştır (Seven ve ark. 2018).

Kadmiyum bitkilere, hayvanlara ve insanlara kuvvetli toksik etki yapabilmektedir. Toksiklik bakımından kurşundan sonra ikinci sırada yer alır.İnsanlarda diyabetik böbrek komplikasyonları yüksek tansiyon, osteoperozis,böbreklerde taş oluşumu, lösemi, akciğer, böbrek, idrar kesesi, pankreas göğüs ve prostat gibi bazı organlarda kanser oluşumuna neden olduğu yapılan bazı araştırmalar ortaya konmuştur (Tuna, 2011).

Kadmiyumun sudaki çözünürlüğü çok fazla olduğundan Cd^{2+} bitki ve deniz canlıları tarafından kolaylıkla ekosisteme alınır.

Kadmiyum zehirlenmesi osteoporoz (kemik erimesi), kansızlık (anemi), diş dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesine neden olur. Ayrıca kronik Cd zehirlenmesinde akciğer ve prostat kanserine neden olur (Kahvecioğlu ve ark. 2009).

1.1.6.4. Kullanım Alanları

Cd otomotiv sanayisinde ve metal endüstirisinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Korozyona karşı dirençli olması nedeniyle demir - çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı pillerdir. Bunlar; Ni-Cd, Ag-Cd, Hg-Cd pilleridir. Ayrıca boya sanayisinde plastik ve sentetik elyaf üretiminde, televizyon tüplerinin üretiminde, floresan lamba yapımında,nükleer reaktör kontrol sistemlerinde kullanılmaktadır (Boga, 2007).

Sigara içilmesi insan yaşamını etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Sigaraiçilmesi sırasında çıkan kadmiyum partikülleri akciğerlere zarar vererek akciğer kanserine neden olmaktadır.

1.1.6.5. Etki Mekanizmaları

Kadmiyum havadan solunma yoluyla yada sindirim yoluyla vücuda alınır. Kadmiyum organizmada iki şekilde etki yapabilir. Birincisi kükürt amino asitlerle kadmiyum sülfür (CdS) oluşturur veya ikincisi proteinlerin amino grubuyla bağlanarak kana geçer ve böbrekte birikir (Kayhan, 2006).

1.2. Adsorpsiyon

İyon molekül, yada atomlarn bir katının yada sıvının yüzeyde tutulması olayına adsorpsiyon denir. Katı veya sıvı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri (pozitif veya negatif yüklü yüzey) tarafından çözeltide bulunan atom, iyon veya moleküllerin katı yüzeyine doğru çeker ve böylece yüzey kuvvetleri elektrostatik çekimlerden dolayı veya kimyasal etkileşimlerden dolayı yüzey kuvvetleri arasında bir etkileşim olur. Böylelikle kuvvetler dengelenmiş olur. Adsorpsiyon olayında katı faz yüzeyinde gaz molekülleri adsorplanıyorsa fugasite (düzeltilmiş basınç),sıvı adsorplanıyorsa aktivite (düzeltilmiş konsantrasyon) değişir.

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1773 yılında Scheele ve Abbe fontana tarafından ortaya atılmıştır (Çiçekçi, 2019).

Adsorpsiyon işlemlerinde yüzeyde tutulan maddeye adsorbat yada adsorplanan, yüzeyde tutan maddelere de adsorban yada adsorbant denir. Katı-sıvı veya katı-gaz adsorpsiyonunda ki daha çok vander waals kuvvetleri etkiliyken, katı-sıvı adsorpsiyonunda çözeltideki iyonlar ile adsorbandın yüzeyindeki grupların çekim kuvvetine bağlıdır. Bu da genelde iyon değişimi iyon-iyon etkileşimi veya kimyasal reaksiyon gerçekleşerek adsorpsiyon olayı gerçekleşebilir.Etkileşimlerde vander waals kuvveti etkin ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) iyon-iyon etkileşim veya kimyasal reaksiyon sonucu meydana geliyorsa kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) meydana gelir.

Eğer adsorpsiyon enerjisi 40 kJ/mol den küçük ise; fiziksel daha büyük ise; kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır.

1.2.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

1.2.1.1. Temas Süresinin Etkisi

Adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişki süreye bağlıdır. Adsorpsiyon verimi genellikle ilk temasta yüksek olup süre arttıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Bu adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişkiye bağlıdır.

Adsorpsiyonda temas süresi önemli bir faktördür (Onursal, 2019). Temas süresinde dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon miktarından çok fazla değişiklik görülmez (Güneş, 2018).

1.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyonun üzerine etkisi adsorpsiyon entalpisine bağlıdır. Ekzotermik reaksiyonlarda sıcaklık artıkça adsorpsiyon azalır. Endotermik reaksiyonlarada ise; sıcaklık artıkça adsorpsiyon artar. Bu clausius-clapeyran denklemi ile verilebilir. Bu denklem 1.1 ile verilmiştir.

$$Ln\frac{qe2}{qe1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T2-T1}{T2T1}\right) \qquad (1.1)$$

1.2.1.3. Adsorbanın Yüzey Alanın Etkisi

Adsorbanın aktif yüzeyi arttıkça (yüzey alanı ile doğru orantılıdır) adsorpsiyonun hızıda artar. Bu ifade aşağıdaki denklemle verilebilebilir.

$$\frac{RT}{M} ln\frac{S2}{S1} = \frac{2\sigma}{\rho}\left(\frac{1}{r2} - \frac{1}{r1}\right) \qquad (1.2)$$

r_2 ve r_1 yarıçapındaki parçacıkların çözürnürlüğü s_2 ve s_1

M=molekül ağırlığı

σ=yüzey gerilimi(katı-sıvı ara yüzey)

ρ=katının yoğunluğu

1.2.1.4. Adsorbatın Yapısının Etkisi (Adsorplanan)

Adsorpsiyonda adsorbatın yapısı önemli bir rol oynar. Adsorbatın yapısı sterik engelden dolayı gözeneklerden geçmeyebilir. Ayrıca adsorbatın hidrofilik yada

hidrofobik olması adsorpsiyona etki eder. Yani adsorbatın yüzeyi hidrofilik ise; hidrofilik iyonları çeker hidrofob ise; hidrofobik maddeleri çeker.Yani benzer benzeri çeker.

1.2.1.5. Adsorbanın Başlangıç Konsantrasyonu

Adsorsiyon hızı ile çözünen maddenin adsorpsiyon konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Onursal, 2019).

Başlangıç konsantrasyonu yüksek çözeltilerin dengeye gelmesi daha uzunken düşük konstrasyonlarda bu süre kısalır (Güneş, 2018).

1.2.1.6. pH Etkisi

pH adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden birisidir. Ortamdaki proton ($H^{+)}$ iyonu artıkça pH azalır adsorplanacak madde ile (H^{+}) iyonu arasında bir yarışma meydana gelir.Adsorplanan yüzeyi – iken pozitif olmaya başlar.Böylece pozitif yüklü iyonlar adsorplanmaz.Yani pH artıkça yüzey negatif olmaya başlar, böylece adsorplanacak madde miktarı artar.Bunları aşağıdaki denklemlerle ifade edebiliriz. Düşük pH

$$S \equiv -O^- + H^+ \leftrightarrow S \equiv -OH \quad (1.3)$$

$$S \equiv -OH + H^+ \leftrightarrow S \equiv -OH^+ \quad (1.4)$$

Yüksek pH

$$S \equiv -O^- + M^+ \leftrightarrow (S \equiv -OM)^+ \quad (1.5)$$

$$S \equiv -O^- + (S \equiv -OM)^- \leftrightarrow (S \equiv -O)_2M \quad (1.6)$$

1.2.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile adsorplayıcı arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak ifade eden denklemlere adsorpsiyon izotermi denir. Bu amaçla adsorplanan madde miktarı ile adsorplayıcı arasındaki ilişkiyi belirten birçok ifade vardır. Bunların başlıcaları şunlardır Langmuir, Freundlich, Dublinin-Radushkevich (D-R),Temkin,Brunour-Emmet-Teller, Toth izotermleridir. Çalışmamızda Langmuir, Freundlich, Dublinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izotermlerini kullandık.

1.2.2.1. Langmuir İzoterm

Bu izotermde adsorpsiyon olayında meydana gelen dengeyi açıklamak için önerilen ilk teorilerdendir. Bu izoterm'e göre, ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon enerjisi tüm yüzeylere sabit dağılır ve adsorplanan maddeler arasında bir etkileşim bulunmamaktadır. Tek tabakalı olarak gerçekleşir.Bu işlem sırasında ara yüzeyde sadece belirli aktif merkezlerde adsorpsiyon oluşur ve bu bölgelere birer molekül bağlanır (Erim, 2018).

Bağıntı aşağıdaki şekildedir (Onursal, 2019).

$$q_e = \frac{Q^o b C_e}{1 + bC_e}$$

Burada q_e (mg/g), adsorplayanın birim ağırlığı başına adsorplanmış madde miktarını, C_e ise,(mg/L) litre başına adsorpsiyon işleminden sonra dengede kalan madde miktarını ifade etmektedir. Ayrıca, Q^o ve b sabitlerinin tesbiti,$1/q_e$'e karşı gelen $1/C_e$ eğrisinden hesaplanır (Onursal, 2019).

1.2.2.2. Freundlich İzotermi

Birçok yüzeyin homojen olmaması ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşimin bulunmamasında dolayı, her adsorpsiyon langmuir'e uymayabilir. Bu nedenle bu durumlar için Freundlich izotermi önerilmiştir (Erim, 2018).

Freundlich izotermi bağlantısı

$$qe = K_F\, C_e^{1/n} \qquad \text{(Batur,2018)} \qquad (1.7)$$

Burada;

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

K_F : Freundlich sabiti

n : Adsorbsiyonun yoğunluğunu gösteren sabit (Freundlich izotermi sabiti).

C_e : Denge halindeki çözeltide (adsorbant) konsantrasyonu, (mg/l veya mol/L) (Güneş, 2018)

Denk. 1.7'in doğrusallaştırılmış şekli Denk.1.8'le elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \qquad (1.8)$$

Bağlantı 1. Göre Lnq_e ye karşı ln $_{Ce}$ grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k_f belirlenecektir.1/n değerinin 0-1 arasında yer alması adsorpsiyon olayının istemli olduğuna işaret edecektir. Ayrıca 1/n değerinin sıfıra yaklaşmasıyla adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğinin artması demektir. Bu değerin 1'e yakın olması langmuir modeline uygun-uyumlu olduğunu gösterir (Batur, 2018).

1.2.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R adsorpsiyon olayında adsorpsiyon enerjisi hesaplanır. Bu izoterm modeli, Denk. 1.9'da gösterildiği şekilde ifade edilmektedir.

$$qe = qm\, e^{-B\varepsilon 2} \tag{1.9}$$

Denk 1.9'un doğrusallaştırılmasıyla Denk. 1.10 elde edilir.

$$ln\ qe = ln\ qm - B\,\varepsilon^2 \tag{1.10}$$

Denk. 1.10'a göre ε^2'ye karşı q_e D-R çizgisel grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla q_m ve B değerleri hesaplanır (Batur, 2018).

Adsorpiyon enerjisi aşağıda verilen denklem1.'le hesaplanır

$$E\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{1.11}$$

Aktivasyon enerjisnin 8 kJ/mol'den küçük olması fiziksel, büyük olması ise; kimyasal olduğunu gösterir.

1.2.2.4. Temkin İzotermi

Bu izoterm modelinde adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, lineer olduğu varsıyım yapılarak türetilmiş Temkin izotermi, Denk. 1.12'de görüldüğü şekilde ifade edilmektedir.

$$qe = (RT/b)\ ln\ (K_T C_e) \tag{1.12}$$

Denklem 1.12'nin doğrusallaştırılmasıyla Denk. 1.13 elde edilir.

$$qe = B\ \ln K_T + B_T \ln C_e \tag{1.13}$$

Burada,

$$B=B_T=\frac{RT}{b}$$

Burada B = RT/b dir. ln C_e'ye karşı q_e *eğim ve kayma değerlerinden* B_T ve K_T belirlenir (Batur, 2018).

1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller adsorpsiyon sürecinin nasıl yürüdüğünü belirtir. Yani konsantrasyonun zamanla değişim hızını verir. Burada başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık gibi parametreler sabit tutularak belli bir konsantrasyondaki adsorplananın zamanla azalma ve artma hızı ölçülür ve bu ikisi arasındaki ilişki değişik modellerle ifade edilebilir.

Kinetik modeller zamana bağlı olarak

1. Lagergren Denklemi

2. (Ho-McKay)

3. Elovich Eşitliği

4. Weber-Morris Modeli (Onursal, 2019)

1.2.3.1. Lagergren Modeli(Birinci Derece Kinetik Modeli)

Çözeltinin adsorban tarafından tarafından adsorpsiyonuna birinci derece hız denklemi uygulanabilir. Lagergren kinetik modeli olarak bilinen bu modelin denklemi (Güneş, 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{1.14}$$

Burada k adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti; q_e, dengede adsorplanan madde miktarını ve q_t, t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir (Onursal, 2019).

1.2.3.2. Ho Mc Kay Modeli(ikinci dereceden kinetik modeli)

Ho Mc Kay'ın geliştirdiği model, ikinci derece kinetik modelidir (Onursal, 2019). Eşitlik aşağıdaki gibidir (Onursal, 2019).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{1.15}$$

Lagergren ve Ho Mc Kay kinetik modellerinde adsorpsiyonun hızını basamak olarak belirleyen etken, adsorplayan ile adsorplanan arasında elektronu paylaşma ya da elektronu değiştirme neticesinde bağların yeniden şekillenmesi, bunun sonucunda kimyasal adsorpsiyon olarak kabul edilmektedir (Onursal, 2019).

1.2.3.3. Elovich Kinetik Modeli

Bu denklem heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kemisorpsiyonu açıklamak için Zeldovich ve Roginsky tarafından geliştirilen kinetik modelidir (Batur, 2018).Elovich denklemi (Oonursal, 2019)

$$qt = \frac{1}{B}(\ln\alpha n) + \frac{1}{\beta} Lnt \quad (1.16)$$

1.2.3.4. Weber-morris Kinetik Modeli

Weber morris Kinetik Modeline göre tabaka direnci, çözeltinin adsorpsiyonundaki hız, dengeye temas süresini etkilemektedir (Onursal, 2019).

$$q_t = k_i\sqrt{k + C} \quad (1.17)$$

1.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerji adssorpsiyon olayının kendiliğinden olup olmadığını hakkında bilgi verir. Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplayabiliriz (Güneş, 2018).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.18)$$

ΔH^o : Standart entalpi değişimi (J/mol)

ΔS^0 :Standart entropi değişimi (J/mol.K) değiştir

Çözeltide bulunan iyonların, adsorpsiyon sonucunda birikimi ile daha düzenli hale geçer böylelikle entropi azalır.ΔG^0 değeri eksi olması durumunda adsorpsiyon kendiliğinde gerçekleşir.

Denge halinde $\Delta G^0 = 0$ olur.

$\Delta G^0 = -$ RT In Kd

T: mutlak sıcaklık (K)

R: gaz sabiti (kJ/molK)

Kd : denge sabiti

Gibbs serbest enerji değerinin hesaplanabilmesi için Kd değeri şu formülden hesaplanır.

Kd = [(Co - Cd)/ Cd]. [V/m]

C_0: başlangıç konsantrasyonu (mol/L)

Cd : denge konsantrasyonu (mol/L)

V: çözelti hacmi (mL)

m: adsorban miktarı (g)

$\Delta G^0 = - RT \ln Kd = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$\ln Kd = (\Delta S^0 / R) - (\Delta H^0 / RT)$

Kd ve 1/T arasında çizilen grafikte doğrunun eğiminden ΔH^0, kesim noktasından ise ΔS^0 hesaplanır (Güneş, 2018).

ΔH'in negatif değeri ekzotermik pozitif olursa endotermik olay olduğunu gösterir. ΔG^0'in negatif olması adsorpsiyonun istemli olduğunu gösterir. ΔS^0'in negatif olması adsorban-sıvı faz ara yüz adsorplanan derişiminde azalma katı faz üzerinde adsorplanan derişiminin artığı gözlenir (Batur, 2018).

1.3. Kil Mineralleri

Killer farklı bilimlerce farklı biçimlerde tanımlanmıştır.Kili, jeologlar su içinde kendiliğinde 2µm in altındaki büyüklere sahip partiküller halinde dağılabilen mineraller olarak tanımlanmıştır.İnşaat mühendisler ise plastik ve dayanım özelliklerine göre, seramikçiler pişme özelliklerine göre tanım yapmış.Kilin yapılan bu tanımlarında kimyasal bileşim ve kristal yapısına değinmemiş. Kimyacılar ise;kristal yapıya sahip,hidratlaşmış alüminyum yada magnezyum silikat minerallerinin ağırlıkta olduğunu belirlenmiştir.Su ile plastikliği yüksek çamur verebilen, çamuru şekillendirildikten sonra suyu uçularak sertleştirilebilen ve daha yüksek sıcaklıklarda sinterleşebilen endüstriyel ham maddelere kil denir (Özgüven, 2011).

Killer ısıtılınca yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebildiğinden dolayı plastik özellik kazanırlar (Göçer, 2016).

Killerin diğer kayalardan ayıran en önemli özelliği parçacık boyutu küçük olması. Bazı killerin yüzeyi negatif yüklü ve yüksek adsorpsiyon özelliğine sahip (İşçi, 2015).

1.3.1. Killerin Oluşumu

Killer doğal taşların bünyesindeki kuvars, feldspat ve mikanın içinde bulunan doğal alüminyum silikatların çeşitli kimyasal, hidrotermal ve atmosfer etkileri ile ayrışmalarından ve tortulaşarak kil tabakaları halinde oluşmasından meydana gelmektedir (Göçer, 2016).

Kil minerallerin yapısını ilk olarak 1930 yılında pauling tetrahedron(düzgün dört yüzlü) ve oktahedral (düzgün sekiz yüzlü)olmak üzere iki yapıtaşında oluştuğu belirlenmiştir (Özgüven, 2011).

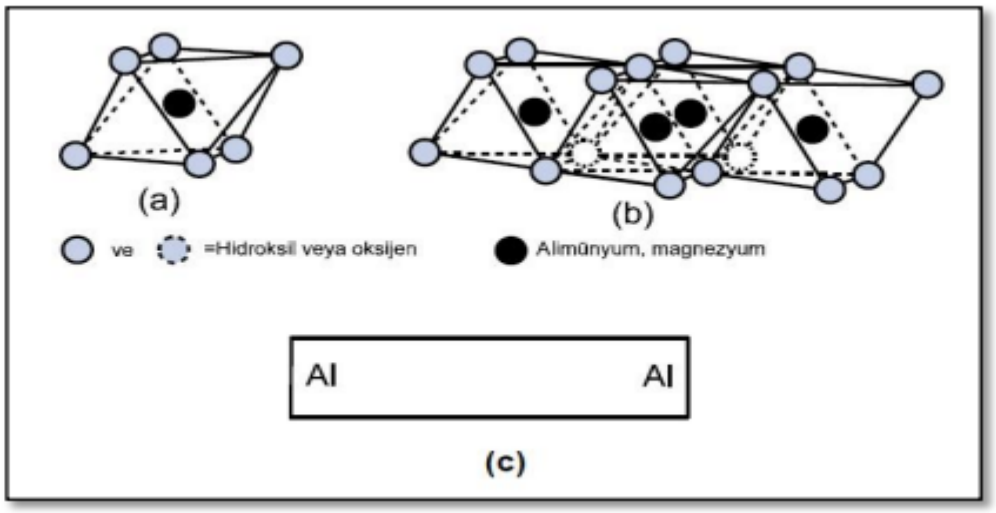
Tetrahedron yapı, merkezinde silisyum atomu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonu bulunan düzgün dörtyüzlü şeklindedir. Tetrahedron tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak şartıyla köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası yada diğer adıyla silika tabakası katmanı meydana gelmiştir (Göçer, 2016).



a b

Şekil 1.1. Düzgün dörtyüzlü tabakası a) Düzgün dörtyüzlü yapıtaşı b) Silika tabakası (Göçer, 2016)

Alümina veya magnezyum oktahedron yapı ise;merkezinde alümiyum atomu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunur.Oktahedronda birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinde birleşmesiyle oktahedron tabaka yada alümina tabaka meydana gelmiştir (Göçer, 2016).



Şekil 1.2.Düzgün sekizyüzlü tabakası a) Düzgün sekizyüzlü yapıtaşı
b) Alümina tabakası c)Alümina tabakasının temsili gösterimi (Göçer, 2016)

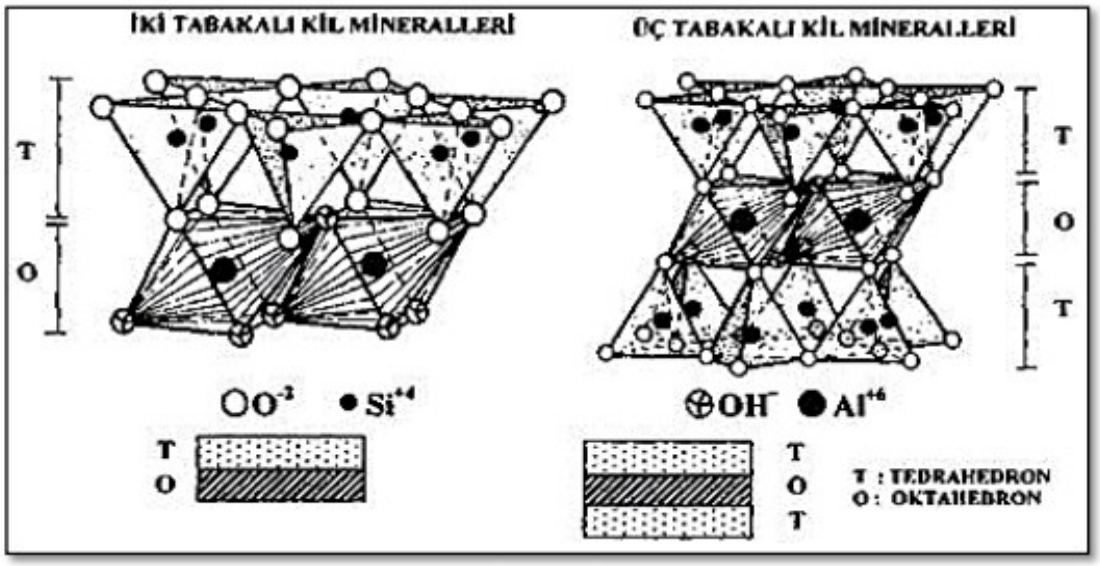
1.3.2. Killerin Sınıflandırılması

Kil mineralleri alüminyum silikat olduklarından dolayı yani; tetrahedron yapıdaki $SiO4^{2-}$ Al oktahedron yapıdaki Al^{3+} ile değişik şekillerde kristallenebildiğinden dolayı değişik formlarda kil meydana gelebilir.

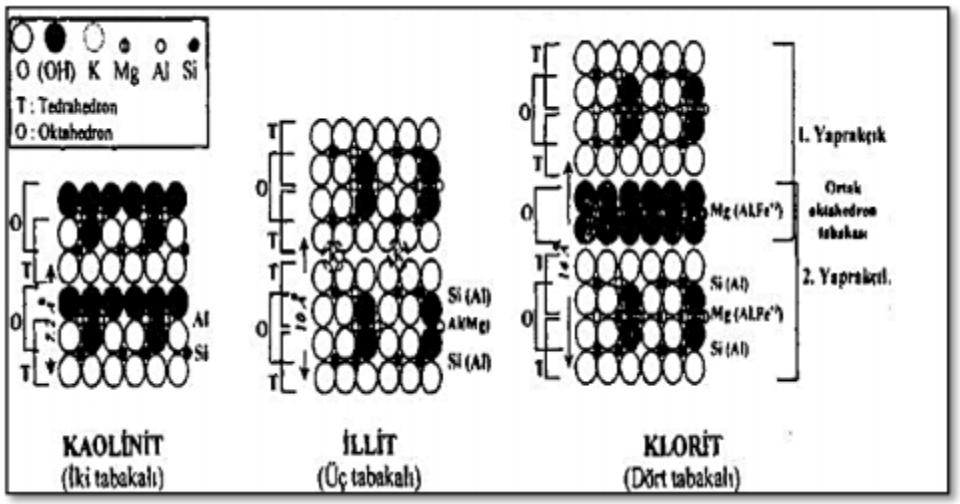
Kil mineralleri Çizelge 1.4gibi sıralanır.

Çizelge 1.4. Kil minerallerin sınıflandırılması (Uddin, 2017)

KİL MİNERALLERİ	
1) Kristalin (kristal alan) A) İki tabakalı olanlar Örneğin; Kaolin, Hallosit B) Üç tabakalı olanlar (T-O-T) Smektit, Sodyum montmorillonite, İllit grubu, Vemikülit, Beidellit C) Düzenli karışık tabaka türleri Klorit grubu D) Zincir yapısındaki türler Sepiyolit, Paligorskit	2) Amorf (Alofen) Grup



Şekil 1.3. Kil minerallerinin yaprakçıklarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı (Göçer, 2016)



Şekil 1.4. İki, üç ve dört tabakalı kil minerallerinin kristal yapısı (Göçer, 2016)

1.3.2.1. Klorit Grubu Kil Mineralleri

Kloritler üç tabakalı minerallerden oluşmaktadır. Hidroksit tabakalarla silikat tabakaları arasındaki bağlar çok güçlüdür. Bunu da zıt yüklerin dışında hidroksit tabakasının OH^- gruplarıyla komşusu olan düzgün dört yüzlü tabakasının da O iyonları ile yapmış olduğu H köprüleri sayesindedir. Klorit kili bundan dolayı suda şişmez (Onursal, 2019).

1.3.2.2. İllit Grubu Kil Mineralleri

Temel yapısı montmorillonitinkine benzer ve silis tetrahedral tabakalarında silis yerine alüminyum geçmesi ile aradaki tabakada demir magnezyum bulunan üçlü tabakadır (Özgüven, 2011). Montmorillonitten farki si atomlarının yerine al atomlarının geçmesiyle ortaya çıkan negatif yükün K+ iyonları tarafından doyurulması (Batur, 2018) Si/Al oranı 3/1 değilde 9:1 olduğundan daha az alkali ihtiva eder valens farkı az ve ara tabakalar dolmamıştır. Bundan dolayı iyon değiştirme özelliği düşüktür (Onursal, 2019).

1.3.2.3. Kaolinit Grubu Kil Mineralleri

Kaolin, magmatik ve volkanik kayaçların hidrotermal bozuşması veya iklim koşullarının değişmesi sonucu meydana gelir. Erime derecesi 1760^{o}C kimyasal formülü $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$'dır.

1.3.2.4. Montmorillonit Grubu Kil Mineralleri

T-O-T yapısındadır. Kimyasal formülü $(OH)_4(Al_2Fe_4Mg_4)Si_8O_{20}$ n H_2O'dır.Daha çok sodyum veya kalsiyum tuzu bulunur. Su adsorplanma kabiliyetinden dolayı hacmi 10-15 kat artabilir ve böylece plastiklik özelliği artar.

Montmorillonit kil grubunda yer alan killer su ile şiştiğinde hacimleri artar bundan dolayı su tabakalar arasına girip tabakaları ayırabilir. Bu kil minerallinde si/al oranı 7/1 olduğundan ilit kiline göre daha çok alkali grubu bulunur (Onursal, 2019).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Saad A.Al-Jlil (2017) atık sulardan kobaltın uzaklaştırılması için, ham tabbuk kili (Suudi Arabistan kili) ve aktifleştirilmiş tabbuk kilini kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini 3,94'ten 12,9 mg/g yükseldiğini bulmuşlardır.

Davila-Rangel Jl ve Solache-Rios, M, Sulu çözeltiden klinoptilolit bakımından zengin Meksika tüfünü ve kaolin kilini kullanarak kobaltın adsorpsiyonu incelemişlerdir.Kinetik çalışmalarının 2.dereceden modifiye Ritchie modeline uyduğunu ayrıca izoterm verilerinin hem Freundlich hemde Langmuir ve Freundlich,-Langmuir izotermlerine uygulamışlar.İzotermin freundlich izoterm'e uyduğunu belirtmişlerdir.

Alaa.Frag Hussain,Sulu çözeltiden Irak lokal olarak bulunan Attapulgit,bentonit ve kaolin killerini kullanarak kobaltın adsorpsiyonu incelenmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 298 K'deki 0,963,05724 ve 0,2997 mg/g bulmuşlardır.

Huang-Shen CHIU ve Jeng-Jong Wang, sulu çözeltiden attapulgit (poligarsik) adsorpsiyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir.ΔG°, ΔH° ve ΔS°.(298 K-7,42) gibi termodinamik parametreler hesaplanmışlar (Langmuir izoterm verilerin kullanarak hesaplanmıştır). Olayın kendiliğinde ve adsorpsiyon işlemin termodinamik olduğunu belirtmişlerdir. qmax 0,134 mg/g olarak bulmuşlardır.

W.K.Mekhemer ve arkadaşları doğal ve işlenmiş bentonit üzeri Co^{2+} adsorpsiyon termodinamiği ve kinetiği işlenmişlerdir. Olayın kendiliğinden olduğu ve reaksiyon entalpisi endotermik olduğunu belirtmişlerdi (normal koşullarda). ΔG°, ΔH° ve ΔS0 değerleri sırasıyla -18kj/mol,8,37kj/mol,0,083 kj/mol qmax 25,8 mg/g olarak bulmuşlardır.

D.M.Manohar ve arkadaşları, sulu çözeltide Co^{2+} uzaklaştırılması için kullanılan alüminyum pillared bentonit kilini adsorpsiyon performansını incelemişlerdir.

Krisha g.Bhattacharyya ve Susmita Sen Gupta, kalsine(yüksek sıcaklıkta ısıtma) tetrabütilamonyum kaolin ve montmorillonit Fe(IIı),Co(II) ve Ni(II) adsorpsiyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Langmuir tek tabaka kapasitesinin modife kaolin ve montmorillonit için Co(II) 9 mg/g ve 22,3 mg/g olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca kinetik verilerin 2.dereceden hız denklemine uyduğunu belirtmişlerdir. Gibbs serbest

enerjisinin negatif olduğunu yani adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Ş.Kubilay ve arkadaşları, doğal bentonitkullanarak sulu çözeltiden Cu^{2+},Zn^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon verilerini Langmuir, Freundlich ve DKR uygulamışlardır. Ve adsorpsiyon modellerine uygulamışlardır. Tek tabaka kapasitesinin 20ºC de pH 3,5,7,9 da sırasıyla 6,775, 8,67, 9,911 ve 16,863 olduğunu bulmuşlardır.

Ömer Yavuz ve arkadaşları, sulu çözeltiden bakır,nikel kobalt ve mangan iyonlarının sulu çözeltide kaolin kullanarak sudan uzaklaştırılmasını(giderimi) çalışılmışlardır. Maksimum tek tabaka kapasitesi 0,919 mg/g Co(II) iyonu olduğunu belirtmişlerdir.$\Delta G°$, $\Delta H°$ ve $\Delta S°$ gibi termodinamik parametreler hesaplanmışlardır.

K.Bedoui ve arkadaşları, smektit ve lewatite S kullanarak sulu çözeltiden kadmiyumun uzaklaştırılmasına etki eden faktörleri incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3,87mg/g ve 3,46 mg/g olarak bulunmuştur.

M.Mhamdi ve rakadaşları, Tunus gapsa bölgesindeki oued tfal smektiti karakterize ederek Cd adsorpsiyonu kullamışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi ham ve saflaştırılmış killer için 971 ve 1005mg/g olarak bulmuşlardır. Freundlich ve langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Qinglei Yang ve arkadaşları, Cd kil üzerine mekanizmasını incelemişlerdir. Ve adsorpsiyon kapasitesinin 7,08 mg/g Cd(II) olduğunu bulmuşlardır.

Özdes D. Ve arkadaşları, araştırmacılar türk ilitik kilinin sulu çözeltide cd ve kurşun iyonlarının uzaklaştırma kabiliyetini incelemişlerdir. va maks. adsorpsiyon kapasiteleri 13,09mg/g 53,72 mg/g olduğunu belirtmişler. Langmuir, freundlich D-R ve temkin izotermlerine uygulanmış. Kinetik verileri lagergren, HoMcKay, elovich ve weber morris uygulamışlardır. Ayrıca termodinamik parametre incelenmiş. Adsorpsiyon olayı kendiliğinden olduğu ve adsorpsiyon entalpisi endotermik olduğu belirtmişlerdir.

E.I.Unuabonah ve arkadaşları sodyumtetraborat ile modifiye edilmiş kaolin kilini sulu çözeltiden kurşun ve kadmiyumun adsorpsiyonu için kullanılmışlardır.Ham ve modifiye kilin adsorpsiyonun kapasitesi Pb için;16,16 mg/g dan 42,95 mg/g Cd için ise 10,7 mg/g dan 44 mg/g arttığı belirtmişlerdir.

Tushar Kanti sen ve Meimoan Velyny Sarali, sulu çözeltiden Cd^{2+} iyonun alüminoksit ve kaolin üzerinde adsorpsiyonuna ait kinetik ve denge çalışması yapmışlardır.Kinetik verilerin HoMcKay bulunmuş.Denge verilerinin freundlich ve langmuir izotermlerine uygulanmışlar.Her iki izoterm için kararlı olduğunu belirtmişlerdir.

Kessara Jitniyom ve arkadaşları,Smektit kil üzerine kurşun,çinko,bakır ve kadmiyum adsorpsiyon kapasitelerini çalışmışlardır.Ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 49,56, 42,37, 42,43 ve 22,17 mg/g olduğunu belirtmişlerdir.

Özlem etçi ve arkadaşları, Bir kil minerali olan beidellit kullanarak sulu çözeltide kurşun ve kadmiyumun tekli ve ikili karışımlarını adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kinetik veriler lagergren, HoMcKay ve weber morris kinetik modellerine uygulanmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğin HoMcKay modeline uyduğunu belirtmişlerdir. İzoterm verileri, langmuir ve freundlich izotermleri uygulanmış ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 83,3-86,9 mg/g cd için ise 42-46 mg/g olduğunu bulmuşlardır (Farklı sıcaklıklarda).

S.M.Dal Bosco ve rakadaşları doğal ve modifiye killerle atık sulardan Mn^{2+} ve Cd^{2+} uzaklaştırılması çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyon izotermi langmuir izoterm'e uyduğu ve tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 6.3 mg^{cd}/gk10 11,2mg/g cd-NT-25 bulmuşlardır.

Yasemin Bulut ve arkadaşları, yeni bir akışkan kompozit bir madde sentezlemişlerdir. Ağır metaller için Langmuir, freundlich denklemleri uygulamışlar. Maksimum adsorpsiyon kurşun nikel kadmiyum ve bakır için sırasıyla 1666,67, 270,27, 416,67 ve 222,22 mg/g bulmuşlardır.

Maria G.da Fonseca ve arkadaşları, bir kilin minerali olan vermikolit sudan kadmiyum çinko mangan ve krom iyonlarının uzaklaştırma için adsorplayıcı olarak kullanılmışlardır.Tüm izotermlerin giles sınıflandırmasına göre L tipine uyduğuna çinko hariç (çinko s Tipidir)belirtmişlerdir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uyduğunu ve adsorpsiyon kapasitelerinin Cd^{2+} Mn^{2+}, Zn^{2+} ve Cr^{3+} için sırasıyla 0,50, 0,52 0,60 ve 0,48 mmol/g olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan doğal kil örneği Siirt ilinden temin edilmiştir. Kil 110ºC'de 24 saat süreyle Memmert UN 55 marka etüvde kurutulup, daha sonra desikatörde soğutulup deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

- Kırma-Öğütme işleminin yapıldığı cihaz Baysal çeneli kırıcıdır.

- Numunenin eleme işlemi, protech marka analog ve frekans kontrolü elek sarsma cihazı ile (-100+120) eleklerde gerçekleştirildi.

- Isıtmalı çalkalayıcı (shaker) markası memmert (WNB14) dır. Bu cihazda 12 adet erlen haznesi ve sıcaklığı hızı ve süresi diğital olarak ayarlanmaktadır.

- 5000 rpm'e sahip markası Hettich EBA B5 olan santrifluj'de çözeltiler 20'er dakika santrifüjlenmiştir.

- AAS'de Unicam 929 markalı cihaz kullanılmıştır.

- Kil tartım işlemleri için Denver ınstrument TPR14 markalı elektronik terazide gerçekleştirilmiştir.

- Cam malzeme olarak farklı boyutlara sahip erlenler, pipet, huni, çeşitli tiplerde balon joje, mezür porselen kroze ve beher kullanılmıştır.

- Adsorbantın kimyasal bileşimini belirlemek amacı ile XRF analizi için numuneler, MTA Genel Müdürlüğü bünyesindeki laboratuvarlara analiz edilmek üzere gönderilmiştir. Burada numuneler 105^0C de kurutulmuş olup analiz sonuçları Thermo ARL marka XRF cihazının UQ programından verilmiştir.

- MTA'ya gönderilen numuneler Cu-X ışın tüplü Panalytical X' Pert Powder XRD analiz cihazı ile (4-70ºtüm kayaç, 4-30º detay kil) gerçekleştirilen XRD analizi, Panalytical X' Pert Highscore Plus programı ve ICSD veri tabanı kullanılarak Rietweld (1969) metodu ile kantitatif analiz olarak yapılmıştır.

- SEM FEI Quanta 400 MK2 SEM EDAX Genesis XM4İ EDS analiz sistemi ile yaptırıldı.

Aşağıda verilen analizler ise Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezinde yaptırılmıştır.

- TGA-DTA analizleri Labsys Evo markalı cihazda yaptırılmıştır.

- FT-IR (Nicolete İS 10 FT-IR Spectrometre ATR) ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısında çekilmiştir.

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Merck markalı $Co(NO_3)_26H_2O$ ve $3(CdSO_4).8H_2O$)çözeltileri kullanıldı.

3.1.2. Adsorbanlar

Doğal klorit kili kullanıldı.

3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları,2 grupta yapıldı. Bunlar, kinetik ve izoterm deneyleridir. Bu deneyler Memmert WNB14 model çalkalamalı termostatlı su banyosu düzeneğinden gerçekleştirilmiştir. Cd(II) ve Co(II) ağır metal iyonlarının sulu çözeltileri $Co(NO_3)_26H_2O$ tuzundan stok çözelti olarak 2L'lik balon jojelerde ve $3(CdSO_4).8H_2O$ tuzunun stok çözeltisinden 1L'lik balon jojelerde hazırlanmıştır.Bu iki çözeltiden deneylerde kullanılmak üzere değişik konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır. Bütün deneylerde 25 ml metal çözeltisi(-100+120)mikrona öğütülmüş kil örneği (0,2g)ve belirli koşullarda çalkamalı su banyosunda uygun temas süresine göre işlem görülmüştür. Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarından alınan örneklerden katı ve sıvı fazlara ayrılması için 2000 rpm'de 20 dakika santrifüjlendikten sonra geriye kalan ortamdan kil ve çözelti uzaklaştırılarak metal derişimlerini belirlemek için (AAS) absorpsiyon cihazında okutuldu.

3.2.1. İzoterm Deneyler

25 mL farklı konsantrasyonlardaki metal çözeltisine yaklaşık 0,2 g absorbanla 3 farklı 298,308,318 K sıcaklık aralığında 24 saat süreyle adsorpsiyona tutuldu.Daha sonra metal iyonları AAS'de okundu.

3.2.2. Kinetik Deneyler

Çözeltinin dengeye ulaşım süresini tayin etmek için 25 mL metal çözeltisini (0,2g) absorbanla 3 farklı sıcaklık aralığında, farklı sürelerle (15-240 dakika) adsorpsiyona tabi tutuldu. Daha sonra ortamda kalan metal iyonları AAS'de okundu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. FT-IR

FT-IR Spektrumu incelendiğinde, 3500 ile 3700 cm^{-1} arasındaki pikler OH esneme pikini, Klorit OH, 3580 cm^{-1} OH (iç tabaka) ve 3440 $cm^{-1)}$ H_2O (sudaki) OHesnemesi olduğu görülmektedir.

Bununla birlikte 3400 cm^{-1} civarındaki geniş adsorpsiyon bandı montmorillonit veya sulu illit adsorpsiyonundan kaynaklanabilir. 800 ile 830 cm^{-1} deki ise bize doublet vermektedir.1200-900 cm^{-1}'deki montmorillonit ise (Si-O) adsorpsiyon bandı görülür, Montmorillonit bandında görüldüğü gibi, burada da 915 cm^{-1}e yakın pik görülmektedir. Aynı zamanda 1020 cm^{-1} de ise en keskin adsorpsiyon piki oluşmaktadır. Alüminyum-klorit burada birbiri ile çakışabilir, Burada Mg ve Fe zengin kloritlerde ise Si-O titreşiminden dolayı 660-650 cm^{-1}'de pik görülmektedir. Alüminyumca zengin kloritlerde ise 690 ile 700 cm^{-1} Si adsorpsiyonu görülür.

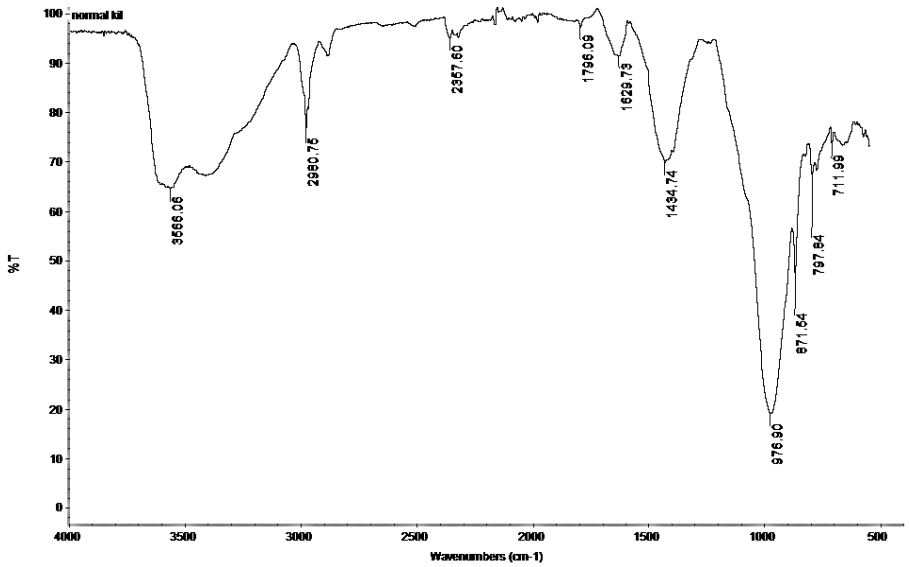
Çizelge 4.1. IR piklerinden elde edilen veriler

Kil Mineralleri	**Dalga Sayısı(cm-1)**	**Referanslar**
Klorit	3670, 3580 (İnterlayer) İç tabaka 3440 su	(Paul Djomgoue,2013)
Illit	3600	(Paul Djomgoue,2013)
Montmorillonit	3624 (Al- OH), 3422 (Su)	(Paul Djomgoue,2013)

Şekil 4.1'de verilen IR grafiğine göre; 3400 cm^{-1} civarındaki geniş adsorpsiyon bandı montmorillonit veya sulu illit adsorpsiyonundan kaynaklanabilir. 800- 830 cm^{-1} deki doublet verir.

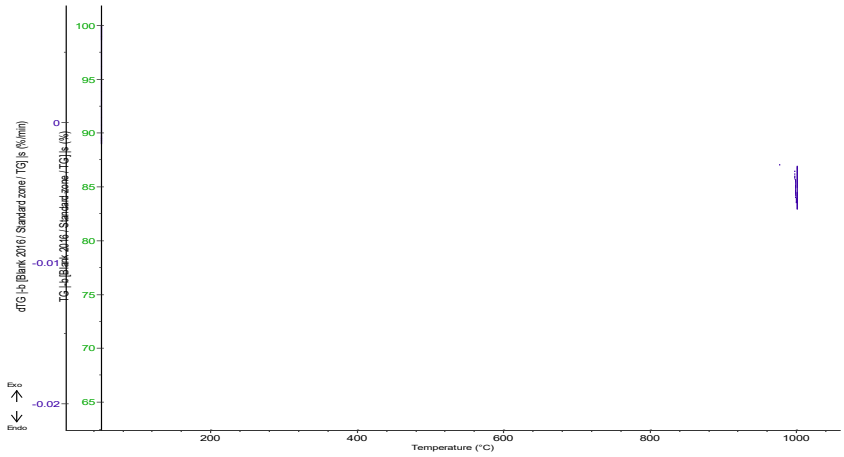
1200-900 cm^{-1}'deki montmorillonitin (Si-O) adsorpsiyon bandı görülür. Montmorillonit teki gibi 915 cm^{-1} yakın olduğu görülmektedir.

1020 cm^{-1}'de ise en keskin adsorpsiyon piki izlenmektedir. Ayrıca Al-Chlorite burada birbiriyle çakışabilir. Mg ve Fe'ce zengin kloritlerde Si-O titreşiminden dolayı 660 – 650 cm^{-1}'de pik görülür. Alüminyumca zengin kloritlerde ise 690-700 cm^{-1}'de Si adsorpsiyonu görülür.



Şekil 4.1. Doğal kilin IR spekturumu

4.2. TGA ve DTA



Şekil 4.2. Doğal kilin TGA ve DTA eğrileri

İllit minerali 100-200, 500-650 ve yaklaşık olarak 900°C de 3 farklı endotermik gösterirler.

1.Pik: 100 - 200 arasındaki pik yüzey neminden kaynaklanmaktadır.

2.Pik: 500 – 650 arasındaki ekzotermik pik ise yapısındaki suyun ayrışmasından ıaklanmaktadır.

3.Pik: Bu son pik ise illit yapısındaki son bozunmadan kaynaklanmaktadır.

Grim ve Bradley'in yaptığı çalışmalara göre ise illit'in kristal yapısı su kaybetmesine rağmen bozunuma uğramamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise spinel yapı oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

Ekzotermik reaksiyonu izleyen 3. Pik muhtemelen spinel yapının oluşması ile açıklanabilir. Halloysit, kaolinit ve illitlerin tümü 500 ile 650^{o}C arasında endotermik bir reaksiyon gösterirler. Kaolinit ve halloysitlerdeki reaksiyon illitteki reaksiyondan yaklaşık 10 kat daha şiddetlidir. Çünkü farklı kil mineralleri için dirençlerde farklılık gösterebilir. 500 ve 650^{o}C arasındaki iki tabakalı (bire- bir) kaolinit tipi minerallerde endotermik reaksiyon şiddeti bu yapısından dolayı daha büyüktür. Üç katmanlı yapılarda ise aynı sıcaklıkta şiddet daha az olmaktadır. Çünkü üç katmanlı yapıların bozunuma uğraması daha güçtür. İki katmanlı yapılardaki su kaybı üç katmanlı yapıya göre daha fazladır. Bu nedenle üç katmanlı yapılarda daha yüksek sıcaklıklarda yıkım ve buna bağlı olarak ta ayrı bir reaksiyon meydana gelir. Aynı zamanda bu sıcaklıklarda aynı pik özelliğini göstermezler. İllit grafiğinin eğrileri, kaolinit grafiğinin eğrilerine göre daha düzensiz ve daha değişkendirler.

Montmorillonit: Çalışılan bütün montmorillonit örnekleri göstermiştir ki 100-250 ^{0}C deki endotermik pik, kristal yapının bazı düzlemleri arasında tutulmuş olan suyun kaybını göstermektedir. Hendricks ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre montmorillonit piki sıklıkla 2'li karakter göstermektedir. Bu da mineralin temel bileşiminin değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Bu başlangıç piki illit mineralinden daha büyük ve geniştir. Aynı zamanda çalışılan altı kil minerali içinden, üç kil mineralinin su kaybı (yapısındaki nem) gözenek yapısından, daha yüksek sıcaklıklardaki ise kristal yapıdaki su kaybından kaynaklanmaktadır.

Montmorillonit, kristal su kaybından dolayı 600 ile 700 ^{0}C arasında endotermik pik vermektedir. 100 ^{0}C deki kristal yapıdaki montmorillonitteki su kaybı, illittekinden daha fazladır. Ama nedeni bilinmemektedir (Ralp ve Rowland, 1942).

4.3. Kilin Kimyasal Analizi (XRF)

Bu çalışmada klorit, montmorillonit ve illit ihtiva eden Doğal kil ve aktive edilmiş kil kullanılmıştır. Kilin yapılan kimyasal analizi çizelge 4.2'de verilmiştir.

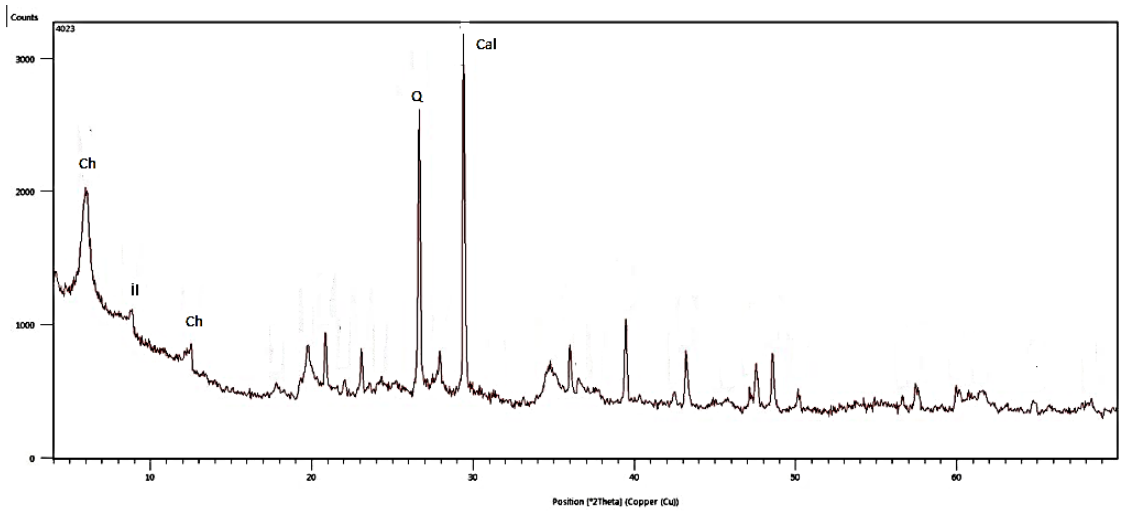
Çizelge 4.2. XRF'le yapılan kilin kimyasal analizi örnek adı

	Kimyasal Bileşim %										
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO	TiO_2	KK
Doğal Kil	56,0	11,3	9,8	5,8	2,1	1,2	3,1	0,1	0,1	0,8	9,50

KK: 1000^0C deki kütle kaybı

4.4. Normal Kil Difragtrogramı (XRD Analizi)

Bu çalışmada kullanılan Doğal kil ve aktive edilmiş kil numuneleri MTA'ya gönderilerek XRD analizleri yaptırıldı. Doğal difraktogramıŞekil 4.3.'te verilmiştir.

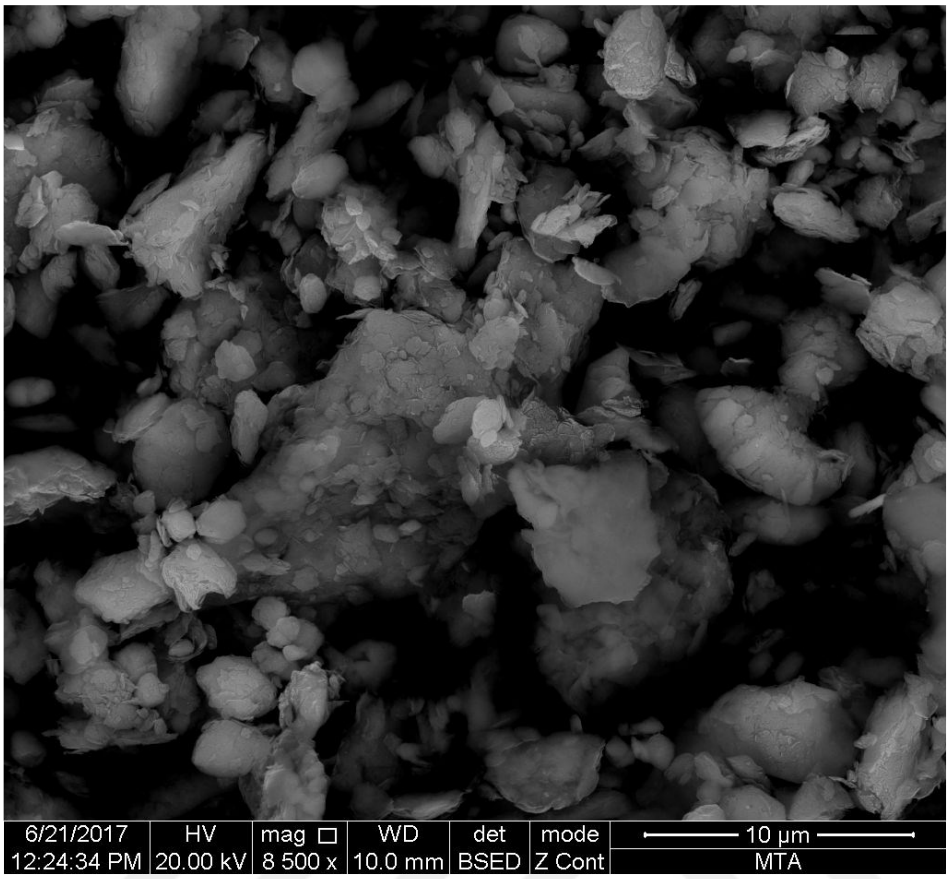


Şekil 4.3. Doğal kilin XRD difraktrogramı Ch: klorit, İl: İllit, Q: Kuartz ve Cal: Kalsit.

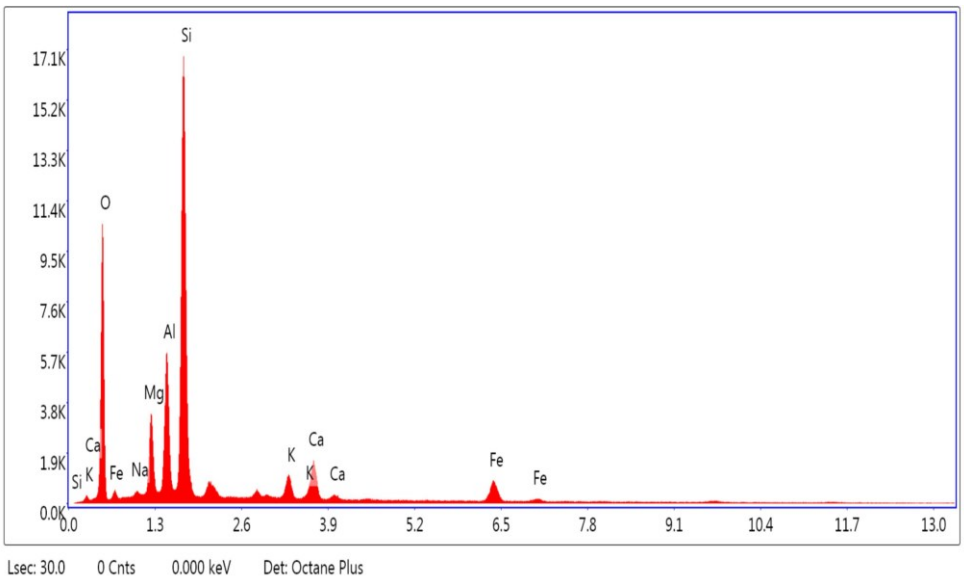
MTA analiz sonuçlarına göre kullanılan doğal numune Kalsit: % 15, Kuvars: %9, Plajioklaz:%15, Muskovit:%32, Kil Mineralleri: %29 oranlarına sahiptir. Detay kil analizinde ise bu numunedeki kil mineralinin bileşenleri: Klorit:%62, Montmorillonit:%21, İllit:% 17 şeklindedir.

4.5. SEM Analizi

Aşağıda Doğal kil SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.4. Aktive edilmemiş numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.5. Aktive edilmemiş numunenin EDS-1 verileri

Çizelge 4.3. Normal numunenin kimyasal bileşen verileri

Element	Ağırlık%	Atomik %	Net Int.	Hata %	Kratio	Z	A	F
O K	44.54	59.88	2176.16	8.15	0.1504	1.0638	0.3175	1.0000
NaK	1.10	1.03	80.60	13.11	0.0038	0.9675	0.3600	1.0023
MgK	5.29	4.68	713.85	6.68	0.0269	0.9844	0.5142	1.0037
AlK	11.32	9.03	1760.38	5.44	0.0658	0.9482	0.6105	1.0047
SiK	26.42	20.24	4279.54	4.92	0.1638	0.9692	0.6386	1.0017
K K	3.25	1.79	429.24	4.67	0.0264	0.8993	0.8883	1.0149
CaK	1.52	0.82	175.45	7.69	0.0130	0.9158	0.9118	1.0179
TiK	0.34	0.15	34.17	23.79	0.0028	0.8302	0.9582	1.0371
FeK	6.21	2.39	370.27	3.72	0.0530	0.8169	0.9989	1.0458

Çizelge 4.4. EDS grafik veri analizi tablosu

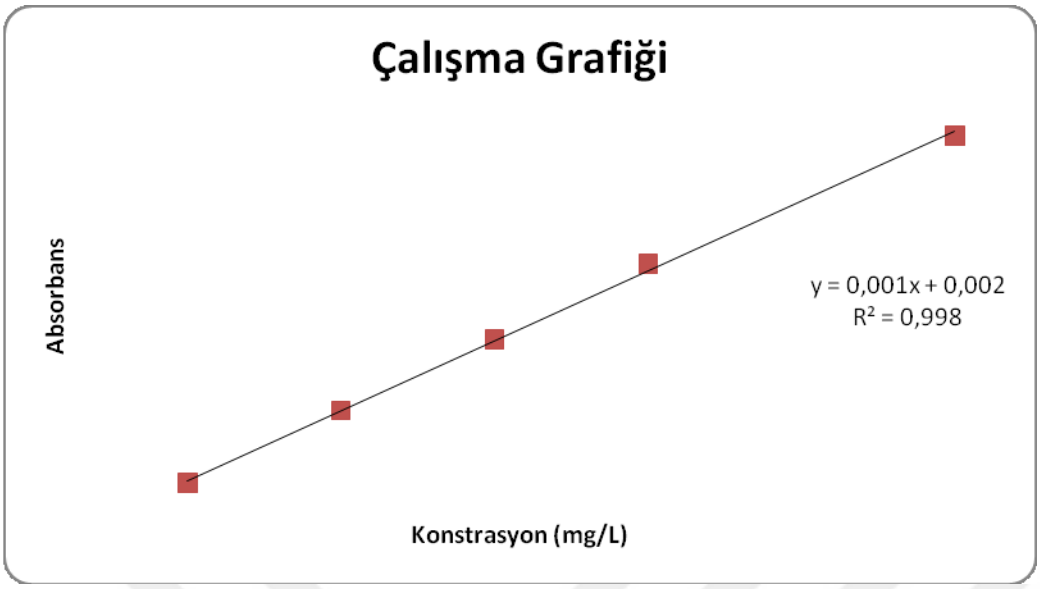
	Normal Kil	
Si	27,53	
O	44,07	
Al	9,34	
Fe	5,81	
Mg	5,73	
Ca	4,48	
K	2,24	
Na	0,77	

4.6. Deneysel Çalışmalar

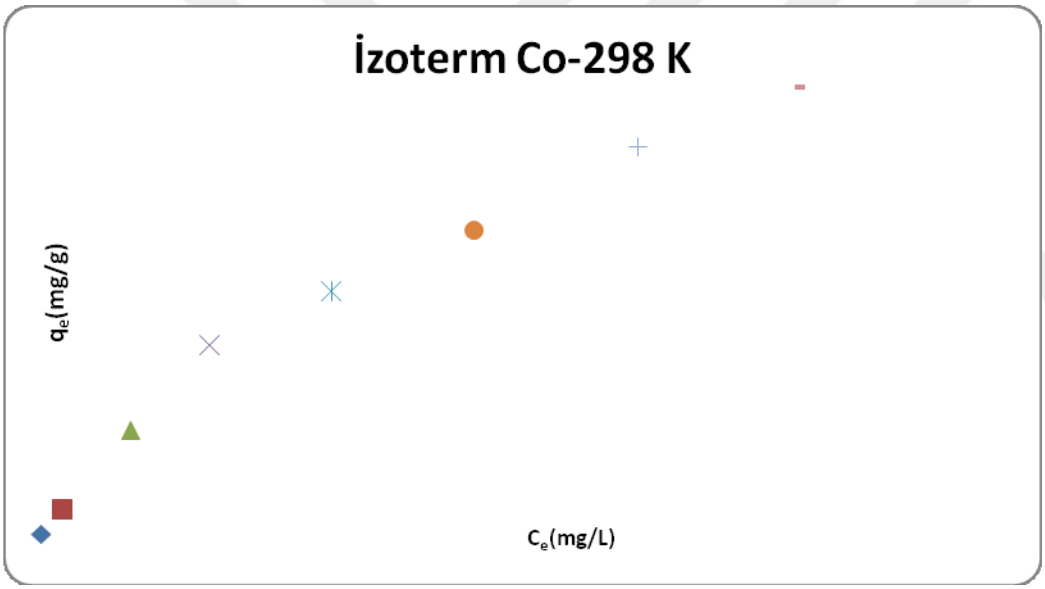
4.6.1. Co (II) İzoterm Verileri

Çizelge 4.5. Co(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri

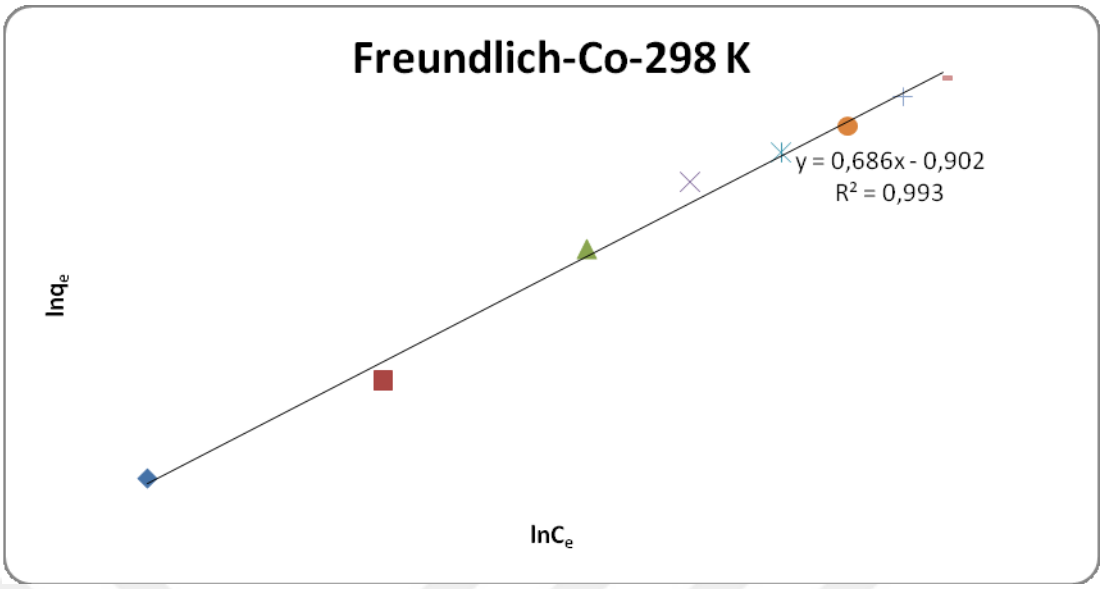
T(K)	C_i (mg Co /L su)	C_e (mg Co/L su)	q_e (mg Co/g kil)	lnC_e (mg/L)	lnq_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	lnq_e (mol/g)	ε^2 (j^2/mol^2) x10^8
298	151,5	1,9	0,7	0,6	-0,4	2,9	-11,4	6,5
	202	7,5	1,4	2,0	0,3	5,4	-10,6	4,9
	252,5	24,7	3,9	3,2	1,4	6,4	-9,6	3,7
	303	45,1	6,5	3,8	1,9	7,0	-9,1	3,1
	350	76,2	8,1	4,3	2,1	9,4	-8,9	2,7
	404	112	10,0	4,7	2,3	11,2	-8,7	2,4
	450	154	12,6	5,0	2,5	12,2	-8,5	2,1
	500	195	14,4	5,3	2,6	13,5	-8,3	2,0
308	151,5	61,2	11,1	4,1	2,4	5,5	-8,6	3,0
	202	113	11,1	4,7	2,4	10,2	-8,6	2,5
	252,5	148	12,7	4,9	2,5	11,6	-8,4	2,3
	303	154	18,6	5,0	2,9	8,3	-8,1	2,3
	350	239	13,8	5,5	2,6	17,4	-8,4	1,9
	404	272	16,4	5,6	2,8	16,6	-8,2	1,8
	450	351	12,3	5,9	2,5	28,6	-8,5	1.7
	500	400	12,4	5,9	2,5	32,3	-8,5	1,6
318	151,5	22,9	15,9	3,1	2,8	1,4	-8,2	4,3
	202	55,6	18,3	4,0	2,9	3,0	-8,7	3,3
	252,5	9,1	30,1	2,2	3,4	0,3	-7,6	5,3
	303	62,2	30,1	4,1	3,4	2,1	-7,6	3,2
	350	158	23,9	5,1	3,2	6,6	-7,8	2,4
	404	236	20,9	5,5	3,0	11,3	-7,9	2,1
	450	234	26,9	5,5	3,3	8,7	-7,6	2,1
	500	410	23,7	6,0	3,2	17,3	-7,8	1,7



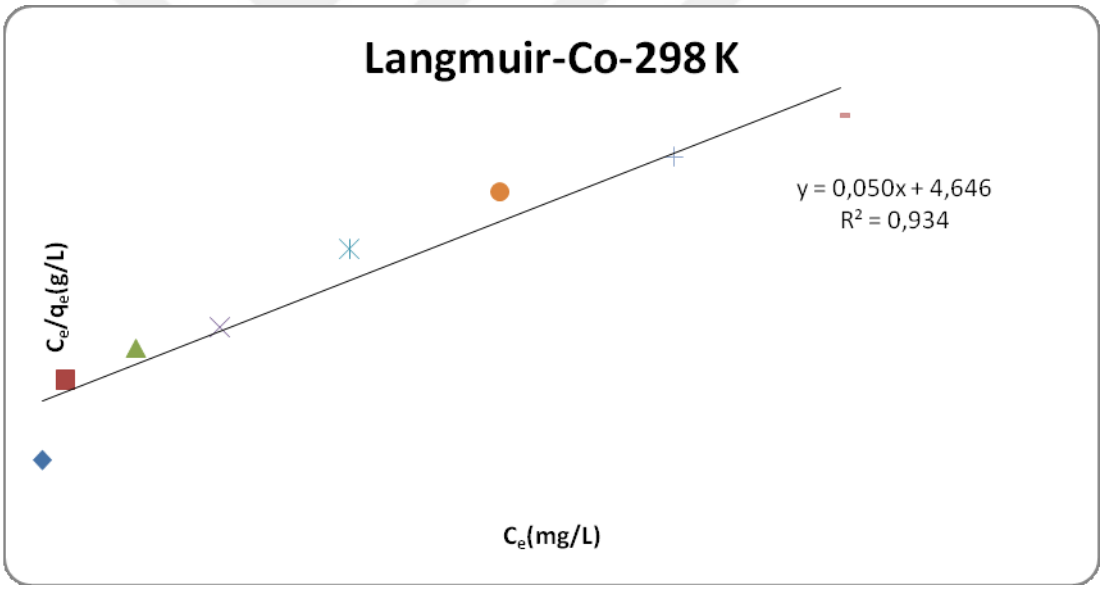
Şekil 4.6. Co Çalışma grafiği



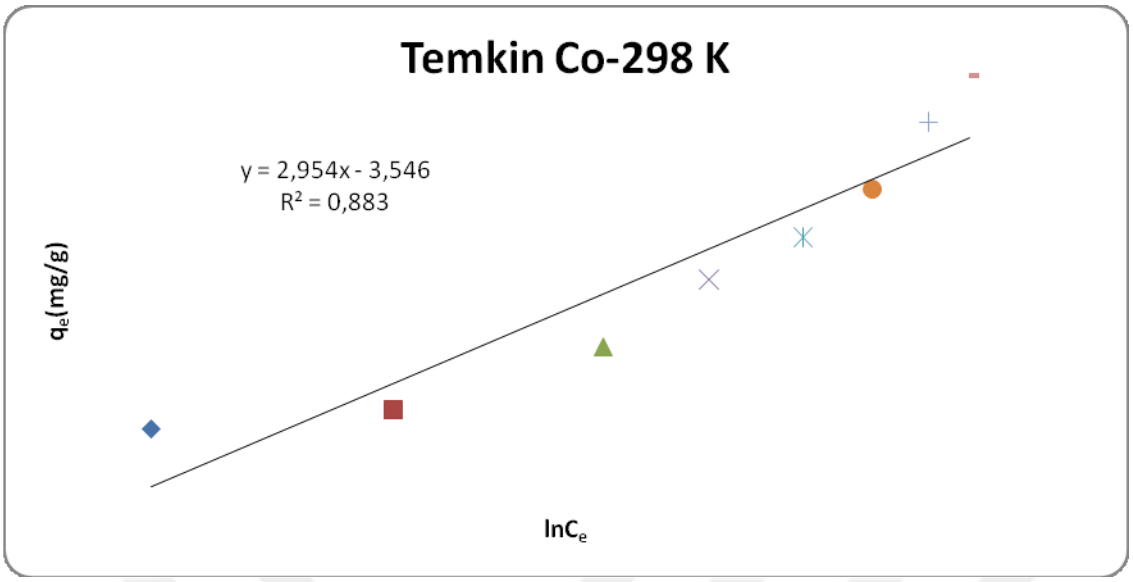
Şekil 4.7. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



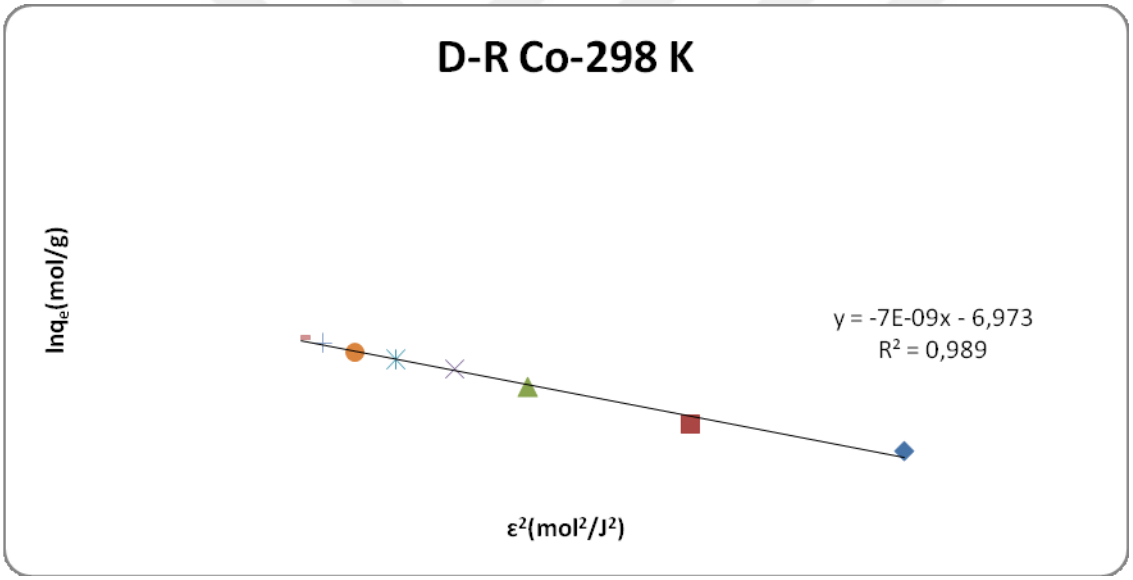
Şekil 4.8. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



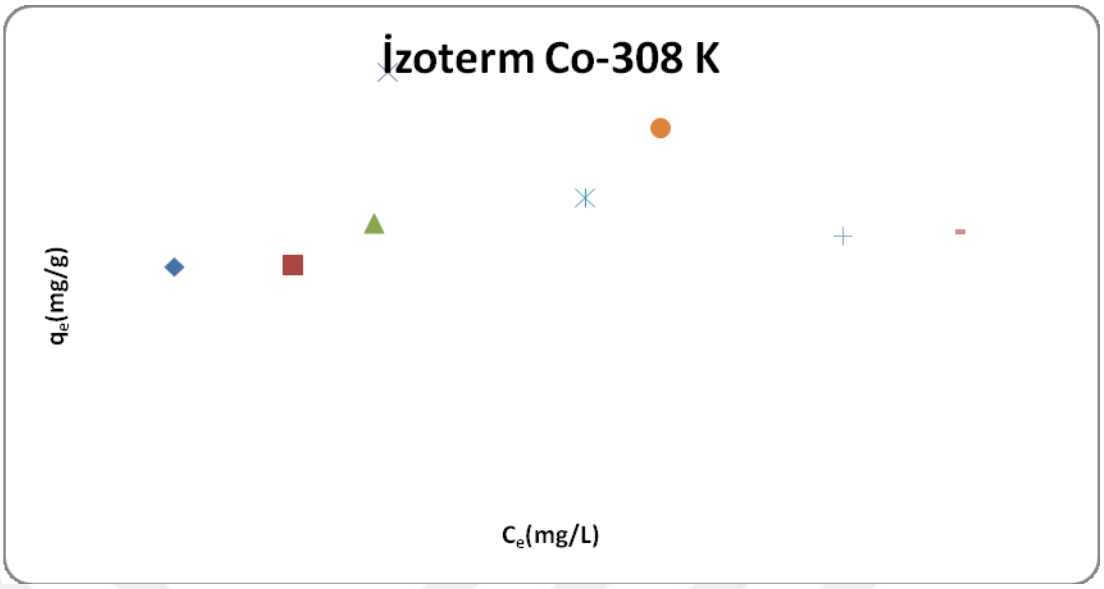
Şekil 4.9. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



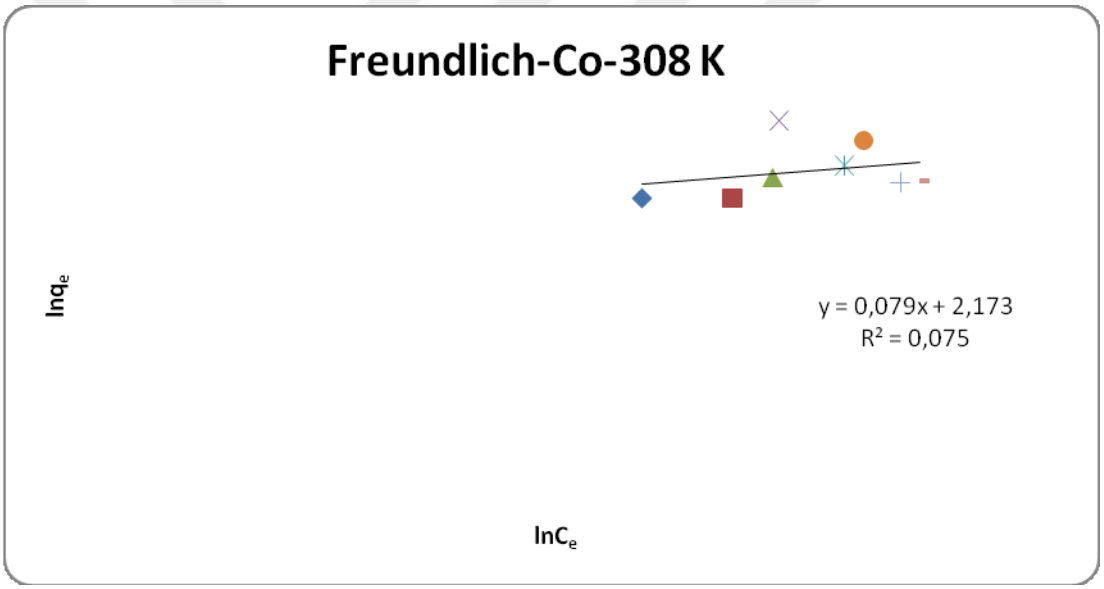
Şekil 4.10. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgesel adsorpsiyon izotermi



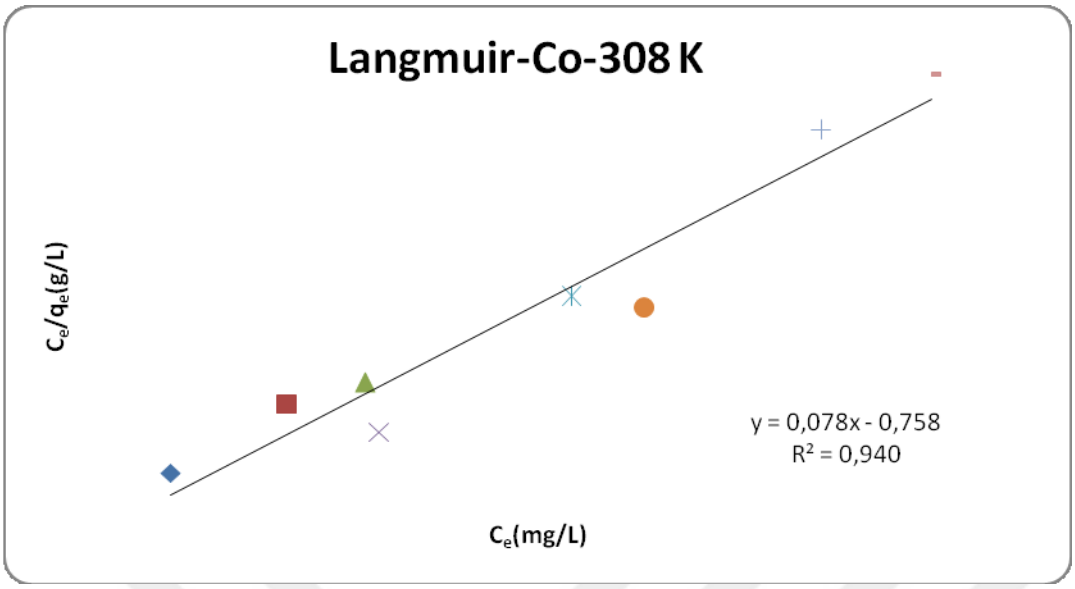
Şekil 4.11. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



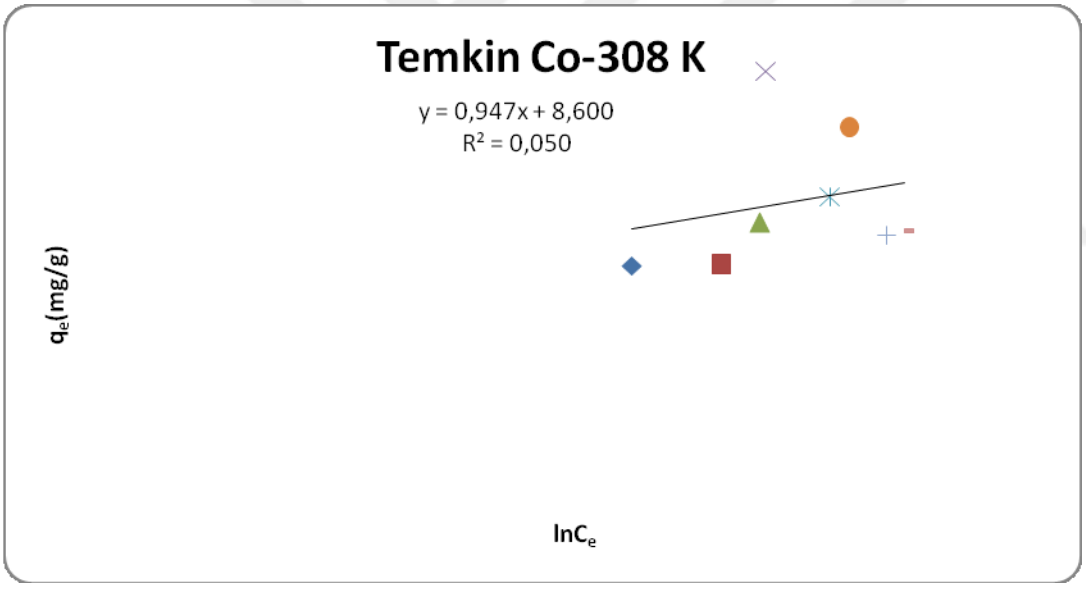
Şekil 4.12. 308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



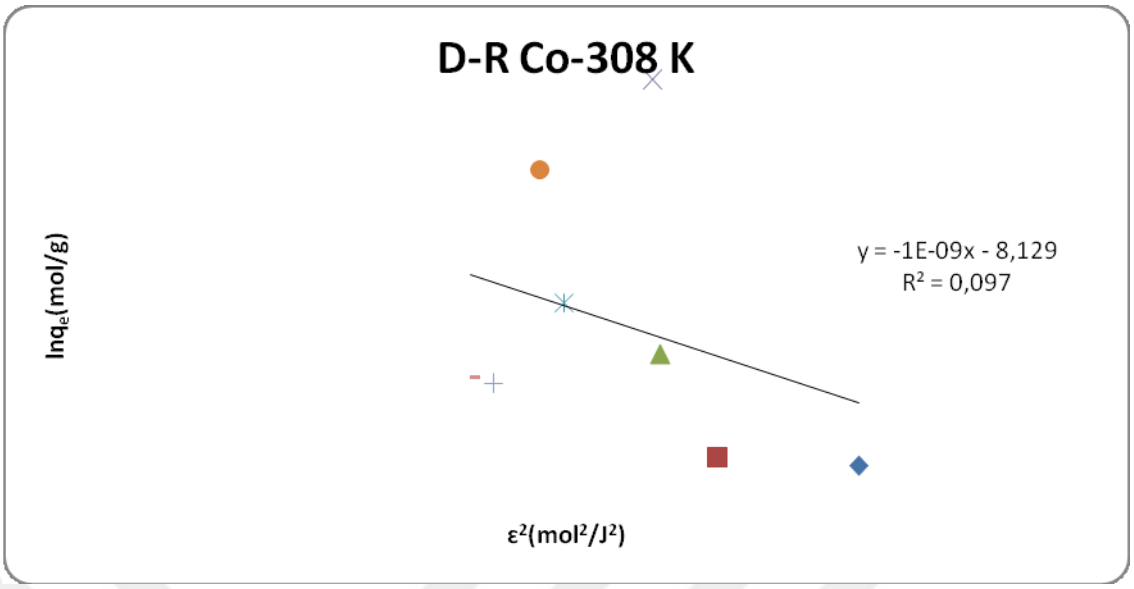
Şekil 4.13. 308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



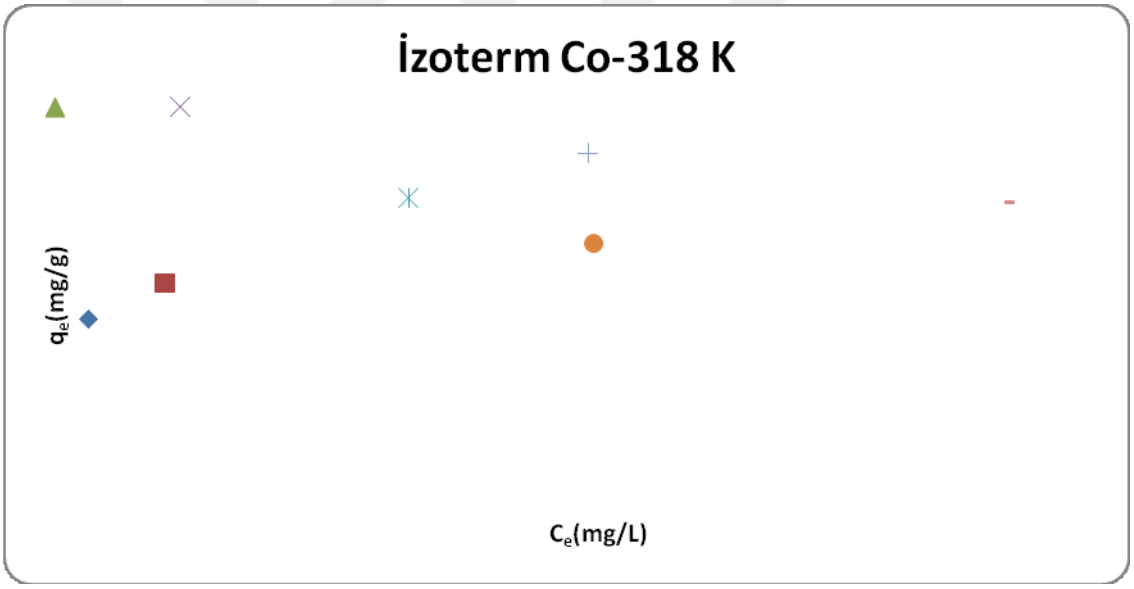
Şekil 4.14. 308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



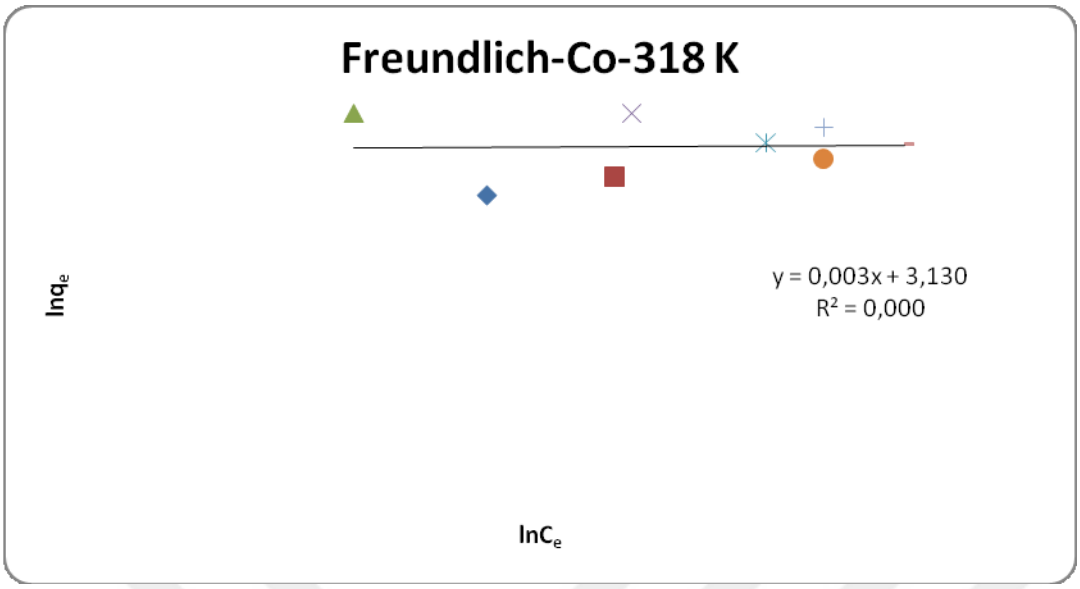
Şekil 4.15. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



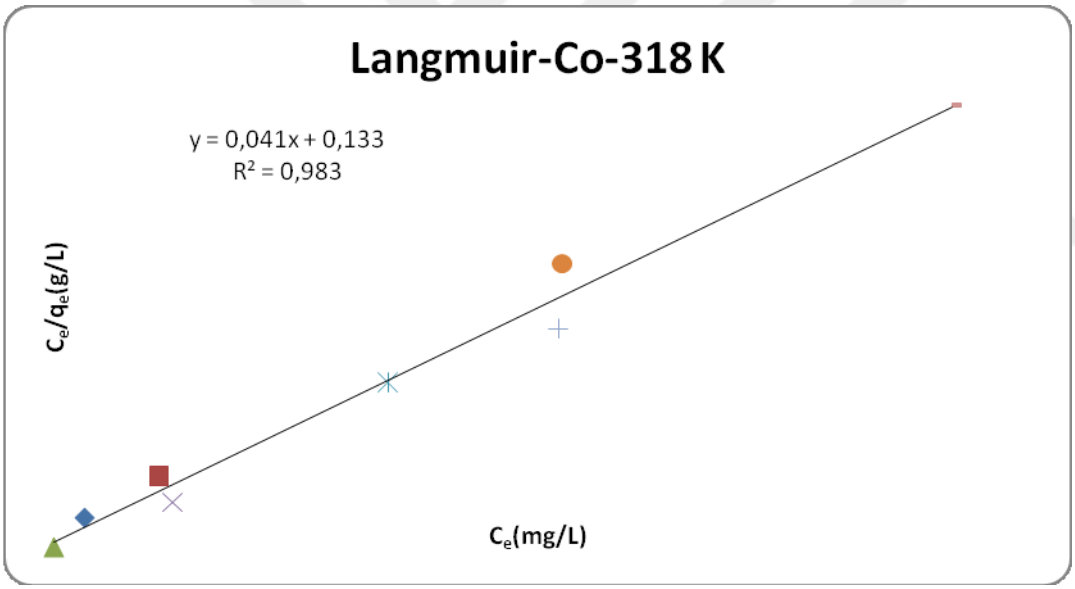
Şekil 4.16. 308 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



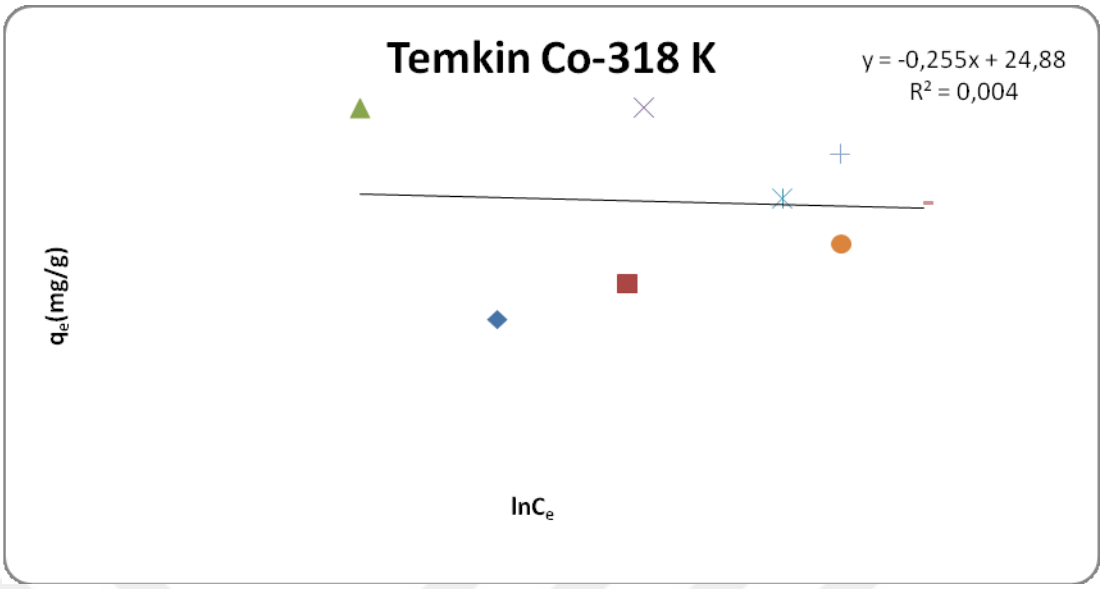
Şekil 4.17. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



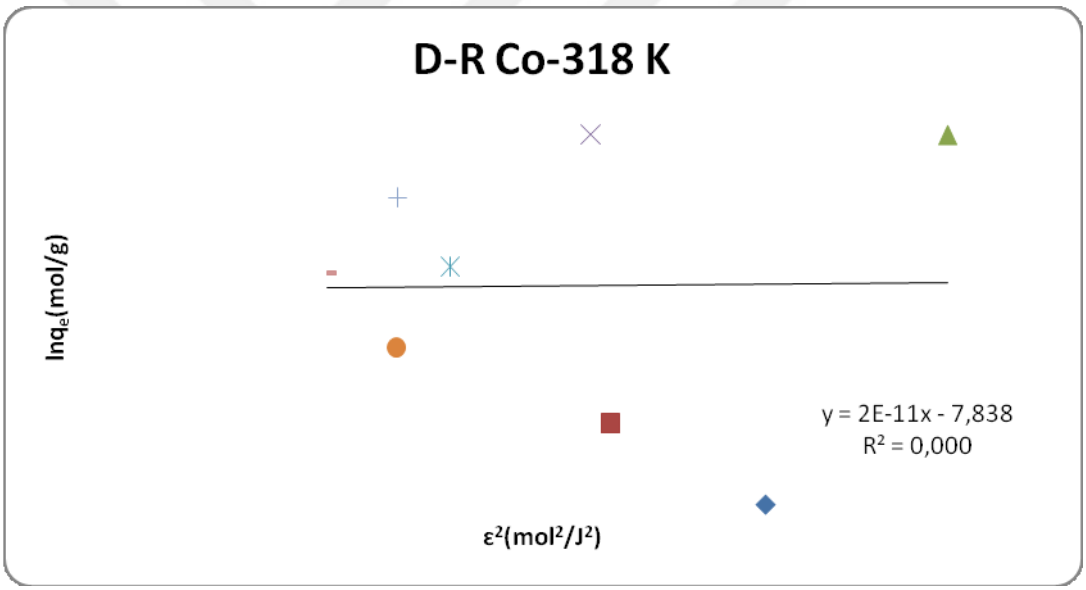
Şekil 4.18. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



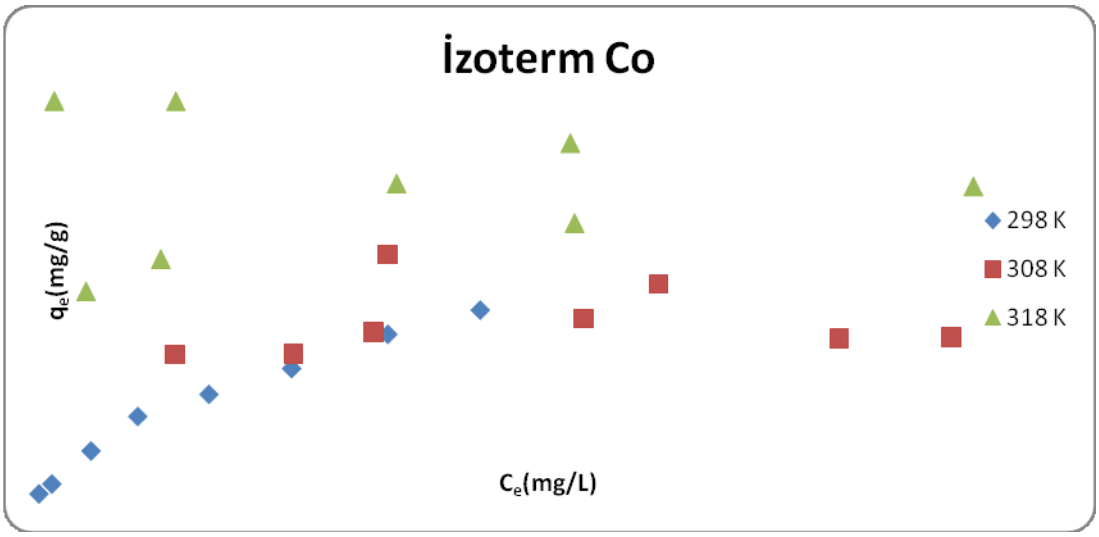
Şekil 4.19. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



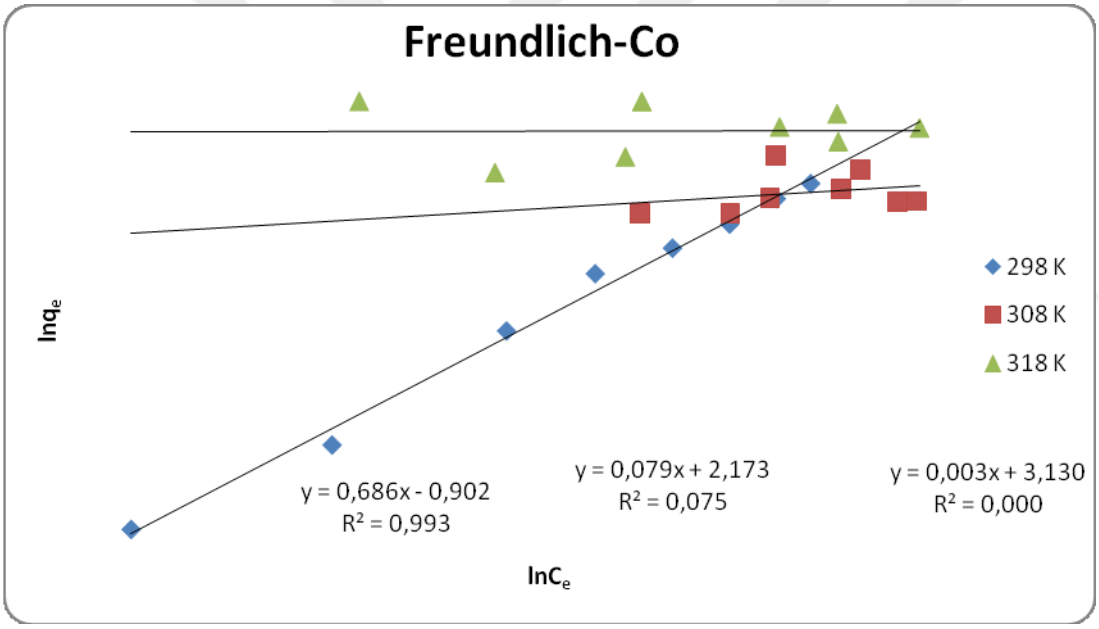
Şekil 4.20. 298 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



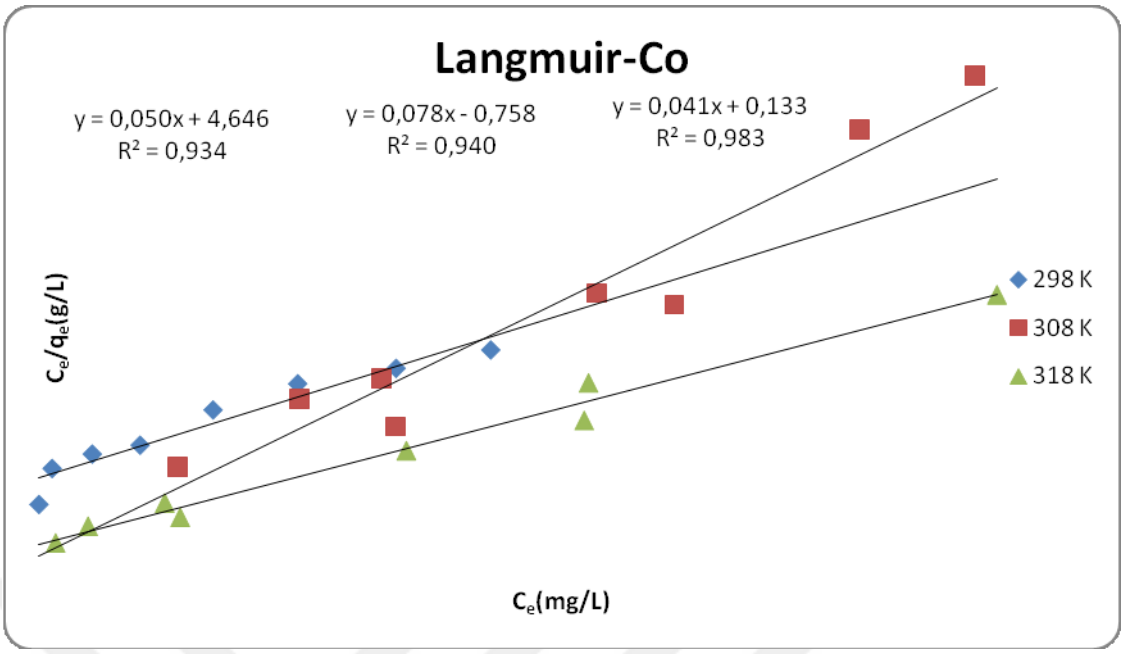
Şekil 4.21. 318 K'deki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



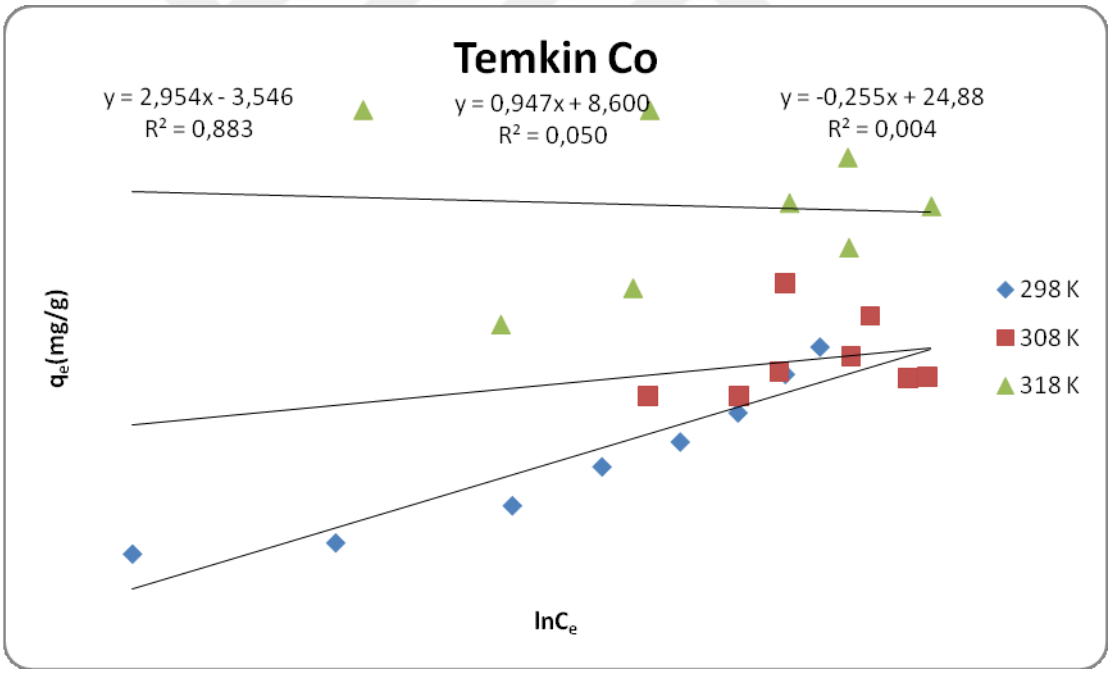
Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri



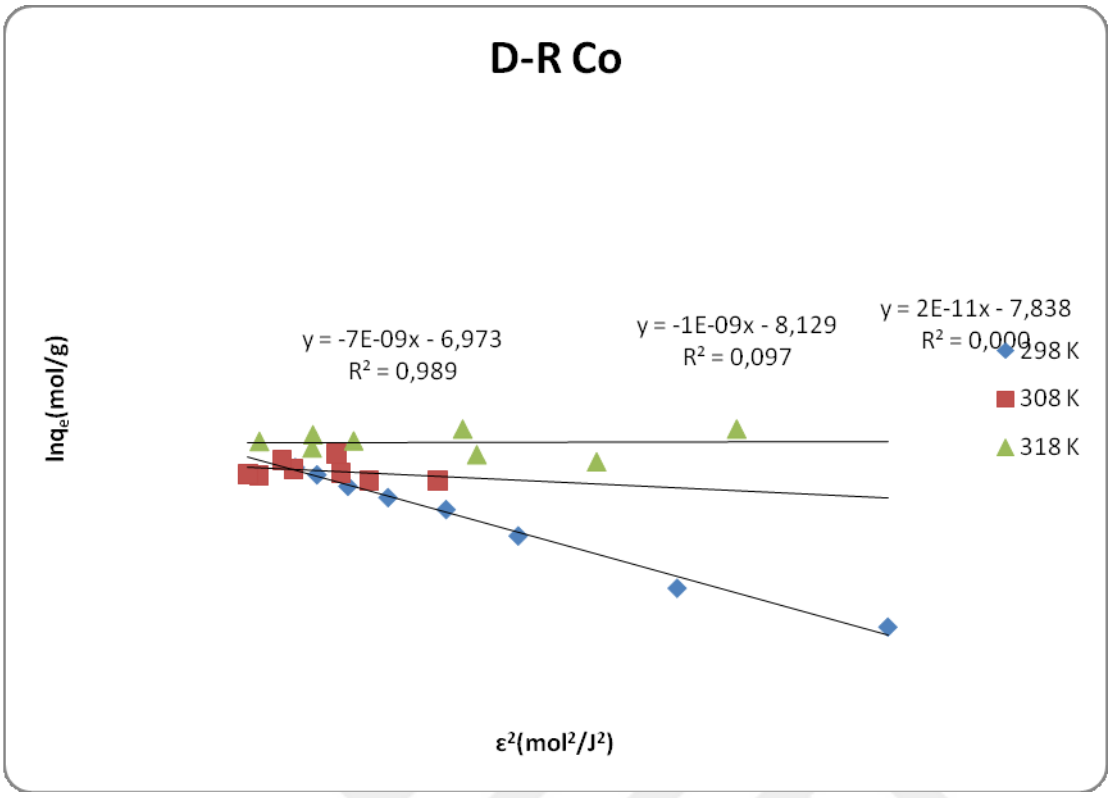
Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklardaki Co(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri

Çizelge 4.6. Co(II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri

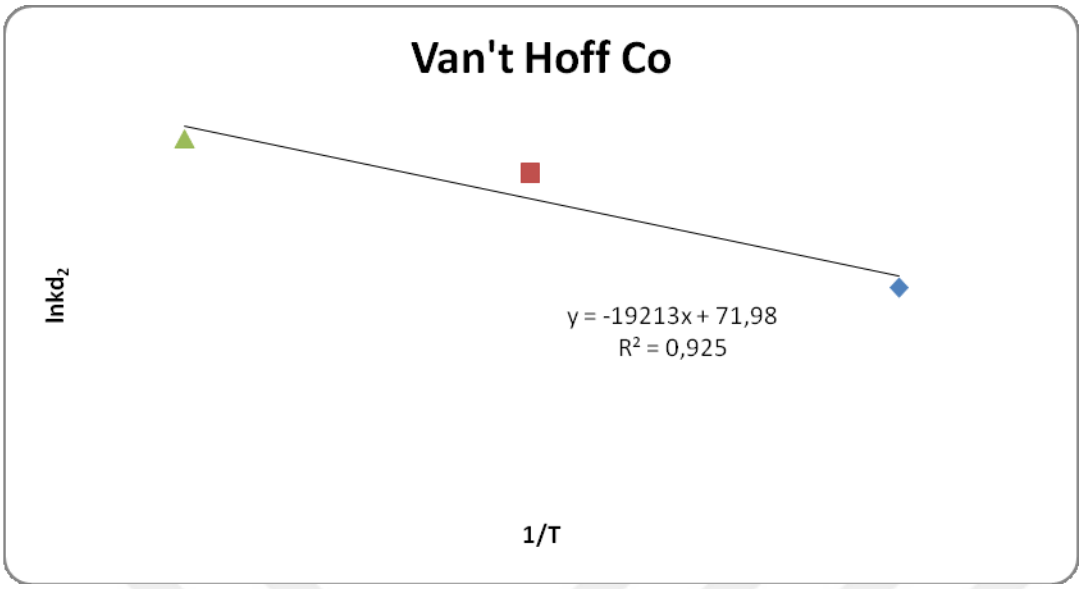
	Freundlich İzoterm Modeli $\mathbf{lnq_e = ln K_F + 1/n ln C_e}$					**Langmuir Adsorpsiyon İzotermi** $C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + Ce/q_{max}$		
T (K)	Denklem	K_F	n	R^2	Denklem	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y = 0,6865x - 0,9022	0,40	1,45	0,9937	y = 0,0501x + 4,6462	0,01	19,96	0,9343
308	y = 0,0799x + 2,1739	8,79	12,51	0,0752	y = 0,0785x - 0,7588	-0,10	12,73	0,9405
318	y = 0,0032x + 3,1308	22,89	312	0,0003	y = 0,0417x + 0,1335	0,31	23,98	0,983

	Temkin İzoterm Modeli $\mathbf{q_e = BlnK_T + BlnC_e}$					**Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli** $\mathbf{lnq_e = lnq_{max} - B_{D-R}\,\varepsilon^2}$ $\mathbf{\varepsilon = RTl(1+1/C_e)}$			
T (K)	Denklem	K_T	B	R^2	Denklem	K_{D-R}	E (KJ/ mol)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y = 2,9545x - 3,546	0,30	2,95	0,8838	y = -7E-09x - 6,9738	$7*10^9$	8,47	55,16	0,9897
308	y = 0,9476x + 8,6003	8741	0,94	0,0507	y = -1E-09x - 8,1294	$1*10^9$	22,72	17,37	0,0979
318	y = -0,2559x + 24,885	$5,84*10^{-43}$	-0,25	0,0041	y = 2E-11x - 7,8388	$2*10^{-11}$	158	23,22	0,0002

q_e= (Ci-Ce)xV/1000m C_i (mg/L): Başlangıç Derişimi C_e(mg/L): Denge Derişimi
V (mL): Çözelti hacmi, q_e (mg/g): Dengedeki birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı

Çizelge 4.7. Co adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

Sıcaklık	ΔG (kj/mol)	ΔH^0(kJ/mol)	ΔS^O(j/mol)	Denklem	R2
298	-18,60	159,73	598,475	y = -19213x +71,984	0,9258
308	-24,59				
318	-30,58				

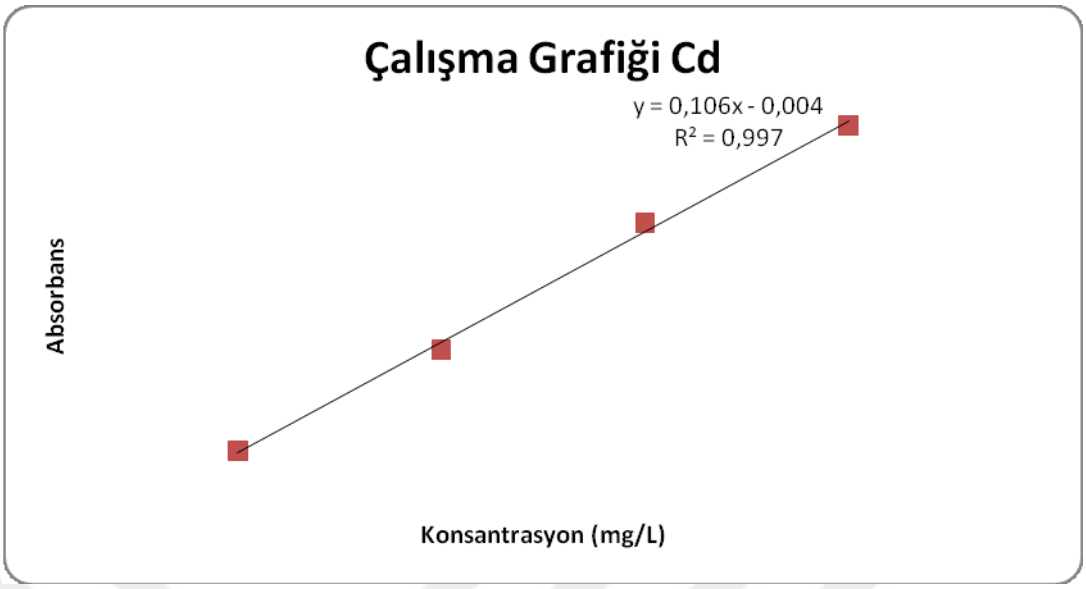


Şekil 4.27. Co(II) doğal kil üzerindeki adsorpsiyonu için Van"t Hoff grafiği

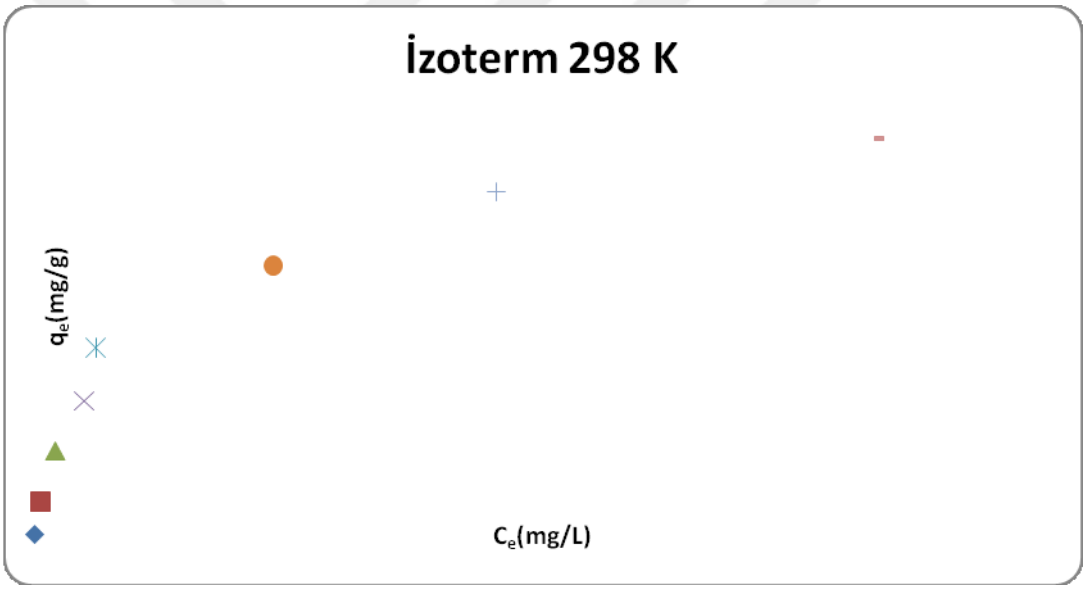
4.6.2. Cd (II) İzoterm Verileri

Çizelge 4.8. Cd(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri

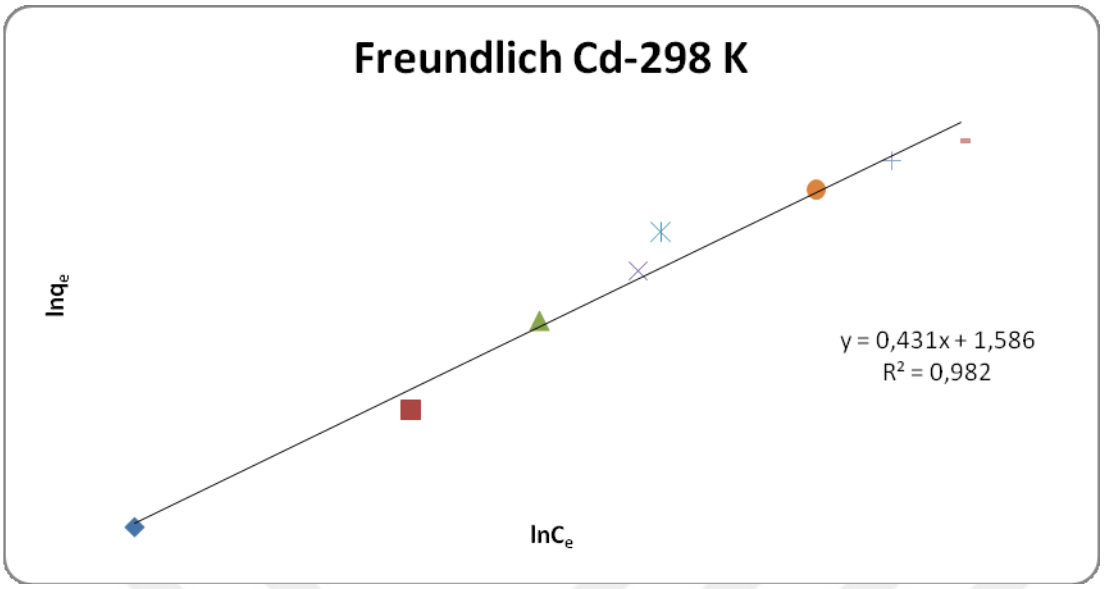
T (K)	C_i (mg Cd /Lsu)	C_e (mg Cd/Lsu)	q_e (mgCd/g kil)	lnC_e(mg/L)	lnq_e(mg/g)	C_e/q_e(g/L)	lnq_e(mol/g)	$\varepsilon^2(j^2/mol^2)$
	10	0,1	1,2	-3,1	0,2	0,1	-11,4	13,3
	25	0,5	3,1	-0,7	1,1	0,2	-10,5	9,0
	50	1,5	6,1	0,4	1,8	0,3	-9,8	7,7
	75	3,5	8,9	1,3	2,2	0,4	-9,4	6,6
	100	4,3	11,9	1,5	2,5	0,4	-9,1	6,3
298	150	16,4	16,7	2,8	2,8	1.0	-8,8	4,7
	200	31,8	21,0	3,5	3,0	1,5	-8,6	4,0
	250	57,7	24,0	4,1	3,2	2,4	-8,5	3,5
	10	0,1	1,3	-3,8	0,2	0,1	-11,4	15,5
	25	0,1	3,1	-2,6	1,1	0,1	-10,5	13,3
	50	0,8	6,2	-0,2	1,8	0,1	-9,81	9,1
	75	2,4	9,1	0,8	2,2	0,2	-9,4	7,6
308	100	4,3	11,9	1,5	2,5	0,3	-9,1	6,7
	150	15,3	16,8	2,7	2,8	0,9	-8,8	5,1
	200	21,3	22,3	3,1	3,1	0,9	-8,5	4,8
	250	42,3	25,9	3,7	3,3	1,6	-8,4	4,0
	10	0	1,3	0	0,2			
	25	0,1	3,1	-4,3	1,1	0,1	-10,5	17,6
	50	0,1	6,2	-2,6	1,8	0,1	-9,8	14,0
	75	2,1	9,1	0,7	2,2	0,2	-9,4	8,2
318	100	4,0	11,9	1,4	2,5	0,3	-9,1	7,3
	150	16,4	16,7	2,8	2,8	0,9	-8,8	5,4
	200	29,9	21,3	3,4	3,1	1,4	-8,5	4,7
	250	50,4	24,9	3,9	3,2	2,0	-8,4	4,1



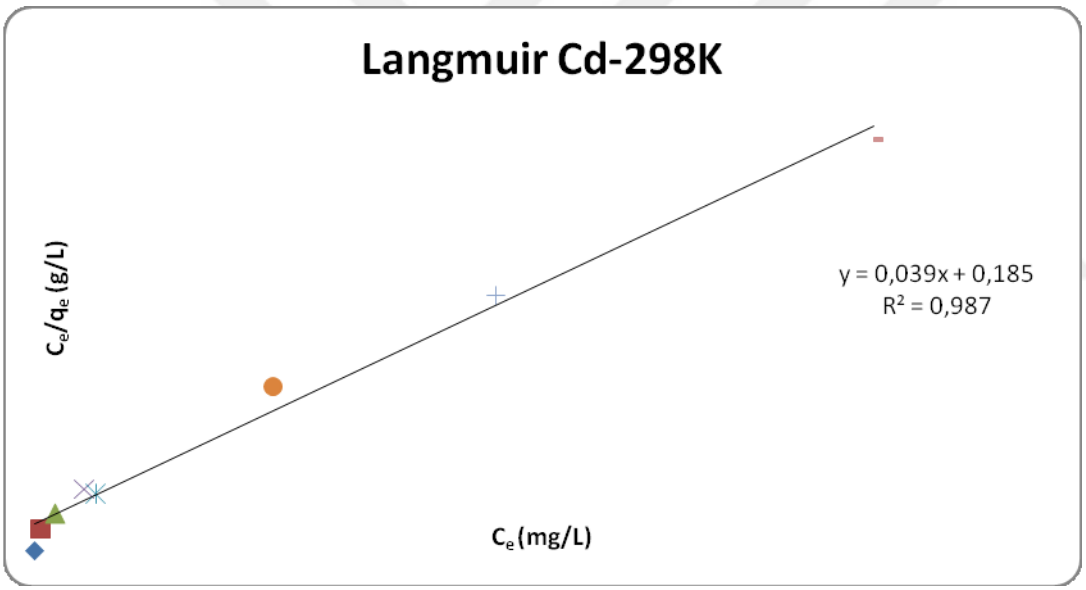
Şekil 4.28. Cd Çalışma grafiği



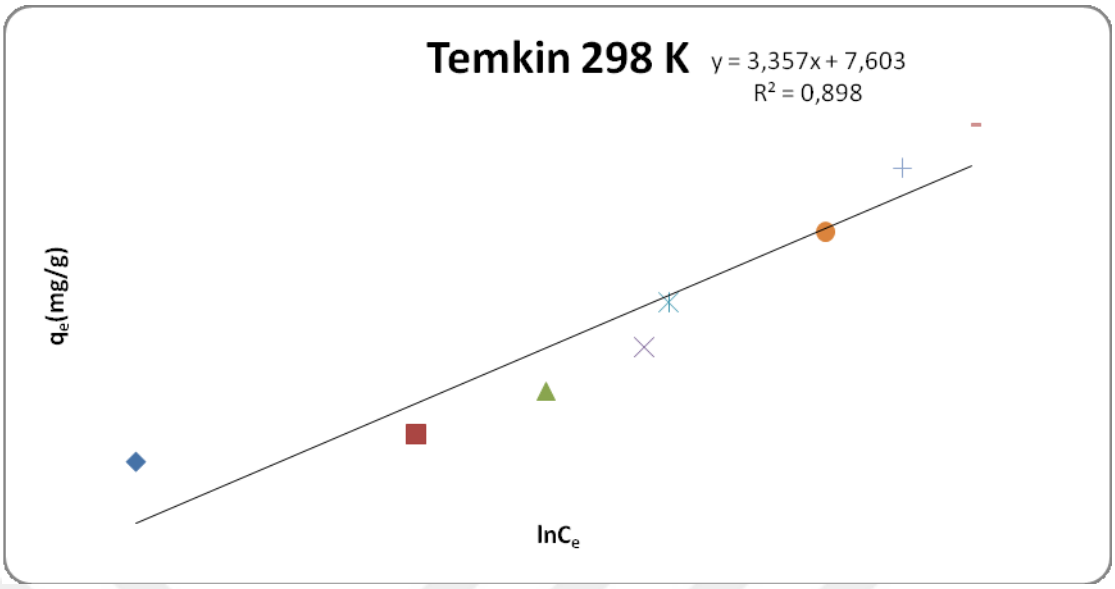
Şekil 4.29. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



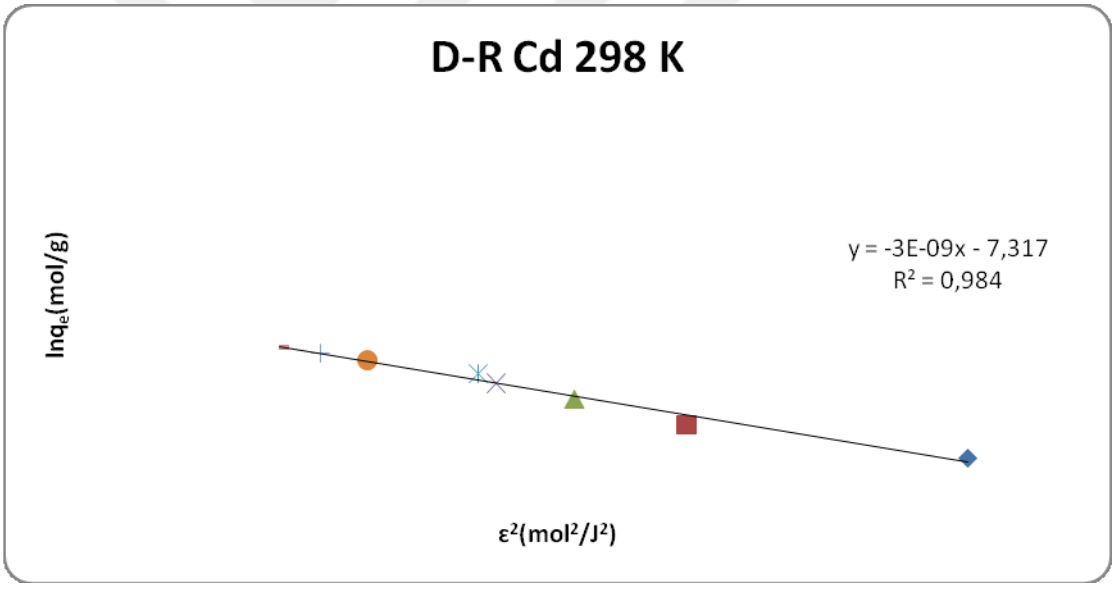
Şekil 4.30. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



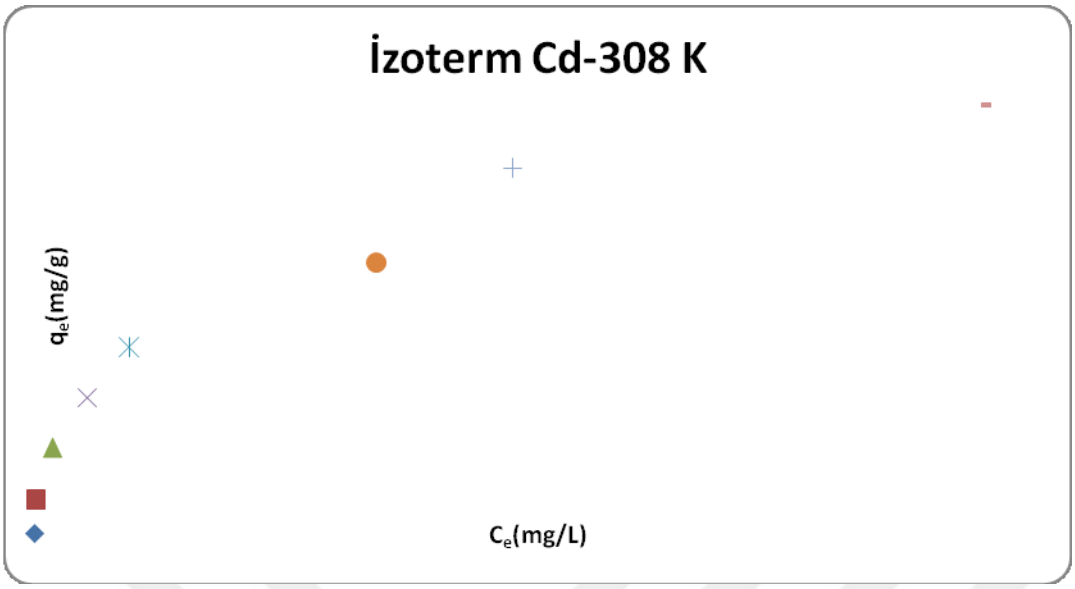
Şekil 4.31. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



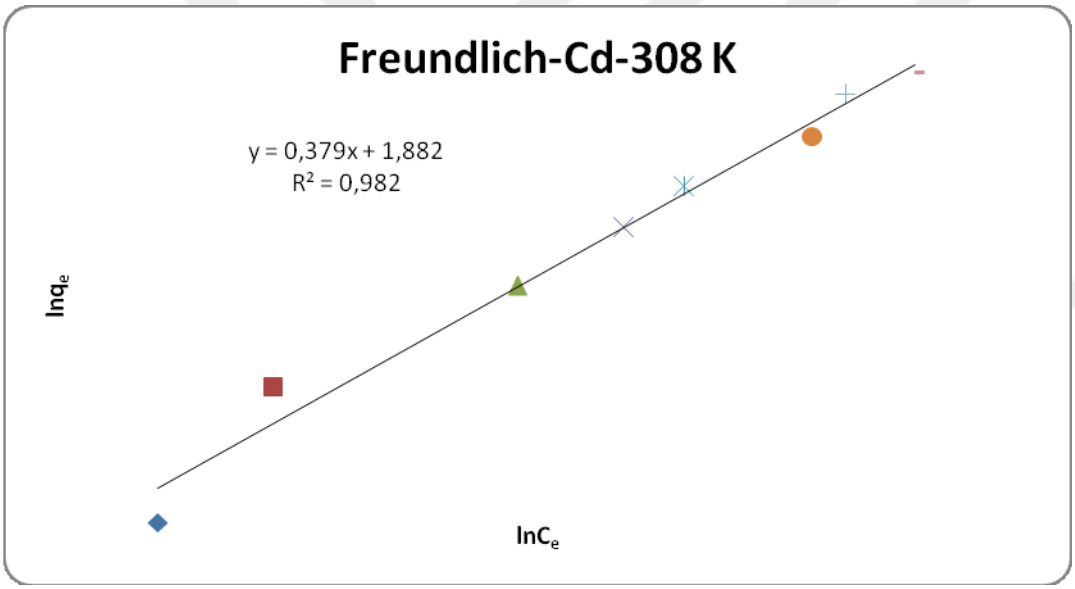
Şekil 4.32. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



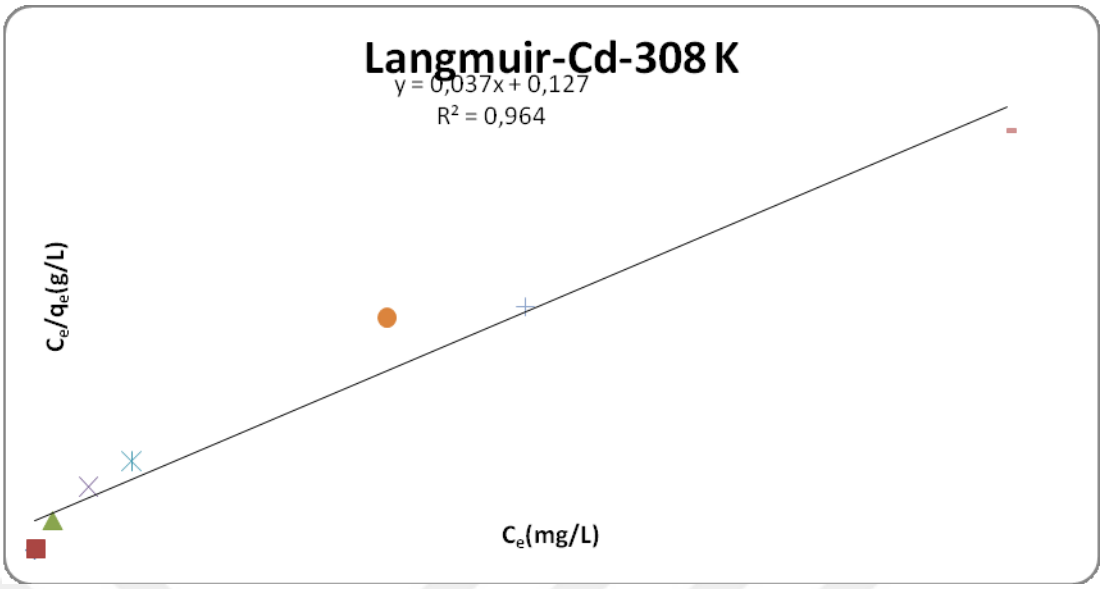
Şekil 4.33. 298 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



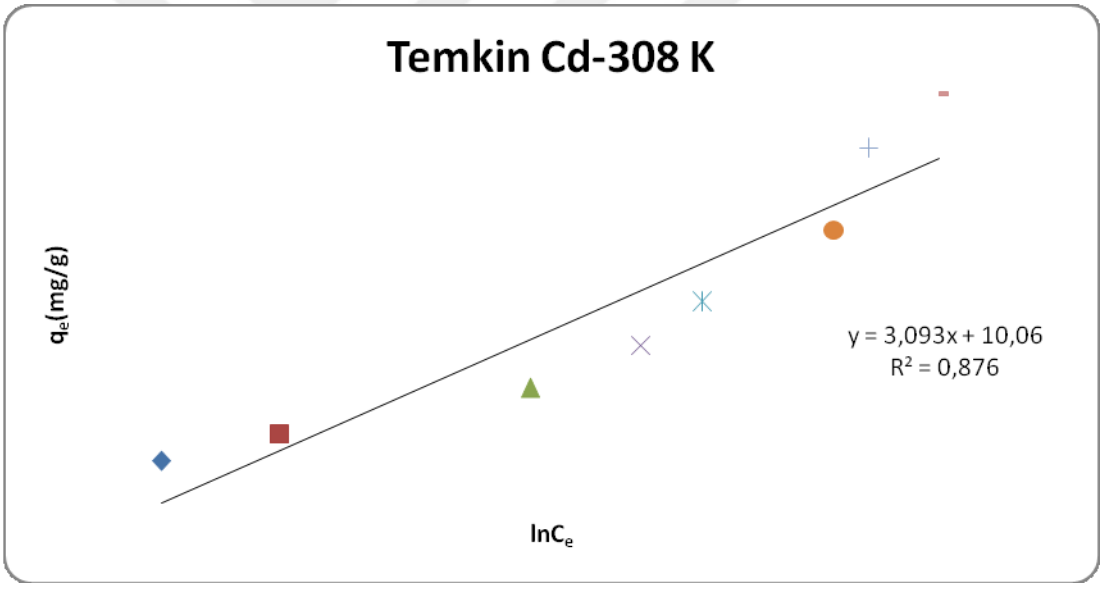
Şekil 4.34. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



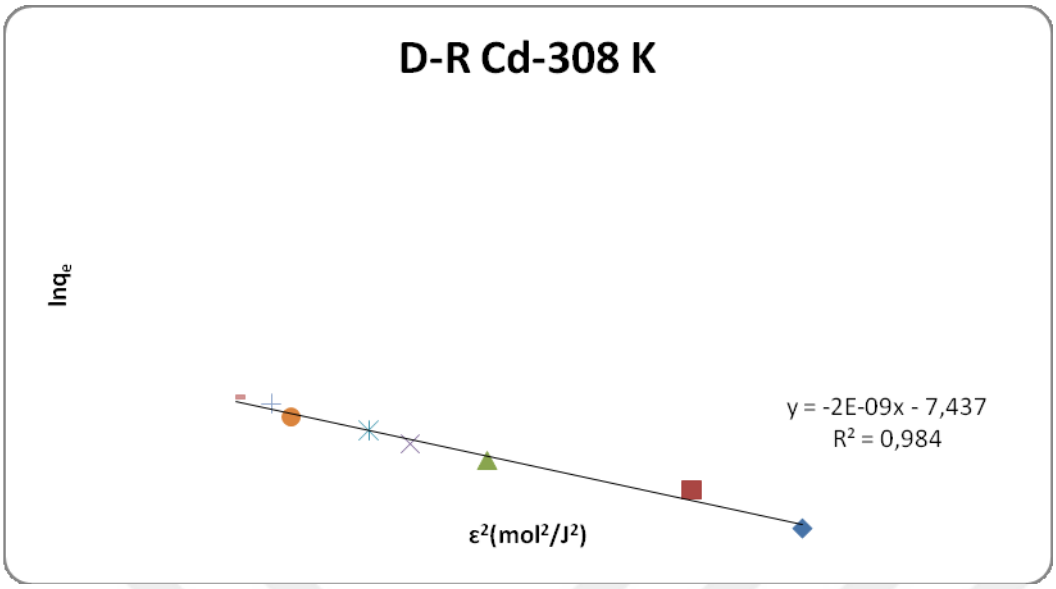
Şekil 4.35. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



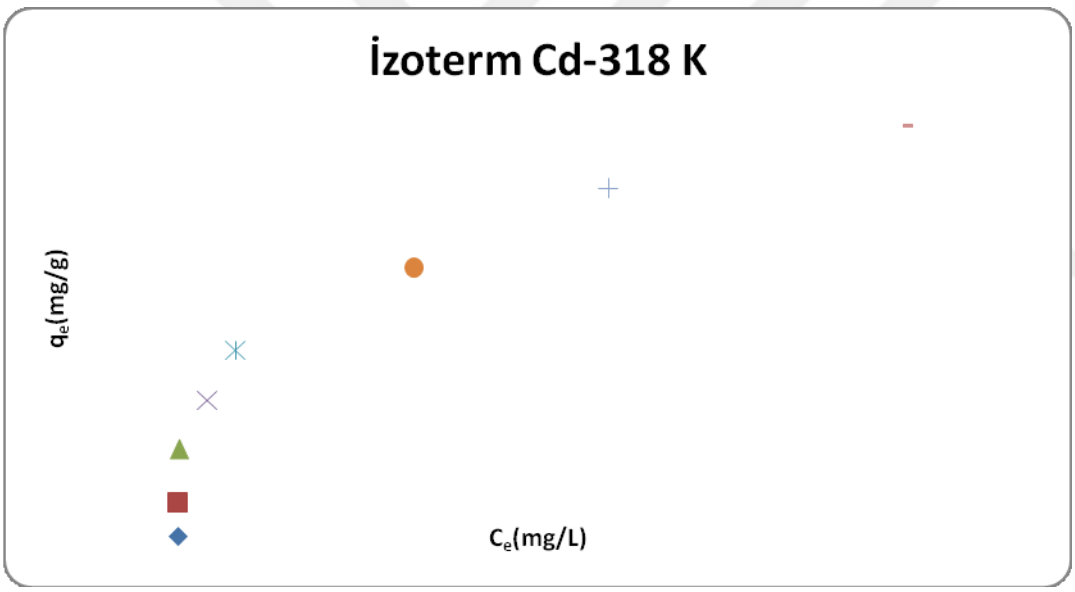
Şekil 4.36. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



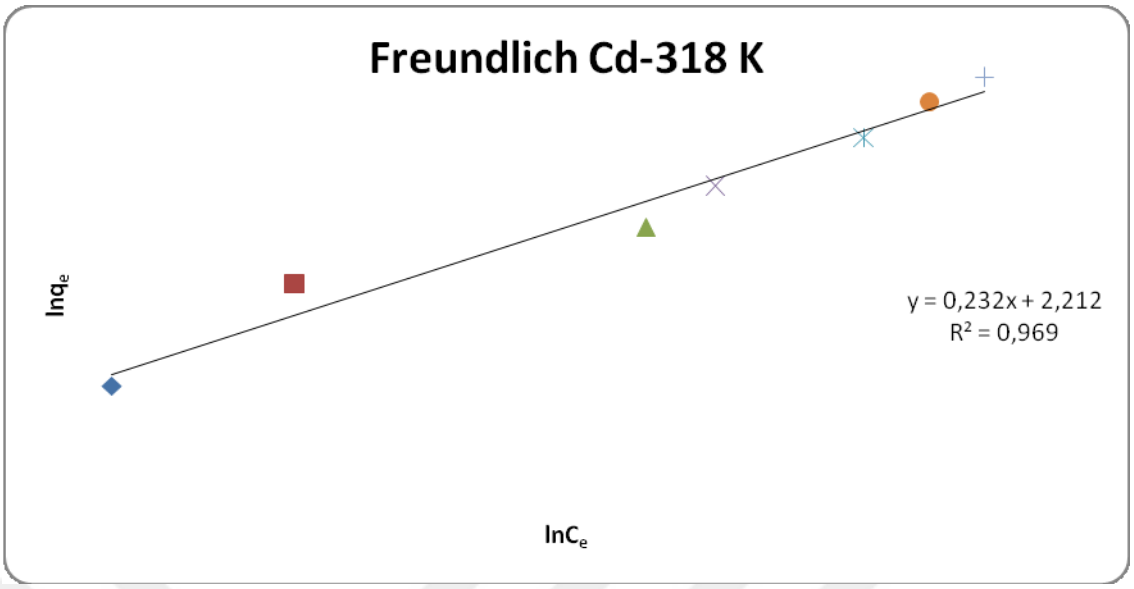
Şekil 4.37. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgiseladsorpsiyon izotermi



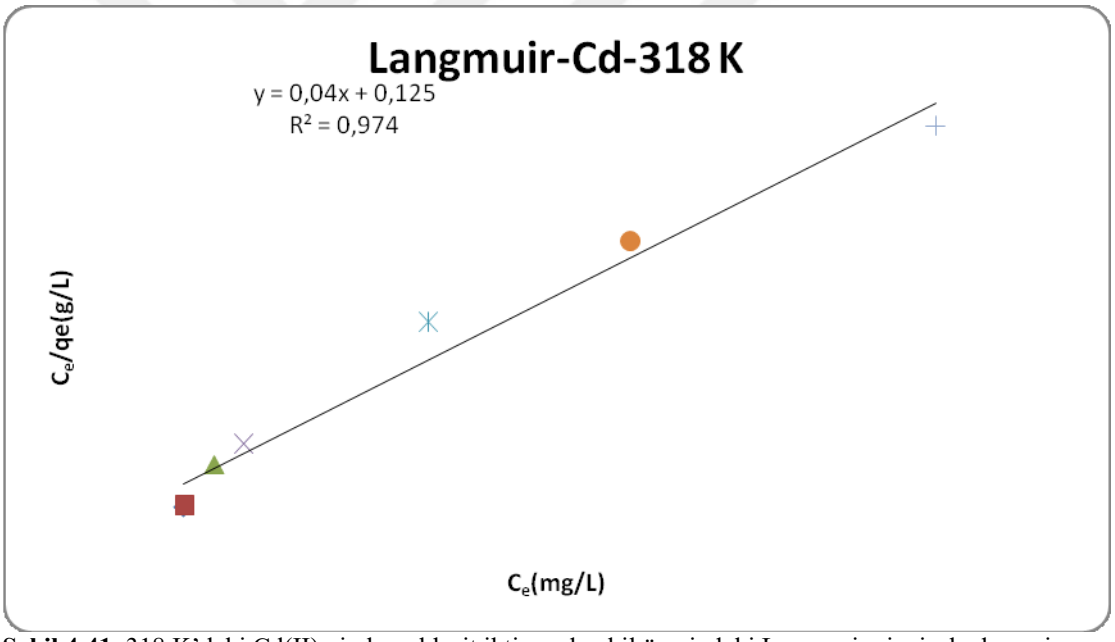
Şekil 4.38. 308 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



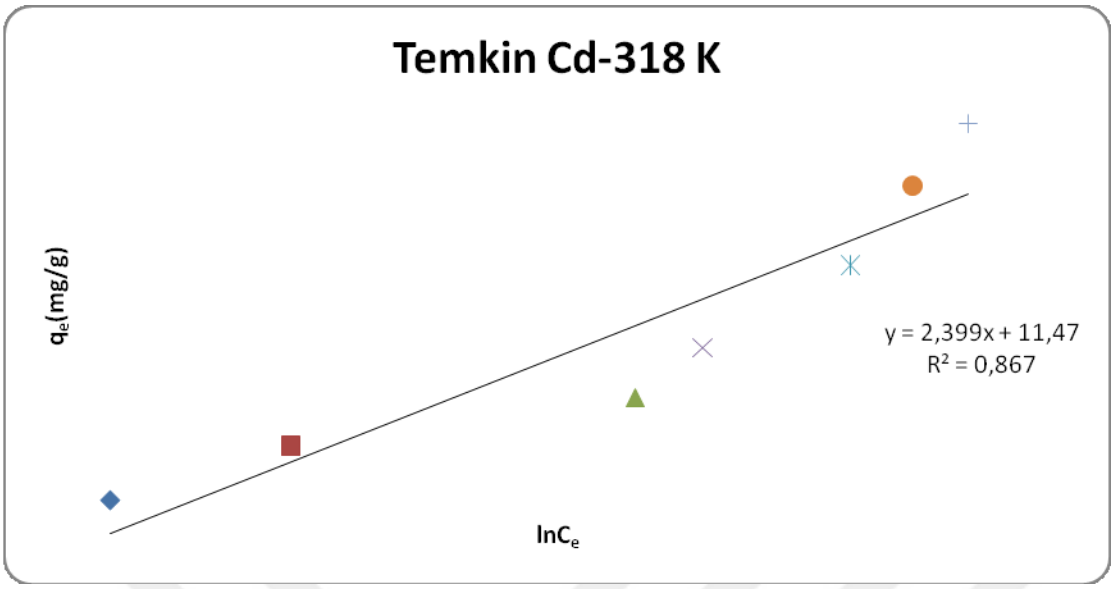
Şekil 4.39. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



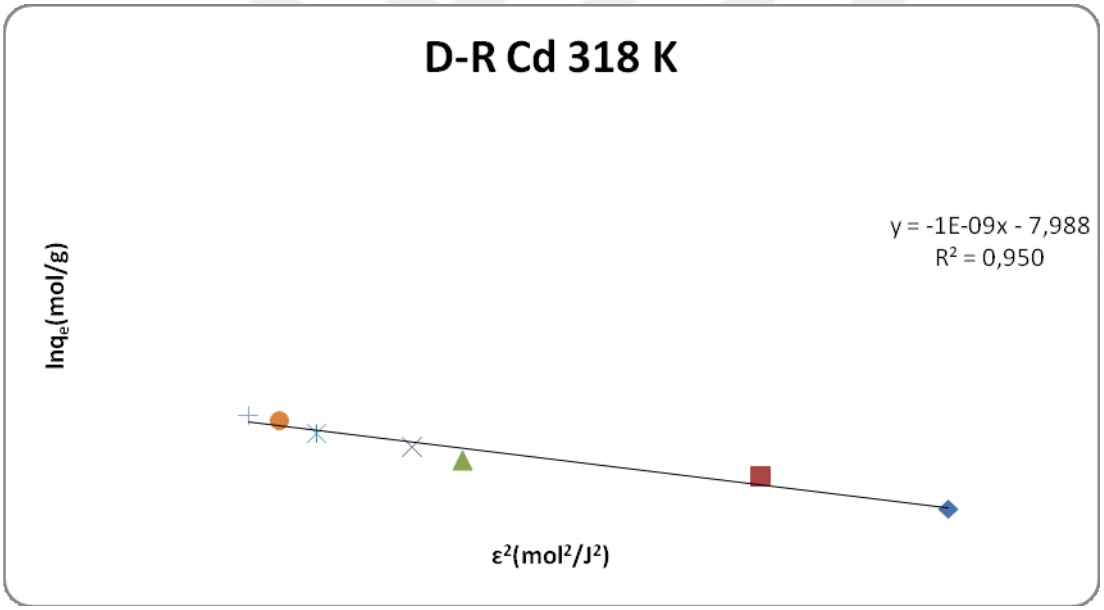
Şekil 4.40. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



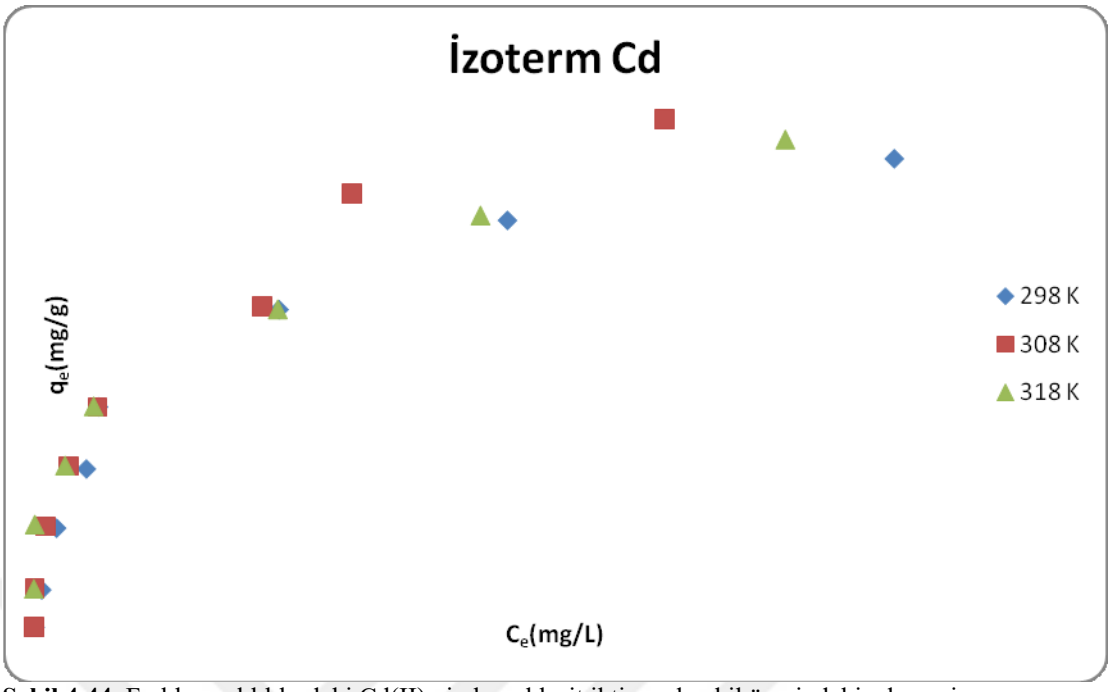
Şekil 4.41. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



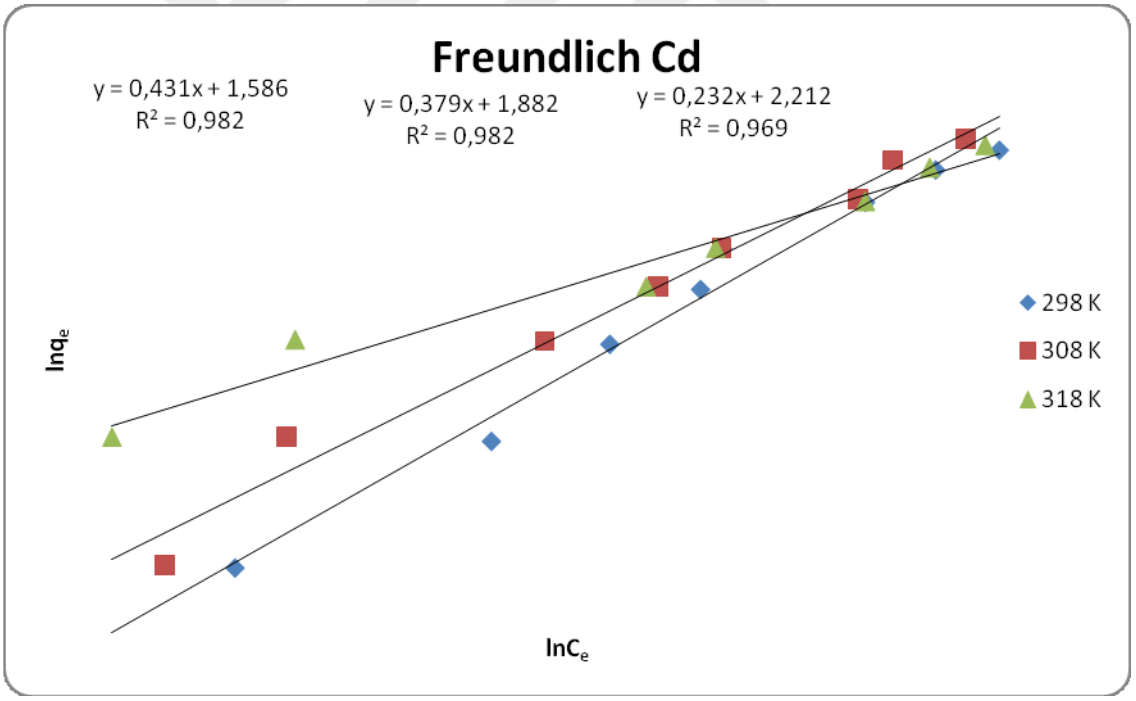
Şekil 4.42. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



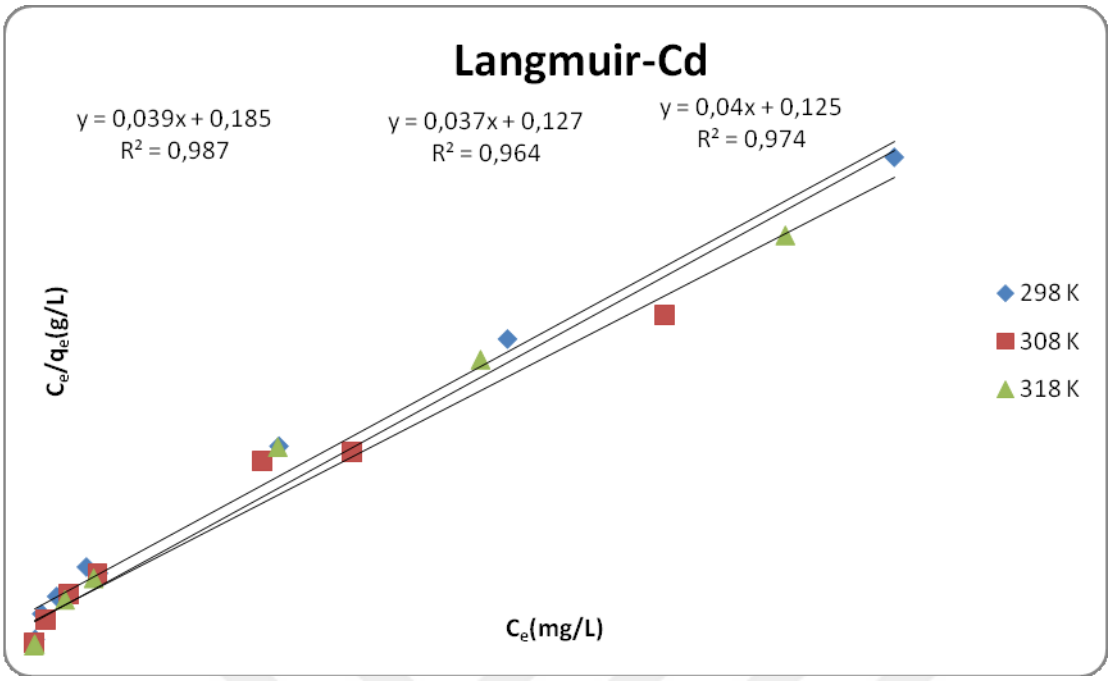
Şekil 4.43. 318 K'deki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



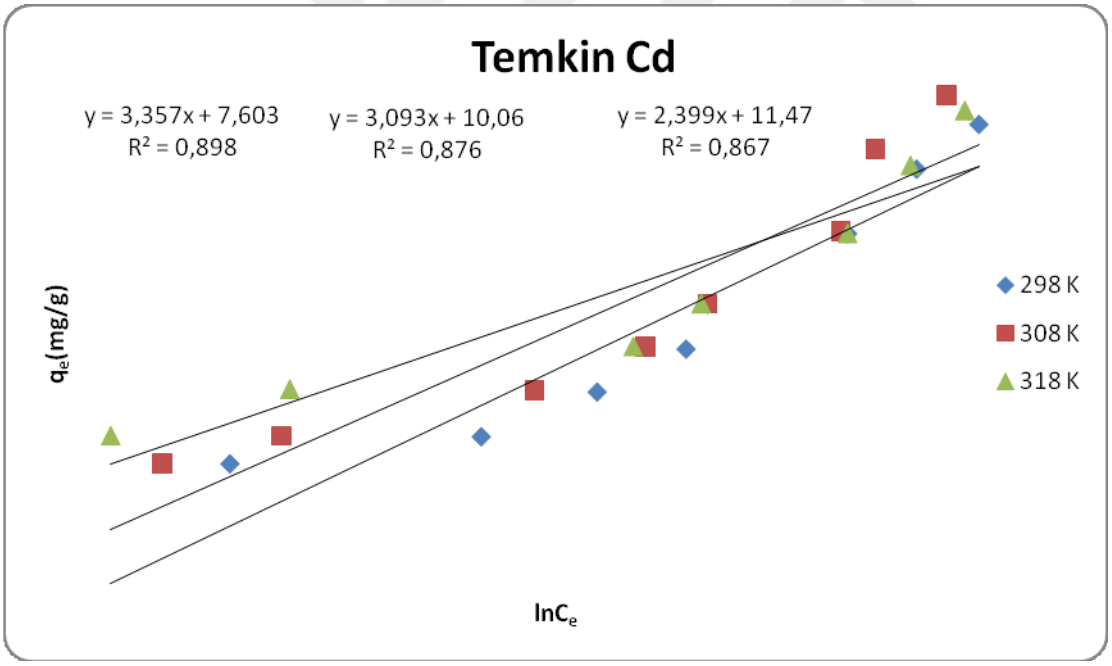
Şekil 4.44. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri



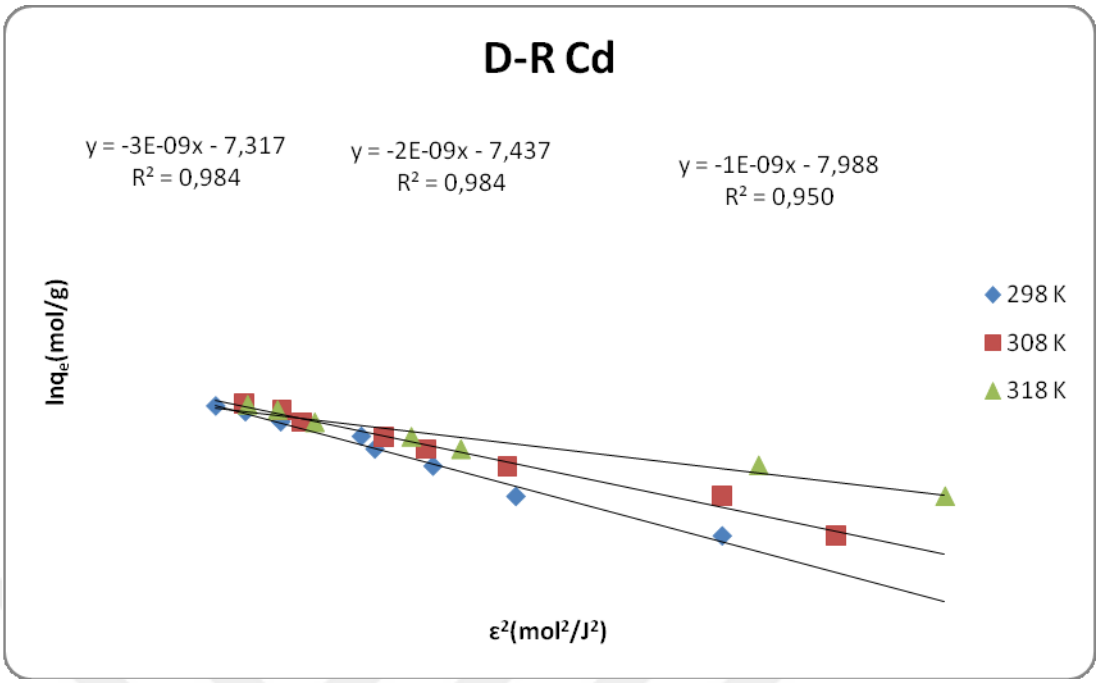
Şekil 4.45. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.47. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.48. Farklı sıcaklıklardaki Cd(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri

Çizelge 4.9. Cd(II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri

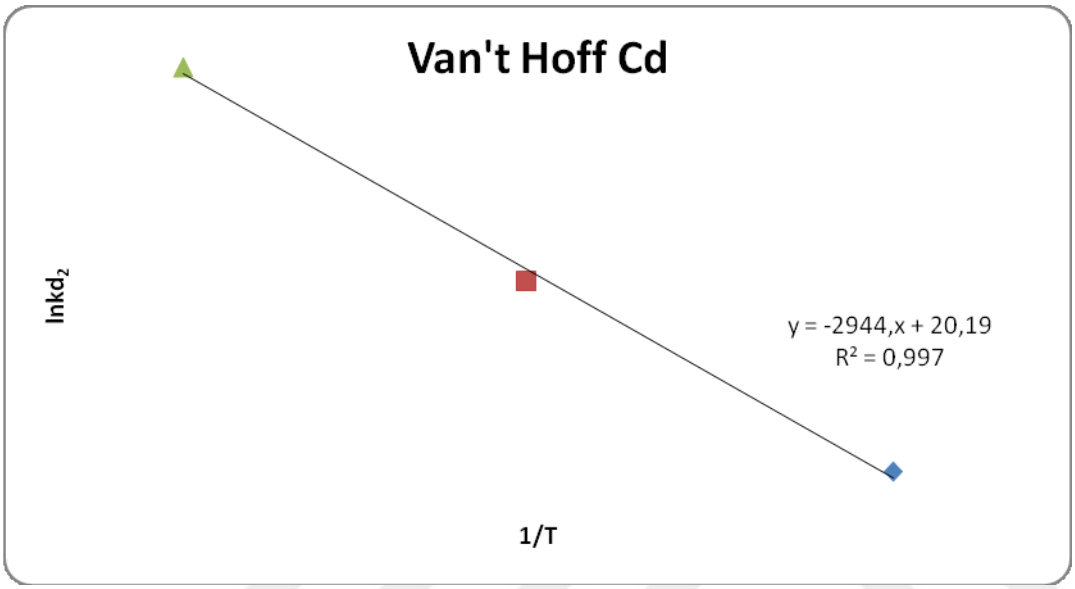
	Freundlich İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$				**Langmuir Adsorpsiyon İzotermi** $C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + Ce/q_{max}$			
T (K)	Denklem	K_F	n	R^2	Denklem	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y = 0,4311x + 1,5861	4,88	2,31	0,9821	y = 0,0398x + 0,1858	0,21	25,12	0,9837
308	y = 0,3798x + 1,8828	6,57	2,63	0,9823	y = 0,0377x + 0,1279	0,29	26,52	0,9645
318	y = 0,2329x + 2,2124	9,13	4,29	0,9694	y=0,04x + 0,125	0,32	25	0,9744

	Temkin İzoterm Modeli $q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$				**Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli** $\ln q_e = \ln q_{max} - B_{D-R}\varepsilon^2$ $\varepsilon = RTl(1+1/C_e)$				
T (K)	Denklem	K_T	B	R^2	Denklem	K_{D-R}	E (KJ/mol)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y = 3,3578x + 7,6036	9,62	3,35	0,8983	y = -3E-09x - 7,3176	$3*10^9$	12,98	74,61	0,9847
308	y = 3,0937x + 10,06	25,83	3,09	0,8764	y = -2E-09x -7,4374	$2*10^9$	158	66,19	0,9841
318	y = 2,3996x + 11,478	119	2,39	0,8672	y = -1E-09x -7,9882	$1*10^9$	22,72	38,15	0,9508

q_e= (Ci-Ce)xV/1000m C_i (mg/L): Başlangıç Derişimi C_e(mg/L): Denge Derişimi
V (mL): Çözelti hacmi, q_e (mg/g): Dengedeki birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı

Çizelge 4.10. Cd adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

Sıcaklık	ΔG (kj/mol)	ΔH_O(kJ/mol)	ΔS_O(j/mol)	Denklem	R2
298	-25,56	24,47	167,9345	y = -2944,2x +20,199	0,9971
308	-27,24				
318	-28,92				

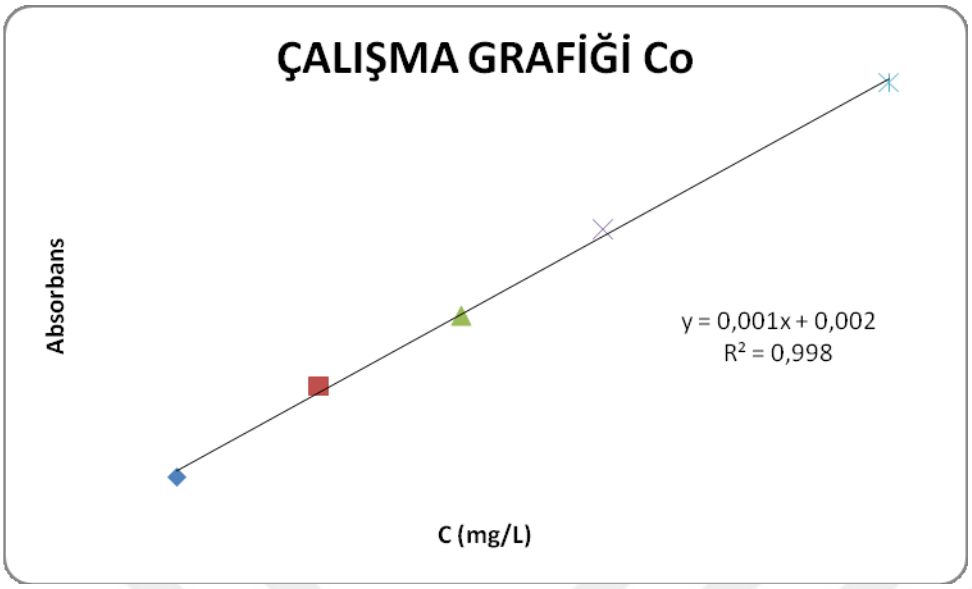


Şekil 4.49. Cd(II) doğal kil üzerindeki adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği

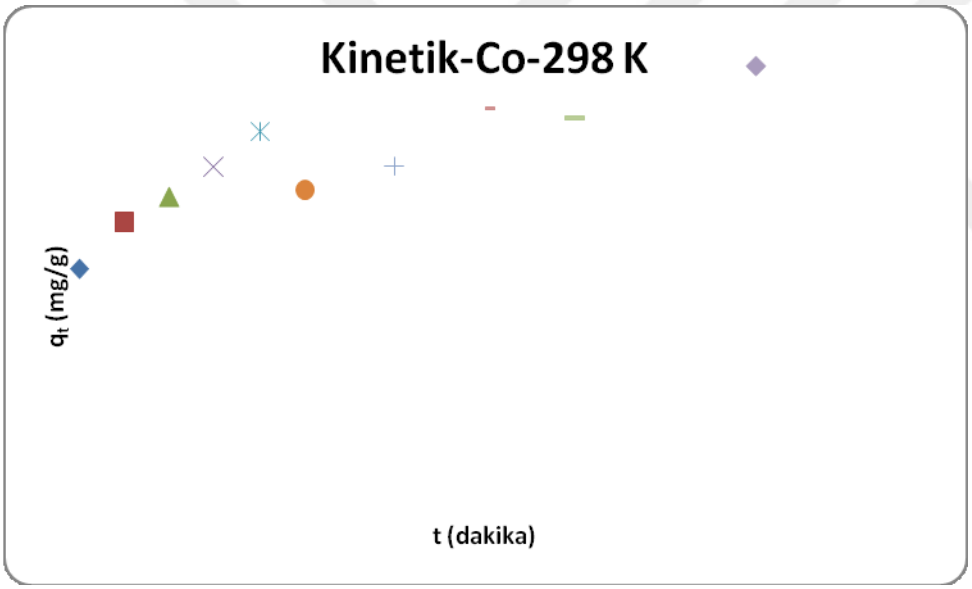
4.6.3. Co (II) Kinetik Verileri

Çizelge 4.11. Klorit ihtiva eden kili üzerine Co(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri

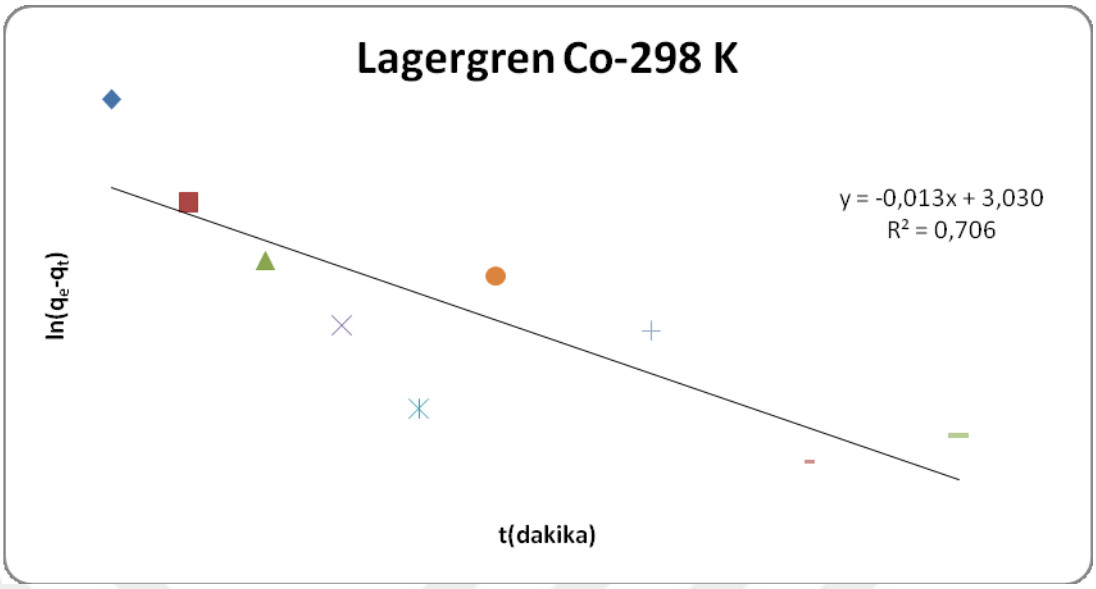
Sıcaklık (K)	Süre (dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	Ln (qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk $^{1/2}$)	ln t
	15	202	162	4,9	8,4	3,5	3,0	3,9	2,7
	30	202	155	5,7	8,4	2,7	5,2	5,5	3,4
	45	202	152	6,2	8,4	2,3	7,3	6,7	3,8
	60	202	148	6,7	8,4	1,8	8,9	7,7	4,1
298	75	202	143	7,3	8,4	1,1	10,2	8,7	4,3
	90	202	151	6,3	8,4	2,2	14,2	9,5	4,5
	120	202	148	6,7	8,4	1,7	17,8	10,9	4,8
	150	202	140	7,7	8,4	0,7	19,4	12,3	5,0
	180	202	141	7,5	8,4	0,9	23,8	13,4	5,2
	240	202	134	8,5	8,4	0	28,3	15,5	5,5
	15	202	138	7,9	12,2	4,3	1,9	3,9	2,7
	30	202	133	8,1	12,2	4,1	3,7	5,5	3,4
	45	202	126	9,4	12,2	2,8	4,7	6,7	3,8
	60	202	136	8,2	12,2	4,0	7,3	7,7	4,1
	75	202	131	8,8	12,2	3,5	8,5	8,7	4,3
	90	202	124	9,7	12,2	2,5	9,3	9,5	4,5
	120	202	115	10,8	12,2	1,4	11,1	10,9	4,8
308	150	202	104	12,3	12,2	0	12,2	12,3	5,0
	180	202	107	11,8	12,2		15,3	13,4	5,2
	240	202	110	11,5	12,2		20,9	15,5	5,5
	15	202	124	9,7	15,5	5,9	1,6	3,9	2,7
	30	202	116	10,8	15,5	4,8	2,8	5,5	3,4
	45	202	113	11,1	15,5	4,5	4,1	6,7	3,8
	60	202	118	10,5	15,5	5,1	5,7	7,7	4,1
	75	202	80,8	15,2	15,5	0,4	4,9	8,7	4,3
	90	202	102	12,4	15,5	3,2	7,2	9,5	4,5
	120	202	81	15,1	15,5	0,5	7,9	10,9	4,8
	150	202	98,5	12,9	15,5	2,6	11,6	12,2	5,0
318	180	202	88,1	14,2	15,5	1,3	12,6	13,4	5,2
	240	202	77,4	15,6	15,5	0	15,4	15,5	5,5



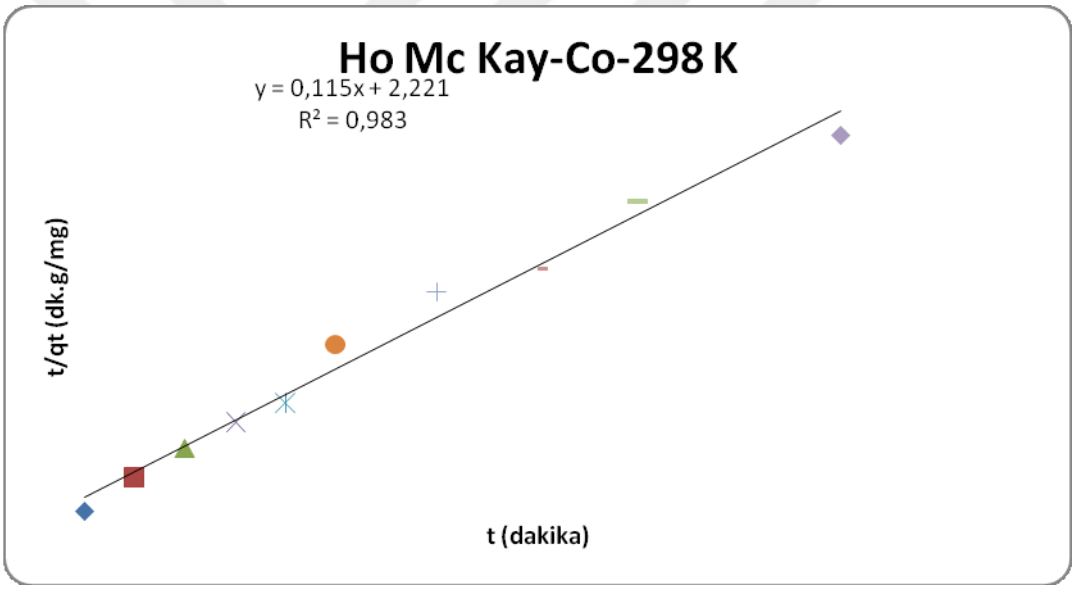
Şekil 4.50. Co Çalışma grafiği



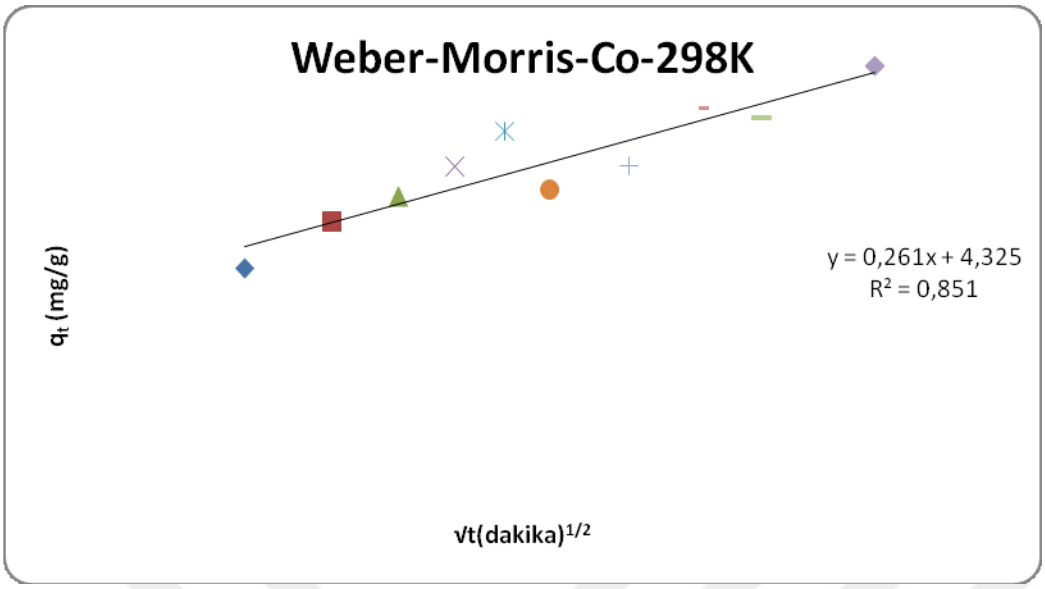
Şekil 4.51. Co (II) 298 K Kinetik çizimi



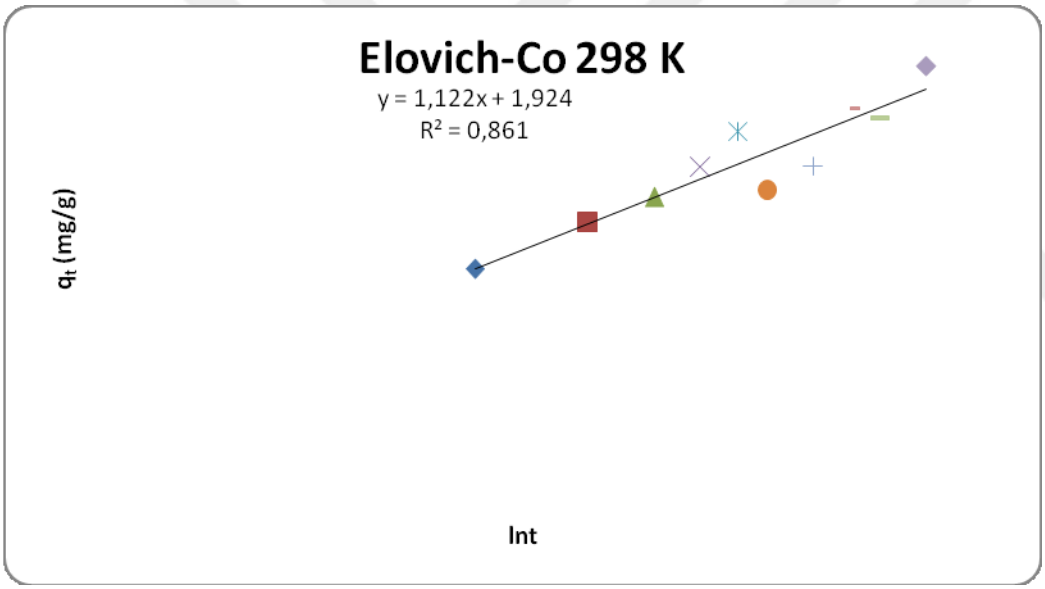
Şekil 4.52. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



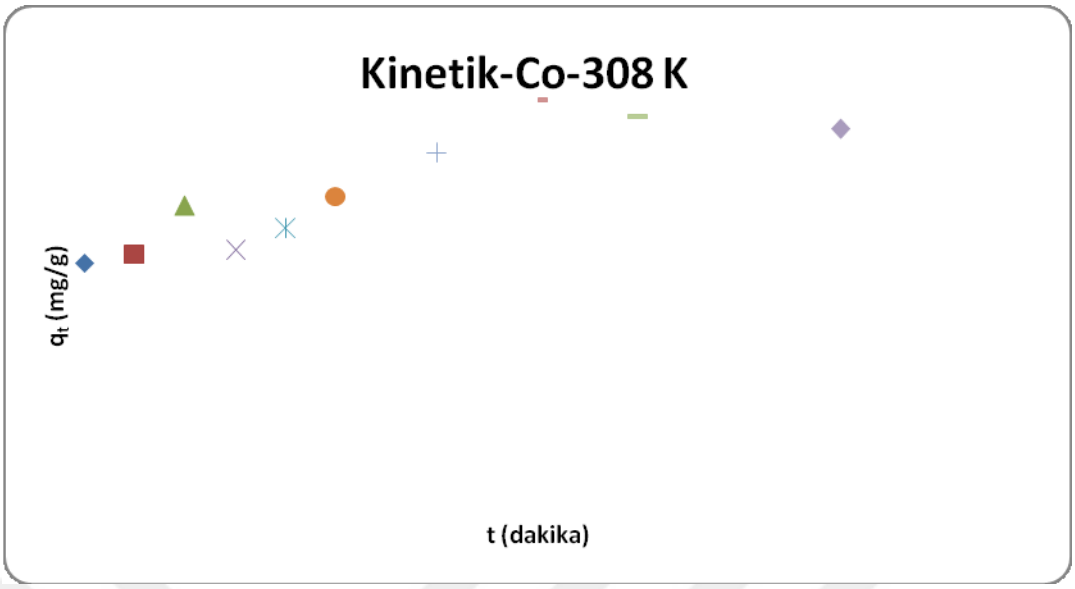
Şekil 4.53. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



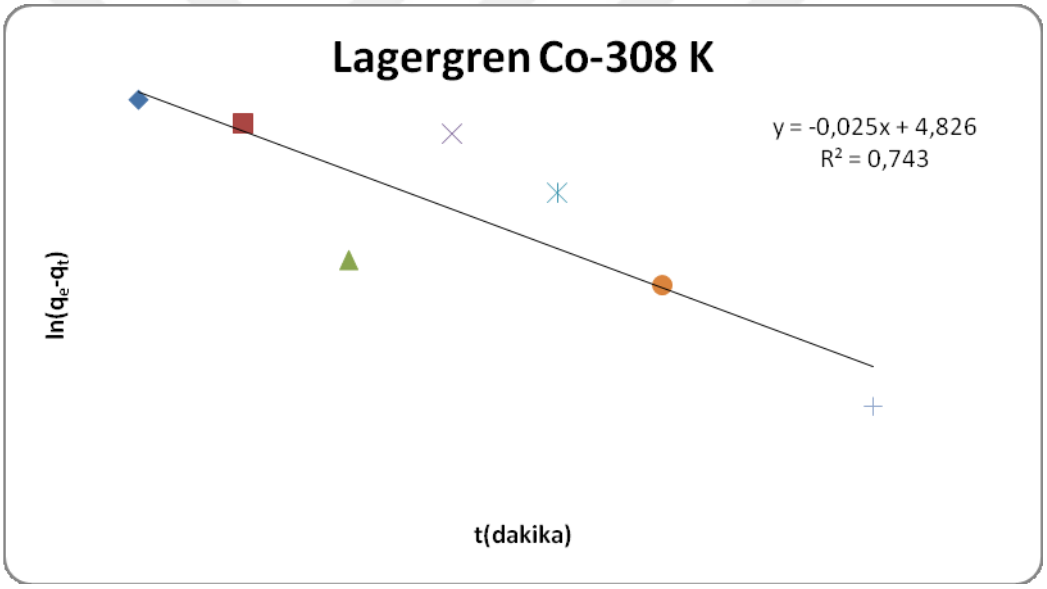
Şekil 4.54. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



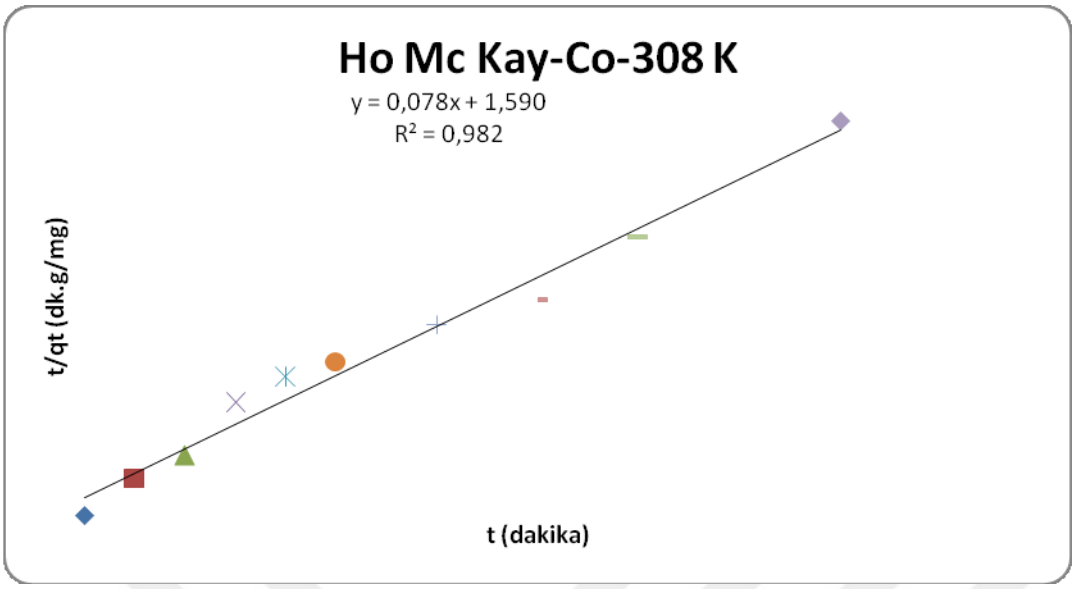
Şekil 4.55. 298 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



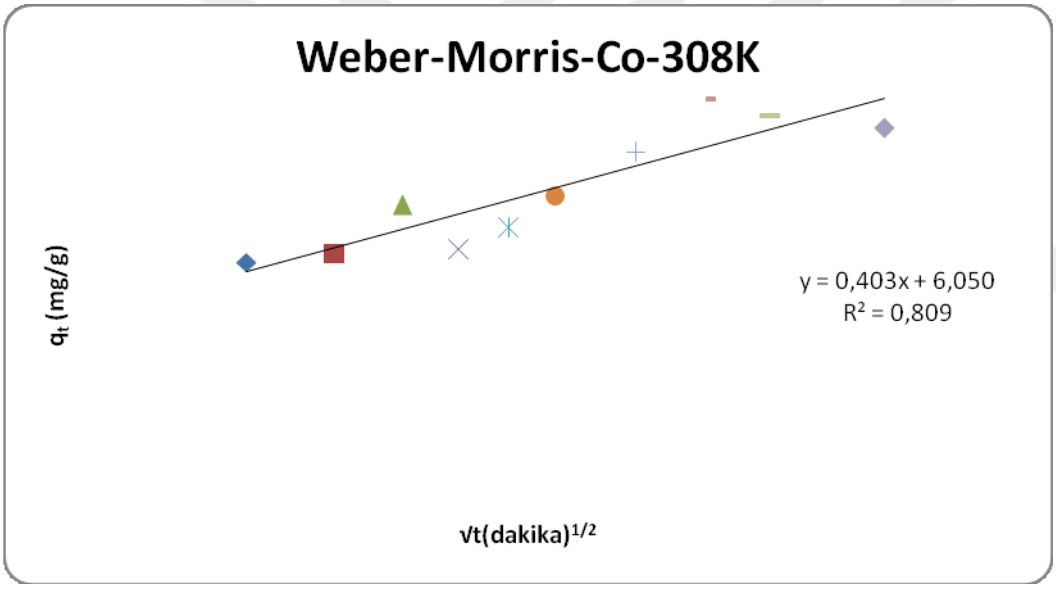
Şekil 4.56. Co (II) 308 Kinetik çizimi



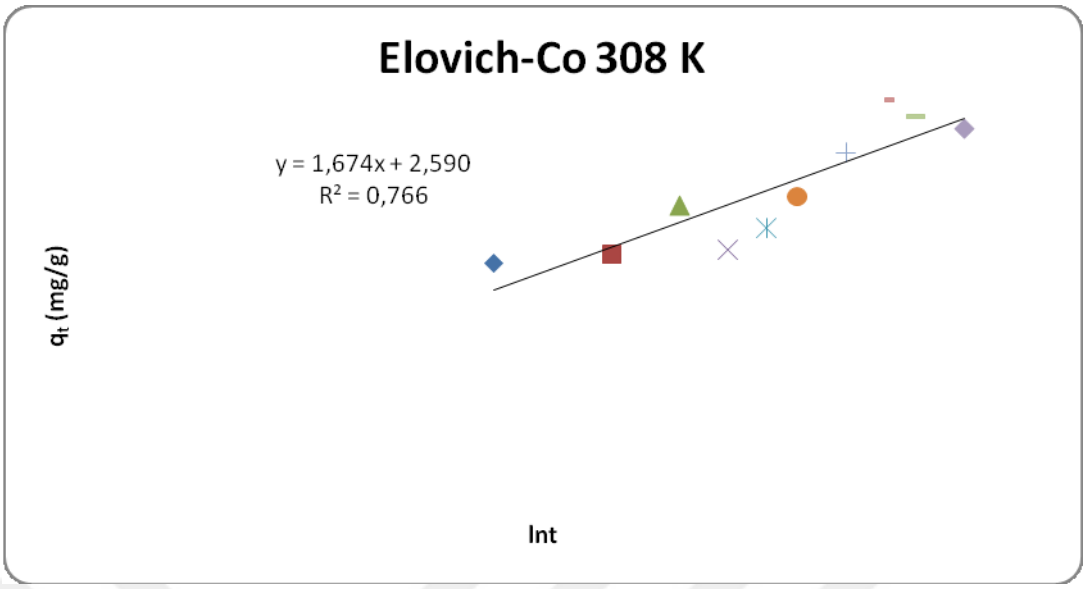
Şekil 4.57. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



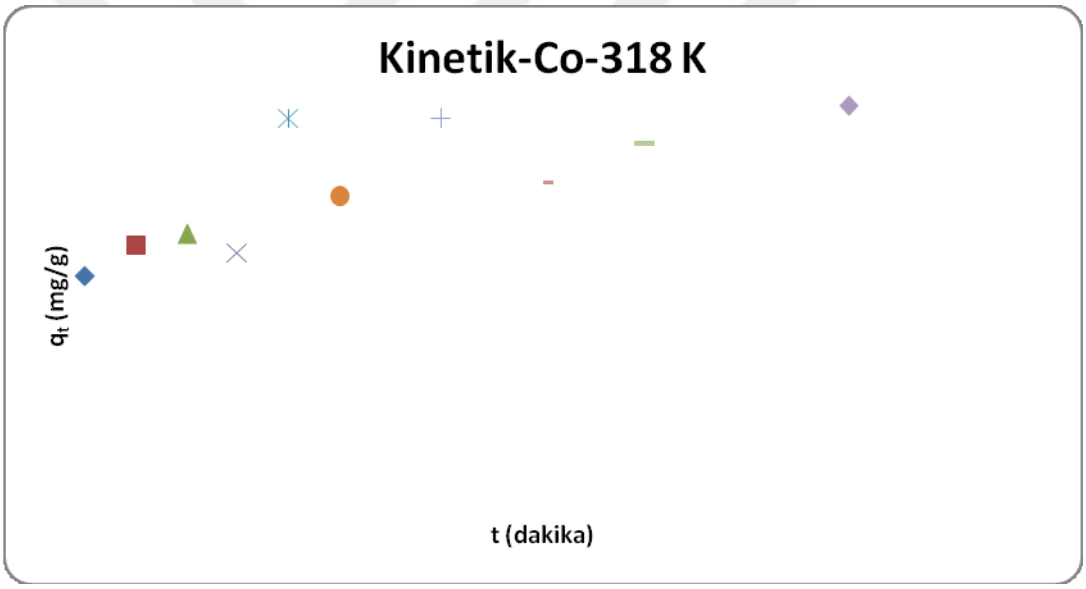
Şekil 4.58. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



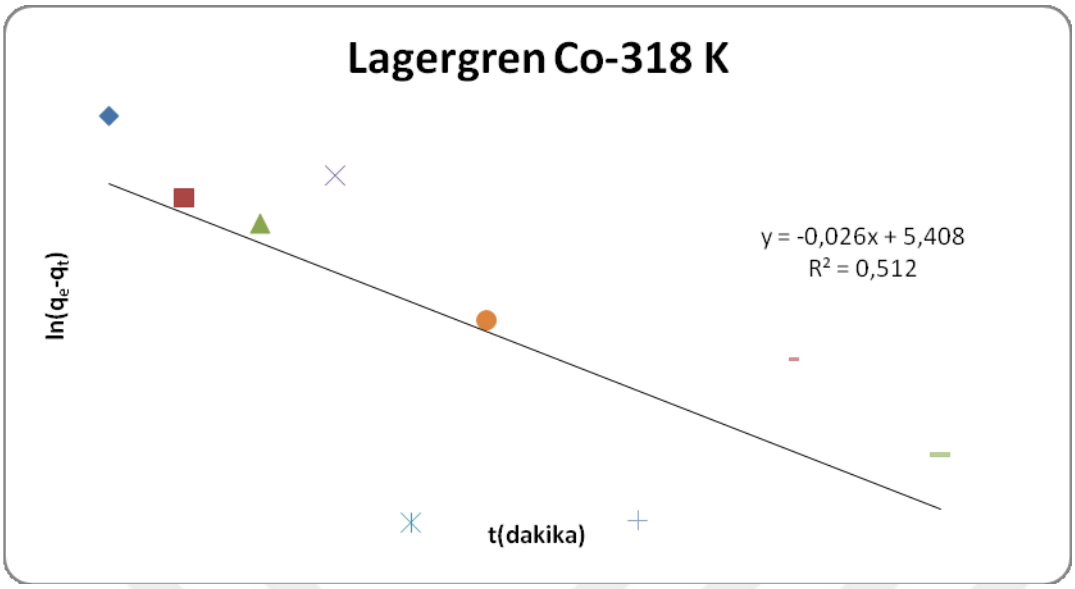
Şekil 4.59. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



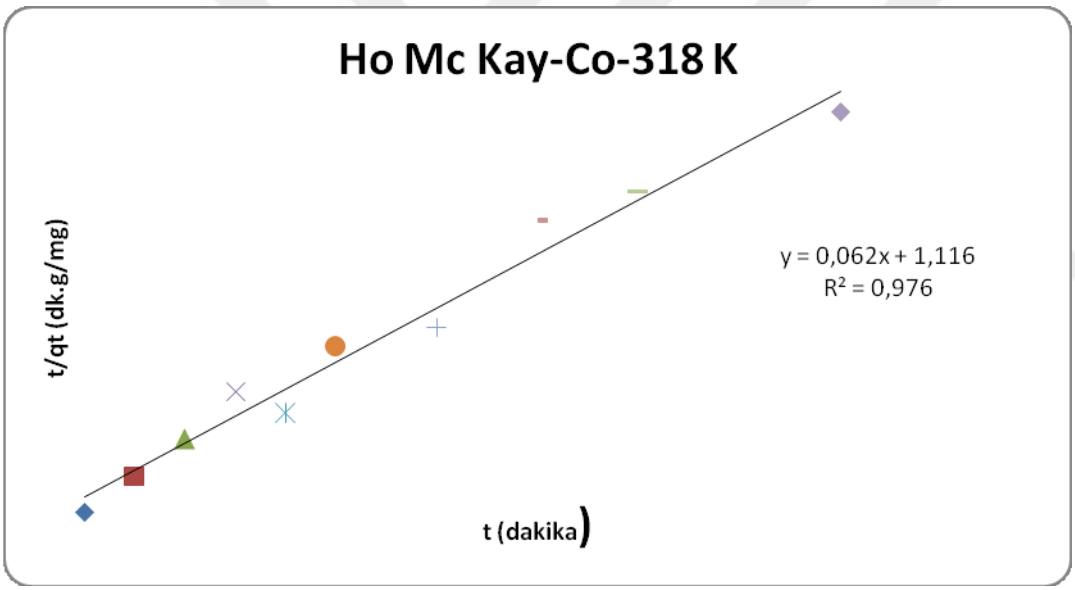
Şekil 4.60. 308 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



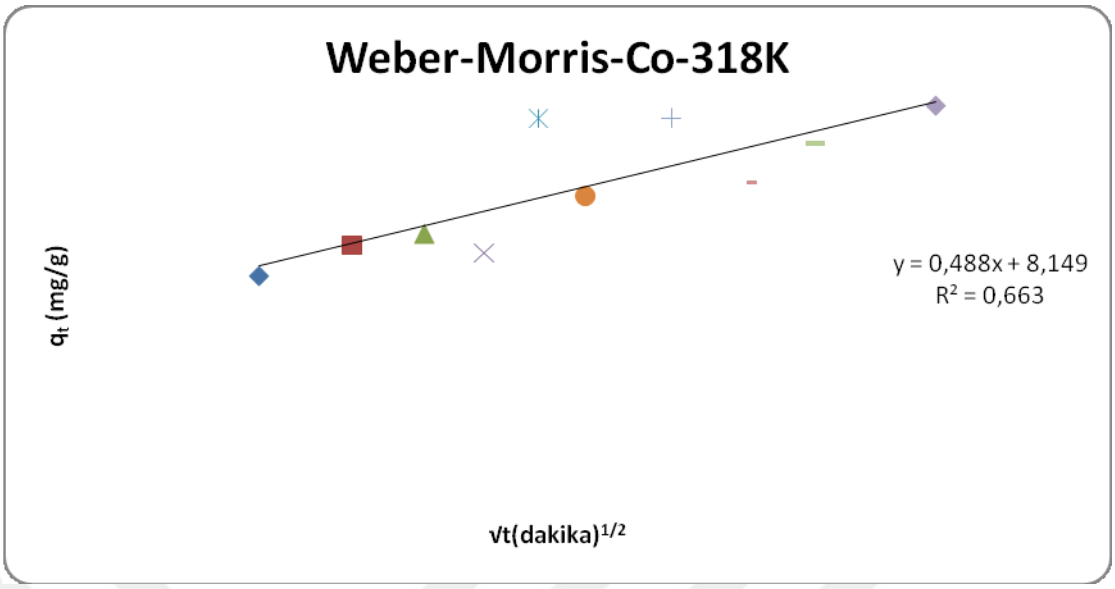
Şekil 4.61. Co (II) 318 K Kinetik çizimi



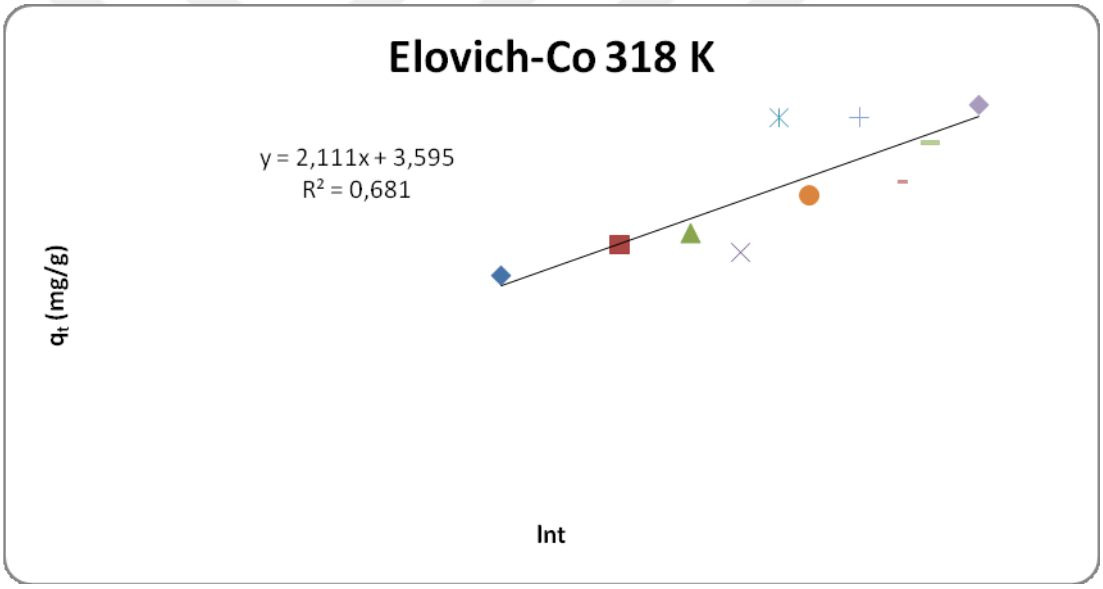
Şekil 4.62. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



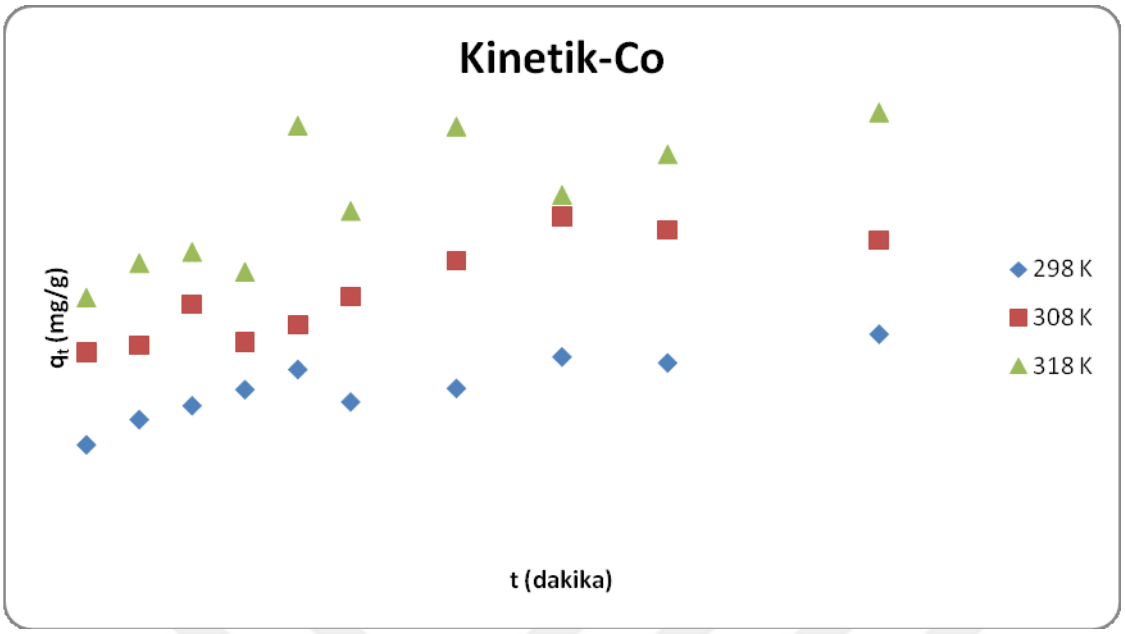
Şekil 4.63. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



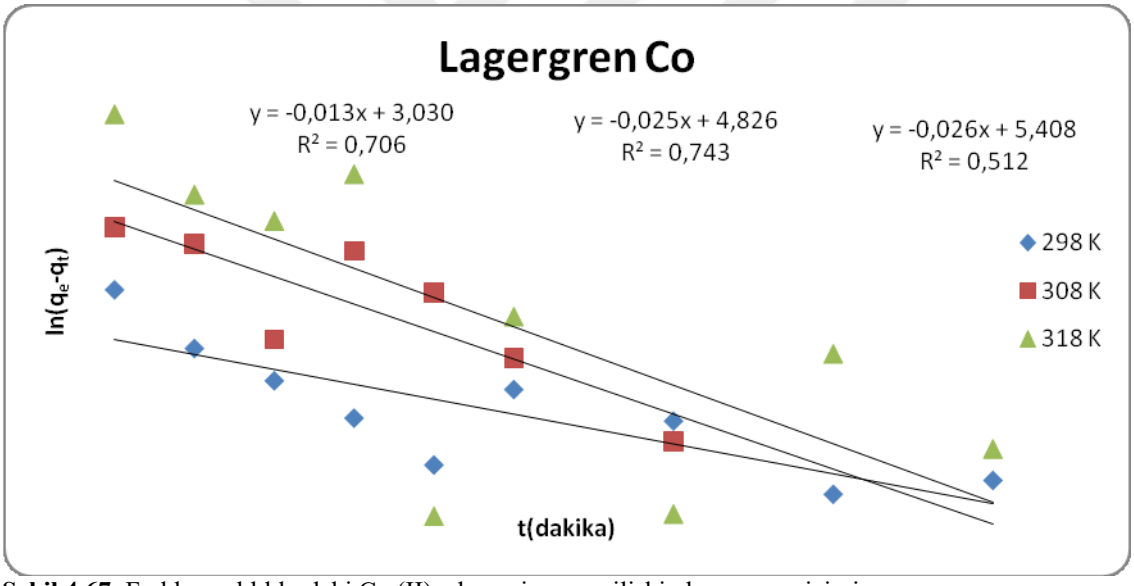
Şekil 4.64. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



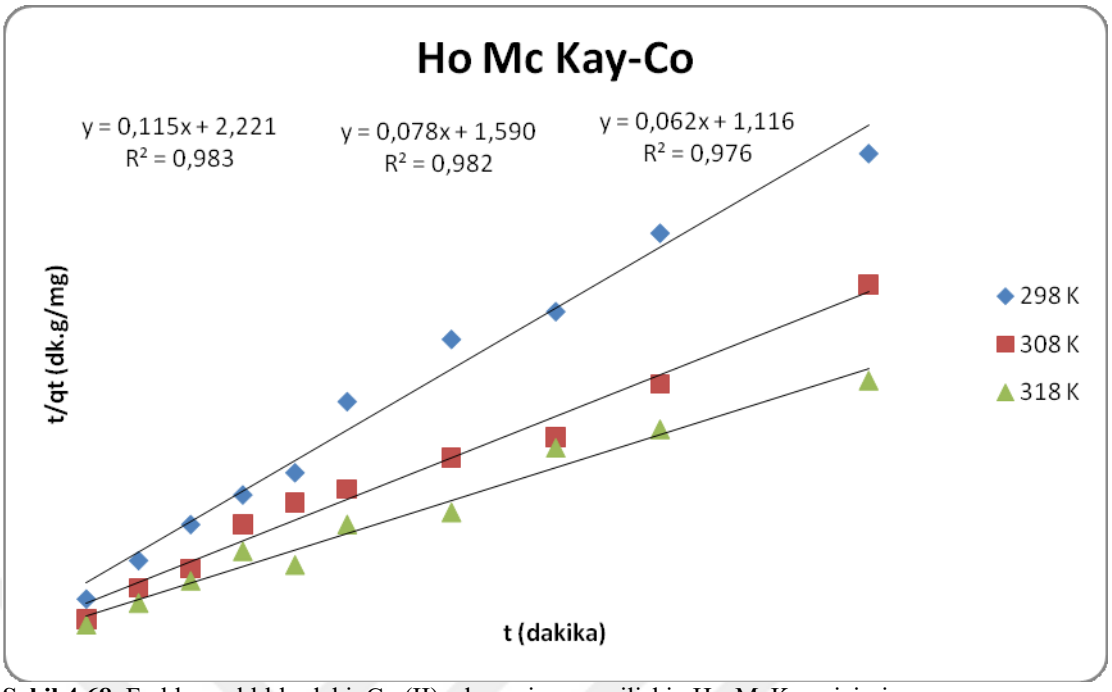
Şekil 4.65. 318 K Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



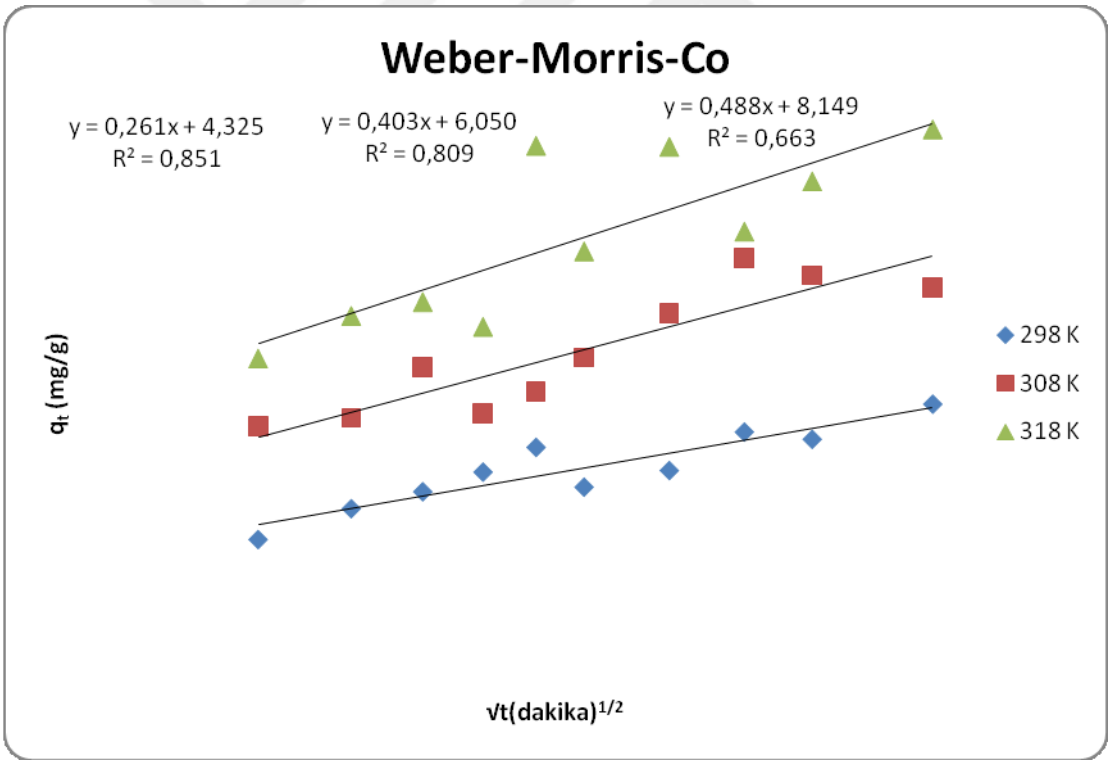
Şekil 4.66. Co (II) Farklı sıcaklıklardaki Kinetik çizimi



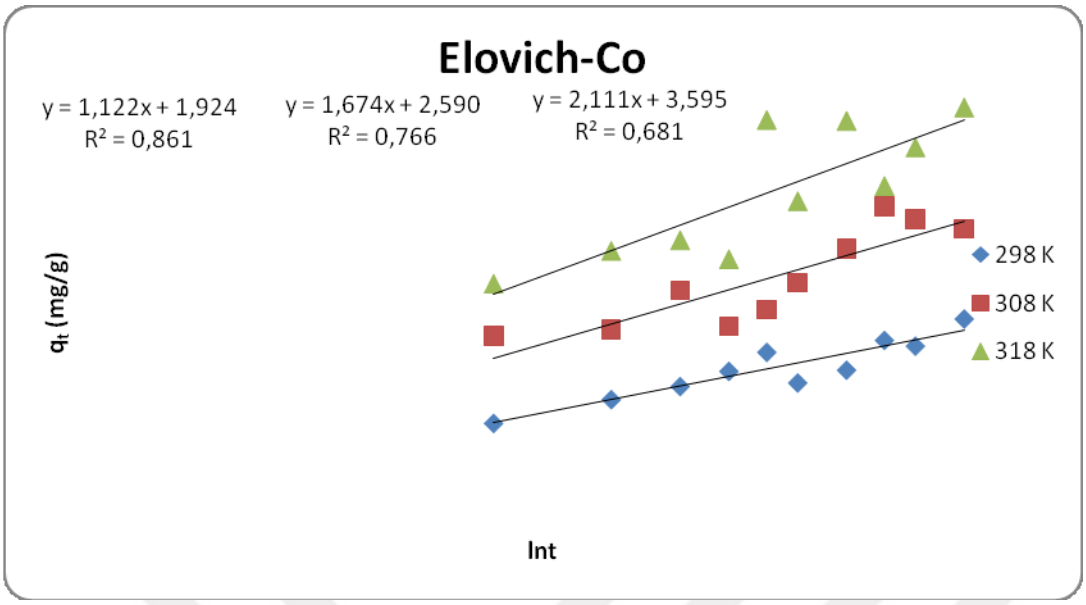
Şekil 4.67. Farklı sıcaklıklardaki Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



Şekil 4.68. Farklı sıcaklıklardaki Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



Şekil 4.69. Farklı sıcaklıklardaki Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



Şekil 4.70. Farklı Sıcaklıklarda Co (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi

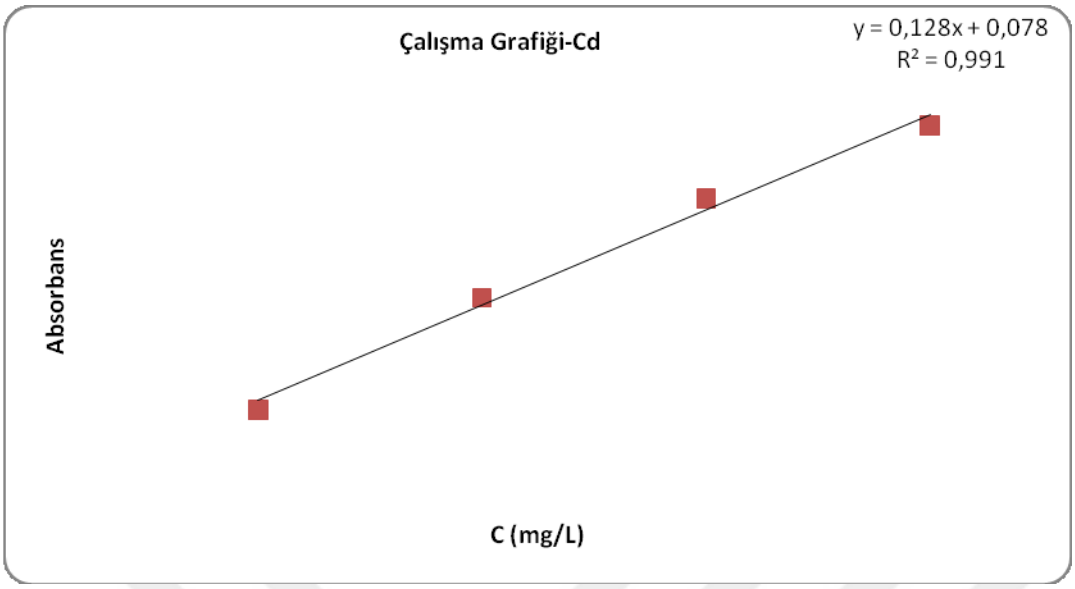
Çizelge 4.12. Klorit ihtiva eden kili üzerine Co (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler

Sıcaklık (^{0}K)	Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi $\ln(q_e-q_t) = \ln q_e - k_1 t$					Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi $t/q_t = t/q_m + 1/k_2 q_m^2$			
	Doğru Denklemi	R^2	k1 = -m	qe		Doğru Denklemi	R 2	K2	Qm
298	y = -0,0136x +3,0303	0,7068	0,01	20,70		y = 0,1154x + 2,221	0,9834	6.10^{-3}	8,6
308	y = -0,0251x + 4,8269	0,7438	-0,02	124		y = 0,0787x + 1,5901	0,9822	$3,89.10^{-3}$	12,7
318	y = -0,0266x + 5,4084	0,5125	-0,03	223		y = 0,0625x + 1,116	0,9768	$3,5.10^{-3}$	16
	Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli) $q_t = C_b + K_{wm}\sqrt{t}$					Elovich Modeli $q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$			
	Doğru Denklemi	R 2	K_{WM}	Cb		Doğru Denklemi	R 2	β	α (x1000)
298	y = 0,2613x + 4,3251	0,8519	0,26	4,3251		y = 1,1212x + 1,9242	0,8615	0,89	6,23
308	y = 0,4031x + 6,0507	0,8099	0,40	6,0507		y = 1,6747x + 2,5907	0,7666	0,59	7,86
318	y = 0,488x + 8,1494	0,6636	0,48	8,1494		y = 2,1119x + 3,5956	0,6814	0,47	11,59

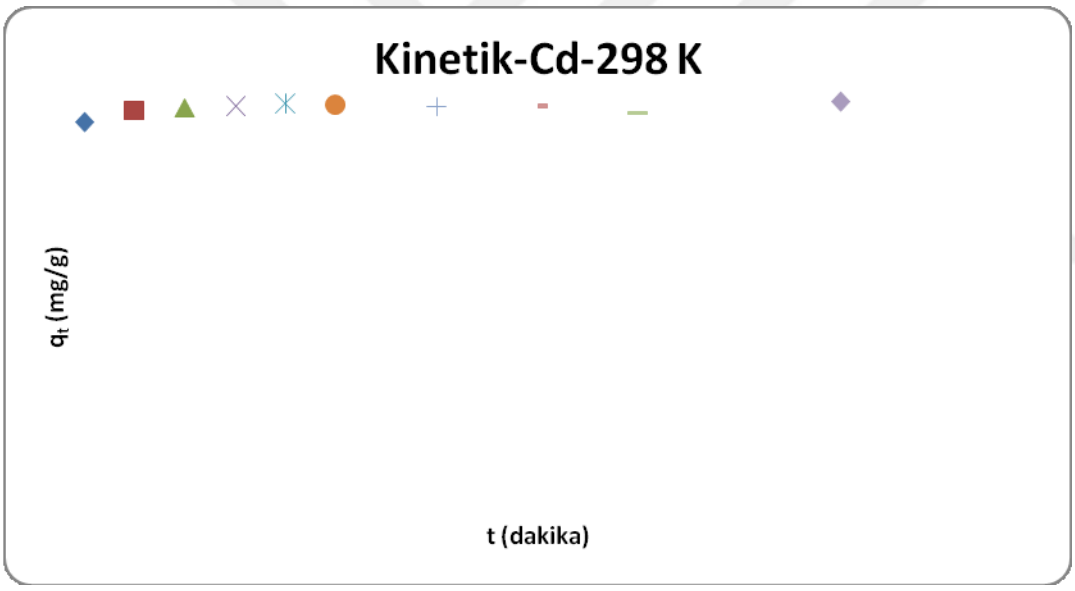
4.6.4 Cd (II) İzoterm Verileri

Çizelge 4.13. Klorit ihtiva eden kili üzerine Cd(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri

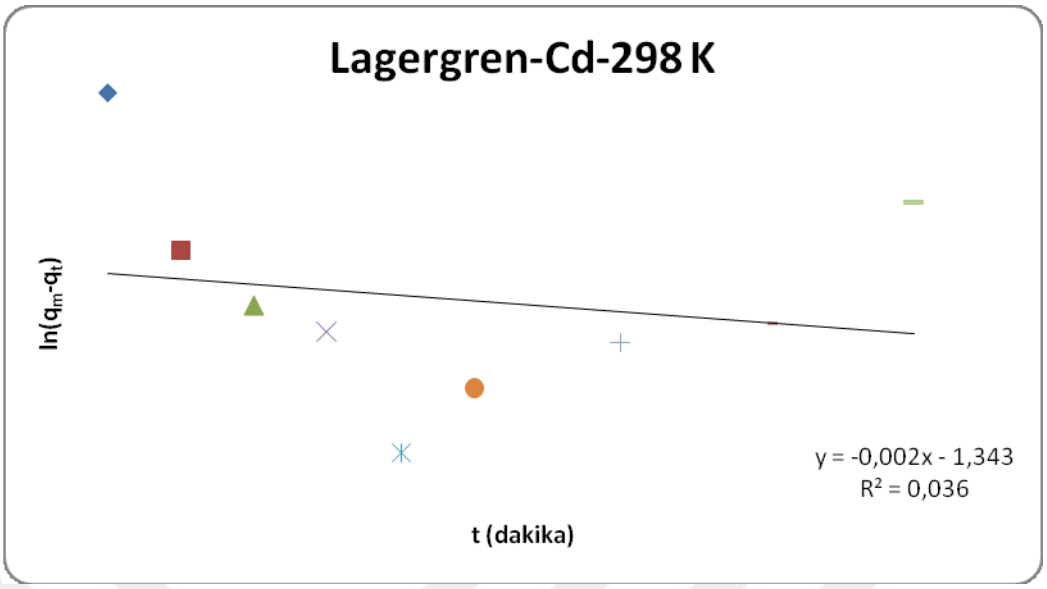
Sıcaklık (K)	Süre (dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	ln(qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk $^{1/2}$)	ln t
	15	150	120	15,0	15,7	-0,3	0,9	3,9	2,7
	30	150	123	15,5	15,7	-1,2	1,9	5,5	3,4
	45	150	124,	15,5	15,7	-1,7	2,9	6,7	3,8
	60	150	126	15,6	15,7	-1,7	3,8	7,7	4,1
298	75	150	125	15,7	15,7	-2,4	4,8	8,7	4,3
	90	150	134	15,6	15,7	-2,0	5,4	9,5	4,5
	120	150	124	15,6	15,7	-1,8	7,7	10,9	4,8
	150	150	124	15,7	15,7	-1,7	9,6	12,3	5,0
	180	150	123	15,4	15,7	-0,9	11,7	13,4	5,2
	240	150	126	15,8	15,7		15,2	15,5	5,5
	15	150	121	15,1	15,7	-0,5	0,9	3,9	2,7
	30	150	122	15,3	15,7	-0,9	1,9	5,5	3,4
	45	150	123	15,4	15,7	-1,3	2,9	6,7	3,8
	60	150	123	15,4	15,7	-1,1	3,9	7,7	4,1
	75	150	124	15,5	15,7	-1,7	4,8	8,7	4,3
	90	150	124	15,5	15,7	-1,6	5,8	9,5	4,5
	120	150	124	15,5	15,7	-1,8	7,7	10,9	4,8
308	150	150	123	15,4	15,7	-1,3	9,7	12,3	5,0
	180	150	125	15,6	15,7	-2,2	11,5	13,4	5,2
	240	150	126	15,7	15,7		15,3	15,5	5,5
	15	150	125	15,6	15,9	-1,1	0,96	3,9	2,7
	30	150	125	15,7	15,9	-1,4	1,91	5,5	3,4
	45	150	127	15,8	15,9	-2,0	2,84	6,7	3,8
	60	150	126	15,7	15,9	-1,5	3,81	7,7	4,1
	75	150	126	15,8	15,9	-1,6	4,76	8,7	4,3
	90	150	127	15,9	15,9	-2,7	5,66	9,5	4,5
	120	150	127	15,8	15,9	-2,2	7,57	10,9	4,8
	150	150	127	15,8	15,9	-2,5	9,44	12,3	5,0
318	180	150	129	15,9	15,9	-2,8	11,14	13,4	5,2
	240	150	128	15,9	15,9		15,03	15,5	5,5



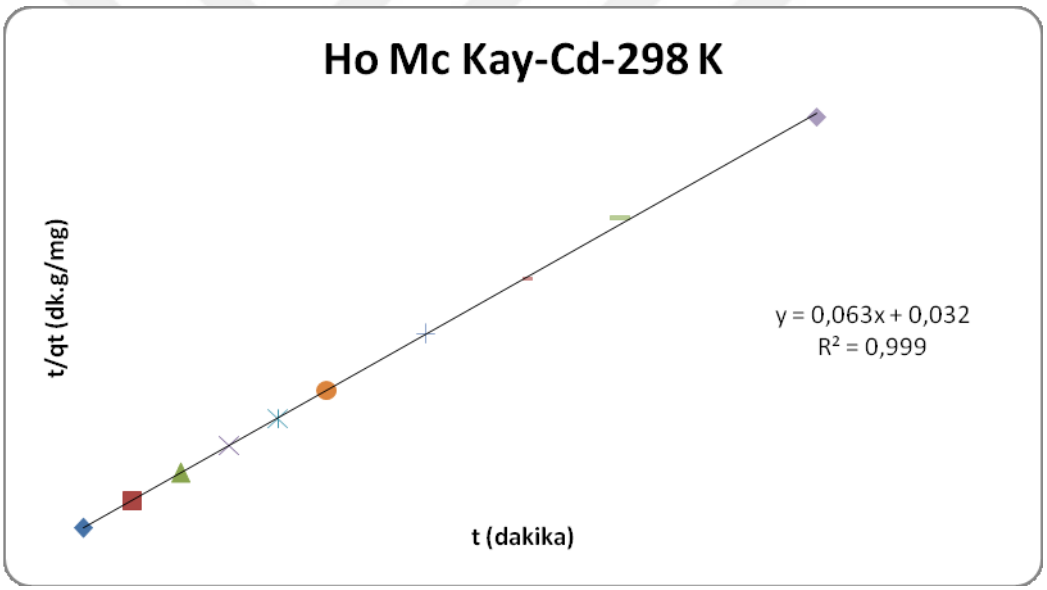
Şekil 4.71. Cd (II) Çalışma Grafiği



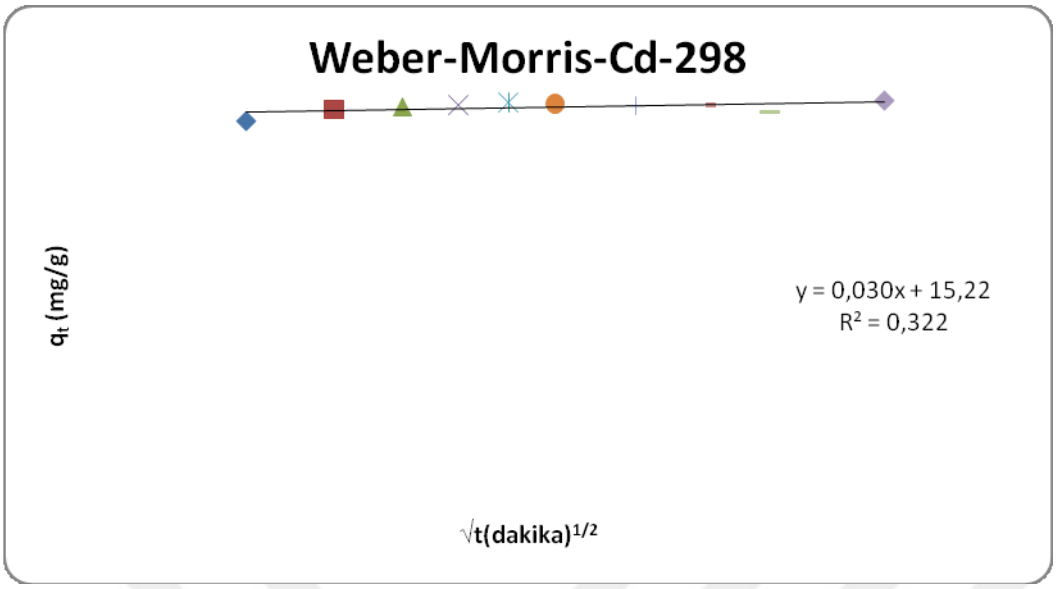
Şekil 4.72. Cd (II) 298 K Kinetik çizimi



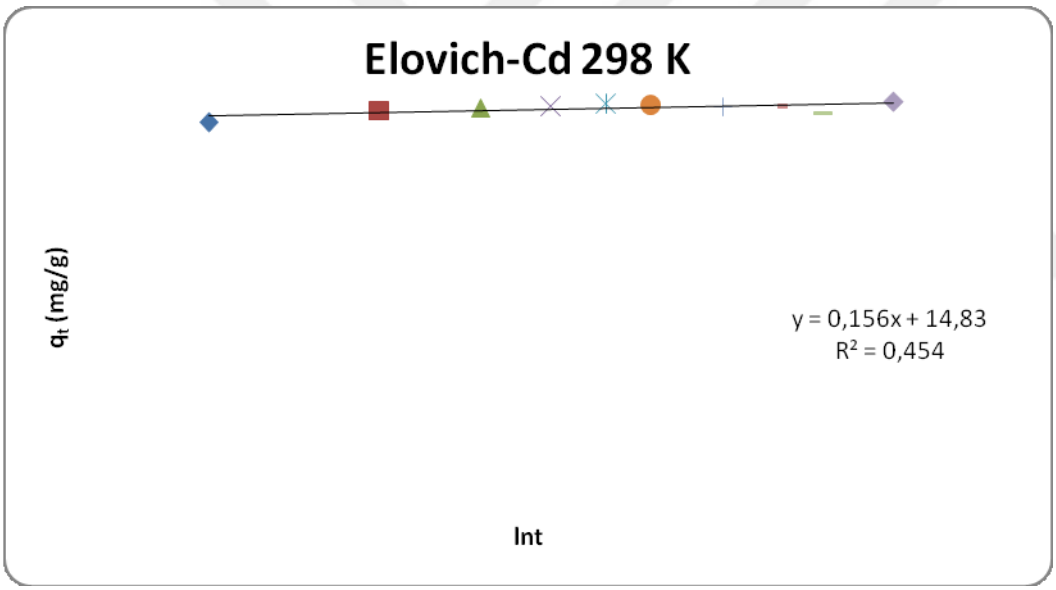
Şekil 4.73. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



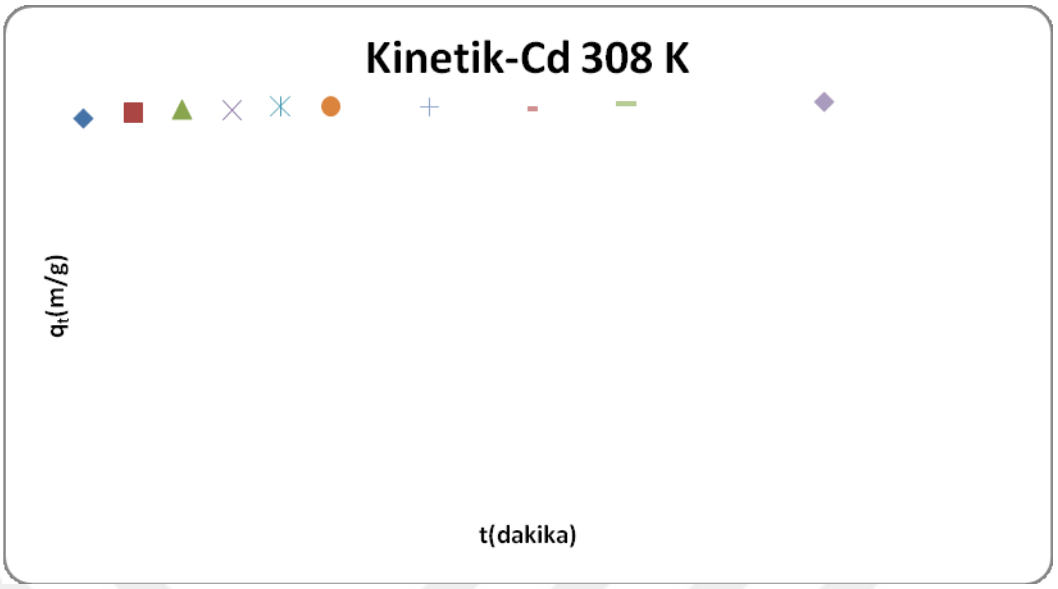
Şekil 4.74. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



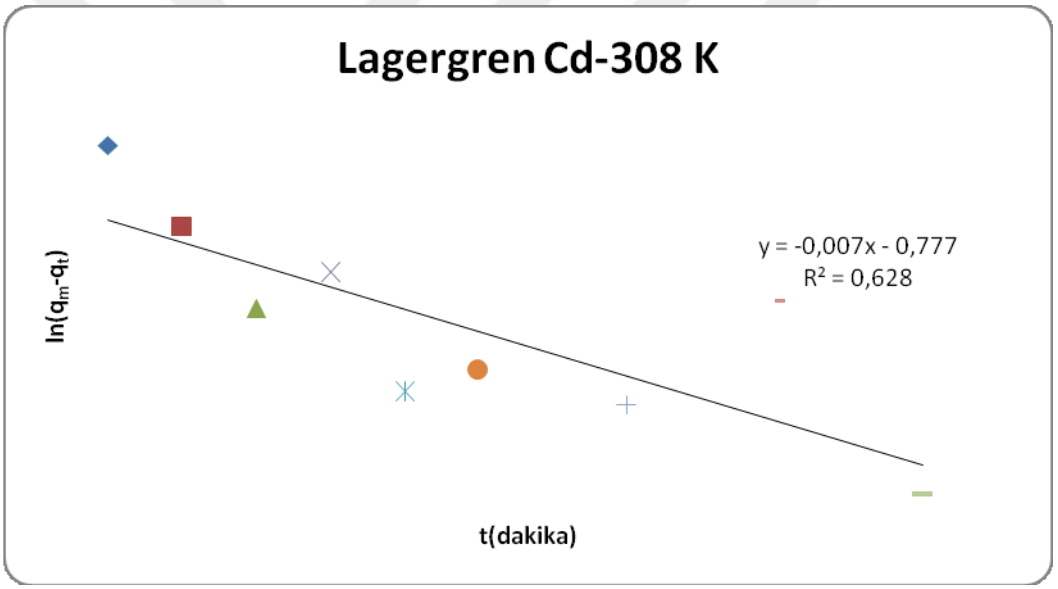
Şekil 4.75. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



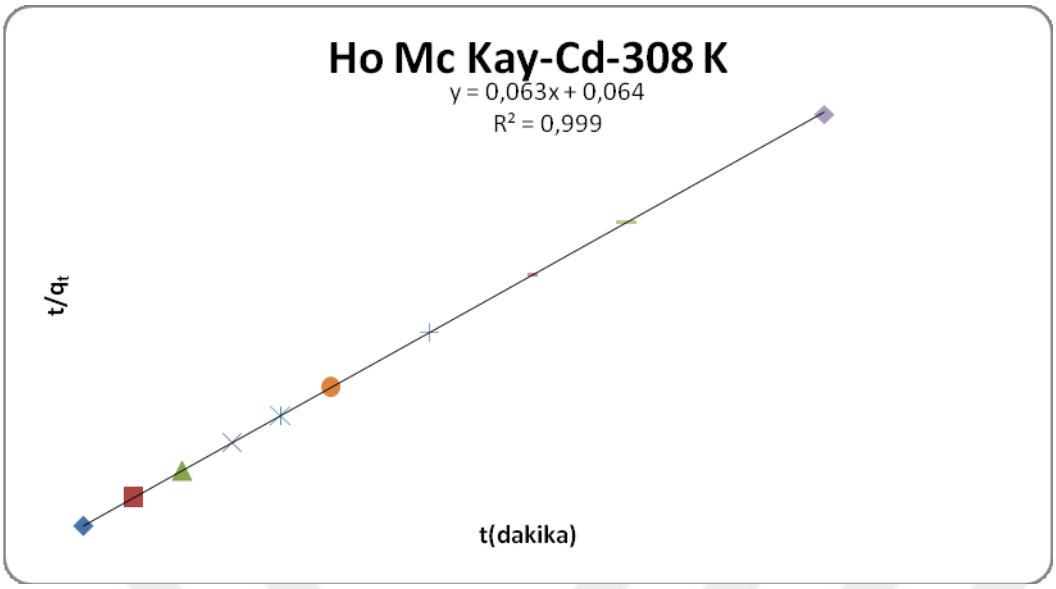
Şekil 4.76. 298 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



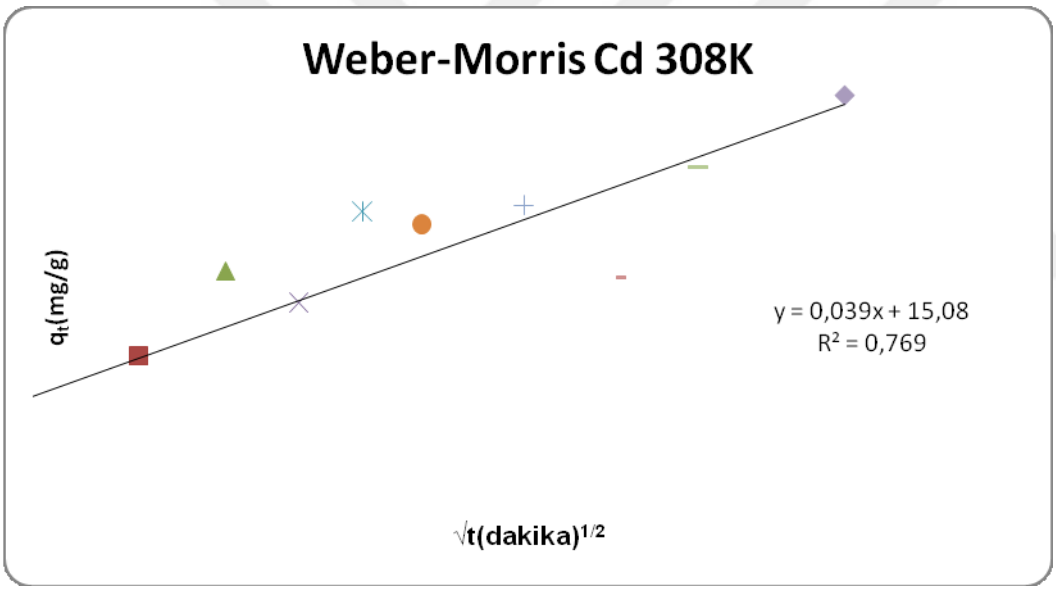
Şekil 4.77. Cd (II) 308 K Kinetik çizimi



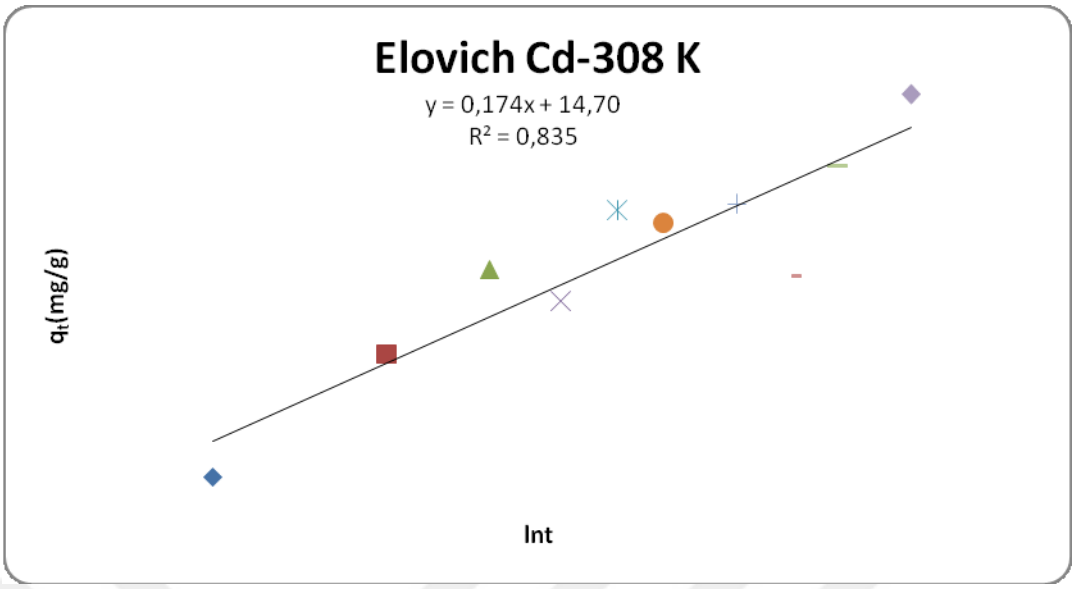
Şekil 4.78. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



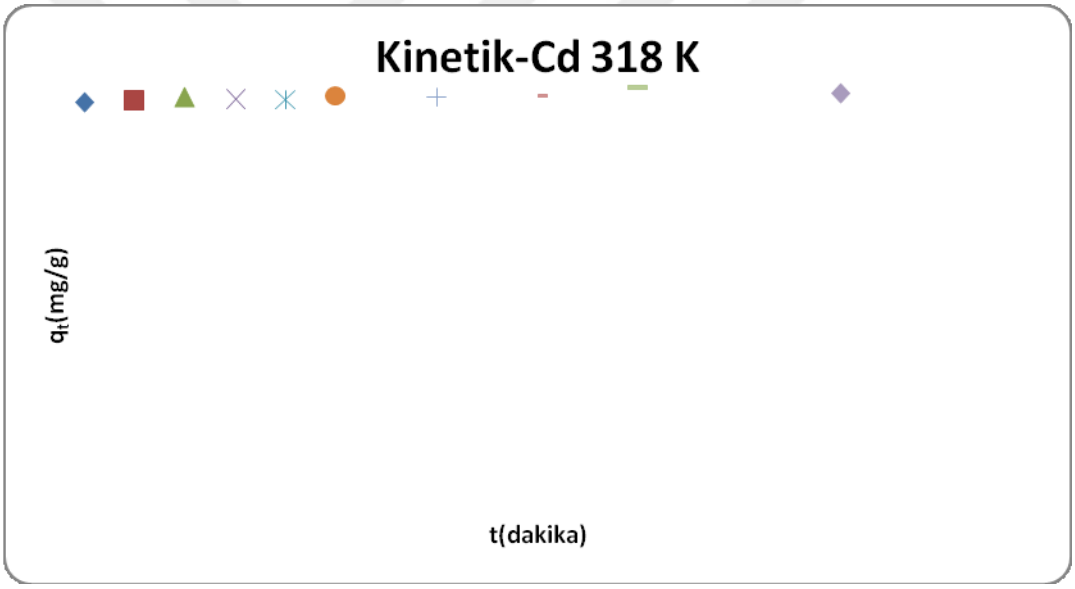
Şekil 4.79. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



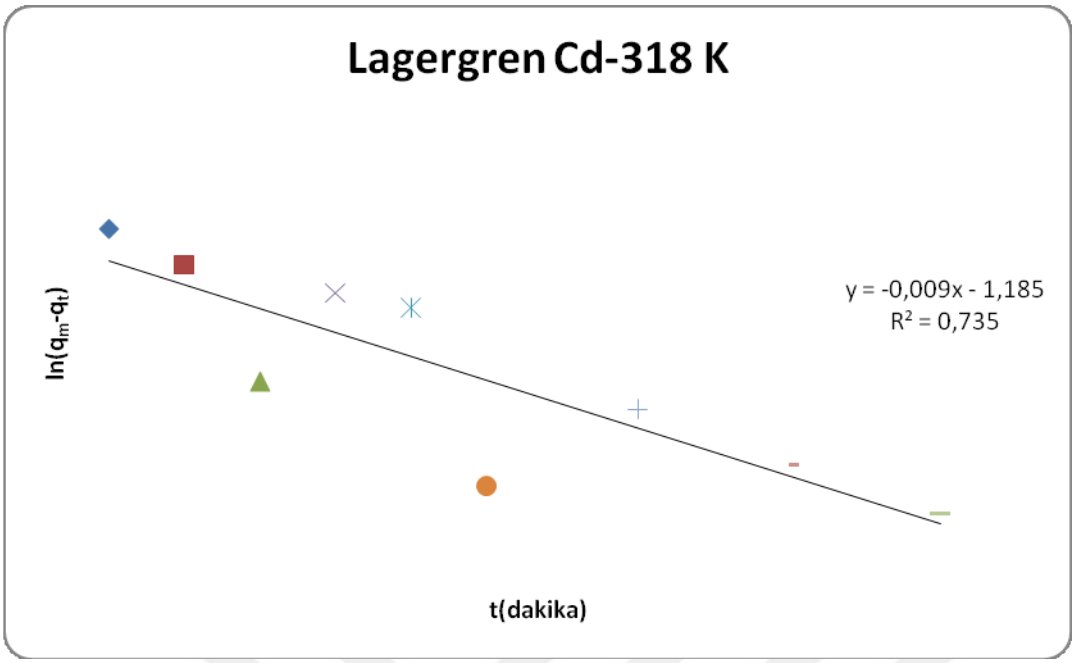
Şekil 4.80. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



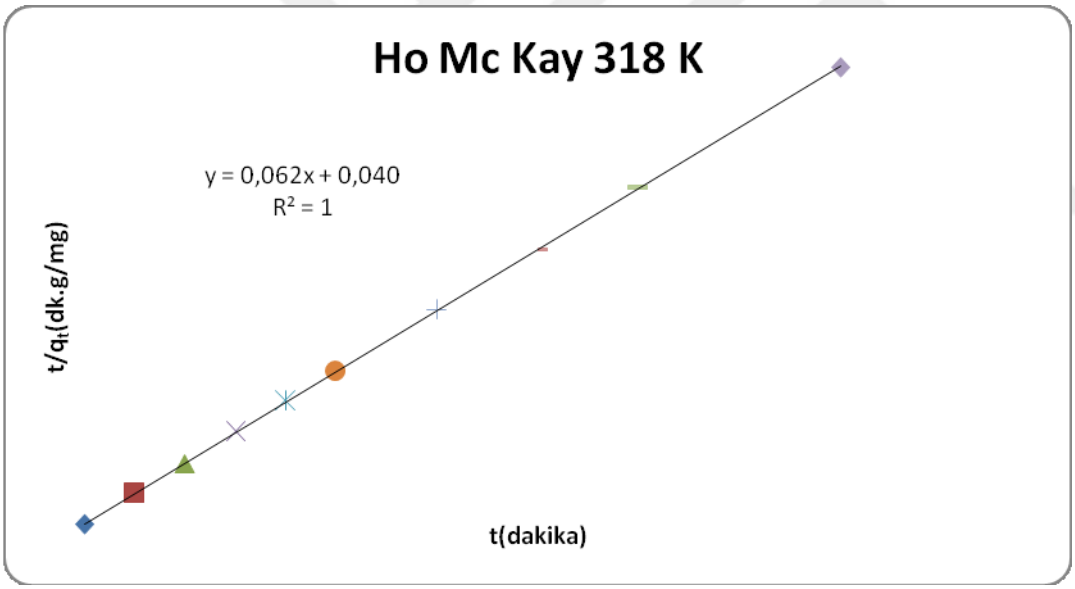
Şekil 4.81. 308 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



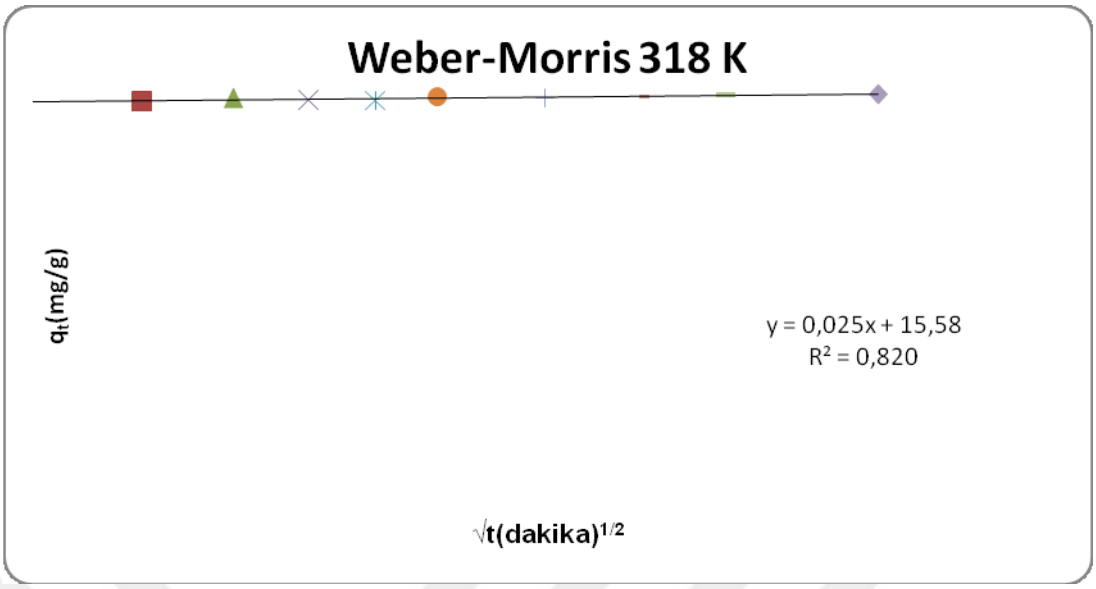
Şekil 4.82. Cd (II) 318 K Kinetik çizimi



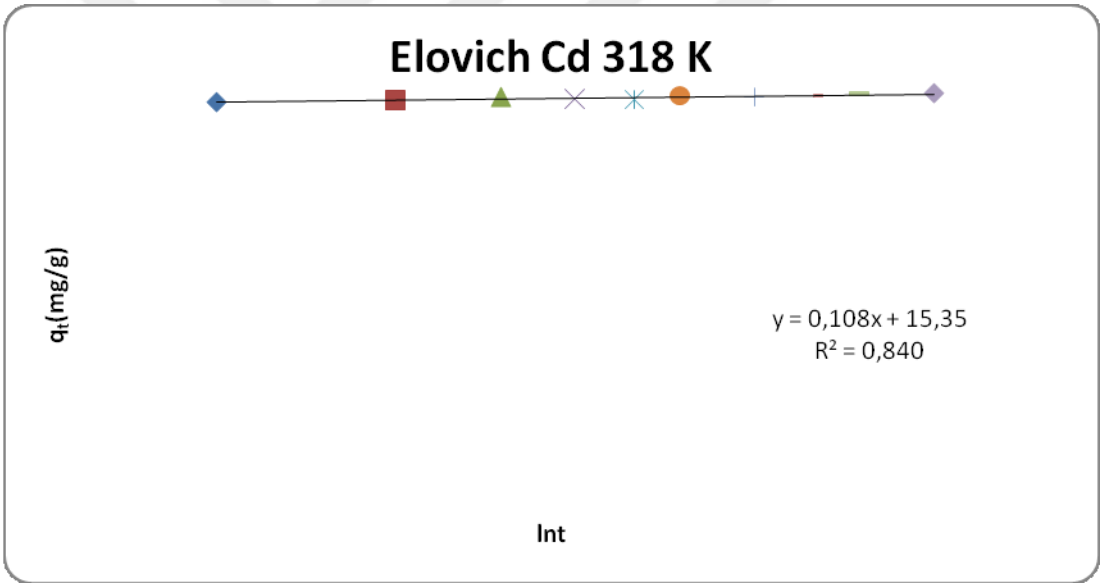
Şekil 4.83. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



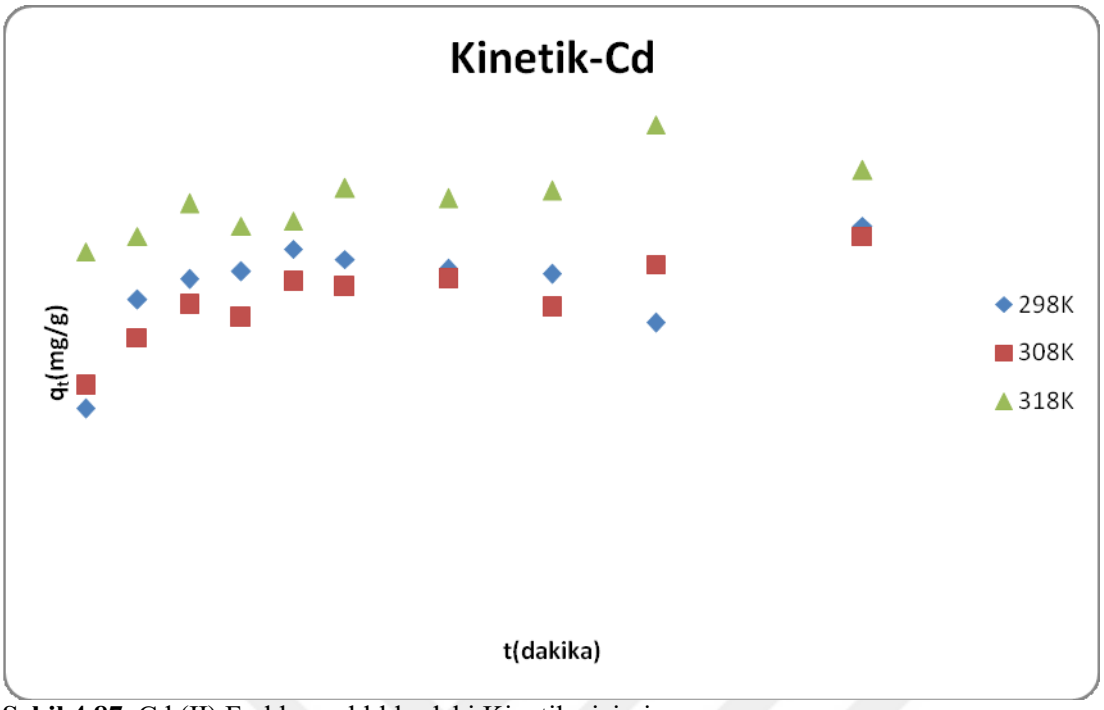
Şekil 4.84. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



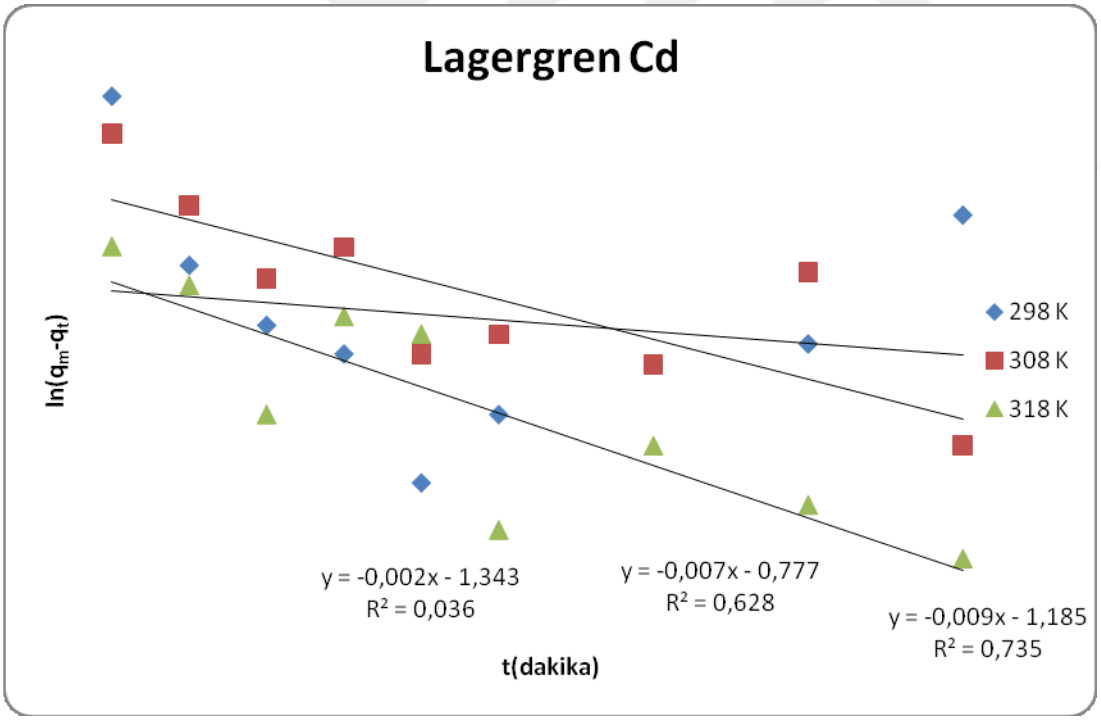
Şekil 4.85. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



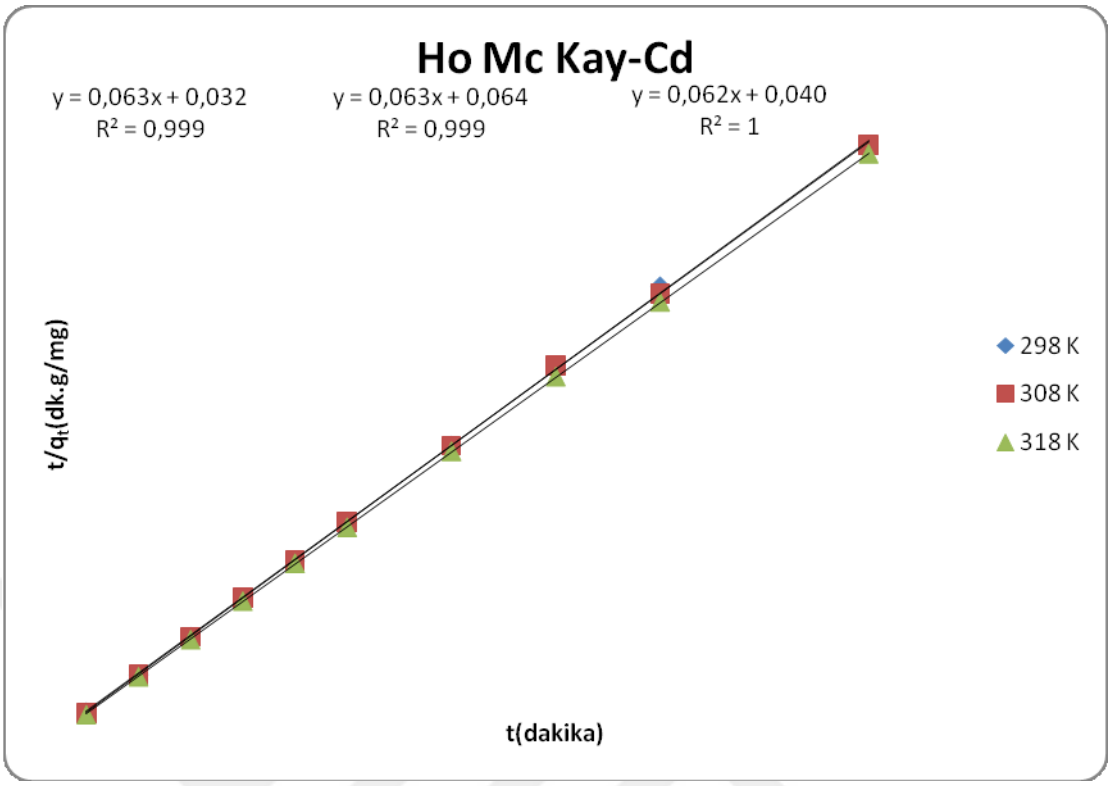
Şekil 4.86. 318 K Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



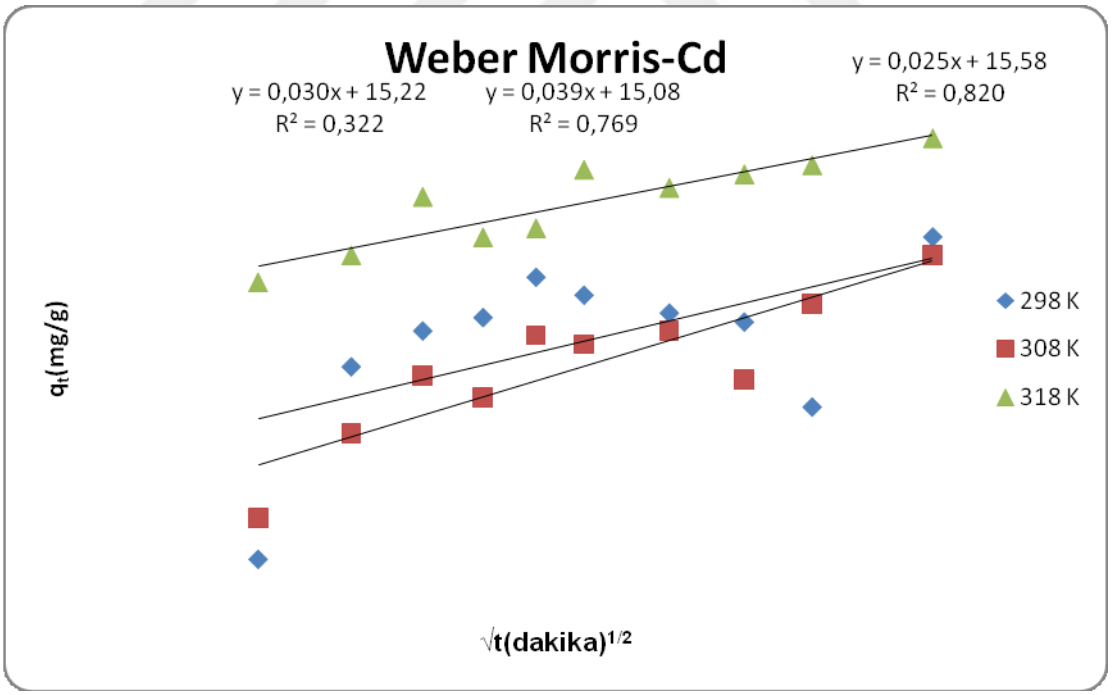
Şekil 4.87. Cd (II) Farklı sıcaklıklardaki Kinetik çizimi



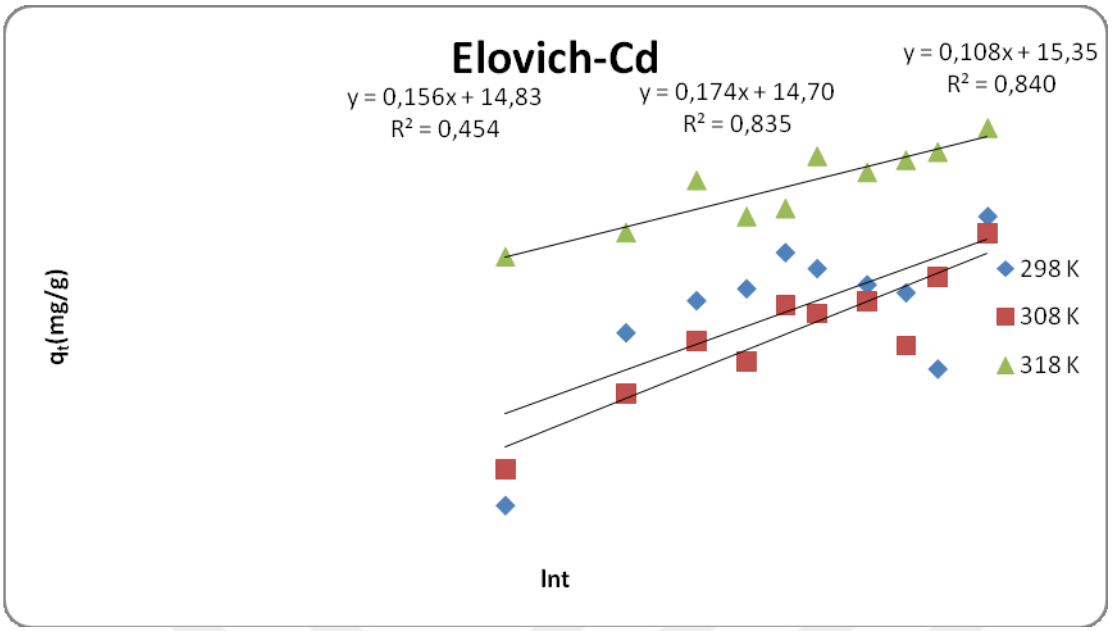
Şekil 4.88. Farklı sıcaklıklardaki Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin lagergren çizimi



Şekil 4.89. Farklı sıcaklıklardaki Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



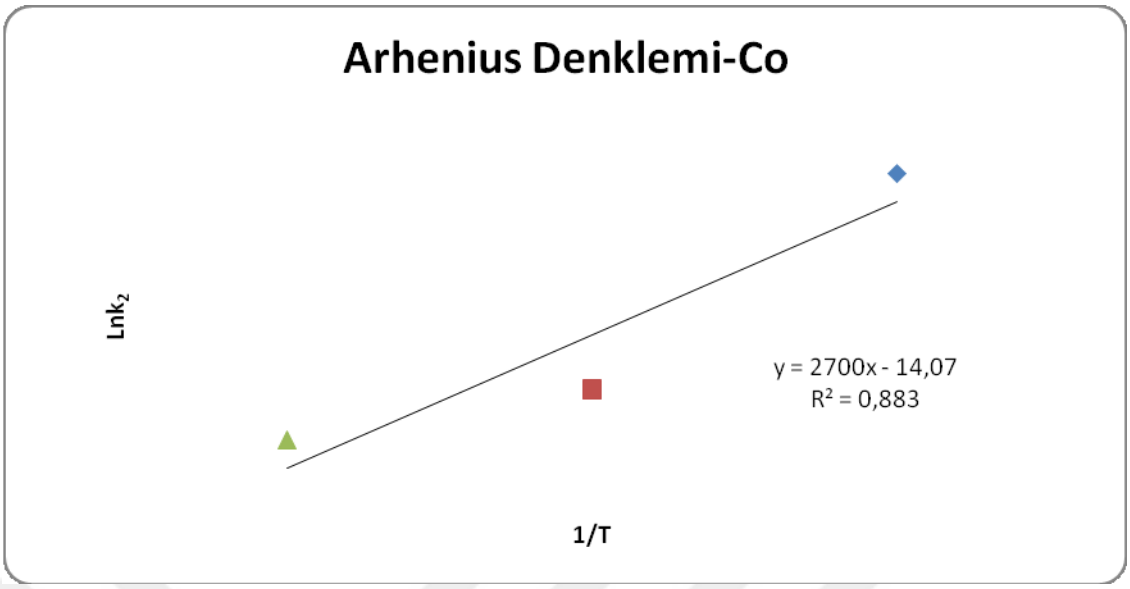
Şekil 4.90. Farklı sıcaklıklardaki Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



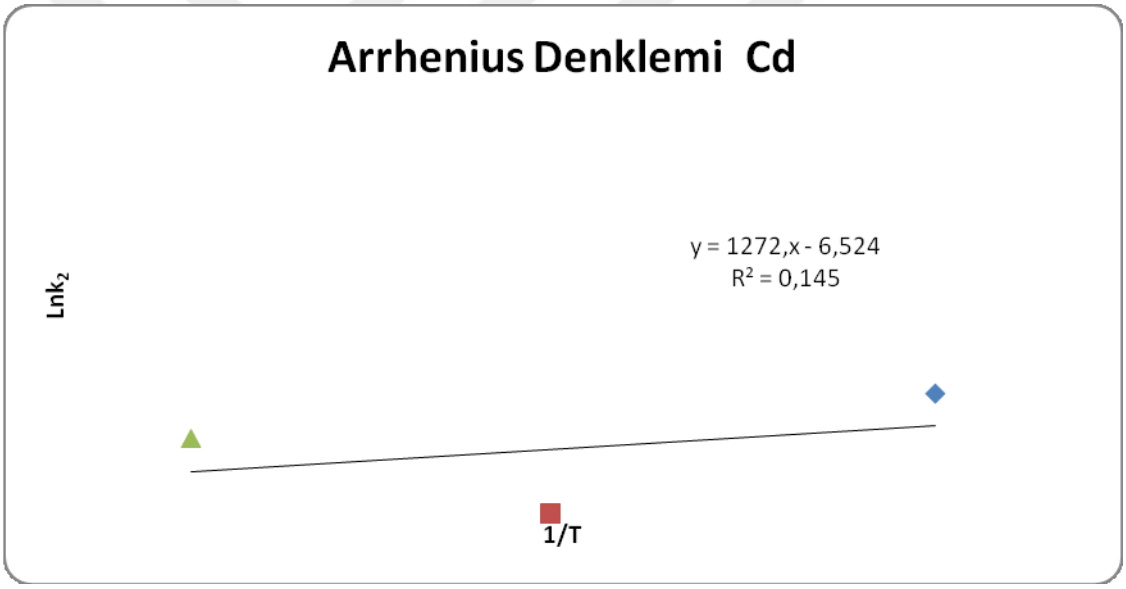
Şekil 4.91. Farklı Sıcaklıklarda Cd (II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi

Çizelge 4.14. Klorit ihtiva eden kili üzerine Cd (II) 'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler

Sıcaklık (^{0}K)	Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi ln(qe-qt) =lnqe - k_1t					Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi t/qt = t/qm + 1/k_2 qm^2			
	Doğru Denklemi	R^2	k1 = -m	qe		Doğru Denklemi	R 2	K2	qm
298	y=-0,0021x-1,3438	0,036	0,0021	0,26		y = 0,0639x + 0,0324	0,9997	0,12	15,65
308	y = -0,0072x – 0,777	0,6283	0,0072	0,45		y = 0,0637x + 0,0646	0,9999	0,06	15,70
318	y = -0,0094x-1,1852	0,7359	0,0094	0,30		y = 0,0626x + 0,0402	1	0,09	15,97
	Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli) qt = Cb +Kwm √t					Elovich Modeli qt =1/β ln(αβ)+ 1/β ln t			
	Doğru Denklemi	R 2	K_{WM}	Cb		Doğru Denklemi	R 2	β	α (x1000)
298	y = 0,0309x + 15,223	0,3226	0,03	15,223		y = 0,1567x + 14,835	0,4544	6,38	$2,05.10^{40}$
308	y = 0,0392x + 15,089	0,7696	0,03	15,089		y = 0,1744x + 14,703	0,8353	5,73	$7,16.10^{35}$
318	y = 0,0251x + 15,589	0,8205	0,02	15,589		y = 0,1083x + 15,356	0,8406	9,23	$4,11.10^{60}$



Şekil 4.92. Co(II) Arhenius Denklemi



Şekil 4.93. Cd(II) Arhenius Denklemi

Çizelge 4.15. Co(II) ve Cd(II) Arrhenius Aktivasyon parametreleri

Element	Denklem	Ea (kj/mol)	R2
Co	y = 2700x - 14,077	-22,44kj/mol	0,8833
Cd	y = 1272,8x - 6,5245	-10,58kj/mol	0,1455

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalarda Co(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu ortamda uzaklaşması için Siirt kiline ait doğal kil kullanılmış ve kilin ağır metallerin adsorplanması sırasında adsorplanma kapasitesi ve adsorplama kapasitesinin zaman,sıcaklık gibi parametrelerin çözelti konsantrasyonu ile nasıl değiştiği gözlenmiştir. Co(II) ve Cd(II) iyonlarının doğal killerle giderimi için kinetik ve izoterm çalışmaları yapmış olup, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır.

Adsorpsiyonun izoterm verileri linerize edilmiş Freundlich, Langmuir,Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uyarlanmış ve buna göre 298 K deki Co(II) için R^2 değerleri sırasıyla 0,9937, 0,9343, 0,8838, 0,9897 hesaplandı. Şekil (4.8, 4.9, 4.10. ve 4.11).

T=308 K için R^2 değerleri sırasıyla 0,0752, 0,9405, 0,0507, 0,0979 olarak hesaplandı. Şekil (4.13 , 4.14 , 4.15 ve 4.16).

T=318 K için ise R^2 değerleri sırasıyla (0,0003, 0,983, 0,0041, 0,0002) olarak sonucu elde edildi. Şekil (4.18, 4,19, 4.20 , 4.21).

Co(II) izoterm sonuçlarına bakıldığı zaman langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiş olup, R^2 değerleri 93'ün üzerinde olduğu bulunmuştur.

Cd(II) için 298 K için R^2 değeri sırasıyla 0,9821, 0,9837, 0,8983, 0,9847 olarak elde edildi Şekil (4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33).

308 K için R^2 değeri sırasıyla 0,9823, 0,9645, 0,8764, 0,9841 hesaplandı. Şekil (4.35 , 4.36 , 4.37, 4.38).

318 K içiniçin R^2 değeri sırasıyla (0,9694, 0,9744, 0,8672, 0,9502) olarak bulundu. Şekil (4.40, 4.41 , 4.42, 4.43).

Buna göre Cd(II)'nin Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir.

Termodinamik hesaplamalar sonucuna göre kobalt ve kadmiyum iyonlarının klorit kil adsorpsiyonunda ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitiftir.

Co(II) için ΔH^0=159,73kj/mol ve ΔS^0=0,59kj/mol ve ΔG_{298}=-18,60 kj/mol, ΔG_{308}=-24,59kj/mol ve $\Delta G3_{18}$=-30,58kj/mol

Cd(II) için ΔH^0=24,48kj/mol ΔS^0=0,17kJ/mol ve ΔG_{298}=-25,56 kJ/mol, ΔG_{308}=-27,42 kJ/m ΔG_{318}=-28,93 kJ/mol hesaplanmıştır.Bu sonuçlara göre ΔH^0 değeri pozitif olduğundan reaksiyon endotermiktir. Gibbs serbest enerjisi entropisi hem kobalt hem de kadmiyum için negatif olduğundan reaksiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. ΔH^0 değeri artan sıcaklıkla azalma eğilimi gösterir bu yüzden adsorpsiyonun yüksek sıcaklıkta daha kolay yapılacağını gösterir. ΔS^0 'nin pozitif olması düzensizliğin arttığı anlamına gelmektedir.

Doğal kili üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin linerize Lagergren, Ho Mc Kay, Weber-Morris ve Elovich modellerine göre Co(II) iyonun 298 K de yapılan deney sonuçlarına göre R^2 değeri sırasıyla (0,7068, 0,9834, 0,8519, 0,8615) olarak hesaplandı. Şekil (4.52, 4.53, 4.54 ve 4.55).

308 K'ki R^2 değerleri sırasıyla (0,7438, 0,9822, 0,8099, 0,766) olarak elde edildi. Şekil (4.57, 4.58, 4.59, 4.60)

318 K'ki R^2 değerleri sırasıyla 0,5125, 0,9768, 0,6636, 0,6814 olarak hesaplandı Şekil (4.62, 4.63, 4.64, 4.65)

Doğal kili üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin Lagergren,Ho Mc Kay,Weber-Morris ve Elovich modellerine göre Cd(II) iyonun 298 K de yapılan deney sonuçlarına göre R^2 değeri sırasıyla (0,0361, 0,9997, 0,3226, 0,4544) olarak hesaplandı. Şekil (3.73, 3.74, 3.75 ve 3.76)

308 K'ki R^2 değerleri sırasıyla 0,6283, 0,9999, 0,7696, 0,8353 olarak elde edildi. Şekil (4.78, 4.79, 4.80, 4.81).

318 K'ki R^2 değerleri sırasıyla 0,7359, 1, 0,6636, 0,8205, 0,8406 hesaplandı.

Şekil (4.83, 4.84, 4.85, 4.86).

Kobalt ve kadmiyum iyonlarının farklı zaman ve sıcaklık değerleri için yapılan hesaplamalar sonucunda Ho Mc Kay modeline uyum sağlandı belirlenmiştir.

Sonuç olarak doğal klorit kilinin sulu çözeltilerde kobalt ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

Asri, F.Ö., S. Sönmez ve S. Çıtak. 2007. Kadmiyumun Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. ***Derim Dergisi***, 24, 34-41.

Baylan,N. 2013. **Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi** (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Batur, M.Ş. 2018. **Siirt çevresinde bulunan doğal kil mineralleri ile atık sulardan bakır, kurşun, ve kadmiyumun giderilmesi**.(Yüksek Lisans Tezi) Siirt üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt.

Bedoui, K., Bekri-Abbes, I., Srasra, E., Removal of cadmium (II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S 100: the effect of time and metal concentration, ***Desalination*** 223 (2008) 269–273.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution, ***Appl. Clay Sci***. (2009) 46216–46221.

Bosco, S.M.D., Jimenez, R.S., Vignado, C., Fontana, J., Geraldo, B., Figueiredo, F.C.A., Mandelli, D., Carvalho, W.A., Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays, ***Adsorption*** 12 (2006) 133–146.

Boğa, A. 2007. Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları ***Dergi park*** 16: 218.

Bulut, Y., Akcay, G., Elma, D., Serhatli, I.E., Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability, ***J. Hazard. Mater***. 171 (2009) 717–723.

Chıu,H.S., Wang,J.J., Adsorption Thermodynamics of cobalt Ions onto Attapulgite, ***Journal of Envıromental proctıon scıence*** 3(2009) 102-106.

Çiçekçi, A. 2019. **Doğal şeftali çekirdeği ile malahit yeşilinin adsorpsiyonu** (Yüksek Lisans Tezi) Atatürk Üniversitesi üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Davila-Rangel,J.L ,Solache-Rios,M.,Sorption of cobalt by two Mexican Clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite, ***radıoanalytıcal and nuclear chemıstry*** 270 (2006) 465-471.

Duman, O. 2012. **Doğal Nano Killer ile Atıksulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} Ağır Metallerinin Giderilmesi**.(Yüksek Lisans Tezi)Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Etci, O., Bektas, N., Oncle, M.S., Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite, Environ. ***Earth Sci***. 61 (2010) 231–240.

Erim, Ü. C. 2018**. Altın (III), Gümüş (III), ve Rodyum (III) iyonlarının poli (2-aminotiyofenol) polimeri adsorpsiyonu ve seçiciliğinin incelenmesi** (Doktora Tezi) Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Fonseca,M.G., Oliveria,M.M., Arakaki,L.N.H., Removal of cadmium,zinc,manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral,***Journal of Hazardous Materials*** 137 (2006) 288-292.

Göçer, M.2016. **Kil minerallerinin flokülasyon ve koagülasyon işlemleri ile çöktürme karakteristiklerinin incelenmesi** (Yüksek Lisans Tezi) Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Güneş, Ş. 2018. **Fonksiyonel Polimerlerle Sezyum iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi** (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Üniversitesi – Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

Hamutoğlu R, Dinçsoy, A.B, Cansaran-Duman D, Aras S. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. ***Turk Hij Den Biyol Derg,;*** 69(4): 235-53.

Hussain, A.F., Adsorption of cobalt(II) ion from aqueous Solution on Selected Iraqi clay surfaces, ***National journal of chemistry*** 30 (2008) 229-250.

İşçi, Y., 2015. **Farklı kil mirallerinin nanokompozitlere etkisi ve vermiküler /polimer nanokompozitlerinin özellikleri** (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Jitniyom, K., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Adsorption of lead, zinc, copper and cadmium of smectite, in: Proceedings of the 50th Kasetsart University Annual Conference, 2012, vol. 2, Kasetsart University, Thailand, Agricultural Extension and Home Economics, ***plants pp***. 136–143.ref.12

Jlil- Al, S..A. Adsorption of cobalt ions from waste water on activated Saudi Clays, ***Appl Water Sci*** (2017) 7:383-391.

Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S. 2009. Metallerin çevresel etkileri-1. ***Metalurji Dergisi***.;136:47-53.

Kayhan, F.E.2006.Su Ürünlerinde Kadmiyumun Biyobirikimi ve Toksisitesi, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi 2006 E.U. ***Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*** 2006 23(1-2): 215–220.

Kocaman, P. 2016. **Çorlu- Çerkezköy civarındaki bazı fabrikalara yakın tarım arazilerindeki çeşitli ağır metal kirlilik düzeylerinin toprak ve bitki analizleri ile belirlenmesi** (Yüksek Lisans Tezi) Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Köroğlu, Ç. 2007. **Ağaçlı Ve Bolluca (istanbul) Yöresi Seramik Killerinin Malzeme Özelliklerinin Araştırılması**, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kubilay, S., Gurkan, R., Savran, A., Sahan, T., Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, ***Adsorption*** 13 (2007) 41–51.

Manohar, D.M., Noeline, B.F., Anirudhan, T.S., Adsorption performance of Alpillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, ***Appl. Clay Sci***. 31 (2006) 194–206.

Mekhemer, W.K., Hefne, J.A., Alandis, N.M., Aldayel, O.A., Al-Raddadi, S., Thermodynamics and kinetics of Co (II) adsorption onto natural and treated bentonite, ***Jordan J. Chem***. 3 (2008) 409–423.

Mhamdi, M., Elaloui, E., Trabelsi-Ayadi, M., Kinetics of cadmium adsorption by smectite of Oued Tfal (Gafsa Basin), Desalin. ***Water Treat***. 52 (2014) 4245– 4256.

Okudan, M.D.2009. **Kobalt ve Molibden içeren kullanılmış hidrodesülfürizasyon(HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulaması** (Yüksek Lisans Tezi) Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Isparta.

Onursal, N. 2019**. Bazı ağır metal iyonlarının doğal ve modifiye edilmiş kil mineralleri (Siirt/Kurtalan) üzerindeki adsorpsiyonunun izoterm kinetik ve termodinamik analizi**.(Doktora Tezi,).Van Yüzüncü yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Özgüven, F. E. 2011. **Bir Bentonitik Kil İçindeki Simektit Mineralinin Nicel Olarak Belirlenmesi**. (Yüksek Lisans Tezi). AnkaraÜniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Ozdes, D., Duran, C. Senturk, H.B., Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay***, J. Environ. Manage***. 92 (2011) 3082–3090.

Rao, R.A.K., Kashifuddin, M., Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: comparison with other natural clays, ***Arab. J. Chem***. (2012), http://dx.doi. org/10.1016/j.arabjc.2012.01.010

Seven, T. Can ,B. Darende, B. N. ve Ocak, S. 2018. Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği (Derleme Makale) ***Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi;*** 1(2): 91-103.

Tuna,B. 2011.**Tekirdağ ili Şarköy yöresinde yetiştirilen zeytinlerde bazı ağır metaller ile mikrobesin elementlerinin belirlenmesi** (Yüksek Lisans Tezi) Namık Kemal Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü Tekirdağ.

Uçar, Ş.2011. **Konya havzası yüzeysel su kaynaklarının ağır metal kirliliği yönünden incelenmesi** (Yüksek Lisans Tezi) Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Uddin, M. K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. ***Chemical Engineering Journal***, 308: 438-462.

Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Yang, L.Z., Kong, L.X., Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies, ***Hydrometallurgy*** 93 (2008) 1–9.

Yang, Q., Zhang, J., Yu, Y., Yang, G., Behavior and mechanism of Cd(II) adsorption on loess-modified clay liner, Desalin. ***Water Treat***. 39 (2012) 10–20.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyad	: Neşe BAL
Doğum Yeri ve Tarih	:Diyarbakır 27.05.1987
E-posta	:nesebl21@gmail.com
Lisans	:Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2006-2011)

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	NEŞE BAL
ÖĞRENCİ NO	15803005
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018/2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	KOBALT (II) VE KADMİNYUM (II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İHTİVA EDEN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	111
BENZERLİK ORANI	%16
RAPORLAMA TARİHİ	31/07/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 111 sayfalık kısmına ilişkin, 31/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 16 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐ Kaynakça hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi FEN BİLİMLERİ Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

NEŞE BAL
31/07/2019

FEN BİLİMLERİ KİMYA ANABİLİM DALI PROF.DR.ÖMER YAVUZ 31/07/2019	FEN BİLİMLERİ KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI PROF.DR.HALUK AYDIN 31/07/2019

Formdaki bilgiler, bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersizdir.

KGK-FRM-340/00