



**Cu²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ İYONLARI İHTİVA EDEN
SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu²⁺'NİN
ULTRASES YARDIMIYLA ALKALİ EMDİRİLEREK
HAZIRLANMIŞ AKTİF KARBONLAR ÜZERİNE
SEÇİMLİ ADSORPSİYONUN OPTİMİZASYONU**

Berrak BAŞAR

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı
Prof. Dr. Enes ŞAYAN**

2017

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} İYONLARI İHTİVA EDEN SULU
ÇÖZELTİLERDEN Cu^{2+} 'NİN ULTRASES YARDIMIYLA ALKALİ
EMDİRİLEREK HAZIRLANMIŞ AKTİF KARBONLAR ÜZERİNE
SEÇİMLİ ADSORPSİYONUN OPTİMİZASYONU**

Berrak BAŞAR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**Cu²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ İYONLARI İHTİVA EDEN SULU ÇÖZELTİLERDEN
Cu²⁺'NİN ULTRASES YARDIMIYLA ALKALİ EMDİRİLEREK
HAZIRLANMIŞ AKTİF KARBONLAR ÜZERİNE SEÇİMLİ
ADSORPSİYONUN OPTİMİZASYONU**

Prof. Dr. Enes ŞAYAN danışmanlığında, Berrak BAŞAR tarafından hazırlanan bu çalışma, 28/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı- Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği /oy çokluğu (3/0)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Enes ŞAYAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Oral LAÇİN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu **09/03/2017** tarih ve **10/62** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} İYONLARI İHTİVA EDEN SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu^{2+} 'NİN ULTRASES YARDIMIYLA ALKALİ EMDİRİLEREK HAZIRLANMIŞ AKTİF KARBONLAR ÜZERİNE SEÇİMLİ ADSORPSİYONUN OPTİMİZASYONU

Berrak BAŞAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Enes ŞAYAN

Ultrases yardımıyla %10 KOH emdirilmiş fındıkkabuklarından hazırlanmış aktif karbonlar üzerine Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} çoklu iyon ortamından Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonun optimizasyonu araştırıldı. Uygun aktif karbonlar üretimi için tanecik boyutu, ultrases güç yoğunluğu, emdirme oranı, emdirme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon zamanı bağımsız değişkenler olarak seçildi. Bu değişkenlerin etkileri kısmi faktöryel tasarım ve merkezi kompozit tasarımı ile planlanan deneylerle araştırıldı. Adsorpsiyon deneyleri sonunda, aktif karbonlar adsorpsiyon kapasiteleriyle değerlendirilmişlerdir. Ayrıca, sonuçlar istatistiksel olarak modellendi ve Matlab bilgisayar yazılımı vasıtasıyla kısıtlı optimizasyon programı kullanılarak optimize edildi. Optimum şartlar; tane boyutu 1.75 mm, ultrases gücü/hacim 2 W/L, emdirme oranı 0.0168 g/mL, emdirme süresi 132 dakika, aktifleştirme sıcaklığı 661°C, aktifleştirme süresi 71,5 dakika ve bu şartlarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 82,9 mg Cu^{2+} /g Ac olarak hesaplanmıştır.

2017, 62 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Fındık kabuğu, Aktif karbon, ultrases, Cu^{2+} adsorpsiyonu, Kısıtlı optimizasyon

ABSTRACT

Master Thesis

OPTIMIZATION OF THE SELECTIVE ADSORPTION OF Cu^{+2} FROM MULTI-ION AQUEOUS SOLUTION (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+}) BY ULTRASOUND-ASSISTED PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM ALKALINE IMPREGNATED HAZELNUT SHELLS

Berrak BAŞAR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Process and Reactor Design Department

Supervisor: Prof. Dr. Enes SAYAN

Optimization of selective adsorption of Cu^{2+} from multi-ion media (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+}) on activated carbons prepared from 10 % KOH impregnated hazelnuts by ultrasound was investigated. The effects of independent variables such as particle size, ultrasound power density, impregnation rate, impregnation time, activation temperature and activation time for the production of suitable activated carbons were investigated by experiments with partial factorial design and central composite design. At the end of the adsorption experiments, activated carbons were evaluated by their adsorption capacities. In addition, the results were statistically modeled and optimized using a constrained optimization program via Matlab computer software. Optimum preparation conditions were obtained as follows particle size 1.75 mm, ultrasound power/volume 2 W/L, impregnation ratio 0.0168 g/mL, impregnation time 132 min, activation temperature 661°C and activation time 71,5 min, following with maximum adsorption capacity was found as 82,9 mg Cu^{2+} /g Ac.

2017, 62 Pages

Keywords: Hazelnut shell, activated carbon, ultrasound, copper adsorption, constrained optimization.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde hazırlanmıştır. Tez çalışmam süresince bilimsel katkılarıyla bana yardımcı olan, çalışmalarımı büyük bir titizlikle yürüten tez konumun seçimine, çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasına değerli bilgi ve önerileriyle büyük katkıda bulunmuş olan kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Enes ŞAYAN'a, Matlab programında katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitim boyunca ders aldığım bütün Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine, değerli hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında benden maddi ve manevi desteklerinin esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Berrak BAŞAR

Şubat, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİSİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi.....	10
2.2. Çalışılan Metaller Hakkında Genel Bilgi	12
2.2.1 Bakır	12
2.2.2. Çinko	13
2.2.3. Nikel	13
2.3. Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri	14
2.3.1. Kimyasal çöktürme.....	14
2.3.2. İyon değiştirme.....	15
2.3.3. Ters osmoz	15
2.3.4. Nanofiltrasyon	16
2.3.5. Biyolojik sistemler	16
2.3.6. Adsorpsiyon.....	16
2.4. Adsorpsiyon Türleri	20
2.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	20
2.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon	20
2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	22
2.5.1. Adsorban (Adsorbent) ve Adsorbatın (Adsorplanan) yapısı ve özellikleri	22
2.5.2. pH	24
2.5.3. Sıcaklık.....	24
2.5.4. Temas süresi	24
2.5.5. Karıştırma hızı	25

2.5.6. Yabancı çözünenlerin etkisi	25
2.6. Aktif Karbon.....	25
2.6.1. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	27
2.6.1.a. Fiziksel özellikler	27
2.6.1.b. Kimyasal Özellikler.....	28
2.6.2. Aktif karbon üretimi	29
2.6.3. Ultrases işlemi	32
2.7. Yarışmalı Adsorpsiyon.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. Materyal.....	38
3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	38
3.3. Deneylerin Planlanması.....	40
3.4. Deneysel Çalışma	43
3.4.1. Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyon kapasitelerinin tayini	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	45
4.1. Deney Tasarımı ve Sonuçlar	45
4.2. Optimizasyon.....	53
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİSİ

Simgeler Dizisi

β	: Ortogonal değer
C_e	: Dengedeki metal konsantrasyonu(mg/L)
C_0	: Başlangıçtaki metal konsantrasyonu(mg/L)
F	: Birinci mertebe faktöriyel deney sayısı
m	: Adsorbent dozajı (g)
m_0	: Merkez deney sayısı
n	: Değişken sayısı
$q_{Me^{2+}}$	:Dengede birim aktif karbon kütlesi başına adsorplanan Me^{2+} kütlesi(mg Me^{2+} /g Ac)
V	: Çözelti hacmi (L)

Kısaltmalar Dizisi

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
EPA	: Çevresel Koruma Birliği
FTIR	:Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analizör
TSE	: Türk Standartlar Enstitüsü
USPHS	: Amerikan Sağlık Teşkilatı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Adsorbent (adsorban) içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu	18
Şekil 2.2. (a) Fiziksel adsorpsiyon, (b) Aktif olmayan kimyasal adsorpsiyon, (c) Aktifleşmemiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon, (d) Aktifleşmiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon	22
Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenek yapısı	28
Şekil 2.4. Aktif karbon tabakalarının yapısı	29
Şekil 2.5. Aktif karbon üretim şeması	31
Şekil 2.6. Animasyon programının ilk sayfası	37
Şekil 2.7. Animasyon programında adsorbe olmak için yarışmanın canlandırılması	37
Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi şematik gösterimi	39
Şekil 4.1. Kurulan modellerin geçerliliğini test eden istatistiksel grafikler	49
Şekil 4.2. Cu^{2+} adsorplama kapasitesinin ikincil proses yanıtları olan Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorplama kapasitelerine karşı grafiği	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Deneysel parametreler ve seviyeleri	41
Çizelge 4.1. Deneysel tasarım matrisi, adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon verimleri	47
Çizelge 4.2. Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının metal özellikleri ve afinite dizileri	50
Çizelge 4.3. Dağılım katsayıları ve seçicilik dizileri.	51
Çizelge 4.4. Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonu için optimum şartlar	54

1. GİRİŞ

Hızlı artan dünya nüfusu, sağlıksız kentleşme, plansız ve bilinçsiz endüstrileşme, nükleer denemeler, ürün verimini artırmak amacıyla kullanılan tarım ilaçları, yapay gübreler ve rahat yaşamı sağlayan kimyasal maddeler giderek çevreyi kirletmeye başlamakta, bunun sonucu olarak da büyük oranda kirlenen hava, su ve toprak, canlılar için zararlı boyutlara ulaşmakta ve çeşitli hastalıklara neden olan belli başlı tehlike kaynakları durumuna gelmektedir (Parlak 2009).

Atık sular; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir (Ergüvenerler 2015).

Özellikle endüstriyel atık sularda yer alan önemli bir kirletici türü olan ağır metaller, biyolojik süreçlerde parçalanamayıp canlı organizmalarda birikebilmekte ve sınır değerleri aştığında insan yaşamını tehdit edebilmektedir (Mutlu 2009). Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık sular bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek derişimlerde ağır metal içermektedirler. Bu metallerin bir kısmı biyolojik insan yaşamında gerekli olmalarına rağmen yüksek konsantrasyonlarda bulunması zehirli etki oluşturmakta ve çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Özellikle içme sularında insan sağlığı açısından belirlenen sınır değerlerin sağlanması gerektiğinden sulardan ağır metal iyonlarının giderimi, dünyada araştırılan ve üzerine çalışılan önemli konulardan biri olmuştur (Baylan 2013). Bu yüzden kirlilik prosesi incelenmesi bilimsel bilgilerde önemli hale gelmiştir (Ghorbel-Abid and Trabelsi-Ayadi 2015).

Nikel tuzları metal kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikelin atık su içindeki güvenli konsantrasyon değerleri 6 mg/l ile 12 mg/l arasında sınır değerleridir. Yüksek nikel konsantrasyonu insanda mide tahrişine, doğum bozukluğu,

damar tıkanıklığı, kronik bronşit, baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısı, göğüs ağrısı, stres, solunum hızında artış, aşırı zayıflamaya, akciğer ve kemik kanserine neden olduğu iyi bilinmektedir (Coşkun and Soykan 2009; Futralan *et al.* 2011; Kavand *et al.* 2014). ABD çevre kirleticileri listesinde öncelikli sırada yer alan çinko insanda yüksek konsantrasyonlara ulaştığında mide bağırsak sisteminde rahatsızlıklara yol açtığı görülür (Eloussaief *et al.* 2013). Bakırın aşırı alımı mide-bağırsak rahatsızlığı, karaciğer ve böbrek yetmezliği, karaciğerde birikmesine ve çok düşük konsantrasyonlar da bile insan vücudunda ki organizmaları zehirlemesine neden olur (Coşkun and Soykan 2009; Futralan *et al.* 2011).

Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde oksidasyon, redüksiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, kimyasal çöktürme, biyolojik arıtma, ters osmoz, ultrafiltrasyon, membran prosesleri, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi yöntemler uygulanmaktadır (Mutlu 2009; Coşkun and Soykan 2009; Eloussaief *et al.* 2013; Kampalanonwat and Supaphol 2014; Yang *et al.* 2015).

Bu proseslerin birçoğunun yüksek yatırım ve işletme maliyeti, fazla enerji tüketimi ve karmaşık proses aşamaları gibi dezavantajları vardır. Yatırım ve işletme maliyetleri son derece yüksek olan bu proseslerle karşılaştırıldığında, adsorpsiyon yoluyla ağır metal giderimi yüksek verimliliğe sahip ve aynı zamanda ekonomik bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbanların gözenek dağılımı ve yapısı, üretim maliyeti, giderme kapasitesi, yüzey özellikleri ve yenilenmesi gibi parametreler prosesin uygulanabilirliğini belirleyen önemli faktörlerdir (Şen 2009). Adsorpsiyon proseslerinin ekonomik olabilmesi, bol miktarlarda bulunan, kolay elde edilebilen ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılması ile mümkün olabilmektedir (Abak 2008; Mutlu 2009; Zhong *et al.* 2013). Endüstriyel atıkların ortadan kaldırılmasında yaygın olarak kullanılan adsorbanlar; alümina, magnetit, silika, bentonit, aktif karbon, kırmızı çamur, kil, uçucu kül, oksitler, çeşitli polimerler, reçineler, jeller, biyolojik kökene ve karakteristiğe sahip olan (fındık, ceviz, badem, muz kabuğu, mısır koçanı, tahta parçaları, ağaç yaprakları vb.) adsorbanlardır (Abak

2008). Bu adsorbanlar arıtımda gösterdikleri verimleri, düşük maliyetleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle kullanılmaktadırlar (Gönen 2009).

Bilinen en etkili adsorbanlardan biri olan aktif karbon, ağır metalleri atık sulardan etkili bir şekilde ortadan kaldıran ucuz ve kolay bulunan bir malzemedir. Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki metotla hazırlanır. Fiziksel aktivasyonda ham materyal yüksek basınçta kömürleştirilir ve daha sonra aktif karbonun porozitesini ve yüzey alanını artırmak için basınç altında karbondioksit ya da buhar tarafından aktive edilir. Kimyasal aktivasyonda hem kömürleşme hem de aktivesi eş zamanlı olarak meydana gelir. Ham materyale ilk olarak bir kimyasal aşılır ve daha sonra belli bir sıcaklıkta kömürleştirilir. Kimyasal aktivasyonda kullanılan reaktifler şunlardır: KOH, K₂CO₃, NaOH, ZnCl₂ ve H₃PO₄ (Makeswari and Santhi 2013).

Kirli sular birden fazla ağır metal ihtiva eder (Liu *et al.* 2010; Eloussaief *et al.* 2013). Genellikle ağır metallerin tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyonu üstüne odaklanılmıştır. Ancak atık sular bir metal iyonundan daha fazlasını içeren karmaşık bir karışımdır. Son zamanlarda çalışmalar çeşitli adsorbanlar üzerine metal iyonların yarışmalı adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirilmektedir (Kavand *et al.* 2014).

Birden fazla ağır metalin adsorpsiyon ortamında bir arada bulunması durumunda, ağır metallerin aynı adsorban yüzeyleri için rekabete girmeleri kaçınılmazdır. Atık sularda ve içme sularındaki ağır metaller gibi kirliliklerin giderilmesi, birçok bileşiğin ayrılması, ekstraksiyonu ve değiştirilmesi gibi olayların tümü aslında bir yarışmalı adsorpsiyon mekanizması yoluyla gerçekleştiğinden, sıvı ortamda meydana gelen bu gibi çok bileşenli yarışmalı adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılmasının önemi büyüktür (Doğan 2008).

Literatürde sulu çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmak için aktif karbon dahil çeşitli adsorbanların kullanıldığı yarışmalı adsorpsiyon üzerine yapılan yakın tarihteki çalışmalara örnek teşkil edecek bazılarının sonuçları aşağıda verilmiştir.

Nitrik asitle işlenmiş çok çeperli karbon nanotüpler tarafından metallerin tekli ve yarışmalı adsorpsiyonu çalışılmış, tekli adsorpsiyon da maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir denkleminde 10 mg/L denge konsantrasyonunda 97.08 mg/g kurşun için, 24.49 mg/g bakır için ve 10.86 mg/g kadmiyum için sağlanmıştır. Yarışmalı adsorpsiyon içinde deneysel veriler benzer özellik göstermiştir. Yarışmalı adsorpsiyon kapasitesinin pH ve karbon nanotüp miktarı artması ile arttığı ve artan iyonik kuvvetle azaldığı görülmüştür. Üç metalin birlikte yarışmalı adsorpsiyonu için afiniteleri $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2}$ bulunmuştur (Li *et al.* 2003).

Vermiculite adsorbanın kullanıldığı gümüş, kurşun, nikel ve kadmiyumun yarışmalı adsorpsiyonu çalışılmıştır. Metalleri ortadan kaldırmak için tekli, üçlü ve dörtlü sistemlerde çalışılmıştır. Metal iyonları arasında adsorpsiyon oranı $Ag^{+2} > Pb^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2}$ gözlenmiştir (Liu 2010).

İkili ve üçlü metal sistemlerinde *Eichhorniacrassipes* in biyokütle adsorban olarak kullanıldığı kurşun, kadmiyum ve çinkonun yarışmalı adsorpsiyonu çalışılmıştır. Kullanılan adsorban bol su sümbülü otu olarak bilinmektedir ve ortamın pH değeri 4,84 sıcaklık ise 300°C'dir. Langmuir yarışmalı modelin uygun olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon miktarı bu üç metal için $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2}$ olduğu tespit edilmiştir (Mahamadi *et al.* 2010).

Amidoksim grubu içeren poliester fiberler ile sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu çalışmada, benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı ile akrilonitril (AN) aşılınmış poli (etilen teraftalat) (PET) liflerdeki nitril grupları hidroksilaminhidroklorür ile amidoksime dönüştürülmüştür. Aşı ve modifiye edilen fiberlerin yapısı FTIR, TGA, SEM ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan bu adsorban ile sulu çözeltilerden Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması kesikli yöntemi ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon üzerine aşılama veriminin, pH'ın, başlangıç iyon konsantrasyonunun, adsorpsiyon süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyon hızının $Co^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$ sırasında olduğu bulunmuştur. Adsorbanın, pH:5'te Pb-Cu-

Ni-Co-Cd karışımında Pb^{+2} iyonu için seçici olduğu bulunmuştur (Soykan ve Coşkun 2010).

Başlıca kurak ve yarı kurak bölgelerde oluşan paligorsit ve sepiyolit gibi ayırt edici silikat kil mineralleri üzerine nikel, kadmiyum, çinko ve bakırın yarışmalı sorpsiyonu için yapılan çalışma, çoklu metal banyo deneyleri içerisinde yapılmıştır. Sonuçlar mineraller üzerine Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} numunelerinin yarışmalı sorpsiyonunun, mineral tipi ve çözeltinin metal konsantrasyonu ile değiştiğini kanıtlamıştır. Poligorsit üzerine bu 4 metalin sorpsiyonunun, derişim değeri 0 ile 100 ppm arasında değişen çözeltideki metal konsantrasyonunun artması ile arttığı gözlenmiştir. Poligorsit üzerine maksimum sorpsiyon sırası, $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2}$ dir. Sepiyolit durumunda ise Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Ni^{+2} in sorpsiyon izotermi başlangıçta yaklaşık 10 ppm'lik bir artış göstermiştir. Fakat bakır konsantrasyonunun artması ile bu iyonların izotermiğinde önemli derecede azalma olduğu gözlemlenmiştir (Sheikhhosseini *et al.* 2012).

Bentonit ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonun tekli ve çoklu iyon sistemlerdeki kurşun, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği ve adsorpsiyon sürecine ait izoterm modelleri ile iyonlar arasındaki etkileşim oranının belirlendiği bu çalışmanın sonucuna göre; tekli ve çoklu iyon sistemlerinde bentonitin seçicilik sırası $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2}$ olarak belirlenmiştir. Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde tüm sistemler için bütün derişimlerde iyonlar arasındaki etkileşim oranının 1'den küçük olduğu; yani adsorpsiyonun diğer metal iyonu tarafından bastırıldığı tespit edilmiştir. Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde başlangıç iyon derişimlerine bağlı olarak çoklu iyon sistemdeki her bir iyonun ait adsorpsiyon kapasitesinin tekli iyon sistemdeki adsorpsiyon kapasitesine kıyasla azaldığı tespit edilmiştir (Baylan 2013).

Atık sulardan kurşun, çinko ve kadmiyum iyonlarını uzaklaştırmak için tekli ve çoklu sistemlerde *Tunisian Smectite* kili üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada ham, asit aktivite ve alüminyum sütunlu *Tunisian Smectite* killer (sırasıyla RSM, ASM ve AL-SM) tek ve çoklu element sistemlerinde Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu çeşitli pH ve konsantrasyon fonksiyonları, fizikokimyasal, dokusal, XRD ve SEM analizler bu üç farklı kil malzemelerde incelendi. Langmuir modelin üçlü sistem için uygun olduğu bulunmuştur. AL-SM üzerinde Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyon kapasitesi RSM kili üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinden yüksek çıkmıştır. Tekli sistemlere göre çoklu sistemlerle çalışıldığında sonuçlar göstermiştir ki metallerin yarışmalı adsorpsiyon etkisinden dolayı hem adsorpsiyon kapasitesi hem de başlangıç adsorpsiyon hızı düşmüştür. Bu üç ağır metalin yarışma yeteneği pH 6 ve 258°C de $Pb^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$. Kurşun için adsorpsiyon kapasitesi 75,35 mg/g yüzey alan 267 m²/g ve 450°C en iyi sonuçlar ortaya çıktı. İki site Langmuir izotermi ikili ve üçlü çözünen sistemlerde RSM ve AL-SM killerinde Pb^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyon için en uygun bulunmuştur. Ayrıca diğer killerden daha az heterojen olan ASM kili bu üç metal için başarısız olmuştur (Eloussaief *et al.* 2013).

Turmalinin adsorban olarak kullanarak güçlü asidik ortamda ikili ve üçlü asidik sistemlerden Cd^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} metallerinin yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine temasın etkisi incelenmiş adsorpsiyon hızı ilk 5 dakikada çok hızlı olduğu ve bu süreden sonra yavaşlayıp dengeye geldiği gözlenmiştir. Tüm metal iyon sistemleri için 1440 dakika elde edilmiştir. Kadmiyum için maksimum kapasiteler 1440 dakikada Cd^{+2}/Zn^{+2} ve Cd^{+2}/Ni^{+2} ikili sisteminde sırasıyla 5,45 mg/g ve 8,77 mg/g olarak ölçülmüştür. Termodinamiğine bakıldığında ise sistemin endotermik olarak çalıştığı ayrıca Gibbs serbest enerjisi -20 ile 0 kJ/mol arasındadır. İkili sistemlerde turmalinin en yüksek ayırma performansı $1,05 < Cd-Zn < 2,37$, $3,87 < Cd-Ni < 4,94$ ve $2,22 < Zn-Ni < 2,82$. Üçlü sistemler için bu değerler; $0,68 < Cd-Zn < 1,41$, $1,47 < Cd-Ni < 2,31$ ve $1,54 < Zn-Ni < 2,27$. Adsorpsiyon afinitesi üç metal için $Cd^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$ bulunmuştur (Liu *et al.* 2013).

Pomza örnekleri üzerine Pb^{+2} adsorpsiyonunun incelenmesi ve ortam koşullarının cevap yüzeyi yöntemi ile optimizasyonu çok metalli atık sulardan yarışmalı adsorpsiyon gerçekleştirilerek pomzanın diğer metal iyonlarına olan afinitesi belirlenmiştir. Bu çalışma da metal iyonlarının bir arada olduğu çözeltiden Pb^{+2} iyonunun başka metal iyonlarının varlığında adsorplanmasının, tekli çözeltilerden adsorplanan miktarına göre nasıl değiştiğini görmek ve adsorbanın adsorplama kapasitesini incelenmesi için yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları yaklaşık $25^{\circ}C$ ve pH 5.75 de gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir. Pb^{+2} iyonunun diğer metallere göre çok daha yüksek oranda adsorplandığı görülmüştür. Bu da kurşun iyonunun diğer metallere göre elektronegativitesinin daha yüksek, atom yarıçapının ise daha düşük olmasıyla açıklanmıştır. Dengede adsorplanan metal miktarı (mg/g) sıralamasının $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} \approx Zn^{+2} > Mn^{+2}$ olduğu tespit edilmiştir. Bulunan ağır metal giderim yüzdeleri (dengede) yaklaşık olarak; Pb^{+2} % 60.12, Cu^{+2} % 28.99, Cd^{+2} % 20.62, Zn^{+2} % 20.60, Mn^{+2} % 20.52 olarak tespit edilmiştir. Bu metal iyonlarının elektronegativite sıralaması $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Mn^{+2}$ şeklinde olduğu görülmüştür (Öztürk 2013).

Atık sularda istenmeyen derişimlerde bulunan bakır ve nikel iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının adsorpsiyonu, zeolit ve sepiyolit içeren ortamlar da incelenmiştir. Çalışmaların ilk aşamasında tekli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 1 g/L adsorban içeren ortamlarda, başlangıç metal iyonu derişiminin 1000 mg/L'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan metal iyonu miktarlarının arttığı görülmüştür. Zeolit ve sepiyolitle iki metal iyonunun adsorpsiyon sonuçları, adsorpsiyon hızı ve adsorplanan miktar olarak kıyaslandığında, hem zeolit hem de sepiyolitin bakır adsorpsiyon değerlerinin nikel'e göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Sepiyolitle zeolit adsorban olarak kıyaslandığında ise, her iki metal iyonu için de sepiyolitle adsorpsiyon değerleri zeolit değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Tek bileşenli adsorpsiyon çalışmalarının ikinci aşamasında farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Ortam sıcaklığının $35^{\circ}C$ 'ye kadar artırılmasıyla iki metal iyonunun da adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan miktarlarının arttığı, benzer şekilde bakır sonuçlarının nikel'den, sepiyolit sonuçlarının ise zeolitten daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tez çalışmasının son kısmında ise tek bileşenli deneylerde bulunan optimum pH değerinde,

bakır ve nikel iyonlarının farklı derişimlerdeki karışımlarının (50-500 mg/L) zeolit ve sepiyolitle adsorpsiyonu iki metal iyonundan birisinin başlangıç derişimi sabit tutulup, diğerinin derişimi değıştirilerek incelenmiştir. İkili adsorpsiyon sonuçları hem zeolit hem de sepiyolit bakırın nikel göre daha fazla adsorpladığını, sepiyolit değerlerinin de zeolite göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. İkili adsorpsiyon çalışmaları tekli sonuçlarla kıyaslandığında ise ikili durumda bakır ve nikel adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan miktarlarının tekli duruma göre azaldığı, ancak ikili durumda iki iyonun toplam adsorplanan miktarlarının tekli duruma göre daha yüksek olduğu bulunmuştur (Tekin 2013).

Sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonu için *Arabinoxylan Hydrogel* adsorbanı üzerinde dengesi, kinetiği ve yarışmalı adsorpsiyonu çalışılmıştır. Hidrojelin geri kazanılabildiği ve tekrar kullanılabildiği belirlenmiştir. pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterm modeli Cu^{+2} için 330,1 mg/g ve Ni^{+2} için 248,7 mg/g'dır. Bakır ve nikel metali hidrojel üzerinde yarışmalı koşullar altında olumlu adsorbe edilmiştir (Zhong *et al.* 2013).

Aktif karbon üzerinde kurşun, nikel ve kadmiyum iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonu için parametrelerin optimizasyonu çalışılmış, metal iyonlarının maksimum adsorpsiyonu için başlangıç pH 7, başlangıç konsantrasyon 100 mg/L, adsorban miktarı 2 g/L ve temas süresi 80 dakikada meydana geldiği bulunmuştur (Kavand *et al.* 2014).

Kilin adsorban olarak kullanıldığı ağır metallerin yarışmalı adsorpsiyon çalışmasında, kil Kuzey Afrika topraklarından alınmıştır. Sulu çözeltilerden krom ve kadmiyumun iyonları uzaklaştırılmıştır. Ağır metal iyonlarının adsorbe miktarları temas süresi, pH ve metal iyon konsantrasyonu etkisi belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich modellerine bağlanmıştır. Tekli element sistemlerinde krom için pH artırmak adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir. Arıtılmış kilin kullanıldığı tekli element sistemlerinde adsorpsiyon kapasitesi krom için 64.5 mg/g kadmiyum için 62.5 mg/g. İkili element sistemlerinde krom için 110 mg/g'a arttı ve kadmiyum için 20 mg/g'a azaldığı gözlenmiştir (Abid and Ayadi 2015).

Bu çalışmada, Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iktiva eden çoklu iyon ortamından ultrases yardımıyla fındıkkabuğuna alkali emdirilerek hazırlanmış aktif karbonlar üzerine Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonun optimizasyonu incelenmiştir. Çalışmanın amacı, sulu çözeltilerden Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonu için uygun aktif karbon üretim şartlarını araştırmaktır. Deneyler istatistiksel olarak tasarlanmış ve Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili parametreler arasında varyans analizi yardımıyla istatistiksel modeller kurulmuş ve bu modeller kullanılarak kısıtlatmalı optimizasyon tekniğiyle optimum proses şartları bulunmaya çalışılmıştır. Geliştirilen bu ampirik modeller ve optimum sonuçlar, daha büyük boyutlarda yapılacak çalışmalarda fizibilite için önemli bir bilgi kaynağı oluşturup, başlangıç noktası oluşturabilecek uygun proses şartlarının tespitinde kullanılabilir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi

Son yirmi yıldır metal ve yarı metallerin potansiyel toksik ve ekotoksik olanlarının ‘ağır metaller’ olarak isimlendirilmesi yaygınlaşmıştır (Ergünverler 2015). Ağır metallerin özgül ağırlıkları 4.5 gr/cm^3 ’ten atom numaraları ise 20 den yüksektir. Bu metaller 70 kadar metali içermekte fakat, ekolojik öneme sahip 20 kadar ağır metal bulunmaktadır. Bunlar; bakır, gümüş, arsenik, kadmiyum, civa, mangan, zirkonyum, demir, krom, kalay, kurşun, nikel, kobalt, molibden, platin, toryum, talyum, tungsten, vanadyum, uranyum ve çinkodur. Bu metallere örnek olarak kurşun, bakır, nikel, çinko, civa, krom, kadmiyum, arsenik ve kobalt çevrede birikme eğilimi gösteren daha çok toksik elementlerdir (Gözübüyük 2012; Ergüvenler 2015).

Ağır metaller ekosisteme yüksek düzeyde zehirlilik etkisi göstermesi nedeniyle çevredeki en tehlikeli maddelerden biri olarak kabul edilmektedir. Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal olanlar ve yaşamsal olmayanlar diye iki şekilde sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler ya da başka yollarla alınmaları zorunludur. Örneğin; demir kansızlığı önler, çinko 100’den fazla enzim reaksiyonunda yer alır, bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Ayrıca bakır saç, deri, kemik gibi bazı organların temel bileşiği olarak bulunmaktadır ve bakır eksikliği çocukluktan itibaren önemli sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Alkan 2008; Parlak 2009; İnci 2015). Yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu ağır metaller kanın asitlik oranını arttırırlar ve vücut bozulan asitlik oranını düzeltebilmek için kemiklerden gereğinden fazla kalsiyum çekmektedir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olmaktadır (Alkan 2008; Gönen 2009).

Ağır metaller, tekstil, alaşım üretimi, seramik üretimi, madencilik, deri ve cila endüstrilerinde kaplama, kağıt ve atık endüstrisi, metal kaplamacılık, pil üretimi, batarya üretimi, fotoğrafçılık endüstrisi, boya endüstrisi ve katalizör gibi değişik endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Futalan 2011; Gözübüyük 2012; Eloussaief 2013; Benek 2015). Endüstriyel proseslerde kullanılan ağır metallerin atıkları çok büyük oranda ilgili endüstrinin atık sularında çözünmüş halde bulunur. Atık sularda bulunan ağır metal iyonları birçok endüstriyel tesisten dışarıya atık madde olarak çevreye bırakılmaktadır. Atık sular nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü ve yer altı sularıyla birleşerek su kirliliğine yol açmaktadır. Böylelikle bu metallerin bir kısmı akarsular, drenaj yolları, atık su deşarjları, atmosferde taşınım gibi belli başlı yollar başta olmak üzere, birçok faaliyet ve yolla karalardan ve atmosferden denizlere, göllere, yer altı sularına ve toprağa karışabilmektedir. İşte böylece karadaki kirletici kaynaklardan çıkıp gerek sıvı kirletici deşarjları ve gerekse atmosferde taşınmak suretiyle doğal su ortamına geçebilmektedir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, insan sağlığı ve çevre için çok tehlikeli olan ağır metallerin, çevreye atılmaması, atılmasının engellenmesi ve atılmış ise bu ortamlardan uzaklaştırılması gerekmektedir (Ergüvençler 2015).

Bu konuda çeşitli sosyal ve bilimsel etkinlikler düzenlenmiş, yazılı ve görsel medyanın konuya dikkat çekmesi sağlanarak gelecek kuşakların korunması için temeller hazırlanmıştır. Özellikle gelişmiş ülkeler, eğitimin yanı sıra USPHS (Amerikan Sağlık Teşkilatı), WHO (Dünya Sağlık Örgütü), EPA (Çevresel Koruma Birliği) gibi çeşitli kuruluşlar vasıtasıyla organik ve inorganik kirleticilerin doğal ortama kontrolsüz bir şekilde atılmasını engelleyen Ulusal ve Uluslararası atık programları ve yönetmelikleri hazırlamışlardır (Gözübüyük 2012; İnci 2015). Çeşitli ülkeler farklı faydalı su kullanımları için (içme, kullanma, sulama, su ürünleri yetiştiriciliği v.b.) toksik metallere farklı kısıtlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için ulusal ve uluslararası birçok kurum (WHO, EPA, TSE gibi) bir takım standartlar oluşturmuştur. Örneğin ülkemizde TS 266 olarak bilinen içme sularına ait kimyasal özellikler içinde müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Çevrede bulunan ağır metallerin toksisitesi, pH, çözünmüş oksijen, artan sıcaklık, çözeltilinin

yenilenme frekansı ve çözeltideki diğer maddeler gibi faktörlere bağlı olmaktadır (Ergüvençler 2015).

2.2. Çalışılan Metaller Hakkında Genel Bilgi

2.2.1 Bakır

Bakır M.Ö. 700 yılında Anadolu’da üretilmiş olup bilinen en eski metaldir. Bakır insanlar tarafından kullanılan ilk metallere biridir ve doğada doğal olarak bulunur. Kırmızımsı bir rengi ve metalik parlaklığı olan ağır, tel olarak çekilebilen, dövme ile şekillendirilebilen, elektriği ve ısıyı çok iyi iletebilen ancak manyetik duyarlılığı olmayan bir metaldir. Bakırın en önemli özellikleri arasında ısı iletkenliği ve yüksek elektrik, korozyona ve aşınmaya karşı direnci sayılabilir. Ayrıca bakır canlılar için gerekli olan bir elementtir (Benek 2015).

Üstün ve kullanışlı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bakır endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır veya alaşımları elektronik, elektroteknik, uçak, motor, haberleşme, kimya sanayi, elektrik üretim ve dağıtımı, inşaat, ölçü aletleri, ev cihazları, savaş sanayi, süs eşyası gibi değişik sektör ve sanayi dallarında kullanma yeri bulunmaktadır. Standartlara göre sulama sularındaki en yüksek bakır derişimi 0.2- 5.0 ppm’i içme sularında ise 1.0- 1.5 ppm’i aşmamak zorundadır. Bakırın küçük miktarları sağlığa zararlı değildir ancak içme suyunda istenmeyen tat oluşturabilmektedir. İçme Suları, TS 266/1984 (Nisan 1986-1996), Uluslararası İçme Suyu Standartları (1971) Sağlığa veya içilebilme özelliğine göre bakır için tavsiye edilen miktar 0.05 mg/l, müsaade edilen maksimum miktar ise 1.5 mg/l’dir (Güler ve Çobanoğlu 1997). Vücutta biriken aşırı bakır ise karaciğerde tahribata bu da karaciğerin işlevinin yerine getirememesine, “Wilson’s Hastalığı” adı ile bilinen hastalığın ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu hastalığın belirtileri arasında sinir sistemi bozuklukları, gözde renk halkası oluşması, karaciğer sirozu gibi durumlar sayılabilir. Bunun sonucunda da bakırın dokular arasındaki dağılımı iyi olmayacağından büyüme geriliği, kemik ve sinir

sisteminde bozukluklar görülür. Yüksek bakır düzeyi dolaylı olarak Alzheimer hastalığı gibi bazı nörolojik hastalıklarla da ilişkili bulunmuştur (Uğur 2008; Benek 2015).

2.2.2. Çinko

Çinko, atom ağırlığı 65,37 olan mavimsi açık gri renkte, kırılğan, kimyasal yönden aktif olduğu ve diğer metallerle kolay alaşım yapabildiği için, endüstride birçok alaşım ve bileşiğin üretiminde kullanılan bir metaldir. Doğada mineralleri şeklinde bulunmaktadır. En önemli çinko mineralleri şunlardır: ZnS , $ZnCO_3$, $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$, çinko blendi, çinko spat, çinko silikat. Demir levhalar çinko ile kaplanarak korozyon önlenmesi yani galvanizde kullanılmaktadır. Ayrıca, kauçuk, kibrit yapımında, merhem ve kozmetiklerin yapımında, sabun, plastik, baskı mürekkebi, ilaç, floresan ışık ve kuru pil üretiminde, metal para yapımında, otomotiv endüstrisinde, galvanizleme endüstrisi, pirinç, nikelli gümüş, lehim vb. alaşımların elde edilmesinde, cam, kâğıt yapımı, tıpta; dermal ürünler, antiseptikler, insülin preparatlarında ve ağaç eşyaların korunmasında, çinko arsenik böcek öldürücü olarak, çinko borat yangından korunma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Diyet takviyelerinde çok fazla çinko bulunmaktadır ve enzim aktivasyonu nedeniyle biyolojik yönden önemli bir elementtir. Metal temizleme atık sularında 10- 100 mg/L, metal işleme atık sularında 8- 400 mg/L arasında çinko kirliliğine rastlanmaktadır (Uğur 2008; Akpınar 2016).

Çinko iyonunun sağlığa etkisi insanda yüksek konsantrasyonlara ulaştığında mide-bağırsak sisteminde rahatsızlıklara yol açmaktadır. Ayrıca uyuşukluk, zayıflık veya kas fonksiyonlarında düzensizlik gibi belirtiler gözlenmektedir (Eloussaief *et al.* 2013; Akbaş 2015).

2.2.3. Nikel

Nikel, gümüşümsü beyaz renkli, sert ve çevrede çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. Nikel metali genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin ($NiAs$), kloantit ($NiAs_2$),

millerrit (NiS), annabergit $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sayılabilir. İnsanlık, nikeli birçok farklı uygulamalar için kullanır. Nikel bileşiklerinin büyük çoğunluğu korozyon ve ısı direncinin yüksek sertlik ve dayanıklılığının iyi olması nedeniyle paslanmaz çelik, bakır-nikel gibi alaşım üretiminde kullanılır. Saf nikel, alkali pil, kaynak ürünleri, elektrik fişi, madeni para, mıknatıs, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır. Saf nikel özellikle kaplamacılıkta kullanılır. Kaplamanın yapılması için, önce kaplanacak madde bakır sonra nikkelle kaplanır. Bu işleme nikkelaaj ismi verilir. Nikel, akümülatör yapımında da kullanılır. Alaşımlar içinde sanayide en çok kullanılanı, paslanmaz çeliktir. Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayisinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayisinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır. Nikel karbonil ile zehirlenmede baş dönmesi, baş ağrısı, kusma, göğüste sıkışma, soğuk ter, öksürük, bilinç kaybı gibi belirtiler görülür. Bazı nikel bileşiklerine maruz kalmada kronik akciğer hastalıkları görülür (Gözübüyük 2012; Akpınar 2016).

Atık suların alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartlarına göre toplam nikel konsantrasyon değeri 5 mg/l'dir (Sonaer 1994).

2.3. Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri

Çevresel ortamlarda ağır metallerin bulunması yaşayan türlere zararlı olup bu ağır metallerin atık sulardan elimine edilmesi halk sağlığı için çok önemli bir olaydır (Uğur 2008). Ağır metalleri atık sulardan uzaklaştırması ya da doğal ortamdaki seviyelerinin tespitinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

2.3.1. Kimyasal çöktürme

Ağır metallerin zor çözünen tuzlarını çöktürme işlemidir. Ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan dolayı ağır metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Kalsiyum hidroksit veya kireç yaygın olarak kullanılan çöktürücülerdir. Bu çöktürücülerin kullanımı

durumunda metal giderim maliyetleri çok ucuz olmaktadır (Ergüvençler 2015). Çok basit bir metot olmasına karşılık çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok az olması bu işlemin önemli bir dezavantajıdır. Atık sulardan bakır, çinko, nikel, demir ve kobaltın uzaklaştırılmalarında hidroksitler; kadmiyum ve cıvanın çöktürülmesinde ise sülfürler kullanılır (Gözübüyük 2012).

2.3.2. İyon değiştirme

İyon değiştirme, ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi prensibine dayanır. Bu prosesin en yaygın kullanımı içme sularının yumuşatılmasıdır. Bu işlemde arıtılması istenen sudaki magnezyum ve kalsiyum iyonları, katyon değiştirici bir reçinedeki sodyum iyonları ile yer değiştirir, böylece sertlik azalır. Toplam çözölmüş katıların azaltılması için, katyon ve anyon değiştirici reçinelerin her ikisi de kullanılmalıdır.

İyon değiştiricilerin kullanımı genelde yukarıdan aşağı akışlı kolon tipindedir. Atık su kolonun üzerinden basınç altında girer, reçine yatağından aşağı doğru geçer ve kolonun alt kısmından çıkar. Reçine kapasitesi dolduğunda tutulan iyonları uzaklaştırmak için kolon geri yıkanır ve daha sonra rejenere edilir.

İyon değiştirici reçinelerden çözölmüş iyonların hepsi aynı oranda uzaklaştırılmaz. Her iyon değiştirici reçine seçici bir uzaklaştırma serisiyle karakterize edilir ve seri sonundaki çözölmüş iyonlar sadece kısmen uzaklaştırılırlar (Özcanlı 2012).

2.3.3. Ters osmoz

Ters osmoz, yüksek basınç ve yarı geçirgen membran aracılığı ile kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırıldığı bir işlem olarak tanımlanabilir. Bu işlem aslında bir derişim yöntemi olup, daha çok derişik çözeltinin yeniden kullanılacağı durumlarda tercih edilmektedir. Ters osmoz ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok kesin bir

ayrım bulunmamaktadır. Ayrıca, ultrafiltrasyon katıları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters osmoz ise membran çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği kimyasal bir işlem olarak değerlendirilebilir (Sürmeli 2010).

2.3.4. Nanofiltrasyon

Nanofiltreler ve ters osmoz arasında özelliklere sahip bir prosestir. Nanofiltredeki yüklü anyonlar ve geri çevrilen deşarjdaki metal iyonları arasında bir potansiyel oluşur. Bu durum sisteme elektriksel bir özellik verir. Nanofiltrelerde daha düşük basınç gerekmektedir dolayısıyla bu filtreler arıtmanın işletme maliyetlerinin düşmesine neden olur (Gözübüyük 2012).

2.3.5. Biyolojik sistemler

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan çözünmüş ya da askıdaki organik maddeleri, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını veya çökebilen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesini esas alan bir prosestir. Kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Bu yüzden uygulaması çok kolay değildir. Ancak düşük konsantrasyonlarda ağır metal içeren atık sular için diğer klasik giderim yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Suda yaşayan bakteriler, çeşitli algler ve mayalar ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için sıcaklık, pH, toksik maddeler, çözünmüş oksijen gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen varlığına ve yokluğuna göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılırlar (Mutlu 2009; Ergüvençler 2015).

2.3.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi ilk olarak 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından ortaya konulmuştur. Lowtiz, 1785 yılında aktif karbonun bazı çözeltilerin

rengini giderdiğini gözlemlemiştir. Bu konudaki ilk sistematik çalışmayı Saussure 1814 yılında yapmıştır (Özcanlı 2012).

Katı maddelerin, elektriksel veya kimyasal özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına Adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı veya adsorban, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan veya adsorbat denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına ise absorpsiyon denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa buna da sorpsiyon denir. Adsorpsiyon moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları soğurması bir absorpsiyon olayıdır.

Sulu çözeltilerden adsorpsiyonda katı ve sıvı fazların teması söz konusudur. Adsorplayıcı katı, hem çözüneni hem de çözücüyü adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denir. Bazı durumlarda adsorplayıcı katı çözücüyü de adsorplayabilir. Bu durumda çözeltinin derişimi artar. Bu duruma da negatif adsorpsiyon denir (Aksoy 2012).

Çözünmüş molekül ya da iyonların ortamda bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir:

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan molekül ya da iyonların taşınması,
2. Dış yüzey hariç, molekül ya da iyonların adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde molekül ya da iyonların adsorpsiyonu.

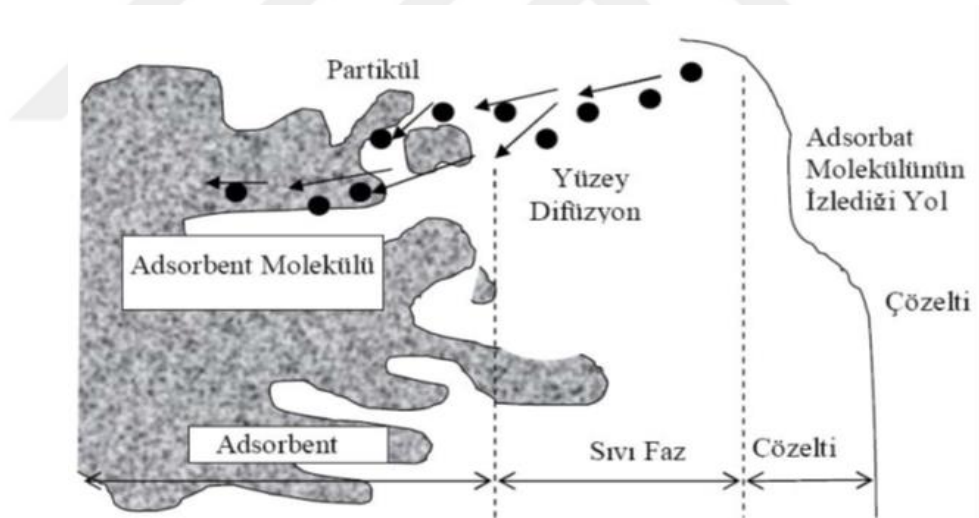
Yine adsorpsiyonun olayının aşağıda verilen üç temel aşamada oluştuğu belirtilmektedir.

a) Film difüzyonu: Adsorplanacak olan molekül ya da iyonların katı parçacıkların içerisine girerek bir yüzey filmi oluşturması,

b) Gözenek difüzyonu: Çözünen molekül ya da iyonların katı gözeneklerinden adsorpsiyon merkezlerine göç etmeleri,

c) Katı yüzeyine çözünen moleküllerin yapışması: Çözünen molekül ya da iyonların katı gözeneklerinin yüzeyine bağlanarak tutunması (Uğur 2008).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Sınır yüzeyindeki kuvvetlerin denkleşmesi sonucunda adsorpsiyon olayı sona erer (Fırlak 2008).



Şekil 2.1. Adsorbent (adsorban) içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu (Baran 2012)

Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi, sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorban ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlı olarak değişmektedir. Su içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller, adsorban-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket etmektedir. Bunun sonucunda çözücünün yüzey gerilimi azalmakta ve adsorban yüzeyi ıslanmaktadır.

Ağır metallerin adsorpsiyonunda, birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada; metal, çözeltilerden adsorban partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına taşınmaktadır. İkinci aşamada metal, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınmaktadır. Bu olaya film difüzyonu da denilmektedir. Üçüncü aşamada metal, sınır tabakasına difüze olarak, adsorban yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanmaktadır. Oluşan bu olaya ise, gözenek difüzyonu denilmektedir. Dördüncü aşamada da, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir.

Ağır metallerin veya kirleticilerin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak, adsorban-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek, difüzyon ile taşınım hızlandırılabilir. Ancak karıştırma işlemi, adsorbanın gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır. Adsorplanan maddenin bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi-adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koymaktadır. Yüzey tepkimeleri, faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkmakta ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkili olmaktadır (Işık 2012).

Adsorpsiyon olayı sabit basınç ve sabit sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler gibi birçok katı madde kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; killer, zeolitler, kömürler ve çeşitli metal filizleridir. Yapay katılar ise; aktif kömür, silika jeller, moleküler elekler (yapay zeolitler), metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir (Benek 2015).

2.4. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki çeşittir.

2.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde arasındaki çekim gücünden meydana gelmektedir. Zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Adsorpsiyon tersinirdir ve çok tabakalı olarak meydana gelmektedir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı mertebededir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir prosestir ve ısı her zaman adsorpsiyon oluştuğunda açığa çıkar. Bu durumda termodinamik her zaman geçerlidir. Herhangi bir kendiliğinden işlem gerçekleştiğinde (gözenekli yüzeyde bir gazın fiziksel adsorpsiyonu bunun bir örneğidir.) Gibbs serbest enerjinde bir azalma görülür ($\Delta G < 0$). Fiziksel adsorpsiyon herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez, böylece düşük sıcaklıklarda bile, adsorpsiyon oranı çok yüksektir (Tekin 2010; Zahoor 2011).

2.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

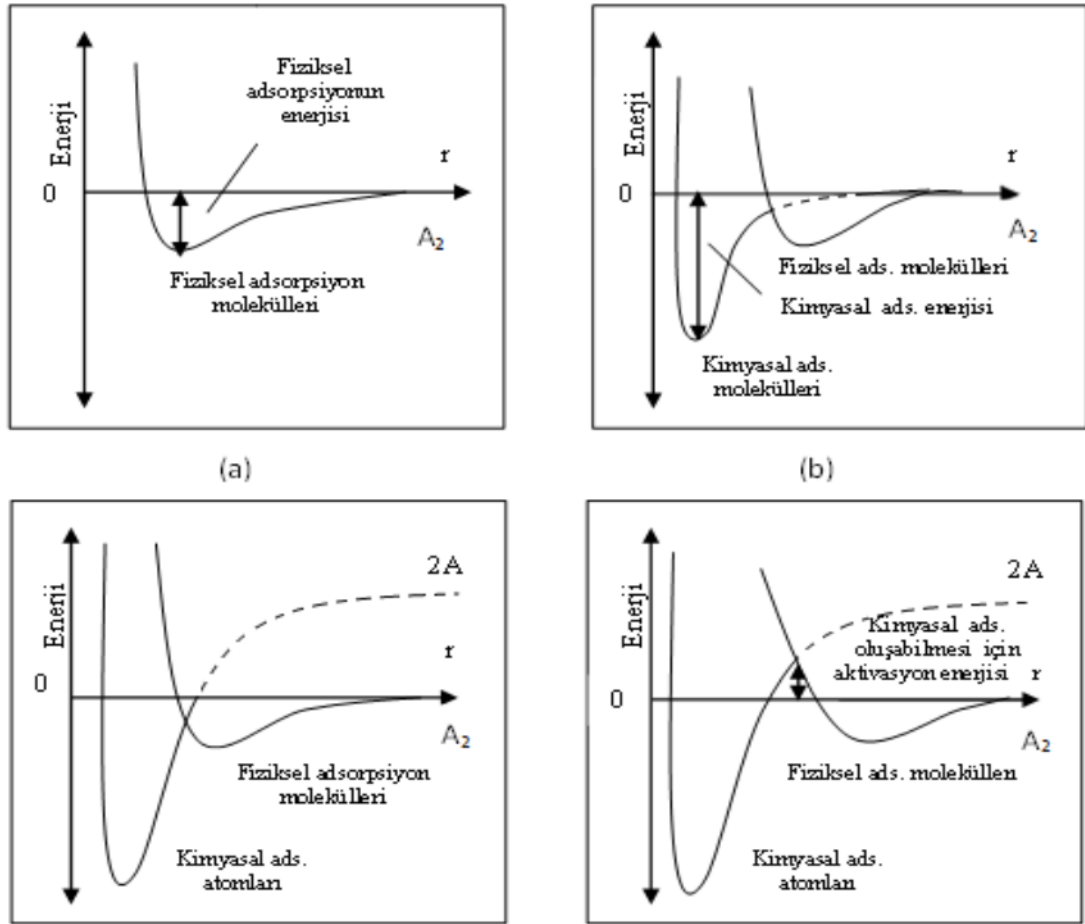
Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı arasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyonunkinden büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. İki çeşit kimyasal adsorpsiyon tanımlanır. Aktifleştirilmiş kimyasal adsorpsiyonda hız sıcaklıkla Arrhenius eşitliğine benzer bir şekilde değişir. Aktifleştirilmemiş kimyasal adsorpsiyonda ise o kadar hızlı oluşur ki, $E_a \approx 0$ olarak düşünülebilir. Herhangi bir gaz ile katı arasında önceleri aktifleştirilmemiş prosesin, ilerleyen basamaklarında ise aktifleştirilmiş kimyasal adsorpsiyonun görülmesi sık karşılaşılan bir durumdur. Bu adsorpsiyon türünde yüzeydeki aktif bölgelerin belirlenmesi ve yüzey reaksiyon kinetiği çalışmaları önem kazanır. Kimyasal adsorpsiyonun bir önemli özelliği de tek tabakadan sonra etkisini yitirmesidir. Bu

kısıtlamanın nedeni molekülleri yüzeyde tutan kuvvetlerin uzaklıkla azalmasıdır (Atar 2012).

Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket etmeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorban ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Benek 2015).

Adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon mu, kimyasal adsorpsiyon mu olduğu belli değil ise veya her ikisi de kayda değer oranlarda oluyor ise daha az belirgin bir terim olan ‘sorpsiyon’ kullanmak tercih edilir (Zahoor 2011).

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan değişimi Şekil 2.2.’de şematik olarak gösterilmektedir. Molekül, adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 2.2.a’da fiziksel adsorpsiyon, Şekil 2.2.b’de aktif olmayan kimyasal adsorpsiyon, Şekil 2.2.c’de aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 2.2.d’de ise belirli bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon görülmektedir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 2.2.a ve b’deki sürekli çizgi ile gösterilen kimyasal adsorpsiyon yolu, kesikli çizgilerle gösterilen yol takip edilerek de gerçekleştirilebilir. Ancak kesikli yolun izlenmesi için adsorplanan bir A_2 molekülünün yüzeye temas sağlanmadan önce $A_2 \rightarrow 2A$ denklemine göre ayrıştırılması gerekmektedir.



Şekil 2.2. (a) Fiziksel adsorpsiyon, (b) Aktif olmayan kimyasal adsorpsiyon, (c) Aktifleşmemiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon, (d) Aktifleşmiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon (Işık 2012)

2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.5.1. Adsorban (Adsorbent) ve Adsorbatın (Adsorplanan) yapısı ve özellikleri

Atık su arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda kirletici maddeyi veya ağır metalleri uzaklaştırmaya yarayan katı maddeye adsorban adı verilir. Aktif karbon, kullanılan adsorbanlar arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbanlardan biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması da dahil bir çok sahada uygulama alanı bulmuştur (Benek 2015).

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğu için, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbanların kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı hesaplanır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır.

Adsorban tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Adsorplama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorplama hızı ve adsorplama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbanın adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbanın adsorplama hızından daha büyüktür.

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplananın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorplanan miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat ile çözelti arasındaki etkileşim o kadar kuvvetli ve adsorplanan miktar da o kadar düşük olur.

Adsorplama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Değişik derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak, adsorban tarafından adsorplanan molekül miktarı da değişecektir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içerisindeki adsorbat miktarı azalacağından, adsorplamanın da yavaşlanması beklenmelidir. Farklı adsorban ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır (Göze 2013).

2.5.2. pH

Ortamın veya çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorplanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasitelerinin farklı olmasına neden olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha çok düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir. pH'ın etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Şencan 2011; Özcanlı 2012).

2.5.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir unsur olup adsorpsiyonun da tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir işlem olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır (Özcanlı 2012). Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesinin değişmesine neden olacaktır (Göze 2013).

2.5.4. Temas süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon miktarına ve hızına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbanın

gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz adsorbanlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbanlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Göze 2013).

2.5.5. Karıştırma hızı

Karıştırma süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşması için gereken zaman dilimi olup, adsorbanla çözeltide bulunan kirleticilerin veya ağır metal iyonlarının temas halinde olduğu zaman dilimini de kapsamaktadır. Deneysel olarak belirlenen bu zaman dilimi 30 dakika ile 24 saat arasında olabilmektedir. Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızıyla ilişkilidir. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumlarda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artırdığından difüzyona karşı direnci artırır. İyi bir şekilde karıştırma gözenek difüzyonunu da tetiklemektedir (Parlak 2009; Gözübüyük 2012).

2.5.6. Yabancı çözünenlerin etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir (Benek 2015).

2.6. Aktif Karbon

Aktif karbon, karbon içeriği yüksek maddelerden aktivasyon yöntemi ile yüzey özellikleri ve gözenek hacmi iyileştirilerek elde edilen endüstride, çevre kirliliğinin kontrolünde, ağartmada, koku giderme işlemlerinde en yaygın kullanılan adsorbanlar arasında sayılmaktadır. Aktif karbonların gözeneklerinin hacmi 0,2 ml/g ve yüzey alanı 400 m²/g'dan daha fazladır (Şen 2009; Akbulut 2015).

Aktif karbon, olağanüstü iç yüzey alanı ve gözenek hacmi bulunan, genellikle düzensiz yüzey şekline sahip %87-97 arasında karbon içermektedir. Geri kalan kısmı ise hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içerebilir.

Yapısında yeterli miktarda karbon içeren, düşük maliyetli ve kolay elde edilebilen tüm katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Ticari karbonlar, tahta, linyit, kömür, kemik, petrol artıkları, fındık kabukları, hindistan cevizi kabukları ve polimer bazlı çeşitli sentetikler gibi değişik ham maddelerden hazırlanabilir. Ticari aktif karbonların yüksek maliyetlerinden dolayı son yıllarda tarımsal atıklardan ucuz, etkili ve farklı karakterlerde aktif karbonlar üretilmektedir. Tarımsal atıklar hammadde maliyetini düşürmek ve atıkların değerlendirilmesi prosesine katkı sağlaması amacıyla biyokütleler de hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla badem, kayısı, kiraz ve zeytin çekirdekleri, fıstık, fındık, ceviz ve çeşitli ağaç kabukları gibi çok çeşitli tarımsal atık ürünlerden yüksek gözenekli ve yüksek kapasitede aktif karbonlar üretilmektedir. Bu nedenle aktif karbon üretiminde hammadde seçimi özellikle önem arz etmektedir.

Ham madde genellikle CO, CO₂, O₂, H₂O buharı, hava ya da diğer seçilmiş gazlardan oluşan atmosferde, 300°C ile 1100°C arasındaki sıcaklıklarda aktive edilir ve bunu hava ya da su ile soğutma işlemi takip eder.

Aktif karbonlar günümüzde kendisine özgü pek çok kullanım alanı bulmasına rağmen tek bir formda üretilmezler. Bunun nedeni, her uygulama sahasının farklı gereksinimlere ihtiyaç duymasıdır. Aktif karbonlar, iyi birer adsorbanlardır; bu sebeple her adsorbanın adsorplayacağı maddenin özelliklerine göre farklı karakteristikleri olması istenir. Aktif karbonların çeşitlendirilmesi de bu sebebe dayanmaktadır. Endüstride başlıca şu aktif karbonlar kullanılır; Granüle aktif karbonlar, Toz aktif karbonlar, Küresel aktif karbonlar, Pelet aktif karbonlar. Kimyasal madde emdirilmiş aktif karbon, polimer, karbon molekül elek, kaplanmış aktif karbon ve aktif karbon lifi gibi diğer aktif karbon çeşitleri de son zamanlarda kendine has kullanım alanı bulan aktif karbonlardır (Şencan 2011; Akbulut 2015).

2.6.1. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.6.1.a. Fiziksel özellikler

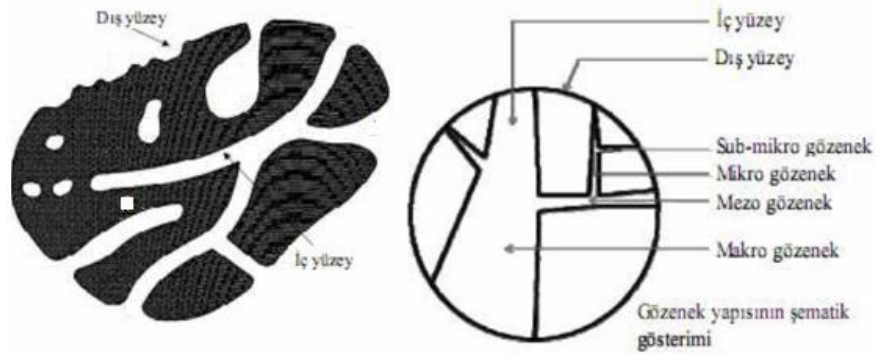
Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemiyle belirlenir. Bu yöntemle adsorplanan madde olarak genellikle azot-helyum gaz karışımı kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas almaktadır. Farklı basınçlar kullanılarak katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. Aktif karbon üzerinde adsorplanan madde miktarı aktif karbonun yüzey alanının büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Ne kadar fazla yüzey alanı olursa adsorplanan malzeme miktarının da buna bağlı olarak artacağı düşünülebilir. Fakat adsorplanan malzeme miktarını sadece yüzey alanı belirlememektedir.

Yüzey alanı dışında aktif karbonun diğer bir önemli özelliği gözenek yapısıdır. Gözeneklerin boyutu 3 Å ile birkaç bin Å arasında değişmektedir. Aktif karbonun gözenek yapısı kullanım amacına göre aktivasyon işlemiyle çeşitlilik gösterir. Aktif karbonda gözenekler üç ana başlık altında sınıflandırılır.

1. Makro gözenekler: $R (\text{çap}) > 50 \text{ nm}$

2. Mezo gözenekler: $2 < R (\text{çap}) < 50 \text{ nm}$

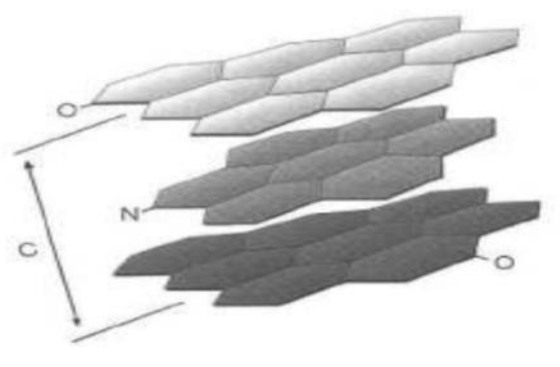
3. Mikro gözenekler: $R (\text{çap}) < 2 \text{ nm}$ (Beton 2011; Akbulut 2015)



Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenek yapısı (Şencan 2011)

2.6.1.b. Kimyasal Özellikler

Aktif karbonun kimyasal yapısı, diğer kömür türevlerine göre daha kararsızdır ve yapı genellikle turbo ince yapı olarak bilinmektedir. Bunun nedeni, aktivasyon ve karbonizasyon işleminin yapı içerisinde düzensiz fonksiyonel gruplar oluşturmalarıdır. Kararsızlık aynı zamanda aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeye de bağlıdır. Bütün bu parametreler sonucu aktif karbon, hegzagonal karbon atomlarının rastgele dizilişi ile halka sistemlerine tutunan oksijen atomlarını ve kafes dışında kalan organik grupları içinde barındıran bir yapıya sahiptir. Aktif karbon, birbiri ardına paralel sıralanmış hegzagonal karbon halkaları içeren bir yapıya sahiptir. Şekil 2.4’de görüldüğü üzere aktif karbondaki grafitteki yapıya benzer bir yapı vardır ve her bir grafitik yapı genellikle 0,3-0,4 nm mesafe ile birbirine paralel 6-7 sıradan oluşmaktadır.



Şekil 2.4. Aktif karbon tabakalarının yapısı (Akbulut 2015)

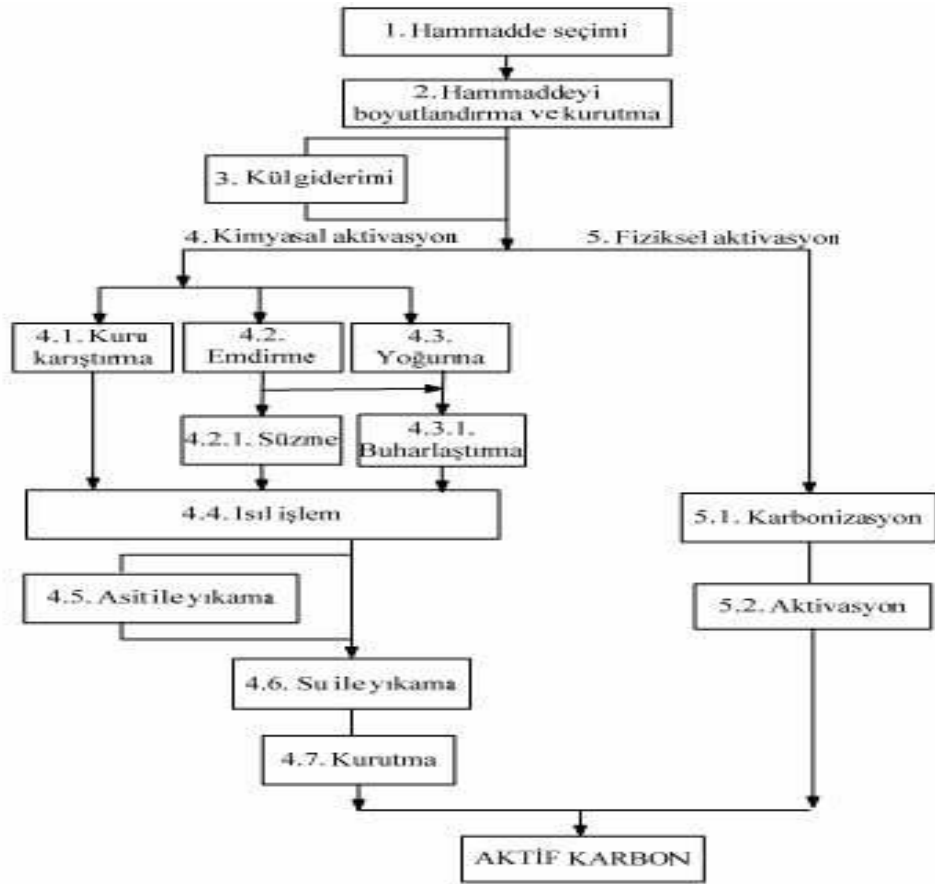
Hammadde içerisinde bulunan mineral maddeler de aktif karbonun özelliklerini etkileyebilmektedir. Elektrolit olmayan maddelerin adsorpsiyonunda çok az miktarda bile mineral madde olması önem teşkil etmektedir. Aktif karbonun içerdiği mineral madde miktarı hammaddeye göre değişiklik gösterse de genellikle %20 civarındadır (Akbulut 2015).

2.6.2. Aktif karbon üretimi

Sulu ortamdaki ağır metallerin veya mikro kirleticilerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında kullanılan en genel adsorbanlardan biri aktif karbondur. Aktif karbon ticari olarak antrasit, linyit, odun ve bitümlü kömürler gibi karbon içeriği yüksek maddelerden üretilmekle birlikte, fındık ve hindistan cevizi kabukları, şeftali ve zeytin çekirdekleri ile şeker kamışı bağısı gibi bazı tarımsal yan maddelerin de aktif karbon üretiminde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

Aktif karbon, karbon içerikli bir başlangıç ham maddesinden inert (örneğin N_2 atmosferi) ortamda ve yüksek sıcaklıklarda aynı anda veya peş peşe uygulanan iki işlem sonucunda elde edilmektedir. Bunlar karbonizasyon ve aktivasyondur. Aktifleştirme işlemi genellikle karbonizasyon esnasında ortamdan karbondioksit veya su buharı geçirilerek yapılabildiği gibi, kullanılan başlangıç maddelerinin uygun aktifleştirici maddelerle aktifleştirilmesini takiben uygulanacak karbonizasyonla da gerçekleştirilebilir. Üretilen aktif karbonun verimi büyük ölçüde karbonizasyon süresine

ve sıcaklığına bağlıdır. Karbonizasyon süresi ve sıcaklığı ne kadar yüksekse üretilen aktif karbon miktarı da o kadar düşüktür. Aktif karbon örneklerinin kül içeriği %5.32-39.00 arasında değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemleriyle elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği daha yüksektir. Ancak sıcaklık ve sürenin artırılması durumunda elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği azalmaktadır. Karbonizasyon sonucunda elde edilen karbonlu maddeler çok düşük adsorplama yeteneğine sahiptir. Bu durumdan dolayı oluşan kömürün iç yüzeyini artırmak için aktivasyon işlemine gereksinim duyulur. Aktif karbonun en önemli özelliği olan gözenek yapısının oluşumu karbonizasyonu takip eden aktivasyon işlemleriyle sağlanır. Aktivasyon işleminde, karbonizasyon sürecinde oluşmuş olan gözeneklerin yarıçapı ve hacmi artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını hammaddenin yapısı ve karbonizasyonun koşulları belirler. Gözenekli ve yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edebilmek için iki çeşit aktivasyon metodu vardır. Bunlar fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur (Şen 2009; Şencan 2011).



Şekil 2.5. Aktif karbon üretim şeması (Şencan 2011)

Fiziksel Aktivasyon: Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin karbonizasyon (ısı bozunması) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere birbirini takip eden iki kademedir. Karbonizasyon esnasında O_2 ve H_2 hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Daha sonra 800–1000°C sıcaklık aralığında su buharı, CO_2 veya her iki gazın birlikte kullanılması ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilir.

Kimyasal Aktivasyon: Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermektedir. Kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 500–1000°C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucunda gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyon

işleminde borik asit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum klorür, fosforik asit, sülfürik asit, çinko klorür, potasyum karbonat, potasyum hidroksit, nitrik asit, sodyum klorür, sodyum sülfat gibi pek çok kimyasal madde kullanılabilir (Şencan 2011).

2.6.3. Ultrases işlemi

Ultrases, nesnelerin titreşiminden meydana gelen ve uygun bir ortam içerisinde bir yerden başka bir yere, sıkışma ve genleşmeler şeklinde ilerleyen, insan kulağının işitemeyeceği kadar yüksek frekanslı mekanik bir enerji şeklidir.

Ultrasonik dalgalar sıvılarda daha kolay iletildiği için daha çok sıvı-sıvı ya da katı-sıvı ortamlara uygulanmaktadır (Başaran 2015).

Ultrases, kavitasyon etkisiyle katı-sıvı sistemlerinde birçok yararlı etkiler göstermektedir. Aktif karbon hazırlama işlemlerinde emdirme işlemi ile porlara daha fazla difüzyon sağlandığı için ultrases yöntemi uygulanmaktadır. Emdirme işlemlerinde ham maddeye uygun olan kalsiyum hidroksit, kalsiyum klorür, sodyum hidroksit gibi birçok kimyasal kullanmak mümkündür (Şayan ve İngeç 2015).

2.7. Yarışmalı Adsorpsiyon

Birden fazla metalin veya ağır metalin bir arada bulunduğu bir çözeltide tüm metallerin aynı adsorbana adsorpsiyonu **yarışmalı adsorpsiyon** olarak tanımlanır (Öztürk 2013).

Özellikle sanayileşmenin giderek yoğunlaşmasıyla birlikte endüstriyel atık suların hacminde ve içerdikleri kirletici türlerinde meydana gelen artış, bu kirleticilerin yaşam ortamlarından ve su kaynaklarından uzaklaştırılmasında ileri bir arıtım tekniği olarak adsorpsiyon sürecinden sıklıkla yararlanılmasına yol açmıştır.

Endüstriyel atık sulardaki çevreye zararlı ağır metaller çoğunlukla aynı ortamda bir arada bulunurlar. Ağır metallerin atık sulara tek başlarına bulunması pek rastlanılan bir durum değildir. Ancak hipotetik bir durum olarak ele alınıp incelenebilir olmasına rağmen, çevre kirlenmesinin önlenmesi konusundaki adsorpsiyon çalışmalarının pek çoğu, genellikle tek bileşenli sistemlerdeki ağır metallerin uzaklaştırılmasına yöneliktir. Birden fazla ağır metalin adsorpsiyon ortamında bir arada bulunması durumunda, ağır metallerin aynı adsorban yüzeyleri için rekabete girmeleri kesindir. Genellikle çok bileşenli sistemlerde metallerin konsantrasyonları arttığı için tek bileşenli sistemlere göre adsorpsiyon verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde azalmaktadır. Atık sulara ve içme sularındaki ağır metal, kirlilik ve safsızlıkların giderilmesi, birçok bileşiğin ekstraksiyonu, ayrılması, deriştirilmesi gibi olayların tümü aslında bir yarışmalı adsorpsiyon mekanizması yoluyla gerçekleştiğinden, sıvı ortamda meydana gelen bu gibi çok bileşenli yarışmalı adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılmasının önemi büyüktür. Bir arada bulunan türlerin aynı adsorban üzerinde yarışmalı veya rekabetli adsorpsiyon mekanizmaları oldukça yeni bir konu olup, genellikle çevre kirliliği açısından önemli olan atık sulardaki ağır metaller, boyar maddeler ve fenolik bileşiklerin adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiş ve deneysel eşitliklerle modellenmeye çalışılmıştır.

Yarışmalı adsorpsiyonda genel olarak bir karışımdaki adsorbatlar arasında üç tip etkileşim söz konusu olabilir:

1. Sinerjistik etki; karışımın toplam adsorpsiyonunun, karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı iken uğrayacağı adsorpsiyonlarının toplamından daha büyük olması yani adsorplanan maddeler adsorbanın adsorplama kapasitesini arttırabilmesidir.

2. Antagonistik etki; karışımın toplam adsorpsiyonunun, karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı iken uğrayacağı adsorpsiyonlarının toplamından daha küçük olması yani adsorplanan maddeler adsorbanın adsorplama kapasitesini azaltabilmesidir.

3. Non-interaksiyon; karışımın toplam adsorpsiyonunun, karışımındaki bileşenlerin ayrı ayrı iken uğrayacağı adsorpsiyonlarının toplamına eşit olması yani adsorbanın adsorplama kapasitesinde bir değişikliğe yol açmamasıdır (Doğan 2008).

Birden fazla iyon içeren sistemlerde, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu sadece adsorbanın ve çözeltinin özelliklerine bağlı olmayıp, iyon türleri arasındaki etkileşime de bağlıdır. Bu sistemlerde adsorban yüzeyinde tutulan farklı metal iyonları arasında bir yarış (rekabet) olmakta ve bu nedenle her bir iyon türünün adsorpsiyonu sistemin adsorpsiyon karakteristiğini değiştirmektedir (Baylan 2013).

İkili veya daha fazla ağır metal iyonu karışımlarının adsorbana adsorpsiyonunun, en kritik parametre olan ortam pH'ı yanında daha birçok parametre etkiler. Adsorban üzerine iki veya daha çok metalin birleştirilmiş etkileri, metal kombinasyonu, metal derişim düzeyleri, metal eklenme sırası ve adsorban türlerine bağlıdır (Alp 2007).

Bu adsorpsiyonda metallerin adsorbana olan afiniteleri sınırlayıcı bir etkidir. Afinitesi yüksek olan metal adsorbana daha fazla adsorplanır. Atık sular genellikle birden fazla ağır metal iyonu içerirler. Bir metalin yanında başka metal iyonlarının varlığında, toplam metal iyonu konsantrasyonu artar, dolayısıyla bağlanma siteleri için yarışan metallerin türü, sayısı ve adsorbanın özelliği önemli bir rol oynamaktadır (Öztürk 2013).

Çoklu metal iyon sistemdeki her bir iyonun ait adsorpsiyon kapasitesinin tekli metal iyon sistemdeki adsorpsiyon kapasitesiyle aynı kalmadığı azaldığı görülmektedir. Bu durum iyonlar arasında rekabetin bir sonucudur; bu rekabet sonucu metal iyonları çözeltide bulunan diğer metal iyonlarıyla yer değiştirmekte ve bu durum da iyonların adsorbanın aynı yüzeyleri için yarıştığını göstermektedir. İkili ve çoklu metal iyon sistemlerinde başlangıç iyon derişimlerinin düşük olduğu çözeltiler için her bir metal iyonuna ait adsorpsiyon kapasitesinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Düşük derişimlerde metal iyonlarının adsorpsiyon sonucu tutulacağı yüzey alanı yeterli ve hatta fazla olduğundan iyonların tamamı tutulabilmektedir. Bu nedenle farklı metal

iyonları arasında rekabet olmamakta; bu sistemlerde her bir metal iyonu için adsorpsiyon kapasitesi değişmemektedir. Başlangıç metal iyonu derişimlerinin artmasıyla iyonlar arasındaki rekabet daha çok artmaktadır. Çoklu metal iyon sistemindeki iyonların birbirleriyle olan etkisi, herhangi bir metal iyonunun çoklu sistemdeki adsorplama miktarının ($q_{e_{mix}}$), aynı iyonun tekli sistemdeki adsorplama miktarına (q_{e_0}) oranıyla aşağıdaki gibi açıklanmaktadır:

- $q_{e_{mix}}/q_{e_0} > 1$ ise adsorpsiyon süreci diğer metal iyonu lehine ilerlemektedir.
- $q_{e_{mix}}/q_{e_0} = 1$ ise metal iyonları arasında gözlenebilir net bir etkileşim yoktur.
- $q_{e_{mix}}/q_{e_0} < 1$ ise adsorpsiyon diğer metal iyonu tarafından bastırılmıştır (Baylan 2013).

Bir çalışmada sulu çözeltiden anyonik tekstil boyarmaddelerin, fosfatın ve nitratın bor endüstri atığı kullanarak kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre pH'ın etkisi çözelti pH' ı arttıkça hem tekli ve hem de ikili sistemlerde boyarmadde adsorpsiyon kapasitesi önemli derecede azaldığı ve aynı pH değerlerinde ikili sistemlerdeki adsorpsiyon kapasitesinin tekli sistemlerdeki adsorpsiyon kapasitesinden daha düşük olduğu görülmüştür. İkili sistemlerde bor endüstri atığının adsorpsiyon merkezlerinde her iki boyarmadde arasındaki etkileşiminden ve aynı adsorpsiyon merkezinde adsorplanmak için birbirleriyle yarışmasından dolayı ikili sistemdeki adsorpsiyon kapasiteleri tekli sistemdeki adsorpsiyon kapasitelerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Temas süresi incelendiğinde ise başlangıçta adsorbanın adsorpsiyon için uygun olan çok sayıda boş adsorpsiyon merkezlerine sahip olduğundan tekli sistemlerde ve ikili sistemlerde adsorpsiyon kapasitesinin temas süresiyle değişim eğrileri birbirine benzer çıkmıştır. 60 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon kapasiteleri ikili sistemlerde tekli sistemlere göre daha düşük çıkmıştır. Bu sonuçlar, ikili sistemlerde, bor endüstri atığının uygun adsorpsiyon merkezlerinde her iki boyarmadde arasındaki etkileşiminden ve aynı adsorpsiyon merkezine adsorplanmak için birbirleriyle yarışmasından kaynaklanmaktadır. Termodinamiği incelendiğinde, tekli sistemlerde boyar maddelerinin adsorpsiyonu için bulunan negatif Gibbs enerji değerleri adsorpsiyon

prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini işaret etmiştir. İkili sistemlerde boyar maddelerinin adsorpsiyonu için Gibbs enerji değerleri sıcaklık arttıkça pozitif olarak artmıştır. İkili sistemlerdeki bu olay, katı yüzeyindeki boyar maddelerin etkileşiminden, heterojen adsorban yüzeyinin uygun adsorpsiyon merkezlerinde eşit olmayan yarışmalı adsorpsiyonundan ve sistemin sıcaklık arttıkça dışarıdan enerji gereksinimi ihtiyaç duymasından kaynaklanmaktadır (Atar 2012).

Çok metalli atık sulardan adsorplanan metal iyonu miktarı başlangıçta hızlı bir şekilde artmakta ve adsorban üzerindeki aktif siteler metal iyonlarının bağlanmasıyla doygunluğa ulaşmaktadır. Ayrıca adsorbanın adsorplayacağı iyon tercihi büyük ölçüde metal iyonlarının elektronik, iyon yükü ve iyonik çap gibi özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyon afinitesindeki farklılık atomların elektronegatifliklerindeki farklılıklardan da açıklanabilir (Öztürk 2013).

Yarışmalı adsorpsiyonun neden olduğu başka bir etki, aktif siteler üzerine rekabet eden bileşiklerin hedef bileşiğin adsorpsiyon difüzyon katsayısını arttırdığı bir çalışmada keşfedilmiştir. Adsorban üzerindeki aktif siteleri işgal ederek, yarışan bileşiğin hedef bileşik difüzyonu için yüzey direncini azalttığı ve böylece difüzyon katsayısını arttırdığı düşünülmektedir (Snoeyink *et al.* 2010).

Bir çalışmada (Doğan 2008), yarışmalı adsorpsiyon olayı diğer pek çok heterojen süreç gibi göz önüne getirilmesi ve anlaşılması zor bir işleyişe sahip olması nedeniyle hareketli ve renkli canlandırılmalı sunumlarla desteklenerek anlatılması için kısa bir animasyon programı hazırlanmıştır. Bu program, bilgisayar ekranında doğrudan çalıştırılabileceği gibi CD ve DVD ile kayıt ortamlarına aktarılarak çalıştırılabilme özelliğine de sahip olarak hazırlanmıştır. Programın hazırlanması sırasında, yarışmalı adsorpsiyon sürecinde moleküler düzeyde gerçekleşen olayların gerçeğe olabildiğince yakın bir biçimde görselleştirilmesine dikkat edilmiştir.

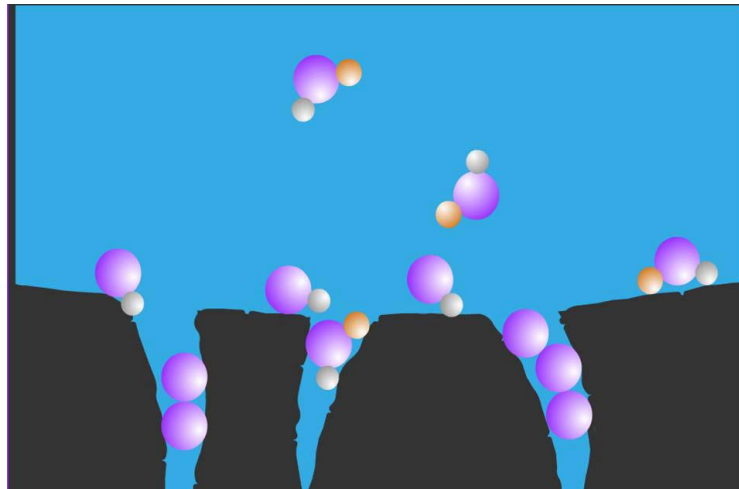
Şekil 2.6'da hazırlanan programın bilgisayar ekranındaki ilk görüntüsünden kısa bir kesit görülmektedir. Şekilde adsorpsiyon hücresinin alt kısmındaki koyu kısım adsorban

maddeyi üstteki mavi renkli kısım ise çözeltiyi göstermektedir. Çözeltide adsorplanan iki farklı maddeye ait olduğunu düşünmemize yardımcı olacak çok sayıda adsorbat molekülü (pembe-turuncu-beyaz renkli) ve siyah adsorban parçacıkları görülmektedir.



Şekil 2.6. Animasyon programının ilk sayfası (Doğan 2008)

Şekil 2.6'da adsorpsiyon hücresinin orta kısmında görülen büyük siyah adsorban parçasına bilgisayar imleci ile tıklandığında Şekil 2.7 karşımıza çıkacaktır. Burada, farklı adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunmak için birbirleriyle yarışmaları canlandırılmıştır (Doğan 2008).



Şekil 2.7. Animasyon programında adsorbe olmak için yarışmanın canlandırılması (Doğan 2008)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada adsorpsiyon deneylerinde, Atatürk Üniversitesi BAP kapsamında (Atatürk Üniversitesi-BAP 2003/38) Karadeniz Bölgesi'ne ait uygun tane boyutuna (0,78 mm-1,85 mm arasında) getirilmiş fındıkkabuklarına ultrases yardımıyla % 10'luk KOH emdirilerek, N₂ atmosferinde (839-661°C) aktifleştirilerek hazırlanmış aktif karbonlar kullanılmıştır (Şayan 2006).

Deneylerde adsorbat olarak kullanılan bakır, çinko ve nikel çözeltilerinin hazırlanmasında, Merck firmasının üretmiş olduğu CuSO₄·5H₂O, ZnSO₄·7H₂O ve NiSO₄·6H₂O bileşikleri saf su ile çözülerek iyon derişimleri 1000 ppm olan stok çözelti hazırlanmıştır.

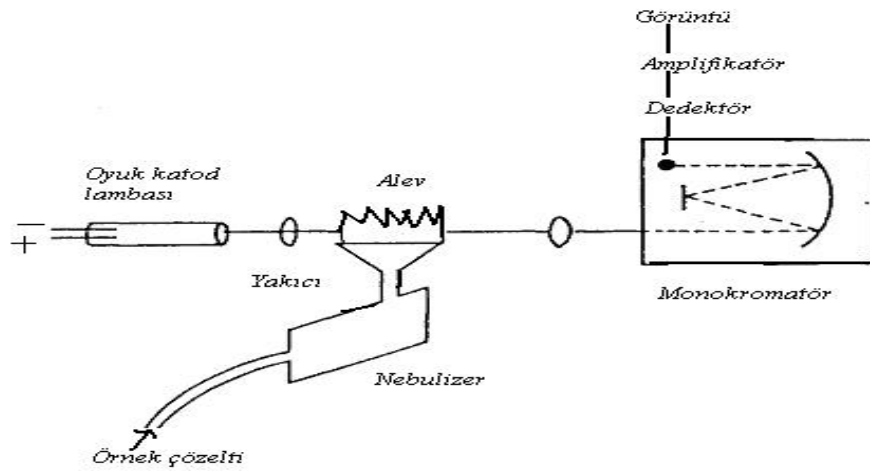
Adsorpsiyon deneyleri, sıcaklığı istenilen bir değere ayarlanabilen Edmund Bühler GmbH TH15 marka çalkalayıcıda 170 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorbat çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki bakır, çinko ve nikel iyonu derişimleri Shimadzu (AA-670) model atomik adsorpsiyon spektrometresi (AAS) ile belirlenmiştir.

3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi prensibine dayanır. Ayrıca eser miktardaki ağır metallerin tayininde genellikle alev atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi kullanılır. Bu yöntemle genel olarak 0,1–10 mg/L derişimdeki metaller tayin edilir. Ancak metal derişimi daha düşük örneğin µg/L mertebesinde olursa, elektrotermal veya grafit fırın AAS yöntemi kullanılır. Işığı absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden kararsız

uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır (Tekin 2010; Benek 2015).

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektro termal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektro termal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler (Benek 2015).



Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi şematik gösterimi

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri şunlardır: Analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör, absorpsiyon sonuçlarını veren readout'tur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambalarının kullanılmasıdır (Fırlak 2008; Benek 2015).

Oyuk Katot Lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mm Hg) argon veya neon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, nikel veya tungsten yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda elektronlar ve iyonlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanılan ışık kaynaklarıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır çünkü analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlıdır. Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirci yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşması meydana gelir. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne çözücü türüne ve damlacıkların büyüklüğüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle bir takım değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka, C, CO, CO₂, H₂O, H₂, OH, O₂, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki mekanizma son derece karmaşıktır (Benek 2015).

3.3. Deneylerin Planlanması

Cu²⁺, Zn²⁺ ve Ni²⁺ iyonları ihtiva eden çoklu iyon sistemlerindeki optimum adsorpsiyon şartlarının incelendiği bu çalışmada, adsorpsiyon deneylerinde, ¼ 2⁶ fraksiyonel faktöriyel ve merkezi bileşkeli tasarımıyla planlanan ve ultrases yardımıyla fındık kabuğuna KOH emdirilerek hazırlanmış aktif karbonlar kullanılmıştır (Şayan 1998, 2002, 2006). Deneysel parametrelerin seviyeleri (düşük, orta ve yüksek düzey) ve kodlanmış değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel parametreler ve seviyeleri

Parametreler		$+\beta$	+1	0	-1	$-\beta$
Tane boyutu (mm)	X_1	1.85	1.55	1.29	0.93	0.78
Ultrases güç yoğunluğu (W/L)	X_2	190	76	19	6	2
Emdirme oranı (g/mL)	X_3	0.06	0.05	0.038	0.025	0.015
Emdirme süresi (dak)	X_4	143	120	90	60	37
Aktivasyon sıcaklığı (°C)	X_5	839	800	750	700	661
Aktivasyon süresi (dak)	X_6	72	60	45	30	18

Bu tasarım ile her bir parametre için düşük ve yüksek seviye olmak üzere iki seviye seçilmiş, deneylerde oluşacak hatayı minimum düzeye indirebilmek için deney sıraları rastgele belirlenmiş, daha az sayıda deney yaparak birinci ve ikinci merteye ana etkilerin yanında, tüm iç etkileşimlerde hesaplanmıştır. Hata varyansını tespit etmek için de deneylerin başında, ortasında ve sonunda orta düzey deneyleri yapılmıştır (Şayan 1998, 2002 ve 2006).

İç etkileşim terimlerini de ihtiva eden 1. merteye model aşağıdaki gibi kurulur.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

Yapılan varyans analizinde LOF_{egim} 'in (kuadratik (X_i^2) terimlerinin etkisi) etkin olduğu sonucu çıkarsa, kuadratik terimlerin modelde etkin olduğu sonucuna varılır. Bu durumda daha geçerli bir denklem elde etmek için 2. merteye model seçilir. Daha sonraki aşamada 2. modelle ilgili deney tasarımları uygulanır. LOF_{egim} şu formülle hesaplanır;

$$LOF_{egim} = \frac{m_0 \cdot m_1 (\bar{y}_1 - \bar{y}_0)^2}{m_0 + m_1} \quad (2)$$

Bu formülde;

m_0 : Merkezdeki deney sayısı

m_1 : Faktöriyel deneylerin sayısı

$\bar{y}_0$: Merkez deneylerinin ortalaması

$\bar{y}_1$: Faktöriyel deneylerinin ortalaması

Birinci mertebe faktöriyel deney tasarımları ile ana etkiler ve iç etkileşimler tahmin edilir. Varyans analizi ikinci mertebe terimlerinde modele dahil edilmesi gerektiğini ortaya koyarsa, ilk denemelere ek olarak bazı denemeler yapılır. Bütün denemeler bileşik tasarım olarak adlandırılır. Bu maksatla en çok Merkezsel Bileşik (Central Composite) tasarımlar kullanılır (değişken aralığı $-1, +1, -\beta, +\beta$ arasında kodlanmıştır). Merkezsel bileşik deney tasarımı, “yıldız noktaların” tespiti için β değerinin bilinmesi gereklidir. Deney tasarımının ortogonalitesi için, β değerinin alacağı değer, faktöriyel deney tasarımındaki deney sayısına, merkez deney sayısına bağlı olarak hesaplanır. Böylece parametreler kolay hesaplanır ve ilişkisiz olurlar. β değerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılır (Myers 1971).

$$\beta = (QF/4)^{1/4} \quad (3)$$

burada;

n : Değişken sayısı

F : Birinci mertebe faktöriyel deney sayısı

m_0 : Merkez deney sayısı olmak üzere;

$$N = F + 2n + m_0 \text{ (toplam deney sayısı)} \quad (4)$$

$$Q = [N^{1/2} - F^{1/2}]^2 \quad (5)$$

eşitlikleri geçerlidir. 2. mertebe modelin;

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} (x_i^2 - \bar{x}_i^2) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n b_{ij} x_i x_j \quad (6)$$

şeklinde tanımlanması hesapları kolaylaştırır. Böylece; n değişken sayısı olmak üzere 2n adet deney yapılır. Bu denemelere, gerekirse, merkezde yapılmış belirli m_0 sayıda denemeler de katılır. β değerinin seçimi araştırmacı tarafından yapılır. β değerinin tespiti için değişik kriterler vardır. β 'nın uygun seçimi ile tasarım ortogonal yapılabilir. Burada;

$$c = \bar{x}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2 = \frac{(F + 2\beta^2)}{N} \text{ dir.} \quad (7)$$

3.4. Deneysel Çalışma

3.4.1. Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyon kapasitelerinin tayini

Ağır metal gideriminin yapıldığı adsorpsiyon proseslerinde adsorblayıcı katı ile çözeltinin temas şekli önemlidir. Küçük hacimlerde yapılan arıtım çalışmalarında, kesikli işletim prosesi daha uygundur (McKay 1996). Bu yüzden hazırlanan aktif karbonların, Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ihtiva eden çoklu iyon sistemlerindeki ağır metalin adsorpsiyonu için kesikli adsorpsiyon deneyleri uygun görülmüştür. Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ihtiva eden 1000 ppm olarak hazırlanan stok çözeltisinden alınan 100 mg/L konsantrasyonunda 100 mL çözelti, 200 mg aktif karbon örnekleriyle 250 mL'lik erlenler içerisinde 18°C ve 170 rpm hızında adsorpsiyon denge süresi olan 6 saat süresince temas ettirilmişlerdir (Şayan 2006). Süre sonunda örnekler süzölmüş ve Atomic Absorption/Flame Emission Spectrophotometer Shimadzu Model AA-670 cihaz yardımıyla ağır metal (Cu^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+}) analizi yapılmıştır. Aktif karbonların ağır metali (Cu^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+}) adsorplama kapasiteleri ve % adsorpsiyon verimi aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

Adsorplama kapasitesi;

$$q_{e,Me2}^+ = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (8)$$

ve % Adsorpsiyon verimi;

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

Bu eşitliklerde, $q_{e,Me^{2+}}$ dengede birim aktif karbon kütlesi başına adsorplanan ağır metalin (Cu^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+}) kütlesi (mg Me^{2+} /g Ac), C_0 başlangıçtaki ağır metalin (Cu^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+}) konsantrasyonunu (mg/L), ve C_e dengedeki ağır metalin (Cu^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+}) konsantrasyonunu (mg/L), V çözelti hacmini (L), m ise aktif karbon dozajını (g) göstermektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Deney Tasarımı ve Sonuçlar

Hazırlanan aktif karbonlar üzerine Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyonu için deneysel tasarım matrisi ve sonuçlar Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Deney sonuçlarının sistematik hatalardan etkilenmesini bir ölçüde önlemek amacıyla deney sıraları, kura ile belirlenmiştir. Merkez denemeleri ise, denemelerin başında, ortasında ve sonunda yapılmıştır. Deneylerden elde edilen veriler, Matlab programı yardımıyla değerlendirilerek, % 90 güven düzeyinde, ana ve ikinci mertebe terimlerle beraber iç etkileşim terimlerini de ihtiva eden, ultrases yardımıyla fındıkkabuğuna KOH emdirilerek hazırlanmış aktif karbon üzerine çoklu iyon ortamından Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyonu için aşağıdaki model denklemleri (10-12) geliştirilmiştir. Şekil 4.1’de geliştirilen modellerin test grafikleri verilmiştir. Modelin istatistiksel analizi yapılmış ve deneysel verilerle modelin uyuştuğu, modelin deneysel verileri iyi tahmin ettiği, yeterli olduğunu ve sistematik hata içermediği görülmüş ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9802, 0,9855 ve 0,9983 olarak elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{Cu}^{2+}} = & 28.70189 + 2.7236 X_1 - 1.2955 X_2 - 1.3038 X_3 - 0.7008 X_4 - 2.5436 X_5 \\
 & + 1.5174 X_6 + 0.1662 X_1 X_1 + 3.3286 X_2 X_2 + 0.7072 X_3 X_3 - 1.7851 X_4 X_4 \\
 & + 0.9704 X_5 X_5 - 0.4174 X_6 X_6 + 0.9157 X_1 X_2 - 2.0364 X_1 X_3 + 1.4241 X_1 X_4 \\
 & - 1.3234 X_1 X_5 + 2.1762 X_1 X_6 - 1.3234 X_2 X_3 - 2.2122 X_2 X_4 - 2.0364 X_2 X_5 \\
 & - 3.1228 X_2 X_6 - 3.1228 X_3 X_4 + 0.9157 X_3 X_5 - 2.2122 X_3 X_6 + 2.1762 X_4 X_5 \\
 & - 1.3234 X_4 X_6 + 1.4241 X_5 X_6
 \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
Y_{Zn}^{2+} = & 7.79586 - 0.1399 X_1 - 1.2727 X_2 + 0.1662 X_3 + 0.9598 X_4 - 0.1276 X_5 \\
& + 0.1989 X_6 - 0.2900 X_1X_1 + 2.5060 X_2X_2 + 0.2937X_3X_3 - 1.1965 X_4X_4 \\
& + 0.1062 X_5X_5 - 0.1802 X_6X_6 - 1.4111 X_1X_2 + 0.3661 X_1X_3 + 0.7949 X_1X_4 \\
& + 0.5487 X_1X_5 + 0.6627 X_1X_6 + 0.5487 X_2X_3 - 0.5845 X_2X_4 + 0.3661 X_2X_5 \\
& - 0.7575 X_2X_6 - 0.7575 X_3X_4 - 1.4111 X_3X_5 - 0.5845 X_3X_6 + 0.6627 X_4X_5 \\
& + 0.5487 X_4X_6 + 0.7949 X_5X_6
\end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
Y_{Ni}^{2+} = & 6.183246 - 0.1321 X_1 - 0.0394 X_2 - 0.0949 X_3 + 0.0426 X_4 - 0.4278 X_5 \\
& + 0.2826 X_6 - 0.0491 X_1X_1 - 0.2227 X_2X_2 + 0.1509X_3X_3 - 0.0553 X_4X_4 \\
& + 0.5537 X_5X_5 - 0.3919 X_6X_6 - 0.2683 X_1X_2 - 0.1347 X_1X_3 + 0.1296 X_1X_4 \\
& - 0.3978 X_1X_5 + 0.5944 X_1X_6 - 0.3978 X_2X_3 - 0.2118 X_2X_4 - 0.1347X_2X_5 \\
& - 0.2337 X_2X_6 - 0.2337 X_3X_4 - 0.2683 X_3X_5 - 0.2118 X_3X_6 + 0.5944 X_4X_5 \\
& - 0.3978 X_4X_6 + 0.1296 X_5X_6
\end{aligned} \tag{12}$$

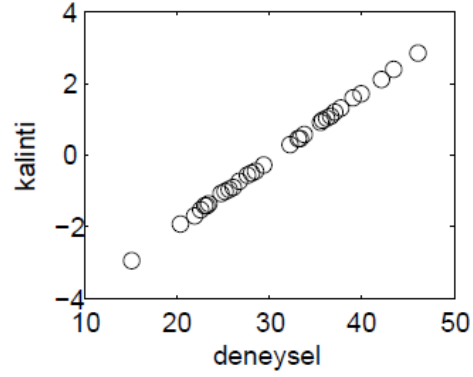
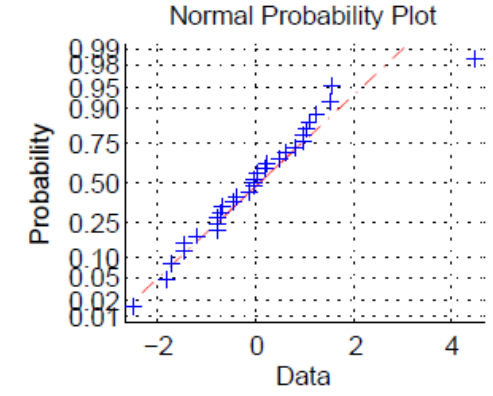
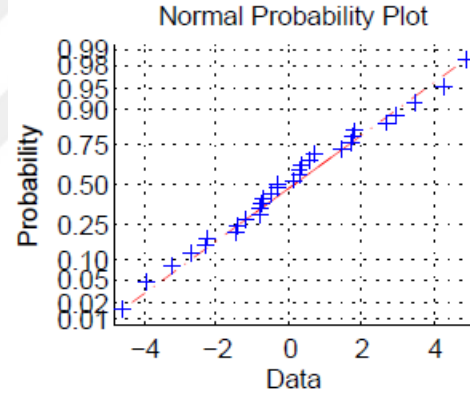
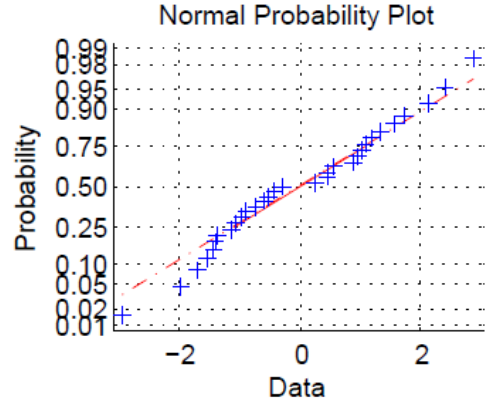
Çizelge 4.1’de çok komponentli ortamdan Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} ’in adsorpsiyon kapasiteleri tek iyonlu ortamdan yapılan adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında (Şayan 2006; İngeç 2013; Şayan 2014), Cu^{2+} ’nin adsorpsiyon kapasitesi artmış, Zn^{2+} ’in adsorpsiyon kapasitesi azalmış ve Ni^{2+} ’in adsorpsiyon kapasitesi ise kısmen azalmıştır. Birden çok iyon bulunan çözeltilerde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu adsorban ve adsorbat özelliklerinin yanında iyonlar arasındaki etkileşime de bağlıdır. Böyle sistemlerde metal iyonları arasında yüzeye tutunmak için yarış olmakta ve buda adsorpsiyon karakteristiğini değiştirmektedir (Baylan 2013). Bu sonuçlar ve adsorpsiyon seçicilik dizileri literatürdeki bazı çalışmalarla uyumludur (Buscano and Ark 2009).

Çizelge 4.1. Deneyisel tasarım matrisi, adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon verimleri

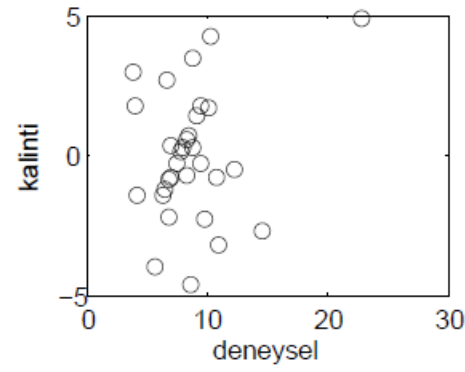
D. No	T. Boyut (mm)	Ultr. Güç Yoğ. (W/L)	Emdirme oranı (g/mL)	Emdirme süresi (dak)	Akt. sıcaklığı (°C)	Akt. süresi (min)	Ads. mg Cu ⁺² / g Ac	Ads. mg Zn ²⁺ / g Ac	Ads. mg Ni ²⁺ / g Ac	Ads.Cu ⁺² %	Ads.Zn ²⁺ %	Ads.Ni ²⁺ %
3	-1	1	-1	-1	1	1	23.1830	9.41331	5.477233	52.95	21.5	12.51
4	1	1	-1	-1	-1	1	42.1040	3.892349	7.56895	94.65	8.75	17.015
15	-1	1	1	1	-1	1	15.1680	8.748481	4.874443	37.45	21.6	12.035
10	1	-1	-1	1	1	1	35.9120	14.50816	7.530895	72.65	29.35	15.235
8	1	1	1	-1	1	-1	22.7469	6.633021	3.923937	63.1	18.4	10.885
6	1	-1	1	-1	-1	1	36.28	9.8	7.038	90.7	24.5	17.595
11	-1	1	-1	1	1	-1	25.7786	10.73311	7.273598	53.8	22.4	15.18
5	-1	-1	1	-1	1	1	33.7413	5.658199	7.036952	73.05	12.25	15.235
16	1	1	1	1	1	1	33.2391	10.28719	5.765066	70.6	21.85	12.245
9	-1	-1	-1	1	-1	1	37.8252	10.13746	6.192931	77.05	20.65	12.615
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	20.3940	6.945813	5.465517	41.4	14.1	12.51
13	-1	-1	1	1	1	-1	28.1206	8.839907	6.12065	60.6	19.05	17.015
14	1	-1	1	1	-1	-1	32.2248	10.95694	6.88756	67.35	22.9	12.035
2	1	-1	-1	-1	1	-1	28.5476	6.833996	5.072068	57.45	13.75	15.235
12	1	1	-1	1	-1	-1	37.1177	8.294717	8.880908	80.1	17.9	10.885
7	-1	1	1	-1	-1	-1	43.5444	12.27295	7.093765	88.7	25	17.595
31	-1.771	0	0	0	0	0	25.2336	7.427447	6.69454	51.3	15.1	13.61
23	1.771	0	0	0	0	0	36.6651	6.539	5.52312	78.5	14	11.825
22	0	-1.771	0	0	0	0	46.1424	22.79	4.5455	93.3	46.1	9.2
21	0	1.771	0	0	0	0	35.5877	8.707865	6.583838	82.35	20.15	15.235

Çizelge 4.1. (Devam)

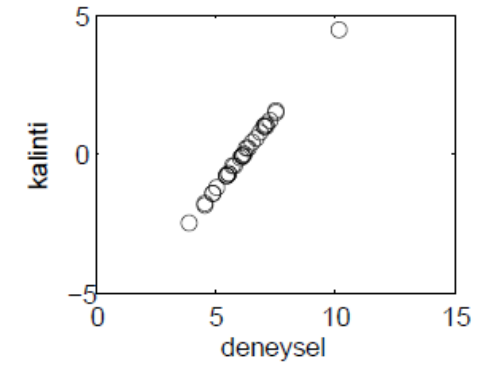
28	0	0	-1.771	0	0	0	39.2084	8.456244	7.12881	79.75	17.2	14.5
25	0	0	1.771	0	0	0	26.0829	9.170507	6.343318	56.6	19.9	13.765
29	0	0	0	-1.771	0	0	27.7823	4.050736	6.061784	67.9	9.9	14.815
27	0	0	0	1.771	0	0	21.8793	4.230949	6.117345	46.8	9.05	13.085
24	0	0	0	0	-1.771	0	40.0385	9.552454	10.18046	83.2	19.85	21.155
26	0	0	0	0	1.771	0	26.9031	6.898789	5.817474	62.2	15.95	13.45
30	0	0	0	0	0	-1.771	24.9359	6.340734	4.602904	58.4	14.85	10.78
20	0	0	0	0	0	1.771	33.3027	8.314246	5.464956	72.7	18.15	11.93
1 ⁰	0	0	0	0	0	0	23.3432	6.948566	6.394659	47.2	14.05	12.93
2 ⁰	0	0	0	0	0	0	23.5239	8.02583	6.13238	51	17.4	13.295
3 ⁰	0	0	0	0	0	0	26.3508	7.859649	5.566667	75.1	22.4	15.865
ham	fındık	kabuğu					2	2.4	4.27	4.06	4.87	8.67



Cu^{2+}



Zn^{2+}



Ni^{2+}

Şekil 4.1. Kurulan modellerin geçerliliğini test eden istatistiksel grafikler

Çoklu iyon sistemlerinde adsorpsiyon, iyon-iyon yarışması ve iyon-yüzey etkileşiminden dolayı oldukça komplikedir. Böyle sistemlerde iyon yarıçapı, elektronegatiflik, katı yüzeydeki aktif siteler gibi parametreler önemli rol oynar. Elektronegatiflik fazla olursa katı yüzeyinde tutunma da fazla olur. Çok iyonlu sistemlerde adsorban üzerine metallerin adsorpsiyonunu gösteren en önemli parametre metallerin afinitesidir. Afinite metallerin iyon yarıçapı, atom ağırlığı, elektronegatiflik, hidroliz sabiti ve yumuşaklık gibi parametrelere bağlıdır. Metallerde iyon yarıçapı, atom ağırlığı, elektronegatifliği, yumuşaklığı büyük olan metalin afinitesi büyük, hidroliz sabiti büyük olan metalin ise afinitesi küçüktür. Çizelge 4.2’de Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının metal özellikleri ve afinite dizileri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının metal özellikleri ve afinite dizileri

Parametreler	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Afinite dizisi
İyon yarıçapı (Å)	0,70	0,74	0,69	$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$
Atom ağırlığı (g/mol)	63,54	65,38	58,7	$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$
Elektronegatiflik (Ec)	1,9	1,6	1,8	$\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$
Hidroliz sabiti	8,0	9,0	9,9	$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$
Yumuşaklık	2,89	2,34	2,82	$\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$

Dağılım katsayısı (K_d) farklı adsorplayıcı malzemelerin aynı deney şartlarında iyonların adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılmasında faydalı bir indekstir. Çok iyonlu sistemlerde adsorpsiyon olayında seçicilik dizilerini belirleyebilmek için Dağılım katsayısı (K_d) hesabından yararlanılır. Dağılım katsayısı büyük olan metalin seçiciliği daha fazla olmaktadır. Yani Dağılım katsayısı büyük olan metal adsorbana daha fazla adsorplanmaktadır. Dağılım katsayısı (K_d), dengede katı üzerinde adsorplanan metal konsantrasyonunun çözeltideki konsantrasyona oranı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır (Alloway 1995). Çizelge 4.3’ te dağılım katsayıları ve seçicilik dizileri verilmiştir.

$$K_d = \frac{qe}{Ce} = \frac{(C_0 - Ce)V}{Cem} \quad (13)$$

Çizelge 4.3. Dağılım katsayıları ve seçicilik dizileri.

D. No	Boyut (mm)	Ultr. Güç Yoğ. (W/L)	Emdirme oranı (g/mL)	Emdirme süresi (dak)	Akt. sıcaklığı (°C)	Akt. süresi (min)	$K_{D,Cu}^{+2}$	$K_{D,Zn}^{+2}$	$K_{D,Ni}^{+2}$	Seçicilik dizileri.
3	-1	1	-1	-1	1	1	0,492731	0,119915	0,062604	Cu>Zn>Ni
4	1	1	-1	-1	-1	1	7,869924	0,042656	0,091209	Cu>Ni>Zn
15	-1	1	1	1	-1	1	0,242495	0,111588	0,055413	Cu>Zn>Ni
10	1	-1	-1	1	1	1	1,313053	0,205353	0,088844	Cu>Zn>Ni
8	1	1	1	-1	1	-1	0,616448	0,081287	0,044032	Cu>Zn>Ni
6	1	-1	1	-1	-1	1	3,901075	0,129801	0,085407	Cu>Zn>Ni
11	-1	1	-1	1	1	-1	0,557979	0,138313	0,085753	Cu>Zn>Ni
5	-1	-1	1	-1	1	1	1,251998	0,064481	0,083017	Cu>Ni>Zn
16	1	1	1	1	1	1	1,130584	0,131634	0,065695	Cu>Zn>Ni
9	-1	-1	-1	1	-1	1	1,648158	0,127756	0,070869	Cu>Zn>Ni
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,348022	0,080859	0,061476	Cu>Zn>Ni
13	-1	-1	1	1	1	-1	0,713722	0,109202	0,070506	Cu>Zn>Ni
14	1	-1	1	1	-1	-1	0,986979	0,142113	0,080457	Cu>Zn>Ni
2	1	-1	-1	-1	1	-1	0,671062	0,079235	0,056485	Cu>Zn>Ni
12	1	1	-1	1	-1	-1	1,865211	0,101032	0,109865	Cu>Ni>Zn
7	-1	1	1	-1	-1	-1	3,853489	0,163639	0,08292	Cu>Zn>Ni
31	-1.771	0	0	0	0	0	0,518145	0,087485	0,077492	Cu>Zn>Ni
23	1.771	0	0	0	0	0	1,705354	0,076035	0,062638	Cu>Zn>Ni

Çizelge 4.3. (Devam)

22	0	-1.771	0	0	0	0	6,88693	0,422991	0,05011	Cu>Zn>Ni
21	0	1.771	0	0	0	0	2,016302	0,109053	0,077672	Cu>Zn>Ni
28	0	0	-1.771	0	0	0	1,93622	0,102129	0,083378	Cu>Zn>Ni
25	0	0	1.771	0	0	0	0,60099	0,114488	0,073559	Cu>Zn>Ni
29	0	0	0	-1.771	0	0	0,865493	0,044958	0,07116	Cu>Zn>Ni
27	0	0	0	1.771	0	0	0,411267	0,04652	0,070383	Cu>Ni>Zn
24	0	0	0	0	-1.771	0	2,383244	0,119182	0,12912	Cu>Ni>Zn
26	0	0	0	0	1.771	0	0,711723	0,08208	0,067215	Cu>Zn>Ni
30	0	0	0	0	0	-1.771	0,599422	0,074465	0,05159	Cu>Zn>Ni
20	0	0	0	0	0	1.771	1,219883	0,101579	0,062052	Cu>Zn>Ni
1 ⁰	0	0	0	0	0	0	0,442107	0,080844	0,073443	Cu>Zn>Ni
2 ⁰	0	0	0	0	0	0	0,480081	0,097165	0,070727	Cu>Zn>Ni
3 ⁰	0	0	0	0	0	0	1,058268	0,101284	0,066164	Cu>Zn>Ni

4.2. Optimizasyon

Endüstriyel deney tasarımlarının en önemli amaç ve adımlarından biri de kapsamlı çalışmalardan önce, istatistiksel deney tasarımı ve sonuçların analizi neticesinde kurulan ampirik modellerden proses değişkenlerinin en uygun değer sınırlarının hesaplanmasıdır. İlk önce optimizasyon işleminin amacı tespit edilir ve matematiksel olarak, bir “optimizasyon kriteri” vasıtasıyla tanımlanır. Optimizasyonun amacı ekonomik (en düşük proses maliyeti veya en yüksek proses getirisi) veya teknik (maksimum proses verimi gibi) olabilir. Optimum şartlar, genellikle bazı kısıtlar varlığında, hesaplanmak zorundadır. Bu kısıtlar, göz ardı edilemeyen bazı teknik-ekonomik zorunluluklardan kaynaklanır ve daha gerçekçi optimum şartların elde edilmesini sağlarlar. Bu kısıtlar;

- a) Doğrudan, proses değişkenleri üzerine konan kısıtlar
- b) Bazı ikincil proses yanıtları üzerine konan kısıtlar

şeklinde sınıflandırılabilir. Optimizasyonda kullanılan model ampirik bir model ise, “ampirik modellerle ekstrapolasyon işlemi yapılmaz” prensibine uygun olarak, model elde edilirken kullanılan, proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri, doğal kısıtları oluştururlar. Bazı durumlarda, proses değişkenlerinden kaynaklanan kısıtlara ek olarak, bazı ikincil proses yanıtları da kısıt olabilir. Örneğin, verimin maksimize edileceği bir optimizasyonda, bazı yan ürün verimlerinin belli değerlerin altında tutulması veya seçimliliğin belli bir değerin üstünde olması gibi (Şayan 2002).

Bu çalışmada optimizasyon kriteri olarak, Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ihtiva eden çoklu iyon sistemlerinden ultrases yardımıyla fındık kabuğuna KOH emdirilerek hazırlanmış aktif karbonlar üzerine Cu^{2+} adsorplama kapasitesi verimi dikkate alınmış ve ikincil proses yanıtları olan Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorplama kapasiteleri de kısıt olarak düşünülmüştür. Proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri de doğal kısıtlamaları oluşturmaktadır. Optimizasyonda 10-12 numaralı model denklemleri kullanılmıştır.

Böylece optimizasyon problemi;

$$\text{- Maximum } Y_{\text{Cu}^{2+}} \quad (14)$$

- Doğal kısıtlamalar (Çizelge 3.1'de proses değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri)

$$-\beta_i < X_i < +\beta_i \quad i = 1 \dots 6 \quad (15)$$

- İkincil proses yanıtları

$$Y_{\text{Zn}^{2+}} \text{ ve } Y_{\text{Ni}^{2+}} \text{ adsorplama kapasiteleri (eşitlik 11 ve 12)} \quad (16)$$

Ayrıca;

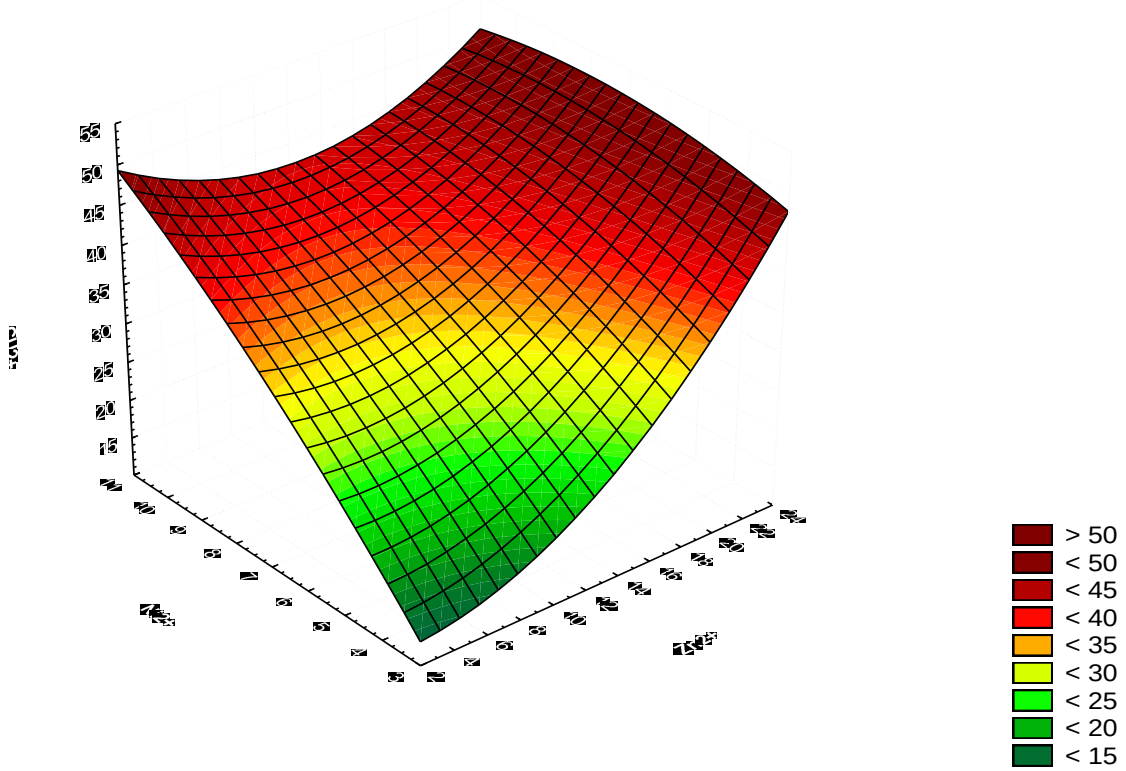
- Seçimlilik = $(\text{Cu}^{2+} \text{ adsorplama kapasitesi} / \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+} \text{ adsorplama kapasiteleri})$ şeklinde tanımlanabilir.

Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ihtiva eden çoklu iyon sistemlerinden ultrases yardımıyla fındık kabuğuna KOH emdirilerek hazırlanmış aktif karbonlar üzerine Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonu için optimum şartlar Matlab optimizasyon toolbox'ında bulunan kısıtlanmış optimizasyon programı yardımıyla hesaplanmış ve optimum sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonu için optimum şartlar

T. Boyut (mm)	Ultr. Güç Yoğ. (W/L)	Emdirme oranı (g/mL)	Emdirme süresi (dak)	Akt. sıcaklığı (°C)	Akt. süresi (min)	Ads. mg Cu^{2+} / g Ac	Ads. mg Zn^{2+} / g Ac	Ads. mg Ni^{2+} / g Ac	Seçimlilik
1.7504	2	0.0168	132	661	71,5	82.9131	25.5527	9.3273	2.3771

Optimum sonuçlardan; tane boyutu, ultrases gücü yoğunluğu, emdirme oranı, emdirme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi parametrelerinin hemen hemen tüm sonuçlarda aktif kısıtlar oluşturduğu görülmektedir. İkincil proses yanıtları olan Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorplama kapasiteleri ise seçimliliğin değerini belirlemektedir. Cu^{2+} adsorplama kapasitesinin ikincil proses yanıtları olan Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorplama kapasitelerine karşı grafiği Şekil 4.2.'de verilmiştir. Açıkçası, yüksek. Cu^{2+} adsorplama kapasitesinin yüksek Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorplama kapasitelerine karşı gerçekleştiği görülmektedir. Halbuki seçimlilik ikinci optimizasyon kriteri olarak dikkate alındığında bu doğru değildir. Yüksek seçimlilik değeri özellikle düşük Ni^{2+} adsorplama kapasitesi değerlerine karşılık gelmektedir. Sonuç olarak, gerçekçi optimum şartlar hem adsorplama kapasitesi hem de seçimlilik dikkate alınarak seçilmelidir.



Şekil 4.2. Cu^{2+} adsorplama kapasitesinin ikincil proses yanıtları olan Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorplama kapasitelerine karşı grafiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tezde yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının (çoklu iyon sistemleri) ultrases yardımıyla fındikkabuğuna %10 KOH emdirilerek hazırlanmış aktif karbonlar (Atatürk Üniversitesi-BAP 2003/38) üzerine Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonun optimizasyonu incelenmiştir. Çalışmanın amacı, birden fazla iyon içeren çoklu iyon sistemlerinden Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonu için uygun bir aktif karbon üretim şartlarını araştırmaktır. Deneyler istatistiksel olarak tasarlanmış ve Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili parametreler arasında varyans analizi yardımıyla istatistiksel modeller kurulmuş ve bu modeller kullanılarak kısıtlamalı optimizasyon tekniğiyle optimum proses şartları bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar;

1- Adsorpsiyon deneyleri sonucunda, Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyon kapasiteleri ile deneysel parametreler arasında varyans analizi yardımıyla istatistiksel modeller kurulmuş, kurulan modellerin istatistiksel analizi yapılmış ve deneysel verilerle modellerin uyduğu, modellerin deneysel verileri iyi tahmin ettiği, yeterli olduğunu ve sistematik hata içermediği görülmüş ve korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9802, 0,9855 ve 0,9983 olarak elde edilmiştir.

2- Kurulan modeller yardımıyla, Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ihtiva eden çoklu iyon sistemlerinden ultrases yardımıyla fındık kabuğuna %10 KOH emdirilerek hazırlanmış aktif karbonlar üzerine Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonu için optimum şartlar Matlab optimizasyon toolbox'ında bulunan kısıtlanmış optimizasyon programı yardımıyla hesaplanmıştır. Geliştirilen bu ampirik modeller ve optimum sonuçlar, daha büyük boyutlarda yapılacak çalışmalarda fizibilite için önemli bir bilgi kaynağı oluşturup, başlangıç noktası oluşturabilecek uygun proses şartlarının tespitinde kullanılabilir.

3- Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesini ve adsorbanın seçicilik sırasını iyonların yarıçapı, elektronegatifliği gibi özellikleri

belirlemektedir. Ayrıca farklı adsorplayıcı malzemelerin aynı deney şartlarında iyonların adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılmasında faydalı bir indeks olan dağılım katsayısı (K_d) hesaplanmıştır. İyonların bu özelliklerine bağlı olarak çoklu iyon sistemlerinde ultrases yardımıyla fındık kabuğuna %10 KOH emdirilerek hazırlanmış aktif karbonların seçicilik sırası $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$ olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, ultrases yardımıyla fındikkabuğuna %10 KOH emdirilerek, yüksek sıcaklıkta N_2 atmosferinde karbonlaştırma işlemiyle hazırlanan aktif karbonların, Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ihtiva eden çoklu iyon sistemlerinden Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılacağını göstermiştir. Elde edilen modeller ve optimum çalışma şartları, daha büyük boyutlarda yapılacak detaylı araştırmalar ve endüstriyel çapta uygulamaların fizibilite çalışmaları ve başlangıç noktası oluşturabilecek uygun proses şartlarının tespitinde kullanılabilmesi açısından önemli bir bilgi kaynağı oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği. (Yüksek Lisans Tezi), Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Abid, I. and Ayadi, M., 2015. Competitive Adsorption of Heavy Metals on Local Landfill Clay. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 25-31.
- Akbaş, A., 2015. Ordu İli Aşağı Melet Irmağının Sedimentte Ağır Metal Birikimi. (Yüksek Lisans Tezi), Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Giresun.
- Akbulut, M., 2015. Linyit ve Biyokütle Karışımından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Akpınar, F., 2016. Trafik Polislerinde Kan Ağır Metal Düzeylerinin Değerlendirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Bülent Ecevit Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Halk Sağlığı Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Aksoy, Ö., 2012. Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.
- Alkan, E., 2008. Bardakçı Kili Kullanılarak Sulu Çözeltiden Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van.
- Alloway, B.J., 1995. Soil processes and the behaviour of metals. In: Alloway, B.J.(Ed.), *Heavy metals in Soils*. Blackie Academic&Professional, London, pp.11-37.
- Alp, T., 2007. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık sularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı. <http://ulusaltezmerkezi.com/agir-metal-kirliligi-iceren-atik-sularda-cesitli-turdeki-maya-ve-kuf-mantari-hucrelerinin-buyume-kinetiginin-hucrelerdeki-metal-biyobirikimi-ile-biyosorpsiyonunun-karsilastirmali-incelenmesi/3/> (12.12.2016).
- Atar, N., 2012. Sulu Çözeltiden Anyonik Tekstil Boyarmaddelerin, Fosfatın ve Nitratın Bor Endüstri Atığı Kullanarak Kesikli ve Sürekli Sistemlerde Adsorpsiyonu. (Doktora Tezi), Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Baran, E., 2012. Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Başaran, E., 2015. Fındıkta Uygulanan Ultrases Ön İşleminin Fındık Yağı Verimine ve Kalitesine Etkisi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.

- Baylan, N., 2013. Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Benek, V., 2015. Van Bölgesindeki Doğal Pomza Taşının Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılması. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van.
- Beton, İ., 2011. Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonunda CO₂ Adsorpsiyonunun İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul.
- Buscano, S.I., Lourdes, M., Dalida, P., Kan, C., 2009. Selectivity sequence and mechanism of adsorption of Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ onto chitosan-montmorillonite composite beads "Conference: 5th Cross-Straits Drinking Water Symposium, At Macao, China.
- Coşkun, S. and Soykan, C., 2009. Preparation of Amidoximated Polyester Fiber and Competitive Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution onto This Fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1798-1807.
- Doğan, D., 2008. Yarışmalı Adsorplanan Benzer Yapıdaki Organik Maddelerin Spektroskopik Analizi ve Kimyada Adsorpsiyon Modellemesi. (Doktora Tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya.
- Eloussaief, M., Hamza, W., Kallel, N. and Benzina M., 2013. Waste waters Decontamination: Mechanisms of Pb, Zn and Cd Competitive Adsorption on Tunisian Smectite in Single and Multi-Solute Systems. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 32(2), 229-238.
- Ergüvençerler, F., 2015. Doğal Atık Adsorbanlar Kullanarak Sulardan Toksik Metal Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
- Fırlak, M., 2008. 2-Akrilamido-2-Metilpropan Sulfonik Asit Bazlı Hidrojellerle Ağır Metallerin Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Futalan, C., Kan, C., Dalida, M., Hsien, K., Pascua, C., Wan, M., 2011. Comparative and Competitive Adsorption of Copper, Lead and Nickel Using Chitosan Immobilized on Bentonite. *Carbohydrate Polymers*, 83, 528-536.
- Ghorbel-Abid, I. and Trabelsi-Ayadi, M., 2015. Competitive Adsorption of Metals on Local Landfill Clay. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 25-31.
- Gönen, T., 2009. Kil Mineralinin Çözeltiden Bakır ve Nikel İyonlarını Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Göze, B., 2013. Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin Ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997. Su Kalitesi. Ankara, http://ekutuphane.sagem.gov.tr/kitaplar/su_kalitesi.pdf (02/03/2017).
- Gözübüyük, Ö., 2012. Oltu Taşı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kurşun, Bakır ve Nikel Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

- Işık, H., 2012. Çeşitli Yöntemlerle Tarımsal Atıklardan Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Kesikli Sistemde Boyar Madde Giderimine Uygulanması. (Doktora Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- İnci, A., 2015. Aydın İlinde Üretilen İnek Sütlerinde Bazı Ağır Metal Düzeylerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyokimya Anabilim Dalı, Aydın.
- İngeç, A., 2013. Ultrases yardımıyla alkali emdirilerek hazırlanmış aktif karbonlarla sulu çözeltilerden Ni^{2+} adsorpsiyonun modellenmesi ve optimizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Kampalananwat, P. and Supaphol, P., 2014. The Study of Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Aminated Polyacrylonitrile Nanofiber Mats. *Energy Procedia*, 56, 142-151.
- Kavand, M., Kaghazchi, T. And Soleimani, M., 2014. Optimization of Parameters for Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions (Pb, Ni, Cd) onto Activated Carbon. *Korean J. Chem. Eng.*, 31(4), 692-700.
- Li, Y., Ding J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wu, D. and Wei, B., 2003. Competitive Adsorption of Pb, Cu and Cd Ions from Aqueous Solutions by Multiwalled Carbon Nanotubes. *Carbon*, 41, 2787-2792
- Liu, H., Wang, C., Liu, J., Wang, B. and Sun, H., 2013. Competitive Adsorption of Ni^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} from Their Binary and Ternary Acidic Systems Using Tourmaline. *Journal of Environmental Management*, 128, 727-734.
- Liu, Y., Li, H. And Zhu, X., 2010. Competitive Adsorption of Ag, Pb, Ni and Cd Ions on Vermiculite. *Separation Science and Technology*, 45(2), 277-287.
- Mahamadi, C., Nharingo, T., 2010. Competitive Adsorption of Pb^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} Ions onto *Eichhornia crassipes* in Binary and Ternary Systems. *Bioresource Technology*, 101, 859-864.
- Makeswari, M. and Santhi, T., 2013. Optimization of Preparation of Activated Carbon from Ricinus communis Leaves by Microwave-Assisted Zinc Chloride Chemical Activation: Competitive Adsorption of Ni Ions from Aqueous Solution. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, (314790), 1-12.
- McKay, G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater, Tokyo.
- Mutlu, S., 2009. Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Myers, R.H., 1971. Response Surface Methodology. Allyn and Bacon, N. York. 126 pp.
- Özcanlı, F., 2012. Peloid Kullanılarak Pb, Ag, Cd Ve Hg'nin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Öztürk, D., 2013. Ağrı Dağı Eteğinden Toplanan Pomza Örnekleri Üzerine Kurşun Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Ortam Koşullarının Cyy (Cevap Yüzeyi Yöntemi) ile Optimizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van.

- Parlak, M., 2009. Modifiye Edilmiş Killerle Ağır Metallerin Uzaklaştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya, İstanbul.
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M. and Shariatmadari, H., 2012. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *View Journal Information*, 192, 249-253.
- Snoeyink, E., Marinas, B., Nguyen, T. and Schideman, L., 2010. Mechanisms of Competitive Adsorption between Trace Organic Contaminants and Natural Organic Matter on Activated Carbon . (Yüksek Lisans Tezi), Illinois Urbana-Champaign Üniversitesi.
- Sonaer, H., 1994. DSİ Teknik Bülteni. Ankara
http://www2.dsi.gov.tr/kutuphane/dsi_teknik_bulten/80.pdf (02/03/2017).
- Soykan, C., Coşkun, R., 2010. Amidoksim Grubu İçeren Poliester Fiberler ile Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metal İyonlarının Yarışmalı Adsorpsiyonu. 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Zonguldak.
- Sürmeli, G., 2010. Modifiye Edici Organik Bileşikler İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metallerin Gideriminin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Şayan, E., 1998. Atık Kırmızı Çamurdan Sülfirik Asit Liçingi ile TiO_2 in Geri Kazanılmasının İstatistiksel Deney Tasarım Yöntemleri İle İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- Şayan, E., 2002. Kırmızı Çamurdan TiO_2 'in Sülfirik Asit İle Liçingi Üzerine Ultrases Gücünün Etkisinin İncelenmesi, İstatistiksel Modellenmesi Ve Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- Şayan, E., 2006. Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu^{2+} from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 115, 213–218.
- Şayan, E., 2014. An Optimization Study on Removal of Zn^{2+} from Aqueous Solution by Ultrasound-Assisted Preparation of Activated Carbon from Alkaline Impregnated Hazelnut Shell. *J.Chem.Soc.Pak.*, 36, 28-36.
- Şayan, E., İngeç, A., 2015. Ultrases Yardımıyla Alkali Emdirilerek Hazırlanmış Aktif Karbonların Yüzey Alanlarının Modellenmesi ve Optimizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16 (2), 229 - 238
- Şen, N., 2009. Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.
- Şencan, A., 2011. Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbonun Kursun Sorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi. (Doktora Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Tekin, B., 2013. Ağır Metal İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Farlı Kil Türleriyle Adsorpsiyonun İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, , Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.

- Tekin, K., 2010. İmidazol Fonksiyonel Grubu İçeren Kriyojellerin Hazırlanması ve Ağır Metal Uzaklaştırılması Amacıyla Kullanımı. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Uğur, A., 2008. Tanen İçeren Doğal Materyaller Kullanarak Bazı Ağır Metal Kirliliklerinin Giderilmesi. (Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Yang, J., Wei, W., Pi, S., Ma, F., Li, A., Wu, D. and Xing, J., 2015. Competitive Adsorption of Heavy Metals by Extracellular Polymeric Substances Extracted from *Klebsiella* sp. J1. *Bioresource Technology*, 196, 533-539.
- Zahoor, M., 2011. Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon-membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması. (Doktora Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Zhong, L., Peng, X., Song, L., Yang, D., Cao, X. and Sun, R., 2013. Adsorption of Cu and Ni from Aqueous Solution by Arabinoxylan Hydrogel: Equilibrium, Kinetic, Competitive Adsorption. *Separation Science and Technology*, 48(17), 2659-2669.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2013’de bu bölümden mezun oldu. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.

