

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ALGINAT - KLİNOPTİLOLİT BONCUKLARININ SÜREKLİ AKIŞLI
REAKTÖRLERDE AĞIR METALLERİN GİDERİMİNDE KULLANIMI**

Esra Sultan BARAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ALGİNAT - KLİNOPTİLOLİT BONCUKLARININ SÜREKLİ AKIŞLI
REAKTÖRLERDE AĞIR METALLERİN GİDERİMİNDE KULLANIMI**

Esra Sultan BARAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2019

ANTALYA

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

**ALGINAT - KLİNOPTİLOLİT BONCUKLARININ SÜREKLİ AKIŞLI
REAKTÖRLERDE AĞIR METALLERİN GİDERİMİNDE KULLANIMI**

**Esra Sultan BARAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından FYL - 2017 -
2948 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALGİNAT- KLİNOPTİLOLİT BONCUKLARININ SÜREKLİ AKIŞLI
REAKTÖRLERDE AĞIR METALLERİN GİDERİMİNDE KULLANIMI**

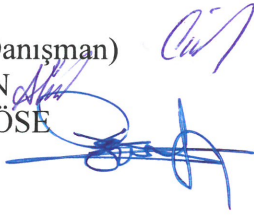
Esra Sultan BARAN
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 13/02/2019... tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Çiğdem MORAL (Danışman)

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Dr. Öğr. Ü. Esra TINMAZ KÖSE



ÖZET

ALGINAT - KLİNOPTİLOLİT BONCUKLARININ SÜREKLİ AKIŞLI REAKTÖRLERDE AĞIR METALLERİN GİDERİMİNDE KULLANIMI

Esra Sultan BARAN

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Şubat 2019; 61 sayfa

Çevre kirliliği günümüz dünyasında ciddi bir problemdir. Su kaynaklarını tehdit eden önemli kirleticilerden biri de ağır metallerdir. Özellikle endüstriyel aktiviteler ağır metal kirliliğinin sorumlusudur. Bu metaller zehirlilikleri ve biyobirikim eğilimleri ile bilindikleri için ağır metal içeren atıksuların arıtılması gerekmektedir. Adsorpsiyon ağır metal gideriminde yüksek seçici, kullanımı kolay ve ucuz alternatif bir yöntemdir. Adsorpsiyon için çok çeşitli adsorbentler uygulanmış ve alginat ile kombinasyonları halen araştırılmaktadır. Alginat bir biyopolimer ve çevre ile uyumlu bir materyaldir.

Bu çalışmada alginat, klinoptilolit ile alginat - klinoptilolit (A - K) boncuklarını oluşturmak üzere birleştirilmiş ve sonra sentetik karışık ağır metal çözeltisinin (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) arıtımı için sürekli akışlı adsorpsiyon kolonu kullanılarak test edilmiştir. Öncelikle A - K boncukları yüzeysel özellikleri ve boyut dağılımları açısından karakterize edilmiştir. Daha sonra ağır metallerin adsorpsiyon kapasitelerine akış hızı (2 - 7,5 ml/dk.), ağır metal konsantrasyonları (10 - 50 mg/l) ve adsorbent miktarı (10 - 20 g) etkisi araştırılmıştır.

Sonuçlar göstermiştir ki Pb^{2+} A - K boncukları tarafından adsorpsiyon için en çok tercih edilen iyonudur ve sonra Cu^{2+} ve Cd^{2+} takip eder. Etkin ağır metal giderimi akış hızlarının arasında 2 ml/dk.'da Pb^{2+} için %98 olarak elde edilmiştir. Ağır metal konsantrasyonunun 50 mg/l'ye artırılması Pb^{2+} maksimum adsorpsiyon kapasitesini 238,5 mg Pb^{2+} /g A - K boncuklarına artırırken Cu^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyon kapasiteleri olumsuz etkilenmiştir. İki kat adsorbent kullanıldığında özellikle Cu^{2+} ve Cd^{2+} giderimleri artmıştır. Ağır metal karışımlarının verimli arıtımı için ya düşük akış hızı ya da fazla miktarda adsorbent kullanımı önerilebilir.

ANAHTAR KELİMELE: Ağır metal, adsorpsiyon, sürekli sistem, alginat, klinoptilolit

JÜRİ: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Dr. Öğr. Üyesi Esra TINMAZ KÖSE

ABSTRACT

USE OF ALGINATE - CLINOPTILOLITE BEADS FOR HEAVY METAL REMOVAL IN CONTINUOUS FLOW REACTORS

Esra Sultan BARAN

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

February 2019; 61 pages

Environmental pollution is a serious problem in today's world. Heavy metals are one of the important pollutants threatening water resources. Particularly industrial activities are responsible for heavy metal pollution. Since these metals are known with their toxicity and bioaccumulation tendency, wastewater containing heavy metals are required to be treated. Adsorption is an alternative methods which is highly selective, easy to operate and cheap in heavy metal removal. Variety of adsorbents is applied for adsorption and alginate and its combinations have been still under investigations. Alginate is a biopolymer and an environmentally compatible compound.

In this study, alginate is combined with clinoptilolite to form alginate - clinoptilolite (A - C) beads and then tested for the treatment of synthetic mixed heavy metal solution (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) using a continuously operated adsorption column. Firstly, A - C beads characterized in terms of surface properties and size distribution. After that, the effect of flow rates (2 - 7.5 ml/min), heavy metal concentrations (10 - 50 mg/l) and adsorbent mass (10 - 20 g) on adsorption capacities of the metals were investigated.

Results showed that Pb^{2+} ion is the most preferred ion for adsorption by A - C beads and then Cu^{2+} and Cd^{2+} followed. Among the flow rates, effective heavy metals removal was obtained at 2 ml/min being 98 % for Pb^{2+} . Increasing heavy metal concentration up to 50 mg/l improved Pb^{2+} maximum adsorption capacity to 238.5 mg Pb^{2+} /g A - C beads whereas adsorption capacities of Cu^{2+} and Cd^{2+} were affected negatively. Using twice more adsorbent especially increased Cu^{2+} and Cd^{2+} removals. For efficient treatment of heavy metal mixtures either low flow rates or high amount of adsorbents usage may be recommended.

KEYWORDS: Heavy metal, adsorption, continuous system, alginate, clinoptilolite

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

Assoc. Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Asst. Prof. Dr. Esra TINMAZ KÖSE

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana yol gösteren ve her zaman destek olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Çiğdem MORAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın değerlendirilmesinde önemli ve değerli yorumlarından dolayı tez jüri üyeleri Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN'a ve Dr. Öğr. Üyesi Esra TINMAZ KÖSE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında laboratuvarların ve aletlerin paylaşımı hususunda gösterdikleri özen ve anlayışları nedeniyle Doç. Dr. Ayça ERDEM'e ve yardımlarından dolayı Çevre Mühendisi Hakan MORAL'a, Doç. Dr. İbrahim AYDOĞDU'ya ve Öğr. Gör. Dr. İbrahim Ethem KARADİREK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında beni maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Destekleme Vakfı'na teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman elini omzumda hissettiğim, her daim yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir yardımı benden esirgemeyen öncelikle annem Ayşe BARAN'a, babam Yusuf BARAN'a, kardeşlerim Kübra Nil BARAN'a ve Samet BARAN'a sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca eğitimim boyunca tecrübeleri ve bilgileri sayesinde zorlukların üstesinden gelmeme yardım eden Yaşar TEKELİ ve Tenzil AYDEMİR TEKELİ'ye sonsuz teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans süreci boyunca tecrübeleriyle ve arkadaşlığıyla bana yol gösteren Yüksek Çevre Mühendisi Merve YILDIZ'a teşekkürlerini sunarım. Yüksek lisans tez dönemimde benimle her yere koşan yardımlarını esirgemeyen beni ailemden ayrı olmama rağmen yalnız hissettirmeyen arkadaşlarımdan; Emre KARAGÖZ, Merve GÜNEĞİ ve Yavuz BULUT'a ve Çevre Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi Bihter OLGUN'a teşekkürlerimi sunarım. Bütün üniversite hayatım boyunca yanı başımda olan sevincime üzüntüme hayatımın her anına ortak olan ve her zaman aynı özel yerde kalacak en değerli arkadaşım Çevre Mühendisi Abdulkadir KAYA'ya sonsuz teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Ağır Metaller	3
2.1.2. Ağır metal giderme yöntemleri.....	4
2.2. Adsorpsiyon	5
2.2.1. Adsorpsiyon tipleri.....	6
2.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	6
2.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	6
2.2.1.3. Biyolojik adsorpsiyon.....	6
2.2.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	7
2.2.3. Adsorpsiyon izotermi	8
2.2.3.1. Langmuir izotermi.....	8
2.2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	9
2.3. Alginat	10
2.3.1. Alginatın kimyasal yapısı	11
2.3.2. Alginatın özellikleri	12
2.3.3. Alginatın kullanım alanları.....	13
2.4. Zeolit ve Klinoptilolit	13
2.4.1. Zeolitlerin yapısı ve genel özellikleri.....	14
2.4.2. Zeolitlerin sınıflandırılması	14
2.4.2.1. Doğal zeolitler.....	15
2.4.2.2. Klinoptilolit.....	15
2.4.2.3. Sentetik zeolitler	16
2.4.3. Zeolit kullanım alanları	16

2.4.4. Dünya’da ve Türkiye’de doğal zeolit yatakları	17
2.5. Alginat ve Klinoptilolitın Ağır Metal Gideriminde Kullanımı: Literatür Taraması	17
2.6. Tezin Özgünlüğü	19
3. MATERYAL VE METOT.....	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Alginat	21
3.1.2. Klinoptilolit.....	21
3.1.3. Ağır metallerin stok çözeltilerinin hazırlanması.....	21
3.2. Metot.....	21
3.2.1. Kompozit alginat boncuklarının oluşturulması ve karakterizasyonu.....	21
3.2.2. Kompozit alginat boncuklarının sürekli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı	22
3.3. Deneysel Çalışma Yöntemi.....	23
3.3.1. Kolon düzeneğinin oluşturulması	23
3.3.2. Kolonda Giderim Değerlendirilmesi.....	23
3.3.2.1. Thomas Metodu	24
3.3.2.2. Adam Bohart Metodu.....	25
4. BULGULAR	26
4.1. Boncukların Karakterizasyonu	26
4.1.1. A - K boncuklarının boyut dağılımı analizi.....	26
4.1.2. SEM analizi	27
4.1.3. BET analizi	29
4.2. A - K Boncukları ile Ağır Metal Giderimi.....	31
4.2.1. Akış hızının etkisi	31
4.2.2. Başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi.....	36
4.2.3. A - K boncuklarının miktarının etkisi	40
5. TARTIŞMA.....	43
6. SONUÇLAR.....	55
7. KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Alginat - Klinoptilolit Boncuklarının Sürekli Akışlı Reaktörlerde Ağır Metal Gideriminde Kullanımı” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

13/02/2019

Esra Sultan BARAN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al : Alüminyum

Ca : Kalsiyum

Cd : Kadmiyum

Cr : Krom

Cu : Bakır

Fe : Demir

H : Hidrojen

Hg : Cıva

K : Potasyum

Mg : Magnezyum

Mn : Mangan

Na : Sodyum

Ni : Nikel

O : Oksijen

OH : Hidroksit

Pb : Kurşun

Zn : Çinko

Kısaltmalar

AB : Saf alginat boncukları

ABPAC : Toz haline getirilmiş aktif karbon emdirilmiş alginat boncukları

AC - AB : Aktif karbon içeren alginat boncuk

A - K : Alginat - Klinoptilolit

BET : Brunauer, Emmet ve Teller analizi

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonu

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi

dk. : Dakika

EDX : Enerji yayımlı X - ışını analizi

g : Gram

g/cm^3 : Gram/santimetreküp

g/g : Gram/gram

ICP - OES : İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi

k_{AB} : Adsorpsiyon hızı sabiti (Adam Bohart hız sabiti)

k_{Th} : Adsorpsiyon hızı sabiti (Thomas hız sabiti)

l/mg.dk. : Litre/miligram.dakika

l/mg.saate : Litre/miligram.saate

ml/dk. : Mililitre/dakika

mg : Miligram

mg/g : Miligram/gram

mg/l : Miligram/litre

MTA : Maden Tetkik Arama

m_{top} : Kolona gönderilen toplam kirletici miktarı

N_0 : Doygunluk konsantrasyonu (Adam Bohart Modeli)

RO : Ters osmoz

R^2 : Korelasyon katsayısı

RDX : Siklotrimetilen-trinitramin

SA : Sodyum alginat

SEM : Taramalı elektron mikroskobu analizi

TNT : Trinitrotoluen

U_o : Akış hızı

z : Yatak yüksekliği

μm : Mikrometre

q_{top} : Toplam adsorbe edilen adsorbat miktarı

q_{eq} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi

q_o : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Thomas Modeline göre hesaplanan)

Bu tez kapsamında ondalık ayırıcı olarak virgül (,) kullanılmıştır.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu (Sönmez 2014).....	6
Şekil 2.2. Kahverengi deniz yosunu (Anonim 1)	10
Şekil 2.3. Deniz Yosunundan Alginik Asit Eldesinin Basitleştirilmiş Şeması (Küçükçapraz vd. 2016).....	11
Şekil 2.4. β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-gluronik asit (Gökbulut ve Öztürk 2018)	12
Şekil 2.5. Yumurta - kafes modelinin oluşumu (Gökbulut ve Öztürk 2018).....	12
Şekil 2.6. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (Gülen vd. 2012).....	14
Şekil 2.7. Klinoptilolit (Yel 2016).....	16
Şekil 3.1. Kolon düzeneği.....	23
Şekil 4.1. A - K boncuklarının boyut dağılımı analizi.....	26
Şekil 4.2. A - K boncuklarının ImageJ programından elde edilen verilerle boyut dağılım analizi.....	26
Şekil 4.3. Alginat boncuğunun SEM görüntüleri (a=x50, 100 μ m; b=x5000, 1 μ m; c=Alginat boncuğunun elemental analizi)	27
Şekil 4.4. A - K boncuğunun adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a=x50, 100 μ m; b=x5000, 1 μ m; c= Adsorpsiyon öncesi A - K boncuğunun elemental analizi)	28
Şekil 4.5. A - K boncuğunun adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (a=x50, 100 μ m; b=x5000, 1 μ m; c= Adsorpsiyon sonrası A - K boncuğunun elemental analizi)	29
Şekil 4.6. A - K boncukları ile 2 ml/dk. akış hızında ağır metal giderimi (metal konsantrasyonu 10 mg/l ve adsorbent miktarı 10 g)	32
Şekil 4.7. A - K boncukları ile 5 ml/dk. akış hızında ağır metal giderimi (metal konsantrasyonu 10 mg/l ve adsorbent miktarı 10 g).	33
Şekil 4.8. A - K boncukları ile 7,5 ml/dk. akış hızında ağır metal giderimi (metal konsantrasyonu 10 mg/l ve adsorbent miktarı 10 g)	34
Şekil 4.9. Ağır metal gideriminde akış etkisinin tekil olarak değerlendirilmesi; a) Pb ²⁺ için akış hızı etkisi, b) Cu ²⁺ için akış hızı etkisi, c) Cd ²⁺ için akış hızı etkisi	35

Şekil 4.10. A - K boncukları ile 25 mg/l derişimde olan ağır metal giderimi (akış hızı 5 ml/dk. ve adsorbent miktarı 10 g).....	36
Şekil 4.11. A - K boncukları ile 50 mg/l derişimde olan ağır metal giderimi (akış hızı 5 ml/dk. ve adsorbent miktarı 10 g).....	37
Şekil 4.12. Ağır metal gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisinin tekil olarak değeriendirilmesi; a) Pb^{2+} için konsantrasyon etkisi, b) Cu^{2+} için konsantrasyon etkisi, c) Cd^{2+} için konsantrasyon etkisi	39
Şekil 4.13. 20g adsorbent kullanılarak ağır metal giderimi sağlanması (akış hızı 5 ml/dk. ve ağır metal konsantrasyonu 10 mg/l)	40
Şekil 4.14. Ağır metal gideriminde adsorbent miktarının etkisinin tekil olarak değeriendirilmesi; a) Pb^{2+} için adsorbent miktarı etkisi, b) Cu^{2+} için adsorbent miktarı etkisi, c) Cd^{2+} için adsorbent miktarı etkisi.....	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Su Kirliliği kontrolü Yönetmeliğine göre sulara boşaltılacak atıksular için deşarj kriterleri (Minareci vd. 2004)	4
Çizelge 2.2. Kahverengi deniz yosunlarının Alginik Asit içeriği (Tezcan 2008)	10
Çizelge 2.3. Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri (Pala 2006)	15
Çizelge 2.4. Türkiye’de tespit edilmiş bulunan zeolit yatakları ve türleri (Pala 2006)	17
Çizelge 4.1. BET analizi sonuçları	30
Çizelge 4.2. Literatürde farklı adsorbentler için BET sonuçları	30
Çizelge 5.1. A - K boncuğu ile sentetik sudan farklı akış hızlarında ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	44
Çizelge 5.2. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı akış hızları için Thomas Model parametreleri (ağır metal konsantrasyonu 10 mg/l)	46
Çizelge 5.3. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı akış hızları için Adam Bohart Model parametreleri (ağır metal konsantrasyonu 10 mg/l)	47
Çizelge 5.4. A - K boncuğu ile sentetik sudan farklı metal konsantrasyonlarında ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	48
Çizelge 5.5. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı başlangıç metal konsantrasyonları için Thomas Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk.)	50
Çizelge 5.6. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı başlangıç metal konsantrasyonları için Adam Bohart Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk.)	51
Çizelge 5.7. A - K boncuğu ile sentetik sudan farklı adsorbent miktarlarında ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	52
Çizelge 5.8. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı adsorbent miktarları için Thomas Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk., başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l)	53
Çizelge 5.9. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı adsorbent miktarları için Adam Bohart Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk., başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l)	54

1.GİRİŞ

Çevre kirliliği çağımızın en büyük sorunlarından biridir. Gerek endüstriyel gerekse evsel kaynaklı kirleticiler ile doğa çok yönlü zarar görmektedir. Bu kirleticilerin içinde ağır metaller önemli bir yere sahiptir çünkü bu metaller zehirli olmaları sebebiyle doğaya verildiğinde çok ciddi sorunlar yaratabilmektedir. Örneğin bazen canlı vücuduna alınabilecek çok az miktarlardaki ağır metaller zehirlenmelere, hatta ölümlere sebep olabilmektedir. Bu metaller çoğunlukla endüstriyel atıksularda bulunmakta olup özellikle metal kaplama, otomotiv ve petrokimya endüstrilerinin atıksularındaki ağır metal düzeyleri diğerlerine oranla daha yüksektir (Ateş 2006). Ağır metal içeren atıksuların, özellikle arıtılırken karşılaşılan sorunlar açısından da düşüldüğünde, üzerinde önemle durulması ve bu atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması oldukça önemlidir.

Ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler genellikle kimyasal çöktürme, filtrasyon, iyon değişimi, membran teknolojileri ve buharlaştırmadır. Bu yöntemlerin bir kısmı ekonomik olmayıp diğerleri ise özellikle düşük metal içeriğine sahip atıksuların arıtımında verimli değildir (Wang ve Chen 2009). Diğer yandan ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işlemi, metallerin geri kazanımına da imkân verebilmesi açısından iyi bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Günümüzde adsorpsiyon ile gerçekleştirilen ağır metal uzaklaştırma çalışmaları mümkün olduğunca eldesi ucuz, verimli ve kolayca geri yıkanabilir, dolayısıyla tekrar tekrar kullanılarak ekonomik olabilecek nitelikteki doğal veya sentetik adsorbentlerin arayışı üzerine devam etmektedir.

Alginat, kahverengi deniz yosunlarının hücre duvarlarından ekstrakte edilen bir polisakkarittir. Alginat bu yosunlardan alginik asit şeklinde elde edilir. Molekül olarak alginat düz zincirli yapıda, mannuronik asit (M) ve guluronik asit (G) gruplarından oluşan bir kopolimerdir. Alginik asitin yapısındaki bu monomerler 3 değişik şekilde sıralanabilir. Bu monomerler GG, MG ya da MM şeklinde bağlanarak polimerik yapıyı oluşturur (Küçükçapraz vd. 2016). Alginatlar, biyolojik olarak uyumlu olmaları, yüksek viskozitesi ve/veya jel yapabilme özelliklerinden dolayı pek çok endüstride kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin bu polimerler gıda endüstrisinde viskozite arttırıcı ve jel yapıcı olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Alginatın yapısına iki değerlikli katyonların, özellikle Ca^{2+} iyonlarının, katılması ile alginat ‘yumurta - kutu’ (egg - box) adı verilen oluşumu meydana getirerek jelleşmektedir (An vd. 2013). GG blok içeren alginatlar daha sert ve güçlü jeller oluştururken, düşük guluronik asitli polimerler daha zayıf ve yumuşak ama aynı zamanda da esnek jeller meydana getirmektedir (Clementi 1997). Alginatın yapıtaşları olan monomerlere bağlı karboksil grupları iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi yollarla, alginatın metal alım kapasitesinde en etkili olan fonksiyonel gruplardır. Polimer yapısında bulunan karboksilik asit grubu ile iyonik etkileşim yoluyla jelleştirici bir madde olarak iki değerlikli ve üç değerli katyonların varlığında suda çözünmeyen boncuk yapısı oluşturabilir. Bu yolla ağır metallerin uzaklaştırıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Ancak son dönemde yapılan araştırmalar alginat boncuklarının ağır metal alım kapasitesini arttırmaya yönelmiştir.

Klinoptilolit Dünya’da ve Türkiye’de en büyük rezervlere sahip olan doğal zeolitlerdendir. Balıkesir - Bigadiç, Kütahya - Emet, Eskişehir - Kırka, Manisa - Gördes, Yalova - Karamürsel en büyük rezervlerdir. Klinoptilolit iki boyutlu ve düzenli yapıda kanal (boşluk) sistemlerine sahip (Ersoy vd. 2001), ayrıca bu kanallara yerleşmiş halde Na^+ , Ca^{2+} , K^{2+} ve Mg^{2+} gibi yüksek iyon değiştirme kabiliyetine sahip katyonları yapısında bulunduran bir zeolit türüdür. Tıpkı alginat gibi iyon değişimi ile ağır metalleri tutabilmektedir (Alyüz ve Veli 2005). Bu nedenlerle, kalsiyum alginat ile oluşturulacak alginat-klinoptilolit boncuklarının ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili olacağı düşünülmektedir. Bu çalışma kapsamında alginatın adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için klinoptilolit seçilmiştir.

Çalışmanın amaçlarından biri ağır metallerin uzaklaştırılması için pek çok endüstriyel atıksuda beraber bulunan metallerden oluşan karışık metal çözeltisi (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) kullanarak yüksek verimlilikte, çevre dostu, maliyeti düşük bir adsorbent geliştirmektir. Ayrıca çalışma kapsamında sürekli akışlı bir reaktör kullanılarak bu adsorbentin ağır metalleri uzaklaştırma (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) potansiyelinin belirlenmesi de amaçlanmıştır. Bunun için kompozit alginat boncukları oluşturulmuş ve ağır metalleri uzaklaştırma verimine etkisi olması öngörülen akış hızı, adsorbent miktarı gibi parametreler değerlendirilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında oluşturulan adsorbentin tekrar kullanılabilirliği de irdelenmiştir. Böylece mevcut arıtma süreçlerinden, özellikle tipik evsel atıksu arıtma tesislerinden, arıtılmadan geçen ağır metallerin uzaklaştırılması için tesise sonradan ilave edilmesi mümkün olan, verimli, işletimi kolay ve ekonomik bir adsorbent ile teşkil edilen, sürekli akışlı bir reaktörün uygulanabilirliğine ışık tutacak veriler elde edildiği düşünülmektedir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm³'ten büyük olan elementlere ağır metaller denir. Bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), demir (Fe) ağır metal örneklerindendir (Özbolet ve Tuli 2016).

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girmektedirler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için eser miktarda bulunmaktadır. Ancak bu miktardan daha az ya da daha fazla olması insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Örneğin; ağır metaller canlılarda yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu toksik etki yaratır ve zehirlenmelere yol açabilir (Hamutoğlu vd. 2012).

Ağır metaller insan sağlığı üzerinde yarattığı problemler arasında başlıcaları; bakır (Cu) baş - karın ağrısı, ağız - göz tahrişi, kadmiyum (Cd) zehirlenme, kemik rahatsızlıkları, böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, krom (Cr) zehirlenme, akciğer tahribatı, kanserojen ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zehirlenmesi, alüminyum (Al) sinir sistemi bozukluğu, Alzheimer, astım, çinko (Zn) deri ve akciğer rahatsızlıkları, kurşun (Pb) sinir sistemi sorunları, kansızlık, inme, akıl bozukluğu, beyin kanamasıdır.

Canlılar üzerinde bu kadar olumsuz etkisi olduğu halde önemli bir hammadde kaynağı olması sebebiyle günümüzde birçok endüstride ağır metaller yaygın olarak kullanılmaktadır. Atıksulardaki ağır metal kirlilikleri çoğunlukla endüstriyel kaynaklıdır. Evsel atıksular da belli miktarlarda ağır metal içerebilir ama bu değer endüstriyel atıksular ile kıyaslandığında ihmal edilebilecek düzeydedir. Başlıca ağır metal kaynakları; metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, sanayii, makine, boya ve metal kaplama-metal işleme endüstrisidir. Ağır metalleri hammadde olarak kullanan metal kaplama ve otomotiv endüstrilerinde diğerlerine göre daha yüksek derişimlerde ağır metal içeren atıksular oluşmaktadır. Bu nedenle bu tip endüstrilerde oluşan atıksular kaynağında, gerekli yönetmelikler çerçevesine uygun olarak arıtılması ve uzaklaştırılması sağlanmalıdır.

Su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre alıcı ortama boşaltılacak atıksular için deşarj kriterleri Çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Su Kirliliği kontrolü Yönetmeliğine göre alıcı ortama boşaltılacak atıksular için deşarj kriterleri (Minareci vd. 2004)

Su Kalite Parametreleri	Üst Sınırlar (ppm)
Cıva (Hg)	0,01
Kadmiyum (Cd)	0,05
Kurşun (Pb)	0,5
Arsenik (As)	0,5
Krom (Cr)	0,5
Bakır (Cu)	0,5
Nikel (Ni)	0,5
Çinko (Zn)	2

2.1.2. Ağır metal giderme yöntemleri

Toprak, su ve havada toksik metallerin sürekli artması ve bunların insan besin zincirine katılması en önemli çevre sorunlarından biridir. Sulardaki ağır metal kirliliğinin giderimi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Sıvı atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılması için çöktürme, buharlaşma, elektrokaplama, iyon değişimi, membran prosesleri gibi çok sayıda metot geliştirilmiştir. Ancak bu metotlar yeterli olmayan metal giderimi, yüksek enerji ihtiyacı ve toksik çamur üretimi gibi çeşitli dezavantajlara sahiptir (Bozanta ve Ökmen 2011). Bu bağlamda, yeni çevre dostu, ekonomik ve etkili metal adsorbenti için araştırmalar yapılmaktadır. Atıksulardaki bu kirliliklerin giderimi için ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) gibi ileri arıtma teknikleri de uygulanabilir.

- **Elektro - Koagülasyon:** Atıksularda, koagüle edilen partiküller atıksu içerisinde bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe ederek yumak oluşturmaktadır. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektrofлотasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem, genellikle renk, ağır metal, KOI, TOC ve AKM'nin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır (Güler 2010). Pahalı olması ve sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması dezavantajlarıdır.
- **İndirgeme - Çökeltme Yöntemi:** Bu yöntemle yüksek değerlikli metal çökebilan bir şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır (Tok 2009).
- **İyon Değişirme:** İyon değişirme yöntemi metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerle fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla en çok iyon

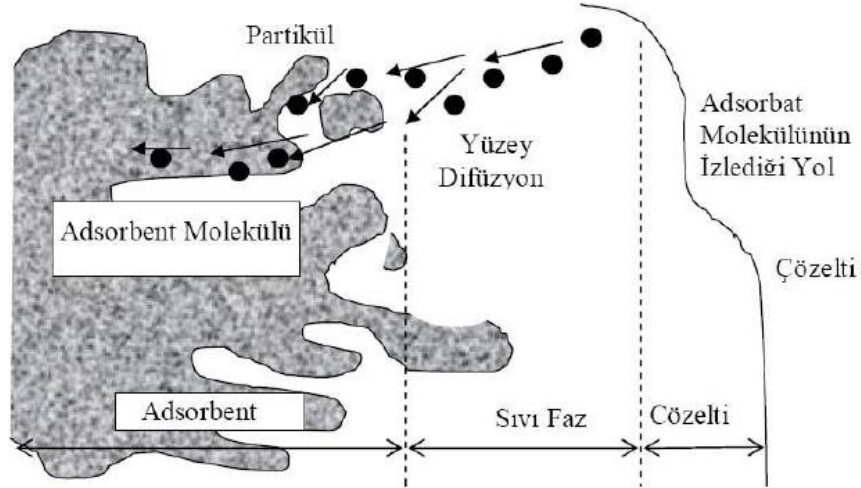
değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Güler 2010). Partiküllerin hassas olması ve reçinelerin pahalı olması dezavantajlarıdır.

- **Membran Filtrasyon:** Membran filtrasyon işleminde yarı geçirgen bir membran kullanılarak metallerin sudan ayrılması sağlanır. Yalnızca askıda kalan katı ve organik bileşiklerin giderimi değil, ağır metaller gibi maddelerin giderimi de bu yöntemle mümkündür. Bunun dışında, renk ve kokuya neden olan, tadı etkileyen organik maddeler ve çeşitli mikroorganizmaların temizlenmesi amacıyla da bu yöntem tercih edilir. Partikül büyüklüğüne bağlı olarak mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi membran filtrasyon teknikleri uygulanabilir (Bozkurt 2012)
- **Buharlaştırma:** Evaporatif geri kazanma, kaplama endüstrilerinden gelen kirliliklerin kontrolü için düşünülmüş iyi bir tekniktir (Ateş 2006). Saf atık elde edilmesi avantajıyken, fazla enerji gereksinimi, atık çamur oluşumu ve pahalı olması dezavantajlarıdır.
- **Adsorpsiyon:** Adsorpsiyon; bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikmesi ve derişimini artırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir; sıvı – sıvı, gaz – katı, sıvı – katı vb. Yüzeyde tutulan maddeye ‘adsorplanan’, yüzeyinde tutanlara ‘adsorban’ denir (Sönmez 2014). Aktif karbon en iyi bilinen adsorbandır. Aktif karbonun organik maddeleri adsorplama kapasitesi inorganiklere göre daha yüksektir. Ancak aktif karbonun pahalı bir malzeme olması, işletme maliyetinin yüksek ve rejenerasyonunun zor olması bu adsorbanın büyük ölçekli tesislerde kullanımını zorlaştırmaktadır. Tüm metallere uygulanabilmesi ve ucuz olması açısından bu çalışmada adsorpsiyon yöntemi seçilmiştir.

2.2. Adsorpsiyon

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller adsorbat (adsorplanan), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorbent (adsorplayan ya da adsorban) tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbentin gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltide adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için Şekil 2.1’ de gösterilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir (Sönmez 2014). Bunlar;

1. Adsorblanan maddenin adsorplayıcının dış yüzeyine bir film olarak taşınımı (film difüzyonu),
2. Adsorplayıcı gözenekleri içindeki yayınımdır (gözenek difüzyonu).
3. Adsorplanacak maddenin adsorplayıcı gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir. Genellikle bu basamak çok hızlıdır.



Şekil 2.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu (Sönmez 2014)

2.2.1. Adsorpsiyon tipleri

2.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorban madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem bütünüyle tersinirdir. Adsorbat olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Adsorpsiyon sonucunda yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den daha düşüktür. Bu adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile azalır (Demir ve Yalçın 2014).

2.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal bileşiklerin oluşması esasına dayanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan yüzey katmanı boyunca tek bir katmandadır ve adsorbat madde adsorbentın diğer bölümleri arasında dolaşamamaktadır. Yüzey tamamen adsorbat ile tek katmanlı olarak kaplandığında adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmıştır. Kimyasal adsorpsiyon çok nadiren tersinirdir ancak sistem çok yüksek sıcaklıklara çıkartılırsa adsorbent geri alınabilir (Okumuş 2007).

2.2.1.3. Biyolojik adsorpsiyon

Isısal ya da kimyasal işlemlerle ölü/canlı mikroorganizmalarla yapılan; adsorpsiyon işlemine biyosorpsiyon denir. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğin sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar. Biyolojik desorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel

katılar absorban, çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir (Harman 2010).

2.2.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen faktörler, adsorbanın ve adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbentın özelliklerine bağlı olan faktörler;

- Adsorbentın yüzey alanı,
- Adsorbentın gözenek yapısı,
- Adsorbent miktarı,
- Adsorbentın cinsi ve yüzey özellikleri

Adsorbat miktarı, adsorbent spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Parçacık büyüklüğü küçüldükçe adsorbentın daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Adsorbentın yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentın asit ya da baz ile aktifleştirilmesiyle adsorplama kapasitelerinin artırılması sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir. Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorbat madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda adsorpsiyon etkinliği düşer (Bozkurt 2012). Ortam özelliklerine bağlı olan faktörler ise;

- Sıcaklık,
- pH,
- Zaman,
- Akış hızı

Bir kolon çalışmasında akış hızına bağlı olarak akışkanın kolon cidarlarında ve merkezinde farklı geçiş hızının olması örnek verilebilir (Murat 2007).

Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi sürecin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermiktir ve sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir.

Belli bir temas süresi sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Temas süresinin uzamasıyla adsorpsiyon artmaz.

Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir. H^+ ve OH^- iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya hidroksil iyonu bulunursa bu iyonlar adsorplanan madde iyonları ile yüzeye tutunma yarışına girerler. Bu da yüzeyin adsorplanan madde molekülleri ile daha az kaplanmasına yani daha az adsorpsiyona neden olabilir (Karaman 2010)

2.2.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen, adsorplanan miktarı, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermi leridir.

2.2.3.1. Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. x/m oranı, bütün katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmaya karşılık gelen bir sınır değeri gösterir. Freundlich izotermi bu durumu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi ni türetmiştir. Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir (Orbak 2009). Bu izoterme göre;

1. Katı yüzeyinde adsorplanacak maddenin adsorpsiyonu, tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorplanan madde molekülü için her bağ noktasının bağlanma gücü (affinitesi) aynıdır.
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
4. Adsorplanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler (Karaman 2010).

Langmuir izotermi aşağıdaki (2.1) denklemi ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

Burada,

q_e , m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı,

q_m , m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı;

C_e , adsorplanan maddenin derişimi;

b, adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabittir.

2.2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla (veya derişimle) hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır. Freundlich izotermi aşağıdaki (2.2) eşitliği şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Burada,

q_e ; dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/ g),

m; adsorban miktarı, (g),

x; adsorplanan madde miktarı, (mg),

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorplanan derişimi, (mg/ L),

K_F ; adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti, (dm³/ g),

n; adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabitidir (Orbak 2009).

Freundlich sabitleri olan K_F ve n adsorban, adsorplanan ve işlem sıcaklığına özgüdür. q_e ve C_e sırayla katı ve sıvı derişimlerine karşılık gelir. K_F ; değeri, öncelikle adsorpsiyon kuvveti ile yakından ilgilidir. C_e ve 1/ n değerlerinin sabit olduğu durumda yüksek K_F değerleri için q_e adsorplanan miktarda yüksek olur. K_F ve C_e sabitken, 1/ n değerinin küçük olması, güçlü adsorpsiyon bağlarının varlığına işaret eder. 1/ n değerinin daha da küçük olması durumunda adsorpsiyon kapasitesi C_e değerinden bağımsız olur ve izoterm eğrisinde sabit bir seviyeye gelir. q_e değerinin sabit olması, izotermin tersinir olmayan izoterm şeklinde olduğunu gösterir. 1/ n değerinin oldukça büyük olması zayıf adsorpsiyon bağlarına tekabül eder. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki (2.3) eşitliği elde edilir.

$$\log \frac{x}{y} = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.3)$$

$\log = \frac{x}{y}$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle Freundlich sabitleri bulunabilir.

Doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi, eğimi ise $1/n$ değerini verir. Bu $1/n$ değeri yüzeyin heterojenliğini simgeleyen bir faktördür, eğer bu değer sıfıra yakınsa yüzeyin heterojenliğinin artması söz konusudur. Bu izotermin doğruluğu heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine oranla daha iyidir (Bektaş 2009).

2.3. Alginat

Alginat, kahverengi yosunların (*Phaeophyceae*) hücre duvarlarından ve belli toprak bakterileri (*Azotobacter vinelandii* ve *Pseudomonas aeruginosa*) tarafından ekstrakte edilen bir polisakkarittir. Şekil 2.2'de kahverengi deniz yosunu gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kahverengi deniz yosunu (Anonim 1)

Kahverengi deniz yosunları yetiştiği bölgeye göre kütlege %18 ile %40 arasında değişen alginik asit içermektedir. Ticari amaçlarla kullanılan kahverengi deniz yosunlarının alginik asit içeriği Çizelge 2.2'de verilmiştir.

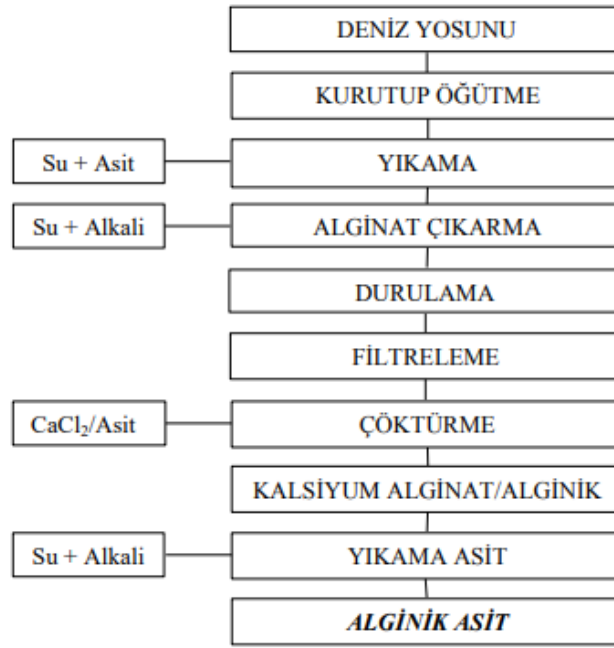
Çizelge 2.2. Kahverengi deniz yosunlarının Alginik Asit içeriği (Tezcan 2008)

Yosun Tipi	% Alginik Asit
<i>Macrocystis pyrifera</i>	20-31
<i>Laminaria hyperborea</i>	25-38
<i>Laminaria japonica</i>	22-28
<i>Ecklonia maxima</i>	30-40
<i>Lessonia nigrescens</i>	28-41

Ticari olarak hangi tip yosunun kullanılacağı üretim maliyetiyle beraber alginik asit içeriğine de dayanmaktadır. Diğer bir kriterde deniz yosununun içerdiği alginik asit tipidir. Çünkü alginatın (alginik asidin sodyum tuzu) oluşturduğu jelin karakteristik

özelliği kullanılan ham maddeye bağlı olarak değişmektedir (Tezcan 2008). Jelleşme koşullarına ve sonraki işlemlere bağlı olarak farklı fiziksel-kimyasal özelliklere sahip jel ve kuru alginat tanecikleri elde etmek mümkündür. Ağır metalleri bağlamak için yüksek kapasiteye sahip konjuge bu özellikler, alginatın biyosorpsiyon uygulamaları için önemli olmasını sağlar. Farklı türlerde alginat bazlı sorbentler üretilebilir: kuru veya jel boncuklar ile değişen parçacık boyutlarına, gözenekliliğe ve mekanik mukavemete sahip ko-emici malzemeler oluşturulabilir (Lagua ve Rodrigues 2007).

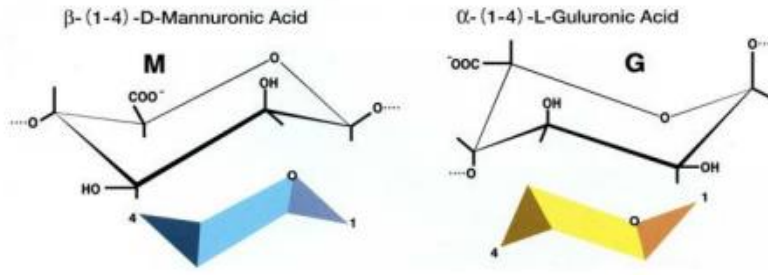
Alginik asitten alginat üretimi birkaç basamaktan oluşan bir prosestir. Kahverengi deniz yosunundan alginik asit eldesi aşamaları kısaca Şekil 2.3 ile basamaklandırılmıştır.



Şekil 2.3. Deniz Yosunundan Alginik Asit Eldesinin Basitleştirilmiş Şeması (Küçükçapraz vd. 2016)

2.3.1. Alginatın kimyasal yapısı

Molekül olarak alginat düz zincirli yapıda, (1,4) bağlı β -D-mannuronik asit (M) ve onun C5 epimeri olan α -L-gluronik asitten (G) gruplarından oluşan bir polimerdir. Yapısında bulunan G ve M grupları G - G, M - G ya da M - M heterojen ya da homojen sekanslar olarak rastgele organize olabilmekte, sekanslarının dağılımı ve kimyasal yapısı elde edildiği kaynağa bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Lagoa ve Rodrigues 2007). Şekil 2.4'de β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-gluronik asit (G) kimyasal yapıları gösterilmektedir.

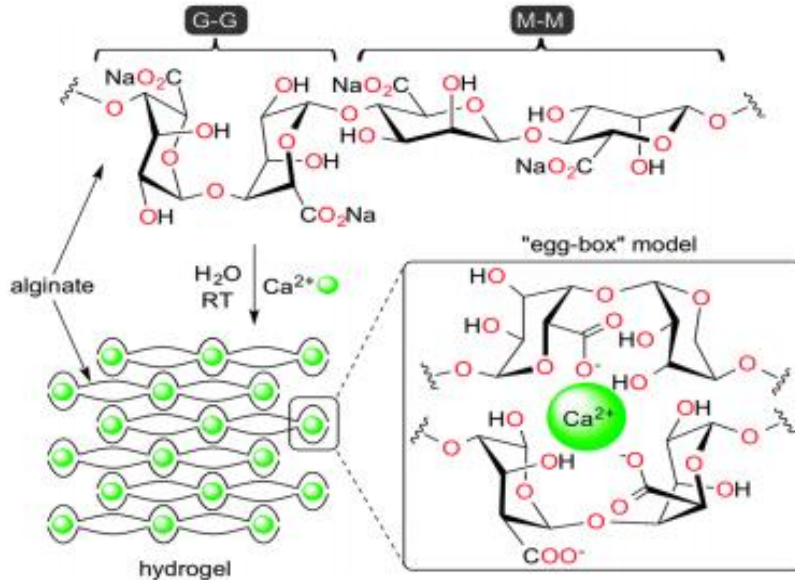


Şekil 2.4. β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-gluronik asit (Gökbulut ve Öztürk 2018)

2.3.2. Alginatın özellikleri

1970'lerden beri, alginat, iki değerli katyonların varlığında stabil biyo-bozunabilir jeller oluşturma kabiliyeti nedeniyle, bir sabitleyici madde olarak kullanılmıştır (Vipin vd. 2013).

Alginatlar, biyolojik olarak uyumlu olmaları, yüksek viskozitesi ve/veya jel yapabilme özelliklerinden dolayı pek çok endüstride kullanım alanı bulmaktadır. Alginatın yapısına iki değerlikli katyonların, özellikle Ca^{2+} iyonlarının, katılması ile alginat 'yumurta - kutu' (egg - box) adı verilen oluşumu meydana getirerek jelleşmektedir (An vd. 2013). Jelleşme süreci neredeyse anlık ve geri döndürülemez bir işlemdir. Alginatın jelleşme özellikleri monomerik bileşim, blok yapısı, moleküler boyut, polimer konsantrasyonu ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonundan etkilenir (Vipin vd. 2013). Şekil 2.5'te oluşan yumurta - kafes modeli gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Yumurta - kafes modelinin oluşumu (Gökbulut ve Öztürk 2018)

Alginatın yapıtaşı olan monomerlere bağlı karboksil grupları iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi yollarla, alginatın metal alım kapasitesinde en etkili olan fonksiyonel gruplardır. Polimer yapısında bulunan karboksilik asit grubu ile iyonik etkileşim yoluyla jelleştirici bir madde olarak iki değerlikli ve üç değerli katyonların varlığında suda çözünmeyen boncuk yapısı oluşturabilir. Alginat; yüksek sorpsiyon kapasitesi, yüksek kimyasal stabilite ve hidrofiliklik gibi özelliklerinden dolayı sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderilmesi için sorbent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (An vd. 2013).

2.3.3. Alginatın kullanım alanları

Alginatın kullanım alanları molekülün üç temel özelliğine dayanır:

1. Suda çözünabilirliği sayesinde, kullanıldığı çözeltilerin kıvamını arttırabilmesi,
2. Suda hazırlanan sodyum alginat çözeltisi içine kalsiyum tuzunun ilavesi ile Na iyonlarının Ca iyonları ile yer değiştirmesi sonucu uzun alginat zincirlerinin bir arada tutulmasıyla sarı renkli bir jel oluşturabilmesi,
3. Film formuna getirilmiş alginatın gıda ürünlerinde kaplama olarak kullanılarak ömürlerinin uzatılması (Kaygusuz 2011).

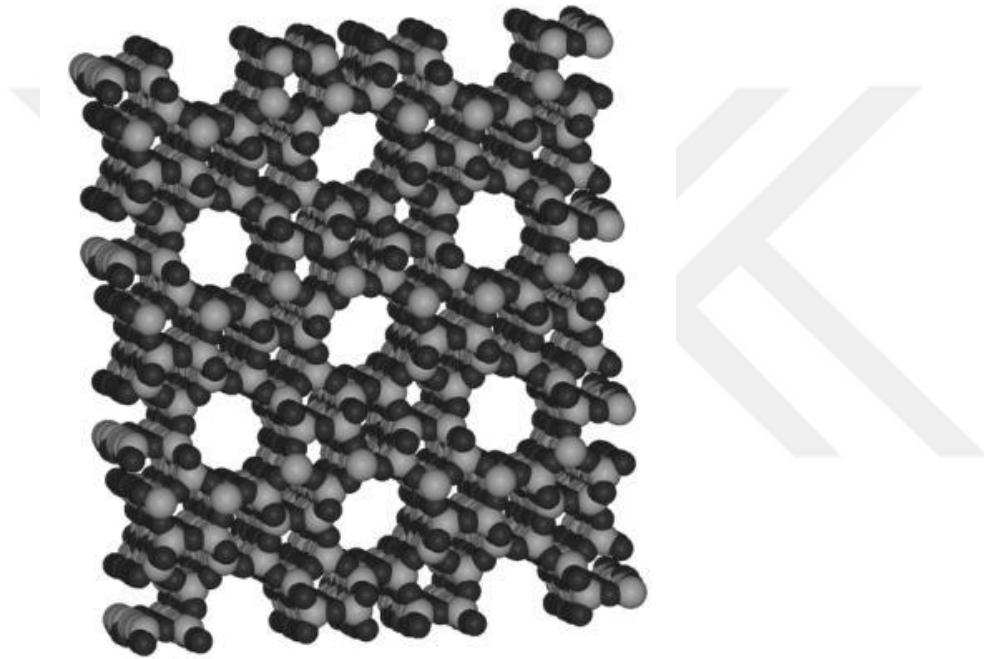
Alginat toksik olmayışı, jelimsi yapısı ve kontrollü salınımda kullanılabildiği için tıpta pek çok uygulama alanı bulmuştur. Örneğin midede asit aşırılığı, reflü gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılan şuruplar; basit bazlar ve sodyum alginat içermektedir. Burada kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonat gibi antiasitler, asitin fazlasını nötralize ederken, sodyum alginat da midedeki sıvının üstünde yüzen bir jel oluşturarak, reflüye mekanik bir engel oluşturur (Kaygusuz 2011). Sodyum alginat çözeltilerinin CaCl_2 çözeltileri ile etkileşime girmesi sonucu Ca - alginat jel yapıları oluşturularak ağız ve diş sağlığından, açık yaraların tedavisi gibi tıbbi alanda uygulamalar gerçekleştirilir (Tezcan 2008). Bunun dışında tekstilde boyaların kıvamının arttırılmasında, koyulaştırılmasında baskı ve apre işlemleri ile elyaf üretiminde, kâğıt üretiminde, kalınlık sağlama ve nem tutma özelliğinden dolayı kozmetikte vb. sanayinin değişik kollarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Alginatın en önemli özelliklerinden biri ise adsorpsiyon ve toksik maddelerin uzaklaştırılması çalışmalarında da kullanılmasıdır. Jel yapısındaki alginat, ortamdaki toksik katyon ya da molekülleri adsorbe ederek içine hapseder ve ortamdan uzaklaştırır.

2.4. Zeolit ve Klinoptilolit

Doğal zeolit 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronsted'in bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla tanımlanmıştır. Bu yeni minerale, ısıtıldığı zaman yapısında bulunan suyun köpürerek küçük parçalara ayrılmasından dolayı, eski Yunancada "kaynayan taş" anlamına gelen "zeolit" adı verilmiştir (Pala 2006). 20.yüzyılın başlarında ise zeolitlerin moleküler elek olarak kullanılabiliirliği, iyon değiştirici ve adsorplayıcı özellikleri keşfedilmiştir.

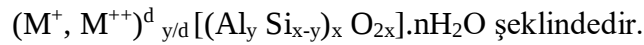
2.4.1. Zeolitlerin yapısı ve genel özellikleri

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Gülen vd. 2012). Yapıları bal peteği veya kafese benzer ve değişebilir katyonlar ile su içerir. Üniteleri arasında yer alan mikro gözenekler, mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmasıdır (Bilgin ve Koç 2013). Şekil 2.6'da zeolitin kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.6. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (Gülen vd. 2012)

Genel yapısal formülleri;



Burada M^+ genellikle Na, K, Li; M^{++} ise genellikle Ca, Mg, Fe, Ba, Sr'dur (Yel 2016).

2.4.2. Zeolitlerin sınıflandırılması

Zeolitler doğal ve sentetik zeolitler olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal ve sentetik zeolitlere örnekler Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri (Pala 2006)

Doğal Zeolitler	Gözenek Açıklığı (Å)	Sentetik Zeolitler	Gözenek Açıklığı (Å)
Mordenit	$6,7 \times 7,0$	KA	3,0
Şabazit	$3,6 \times 3,7$	NaA	4,0
Eriyonit	$3,6 \times 5,2$	CaA	5,0
Klinoptilolit	$4,4 \times 7,2, 4,1 \times 4,7$	X	7,4

2.4.2.1. Doğal zeolitler

Zeolitler oluşum bakımından volkanik ve sedimanter zeolitler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Volkanik zeolitler, bazaltların oyuk ve çatlaklar boyunca yerleşmiştir. Magmatik aktivitenin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. Zeolitlenme, lav ile kısmen ekzotermik hidrasyon reaksiyonlarından ve kısmen de yeraltı sıcaklık gradyanı etkisiyle ısınan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşur. Sedimanter zeolitler ise sedimanter kayalarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl veya yüzey suyu ile etkileşimi sonucu oluşmaktadır. Sedimanter kayalardan zeolit minerallerinin oluşumu ana kayanın kimyasal kompozisyonuna, yataklanma sırasında ve sonrasındaki suyun kimyasına, jeolojik yasa, gömülme derinliğine, ortam sıcaklığına ve basıncına bağlıdır (Özdemir 2007).

Doğal zeolitlerin sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması ve ucuz olması doğal zeolitlerin sentetik zeolitlere tercih edilmesini sağlamaktadır (Tok 2009).

2.4.2.2. Klinoptilolit

Klinoptilolit iyon eleme ve katyon değişim kapasitesine sahip olup $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30}24\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30}24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahiptir (Tok 2009). Klinoptilolit, SiO_4 ve AlO_4 tetrahedra iskeletinden oluşan bir yapıya sahiptir ve Si^{4+} veya Al^{3+} iyonları tetrahedranın merkezlerinde yer alır. Klinoptilolitin katyon değişim kapasitesi silisyum (Si^{4+}) ve alüminyum (Al^{3+}) klinoptilolitin katyon değişim kapasitesi oluşturur ve böylece mineral kafesin negatif bir yükü artırır. Bu negatif yük, diğer katyonlarla değiştirilebilen sodyum, kalsiyum, potasyum ve amonyum gibi pozitif yüklü iyonlarla dengelenir (Hedström ve Amofah 2008). Klinoptilolit 700°C 'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Zeolitlerde silika/alümina oranı arttıkça termal, hidrotermal asit kararlılığının arttığı bilinmektedir (Ateş 2006). Klinoptilolitin iskelet yapı yoğunluğu $1,71 \text{ g/cm}^3$, boşluk oranı %34'tür (Kara 2003). Şekil 2.7'de klinoptilolite ait bir görüntü bulunmaktadır.



Şekil 2.7. Klinoptilolit (Yel 2016)

2.4.2.3. Sentetik zeolitler

Genel tanımlama ile laboratuvar ortamında silika ve alüminanın, çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleriyle tespit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç, vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen minerallere "sentetik zeolit" denir. 200'den fazla sentetik zeolit mineral bulunmaktadır (Özdemir 2007).

2.4.3. Zeolit kullanım alanları

Zeolitler, yüksek yüzey alanı, hidrofobik ve hidrofilik özellikler, ayarlanabilir kimyasal özellikleri, yüksek termal stabilitesi ve çevre dostu olması gibi özellikleri nedeniyle diğer adsorbanlara göre daha avantajlıdır. Büyük ölçekli kullanım için üretim sırasında düşük maliyetli olması, kolay bulunması ve daha az kimyasal kirliliğe neden olması sebebiyle de sentetik zeolitlerden daha uygun görünmektedir. (Delshade vd. 2011)

Zeolitler, gözenekli alüminosilikat malzemelerin önemli bir sınıfı olarak, adsorpsiyon - desorpsiyon özelliği, iyon değiştirme, katalizör, moleküler elek özelliği gibi çeşitli alanlarda geniş uygulama alanı bulmuşlardır (Zhang vd. 2014). Zeolitler, inşaat, tarım, medikal uygulamalar, tüketici ürünleri, vb. gibi çok sayıda alanda ve son zamanlarda açıkça belirtilen eşsiz özelliklerden dolayı çevre uygulamalarında çokça kullanılmaktadır. Zeolitinin kirlilik kontrol alanlarındaki potansiyel kullanımı aşağıdaki gibi verilebilir:

- Kirlilik Kontrolü (Gedik 2006)
- Enerji (Pala 2006)
- Hava Kirliliğinin Kontrolü (Çelik vd. 2017)
- Tarım ve Hayvancılık (Demirel vd. 2010)
- Kâğıt Üretiminde Dolgu Maddesi (Engin 2010)
- Tıp (Tunk 2011)

2.4.4. Dünya’da ve Türkiye’de doğal zeolit yatakları

Dünya’da zeolit oluşumları 1950’li yıllardan sonra araştırılmaya başlanmış ve neredeyse bütün kıtalarda yaygın olarak bulunduğu ortaya konulmuştur. Küba, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan dünyadaki en önemli rezervlere sahip ve üretici ülkeler arasında bulunmaktadır (Kara 2003)

Batı Anadolu klinoptilolit yatakları açısından zengindir. Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç havzaları Türkiye’nin en önemli klinoptilolit rezervlerinden iki tanesidir ve tahmini rezerv miktarı 20 milyon ton ve 500 milyon tondur (Gedik 2006). Türkiye’nin diğer bölgelerinde tahmini zeolit oluşumu miktarı yaklaşık 50 milyar tondur (Gedik 2006). Türkiye’de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye’de tespit edilmiş bulunan zeolit yatakları ve türleri (Pala 2006)

ZEOLİT YATAKLARI	TÜRLERİ
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı,	Analsim
Mihalıççık	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Klinoptilolit
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit
Emet, Yukarı Yoncağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit
Kapadokya Bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Eriyonit, Hölandit, Lömantit
Konya	

2.5. Alginat ve Klinoptilolit Ağır Metal Gideriminde Kullanımı: Literatür Taraması

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bozulması zor bileşiklerdendir. Canlılara su, hava ve yiyecekler vasıtasıyla girmektedirler. Bakır, demir, çinko gibi ağır metaller canlılarda eser miktarda bulunmaktadır. Ancak bu miktardan daha az veya daha fazla olması metabolizmayı büyük oranlarda etkilemektedir. Özellikle bu metallerin vücutta fazla bulunması durumunda toksik etki yaratarak zehirlenmelere hatta ölüme bile yol açabilmektedir. Endüstrinin gelişmesi ile birlikte metal kullanımı arttığından bu endüstriler ile doğada metal atıkların artmasına ve canlıların yaşamında tehdit oluşturmaya neden olmuştur. Düşük konsantrasyonlarda olsa dahi, ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtım sonrası deşarj standartlarına uyulması gittikçe önem kazanmaktadır. Atıksuların arıtımı için en çok kullanılan yöntemlerden biri ise adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için birçok adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında zeolit, aktif karbon, alümina, aktif çamur, *S. cerevisiae* (maya) ve *Spirogyra sp.* (yeşil

alg), reçine, ağaç kabuğu, kahve telvesi verilebilir (Tok 2009; Orbak 2009; Mıhçıokur 2009; Güler 2010; Demirçivi 2008).

An vd. (2013) yaptıkları çalışmada kalsiyum (Ca^{2+}) ve hidrojen (H^+) formundaki alginat boncuklarının, Cu^{2+} için iyi bir adsorban olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmamız kapsamındaki diğer adsorban olan klinoptilolit, ağır metallere karşı yüksek seçiciliğe ve güçlü adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Mier vd. (2001) Meksika Klinoptiloliti ile sudan Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cr^{4+} giderimi için etkin bir adsorbent olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. Çalışma kapsamında ise adsorban olarak bu iki adsorbanın birleşimi ile oluşturulan A - K boncukları Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} gideriminde kullanılmıştır.

Laboratuvar ölçekli adsorpsiyon çalışmaları genellikle kesikli reaktörlerle gerçekleştirilmektedir. Adsorpsiyona etki etmesi muhtemel temel parametrelerin irdelenmesi açısından kesikli sistem deneyleri hızlı sonuç verdikleri için oldukça önemlidir. Ancak gerçek ölçekli arıtma tesislerinde adsorpsiyon işlemi adsorpsiyon kolonlarında uygulanmakta ve reaktörler sürekli olarak işletilmektedir. Dolayısıyla bir adsorbentin kullanılabilirliğinin belirlenmesi ve ölçek büyütme/tasarım açısından kolon deneyleri gereklidir. Bu nedenle ilgili çalışma kapsamında A - K boncuklarının ağır metal giderim potansiyeli sürekli sistemde bir adsorpsiyon kolonu kullanılarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kolonlarının verimleri pek çok parametreden etkilenmektedir. Kolondaki akış hızının adsorpsiyon için önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Roh vd. (2015) yaptığı çalışmada 0,25, 0,5 ve 1 ml/dk. akış hızlarına bakılmış ve optimum akış hızının 0,25 ml/dk. olduğu belirlenmiştir. Düşük akış hızının Cd^{2+} ve TNT/RDX için kolonda daha uzun kalma süresini sağladığı ve dolayısıyla adsorbent (biyokömür alginat) üzerindeki mevcut bağlanma yerleri ile teması için daha fazla zaman sağladığını göstermektedir. Akış oranı arttıkça bu kirleticilerin kompozit alginat boncuklarda bulunan gözeneklerin içine difüze etmek için yeterli zaman bulamadığından yeterince iyi giderim sağlamadığı anlaşılmıştır. Shawky (2011)'nin yaptığı çalışmada da akış hızının Pb^{2+} giderimine etkisi araştırılmıştır. Gene aynı şekilde 0,5 ml/dk.'lık akış hızında %100 giderim verimi elde edilmiştir. 1,5 ml/dk.'da %93 ve 2,5 ml/dk.'da %84 verim elde edilmiştir.

Kolon sistemlerinde ağır metal adsorpsiyon verimine etki eden diğer bir parametre ise başlangıç metal konsantrasyonudur. Bu kapsamda yapılan literatür taramasında Shawky (2011) tarafından sulu solüsyondan Na-alginat ve montmorillonit kilinden oluşan polimer-kil kompozit boncuk ile Pb^{2+} giderimi çalışılmıştır. 1 ml/dk. sabit akış hızı ve 10, 100, 250, 500 ve 1000 mg/l metal konsantrasyonlarında deneyler yürütülmüştür. Kurşun geri kazanımları sırasıyla %100, 100, 93, 88 ve %80'dir. Sonuç olarak 100 mg/l'nin kurşunun adsorplanacağı maksimum konsantrasyon olduğu anlaşılmıştır. Daha yüksek konsantrasyonlarda kurşun adsorpsiyonunun azaldığı görülmüştür. Roh vd. (2015) ise biyokömür - alginat boncukları (ATLB - AB) kullanarak hem kesikli hem de sürekli sistemde Cd^{2+} , TNT, RDX gibi maddeleri uzaklaştırma kapasitesini incelemiştir. Metal konsantrasyonu 10 ve 20 mg/l olan çözeltiler kullanılmıştır. Sonuçlara bakıldığında deney süresinin 10 ila 20 mg/l başlangıç konsantrasyonunun arttırılması ile azaldığı gözlemlenmiştir. 10 mg/l olan çözeltinin daha geç kırılma noktasına ulaştığı anlaşılmıştır. Li vd. (2013) ise zirkonyum içeren manyetik sodyum alginat boncukları kullanarak sulu solüsyonda 50, 100 ve 200 mg/l Pb^{2+} konsantrasyonlarında 7,5 cm sabit yatak yüksekliğinde ve 2 ml/dk. akış hızında çalışmalar yapmıştır. 50 - 100 mg/l konsantrasyonda daha iyi giderim verimleri elde edilmiş, 200 mg/l'de ise kısa zamanda

kırılma noktasına ulaşılmıştır. Kolonda sadece belirli bir yatak yüksekliğindeki boncuk tabakası Pb^{2+} iyonları ile temas halinde olduğundan, metal konsantrasyonu arttıkça Pb^{2+} iyonları ile bağlanabilecek daha az aktif bölge kalmıştır.

Kullanılan adsorbent miktarı da ağır metal giderimine etkisi eden parametrelerdendir. Yapılan literatür çalışmasında Pala (2006) tarafından sürekli akışlı sistemde klinoptilolit boncukları ile kurşun giderimi sağlanmıştır. Bunun için 46 g ve 20 g klinoptilolit kolona yerleştirilmiştir. Deneyler 1,6 mg Pb^{2+} /2000ml saf su 80 ml/dk. akış hızında yapılmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında ise 46 g için 23 dk.'ya kadar %100 verim elde edilmiş ancak 49,5 dk.'dan sonra verim %77'ye düşmüştür. 20 g için 34 dk. sonra verim %78 olarak bulunmuş ancak 47 dk. sonra verim %42 değerine düşmüştür. Özdemir (2007) yaptığı çalışmada boya (HTAB) gideriminde zeolit kolon kullanmıştır. 1g/l konsantrasyonda 0,025 l/dk. debide çalışmalar yapılmış ve farklı adsorbent miktarları kullanılmıştır. Sonuç olarak daha fazla adsorbent kullanıldığında yatak yüksekliğinin artmasına bağlı olarak kırılma noktasına ulaşma süresinin geciktiği tespit edilmiştir. Tok (2009) sentetik çözeltilerden klinoptilolit kullanılarak bakır (Cu^{2+}) giderim potansiyeli araştırılmıştır. 0,2 - 2,0 gr aralığında farklı zeolit miktarları ile deneyler yapılmıştır. Deneylerde kullanılan metal konsantrasyonu ise 25 mg/l'dir. Zeolit miktarının artmasına bağlı olarak adsorpsiyon verimi de artış göstermiştir. 1,2 gr adsorbent miktarının ağır metal giderimi için en uygun olan doz olduğu anlaşılmıştır. Bu dozda giderim verimi %85 olmuştur. Turan (2007) yaptığı bir çalışmada tekstil endüstrisinde boyamada yaygın olarak kullanılan reaktif azo boyaların sulu çözeltilerden zeolit kullanılarak adsorpsiyon yoluyla giderimi araştırılmıştır. Zeolit hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Bu araştırmada kolon yüksekliği irdelenmiştir. Adsorbent miktarı arttıkça kolon yüksekliği artığından aslında kolon yüksekliği ile adsorbent miktarı paralel iki parametredir. Sürekli sistemde yürütülen çalışmada kolon yüksekliği farklılığı (50 cm ve 25 cm) incelenmiş ve yatak yüksekliği fazla olan kolonda daha iyi verim elde edilmiştir.

2.6. Tezin Özgünlüğü

Yapılan literatür taramasında alginat ve klinoptilolit ayrı ayrı kullanıldığı birçok çalışma görülmüştür. Bu çalışmalarda alginatın kirletici giderimi için kullanımı daha çok kalsiyum-alginat boncukları formundadır. Alginat boncukları sürekli akışlı bir reaktörde uygulamaya uygun olduğu için gerçek ölçekli tesislerde kullanımının daha kolay olacağı düşünülmektedir. Alginat polimer zinciri üzerinde uzun GG blokların Ca^{2+} iyonu ile birleşmesi ile oluşturulan alginat boncukları ağır metallerin uzaklaştırılmasında çokça araştırılmıştır. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar, alginat boncuklarının metal alım kapasitesini arttırmak için çeşitli materyallerin birleşimi ile oluşturulan kompozit boncukların verimlerini test etmektedir. Bunlara örnek olarak Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} ve Hg^{2+} gibi ağır metallerin, Shawky (2011) tarafından montmorillonit alginat boncukları ve Park vd. (2007) tarafından aktifleştirilmiş karbon içeren alginat boncukları (AC - AB) ile uzaklaştırılması verilebilir. Bunun yanı sıra bilindiği gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında alginat dışında etkinliği kanıtlanmış pek çok materyalden biri de doğal bir zeolit olan klinoptilolittir. Çeşitli ağır metallere karşı yüksek seçicilik gösteren klinoptilolit ile ilgili endüstriyel atıksulardan klinoptilolit kullanılarak Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} gibi ağır metallerin uzaklaştırılması konusunda da çalışmalar yapılmıştır (Kocaoba vd. 2007; Hedström ve Amofah 2008; Türkman vd. 2001; Hrenovic

vd. 2012; Mier vd. 2000; Gedik ve İmamoğlu 2008). Diğer taraftan, çalışmada oluşturulan alginat - klinoptilolit boncuklarının ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili ise sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Alginat - klinoptilolit (ya da benzer bir zeolit türü) boncukları, Chmielewska vd. (2011); Zhang vd. (2014) tarafından Co^{2+} ve Ni^{2+} gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında araştırılmıştır.

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında çoğunlukla kesikli reaktörler kullanılmış, sürekli akışlı reaktörlerin kullanıldığı çalışmalar oldukça azdır. Ayrıca yapılan çalışmalarda daha çok tek bir ağır metalin giderilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma kapsamında bu iki adsorbent ile boncuklar oluşturularak sentetik bir atıksudan Cu^{+2} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} ağır metalleri uzaklaştırılmıştır. Kesikli reaktörlerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları spesifik kirleticilerin gideriminde bazı bilgiler sağlamasına rağmen, pratik uygulamalarda sürekli akışlı reaktörler daha kullanışlıdır. Ayrıca sürekli akışlı reaktörler kesikli reaktörlere kıyasla yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermekte dolayısıyla daha verimli olmaktadır.

Çalışma kapsamında kullanılan alginat algal kaynaklıdır. Alginatın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla kullanılan materyal ise bir zeolit türü olan klinoptilolittir. Klinoptilolit ülkemizde rezervi oldukça fazla olan bir zeolittir. Özellikle Bigadiç ve Gördes yörelerinden çıkarılmaktadır. İyon değiştirici olarak kullanılabilen zeolit, sentetik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında ekonomik bir doğal maddedir (Türkman vd. 2001). Bu nedenlerle, bu çalışma kapsamında ikisi de doğal materyaller olan alginat ve klinoptilolitin birleştirilmesiyle oluşturulan boncuklar ile, endüstriyel atıksularda olduğu gibi farklı ağır metallerin karışımından oluşan sentetik bir atıksudan (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) ağır metallerin uzaklaştırılmıştır. Kalsiyum iyonları ile birleştirildiğinde küresel boncuklar oluşturan alginat, sürekli akışlı reaktörlerde kullanılabilir uygun formlarda olup ancak bu şekilde gerçek ölçekli uygulamalarda kullanılabilecektir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Alginat

Çalışma kapsamında, atıksulardan ağır metal giderimi sağlamak için adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, kahverengi alglerden elde edilen, sodyum formunda, yüksek guluronik asit içeriğine sahip, Sigma marka 71238 kodlu alginat, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan ticari olarak alındığı şekilde boncuk yapımında kullanılmıştır.

3.1.2. Klinoptilolit

Alginatın adsorplama kapasitesini arttırmak amacıyla bu çalışma kapsamında klinoptilolit ile kompozit boncuklar oluşturulmuştur. Manisa - Gördes bölgesinden getirilen klinoptilolitler havanda ezilerek, elekler yardımıyla farklı boyutlara ayrılmıştır. Çalışma kapsamında <100 µm olan klinoptilolitler kullanılmıştır.

Klinoptilolitler kullanılmadan önce ağır metal giderim veriminin artırılması amacıyla NaCl çözeltisi ile aktive edilmiştir. 10 g klinoptilolit 500 ml'lik 1 M NaCl çözeltisine eklenerek 30°C'de 200 devir/dakika'da 24 saat çalkalanmaya bırakılmıştır. Daha sonra filtre yardımıyla süzdürülen klinoptilolit, saf su ile yıkanıp 105°C'de etüvde 24 saat kurutulmuş ve kullanılabilecek kadar desikatörde saklanmıştır.

3.1.3. Ağır metallerin stok çözeltilerinin hazırlanması

Kompozit alginat boncukları ile sentetik sudan ağır metallerin giderim çalışmaları kapsamında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ağır metal bileşiklerinden oluşan çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltiler 10 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l ve 100 mg/l karışık metal çözeltileri (her metalden eşit miktarda) olarak hazırlanmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Kompozit alginat boncuklarının oluşturulması ve karakterizasyonu

Kompozit alginat boncukları oluşturulurken %2'lik alginat çözeltisi hazırlanmış ve ağırlıkça 1:1 g/g alginat-klinoptilolit oluşturacak şekilde 1g klinoptilolit tartılarak Vortex yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra 50 mM CaCl_2 çözeltisine peristaltik pompa yardımıyla 50 devir/dakika hızla karıştırılırken damla damla ilave edilmiştir. Oluşan boncuklar 1 gece bekletildikten sonra filtreden önce distile sonra deiyonize su ile 3 kez yıkanarak süzülme suretiyle ayrılmıştır. Daha sonra 35°C'de 4 - 5 gün süreyle kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen boncukların nem almasını engellemek amacıyla bir sonraki deneyde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

Oluşturulan boncukların karakterizasyonu için ortalama boncuk çapı ve boyut dağılımı analizi, mikroskop ile çekilen fotoğrafların ImageJ programına aktarılması ile

gerçekleştirilmiştir. Ayrıca boncukların iç ve dış yapılarının gözlenmesi amacı ile Taramalı Elektron Mikroskobu analizi (SEM), Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla da yüzey alanı analizleri Tübitak MAM (Marmara Araştırma Merkezi) tarafından yapılmıştır. SEM analizleri altın, karbon kaplama yöntemi ile yapılmıştır. BET analizleri ise Quantachrome Instruments marka Nova 4000 E model yüzey alanı cihazı ile yapılmıştır.

3.2.2. Kompozit alginat boncuklarının sürekli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı

Çalışma kapsamında belirtildiği üzere oluşturulan kompozit alginat boncukları Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerini içeren sentetik bir atıksudan sürekli akışlı reaktörde ağır metal gideriminde test edilmiştir. Bu amaca ulaşmak için adsorpsiyonu etkileyen parametreler incelenmiştir.

Kompozit alginat boncukları ile ağır metal gideriminde akış hızı değerinin olası etkilerini incelemek amacıyla 10 mg/l derişiminde ağır metal çözeltisi 10 g adsorbent içeren reaktöre farklı akış hızlarında (2, 5 ve 7,5 ml/dk.) bir peristaltik pompa kullanılarak pompalanmıştır. Tüm deneylerde pH değeri 5 olup ilgili değer A - K boncukları ile kesikli sistemde ağır metal giderimi irdelenirken optimum değer olarak belirlenmiştir (Yıldız 2018). Sürekli akışlı reaktörde ağır metal giderim kapasitesini tespit etmek için başlangıçta ve zamana bağlı numuneler (30 ml) alınmıştır. Alınan numuneler 600 µl HNO_3 ile asitlendirilerek ve ICP - OES analizi ile metal ölçümü yapılabına kadar buzdolabında 4°C’de saklanmıştır.

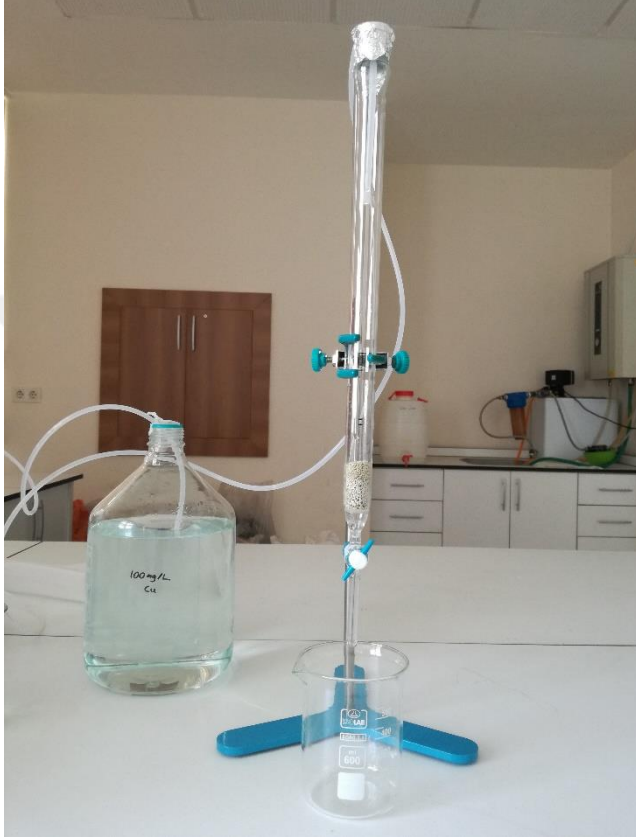
Deneylerin devamında başlangıç metal konsantrasyonunun ağır metal giderimine etkilerini incelemek amacıyla 10, 25 ve 50 mg/l konsantrasyonlarındaki ağır metal çözeltileri reaktöre verilmiştir. Bunun için 10 g boncuk konulmuş kolona ağır metal çözeltisi (pH 5) sabit bir akışta (5 ml/dk.) peristaltik pompa ile pompalanmıştır. Sürekli akışlı reaktörde ağır metal giderim kapasitesini tespit etmek için başlangıçta ve zamana bağlı numuneler alınmıştır. Daha sonra bu numuneler HNO_3 ile asitlendirilerek ve ICP - OES analizi ile metal ölçümü yapılabına kadar buzdolabında saklanmıştır.

Devamında ise adsorbent miktarının ağır metal giderimine etkisini araştırmak amacıyla 10 ve 20 g boncuk kullanılarak deneylere devam edilmiştir. 5 ml/dk. akış hızı ve pH 5’te yapılan deneylerde saatlik numuneler alınmıştır. Deneylerdeki ağır metal konsantrasyonu her metal için 10 mg/l olarak seçilmiştir. Alınan numuneler HNO_3 ile asitlendirilerek ve ICP - OES analizi ile metal ölçümü yapılabına kadar buzdolabında saklanmıştır. Tüm ICP - OES analizleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından yapılmıştır.

3.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

3.3.1. Kolon düzeneğinin oluşturulması

Sürekli sistem deneylerinde iç çapı 2 cm, yüksekliği 40 cm olan camdan yapılmış bir kolon kullanılmıştır. Ayrıca boncukların kolonda sabit durması için cam yünü kullanılmıştır. Deney sisteminin fotoğrafı Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Kolon düzeneği

3.4. Kolonda Giderim Değerlendirmesi

Sabit yataklı kolon sistemlerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla belirli bir kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesi C/C_0 ’ın zamana karşı çizilen grafiğinden tahmin edilir (Argun 2007). Kırılma eğrisi, verilen yatak yüksekliği için, çıkış hacmi veya zamanın fonksiyonu olarak C_t (çıkış konsantrasyonu)/ C_0 (giriş konsantrasyonu) değişimi olarak tanımlanır. Çıkış hacmi (V_{eff}) Eşitlik 3.1’deki gibi hesaplanır (Malkoç ve Nuhoglu 2006).

$$V_{eff} = Qt_{top} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1’de Q; akış hızı (ml/dk.), t_{top} ; toplam akış zamanıdır. Maksimum kolon kapasitesi olarak ifade edilen q_{top} (mg), debi ve başlangıç metal konsantrasyonu için zamana karşı belirlenen metal konsantrasyonunun grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin altında kalan alanın (A) hesaplanması ile bulunur (Eşitlik 3.2)

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=top} C_{ad} dt \quad (3.2)$$

$$q_{top} = Q \int_{t=0}^{t=top} (C_o - C_t) dt \quad (3.3)$$

Eşitlikte;

t_{top} : toplam akış zamanı (dk.)

Q: Akış debisi (ml/dk.)

C_{ad} : Giriş konsantrasyonu - çıkış konsantrasyonu

Kolona gönderilen toplam kirletici miktarı (m_{top}) Eşitlik 3.4’de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$m_{top} = C_o Q t_{top} \quad (3.4)$$

Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorban miktarı yani maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{eq} Eşitlik 3.5’deki gibi hesaplanır.

$$q_{eq} = \frac{q_{top}}{X} \quad (3.5)$$

Buradaki X ; adsorbent miktarını (g) ifade eder.

3.4.1. Thomas metodu

Bir kolon adsorpsiyon prosesinin başarılı bir şekilde tasarımı, çıkış derişim zaman profilinin veya kırılma eğrisinin tahmin edilmesini gerektirir. Ayrıca A - K boncuklarının maksimum adsorpsiyon kapasitesi de kolon dizaynında gereklidir. Genellikle Thomas modeli bu amaç için kullanılır (Eren 2013). Çalışma kapsamında kolon kinetiği parametrelerinin hesaplanmasında Thomas modeli kullanılmıştır. Eşitlik 3.6’da Thomas metodunun eşitliği gösterilmiştir (Malkoç ve Nuhoglu 2006).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 X - C_0 V_{eff})\right)} \quad (3.6)$$

Eşitlikte;

k_{Th} : Adsorpsiyon hızı sabiti (Thomas hız sabiti) (ml/(dk.mg)

q_0 : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (yatağın adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g)

V_{eff} : Kolondan atılan hacim (Q.t)ml)

X : Kolondaki adsorbentın kütlesi (g)

Q : Akış hızı (ml/dk.)

Thomas modelinin lineer hali ise Eşitlik 3.7'deki gibidir.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 X}{Q} - \frac{k_{Th} C_0}{Q} V_{eff} \quad (3.7)$$

Burada $\ln[(C_0/C)-1]$ -t veya $\ln[(C_0/C)-1]$ -V grafiği çizilir ve adsorpsiyon kapasitesi (q_0 , mg/g) ve Thomas hız sabiti (k_{Th} , ml/dk.mg) bulunur.

3.4.2. Adam Bohart metodu

Çalışma kapsamında kolon kinetiği hesaplanmasında kullanılan diğer bir model de Adam Bohart modelidir. Bu model biyosorpsiyon derecesinin (hızının) hem biyosorbentın artık kapasitesiyle hem de biyosorbe eden türlerin konsantrasyonuyla orantılı olduğunu kabul eder (Dalkılıç 2011). Eşitlik 3.8'de Adam Bohart model eşitliği yer almaktadır.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} N_0 \frac{z}{U_0} \quad (3.8)$$

Eşitlikte;

k_{AB} : Adam Bohart kinetik sabiti (l/mg.dk.)

N_0 : Doygunluk konsantrasyonu (mg/l)

z : Yatak derinliği (cm)

U_0 : Akış hızı (cm/dk)

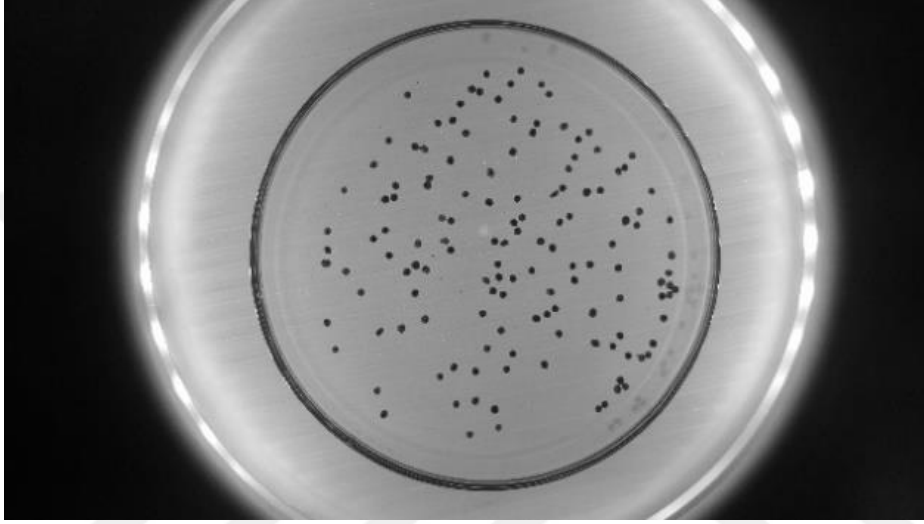
Ayrıca k_{AB} ve N_0 değerleri belirlenen akış hızı ve yatak derinliğinde C/C_0 'ın zamana karşı çizilen grafiğinden belirlenmektedir.

4. BULGULAR

4.1. Boncukların Karakterizasyonu

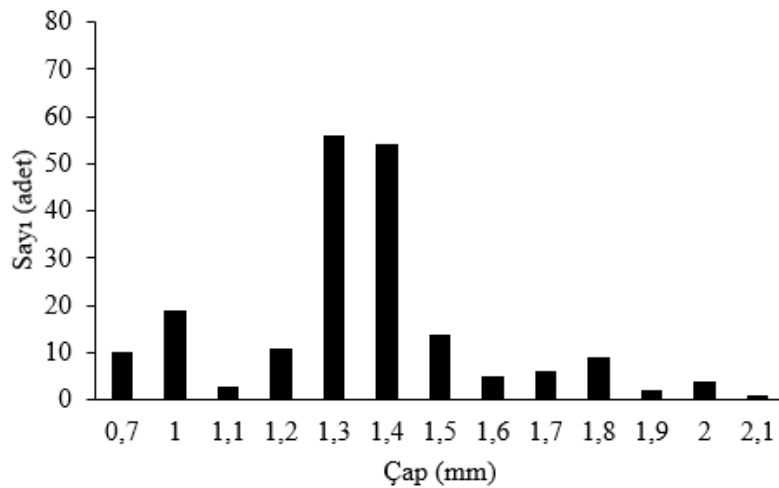
4.1.1. A - K boncuklarının boyut dağılımı analizi

Çalışmada boncukların karakterizasyonunun sağlanması için ışık altında boncukların fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 4.1’de çekilen fotoğraf gösterilmektedir. Image J programı kullanılarak boncukların en - boy oranı tespit edilmiş ve boyut dağılımı analizi yapılmıştır.



Şekil 4.1. A - K boncuklarının boyut dağılımı analizi

Şekil 4.2’de, ImageJ programından elde edilen verilerle boyut dağılım analizi çizilmiştir. Hesaplanan ortalama boncuk çapı 1,48 mm ve ortalama sayı 194 olarak belirlenmiştir.

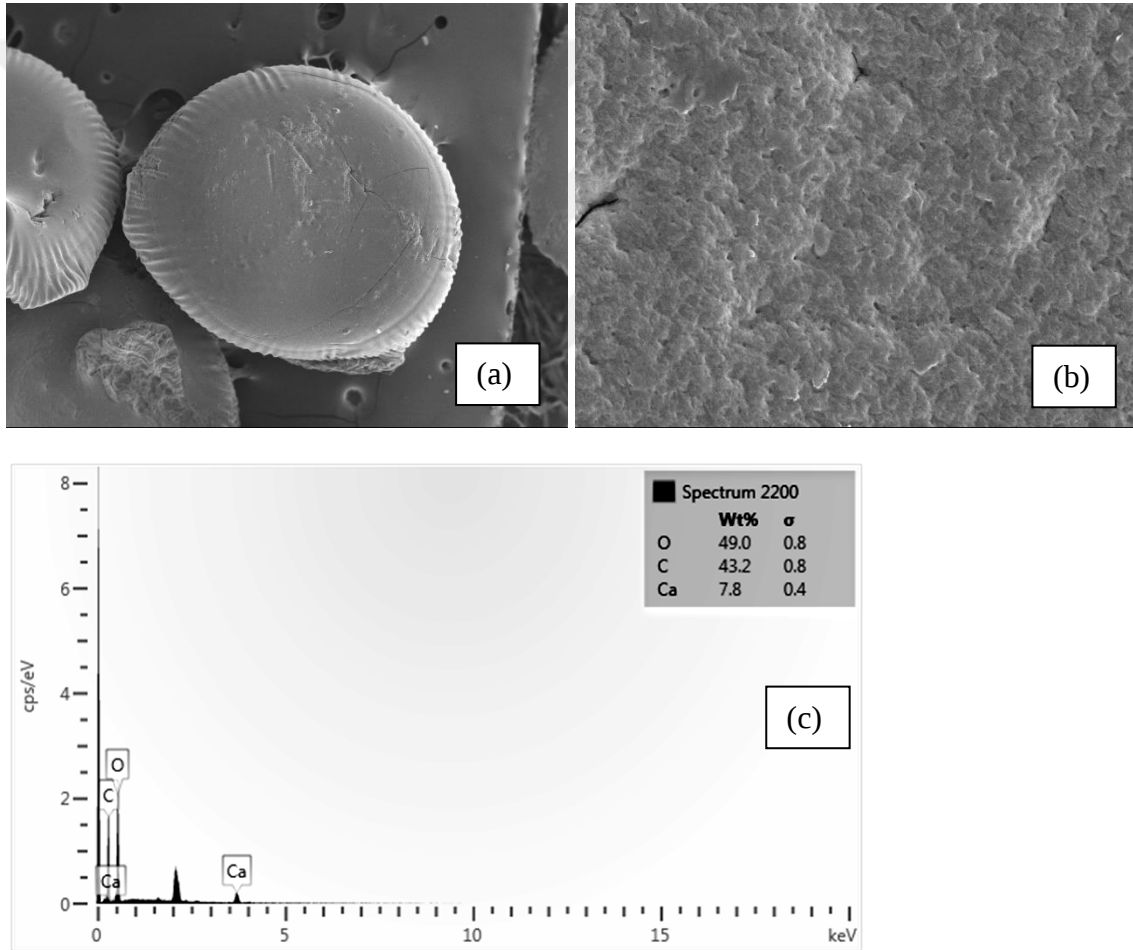


Şekil 4.2. A - K boncuklarının ImageJ programından elde edilen verilerle boyut dağılım analizi

4.1.2. SEM analizi

Boncukların karakterizasyonunun sağlanması için SEM - BET analizleri talebimiz üzerine Tübitak MAM tarafından yapılmıştır. Şekil 4.3’de sadece alginat boncuğu, Şekil 4.4’de A - K boncuklarının adsorpsiyon öncesi görüntüsü ve Şekil 4.5’de A - K boncuklarının adsorpsiyon sonrasına ait SEM görüntüleri gösterilmektedir.

Şekil 4.3 (a)’da görüldüğü üzere alginat boncuğunun üzerinde çizikler ve çok az miktarda pürüz olmasına rağmen genel olarak düzgün ve pürüzlü bir yapıya sahiptir. Fotoğrafın x5000 yakınlaştırılmış hali Şekil 4.3 (b)’de görülmektedir. Burada boncuk yapısının tabakalaşmış olduğu buna bağlı olarak büzülme ve çöküntüler olduğu görülmektedir. Bu tabakalaşmanın kurutma işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan elemental analizlerinde (EDX) ise (Şekil 4.3 (c)), alginat boncuğunun O (oksijen) (%49), C (karbon) (%43,2) ve Ca (kalsiyum) (%7,8)’dan oluştuğu görülmüştür.



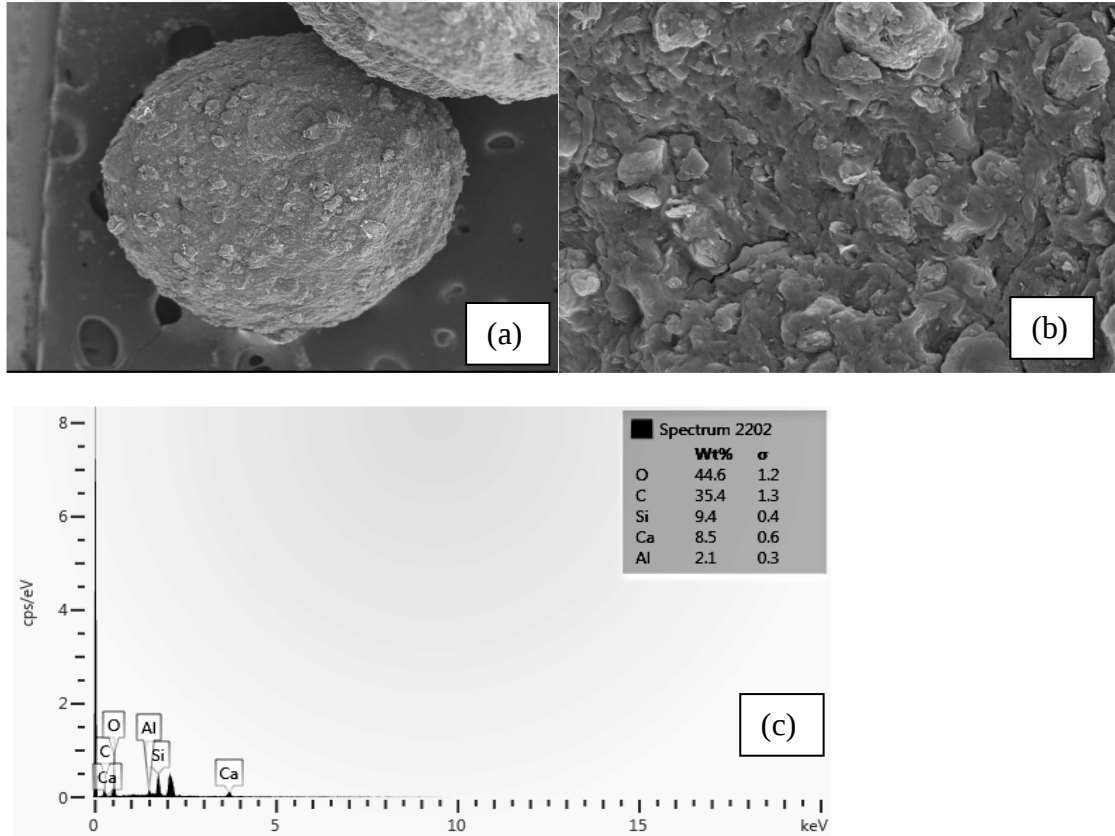
Şekil 4.3. Alginat boncuğunun SEM görüntüleri a=x50, 100µm; b=x5000, 1µm; (c=Alginat boncuğunun elemental analizi)

Şekil 4.4 (a)’da alginatın klinoptilolit ile birleşmesi sonucu boncuk yapısında önemli değişiklikler görülmektedir. Boncuk yapısındaki varolan pürüzlülük ve tabakalaşma artmıştır. Alginatın pürüzsüz olan yüzeyinde klinoptilolit ile bağlanmasından kaynaklanan oyuklar ve gözenekler meydana gelmiştir. Yakınlaştırılmış fotoğraf olan

Şekil 4.4 (b)'de bu fiziksel oluşumlar daha rahat görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere klinoptilolit ve alginat başarılı bir şekilde birleşerek bir bütün oluşturmuştur. Bu da klinoptilolit alginatın tüm yüzeyine homojen olarak dağılmasından anlaşılmıştır.

Sargın vd. (2016) kitosan - algal biyokütle kompozit mikrobuncuklar ile yaptıkları ağır metal gideriminde sadece alginat için elde edilen SEM görüntüsü gibi kitosan için de pürüzsüz bir yüzey elde etmişken, kitosan-algal biyokütle kompozitinde A - K boncuklarına benzer homojen olmayan fakat neredeyse mikrokürenin yüzeyini kaplayacak derecede boncuk yapısı elde etmişlerdir.

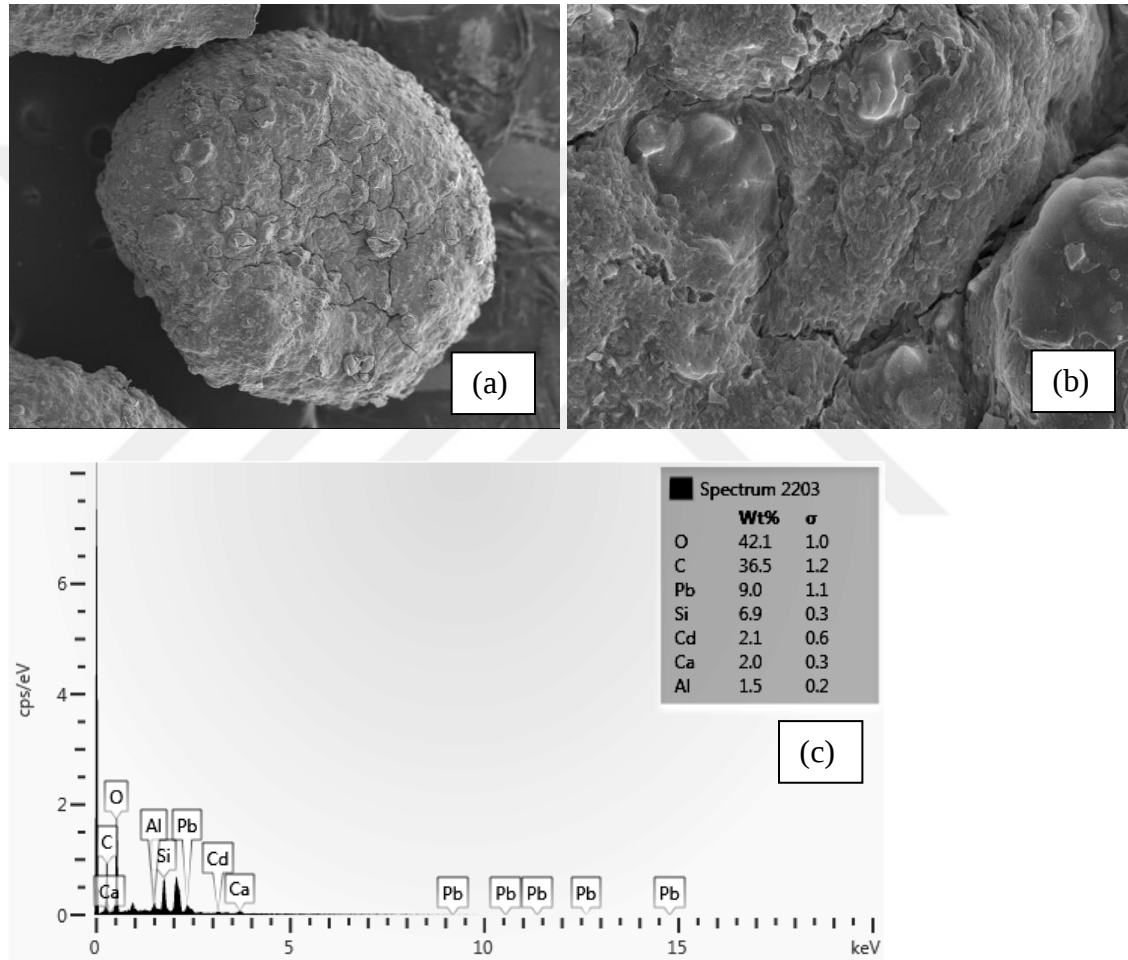
Elemental analiz bakımından A - K adsorpsiyon öncesi boncuk yapısında, alginat boncuğuna kıyasla O, C ve Ca'nın yanı sıra Si ve Al de tespit edilmiştir. O ve C miktarları hemen hemen benzer yüzdelerde olduğu görülmektedir. Türe vd. (2017) alginat - perlit kompoziti ile ağır metal giderimi çalışmalarında, elemental analizde C (%41,93), O (%43,64), Na (%10,20), Al (%0,74), Si (%2,72) ve K (%0,77) olarak belirlemişlerdir. Buradan hareketle A - K boncuğuna ait Al ve Si miktarlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.4. A - K boncuğunun adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a=x50, 100µm; b=x5000, 1 µm; c= Adsorpsiyon öncesi A - K boncuğunun elemental analizi)

Şekil 4.5'te A - K boncuklarının ağır metal adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri gösterilmiştir. Buradaki boncuk görüntüsü adsorpsiyon öncesi boncuklarla kıyaslanırsa boncukların üzerindeki gözeneklerin arttığı ve boncuklar üzerinde çatlaklar oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.5 (a)). Boncuk yüzeyindeki pürüzlülük ve boşluklar Şekil 4.5 (b)'de daha rahat görülmektedir. Bu sonuç yüksek metal konsantrasyonlarında yapılan

adsorpsiyon sonrası boncukların daha fazla büzülmesine atfedilebilir (Cataldo vd. 2014). Adsorpsiyon öncesi A - K boncuklarına kıyasla yapısında Cd ve Pb ağır metalleri de tespit edilmiştir. Ayrıca Ca (%2,0), Si (%6,9) ve Al (%1,5) miktarları da ciddi oranlarda azalmıştır. Bu durum alginatın ağır metal giderim mekanizmasında, söz konusu Ca^{2+} iyonunun ağır metallerle yer değiştirmesi sonucu yüzdesinin azalması ve buna bağlı olarak ağır metallerin ortaya çıkması ile açıklanabilmektedir. Diğer taraftan klinoptilolitin yapısındaki Si için de aynı mekanizmanın söz konusu olduğu düşünülmektedir. Fakat Ca^{2+} 'da ki artışın daha fazla olması giderim mekanizmasında alginatın daha etkin olabileceğini düşündürmektedir (Yıldız 2018).



Şekil 4.5. A - K boncuğunun adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (a=x50, 100 μ m; b=x5000, 1 μ m; c= Adsorpsiyon sonrası A - K boncuğunun elemental analizi)

4.1.3. BET analizi

Çizelge 4.1'de alginat boncuğu, klinoptilolit, A - K boncuklarının adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrasına ait BET (yüzey alan) sonuçları bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. BET analizi sonuçları

Adsorbent	Yüzey Alan Değeri(m ² /g)
Alginat boncuğu	1,688 ± %5
Klinoptilolit	32,721 ± %5
A - K adsorpsiyon öncesi	4,921 ± %5
A - K adsorpsiyon sonrası	4,307 ± %5

Yukarıda yer alan çizelgeye bakıldığında klinoptilolit yüzey alanının alginat boncuğunun yüzey alanından fazla olduğu görülmektedir. Klinoptilolit ve alginatın birleştirilmesi ile oluşturulan kompozit boncuğun yüzey alanı da yalnız başına alginat boncuğundan çok daha yüksektir. Adsorpsiyon sonrası A - K kompozit boncuğunun yüzey alanının adsorpsiyondan öncekine kıyasla az miktarda azalma görülmektedir. Bunun sebebi ağır metal adsorpsiyonu sonucunda yüzeye tutunan metallerin boncuğun yüzey alanını küçültmüş olması olabilir.

Çizelge 4.2’de BET analizi için yapılan literatür taraması sonuçları gösterilmiştir. Garcia - Mendieta vd. (2009) tarafından klinoptilolit ve NaCl ile aktive edilmiş klinoptilolit yüzey alanını karşılaştırmıştır. Aktive edilmiş klinoptilolit yüzey alanının ham klinoptilolite göre fazla olduğu belirlenmiştir. Ham klinoptilolit için hesaplanan yüzey alanı da bu çalışmada ölçülen değerlere yakındır. Choi vd. (2016) ise doğal zeolit ve Mg ile birleştirilmiş zeolit için yüzey alanı hesaplamıştır. Mg - zeolit doğal zeolite göre yüzey alanının yaklaşık 3 katına çıktığı görülmüştür. Gözenek büyüklüğünün, gözenek hacminin ve spesifik yüzey alanının artması, Mg - zeolit ara tabaka boşluğunun aşılınmış karbon-silisyum bağı ihtiva eden organik bileşikler tarafından doldurulmuş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Kocaoba vd. (2007) tarafından doğal klinoptilolit yüzey alanı 18,2012 m²/g olarak bulunmuştur. Bu değer çalışmamızda hesaplanan değer altındadır.

Çizelge 4.2. Literatürde farklı adsorbentler için BET sonuçları

Adsorbent	Giderilen kirletici	Yüzey Alan Değeri(m ² /g)
Ham klinoptilolit ¹	Fe	40,2
Sodyum formunda klinoptilolit	Mn	70,4 ²

¹ (Garcia - Mendieta vd. 2009)² (Devamı Arkada)

Çizelge 4.2.'nin devamı.

Doğal zeolit ³	Pb ²⁺	27,21
Magnezyum zeolit (Mg-zeolit)	Cd ²⁺	62,97
	Cu ²⁺	
Doğal klinoptilolit ⁴	Cd ²⁺	18,2012
	Cu ²⁺	
	Ni ²⁺	

4.2. A - K Boncukları ile Ağır Metal Giderimi

A - K boncukları ile Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ ağır metallerinin giderimi kolon düzeneğinde irdelenmiştir. Metallerin adsorpsiyonuna etki eden parametrelerden akış hızı (2, 5 ve 7,5 ml/dk.), ağır metal konsantrasyonu (10, 25 ve 50 mg/l) ve adsorbent miktarı (10 ve 20 g) incelenmiştir. Deney sonuçları aşağıda sunulmuştur.

4.2.1. Akış hızının etkisi

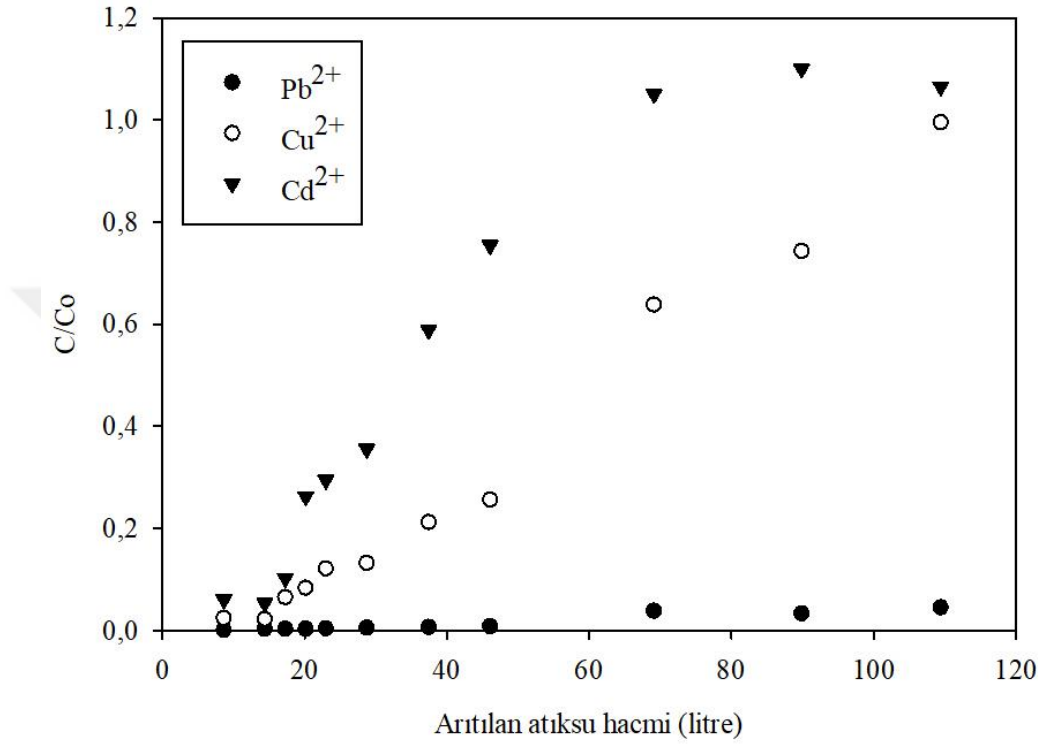
Kolonda akış hızının ağır metal giderimine etkisi araştırılmıştır. Bunun için peristaltik pompa yardımıyla 10 mg/l derişiminde karışık metal çözeltisi kullanılarak 2, 5 ve 7,5 ml/dk. akış hızı için giderim verimi irdelenmiştir. Sonuçları değerlendirebilmek için kırılma noktası eğrileri çizilmiştir. Kırılma noktası başlangıç konsantrasyonunun (10 mg/l) %10'u olarak alınmıştır. Bu değer 1 mg/l'ye denk gelmektedir. Kırılma noktası eğrileri başlangıç konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranı (C/C₀) ile arıtılan atıksu miktarı arasında çizilmiştir.

Şekil 4.6'da 10 mg/l konsantrasyondaki Pb²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺ metal karışımının 2 ml/dk.'lık akış hızında giderimi arıtılan atıksu hacmine karşılık gösterilmektedir. Yaklaşık 110 litrelik sentetik atıksu sistemde arıtılmıştır. Bu aşamada Cu²⁺ ve Cd²⁺ ağır metalleri artık A - K boncukları tarafından tutulamamaktadır. Çünkü 10 mg/l civarındaki ağır metal ilk konsantrasyonları çıkışta gözlenecek seviyeye gelmiştir. Diğer yandan kurşunun çıkış suyundaki konsantrasyonu 0,45 mg/l seviyesindedir. Yani halen %95 oranında giderilmektedir. Karışımındaki metaller birbiri ile kıyaslanacak olursa genel olarak en etkin olarak giderilen Pb²⁺ iken onu Cu²⁺ ve ardından Cd²⁺ takip etmektedir. Örneğin; 69 litre su arıtıldığında kurşunun kolon çıkışındaki konsantrasyonu 0,38 mg/l iken, Cu²⁺ ve Cd²⁺ sırası ile 6,38 ve 10,5 mg/l olarak ölçülmüştür. Deneylerde kırılma noktası olarak başlangıç konsantrasyonunun %10'u seçilmiştir. Sürekli sistemde A - K boncukları Pb²⁺ etkin bir şekilde adsorpladığı için kırılma noktası konsantrasyonun

³ (Choi vd. 2016)

⁴ (Kocaoba vd. 2007)

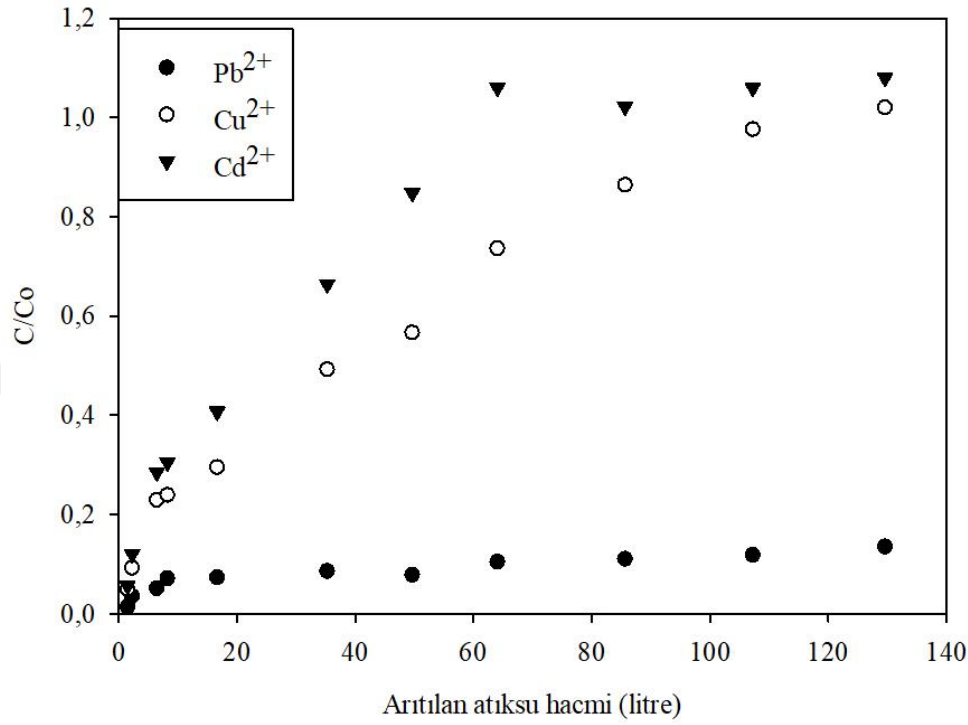
altında değerler tüm deneyler süresince gözlemlenmiştir. Cu^{2+} için kırılma noktasına yaklaşık 7 gün sonra ulaşılmıştır. Diğer yandan Cd^{2+} için kırılma noktasına çok daha erken ulaşılmış olup sadece yaklaşık 17 litrelik suyun arıtımı sonucu Cd^{2+} konsantrasyonu 1,02 mg/l olarak gözlemlenmiştir. Doygun noktaları ise Cu^{2+} için 110 litre atıksu arıtımında gözlenirken Cd^{2+} için 69 litrede artık çıkışta 10,5 mg/l seviyeleri ölçülmüştür.



Şekil 4.6. A - K boncukları ile 2 ml/dk. akış hızında ağır metal giderimi (metal konsantrasyonu 10 mg/l ve adsorbent miktarı 10 g)

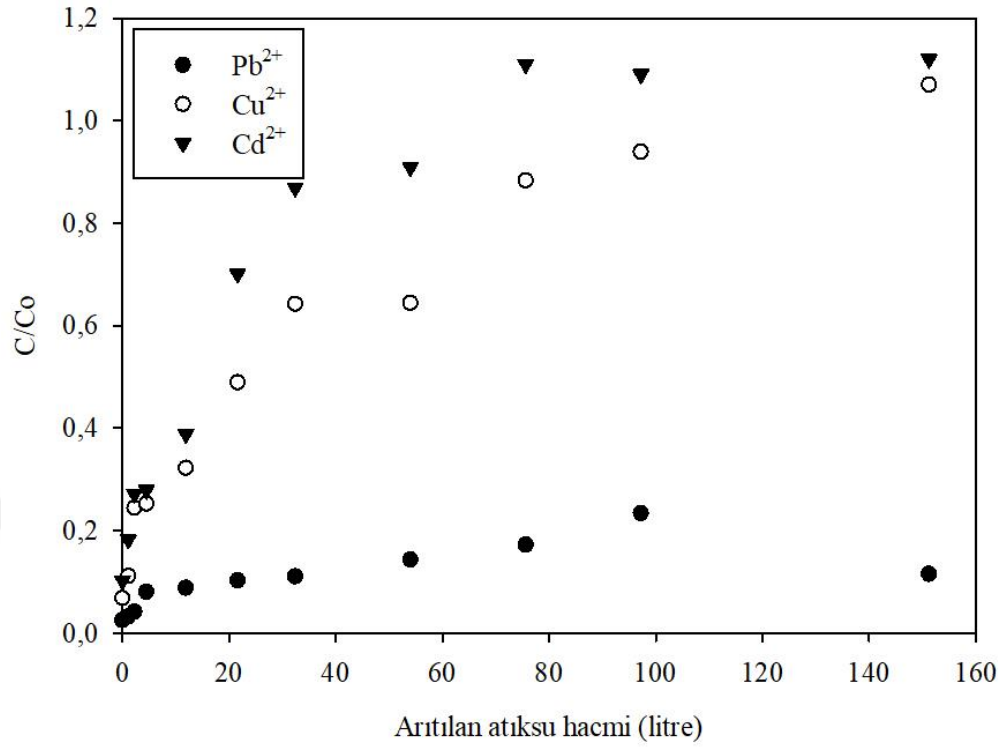
Devam eden deneylerde benzer şekilde her biri 10 mg/l Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'dan oluşan sentetik atıksu bu kez 5 ml/dk. hızla A - K boncuklarından teşkil eden kolona aşağı akışlı olarak beslenmiş ve 18 günlük deney sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmektedir. İlgili deney süresince yaklaşık 130 litrelik sentetik atıksu arıtılmıştır. Çıkış suyundaki Pb^{2+} konsantrasyonu bu kez 1,35 mg/l seviyelerine ulaşmıştır. Ancak Pb^{2+} için yine 2 ml/dk. akış hızına benzer olarak doygunluk gerçekleşmemiş olup yaklaşık %86'lık giderim verimi ile arıtılmaktadır. A - K boncukları tarafından etkin bir şekilde adsorplanan Pb^{2+} olduğuna karşılık yine 2ml/dk.'ya benzer şekilde öncelikli olarak Cu^{2+} ve daha sonra Cd^{2+} tercihi devam etmektedir. Ancak 2 ml/dk.'da farklı olarak artan akış ile Cd^{2+} ve Cu^{2+} 'nin adsorplanma verimleri yakındır. Örneğin; 64 litrelik su arıtımı sonrası 7,36 mg/l olarak ölçülen Cu^{2+} konsantrasyonuna karşılık Cd^{2+} seviyesi 10,6 mg/l'dir. 64 litre su arıtımı sonrası Pb^{2+} için de kırılma noktası gerçekleşmiş olup çıkıştaki Pb^{2+} konsantrasyonu 1,04 mg/l olarak kaydedilmiştir. Kırılma noktası seviyelerine Cu^{2+} ve Cd^{2+} için sadece 2,25 litrelik atıksu arıtımı sonrası sırası ile 0,92 ve 1,2 mg/l konsantrasyonlara ulaşılmıştır. Diğer yandan daha önce bahsedildiği üzere Pb^{2+} için 5 ml/dk.'da diğer akış hızına benzer olarak doygunluk gözlenmemiştir. Ancak hem Cu^{2+} hem Cd^{2+} için A - K boncukları

doğunluğa ulaşmıştır. Cu^{2+} için kolon çıkışı 10,2 mg/l yaklaşık 130 litre karışık ağır metal çözeltisi arıtımı ile gözlenirken Cd^{2+} için benzer bir seviyeye 10,6 mg/l yaklaşık 64 litre arıtım sonucu ölçülmüştür.



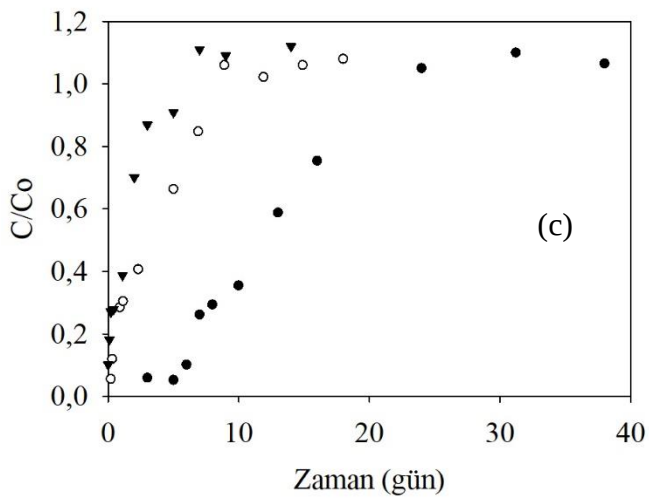
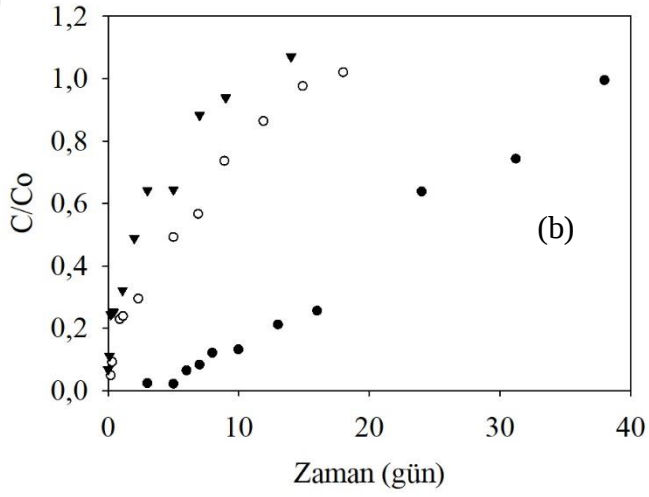
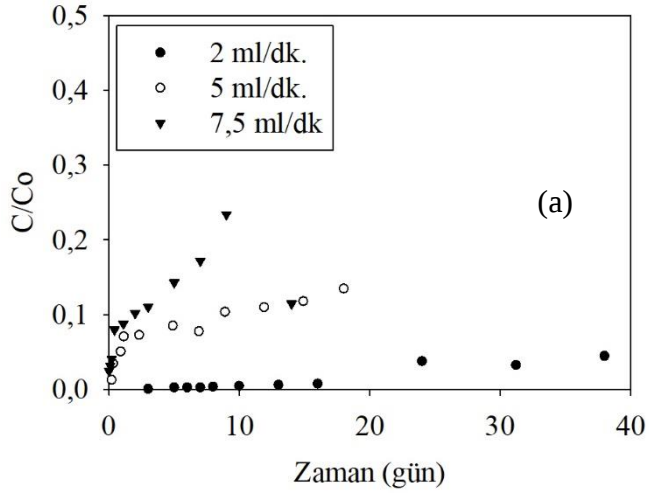
Şekil 4.7. A - K boncukları ile 5 ml/dk. akış hızında ağır metal giderimi (metal konsantrasyonu 10 mg/l ve adsorbent miktarı 10 g)

Deneylerde kullanılan en yüksek akış hızı 7,5 ml/dk. olup bu debide karışık ağır metal gideriminin arıtılan atıksuya karşılık olarak çizilen grafiği Şekil 4.8'de gösterilmiştir. İlgili şekilde görüldüğü üzere artan akış hızı ile sürekli sistemde A - K boncukları adsorpsiyon için özellikle Cd^{2+} iyonunun tutulmasında yetersiz kalmaktadır. Çünkü Cd^{2+} için kırılma noktası deneyin başında alınan çıkış numunesinde 1,82 ile 2,5 saat sonra yaklaşık 1 litrelik atıksu arıtımında gözlenirken Pb^{2+} için 26,5 saat sonraya ötelenmiştir. Dolayısıyla diğer akış hızlarında olduğu gibi metallerin A - K adsorbenti tarafından tutulma sırası $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ olarak gerçekleşmektedir. Bu nedenle yaklaşık 14 günlük deney sonunda Pb^{2+} için doygunluk gözlenmemiş olup yaklaşık 150 litrelik atıksuyun arıtımı sonucunda çıkıştaki Pb^{2+} konsantrasyonu bir ara 2,34 mg/l seviyelerinde dalgalanma gösterse de 1 mg/l civarında seyretmektedir. Cu^{2+} ve Cd^{2+} için ise akışın artışı ile tutulma oranları yaklaşık 5 ml/dk.'ya göre aradaki fark biraz daha kapanmıştır. Doymun değerleri Cu^{2+} için deney sonunda (yaklaşık 14 gün) 10,7 mg/l gözlenirken Cd^{2+} için yaklaşık 60 litrede gözlenmiştir.



Şekil 4.8. A - K boncukları ile 7,5 ml/dk. akış hızında ağır metal giderimi (metal konsantrasyonu 10 mg/l ve adsorbent miktarı 10 g)

Şekil 4.9'da 3 farklı akış hızında (2, 5 ve 7,5 ml/dk.) her bir metal için zamana bağlı değişim (C/C_0) gösterilmektedir. Bu üç metalden Cu^{2+} ve Cd^{2+} için gözlenen eğilim benzer iken Pb^{2+} için oldukça farklıdır. Akış hızı 2 ml/dk.'dan 7,5 ml/dk.'ya neredeyse 4 kat artmasına karşın A - K boncukları ile adsorpsiyon 38 günlük deneyde dahi doygunluğa ulaşmamış ve benzer sonuçlar gözlenmiştir. Pb^{2+} için maksimum gözlenen çıkış konsantrasyonu 2,34 mg/l'dir. Pb^{2+} 'nın çıkış konsantrasyonu zamanla giderek artsa da genelde 1 mg/l'nin altında olup üç akış hızında da kırılma noktasında seyretmiştir. Diğer yandan Cu^{2+} ve Cd^{2+} için 2 ml/dk. akış hızında adsorpsiyon diğer akışlara oranla daha verimli olmuştur. Ancak akış hızı 5 ml/dk.'ya yükseldiğinde A - K boncuklarının Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'yı tutmak için yeterli süreyi bulamadığı ve 2 ml/dk.'ya oranla adsorpsiyonda farklılığın ortaya çıktığı açıktır. Örneğin; Cu^{2+} için 38 günde doygunluk gözlenirken 5 ml/dk.'da 18.günde C/C_0 değeri 1,02'dir. 5 ve 7,5 ml/dk. akış hızları Cu^{2+} ve Cd^{2+} için yakın adsorpsiyon verimine sahiptir. Dolayısıyla 5 ml/dk.'dan büyük hızlarda artık verimin düştüğü düşünülebilir. Örneğin; 7,5 ml/dk.'da A - K boncukları Cd^{2+} için 14 günde doygunluk gösterirken 5ml/dk.'da 14,9 gündür. Bir başka deyişle %50 arttırılan akış hızı doygunluk için sadece 1 günlük bir fark göstermiştir.

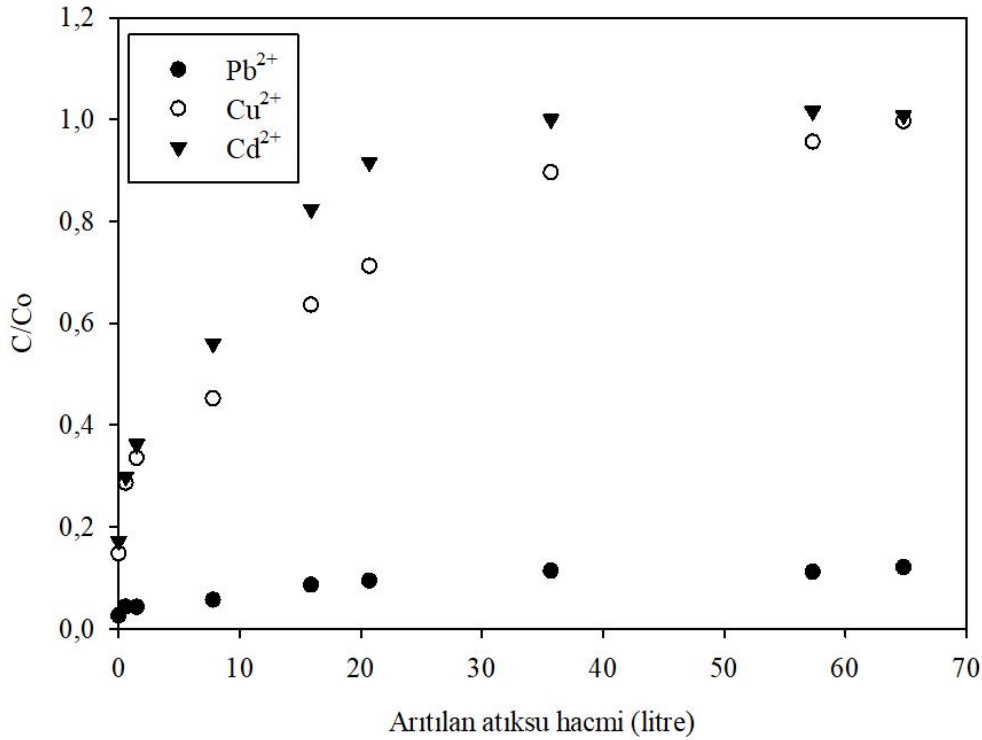


Şekil 4.9. Ağır metal gideriminde akış etkisinin tekil olarak değerlendirilmesi; a) Pb^{2+} için akış hızı etkisi, b) Cu^{2+} için akış hızı etkisi, c) Cd^{2+} için akış hızı etkisi

4.2.2. Başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi

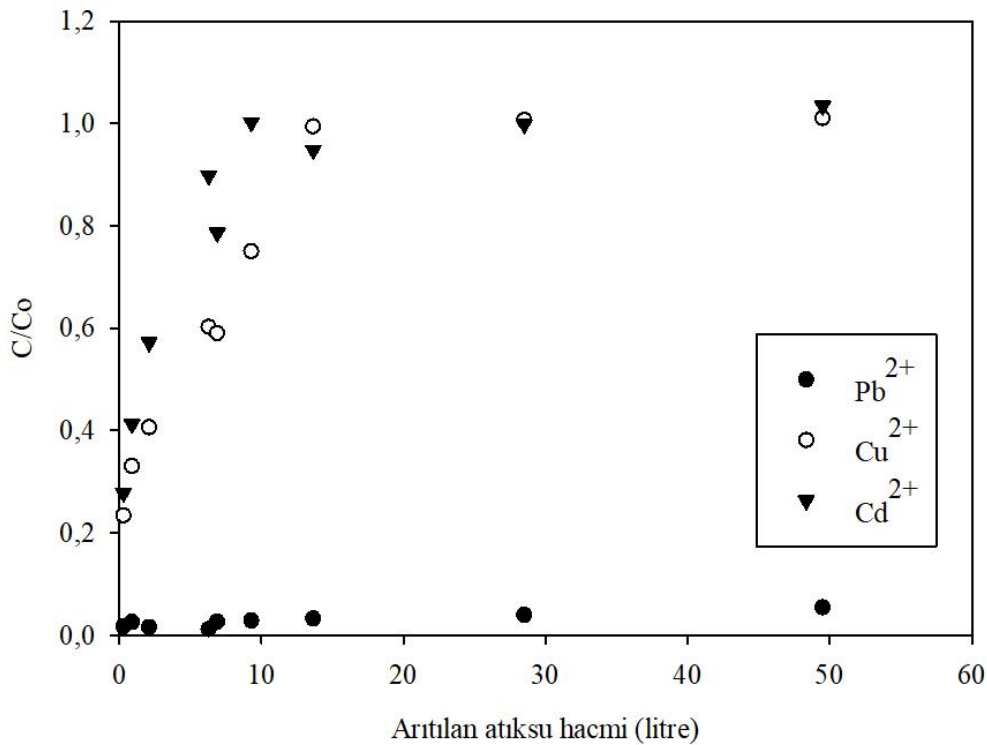
A - K boncukları ile yapılan kolon çalışmalarında, kullanılan metal konsantrasyonu 10, 25 ve 50 mg/l olarak değişmektedir. Sonuçları değerlendirebilmek için kırılma noktası eğrileri C/C_0 ile arıtılan su hacmine karşı çizilmiştir (Şekil 4.10).

Şekil 4.10'da 25 mg/l konsantrasyondaki Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} ağır metal karışımının 10 g A - K boncuğu ile 5 ml/dk. akış hızında giderimi arıtılan su hacmine karşı çizilen grafiği gösterilmektedir. Yaklaşık 65 litrelik atıksu A - K boncukları ile kolon sisteminde arıtılmıştır. 65 litre sonunda Cu^{2+} ve Cd^{2+} ağır metallerinin başlangıç metal konsantrasyonu olan 25 mg/l'ye ulaştığı görülmektedir. Bu da artık A - K boncukları tarafından söz konusu ağır metallerin arıtılamadığı anlamına gelmektedir. Ancak Pb^{2+} 'ya bakıldığında tüm deney boyunca kolondan çıkış değeri 3,01 mg/l'yi geçmemiştir. Pb^{2+} için 25 mg/l konsantrasyonunda kırılma noktası görülmüştür. 25 mg/l'de yaklaşık 21 litre atıksu arıtımı sonrası 2,35 mg/l değeri ölçülmüştür. Karışık sentetik atıksu giderimi sağlanan ağır metaller kendi aralarında arıtım bakımından karşılaştırılırsa $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ olmaktadır. Örneğin; 16 litre atıksuyun arıtımı sağlandığında Pb^{2+} 'nın kolondan çıkışı 2,15 mg/l iken Cu^{2+} 15,9 mg/l ve Cd^{2+} ise 20,6 mg/l olarak ölçülmüştür. Deney sonunda doygunluk noktalarına bakıldığında tüm deney boyunca Pb^{2+} için doygunluk noktası görülmemiştir. Ancak Cu^{2+} için 9 günün sonunda 64,8 litre atıksu arıtılmış ve çıkış konsantrasyonu 24,9 mg/l'dir. Cd^{2+} 'nın doygunluk değerine bakıldığında 4,96 gün sonunda yaklaşık 36 litre atıksu arıtıldıktan sonra 25 mg/l değeri ölçülmüştür.



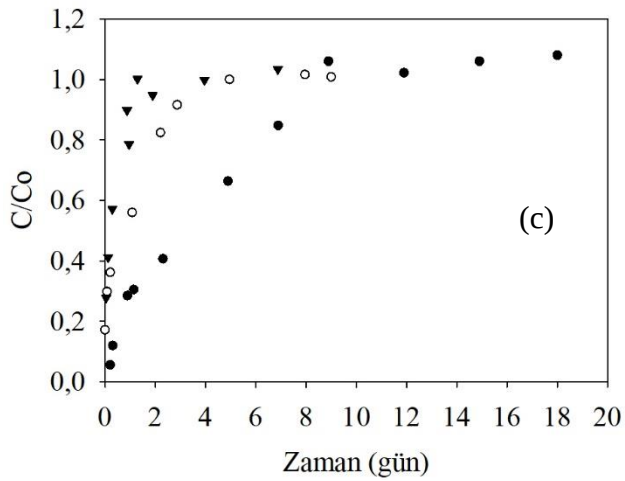
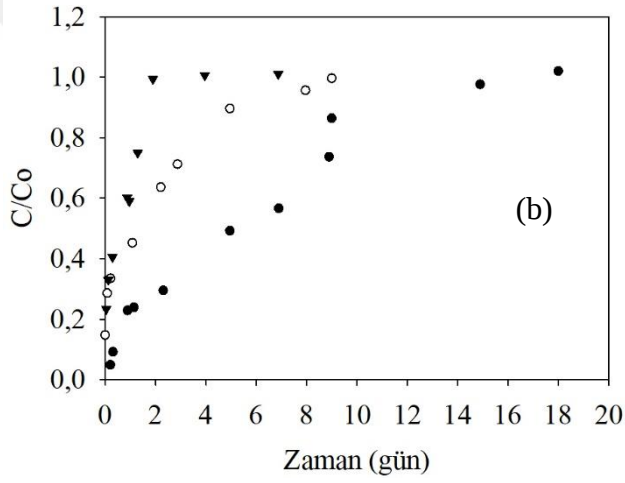
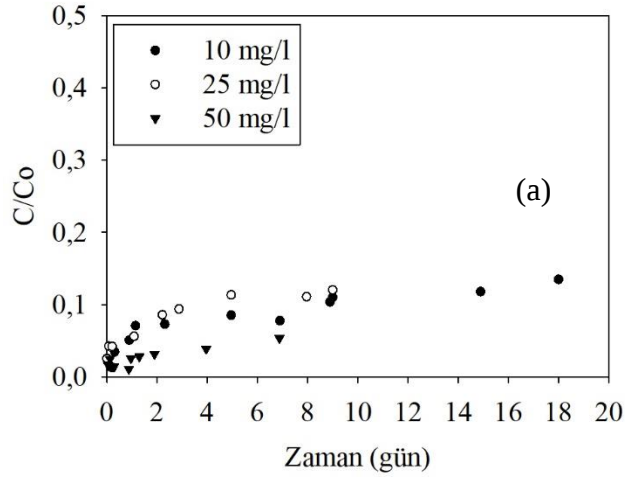
Şekil 4.10. A - K boncukları ile 25 mg/l derişimde olan ağır metal giderimi (akış hızı 5 ml/dk. ve adsorbent miktarı 10 g)

Deneylere yine aynı akış hızı (5ml/dk.) ile devam edilmiş ve bu kez başlangıç metal konsantrasyonu 50 mg/l'ye çıkarılmıştır. 1 hafta süren deney sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Bu başlangıç ağır metal konsantrasyonunda yaklaşık olarak 50 litre sentetik atıksu arıtımı sağlanmıştır. Deney süresince kolon çıkışında Pb^{2+} konsantrasyonu yaklaşık 1 mg/l civarında dalgalanmalar görülse de en yüksek 2,7 mg/l değeri 165 saat sonunda görülmüştür. Yani Pb^{2+} için hala %95 giderim verimi sağlanmaktadır. 50 mg/l'de Pb^{2+} için kırılma noktası gözlenmemiştir. A - K boncukları tarafından bu sefer iki noktada Cd^{2+} 'nin tutulma miktarı Cu^{2+} 'ya göre yüksek olsa da genel olarak Cu^{2+} ve Cd^{2+} için arıtım önceliği aynıdır. Örneğin; 9,3 litre atıksu arıtıldığında Cu^{2+} 37,5 mg/l, Cd^{2+} ise 50,1 mg/l olarak ölçülmüştür. Ancak 13,65 litrede Cu^{2+} 'nin çıkış değeri 49,7 mg/l iken Cd^{2+} 'nin değeri 47,4 mg/l'dir. Başka bir ölçümde de 28,5 litre atıksu arıtıldığında Cu^{2+} 50,3 mg/l ancak Cd^{2+} 49,9 mg/l ölçülmüştür. Doygunluk noktalarına bakıldığında diğer deneylerde olduğu gibi Pb^{2+} için 25 mg/l'ye benzer olarak doyma noktası görülmemiştir. Cu^{2+} için bu değer yaklaşık 14 litre atıksu arıtımı sonrası 49,7 mg/l ve Cd^{2+} ise 9,3 litre atıksu arıtımı sonrası 50,1 mg/l ölçülmüştür. 50 mg/l konsantrasyonda A - K boncukları Pb^{2+} 'yı her ne kadar çok iyi tutmuş olsa da Cd^{2+} ve Cu^{2+} gideriminde yetersiz kalmış olup çıkış Cu^{2+} ve Cd^{2+} değerleri çok hızlı yükselmiştir. Pb^{2+} deney sonuna kadar 2,7 mg/l'yi geçmemiş ancak Cu^{2+} yaklaşık 1 günün sonunda 30 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda çıkmıştır. Cd^{2+} için ise 1 günün sonunda 40 mg/l değeri görülmektedir. Deneyin 2.gününden itibaren neredeyse başlangıç konsantrasyona ulaşan Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin arıtım verimi yaklaşık %5'e düşmüştür.



Şekil 4.11. A - K boncukları ile 50 mg/l derişimde olan ağır metal giderimi (akış hızı 5 ml/dk. ve adsorbent miktarı 10 g)

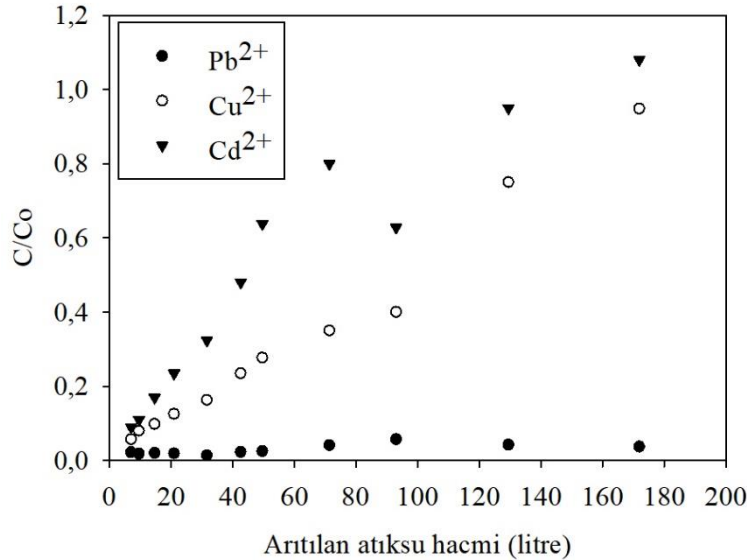
Şekil 4.12’de 3 farklı başlangıç konsantrasyonun (10, 25 ve 50 mg/l) her bir metal için zamana bağlı değişim (C/C_0) grafikleri gösterilmektedir. Diğer deneylerde olduğu gibi Pb^{2+} için çok iyi giderim verimi sağlanırken Cu^{2+} ve Cd^{2+} için kısa zamanda doygunluğa ulaşılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l’den 25 mg/l’ye 2,5 katına çıkarılmış ancak A - K boncukları ile Pb^{2+} için halen %88 verim ile giderilmektedir. Pb^{2+} için çıkış konsantrasyonunda görülen en yüksek değer 3,01 mg/l’dir. Pb^{2+} ’nın çıkış konsantrasyonu zamanla giderek artsa da genelde 1 - 2 mg/l arası değerlerde seyretmektedir. Pb^{2+} için her üç konsantrasyonda da doygunluk noktasına ulaşamamıştır. Diğer yandan Cu^{2+} ve Cd^{2+} için 10 mg/l konsantrasyondaki adsorpsiyon diğer konsantrasyonlara oranla daha verimli olmuştur. Ancak başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l’ye yükseltildiğinde A - K boncuklarının Cu^{2+} ve Cd^{2+} ’yı tutmak için yeterli süreyi bulamadığı için 10 mg/l’ye oranla adsorpsiyonda büyük bir farklılık ortaya çıkmıştır. Örneğin; Cu^{2+} için 10 mg/l başlangıç konsantrasyonunda 18.günde doygunluk noktasına ulaşılmış ancak 25 mg/l’de 9 günde ve 50 mg/l’de yaklaşık 4.günde C/C_0 oranı 1,006 değeri elde edilmiştir. 25 mg/l ve 50 mg/l başlangıç konsantrasyonuna ait yapılan deneyler Cu^{2+} ve Cd^{2+} ağır metallerinin benzer giderim eğilimlerinin olduğu görülmektedir. Örneğin 25 mg/l’de Cu^{2+} için 9 gün sonunda 24,9 mg/l, Cd^{2+} ’ya bakıldığında 5.günün sonunda 25 mg/l değeri ölçülmüştür. 50 mg/l konsantrasyonda ise Cu^{2+} için yaklaşık 4 günün sonunda 50,3 mg/l, Cd^{2+} için yaklaşık 1,5 gün sonunda 50,1 mg/l değeri ölçülmüştür. Konsantrasyonlar yükseltildiğinde deney başlatıldıktan 1 gün sonra söz konusu ağır metallerin dengeye geldiği görülmektedir. Bu da konsantrasyon artmasıyla giderimin verimli olmadığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.12. Ağır metal gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisinin tekil olarak değerlendirilmesi; a) Pb^{2+} için konsantrasyon etkisi, b) Cu^{2+} için konsantrasyon etkisi, c) Cd^{2+} için konsantrasyon etkisi

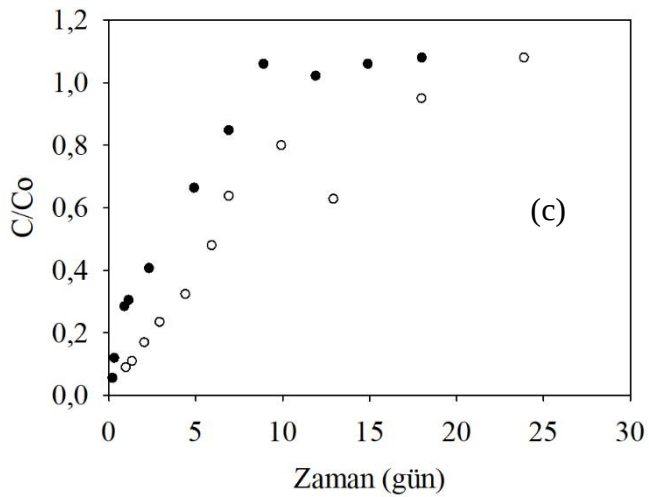
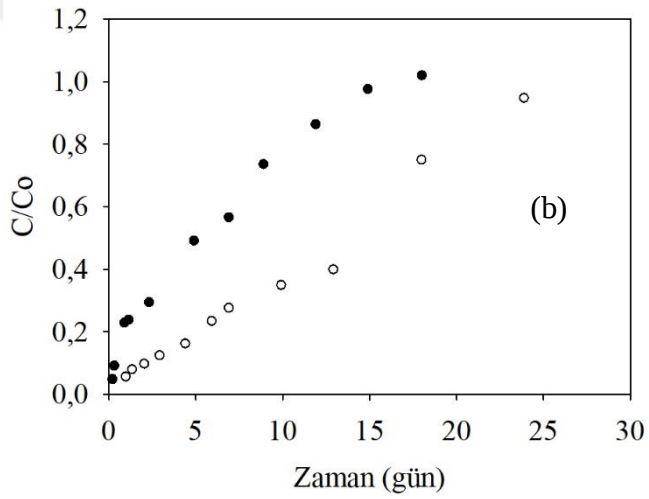
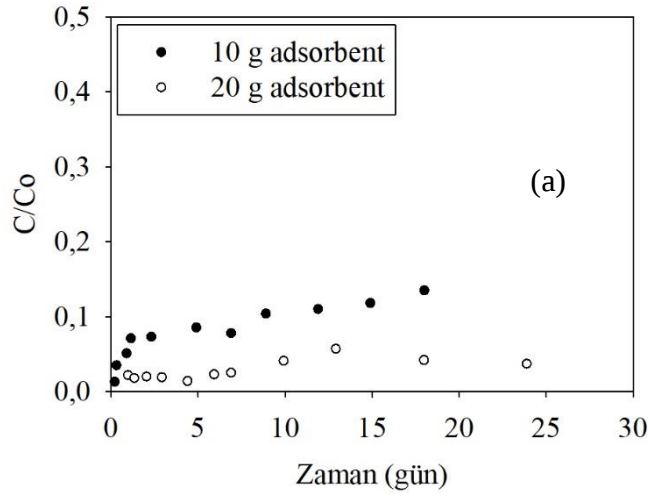
4.2.3. A - K boncuklarının miktarının etkisi

A - K boncukları ile karışık sentetik ağır metal çözeltisinden kolon ile giderim çalışmalarında 2 farklı adsorbent miktarı test edilmiştir. Bunların ilki 10 g olup son grup deneyde adsorbent miktarı 2 katına çıkarılmıştır. Dolayısıyla çalışma kapsamında kullanılan maksimum adsorbent miktarı 20 g'dır. 20 g A - K boncukları ile ağır metal giderimi sağlanmış ve Şekil 4.13'de adsorbent miktarının arıtılan suya karşı çizilen grafiği gösterilmektedir. Buradan görüldüğü üzere sistemde 10 mg/l derişimdeki sentetik atıksu 5 ml/dk. akış hızı ile 24 günde arıtılmıştır. Deney süresince yaklaşık 172 litre atıksu sistemden geçirilmiştir. Pb^{2+} için çıkış konsantrasyonu 0,22 - 0,37 mg/l arasındadır. Bu değer giriş konsantrasyonu olan 10 mg/l'nin oldukça altındadır. Bu da deneyde Pb^{2+} 'nin A - K boncukları tarafından hala çok iyi verimlerde giderilmektedir. Pb^{2+} için diğer deneylerde olduğu gibi doyunluk noktası tespit edilememiştir. Ayrıca Pb^{2+} için diğer deneylerde olduğu gibi kırılma noktasına ulaşamamıştır. 20 g adsorbent kullanılan bu deneyde Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin giderim oranları neredeyse aynıdır. Kırılma noktalarına bakılırsa; 14,7 litre atıksu arıtımı sonrasında Cu^{2+} için 0,98 mg/l, Cd^{2+} için ise bu değer 9,6 litre atıksu arıtımı sonrası 1,1 mg/l'dir. Bu iki metal için (Cu^{2+} ve Cd^{2+}) doyunluk noktalarına ulaşılmıştır. Örneğin yaklaşık 24 gün sonunda Cu^{2+} 'nin kolondan çıkış konsantrasyonu 9,48 mg/l 172 litre atıksu arıtımı sonrasında ölçülmüştür. Cd^{2+} için benzer bir değer olan 9,5 mg/l yaklaşık 130 litre atıksu arıtımı sonrasında elde edilmiştir. A - K boncuklarının Cu^{2+} 'nin Cd^{2+} 'ya göre öncelikli tercihinin devam ettiği ilgili şekilde görülmektedir. 172 litre atıksu arıtımı sonunda Cu^{2+} 'nin çıkış konsantrasyonu 9,48 mg/l iken Cd^{2+} için bu değer 10,8 mg/l'dir. Bu aşamada artık bu metallerin arıtımını gerçekleştirmektedir.



Şekil 4.13. 20g adsorbent kullanılarak ağır metal giderimi sağlanması (akış hızı 5 ml/dk. ve ağır metal konsantrasyonu 10 mg/l)

Şekil 4.14’de 10 g ve 20 g adsorbent kullanılarak yapılan deney sonuçları her metal için ayrı ayrı zamana bağlı olarak çizilen grafikler ile gösterilmektedir. İlgili şekle bakıldığında Cu^{2+} ve Cd^{2+} ’nin eğilimleri neredeyse aynıdır. Ancak Pb^{2+} ’nın farklı olduğu açıkça ortadadır. 10 g adsorbent kullanıldığında grafikte yükselmeler görülse de maksimum C/C_0 değeri 0,135 dir. Yaklaşık 24 gün süren deneyde dahi doygunluğa ulaşmamıştır. 20 g adsorbent ile yapılan deney 24 gün sürmüş, yaklaşık 172 litre atıksu arıtılmış ve Pb^{2+} ’nin maksimum çıkış konsantrasyonu 0,35 mg/l’dir. Aynı çıkış değeri 10 g adsorbent için 0,31 gün sonunda 2,25 litre atıksu arıtımı sonucu ulaşılmıştır. Adsorbent miktarı 2 katına çıkarıldığında 21,6 gün fark göstermiştir. Adsorbent miktarının arttırılması ile Cu^{2+} ve Cd^{2+} için dengeye gelmeye süresini neredeyse aynı oranda uzatmıştır. Örneğin; 10 g adsorbent kullanıldığında 14,9 gün sonunda Cu^{2+} için 9,76 mg/l değeri ölçülürken 20 g için 24 gün sonunda 9,48 mg/l değeri ölçülmüştür. Cd^{2+} ise 10 g adsorbent kullanıldığında 9 gün sonuna 10,6 mg/l iken 20 g için 24 gün sonunda 10,8 mg/l değeri ölçülmüştür. Cu^{2+} ve Cd^{2+} ’nin dengeye gelmesi arasında sadece 5 günlük bir fark vardır. Yani adsorbent miktarının 2 katına çıkarılmasıyla giderim verimleri daha da yükselmiştir. Ancak bu durum A - K boncuklarının giderim tercihini değiştirmemiştir. Cu^{2+} ve Cd^{2+} arasında çok az bir fark olsa da ilk sırada Pb^{2+} , sonra Cu^{2+} ve en son Cd^{2+} olmaktadır.



Şekil 4.14. Ağır metal gideriminde adsorbent miktarının etkisinin tekil olarak değerlendirilmesi; a) Pb^{2+} için adsorbent miktarı etkisi, b) Cu^{2+} için adsorbent miktarı etkisi, c) Cd^{2+} için adsorbent miktarı etkisi

5. TARTIŞMA

Ağır metal gideriminde A - K boncuklarının sentetik sudan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} ağır metallerinin giderim çalışmaları sonucunda toplam adsorbe edilen adsorbat miktarı (q_{top}), kolona gönderilen kirlenici miktarı (m_{top}), elde edilen verimler (%R) ve kolonda dengede uzaklaştırılan adsorbat miktarı (q_{eq}) akış hızı parametresine göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında her akış hızı için farklı miktarlarda ağır metal sisteme verilmiştir. Örneğin; 2 ml/dk.’da her metal için 1094,4 mg ağır metal sisteme verilmişken 5 ml/dk. için 1296 mg ve 7,5 ml/dk. için 1512 mg ağır metal sisteme verilmiştir. Buradan akış hızı arttıkça sisteme yüklenen ağır metal miktarının da arttığı görülmektedir. Ayrıca akış hızı artışı ile tutulan ağır metal miktarı azalış gösterirken giderim verimleri de düşüş göstermiştir. Örneğin; 2 ml/dk.’da 628,5 mg Cu^{2+} tutulmuş ve giderim verimi %57 olurken 7,5 ml/dk.’da 393,9 mg Cu^{2+} tutulmuş ve verim de %26’ya düşmüştür. Ancak bu durum Pb^{2+} için geçerli değildir. Pb^{2+} 5 ml/dk.’da 1172,5 mg tutulurken verim %90, 7,5 ml/dk.’da ise 1283 mg tutulmuş ve verim %85’e düşmüştür. Yani Pb^{2+} için akış hızı artarken tutulan madde miktarı da artmış ancak verim yüzdesi düşmüştür. Buradan A - K boncuklarının Pb^{2+} ’ya karşı seçicilik gösterdiği ve Pb^{2+} ’nın tutma kapasitesinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Genel olarak bakıldığında her üç akış hızı için de en yüksek giderim verimi Pb^{2+} ’da sağlanmıştır. Pb^{2+} ’nın giderim verimleri %85-98 arasında değişmektedir. Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorbat miktarına bakılırsa q_{top} gibi q_{eq} değerlerinde de her metal için benzer artış ve azalışlar görülmüştür. Örneğin q_{eq} değeri Pb^{2+} için 2 ml/dk.’da 107,2 mg/g iken 7,5 ml/dk.’da 128,3 mg/g’dır. Ancak Cu^{2+} ve Cd^{2+} ’de akış hızının artması ile q_{eq} değerlerinde azalma görülmüştür. Örneğin 2 ml/dk.’da sırasıyla Cu^{2+} ve Cd^{2+} için q_{eq} değerleri 62,9 ve 35,4 mg/g iken 5 ml/dk.’da 43,5 ve 25,6 mg/g olmuştur.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, Ateş (2006) klinoptilolit kullanarak 20 ml/dk. akış hızında 10 mg/l derişimdeki karma (Cu, Pb, Ni, Zn, Cr) sentetik numuneyi arıtmış giderim verimi ise 6.saat sonunda Cu, Pb, Ni, Zn ve Cr için sırasıyla %88,93, %91,42, %86,06, %94,60 ve %8,41 olarak hesaplanmıştır. Roh vd. (2015) biyokömür alginat boncuğu kullanarak 0,25, 0,5 ve 1 ml/dk. akış hızlarında 20 mg/l derişimdeki Cd^{2+} ve TNT/RDX’in giderimine bakılmış ve optimum akış hızının 0,25 ml/dk. olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,869 mg/g, 13,889 mg/g ve 4,566 mg/g’dır. Cd^{2+} için kıyaslama yapılırsa çalışmamız kapsamında elde edilen değerler daha yüksektir.

Çizelge 5.1. A - K boncuğu ile sentetik sudan farklı akış hızlarında ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

Akış hızı (ml/dk.)	Ağır metal	m_{top} (mg)	q_{top} (mg)	%R	q_{eq} (mg/g)
2	Pb	1094,4	1072,3	98	107,2
	Cu		628,5	57	62,9
	Cd		353,7	32	35,4
5	Pb	1296	1172,5	90	117,3
	Cu		435,4	34	43,5
	Cd		256,3	20	25,6
7,5	Pb	1512	1283,0	85	128,3
	Cu		393,9	26	39,4
	Cd		242,7	16	24,3

Sabit yataklı sistemlerde adsorpsiyonu değerlendirmek için farklı matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanlar Thomas ve Adam Bohart modelleridir. Thomas Modeli kolon tasarımında kolay ve yaygın kullanılan bir model olup Langmuir adsorpsiyon - desorpsiyon kinetiklerine uymaktadır. Adam Bohart dengenin anlık olmadığını varsayar ve adsorpsiyon hızının hem adsorbent hem kirletici konsantrasyonu ile orantılı olduğu esasına dayanır. Ancak bu model kırılma eğrisinin başlangıç kısmı için uygulanabilir. Materyal - Metot (3.3.2) kısmında özetlendiği üzere Thomas ve Adam Bohart denklemleri lineerize formda kullanılmakta ve Thomas ile q_0 (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve Adam Bohart ile N_0 (doğgunluk konsantrasyonu) hesaplanır. Ayrıca her iki model ile de reaksiyon hızını ifade eden kinetik sabitler belirlenir. Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3’de ilgili iki modelden elde edilen sonuçlar farklı akış hızlarında A - K boncuklarına adsorbe olan Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} ağır metalleri için özetlenmektedir.

Çizelge 5.2’den görüldüğü gibi genel olarak adsorpsiyon verilerinin Thomas Modeli ile başarılı bir şekilde modellendiği söylenebilir. Çünkü verilerin modele uyumunu gösteren korelasyon derecesi R^2 değerleri genellikle 0,9’dan büyüktür. Thomas hız sabiti k_{Th} değerleri 0,00712 - 0,05408 ml.dk.⁻¹.mg⁻¹ arasında değişmektedir. Ayrıca akış hızı 2 ml/dk.’dan 7,5 ml/dk.’ya artarken k_{Th} değeri de artmaktadır. Bu eğilim artırılmaya çalışılan tüm metaller için gözlenmiştir. Sadece 5 ml/dk. akış hızında Pb^{2+} giderimi için k_{Th} değeri 0,00595 olurken 2 ml/dk.’ da bu değer 0,00712’dir. Ancak burada sebep model verisinin uyumsuzluğu olabilir. Tüm Thomas model uygulamaları içinde en düşük R^2 değeri 0,57 ile 5 ml/dk. hızda Pb^{2+} için gözlenmiştir. Sonuç olarak akış hızı arttıkça k_{Th} değeri artmaktadır. Diğer yandan q_0 değerleri akış hızı ile ters orantılı olarak

hesaplanmıştır. Bir başka deyişle adsorpsiyon kapasitesi akış hızı arttıkça azalmıştır. A - K boncukları ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip metal Pb^{2+} 'dir. Thomas Modeline göre 2 ml/dk.'da q_0 değeri 182,2 mg Pb^{2+} /g A - K boncuğu'dur. Yine 5 ml/dk.'da Pb^{2+} için akış hızı artmasına rağmen q_0 değeri 268,49 mg Pb^{2+} /g A - K boncuğuna yükselmektedir. Ancak bu değer daha önce de bahsedildiği üzere R^2 'nin düşük olması nedeniyle güvenilir değildir. Cu^{2+} için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 64,92 mg/g A - K boncuğu olup en yüksek akış hızında Cd^{2+} 'dan çok daha verimli adsorplandığı gözlenmektedir. Örneğin; 7,5 ml/dk.' da Cu^{2+} 'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_0 31,26 mg/g A - K boncuğu iken bu değer en düşük hız değeri olan 2 ml/dk.'da Cd^{2+} ağır metali için 34,42 mg/g A - K boncuğu olarak kaydedilmiştir. Her üç metal birbiri ile kıyaslanacak olursa Pb^{2+} 5 ml/dk.'da diğer metaller için 2 ml/dk. akış hızında, en verimli adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır. Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 268,49 mg/g, 64,92 mg/g ve 34,42 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle Pb^{2+} Cu^{2+} 'ya göre 4 kat, Cu^{2+} 'da Cd^{2+} 'ya göre 2 kat fazla miktarda adsorplanmaktadır.

Literatür çalışmalarına bakıldığında, Roh vd. (2015) biyokömür alginat boncuğu kullanarak farklı akış hızı (0,25, 0,5, 1 ml/dk.) ve 20 mg/l derişimdeki Cd^{2+} ve TNT/RDX'in giderimi sağlanmış ve kolon kinetiğinin belirlenmesi için Thomas Modeli kullanılmıştır. Burada akış hızının artması ile birlikte q_0 değerlerinin azaldığı ve R^2 değerlerinin de arttığı görülmüştür. Örneğin Cd^{2+} için bakılacak olursa 0,25 ml/dk., 0,5 ml/dk. ve 1 ml/dk. için q_0 değerleri sırasıyla 13,369 mg/g, 9,661 mg/g ve 3,507 mg/g'dır. Aynı sırayla R^2 değerleri ise 0,842, 0,876 ve 0,888'dir. Çalışma kapsamında Cd^{2+} için elde edilen sonuçlar ile buradaki sonuçlar benzerlik göstermektedir. Güler (2010) ise aktif çamur biyosorbenti ile 100 mg/l derişimdeki Cu^{2+} , Ni^{2+} ve metilen mavisi sentetik çözeltileri için 2 ml/dk. akış hızında giderim çalışmaları yapmıştır. Thomas Modeli kullanarak q_0 değerleri hesaplanmıştır. Sırasıyla Cu^{2+} , Ni^{2+} ve metilen mavisi için q_0 değerleri 31,91 mg/g, 17,32 mg/g ve 86,23 mg/g olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışma kapsamında Adam Bohart Modeli kullanılmıştır. N_0 değerleri aynı sırayla 27,75 mg/l, 11,76 ve 26,43 mg/l olarak hesaplanmıştır. Demirçivi (2008) ise 820 mg/l derişimdeki bor çözeltisi modifiye zeolit kullanılarak giderilmiştir. Kolon kinetiğinin hesaplanması için Thomas Modeli kullanılmıştır. 3 ml/dk akış hızında q_0 'ı 7,74 mg/g, 7 ml/dk'da 5,89 mg/g ve 15 ml/dk'da ise 5,47 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca deneysel olarak hesaplanan q_{eq} değeri ve Thomas Modeli'ne göre hesaplanan q_0 değerleri Pb^{2+} hariç diğer metaller için uyushmaktadır. Örneğin 2 ml/dk.'da Cu^{2+} için q_{eq} değeri 62,9 mg/g iken q_0 değeri 64,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Cd^{2+} için 2 ml/dk.'da q_{eq} değeri 35,4 mg/g iken q_0 değeri 34,4 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ancak Pb^{2+} için Thomas modelinin uyushmadığı görülmektedir. Örneğin; Pb^{2+} için 2 ml/dk.'da q_{eq} değeri 107,2 mg/g iken q_0 değeri 182 mg/g ve 7,5 ml/dk.'da q_{eq} değeri 128,3 mg/g iken q_0 değeri 142,7 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı akış hızları için Thomas Model parametreleri (ağır metal konsantrasyonu 10 mg/l)

Akış hızı (ml/dk.)	Ağır metal	Thomas Modeli		
		k_{Th} (l/mg.saatt)	q_0 (mg/g)	R^2 (%)
2	Pb	0,00712	182,0	0,9
	Cu	0,01188	64,9	0,94
	Cd	0,02226	34,4	0,92
5	Pb	0,00595	268,5	0,57
	Cu	0,02665	40,2	0,94
	Cd	0,03950	25,1	0,86
7,5	Pb	0,01695	142,7	0,88
	Cu	0,03075	31,3	0,99
	Cd	0,05408	21,0	0,94

Çizelge 5.3’de sürekli sabit yataklı kolonda farklı akış hızları için Adam Bohart Model parametreleri hesaplanmıştır. Genel olarak A - K boncukları ile karışık ağır metallerin gideriminde Adam Bohart denklemi ile modelleme güvenilir görülmemektedir. Thomas modeli ile kıyaslandığında Adam Bohart korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) oldukça düşüktür. Bir nokta dışında R^2 değerleri 0,9’un altında hesaplanmıştır. Bu gerçeklerin içinde sonuçlar yorumlanacak olursa Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} için k_{AB} kinetik katsayıları 7×10^{-6} ile $1,6 \times 10^{-4}$ l/mg.dk. arasında değişmektedir. Deneyler sırasında test edilen üç akış hızında elde edilen k_{AB} değerlerinin akış hızının artması ile orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Örneğin; Pb^{2+} için 2 ml/dk.’da 7×10^{-6} l/mg.dk. olan k_{AB} değeri 5 ve 7,5 ml/dk. da sırası ile 1×10^{-5} ve 2×10^{-5} l/mg.dk. olarak hesaplanmıştır. Ek olarak A - K boncukları tarafından en az adsorplanan Cd^{2+} için k_{AB} değerleri en yüksektir. Adam Bohart modelinde doyumluk konsantrasyon değeri N_0 elde edilmektedir. En yüksek adsorpsiyon doyumluk değeri Pb^{2+} için 2 ml/dk. akış hızında 59835 mg/l olarak hesaplanırken en düşük adsorpsiyon doyumluk değeri Cd^{2+} için 7,5 ml/dk. akış hızında 3133 mg/l olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon doyumluk değeri akış hızının artması ile tüm metaller için azalma eğiliminde olup metaller birbiri ile kıyaslandığında N_0 değerleri $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ olarak sıralanmaktadır.

Çizelge 5.3. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı akış hızları için Adam Bohart Model parametreleri (ağır metal konsantrasyonu 10 mg/l)

Akış hızı (ml/dk.)	Ağır metal	Adam Bohart Modeli		
		k_{AB} (l/mg.dk.)	N_0 (mg/l)	R^2 (%)
2	Pb	0,000007	62652	0,94
	Cu	0,000007	33281	0,86
	Cd	0,00001	22859	0,82
5	Pb	0,00001	57338	0,32
	Cu	0,00005	8926	0,68
	Cd	0,00012	4130	0,88
7,5	Pb	0,00002	40052	0,72
	Cu	0,00008	6920	0,58
	Cd	0,00016	3267	0,74

Ağır metal gideriminde A - K boncukları ile sentetik sudan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} ağır metallerinin giderim çalışmaları sonucunda q_{top} , m_{top} , %R ve q_{eq} başlangıç konsantrasyonu parametresine göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında her farklı derişimde farklı miktarlarda ağır metal sisteme verilmiştir. Örneğin; 10 mg/l'de Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} için 1296 mg metal sisteme verilmiştir. 25 mg/l'de 1620 mg, 50 mg/l derişimde ise toplamda 2475 mg ağır metal sisteme verilmiştir. Buradan başlangıç metal konsantrasyonunun artması ile sisteme yüklenen toplam ağır metal miktarının yani m_{top} değerinin de arttığı görülmektedir. Ayrıca sisteme yüklenen metal miktarı arttıkça toplam tutulan metal miktarı ve verim azalmıştır. Sadece Pb^{2+} için tutulan metal miktarı ve verimler de yükseliş görülmektedir. Örneğin; 10 mg/l'de 435,4 mg/g Cu^{2+} tutulurken verim %34, 25 mg/l'de 372,2 mg/g Cu^{2+} tutulmuş ve verim %23 iken 50 mg/l'de 258,9 mg/g Cu^{2+} tutulmuş ve verim %10'lara kadar düşmüştür. Benzer eğilim Cd^{2+} için de gözlenirken Pb^{2+} için durum farklıdır. Örneğin; 10 mg/l'de 1172,5 mg/g Pb^{2+} tutulmuş ve verim %90, 25 mg/l'de 1464,2 mg/g Pb^{2+} tutulmuş ve verim yine %90 olurken 50 mg/l'de 2384,7 mg/g Pb^{2+} tutulmuş ve verim %96 olmuştur. Buradan da görüleceği üzere hesaplanan değerlere bakıldığında A - K boncukları tarafından en fazla tutulan metalin Pb^{2+} olduğu bunu önce Cu^{2+} sonra da Cd^{2+} takip ettiği görülmektedir. Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorbat miktarları yani q_{eq} değerlerine bakılırsa q_{top} değeri ile aynı eğilimi izlemektedir. Örneğin; 10 mg/l'de Pb^{2+} için q_{eq} değeri 117,3 mg/g iken 50 mg/l' de q_{eq} 238,5 mg/g' a yükselmiştir. Cu^{2+} için örnek verilecek olursa 25 mg/l'de 37,2 mg/g olan q_{eq} değeri 50 mg/l'de 25,9 mg/g'a düşmüştür. Benzer şekilde Cd^{2+} için de konsantrasyona bağlı olarak q_{eq} değerleri

azalmıştır. 10 mg/l'de q_{eq} 25,6 mg/g ölçülürken 25 mg/l'de 20,6 mg/g'a düşmüştür. Yaklaşık %20 bir düşüş görülmüştür.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, Demirçivi (2008) modifiye zeolit kullanarak sentetik çözeltilerden bor giderimi sağlamış ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini incelemiştir. 10 g adsorbent kullanarak yaptığı deneyde 20 mg/l'de 0,1 mg/g bor tutulmuş ve verim %98,46 olmuştur. 40 mg/l'de 0,19 mg/g bor tutunmuş verim ise %97,33 olmuştur. 60 mg/l'de 0,29 mg/g bor tutumu sağlanmış, verim %95,36 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görülebileceği gibi, başlangıç çözelti konsantrasyonunun artması bor giderim yüzdesinde az da olsa azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 5.4. A - K boncuğu ile sentetik sudan farklı metal konsantrasyonlarında ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

Metal konsantrasyonu (mg/l)	Ağır metal	m_{top} (mg)	q_{top} (mg)	%R	q_{eq} (mg/g)
10	Pb	1296	1172,5	90	117,3
	Cu		435,4	34	43,5
	Cd		256,3	20	25,6
25	Pb	1620	1464,2	90	146,4
	Cu		372,2	23	37,2
	Cd		205,5	13	20,6
50	Pb	2475	2384,7	96	238,5
	Cu		258,9	10	25,9
	Cd		163,2	7	16,3

Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da ilgili iki modelden elde edilen sonuçlar farklı başlangıç konsantrasyonlarında A - K boncuklarına adsorbe olan Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} ağır metalleri için özetlenmektedir. Çizelge 5.5'den görüldüğü gibi genel olarak adsorpsiyon verilerinin Thomas Modeli ile daha başarılı bir şekilde modellendiği söylenebilir. Çünkü verilerin modele uyumunu gösteren korelasyon derecesi R^2 değerleri her ne kadar Pb^{2+} için 0,57 ile 0,71 arasında olsa da genellikle 0,9'dan büyüktür. Thomas hız sabiti k_{Th} değerleri 0,00595 - 0,20820 ml.dk.⁻¹.mg⁻¹ arasında değişmektedir. Ayrıca başlangıç metal konsantrasyonu 10 mg/l'den 50 mg/l'ye artarken k_{Th} değeri de artmaktadır. Bu eğilim artırılmaya çalışılan tüm metaller için gözlenmiştir. Tüm Thomas model uygulamaları içinde en düşük R^2 değeri 0,57 ile 10 mg/l derişimde Pb^{2+} için gözlenmiştir. Sonuç olarak derişim arttıkça k_{Th} değeri artmaktadır. Diğer yandan q_0 değerleri konsantrasyon ile ters orantılı olarak hesaplanmıştır. Thomas Model sonuçlarına göre A - K boncukları ile en

yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip metal Pb^{2+} 'dır. Thomas Modeline göre 10 mg/l'de Pb^{2+} için en yüksek olan q_0 değeri 268,5 mg/g'dır. Ancak bu değer R^2 değerinin düşük olması nedeniyle çok da güvenilir değildir. Başka bir örnekle 25 mg/l'de Pb^{2+} için q_0 değeri 152,2 mg/g, 50 mg/l'de ise q_0 değeri 161,6 mg/g'dır. Diğer metallere bakıldığında Cu^{2+} için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 10 mg/l derişimde elde edilmiş ve q_0 değeri 40,2 mg/g'dır. Bu değer derişim 50 mg/l'ye çıktığında azalma göstermiş ve 4,6 mg/g olarak hesaplanmıştır. Cd^{2+} 'nın 10 mg/l'de q_0 değeri 25,1 mg/g iken 25 mg/l'de 6,6 mg/g'dır. Tüm metaller için en iyi adsorpsiyon kapasitelerine 10 mg/l'de ulaşılmıştır.

Literatür çalışmalarına bakılırsa, Demirçivi (2008) modifiye zeolit ile sentetik sudan bor giderimi sağlamak amacıyla yaptığı çalışmada 4 ml/dk. akış hızında 40 ve 80 mg/l'lik başlangıç çözelti konsantrasyonları için Thomas modelini kullanmış ve 40 mg/l'de k_{Th} ve q_0 değeri sırasıyla 0,819 ml/mg.dk. ve 0,44 mg/g'dır. 80 mg/l'de ise aynı sırayla 0,492 ml/mg.dk. ve 0,11 mg/g'dır. Her iki deney için de R^2 değeri %93'ün üzerinde olduğu için sonuçlar doğru modellenmiştir. Buradan anlaşılabacağı üzere başlangıç metal konsantrasyonunun artması ile k_{Th} ve q_0 değerleri düşmüştür. Roh vd. (2015) ise biyokömür alginat kullanarak 0,25 ml/dk. akış hızında 10 ve 20 mg/l derişimdeki Cd^{2+} , TNT ve RDX giderimini sağlamıştır. Thomas modeli uygulanması sonucunda 10 mg/l' de Cd^{2+} için k_{Th} ve q_0 değerleri sırasıyla 0.00144 l/mg/saat ve 9,61 mg/g'dır. R^2 değeri ise 0,772'dir. 20 mg/l'ye bakılırsa k_{Th} 0.00081 l/mg/saat ve q_0 13.369 mg/g olup R^2 değeri 0,842' dir. Buradan özetle konsantrasyon arttıkça çalışmamızda olduğu gibi k_{Th} azalmış ve q_0 değerleri artış göstermiştir. Ancak TNT bizim çalışmamızda olduğu gibi konsantrasyon artışıyla k_{Th} artış gösterirken q_0 azalış göstermiştir. Örneğin 10 mg/l'de k_{Th} 0,00074 l/mg/saat olurken q_0 değeri 20,218 mg/g'dır. 20 mg/l'de ise k_{Th} 0,00106 l/mg/saat iken q_0 değeri 16,906 mg/g'dır.

Ayrıca deneysel olarak hesaplanan q_{eq} değeri ve Thomas Modeli'ne göre hesaplanan q_0 değerleri 10 mg/l'de Cu^{2+} ve Cd^{2+} için çok iyi uyushmaktadır. Ancak diğer metaller ve konsantrasyon için her ne kadar R^2 değerleri %90 üstü olsa da model uyum sağlayamamıştır. Örneğin; 10 mg/l'de Cu^{2+} için q_{eq} değeri 43,5 mg/g iken q_0 değeri 40,2 mg/g'dır. Başka bir örnekle 10 mg/l'de Cd^{2+} için q_{eq} değeri 25,6 mg/g olurken q_0 değeri 25,1 mg/g'dır. Ancak aynı uyum diğer sonuçlar için sağlanamamıştır. Örneğin; 50 mg/l'de Pb^{2+} için q_{eq} değeri 238,5 mg/g olurken q_0 değeri 161,6 mg/g'dır.

Çizelge 5.5. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı başlangıç metal konsantrasyonları için Thomas Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk.)

Metal konsantrasyonu (mg/l)	Ağır metal	Thomas Modeli		
		k_{Th} (l/mg.saatt)	q_0 (mg/g)	R^2 (%)
10	Pb	0,00595	268,5	0,57
	Cu	0,02665	40,2	0,94
	Cd	0,03950	25,1	0,86
25	Pb	0,01005	152,2	0,71
	Cu	0,04510	12,0	0,95
	Cd	0,08505	6,6	0,97
50	Pb	0,01235	161,6	0,63
	Cu	0,11190	4,6	0,97
	Cd	0,20820	2,3	0,97

Çizelge 5.6’da sürekli sabit yataklı kolonda farklı başlangıç konsantrasyonları için Adam Bohart Model parametreleri hesaplanmıştır. Genel olarak A - K boncukları ile karışık ağır metallerin gideriminde Adam Bohart denklemi ile modelleme güvenilir görülmektedir. Thomas modeli ile kıyaslandığında Adam Bohart korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) oldukça düşüktür. Bir nokta dışında R^2 değerleri 0,9’un altında hesaplanmıştır. Bu gerçeklerin içinde sonuçlar yorumlanacak olursa Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} için k_{AB} kinetik katsayıları 2×10^{-6} ile $1,4 \times 10^{-4}$ l/mg.dk. arasında değişmektedir. Deneyler sırasında test edilen üç başlangıç metal konsantrasyonunda da elde edilen k_{AB} değerlerinin başlangıç metal konsantrasyonunun artması ile azaldığı belirlenmiştir. Örneğin; 10 mg/l’de Pb^{2+} için k_{AB} değeri 0,00001 l/mg.dk. iken 25 mg/l ve 50 mg/l için sırası ile 0,000008 ve 0,000002 l/mg.dk. olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Pb^{2+} için doygunluk değeri olan N_0 değerinin konsantrasyon ile arttığı belirlenmiştir. Örnek olarak 10 mg/l’de N_0 değeri 57338 ml/l iken 25 mg/l ve 50 mg/l derişim için sırasıyla 69085 ve 330041 mg/l’ye yükseliş göstermiştir. En yüksek doygunluk değeri ise 330041 mg/l olan Pb^{2+} ’da görülmüştür. En düşük doygunluk değeri ise 4130 mg/l değerine sahip olan Cd^{2+} ’dır. Adsorpsiyon doygunluk değeri olan N_0 değerlerinin başlangıç metal konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.6. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı başlangıç metal konsantrasyonları için Adam Bohart Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk.)

Metal konsantrasyonu (mg/l)	Ağır metal	Adam Bohart Modeli		
		k_{AB} (l/mg.dk.)	N_0 (mg/l)	R^2 (%)
10	Pb	0,00001	57338	0,32
	Cu	0,00005	8926	0,68
	Cd	0,00012	4130	0,88
25	Pb	0,000008	69085	0,82
	Cu	0,000012	20154	0,78
	Cd	0,000012	17033	0,85
50	Pb	0,000002	330041	0,78
	Cu	0,00001	21248	0,94
	Cd	0,000014	12763	0,87

Çizelge 5.7’de ağır metal gideriminde A - K boncukları ile sentetik sudan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} ağır metallerinin giderim çalışmaları sonucunda q_{top} , m_{top} , %R ve q_{eq} adsorbent miktarı parametresine göre hesaplanmıştır. Sonuçlara bakıldığında 10 g adsorbent kullanılarak yapılan deneyde 1296 mg ağır metal, 20 g adsorbent kullanılarak yapılan deneyde ise 1719 mg ağır metal sisteme verilmiştir. Ayrıca adsorbent miktarının artması ile sisteme verilen ağır metal ve toplam tutulan metal miktarlarının da arttığı görülmektedir. Örneğin; 10 g adsorbent kullanıldığında Pb^{2+} için 1172,5 mg Pb^{2+} tutumu sağlanırken 20 g adsorbent kullanıldığında 1657,5 mg olarak hesaplanmıştır. Bu artışın bütün metaller için görülmesi diğer deneylerden farklı olarak burada görülmektedir. Örneğin; 10 g adsorbent kullanıldığında 435,4 mg Cu^{2+} tutulurken 20 g adsorbent kullanıldığında 929,3 mg Cu^{2+} tutulmuştur. 10 g adsorbentte 256,3 mg Cd^{2+} tutulurken 20 g adsorbent ile 570,2 mg Cd^{2+} tutumu sağlanmıştır. Ayrıca %R değerlerinin de adsorbent miktarı ile arttığı görülmektedir. Örneğin; Pb^{2+} için 10 g’da verim %90 iken 20 g için %96 değerine ulaşılmıştır. Diğer metaller için verim her ne kadar düşük olsa da adsorbent miktarı ile yine de artış görülmüştür. Örnek verilirse Cd^{2+} için 10 g adsorbent kullanıldığında verim %20 iken adsorbent miktarı 20 g’a çıkarıldığında verim %33’e yükselmiştir. Maksimum adsorplama kapasiteleri q_{eq} değerlerine bakıldığında Pb^{2+} hariç diğer iki metalde artış görülmüştür. Örneğin; 10 g adsorbent kullanıldığında Cu^{2+} için q_{eq} değeri 43,5 mg/g iken 20 g’da 46,5 mg/g’a yükselmiştir. Cd^{2+} için 10 g’da 25,6 mg/g iken 20 g’da 28,5’e yükselmiştir. Ancak Pb^{2+} için 10 g’da 117,3 mg/g olan q_{eq} değeri 20 g’da 82,9’a düşmüştür.

Literatür çalışmalarına bakıldığında; Pala (2006) 46 ve 20 g klinoptilolit kullanarak 1,6 mg Pb²⁺/2000ml saf su 80 ml/dk.'da kolondan geçirerek giderim çalışması yapmıştır. 46 g ve 20 g klinoptilolit konulan kolon deneylerinde sırayla 0,066 mg ve 0,114 mg gram başına giderilen Pb²⁺ miktarı olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada maksimum kurşun giderme verimi %78 olarak bulunmuştur. Malkoç ve Nuhoglu (2006) ise palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı ile 100 mg/l Cr⁶⁺ iyonunu 5 g adsorbent kullanarak 25,54 mg/g yatak kapasitesinde giderilirken 10 g için 26,647 mg/g ve 30 g adsorbentte ise 34,53 mg/g kapasite ile giderildiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.7. A - K boncuğu ile sentetik sudan farklı adsorbent miktarlarında ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent Miktarı (g)	Ağır metal	m _{top} (mg)	q _{top} (mg)	%R	q _{eq} (mg/g)
10	Pb	1296	1172,5	90	117,3
	Cu		435,4	34	43,5
	Cd		256,3	20	25,6
20	Pb	1719	1657,5	96	82,9
	Cu		929,3	54	46,5
	Cd		570,2	33	28,5

Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da ilgili iki modelden elde edilen sonuçlar iki farklı adsorbent miktarında A - K boncuklarına adsorbe olan Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ ağır metalleri için özetlenmektedir. Çizelge 5.8'den görüldüğü gibi genel olarak adsorpsiyon verilerinin Thomas Modeli ile daha başarılı bir şekilde modellendiği söylenebilir. Çünkü verilerin modele uyumunu gösteren korelasyon derecesi R² değerleri Pb²⁺ için diğer metallerle göre düşük olsa da genellikle %90'ın üstünde değerler elde edilmiştir. İlgili çizelgeden anlaşılabileceği üzere adsorbent miktarının artması ile k_{Th} sabitlerinin azaldığı görülmektedir. Örneğin; 10 g'da Pb²⁺ için k_{Th} değeri 0,00595 l/mg.saat iken 20 g' da bu değer 0,00560'a düşmüştür. Adsorbent miktarının artması ile q₀ değerleri artmaktadır. Örneğin; 10 g'da Cu²⁺ için 40,2 mg/g olan q₀ değeri 20 g'da 85,7 mg/g olmuştur. Başka bir örnekle 10 g'da Cd²⁺ için q₀ değeri 25,1 mg/g iken 20 g' da 44 mg/g' a yükseliş göstermiştir. Tüm Thomas model uygulamaları içinde en düşük R² değeri olan %57 Pb²⁺ için 10 g adsorbent kullanılarak yapılan çalışmada görülmüştür. Diğer yandan A - K boncukları tarafından en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan metal Pb²⁺ dır. En yüksek q₀ değeri 20 g adsorbent kullanıldığında Pb²⁺ için 377,8 mg/g olarak en düşük adsorpsiyon kapasitesi ise 10 g adsorbent kullanıldığında Cd²⁺ için 25,1 mg/g olarak bulunmuştur.

Literatür çalışmalarında ise; Malkoç ve Nuhoglu (2006) palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı ile 100 mg/l Cr⁶⁺ iyonunu giderme çalışması yapmış ve benzer şekilde

adsorbent miktarının artmasıyla q_0 değerinin arttığı ve k_{Th} değerinin azaldığı görülmektedir. Örneğin; 10 g adsorbent kullanıldığında k_{Th} ve q_0 değerleri sırasıyla 0,00005 ml/mg.dk. ve 27,23 mg/g iken 20 g adsorbent kullanıldığında 0,00003 ml/mg.dk. ve 32,45 mg/g değerleri bulunmuştur. Ayrıca adsorbent miktarının artmasıyla R^2 değerleri de artış göstermiştir. Örneğin; 10 g adsorbentte R^2 değeri 0.847 iken 20 g için bu değer 0.970 olmuştur. Ancak adsorbent miktarı 30 g'a çıkarıldığında R^2 değeri 0.816'e düşmüştür.

Ayrıca deneysel olarak hesaplanan q_{eq} değeri ve Thomas Modeli'ne göre hesaplanan q_0 değerleri 10 g adsorbent kullanılarak yapılan deneyde Cu^{2+} ve Cd^{2+} için çok iyi uyushmaktadır. Ancak diğer deneylerde her ne kadar korelasyon katsayısı yüksek olsa da model q_{eq} değerleri ile uyum sağlayamamıştır. Örneğin; Cu^{2+} için 10 g adsorbentte q_{eq} değeri 43,5 mg/g iken q_0 değeri 40,2 mg/g'dır. Ancak Pb^{2+} için 10 g adsorbentte q_{eq} 117,3 mg/g iken q_0 değeri 268,5 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.8. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı adsorbent miktarları için Thomas Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk., başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l)

Adsorbent Miktarı (g)	Ağır metal	Thomas Modeli		
		k_{Th} (l/mg.saatt)	q_0 (mg/g)	R^2 (%)
10	Pb	0,00595	268,5	0,57
	Cu	0,02665	40,2	0,94
	Cd	0,03950	25,1	0,86
20	Pb	0,00560	377,8	0,69
	Cu	0,01590	85,7	0,99
	Cd	0,02885	44,0	0,99

Çizelge 5.9'da iki farklı adsorbent miktarı için Adam Bohart model hesaplamaları yer almaktadır. Adam Bohart modeline göre hesaplanan korelasyon katsayıları Thomas modeline göre daha düşüktür. İki nokta dışında Adam Bohart modeli ile hesaplanan R^2 değeri 0,90'ın altındadır. Sonuçlar yorumlanacak olursa adsorbent miktarı arttıkça k_{AB} değerlerinde ciddi bir azalma görülmektedir. Örneğin 10 g adsorbent miktarında Pb^{2+} için k_{AB} değeri 0,00001 l/mg.dk. iken 20 g adsorbent için 0,0000024 l/mg.dk. olarak hesaplanmıştır. Cu^{2+} ise 10 g adsorbentte k_{AB} değeri 0,00005 l/mg.dk.'dan 20 g adsorbentte k_{AB} değeri 0,0000032 l/mg.dk.'ya düşmüştür. Cd^{2+} ise 10 g adsorbentte k_{AB} değeri 0,00012 l/mg.dk.'dan 0,000008 l/mg.dk.'ya düşmüştür. Doygunluk değerleri olan N_0 'a bakıldığında A - K boncukları tarafından en yüksek adsorpsiyon doyumluk konsantrasyonu Pb^{2+} için hesaplanmıştır. En yüksek N_0 değeri 20 g adsorbent ile Pb^{2+} için 151584 mg/l olarak bulunmuştur. En düşük değer ise 10 g adsorbentte Cd^{2+} için 4130

mg/l'dir. Adsorbent miktarının artmasıyla artan doygunluk değerlerine örnek vermek gerekirse Cu^{2+} için 10 g adsorbentte elde edilen 8926 mg/l değeri 20 g adsorbentte 66242 mg/l'ye yükselmiştir.

Dalkılınc (2015) yaptığı çalışmada balkabağı kabukları ile sürekli adsorpsiyon sisteminde 10 mg/l derişimdeki Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 boyalarının giderimi araştırılmış ve yatak yüksekliğinin etkisi de incelenmiştir. Çalışma kapsamında Adam Bohart modeli kullanılmıştır. k_{AB} değerleri 5 cm, 10 cm ve 15 cm yatak yüksekliklerinde sırasıyla $0,83 \times 10^{3+}$, $0,9 \times 10^{3+}$ ve $1,47 \times 10^{+3}$ l/mg.dk. olarak hesaplanmıştır. N_0 değerleri yine aynı sırayla 2479, 1867 ve 1586 mg/l'dir. R^2 değerleri ise 3 farklı yatak yüksekliği için 0,97, 0,87 ve 0,66'dır. Korelasyon katsayılarının düşük olması nedeniyle Adam Bohart modelinin bu çalışma için uygun görünmediği açıklanmıştır.

Çizelge 5.9. Sürekli sabit yataklı kolonda farklı adsorbent miktarları için Adam Bohart Model parametreleri (akış hızı 5 ml/dk., başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l)

Adsorbent Miktarı (g)	Ağır metal	Adam Bohart Modeli		
		k_{AB} (l/mg.dk.)	N_0 (mg/l)	R^2 (%)
10	Pb	0,00001	57338	0,32
	Cu	0,00005	8926	0,68
	Cd	0,00012	4130	0,88
20	Pb	0,0000024	151584	0,75
	Cu	0,0000032	66242	0,90
	Cd	0,000008	25574	0,92

6. SONUÇLAR

İlgili tez kapsamında oluşturulan kompozit A - K boncukları sürekli işletilen kolon düzeneğinde karışık bir metal çözeltisinin arıtımı için kullanılmıştır. Çalışma kapsamında Pb^{2+} , Cu^{2+} , ve Cd^{2+} ağır metallerinin sentetik atıksudan uzaklaştırma verimine etki edebilecek akış hızı, ağır metal konsantrasyonu, yatak kalınlığı gibi parametreler belirlenen aralıklarda uygulanmış ve deneyler yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- Öncelikle oluşturulan boncukların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. ImageJ programı yardımıyla elde edilen boyut dağılımı analizine göre boncuklar homojen olarak 1,3 - 1,4 mm çapında dağılmaktadır. Yüzey alanı için yapılan BET analizlerinde klinoptilolit'in yüzey alanının daha fazla olduğu ve düşük yüzey alana sahip alginat ile birleştirilmesinin pozitif bir yaklaşım olduğu gözlenmektedir. SEM analizleri ile alginat boncukları ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası A - K boncuklarının yüzey karakteri incelemelerinde ise alginatın klinoptilolit ile olan birleşimi boncuk yapısında gözlenen pürüzlülük ve tabakalaşmanın artması ile tanımlanmıştır. Ağır metal adsorpsiyonu ile gözenekler ve pürüzlülük artmış ve EDX analizleri ile de tutulan metaller tespit edilmiştir.
- A - K boncuklarının adsorpsiyon eğilimi değerlendirildiğinde en çok Pb^{2+} iyonunun tercih edildiği gözlenmiştir. Pb^{2+} iyonuna olan çekim gücü diğer iyonlara göre o kadar fazladır ki araştırılan deney şartlarının hiçbirinde Pb^{2+} için kolon doygunluğa ulaşmamıştır. Pb^{2+} iyonunu Cu^{2+} daha sonra da Cd^{2+} takip etmektedir. Adsorpsiyon dereceleri bazen benzer olsa da Cu^{2+} 'nın A - K boncukları tarafından daha verimli giderildiği açıktır.
- Test edilen akış hızları 2,5 ve 7,5 ml/dk. olup bunlardan 2 ml/dk. akış hızı her ne kadar arıtım zamanını uzatsa da üç metalin birlikte giderim veriminin artırılması için önerilebilecek tek değerdir. 5 ve 7,5 ml/dk. hızları özellikle Cd^{2+} verimlerini %20'ler düzeyine indirmekte olup hızla kırılma noktasına ulaşılmıştır.
- Atıksulardaki ağır metal konsantrasyonları düşünüldüğünde esasen adsorpsiyon ekonomik nedenlerden dolayı daha çok düşük konsantrasyonlardaki yüksek debili atıksularda seçici bir giderim yöntemi olarak tercih edilmektedir. İlgili çalışma kapsamında 10 - 50 mg/l ağır metal konsantrasyonlarında deneyler yürütülmüştür. Konsantrasyondaki artış her ne kadar Pb^{2+} iyonu için olumlu olsa da çoklu metal arıtımını negatif etkilemiştir. Dolayısıyla sürekli akışlı adsorpsiyon kolonlarında A - K boncuklarının düşük metal konsantrasyonlarında arıtımı için daha elverişli olduğu sonucuna varılabilir.
- Adsorpsiyon kolonlarında en/boy oranı oldukça yüksektir. Bu durum sürekli atıksu akımı altında adsorbente kirleticiyi sudan uzaklaştırması için yeterli temas zamanını sağlar. İlgili çalışma kapsamında adsorbent miktarı ve deneysel süreç düşünülerek 10 g A - K boncukları ile deneyler yürütülmüş ek olarak 20 g'lık A - K boncuğu kullanılarak yatak yüksekliğinin ağır metal giderimine etkisi irdelenmiştir. Yatak yüksekliğinin artması aynı akışta hem temas süresini artırmış hem de aynı metal konsantrasyonları için daha fazla adsorpsiyon yüzeyi sağlamıştır. Bu durum uzaklaştırılan ağır metal miktarının artmasına ve çoklu metal gideriminin uygulanabilirliğine bir adım daha yaklaşmıştır.
- Adsorpsiyon kolonlarından elde edilen verilerin modellenmesi için en çok tercih edilen iki model, Thomas ve Adam Bohart, ilgili çalışmanın tüm verilerine

uygulanmıştır. Genel olarak A - K boncukları ile ağır metal gideriminin Thomas modeline daha uyumlu olduğu gözlenmiştir. Uygunluk ilgili metalin hem kırılma hem de doygunluk konsantrasyonunun gözleendiği durumlarda daha yüksek oranda ortaya konulabilmektedir.



7. KAYNAKLAR

- Alyüz, B. ve Veli, S. 2005. Ağır Metal İçeren Atık Su Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbenler. *Mühendislik ve Fen Bil. Derg.*, Sigma 2005/3.
- An, B., Son, H., Chung, J., Choi, J., Lee, S. and Hong, S., 2013. Calcium and Hydrogen Effects During Sorption Of Copper Onto An Alginate-Based İon Exchanger: Batch And Fixed-Bed Column Studies. *Chemical Engineering Journal* 232 (2013) 51–58
- Argun, M. E. 2007. Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya. 159s.
- Ateş, A. 2006. Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya. 181s.
- Bektaş, N. 2009. Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. İstanbul. 75s.
- Bilgin, Ö. ve Koç E. 2013. Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (1): 169-174, 2013 .
- Bozanta, E. ve Ökmen, G. 2011. Biyosorpsiyon ve Mikroorganizmalar. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 4 (2):69-77, 2011.
- Bozkurt, B. 2012. Kahve Telvesiyle Atıksulardan Ağır Metal Adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul. 53s.
- Cataldo, S., Gianguzza, A., Merli, M., Muratore, N., Piazzese, D., Liveri, M.L.T. 2014. Experimental and robust modeling approach for lead (II) uptake by alginate gel beads: Influence of the ionic strength and medium composition. *Journal of colloid and interface science*, 434: 77-88.
- Chmielewská, E., Sabová, L., Peterlik, H., Wu, A. 2011. Batch-Wise Adsorption, Saxs And Microscopic Studies Of Zeolite Pelletized With Biopolymeric Alginate. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, 28 (1), 63-71.
- Choi, H., Yu, S.W. and Kim, K.H. 2016. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63 (2016) 4 82–4 89.
- Çelik, C., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A. ve Odabaşı, M. 2017. Koku Oluşumuna Neden Olan Uçucu Organik Bileşiklerin Zeolit Adsorbsiyonu İle Giderimi. VII. Ulusal Hava Kirliliği Ve Kontrolü Sempozyumu. 265-267, 1-3 Kasım Akdeniz Üniversitesi Antalya
- Clementı, F. 1997. Alginate Production By Azotobacter Vinelandii. *Critical Reviews İn Biotechnology*, 17 (4), 327–361.

- Dalkılınç, M. 2015. Düşük Maliyetli Biosorbent ile Sabit Yataklı Kolonda Reaktif Blue 21 ve Reaktif Red 250 Boyar Maddelerin Giderimi ve Atılım Eğrilerinin Modellemesi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum. 84s.
- Dang, H., Zhang, Y., Du, P. 2014. Enhanced Removal Of Soluble Cr(VI) By Using Zero-Valent Iron Composite Supported By Surfactant-Modified Zeolites. *Water Science And Technology*, 70 (8), 1398 – 1404.
- Delshade, E. S., Yangjeh, A. H. and Moghaddam, M. K. 2011. Hydrothermal Low-Temperature Preparation and Characterization Of ZnO Nanoparticles Supported On Natural Zeolite As A Highly Efficient Photocatalyst. *Monatsh Chem* (2011) 142:119–129
- Demir, E. ve Yalçın, H. 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7 (2): 70-79, 2014
- Demirçivi, P. 2008. Atık Sulardan Kesikli Ve Sürekli Sistemlerle Bor Giderimi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul. 94s.
- Demirel, D. Ş., Demirel, R. ve Doran, İ. 2010. Doğal Zeolitlerin Hayvancılıkta Kullanım Olanakları. *Hr.Ü.Z.F. Dergisi*, 2010, 14(2): 13-20
- Doğan, H. 2012. “Preparation And Characterization Of Calcium Alginate-Based Composite Adsorbents For The Removal Of Cd, Hg, And Pb Ions From Aqueous Solution”. *Toxicological And Environmental Chemistry*, 94 (3), 482 – 499.
- Engin, M. 2010. Yerli Zeolit (Klinoptilolit) Dolgu Maddesinin Kağıt Nitelikleri Üzerine Etkisi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul. 77s.
- Eren, F. 2013. İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltiler ve Atıksudan Sülfat Gideriminin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir. 93s.
- Ersoy, B., Demir, C., Çelik, M.S. 2001. Klinoptilolit Htab Adsorpsiyonuna Farklı Katyon Formlarının ve Farklı Değerlikli Tuzların Etkisi. 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.
- Garcia - Mendieta, A., Solache - Rios, M., Olguin, M. T. 2009. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite - rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Microporous and mesoporous Materials*, 118: 489-495.
- Gedik, K. 2006. Cadmium removal using clinoptilolite: influence of conditioning and regeneration. Graduate thesis, Middle East Technical University, Ankara, 102 p.
- Gedik, K., İmamoğlu, İ. 2008. Removal Of Cadmium From Aqueous Solutions Using Clinoptilolite: Influence Of Pretreatment And Regeneration. *Journal Of Hazardous Materials*, 155, 385 – 392.

- Gökbulut, İ. ve Öztürk, F. S. 2018. Gıda Mikroenkapsülasyonunda Aljinat Kullanımı. Batman University, *Journal of Life Sciences* Volume 8, Issue ½.
- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S. 2012. Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (1): 63-68.
- Güler, Ü. A. 2010. Farklı Biyosorbentler Üzerine Cu(II), Ni(II) ve Metilen Mavisi Biyosorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi. Doktora tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas. 326s.
- Hamutoğlu, R. , Dinçsoy, A., Duman, D., Aras S. 2012. Biosorption, Adsorption, Phytoremediation Methods And Applications. *Turk Hij Den Biyol Derg:* 2012;69(4):235-25
- Harman, H. 2010. Hidrometalurjik Yöntemlerle Bakır Kimyasalları Üreten Tesislerden Çıkan Bakır İçerikli Atık Suların İyon Değişimi Metodu İle Temizlenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul. 67s.
- Hedström, A. and Amofah, L. 2008. Adsorption and Desorption Of Ammonium By Clinoptilolite Adsorbent In Municipal Wastewater Treatment Systems. *J. Environ. Eng. Sci.* 7: 53–61 (2008)
- Hrenovic, J., Milenkovic, J., Daneu, N., Kepcija, R. M. and Rajic, N. 2012. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles supported onto natural clinoptilolite. *Chemosphere* 88 (2012) 1103–1107.
- Kara, S. 2003. Doğal Klinoptilolit ile Sulu Çözeltilerden Kurşun Giderimi. Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze. 114s.
- Karaman, İ. 2010. Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara. 122s.
- Kaygusuz, H. 2011. Biyopolimer – Kil Nanokompozitlerinden Kontrollü Protein Salımı. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul. 61s.
- Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyüz, T. 2007., Kinetics And Equilibrium Studies Of Heavy Metal Ions Removal By Use Of Natural Zeolite. *Desalination*, 214, 1–10.
- Küçükçapraz, D., Üçgül, İ. ve Elibüyük, U. 2016. Alginatlar ve Tekstilde Lif Uygulamaları. *ANKA e-DERGİ Journal of Phoenix* (Cilt 1/Sayı 1/Yıl 2016)
- Lagoa, R. and Rodrigues, J. R. 2007. Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption Applications and Studies of Lead Uptake. *Appl Biochem Biotechnol* (2007) 143:115–128
- Li, X., Qi, Y., Li, Y., Zhang, Y., He, X. and Wang, Y. 2013. Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium(IV) and their effective removal

- for Pb^{2+} in aqueous solutions by using a batch and continuous systems. *Bioresource Technology* 142 (2013) 611–619
- Malkoç, E. ve Nuhoğlu, Y. 2006. Palamut Meşesi (*Quercus İthaburensis*) Atığı İle Sabit Yataklı Kolonda Cr(VI) Biyosorpsiyonu. *Deü Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* Cilt: 8 Sayı: 2 s. 31-45 Mayıs 2006
- Mier, M. V., Callejas, R. L., Gehr, R., Cisneros, B. E. J. and Alvarez, P. J. J. 2001. Heavy Metal Removal With Mexican Clinoptilolite: Multi-Component Ionic Exchange. *Elsevier Science, Wat. Res.* Vol. 35, No. 2, pp. 373±378, 2001.
- Mihçioğur, H. 2009. Atıksulardan Cr^{6+} İyonunun Sentetik ve Doğal Maddeler Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi. Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri. 54s.
- Minareci, O., Öztürk, M. ve Minareci, E. 2004. Manisa Belediyesi Evsel Atık Su Arıtma Tesisinin, Gediz Nehrinin Ağır Metal Kirliliğine Olan Etkilerinin Belirlenmesi. *Trakya Univ J Sci*, 5(2): 135-139, 2004
- Murat, S. 2007. Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Nikel Gideriminde Kolon Çalışmaları. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul. 46s.
- Okumuş, E. 2007. Küçükçekmece Gölü Sedimentinde Ağır Metal (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) Adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul. 93s.
- Orbak, İ. 2009. Aktif Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 208 s.
- Özbolat, G. ve Tuli, A. 2016. Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Archives Medical Review Journal* 2016; 25(4):502-521.
- Özdemir, Ö. 2007. Modifiye Edilmiş Zeolit Yataklı Reaktörde Tekstil Endüstrisi Boyahane Atıksularından Renk Gideriminin Araştırılması. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul. 169s.
- Pala, A. 2006. Doğal Zeolitlerin Atıksuda Kurşun Gideriminde Kullanılması. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 74 s.
- Park, H. G., Kim, T. W., Chae, M. Y., Yoo, I. K. 2007. Activated Carbon-Containing Alginate Adsorbent for the simultaneous Removal of Heavy Metals and Toxic Organics. *Process Biochemistry*, 42: 1371–1377.
- Roh, H., Yu, M. R., Yakkala, K., Koduru, J. R., Yang, J. K. and Chang, Y. Y. 2015. Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26 (2015) 226–233.
- Sargın, İ., Arslan, G., Kaya, M. 2016. Efficiency of chitosan-algal biomass composite microbeads at heavy metal removal. *Reactive and Functional Polymers*, 98: 38- 47.

- Shawky, H. A. 2011. Improvement of Water Quality Using Alginate/Montmorillonite Composite Beads. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 2371–2378 (2011)
- Sönmez, N. S. 2014. Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Bor Giderimi. Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli. 78s.
- Tezcan, F. 2008. Aljinat/Kil Biyopolimer Nanokompozit Filmlerin Eldesi ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul. 53s.
- Tok, S. 2009. Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 62 s.
- Tunk, C. O. 2011. Ratlardamastektomi ve Aksiller Disseksiyon Sonrası Klinoptilolit (Froksimun®)Kullanımının Seroma Oluşumuna Etkisi. Uzmanlık tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir. 63s.
- Turan, M. 2007. Zeolit Sabit Yatakta Reaktif Azo Boyaların Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi. Proje İstanbul Araştırma Projesi, İstanbul.
- Türe, H., Terzioğlu, K., Tunca, E. 2017. Characterization of alginate/perlite particles. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3): 756-766.
- Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ. 2001. Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3 (2): 13-19.
- Vipin, A. K., Hu, B. ve Fugetsu, B. 2013. Prussian blue caged in alginate/calcium beads as adsorbents for removal of cesium ions from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials* 258– 259 (2013) 93– 101
- Yel, B. 2016. Zeolit İçeren Yeni Biyohibrit Hidrojellerin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Biyopotansiyel Kullanım Özellikleri. Yüksek lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın. 176s.
- Yıldız, M. 2018. Polimer-Zeolit Temelli Kompozit Adsorbentin Kesikli Reaktörde Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi. Yüksek lisans tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya. 85s.
- Zhang, W., Xu, F., Wang, Y., Luo, M. and Wang, D. 2014. Facile control of zeolite NaA dispersion into xanthan gum–alginate binary biopolymer network in improving hybrid composites for adsorptive removal of Co^{2+} and Ni^{2+} . *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 316–326.
- Wang, J., Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27: 195–226.
- Anonim 1: <https://Vervella.Com/Vervella-Blog/Kahverengi-Deniz-Yosunu-Faydalari/> [Son Erişim Tarihi:19.09.2018]

ÖZGEÇMİŞ

ESRA SULTAN BARAN

esraabaran@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2016-2019	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 20012-2016	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya

ESERLER

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Baran, E. S. and Kıvılcımdan Moral, Ç. 2018. Use of Composite Alginate Beads for Heavy Metal Removal by Continuous Flow Reactors: A Literature Review. 4th International Conference on Environmental Science and Technology, ICOEST 2018 (poster ve sözlü sunum)
2. Baran, E. S. and Kıvılcımdan Moral, Ç. 2018. Use of Composite Alginate Beads for Heavy Metal Removal by Continuous Flow Reactors: A Literature Review. International Symposium, Ekoloji 2018. (poster)