



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

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DOĞAL ADSORBAN OLARAK ZEOLİT (BİGADİÇ/BALIKESİR) İLE
SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatmagül UZUN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Levent ALTAŞ

AKSARAY, 2014

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın amacı atıksularda bulunan ağır metal iyonlarının, sucul ortamdan doğal adsorban zeolit tarafından adsorplanmasıyla uzaklaştırılarak su kirliliğinin önlenmesidir. Böylece metal iyonlarının çevre ve canlı üzerindeki olumsuz etkilerinin yok edilmesi hedeflenmektedir. Bu çalışmada adsorblayıcı madde olarak Balıkesir İli Bigadiç İlçesinden temin edilen zeolit kullanılmıştır. Zeolit ile üç farklı ağır metalin ($\text{Cr}^{3+,6+}$, Ni, Cu) sucul ortamdan adsorpsiyon ile giderimi araştırılmıştır. Çalışmada; adsorpsiyon verimi üzerine etkisi olan faktörler (karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı, pH değişimi, ortam sıcaklığı) her bir ağır metal için ayrıntılı olarak incelenerek metal iyonlarının gideriminin en iyi olduğu faktörler ve Bigadiç/Balıkesir zeolitinin giderim kapasitesi ortaya konulmuştur.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, bilgileri ve laboratuvar deneyimleriyle beni yönlendiren ve yardımını esirgemeyen değerli hocam, tez danışmanım Doç. Dr. Levent ALTAŞ'a, Laboratuvar çalışmalarım süresince bilgilerini ve emeğini esirgemeyen Arş. Gör. İsmail ŞİMŞEK'e, bölümümüz öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine, Tez çalışmam süresince emeği geçen herkese ve her zaman yanımda olan annem Süreyya TOP ve eşim Ali UZUN'a, Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL ADSORBAN OLARAK ZEOLİT (BİGADİÇ/BALIKESİR) İLE SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Fatmagül UZUN

T.C.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Levent ALTAŞ

Bu çalışmada zeolit ile üç farklı ağır metalin ($\text{Cr}^{3,6+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}) sucul ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Adsorblayıcı madde olarak Balıkesir/Bigadiç bölgesinden temin edilen zeolit kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinin ve termodinamik çalışmalarının yanında; adsorpsiyon verimi üzerine etkisi olan faktörler (karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı, pH değişimi, ortam sıcaklığı) her bir ağır metal için ayrıntılı olarak incelenmiştir. Seçilen her metal için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermeleri, pseudo 1. derece ve pseudo 2. derece adsorpsiyon hız kinetikleri, termodinamik parametreler (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 değerleri) ile adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Tüm metallerin pseudo 2. derece kinetiğe ve freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. Q_e ve K_F değerleri sırasıyla Cr^{+3} için 1,89 ve 3,11, Cu için 1,16 ve 2,66, Ni için 3,00 ve 4,29 olarak bulunmuştur. Cr^{+3} 293 °K'de ΔG^0 değeri -1,98 kJ/mol, 298 °K'de -2,83 kJ/mol, 303 °K'de -4,41 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri sırasıyla 5,79 kJ/mol ve 0,02 kJ/mol.K 'dir. Cu 293 °K'de ΔG^0 değeri -5,56 kJ/mol, 298 °K'de -5,45 kJ/mol, 303 °K'de -5,43 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri sırasıyla -9,56 kJ/mol ve -0,02 kJ/mol.K'dir. Ni 293 °K'de ΔG^0 değeri 1,81 kJ/mol, 298 °K'de 0,76 kJ/mol, 303 °K'de 0,19 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri sırasıyla 4,00 kJ/mol ve 0,01 kJ/mol.K'dir. Cr^{+3} ve Ni için optimum tanecik boyutu 120 mesh, Cu için 230 mesh, optimum karıştırma hızı Cr^{+3} için 250 devir/dk, Cu için 200 devir/dk ve Ni için 50 devir/dk, optimum pH ise her bir ağır metal için 5 olarak bulunmuştur.

2014, 65 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, Adsorpsiyon, Zeolit, İyon Değiştirme, Sucul Ortam.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER WITH NATURAL ADSORBENT ZEOLITE (BİGADIÇ/BALIKESİR)

Fatmagül UZUN

T.R.

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Levent ALTAŞ

In this study, three different heavy metals ($\text{Cr}^{3,6+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}) removal of the prepared the aquatic environment with natural zeolite adsorbent were studied. As an adsorbent zeolite that taken from Balıkesir/Bigadiç was used. In addition adsorption isotherms and the work of thermodynamics, adsorption processes influencing mixing time, variation of the quantity of adsorbents, adsorbent particle size, stirring speed, pH changes, such as ambient temperature factors were investigated in detail for each heavy metal. Correlation coefficients were calculated by obtaining Freundlich and Langmuir adsorption isotherms for each heavy metal. Adsorption kinetics and thermodynamics were determined from pseudo first order, second order, ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 equations and ion exchange capacity. According to experimental results the most appropriate adsorption isotherm Freundlich isotherm model were determined to be more appropriate of all metals was observed pseudo 2nd degree equation. Q_e and K_F values were calculated to be 1,89 and 3,11 for Cr^{+3} , 1,16 and 2,66 for Cu, 3,00 and 4,29 for Ni. The values of ΔG^0 for Cr^{+3} in 293, 298, 303 °K temperatures were calculated to be -1,98 kJ/mol, -2,83 kJ/mol, -4,41 kJ/mol, respectively. ΔH^0 and ΔS^0 values were calculated to be, 5,79 kJ/mol and 0,02 kJ/mol.K, respectively. The values of ΔG^0 for Cu in 293, 298, 303 °K temperatures were calculated to be -5,56 kJ/mol, -5,45 kJ/mol, 303 -5,43 kJ/mol, respectively. ΔH^0 and ΔS^0 values were calculated to be, -9,56 kJ/mol ve -0,02 kJ/mol.K, respectively. The values of ΔG^0 for Ni in 293, 298, 303 °K temperatures were calculated to be 1,81 kJ/mol, 0,76 kJ/mol, 0,19 kJ/mol, respectively. ΔH^0 and ΔS^0 values were calculated to be, 4,00 kJ/mol and 0,01 kJ/mol.K, respectively. Optimum adsorbent particle size 120 mesh for Cr^{+3} and Ni, 230 mesh for Ni, optimum stirring speed 250 rev/min for Cr^{+3} , 200 rev/min for Cu and 50 rev/min for Ni, optimum pH values 5 for each heavy metal were calculated.

2014, 65 Pages

Keywords: Heavy Metals, Adsorption, Zeolite, Ion Exchange, Aquatic Environment.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No:

ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller.....	2
1.1.1. Krom	2
1.1.2. Bakır	3
1.1.3. Nikel	3
1.1.4. Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	4
1.2. Adsorpsiyon	6
1.2.1. Adsorpsiyon Teorisi.....	6
1.2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri	8
1.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	10
1.2.4. Adsorpsiyon İzotermi	11
1.2.4.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	11
1.2.4.2. Freundlich İzoterm Modeli	12
1.2.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi Modeli.....	12
1.2.4.4. Diğer İzotermi	12
1.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	13
1.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	14
1.3. Adsorban Maddeler	15
2. LİTERATÜR ÖZETİ	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti, Cihaz ve Malzemeler	20
3.2. Deneysel Çalışmalar	21
3.2.1. Adsorbanın Hazırlanması	22
3.2.2. Karıştırma Süresi.....	23
3.2.3. Adsorban Madde Miktarı	23

3.2.4. Adsorban Madde Boyutu	23
3.2.5. Karıştırma Hızı	23
3.2.7. Ortam Sıcaklığı	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi.....	25
4.1.1. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	25
4.1.2. Kinetik Hesaplamaları	26
4.1.2.1. Birinci Derece Lagergren Eşitliği (Pseudo-first order)	26
4.1.2.2. Pseudo İkinci Derece Eşitliği (Pseudo-second order)	28
4.2. Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi.....	30
4.2.1. Adsorban Madde Miktarının Etkisi.....	30
4.2.2. Langmuir İzotermi	32
4.2.3. Freundlich İzotermi.....	33
4.3. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Belirlenmesi.....	36
4.3.1. Ortam Sıcaklığının Etkisi	36
4.3.2. Termodinamik Hesaplamaları	40
4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	42
4.4.1. Tanecik Boyutu	42
4.4.2. Karıştırma Hızı	44
4.4.3. pH Değeri.....	45
5. SONUÇLAR	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

Şekil 1.1.	Sıvı ve katı fazlar arasında yüzeysel çekim güçleri ve sıvı – katı arakesitleri (Şengül ve Küçükgül, 1990)	7
Şekil 1.2.	Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (URL-2, 2014).	15
Şekil 3.1.	Çalkalayıcı (Shaker)	21
Şekil 3.2.	ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi).....	21
Şekil 4.1.	Karıştırma süresi-% verim grafiği	26
Şekil 4.2.	Cr (III) için Pseudo 1. derece hız grafiği	26
Şekil 4.3.	Cu için Pseudo 1. derece hız grafiği	27
Şekil 4.4.	Ni için Pseudo 1. derece hız grafiği.....	27
Şekil 4.5.	Cr (III) için Pseudo 2. derece hız grafiği	28
Şekil 4.6.	Cu için Pseudo 2. derece hız grafiği	29
Şekil 4.7.	Ni için Pseudo 2. derece hız grafiği.....	29
Şekil 4.8.	Adsorban madde miktarı-% verim grafiği	31
Şekil 4.9.	Cr (III) İçin adsorban madde miktarı etkisi sonucu oluşturulan langmuir izotermi.....	32
Şekil 4.10.	Cu için adsorban madde miktarı etkisi sonucu oluşturulan langmuir izotermi	33
Şekil 4.11.	Ni için adsorban madde miktarı etkisi sonucu oluşturulan langmuir izotermi	33
Şekil 4.12.	Cr (III) İçin adsorban madde miktarı etkisi sonucu oluşturulan freundlich izotermi.....	34
Şekil 4.13.	Cu için adsorban madde miktarı etkisi sonucu oluşturulan freundlich izotermi	35
Şekil 4.14.	Ni için adsorban madde miktarı etkisi sonucu oluşturulan freundlich izotermi	35
Şekil 4.15.	Cr (III) iyonu için sıcaklık - % verim grafiği.....	37
Şekil 4.16.	Cu iyonu için sıcaklık - % verim grafiği.....	38
Şekil 4.17.	Ni iyonu için sıcaklık - % verim grafiği	40
Şekil 4.18.	Cr+3 adsorpsiyonu için $\ln K$, $1/T$ ilişkisi.....	40
Şekil 4.19.	Cu adsorpsiyonu için $\ln K$, $1/T$ ilişkisi	41
Şekil 4.20.	Ni adsorpsiyonu için $\ln K$, $1/T$ ilişkisi.....	41
Şekil 4.21.	Tanecik boyutu-% verim grafiği.....	43

Şekil 4.22.	Karıştırma hızı-% verim grafiği.....	44
Şekil 4.23.	pH-% verim grafiği	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No:

Çizelge 3.1.	Cr ³⁺ ile Yapılan Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Seçilen Değerler	22
Çizelge 4.1.	Karıştırma Süresi-Ölçülen Cr ⁺³ , Cu, Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim	25
Çizelge 4.2.	Cr (III), Cu ve Ni İçin Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri.....	28
Çizelge 4.3.	Cr (III), Cu ve Ni İçin Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri.....	30
Çizelge 4.4.	Adsorban Madde Miktarı -Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim.....	31
Çizelge 4.5.	Cr (III), Cu ve Ni İçin Oluşturulan Langmuir İzoterm Denklemi parametreleri.....	32
Çizelge 4.6.	Cr (III), Cu ve Ni İçin Adsorban Madde Miktarı Değişimine Göre Oluşturulan Freundlich İzoterm Denklemi parametreleri	34
Çizelge 4.7.	15, 20 25 30 35 °C Sıcaklıklarda Karıştırma Süresi-Ölçülen Cr (III), Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim.....	36
Çizelge 4.8.	15, 20 25 30 35 °C Sıcaklıklarda Karıştırma Süresi-Ölçülen Cu, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim	37
Çizelge 4.9.	15, 20 25 30 35 °C Sıcaklıklarda Karıştırma Süresi-Ölçülen Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim	39
Çizelge 4.10.	Cr (III), Cu ve Ni'nin zeolit ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler.....	41
Çizelge 4.11.	Tanecik Boyutu -Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim	43
Çizelge 4.12.	Karıştırma Hızı -Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim	44
Çizelge 4.13.	pH-Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A.B.D.	: Amerika Birleşik Devletleri
Ag	: Gümüş
a_L	: Adsorblama enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).
Al	: Alüminyum
b	: Birim adsorbant üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller İzotermi
C₀	: Adsorpsiyon öncesi litre çözeltide çözünmüş olan gram adsorbat (g/L)
C₁	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat (g/L)
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
Ce	: Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan metal iyon derişimi
cm³	: Santimetre küp
Co	: Başlangıçtaki metal iyon derişimi
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
D.P.T.	: Devlet Planlama Teşkilatı
dk	: Dakika
Fe	: Demir
g	: Gram
H	: Hidrojen
H₂O	: Su
k	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
k	: Freundlich izoterminde konsantrasyona bağlı sabit
K	: Potasyum
k_{1,ad}	: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika ⁻¹)
k_{2,ad}	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
K_c	: Denge sabiti
Kcal	: Kilokalori
K_F	: Freundlich Adsorpsiyon izoterm sabiti
Kg	: Kilogram

K_L	: Langmuir Adsorpsiyon izoterm sabiti (L/g)
L	: Litre
Li	: Lityum
M	: Mol
m³	: Metreküp
meq	: Miliekivalent
Mg	: Magnezyum
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
n	: Adsorblama yoğunluğu
Na	: Sodyum
Ng	: Nanogram
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
Pb	: Kurşun
ppm	: Miligram / litre
Q₀	: Adsorpsiyon öncesi adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
Q₁	: Adsorpsiyon sonrası adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (g/g)
qe	: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
Q_{max}	: Tek tabakalı maksimum adsorbant kapasitesi (mg/L)
qt	: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
rpm	: Devir / dakika
Se	: Selenyum
Si	: Silisyum
Sr	: Stronsiyum
T	: Mutlak sıcaklık
t	: Zaman
V	: Çözeltinin hacmi (L)
W	: Adsorban miktarı (g)
Zn	: Çinko
ΔG₀	: Gibbs Serbest enerji değişimi (J/mol)
ΔH₀	: Adsorpsiyonun Entalpi değişimi (J/mol)

ΔS_0	: Adsorpsiyonun Entropi değışimi (J/mol K)
μg	: Mikrogram
μm	: Mikrometre
%	: Yüzde
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad Derece

1. GİRİŞ

Su kirlenmesinde en büyük pay sahiplerinden birisi endüstriyel atıksulardır. Ağır metal içeren atıksular yeterli arıtıma tabi tutulmadan alıcı ortama verildiğinde insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilerler.

Başlıca ağır metal kaynakları; metal üretimi, boyalar, pil üretimi, metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi endüstrilerin proses ve atık sularıdır. Birincil zehirli kirletici sınıfında yer alan, yüksek atomik yoğunluğa ve zehirliliğe sahip olan ve yer altı suyu kirliliğinin sorumlusu olarak düşünülen ağır metallerin sularda bulunan organik kirleticiler gibi biyokimyasal yöntemlerle zararsız bileşiklere dönüşmesi mümkün değildir.

Sularda bulunan ağır metallerin gideriminde, pH ayarlama ve kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, membran filtrasyon ve fitoekstraksiyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, kalifiye personel ihtiyacı ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara sahiptir. Ağır metal gideriminde rejenerasyon maliyeti ve rejenerasyon sonucu oluşan yüksek kirletici içeren sıvının bertarafı gibi dezavantajlarının yanında, herhangi bir ön işlem gerektirmeden yüksek giderim verimlerinin elde edildiği doğal adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon işlemi üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı yöntem olarak dikkat çekmektedir. Adsorpsiyon, herhangi bir fazda çözünmüş halde bulunan maddelerin uygun bir arayüzey üzerinde toplanması olayıdır.

Ağır metal gideriminde kullanılan adsorplayıcı maddeler (adsorbant); kömür, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir. Aktif karbon çok verimli bir adsorban olmakla beraber, maliyet açısından ağır metal gideriminde çok yaygın olarak kullanılmamaktadır. Son zamanlarda ağır metal gideriminde adsorbant olarak; ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyaller ve çeşitli endüstriyel yan ürünler dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasında, sucul ortamlarda bulunan krom, bakır ve nikel'in ucuz, etkin, temin edilmesi kolay ve bol bulunabilen doğal bir adsorban olan zeolit kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi araştırılmıştır.

1.1. Ağır Metaller

Ağır metaller periyodik cetvelde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinitleri kapsamaktadır. Toplamda 70'e yakın ağır metal bulunmaktadır. Yer kabuğunda doğal olarak bulunup, bozulmaz ve yok edilemezler. Vücudumuza gıdalar ve hava yoluyla az miktarda taşınırlar. İz elementler gibi bazı ağır metaller (bakır, selenyum, çinko gibi) insan vücudu için gereklidir. Ancak kontamine olmuş içme suyundan (örneğin kurşun borular) veya gıda zinciri yoluyla vücuda geçtiklerinde toksik olabilirler. Biyobirikime (zamanla biyolojik bir organizmada kimyasal bir konsantrasyonun, kimyasalın doğadaki konsantrasyonu ile kıyaslandığında artışı) eğilimli oldukları için tehlikelidirler. Ağır metallerin büyük bir çoğunluğu toksik özellik göstermektedir. Bunlardan bazıları: Alüminyum, altın, antimon, arsenik, bakır, baryum, bizmut, civa, galyum, gümüş, kadmiyum, kalay, krom, kurşun, lantan, manganez, nikel, platin, talyum ve zirkonyumdur (Kuber vd., 2008).

Ağır metallerin yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katı daha fazladır. Ağır metal kirliliği günümüzde su kirliliği açısından önem teşkil etmektedir (Kuber vd., 2008).

1.1.1. Krom

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,9961 g/mol olan oda sıcaklığında gümüşümsü metalik katı halde bulunan bir metaldir. İlk kez 1789'da Fransız L. N. Vauquelin tarafından üretilmiş ve çok renkliliğinden dolayı yunanca renkler anlamına gelen krom olarak adlandırılmıştır (URL-1).

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada $> 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve kirlenmemiş suda ortalama $1 \mu\text{g}/\text{L}$ bulunur.

Kromun kullanım alanları arasında deri inceltimi, korozyon kontrolü, pigment üretimi ve nükleer silah üretimini sayabiliriz. Krom temelde Cr (VI) olarak heksavalent formunda ve Cr (III) olarak trivalent katyon formunda bulunur. Cr (III) normal yağ, asit, glukoz ve kolesterol metabolizmasında temel mikronutrienttir. Cr (VI) ise son derece toksik, organlar üzerinde zararlı etkiye sahip ve kanserojik özelliğe sahiptir.

Mikroorganizmaların yüzeyi anyonik yapıları nedeniyle negatif yüklüdür. Bu da mikroorganizmalara metal katyonlara bağlanma özelliği kazandırmaktadır (Srivastava ve Thakur, 2006).

Krom içeren minerallerin endüstriyel işlenmesi oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerin yanması neticesinde altı değerlikli (heksavalent) krom oluşmaktadır. İnsanlar tarafından günde ortalama 30-200 mg krom alımı (tüm değerliklerde)

gerçekleşir ve bu oranda alınan kromun toksik bir etkisi yoktur. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır, süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom ihtiva eder (URL-1).

1.1.2. Bakır

Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546 olan kırmızı-esmer bir elementtir.

Bakır en toksik ağır metaller arasındadır ve günümüzde endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vd.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Anonim, 2001).

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir (Merian, 1984).

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 ile 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L’dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlüğünün azalması sonucu sularında çökelir ve çökeleklerinde kuru ağırlık olarak yaklaşık 16-5000 mg/kg ve deniz sedimanında ortalama 2-740 mg/kg bakır bulunmaktadır. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir (URL-1).

1.1.3. Nikel

Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,6934 olan parlak, hafif altın rengi ile karışık metalik ve gümüş renkte görünümü olan bir ağır metaldir.

Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Nikelin orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Nikel kanserojen olmakla birlikte solunum sistemi ve deride alerjik reaksiyonlar göstermektedir (Harish vd., 2008).

Ağır metallerden bazıları fiziksel işlevleri yerine getirmek ve enzimatik-metabolik reaksiyonların devamı için gereklidir (Mg, Fe, Ni, Mn, Zn, Mo gibi). Ancak, bazı metallerin ise (Cd, Cr, Pb, Co, Ag, Se gibi) biyolojik fonksiyonlara fazla katkısı olduğu

düşünülmemektedir. Özellikle nikelin omurgalılarda eksikliğinin semptomlara yol açtığı, bakteri ve bitkilerde enzimler üzerine etki ettiği belirlenmiştir. Nikel eksikliğinde bitki ve siyanobakterilerde üreaz ve hidrojenaz metabolizmasını etkilediği belirlenmiştir (Harish vd., 2008).

1.1.4. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımı, temelde kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanır. Çöktürmede başlıca üç tür yöntem kullanılır.

İndirgeme-çökeltme yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal çökebilen bir şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır.

Yükseltgeme-çökeltme yöntemi: Bu yöntemle indirgenmiş metal kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır: Bu basamaklar; havalandırma, sedimantasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra, bir filtre ile yükseltgenmiş metal sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılır. Nötralizasyon-çökeltme yöntemi: Bakır, çinko, nikel, demir, krom, içeren atıksularda nötralizasyonla bu metaller nötralize edilerek çökeltir ve ortamdan uzaklaştırılır. Bunların dışında atıksulardaki ağır metallerin giderimine yönelik kullanılan genel arıtma prosesleri; adsorpsiyon, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, elektrodializ, ters osmos ve emülsiyon sıvı membran ayırma yöntemleridir.

Adsorpsiyon işlemi, klasik arıtma ile artırılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir madde (adsorbent) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır.

İyon Değiştirme: Özel durumlarda endüstriyel atıksu arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında kullanılan bir ileri arıtma metodudur. Sistemin prensibi, su veya atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulmasıdır. İyon değişimi sağlayan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddelerdir. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Çoğunlukla anyon ve katyon değiştiriciler ayrı ayrı kullanılırlar. Suların bulanık olması ve kolloid içermesi, reçinenin aktif yüzeyini azalttığı için sakıncalıdır.

Kimyasal Çöktürme: Çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökmeyi kolaylaştırma işlemidir. Çöktürme temel olarak ilave edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesiyle gerçekleşir. Bazı durumlarda kimyasal madde ilavesi, atıksudaki çözünmüş madde konsantrasyonunun artışına neden olabilir bu sebeple kimyasal çöktürme atıksu özellikleri mevsimsel değişimler gösterirse, orta derecede bir arıtma gerektiğinde veya çökeltim işlemini kolaylaştırmak ya da iyileştirmek için uygulanır. Ayrıca ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir. Alıcı ortamın özelliğine bağlı olarak çıkış suyunda özel fosfor giderimi gerektiğinde, kimyasal çöktürme iyi bir çözüm niteliğindedir. Kimyasal çöktürmede kullanılan bazı kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$, ve polielektrolitlerdir.

Ultrafiltrasyon Sistemleri: çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran proseslerdir. Bu sistemleri ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik daha düşük basınç sürüklemeli (genellikle 1034 kN/m^2 'nin altında) olmalıdır. Ultrafiltrasyon normal olarak koloidal maddeleri ve molekül ağırlığı 5000'in üzerindeki büyük molekülleri uzaklaştırmak için kullanılır. Sulardaki yağları ve renkli kolloidlerden bulanıklığı uzaklaştırma işlemleri ultrafiltrasyon uygulamalarındandır. Ultrafiltrasyon ayrıca fosfor uzaklaştırma işlemleri için de tavsiye edilmektedir.

Elektrodializ: Bu proseste yarı geçirgen iyon-seçici membranlar kullanarak bir çözeltinin iyonik bileşenleri ayrılır. İki elektrot arasına bir elektrik potansiyelinin uygulanması, çözeltiden bir elektrik akımının geçmesine neden olur, bu da katyonların negatif elektroda, anyonların pozitif elektroda göçmesini sağlar. Katyon ve anyon geçirici membranların değişik aralıklarda bırakılmasından dolayı, yoğunlaştırılmış ve seyreltik tuz hücreleri oluşur. Bu proses sürekli veya kesikli olarak çalıştırılabilir. Üniteler gerekli hidrolik kapasiteyi sağlamak için paralel olarak veya istenilen derecede demineralizasyonu sağlamak için seri olarak ayarlanabilir. Membranları sürekli olarak yıkamak için yükleme hacminin yaklaşık %10'u kadar işlem görmüş su gereklidir. Her bir membranın her iki tarafındaki akış oranı ve basıncı yaklaşık olarak eşitlemek için konsantre atıksuyun bir kısmı geri gönderilir. Düşük bir pH derecesinde sabit tutmak için atıksuya konsantre sülfürik asit katılır. Düşük çözünürlüğe sahip tuzların membran yüzeyinde kimyasal olarak çökmesi ve atıksu arıtma ünitesi çıkış sularında kalan

kolloidal organik maddelerin membranı tıkanması elektrodializ prosesinin en önemli problemlerindendir. Membran kirlenmesini azaltmak için kimyasal çöktürme ve bazı multimedya filtrasyonların yanında aktifkarbon ön arıtması da gerekli olabilir.

Ters Osmoz: Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir. Membran ve diğer ekipmanlar işletme basıncını atmosferik basınçtan 6900 kN/m²'ye kadar değiştirir. Ters osmoz çözünmüş organikleri daha az seçici olarak uzaklaştıran diğer demineralizasyon tekniklerinden daha avantajlıdır. Ters osmozun en önemli dezavantajı ise yüksek fiyatı ve evsel atıksu arıtımında deneyimlerin sınırlı olmasıdır. Ters osmoz üniteleri uygun hidrolik kapasiteyi sağlamak amacıyla paralel veya istenen derecedeki demineralizasyonu sağlamak amacıyla seri olarak ayarlanabilir. Ters osmoz ünitesinden etkili bir şekilde verim almak için yükleme çözeltisi çok yüksek kalitede olmalıdır, aksi takdirde ünitenin membran elemanları yükleme çözeltisindeki kolloidal maddelerle kirlenebilir. Multimedya filtrasyon ve ultrafiltrasyon gibi ön arıtmalar genellikle gereklidir. Membran akışını yenilemek için bu elemanların düzenli olarak (yaklaşık ayda bir kere) kimyasal olarak temizlenmesi gerekir. 1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma işlemi üç fazdan oluşan bir yöntemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır. Bir ELM sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır. Bu yöntemde kirleticilerin giderimi yanında konsantre edilmesi de mümkün olmaktadır (Fu ve Wang, 2010).

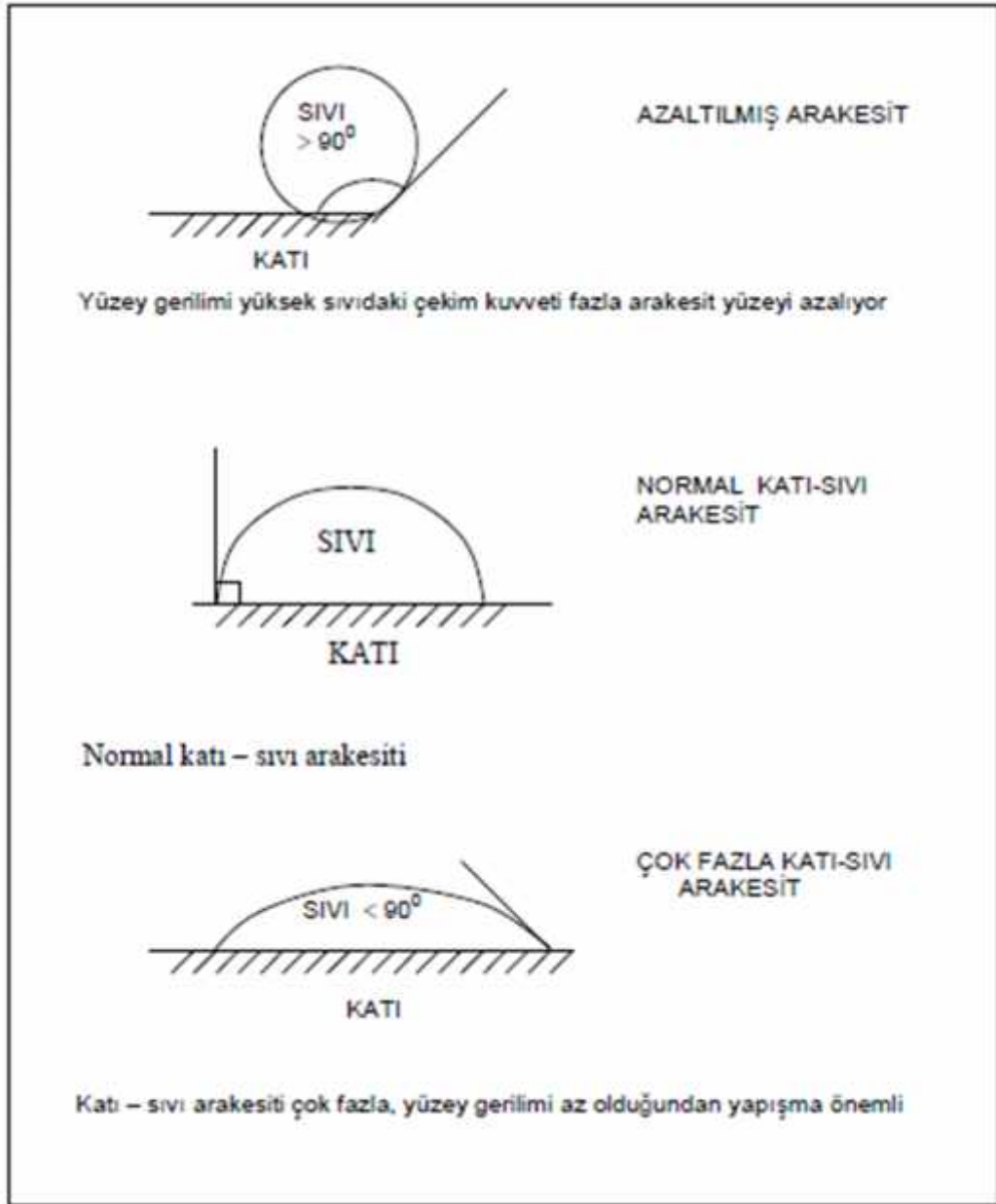
1.2. Adsorpsiyon

1.2.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon basit tanımıyla yüzeyde tutunma, bir maddenin başka bir maddenin yüzeyinde tutunması olayıdır. Geniş tanımıyla, değişik iki fazda (sıvı-katı, gaz-katı, sıvı-sıvı) bulunan moleküllerin bir katı yüzeyine veya ara kesit üzerine transferi ile gerçekleşen ayırma prosesi'dir. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan veya adsorbat” yüzeyinde tutan adsorpsiyonun meydana geldiği katıya “adsorplayan, adsorban veya adsorbent” denir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Adsorpsiyon bir fazdan madde çıkarıp diğerinin yüzeyinde yoğunlaştırmak için kullanılan bir temel işlemdir. Yüzeyde egemen olan yüzey enerjilerinden etkilenir ve

onları etkiler. Yüzey özellikleri faza ait kütleyle değil yüzeyin kendisiyle ilgilidir. Sıvı ve katı fazlar arasında yüzeysel çekim güçleri açısından üç olasılık vardır (Şekil 1.4). Böyle yüzey gerilimlerini düşüren maddeler su içinde bulunduğunda su moleküllerinin birbirlerine karşı ilgisi, bu maddelere ilgisinden fazla olacağı için kolayca yüzeyde birikirler. Birikme yüzeyde bir derişim artışına yol açar (Hidrofobik). Tam tersine suyun gerilimini artıran maddeler ise yüzeyden kurtulup suya karışırlar (Hidrofilik). Bazı maddeler sıvı fazdaki yüzey gerilimlerini önemli ölçüde etkilerler. Deterjan türü maddeler suyun yüzey gerilimini azaltarak ıslatma gücünü artırır (Şengül ve Küçükgül, 1990).



Şekil 1.1. Sıvı ve Katı Fazlar Arasında Yüzeysel Çekim Güçleri ve Sıvı – Katı Arakesitleri (Şengül ve Küçükgül, 1990)

Adsorpsiyonun su ve atıksu arıtımında kullanımı

- Su ve atıksularda tat, koku, renk ve toksisiteye sebep olan organik moleküllerin uzaklaştırılması.
- Fenol vb. küçük toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılması.
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması.
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi.
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması.
- Deklerinasyon (Klor Giderme) (Şengül ve Küçükgül, 1990).

1.2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere 3 sınıfta incelenebilir.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorblayan molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri etkilidir. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle beraber adsorblayan molekülleri tüm adsorplanan yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan herhangi bir enerji verilmesine gerek yoktur. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Ancak, elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorblayan arasında elektron transferi söz konusudur. Adsorblayan ve adsorplanan birbirine daha kuvvetli olan kimyasal bağlarla bağlıdır. Adsorblayan ve adsorplanan yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan enerji vermek gerekir. Proses esnasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir.

İyonik adsorpsiyon, yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterde adsorplananların çekilmesi sonucu oluşur. Adsorpsiyon, adsorblayan ve adsorplananların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise sürece "iyon değişimi (iyon değiştirme)" adı verilir. Bir çözeltideki çözünmeyen katı fazı (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alış verişine iyon değiştirme denir. Örneğin; M^+A^- iyon değiştiricisinde M^- , kristal yapıda sabit olan çözünmeyen anyonu ve A^+ ise değişebilen katyonu temsil etmektedir. Eğer M^+A^- iyon değiştiricisi,

içerisinde B^+ katyonları bulunan bir su çözeltisine konulursa aşağıdaki iyon değiştirme reaksiyonu (katyon değiştirme reaksiyonu) meydana gelir:

Eğer MA^+ iyon değiştiricisi içerisinde B^- anyonları bulunan su çözeltisine konulursa aşağıdaki anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir:

İyon değiştirme işleminde katı fazdan çözeltiye, çözeltiden katı fazına geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel olarak nötrdür. Zeolitlerin de kristal yapılarındaki katyonlar, tetrahedral yapılara zayıf bağlarla bağlanırlar ve sulu çözeltilerdeki iyonlarla yer değiştirirler. İyon değiştirmede, zeolitteki bir tek değerlikli atom, sulu çözeltideki bir tek değerlikli atomla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom, sulu çözeltiden iki adet tek değerlikli atomla yer değiştirir. İyon değiştirmenin miktarı iyon değiştirme kapasitesi (İDK) ile ifade edilmektedir. İDK'nın ölçüsü gram veya 100 gram iyon değiştirici başına değiştirilebilen mol sayısıdır. Bazen mol sayısı yerine eşdeğer ağırlık da kullanılmaktadır (Bilgin, 2009).

Biyolojik adsorpsiyon biyolojik sistemler tarafından metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması biyosorpsiyon (biyolojik uzaklaştırma) olarak tanımlanır. Mikroorganizmaların biyosorbent olarak ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük sorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir. Biyosorpsiyon metodunda, mikroorganizmaları canlı veya ölü; tutulmuş veya serbest olarak kullanmak mümkündür. Metal iyonlarının biyosorbsiyonu genel olarak; adsorbsiyon, iyon değiştirme, kompleks oluşumu, mikro çökeltme, indirgenme, metilasyon, çözünürlük, biyoakümüülasyon olaylarını ihtiva etmekte olup, hızlı ve tersine döndürülebilen bir olaydır.

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmaların adsorbent olarak kullanılması son yılların en çok araştırılan konularındandır. Ayrıca uçucu kül, çeşitli silikatlar, atık aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar da (odun talaşı, pirinç kabuğu, pancar küspesi, vb.) ağır metal kirliliğinin gideriminde araştırılan yeni adsorbentlardır (Fu ve Wang, 2010).

Adsorpsiyon; makro transport, mikro transport ve sorpsiyon olmak üzere üç aşamada gerçekleşir. Ayrıca bu aşamalar sırasıyla “film difüzyonu”, “gözenek difüzyonu”, ve

“kılcal yapı boşluklarına adsorpsiyon” olarak isimlendirilir. Difüzyon etkisiyle suda çözünmüş maddenin sıvı-katı kesişim yüzeyine hareketi makro transport aşamasıdır. Mikro transport çözünmüş maddenin (adsorbanın) mikro veya daha küçük açıklıklarına hareketidir. Sorpsiyon ise anorganik veya organik maddelerin adsorbentın yüzeyine yerleşmesidir.

1.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidranyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Temas Süresi: Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına 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 adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Baran, 2012).

Adsorban Yüzey Alanı ve Miktarı: Bir adsorbanın tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorblama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorblama hızı ve adsorblama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbantın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğundan, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda

katı adsorbentlerin kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılı olarak değişmekte fakat çok gözenekli bir yapıda olan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız olarak değişmektedir. Dolayısı ile adsorplanan miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbentin yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır (Baran, 2012).

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar (Akpınar, 1998).

1.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Su ve atıksu arıtımı uygulamalarında adsorpsiyon izotermelerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Kaganer-Radushkevich ve Brunauer - Emmett - Teller (BET) izotermi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1.2.4.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir modeline göre, adsorblanan moleküller adsorbantın yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur ve maksimum adsorblama, adsorbant yüzeyine bağlanan moleküllerin hiçbirinin hareket etmediği ve doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorblamadır. Ayrıca, adsorblama hızı, adsorblanan maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Langmuir modeli şu denklemle ifade edilir.

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad \text{ya da} \quad q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.1)$$

1.1 eşitliği lineerize edildikten sonra a_L , K_L ve $Q_{\max}$ sabitleri bulunur.

Özellikle tek tabakalı adsorblamanın meydana geldiği heterojen adsorblama sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorblamanın

elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (1.2)$$

1.2.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich, adsorpsiyon işleminin açıklanması için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.3.)$$

1.3 eşitliği lineerize edilerek K_f ve n katsayılarının değerleri bulunur.

Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorblanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorblamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir.

1.2.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi Modeli

BET izotermi adsorplayıcı madde yüzeyinde adsorplanan maddenin birden fazla tabaka oluşturduğunu varsayımına dayanır. Bu bağlamda Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Çok tabakalı adsorblamanın açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. BET modeli, diğer bir tabakanın adsorblamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini kabul eder. Ayrıca her bir tabakada eşit adsorblamanın olduğunu kabul eder.

BET İzotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{K C_e b}{C_s - C_e [1 + K - 1 \frac{C_e}{C_s}]} \quad (1.4.)$$

1.4 eşitliği lineerize edildikten sonra K ve b sabitleri elde edilir.

1.2.4.4. Diğer İzotermeler

Adsorpsiyon izotermeleri arasında Langmuir, Freundlich ve BET izotermeleri en sık kullanılan izotermeler olmasına rağmen bazı özel durumlar için geliştirilmiş izotermeler de bulunmaktadır. Bunlar:

Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılır.

Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır.

Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için kullanılır.

Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda kullanılır.

Redlich-Peterson: Freundlich ve Langmuir izotermlerinin özelliklerini bir denklikte birleştirir.

1.2.4.5. İzoterm Verilerinin Kullanımı

Adsorpsiyon izotermi, tek basamaklı batch adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesini yazılarak gerekli düzeltmeler yapılırsa: belirli bir hacimde sucul ortamda bulunan herhangi bir kirleticinin istenilen derişime düşürülmesi için gerekli adsorplayıcı madde miktarı bulunabilir (Başibüyük ve Forster, 2003; Ho ve McKay, 1999, Keskin vd., 2003).

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_1}{Q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\frac{Q_m - KC_e}{1 + KC_e}} \equiv \frac{C_0 - C_e}{K_F C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (1.5)$$

1.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorblanan - adsorblayan temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorblananın adsorblayan tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorblanan, adsorblayanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorblanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorblayanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorplanan adsorblayanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorblanan adsorblayanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorblayan bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak

ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu ifade edilmektedir (Ho ve Mckay, 1999).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan başlıca kinetik ifadeler şunlardır.

Birinci derece Lagergren eşitliği (Pseudo-first order):

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{k_{1,ad}t}{2.303} \quad (1.6)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t \quad (1.7)$$

ifadeler lineerize edildikten sonra $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

1.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorblanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için, aşağıda verilen 1.12 eşitliğinde ΔG^0 değerinin negatif olması gerekir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.8)$$

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisinin bulunabilmesi için eşitlik 1.13'de verilen denge sabiti (K_c) değerinin belirlenmesi gerekir:

$$K_c = C_a / C_e \quad (1.9)$$

Denge sabiti değeri 1.9'de verilen eşitlikte kullanılması ve 1.8 eşitliği ile 1.10 eşitliğinin birleştirilerek lineerize edilmesiyle ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri bulunur:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (1.10)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (1.11)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile

anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Demirbaş, 2004).

1.3. Adsorban Maddeler

Yüzeyinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği maddeye adsorban denir. Adsorban, zehirsiz, ucuz ve kolay elde edilebilir, birim kütle başına geni yüzeye sahip olmalı ve suda çözünmemelidir. Adsorpsiyonda doğal ve sentetik adsorbanlar kullanılabilir.

Doğal Adsorbanlar;

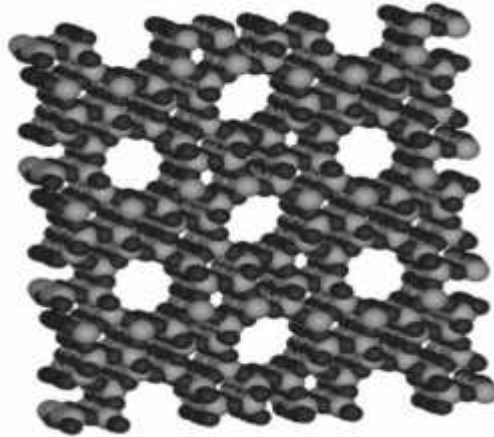
- Her materyale uygulanamazlar
- Önişlem gerektirmeyen üretimi kolaydır.
- Maliyeti azdır.
- Çok fazla atık çıkarmazlar.
- Kolay elde edilebilirler.

Sentetik Adsorbanlar;

- Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
- Üretimi zordur.
- Maliyeti yüksektir.
- Zehirli olabilirler.
- Sağlığa zararlı olabilirler.
- Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler.

En çok kullanılan doğal adsorban çeşitleri, kitosin, zeolit, kil, çürümüş bitki turbası ve selülozdur. En çok kullanılan yapay adsorban çeşitleri ise, kül, ocak cürufu, aktif karbon, silika jel, aktif alumina, reçine, antrasit, kuartz kumu ve tablet tuzudur.

Zeolitler: "Zeolit" kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir.



Şekil 1.2. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (URL-2, 2014).

Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri kation cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; (M^+ , M^{+2}) $O.Al_2O_3.9SiO_2.nH_2O$ genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^+ bir alkali kation olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali kasyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur (Anonim, 1996).

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır:

- Suyu tuzlu (kapalı) göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- Tatlı veya tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- Kıyıda veya derin denizel ortamda volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'lu sedimanter ya da volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları.
- Hidrotermal ya da sıcak kaynak sularının Al-Si'lu malzemeye etkisi sonucu, bu malzemenin bozulması sonucu oluşan yataklar.
- Genellikle 2. zaman tortulları arasında görülen ve orijinlerinin volkanik olup olmadığının belirlenemediği, denizel veya gölsel ortamlarda oluşan zeolit yatakları (Köktürk, 1995).

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (Anonim, 2001).

Kirlilik kontrolü: Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sudaki radyoaktif atıkların tutulmasında, atık sulardaki metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin

tutulmasında, baca gazlarının adsorplanmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır.

Enerji: Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler kömür gazlaştırma azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gaz saflaştırmada karbondioksitin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.

Tarım ve Hayvancılık: Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Doğal zeolitler gübreleme ve toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı olarak, tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. **Madencilik ve Metalürji:** Zeolitler madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır.

Diğer Kullanım Alanları: Yukarıda sayılan alanlar dışında zeolitlerin kağıt sektörü, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü gibi pek çok alanda kullanımı söz konusudur. Zeolitler kağıt üretiminde katkı maddesi olarak, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerine kullanılmaktadır (Gülen vd., 2012).

Dünya üretiminin yaklaşık % 60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Dünya zeolit tüketimi yılda 750.000 ton olup, bu tüketimin % 70'i deterjanlarda, % 10 katalizör ve adsorban üretiminde, % 8 desikant (nem çekici) üretiminde, % 12'de diğer alanlardadır (Köktürk, 1995).

Türkiye'de Balıkesir, Bigadiç, Manisa, Gördes, Kütahya, İzmir, Bolu, Kapadokya gibi yörelerde zengin zeolit yatakları vardır (Çetinel, 1993).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Zeolit bir alüminosilikat olup $(\text{SiAl})\text{O}_4$ olup katyonları değiştirebilen, su molekülleri ile dolabilen gözenekler içeren dörtyüzlü bir moleküldür. Zeolit mineralleri adsorbsiyon, katyon değişimi, dehidrasyon-rehidrasyon ve kataliz gibi önemli özelliklere sahiptir. Klinoptilolit zeoliti Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} gibi ağır metal iyonlarına karşı oldukça yüksek kapasitede seçiciliğe sahiptir. Bu özellik zeolitleri atıksu arıtımında tercih edilir duruma getirmiştir. Doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi istenmeyen toprak alkalilerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir ve doğal zeolitler, sulardan iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırmaktadır (Anonim, 2001).

Klinoptilolit amonyak giderme kapasitesi, yapısı içindeki Al^{3+} 'ın, Si^{4+} ile yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Al^{3+} ile yer değiştiren her Si^{4+} kadar bir negatif yük oluşmaktadır. Oluşan bu negatif yükü dengelemek için ise yüksek miktarda katyon (örn. NH_4^+) gerekmektedir (Oldenburg ve Sekulov, 1995).

Klinoptilolit zeolitinin endüstriyel atıksulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesini belirlemek üzere yapılan çalışmada, 110 mg/L kurşun içeren kurşun çinko madeni ham atıksuyu, 5 g aktive edilmiş klinoptilolit kolonundan geçirilmiş ve yüksek giderme verimi elde edilmiştir (Türkman vd., 2001).

Langmuir izotermine göre killerin adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C'de zeolit, bentonit ve sepiyolit için sırasıyla 5,471 mg/g, 5,420 mg/g ve 10,186 mg/g olarak hesaplanmış; sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin az da olsa arttığını görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, doğal killerin ağır metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için ucuz ve bol bulunan alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini belirtmiştir (Tümsak vd., 2006).

Klinoptilolit örneklerine mikroorganizma yüklenerek krom giderme özelliğinin nasıl etkilendiği üzerine bir araştırma yapılmış ve elde edilen sonuçlar klinoptilolit örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, pH değişiminin krom giderme etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, en yüksek krom giderimi pH=3'te mikroorganizma yüklenmiş örneklerde elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, mikroorganizma yüklenmiş klinoptilolit örnekleri krom giderimi için alternatif adsorbent olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Erdoğan ve Ülkü, 2010).

Gördes zeoliti, Bigadiç zeolitinden yaklaşık %9 daha fazla sızıntı suyundan amonyak giderme kapasitesine sahiptir. Partikül büyüklüğü ve başlangıç amonyak konsantrasyonları bu kapasiteyi etkilemektedir. Amonyakla yarışa giren iyonlar

bulunmasına karşın, zeolitlerin sızıntı suyundan yüksek amonyak giderme kapasitesinin olduğu ve her iki zeolitin de sızıntı suyunun arıtılmasında bir ön arıtma alternatifi olduğu görülmüştür (Uğurlu ve Pınar, 2004).

Zeolit adsorbanlarının hidrokarbon separasyonları ve hava separasyonunda kullanımları araştırılmış, Ayrıca doğalgaz, hava, organik çözücüler vs.'nin kurutulmasında, CO₂, H₂S, NO_x, SO_x, Kr85 ve I129 uzaklaştırılmasında, seyreltik alkollerin konsantre edilmesinde ve otomobillerin egzoz sistemlerinde nem ve asidik gazların adsorpsiyonunda kullanıldıkları belirtilmiştir (Gak ve Viraraghavan, 1991).

Zeolitlerin metalce zengin çamurlarda metal giderici olarak kullanışlı olabileceği ve doğal zeolit olan klinoptilolit ağır metalleri (Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺) uzaklaştırma yeteneğine sahip olduğu tespit edilmiştir (Zorpas vd., 2000).

Klinoptilolit kullanarak Pb, Cu, Zn giderimini incelemiş, klinoptilolit Pb ve Cu'yu Zn'ye göre daha fazla giderdiği tespit edilmiştir (Peric ve Trgo, 2004).

Metal elektro kaplama atıksularında doğal ve sentetik olmak üzere iki farklı klinoptilolit ile adsorpsiyon yöntemiyle Cr, Ni, Zn, Cu, Cd giderilmesi incelenmiş ve her metal için en uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi olduğu saptanmıştır (Alvarez-Ayuso, 2003).

SO₄⁻² ve HPO₄⁻² anyonları ile muamele edilmiş klinoptilolit Cu²⁺, Fe³⁺ ve Cr³⁺ iyonlarının giderilmesinde en yüksek giderim Fe iyonunda elde etmişlerdir (Inglezakis, Zorpas, 2003).

Yunanistan da çıkarılmış klinoptilolit kullanarak yaptıkları kesikli ve kolon adsorpsiyon çalışmalarında Pb²⁺ > Cr³⁺ > Fe³⁺ > Cu²⁺ sıralamasını bulmuşlardır (Inglezakis, 2002).

Zn ve Cd iyonlarının giderilmesinde sentetik A zeolitlerini kullanarak, kinetik ve termodinamik veriler elde etmişlerdir. En uygun adsorpsiyon modelinin Langmuir olduğunu belirlemişlerdir (El-Kamash vd., 2005).

Balıkesir (Bigadiç) yöresine ait doğal zeolitin ve hazırlanan K⁺, Na⁺, Ca²⁺ iyonik formlarının etilen gazını diğer modifiye zeolitlere ve aktif karbona göre daha iyi adsorpladığı saptanmıştır (Erdoğan, 2005).

Klinoptilolit kullanarak atık sulardan çeşitli ağır metallerin uzaklaştırılması incelenmiş Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Cr³⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Hg²⁺ şeklinde belirlenmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon işleminde sıcaklığın etkisi de incelenmiş ve yüksek sıcaklıklarda metallerin daha etkin olarak giderildiğini bulmuşlardır (Alyüz ve Veli, 2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada ağır metal içerikli sentetik çözeltilerden doğal adsorban olarak zeolit kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle ağır metal giderimi incelenmiştir. Ayrıca çalışmada adsorpsiyonda etkili olan karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı, pH değişimi, ortam sıcaklığı parametrelerinin etkisi de araştırılmıştır. Çalışmada iyon değiştirme kapasitelerine de bakılmıştır.

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde, Çözelti, Cihaz ve Malzemeler

Krom (Cr), bakır (Cu) ve nikel (Ni) stok çözeltilerini hazırlamak için distile su kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalar için hazırlanan çözeltiler;

Krom (III) stok çözeltisi $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'den krom (III) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Cr^{3+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Bakır (II) stok çözeltisi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan bakır (II) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Cu^{2+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Nikel (II) stok çözeltisi $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan nikel (II) iyonu, derişimi 10 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan Ni^{2+} iyonlu çözelti, çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jojelerde saklanmıştır.

Çözeltilerin pH'larının ayarlamasında HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorban olarak; 10-230 mesh aralığında boyutlanmış olan Bigadiç/Balıkesir zeoliti kullanılmıştır.

Kullanılan cihaz ve malzemeler;

- İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi - ICP (Perkinelmer Optima 2100 DV ICP-OES- USA)
- 16 adet 250 mL beher kapasiteli Çalkalayıcı (Incubator shaker) (Zhicheng ZHWY 200B model)
- Etüv (PH SERIES OVEN/INCUBATOR PH050A, MEMMERT UNB - 400 model)
- Santrifüj (Sigma 1-6- Germany)
- Manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH-20A)
- pH metre (pH 330/SET ve pH 330i/SET)

- İletkenlik, Tuzluluk, Toplam Çözünmüş Madde Ölçer (WTW LF330/SET-Germany)
- Distile su cihazı (Millipore Direct-Q® 3 Ultrapure Water Systems)
- Hassas terazi (Presica XB 220A ve AND GR-200)
- Elek (10, 18, 35, 60, 120 ve 230 mesh'lik)
- Cam mazleme (erlen, beher, pipet, mezür, balon joje)
- Otomatik pipet
- Cam ve plastik tüpler



Şekil 3.1. Çalkalayıcı (Shaker)



Şekil 3.2. ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi)

3.2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar Aksaray Üniversitesi Çevresel Analizler ve Ar-Ge Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Ağır metal iyonları için önce stok çözeltileri hazırlanmış, deneylerde ise 10 mg/L'lik ağır metal içerek şekilde 100 mL hacminde sentetik su numuneleri hazırlanmıştır. Çalışma sırasında erlenlerin ağızları, adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını ve dökülmesini önlemek amacıyla parafilm ile sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Daha önceden tartılmış adsorban madde ağır metal içeren sucul ortama ilave edilmiş ve çalkalayıcıya yerleştirilerek karıştırma işlemine geçilmiştir. Adsorpsiyon işlemini etkileyen parametreler ile ilgili çalışmalarda, önceden tüm hazırlıklar yapılmış ve daha sonra adsorban madde ilave edilmesiyle deneyler başlatılmıştır. İlgili çalışmalar sonucunda basit süzme işlemi gerçekleştirilerek sucul ortamdan adsorban madde ayrılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen sucul ortamda pH ve ilgili metal ölçümleri ile beraber adsorpsiyon ve iyon değişimi farkını ortaya koymak amacıyla Ca, Na ve K ölçümleri de yapılmıştır. Tüm adsorpsiyon deneyleri ikili olarak gerçekleştirilmiş, veriler ortalama olarak sunulmuştur. Deneyler her üç metal içinde aynı sıralamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kinetik ve izoterm çalışmaları daha sonra adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler (karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı, pH değişimi, ortam sıcaklığı) incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda, kinetik ve izoterm hesaplamalarının yapılabilmesi ve adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin ortaya konulabilmesi için Cr (VI) haricinde Çizelge 3.1'de verilen parametreler ve bu parametrelerin inceleme değerleri verilmiştir. Krom (VI) ile yapılan çalışmalarda karıştırma süresi incelemesi yapılmış, herhangi bir şekilde krom (VI) giderimi sağlanamadığından deneyler devam ettirilmemiştir.

Çizelge 3.1. Cr ³⁺ ile Yapılan Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Seçilen Değerler

Parametreler	Seçilen Değerler
Karıştırma süresi (dk)	1, 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 180
Adsorban Miktarı (g)	0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,75, 1
Tanecik boyutu (mesh)	10, 18, 35, 60, 120, 230
Karıştırma hızı (devir/dk)	50, 100, 150, 200, 250, 300
pH	1, 2, 3, 4, 5
Ortam sıcaklığı (°C)	15, 20, 25, 30, 35

3.2.1. Adsorbanın Hazırlanması

Balıkesir İli, Bigadiç İlçesinden elde edilen zeolit, 10 mesh (2 mm), 18 mesh (1 mm), 35 mesh (50 µm), 60 mesh (250 µm), 120 mesh (152µm) ve 230 mesh (63 µm) çaplı eleklerden geçirilmiştir. Elekten geçirilen zeolit, distile su ile yıkanmış ve 48 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Kurutulmuş olan zeolit etüvden alınarak plastik kaplarda saklanmıştır.

3.2.2. Karıştırma Süresi

Cr^{3+} , Cr^{6+} ve Ni için 10 mg/L, Cu için 6 mg/L konsantrasyondaki 100 ml'lik sentetik su numunesine Cr^{3+} için 60 mesh, Cr^{6+} , Cu ve Ni için 120 mesh tanecik boyutlu 0,5 g. zeolit ilave edilerek; 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 180 dakikalık karıştırma sürelerinde Cr^{3+} için 250 devir/dk, Cr^{6+} , Cu ve Ni için 200 devir/dk karıştırma hızında, 25 °C ortam sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süreleri sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak süzölmüş ve kalan krom, bakır ve nikel miktarı ölçölmüştür.

3.2.3. Adsorban Madde Miktarı

Cr^{3+} , ve Ni için 10 mg/L, Cu için 6 mg/L konsantrasyondaki 100 ml'lik sentetik su numunesine Cr^{3+} için 60 mesh, Cu ve Ni için 120 mesh tanecik boyutlu, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,75, 1 g. zeolit ilave edilerek, Cr^{3+} ve Cu için 30 dakikalık, Ni için 60 dakikalık karıştırma sürelerinde Cr^{3+} için 250 devir/dk, Cu ve Ni için 200 devir/dk karıştırma hızında, 25 °C ortam sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süreleri sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak süzölmüş ve kalan krom, bakır ve nikel miktarı ölçölmüştür.

3.2.4. Adsorban Madde Boyutu

Cr^{3+} ve Ni için 10 mg/L, Cu için 6 mg/L konsantrasyondaki 100 ml'lik sentetik su numunesine 10, 18, 35, 60, 120, 230 mesh tanecik boyutlu 0,5 g. zeolit ilave edilerek Cr^{3+} ve Cu için 30 dakikalık, Ni için 60 dakikalık karıştırma sürelerinde Cr^{3+} için 250 devir/dk, Cu ve Ni için 200 devir/dk karıştırma hızında, 25 °C ortam sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süreleri sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak süzölmüş ve kalan krom, bakır ve nikel miktarı ölçölmüştür.

3.2.5. Karıştırma Hızı

Cr^{3+} ve Ni için 10 mg/L, Cu için 6 mg/L konsantrasyondaki 100 ml'lik sentetik su numunesine Cr^{3+} için 230 mesh, Cu ve Ni için 120 mesh tanecik boyutlu Cr^{3+} için 0,75 g. Cu için 0,4 g. ve Ni için 0,5 g. zeolit ilave edilerek, Cr^{3+} ve Cu için 30 dakikalık, Ni için 15 dakikalık karıştırma sürelerinde 50, 100, 150, 200, 250, 300 devir/dk karıştırma hızında, 25 °C ortam sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süreleri sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak süzölmüş ve kalan krom, bakır ve nikel miktarı ölçölmüştür.

3.2.6. pH Değişimi

Yapılan pH ölçümü sonucunda pH değeri Cr^{3+} için 5,06, Cu için 5,36 ve Ni için 5,48 çıkmış olup deneylerde pH değerleri HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılarak 1, 2, 3, 4, 5'e ayarlanmıştır. pH ayarlanmasında pH metre kullanılmıştır. Cr^{3+} ve Ni için 10 mg/L, Cu için 6 mg/L konsantrasyondaki 100 ml'lik sentetik su numunesine 120 mesh tanecik boyutlu, Cr^{3+} için 0,75 g. Cu için 0,4 g. ve Ni için 0,5 g. zeolit ilave edilerek, Cr^{3+} ve Cu için 30 dakikalık, Ni için 15 dakikalık karıştırma sürelerinde Cr^{3+} ve Cu için 200 devir/dk, Ni için 50 devir/dk karıştırma hızında, 25 °C ortam sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süreleri sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak süzölmüş ve kalan krom, bakır ve nikel miktarı ölçölmüştür

3.2.7. Ortam Sıcaklığı

Cr^{3+} ve Ni için 10 mg/L, Cu için 6 mg/L konsantrasyondaki 100 ml'lik sentetik su numunesine Cr^{3+} için 230 mesh, Cu ve Ni için 120 mesh tanecik boyutlu Cr^{3+} için 0,75 g. Cu için 0,4 g. ve Ni için 0,5 g. zeolit ilave edilerek 1, 2, 5, 10, 15, 30, 45 dakikalık karıştırma sürelerinde Cr^{3+} ve Cu için 200 devir/dk, Ni için 50 devir/dk karıştırma hızında, 15, 20, 25, 30, 35 °C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süreleri sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak süzölmüş ve kalan krom, bakır ve nikel miktarı ölçölmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

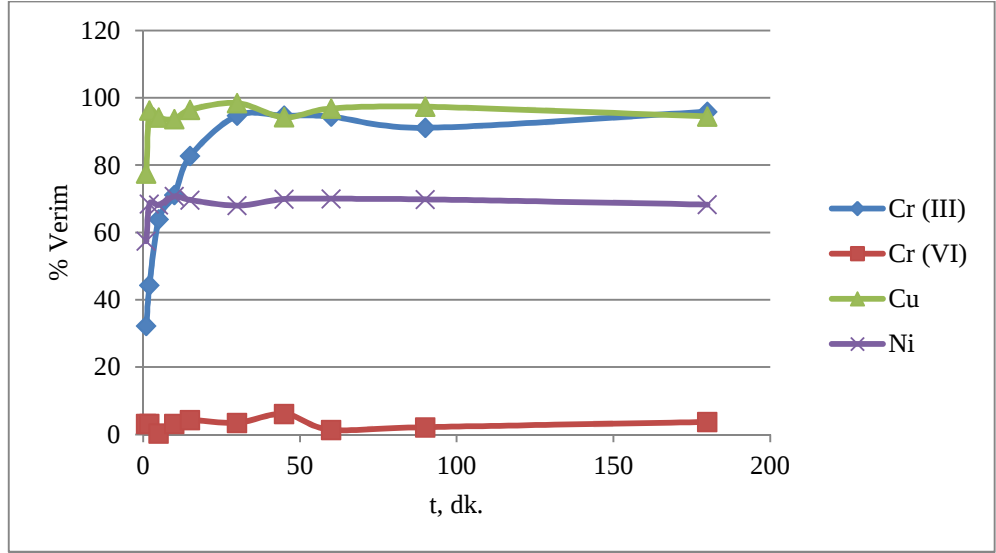
4.1. Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

4.1.1. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimine etkisini incelemek ve optimum karıştırma süresini tayin etmek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Karıştırma Süresi-Ölçülen Cr^{+3} , Cu, Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

Ağır Metaller	Zaman (dk)	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
Cr	1	6,78	32	6,51	2,18	1,50	2,15
	2	5,57	44	6,78	3,12	2,75	2,31
	5	3,61	64	6,41	3,15	2,16	3,79
	10	2,88	71	6,08	3,63	2,16	2,47
	15	1,73	83	6,11	3,43	2,42	2,88
	30	0,53	95	6,72	4,15	2,00	2,85
	45	0,53	95	6,17	4,56	1,05	1,44
	60	0,56	94	6,39	6,10	2,44	3,85
	90	0,89	91	6,59	3,79	2,00	4,17
	180	0,41	96	6,65	4,08	1,96	4,45
Cu	1	1,35	77	6,37	1,76	1,05	2,53
	2	0,23	96	6,42	1,74	1,13	2,59
	5	0,35	94	6,32	1,94	1,14	2,50
	10	0,38	94	6,35	2,14	0,88	2,72
	15	0,21	96	6,32	2,04	0,93	2,88
	30	0,10	98	5,99	1,94	0,80	2,90
	45	0,35	94	6,39	2,10	1,02	3,12
	60	0,19	97	6,22	2,15	0,83	2,80
	90	0,16	97	6,22	2,13	0,93	2,66
	180	0,33	94	6,62	2,57	0,92	2,62
Ni	1	4,26	57	6,59	2,02	0,70	1,41
	2	3,15	68	6,48	2,13	0,77	1,67
	5	3,18	68	6,38	2,64	0,83	1,61
	10	2,93	71	6,68	2,88	0,93	2,24
	15	3,04	70	6,68	3,00	0,90	2,29
	30	3,20	68	6,62	3,63	1,07	3,24
	45	3,00	70	6,68	3,94	1,86	3,18
	60	3,00	70	6,70	4,07	2,09	3,41
	90	3,02	70	6,65	4,50	1,29	3,77
	180	3,17	70	6,77	4,77	1,00	3,25



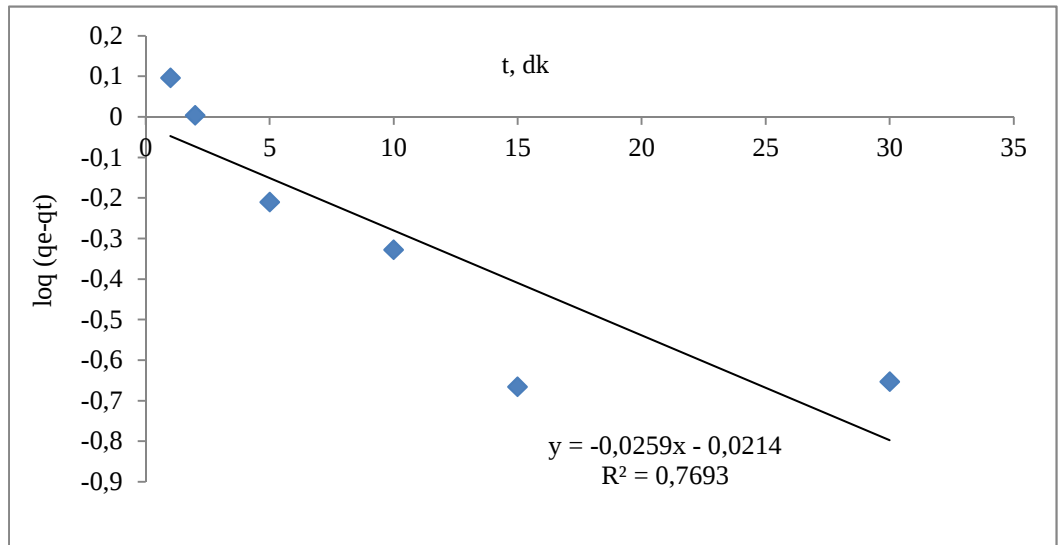
Şekil 4.1. Karıştırma Süresi-% Verim Grafiği

Çizelge ve Şekil 4.1’de görüldüğü gibi Cr (III), Cu ve Ni iyonları için zaman arttıkça tutulan Cr (III), Cu ve Ni iyonu giderim miktarı artmıştır. 30. dakikadan sonra tutulan Cr (III) ve Cu iyonları, 10 dakikadan sonra ise Ni iyonu miktarına bağlı hesaplanan verimin neredeyse sabitlendiği görülmektedir. Bu nedenle, Cr (III) ve Cu için optimum karıştırma süresi 30 dakika, Ni için ise 10 dakika olarak dikkate alınmıştır.

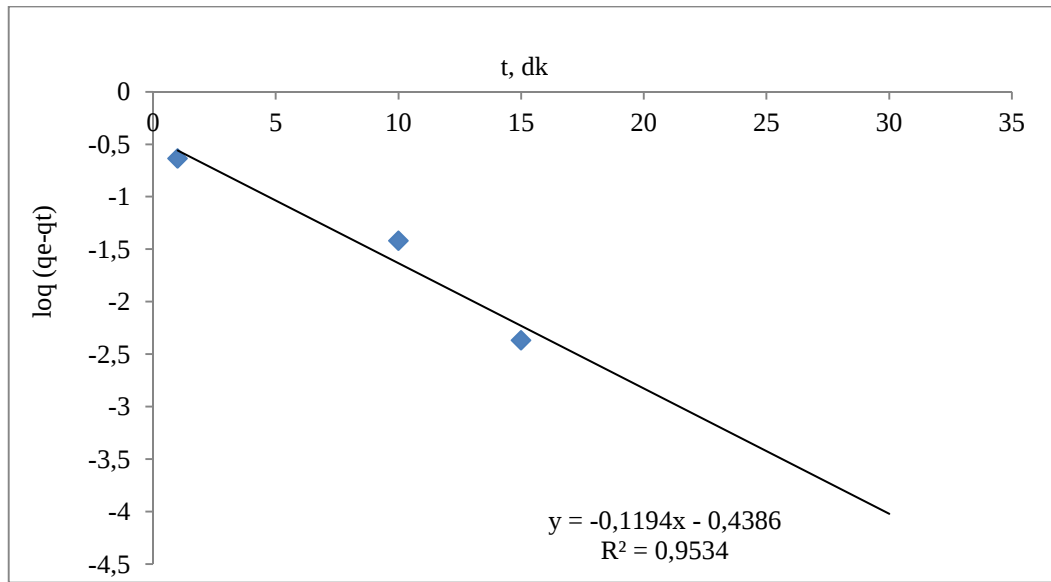
4.1.2. Kinetik Hesaplamaları

4.1.2.1. Birinci Derece Lagergren Eşitliği (Pseudo-first order)

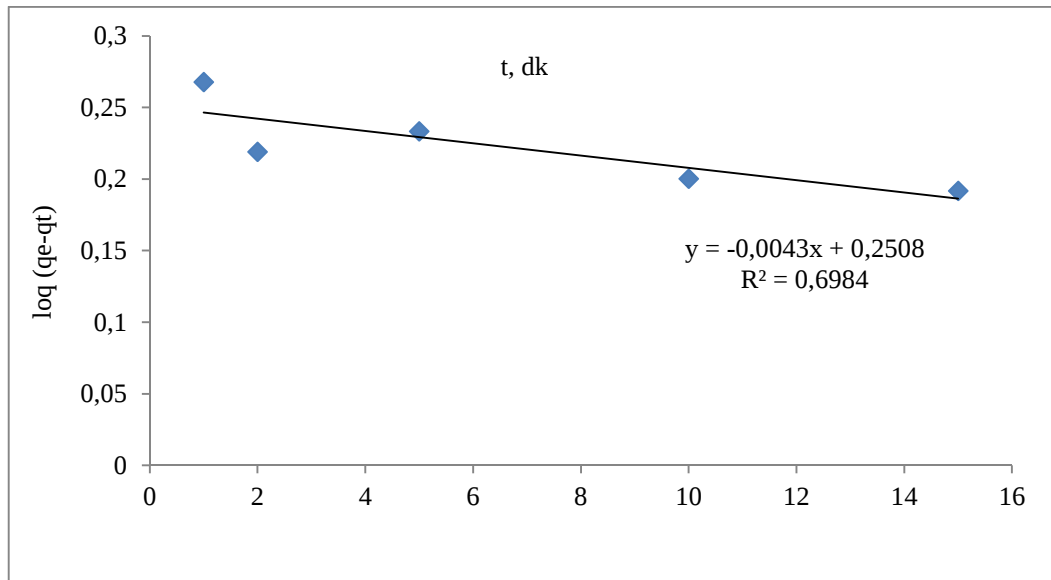
Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen verilerden yola çıkarak 1.6 numaralı eşitlik kullanılarak birinci derece lagergren eşitliği hız verileri hesaplanmıştır. t’ye karşılık $\log(q_e - qt)$ değerleri yerlerine konularak bir grafik çizilmiş ve grafikten düz bir doğru elde edilmiştir. Elde edilen doğrular Şekil 4.2 - 4.3 ve 4.4’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Cr (III) için Pseudo 1. derece hız grafiği



Şekil 4.3. Cu için Pseudo 1. derece hız grafiği



Şekil 4.4. Ni için Pseudo 1. derece hız grafiği

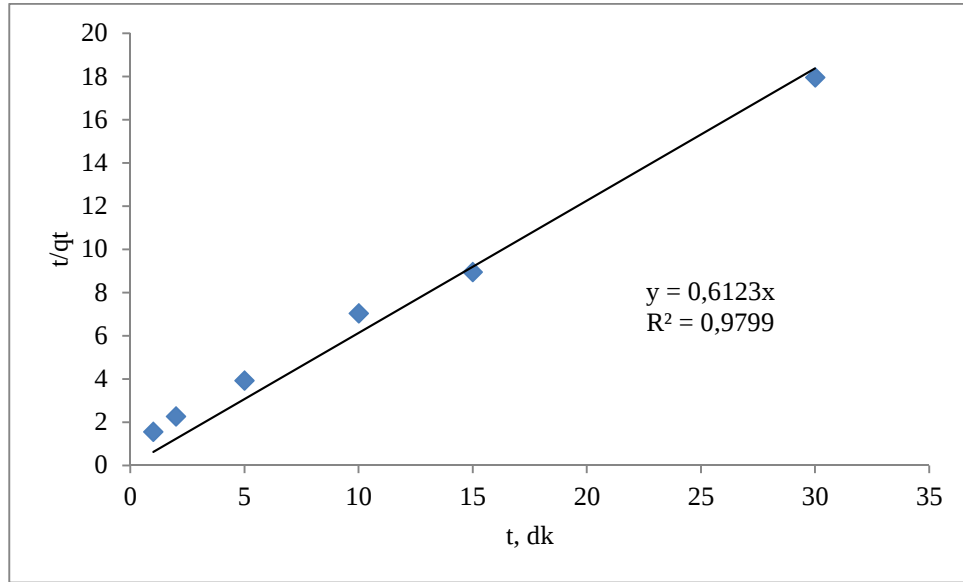
Şekil 4.2 - 4.3 ve 4.4' de gösterilen grafiklerden elde edilen doğruların denklemindeki eğimden q_e kesiminden de hız sabiti k_1 'in değerleri belirlenmiştir. Belirlenen değerler Çizelge 4.2.' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Cr (III), Cu ve Ni İçin Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri

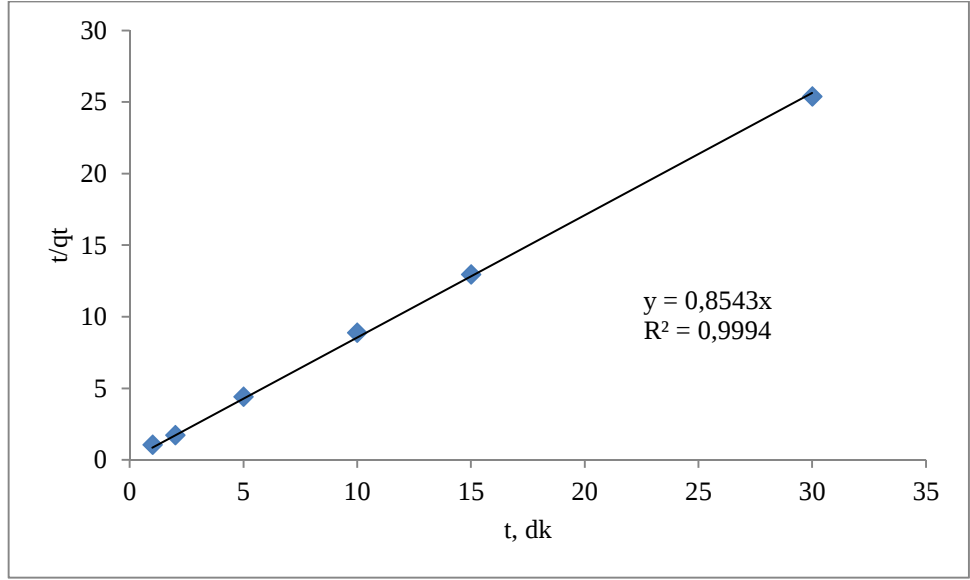
Ağır Metaller	t (dk)	log(qe-qt)	qe (mg/g)	R ²	k ₁ (1/dk)
Cr	1	0,09	1,90	0,77	0,03
	2	0,01			
	5	-0,21			
	10	-0,33			
	15	-0,67			
	30	-0,65			
Cu	1	-0,63	1,16	0,77	0,22
	10	-1,42			
	15	-2,37			
Ni	1	0,27	3,00	0,93	0,47
	5	0,23			
	10	0,20			
	15	0,20			

4.1.2.2. Pseudo İkinci Derece Eşitliği (Pseudo-second order)

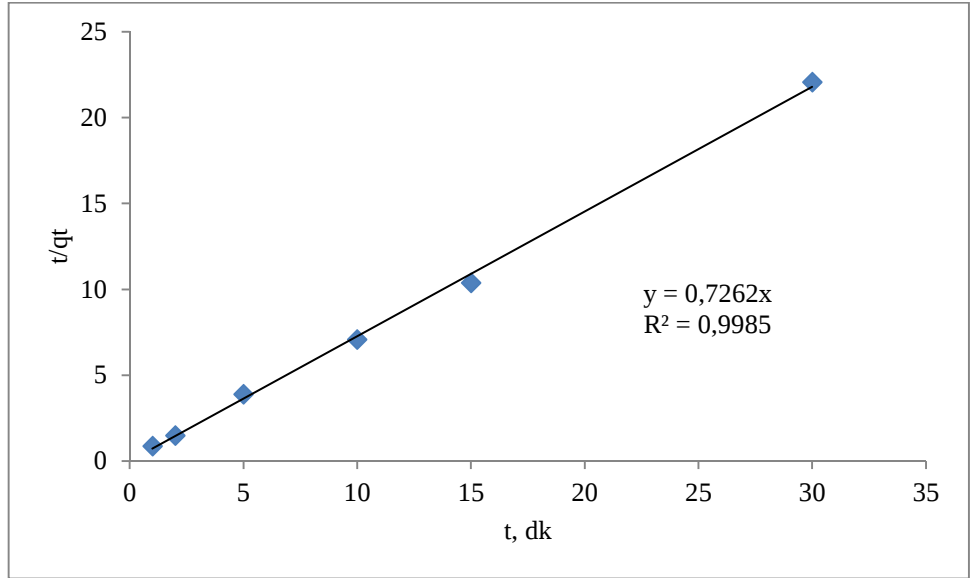
Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen verilerden yola çıkarak 1.7 numaralı eşitlik kullanılarak ikinci derece hız verileri hesaplanmıştır. t'ye karşılık t/qt değerleri yerlerine konularak bir grafik çizilmiş ve grafikten düz bir doğru elde edilmiştir. Elde edilen doğrular Şekil 4.5 - 4.6 ve 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Cr (III) için Pseudo 2. derece hız grafiği



Şekil 4.6. Cu için Pseudo 2. derece hız grafiği



Şekil 4.7. Ni için Pseudo 2. derece hız grafiği

Şekil 4.5 - 4.6 ve 4.7' de gösterilen grafiklerden elde edilen doğruların denklemindeki eğimden q_e , kesiminden de hız sabiti k_2 'nin değerleri belirlenmiştir. Belirlenen değerler Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Cr (III), Cu ve Ni İçin Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri

Ağır Metaller	t (dk)	t/qt	R ²	qe (mg/g)	k ₂ (g/mg.dk)
Cr	1	1,55	0,98	1,89	0,02
	2	2,26			
	5	3,91			
	10	7,02			
	15	8,94			
	30	17,95			
Cu	1	0,86	0,99	1,16	0,05
	2	1,72			
	5	4,30			
	10	8,61			
	15	12,91			
	30	25,82			
Ni	1	0,33	0,99	3,00	1,80
	2	0,67			
	5	1,67			
	10	3,33			
	15	4,99			
	30	9,99			

Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri ve Pseudo 2. derece kinetik parametreleri hesaplanmış ve kıyaslama yapılarak hangisine uygunluk göstereceği saptanmaya çalışılmıştır. Çizelge 4.2 ve 4.3'e bakıldığı zaman tüm metal iyonları için zeolit üzerindeki adsorpsiyon, Pseudo 2. derece hız kinetiğine iyi uymaktadır.

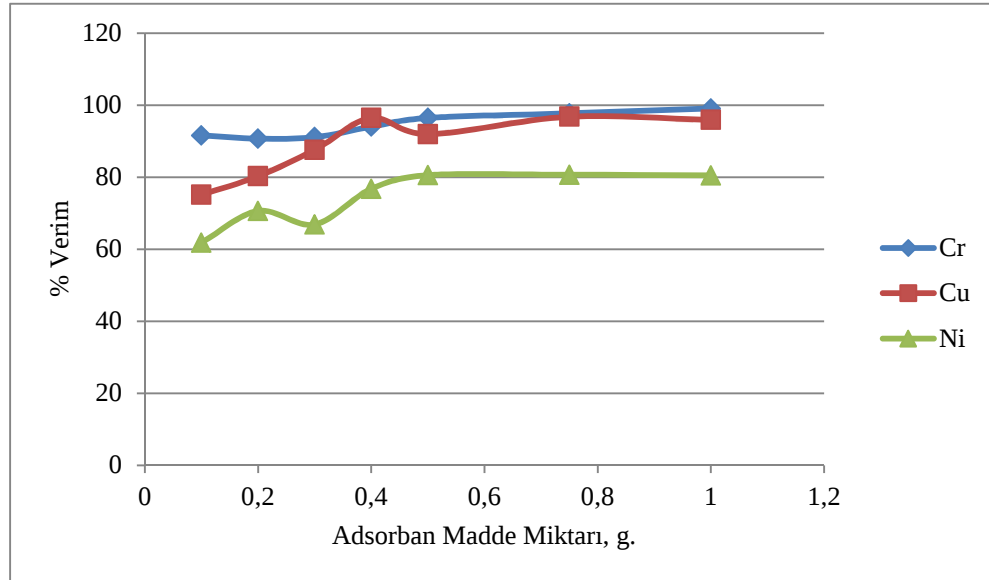
4.2. Adsorpsiyon İzotermının Belirlenmesi

4.2.1. Adsorban Madde Miktarının Etkisi

Adsorban madde miktarının adsorpsiyon verimine etkisini incelemek ve optimum karıştırma süresini tayin etmek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Adsorban Madde Miktarı -Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

Ağır Metaller	Adsorban Madde Miktarı (g)	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
Cr	0,1	0,84	92	4,81	3,72	1,15	1,57
	0,2	0,93	91	5,03	4,47	1,58	2,13
	0,3	0,89	91	5,05	4,75	1,44	2,26
	0,4	0,60	94	5,31	4,69	1,98	2,30
	0,5	0,36	96	5,29	5,24	2,04	2,64
	0,75	0,23	98	5,62	5,34	2,48	4,63
	1	0,09	99	6,25	5,78	3,04	3,84
Cu	0,1	1,49	75	5,74	2,32	0,80	2,72
	0,2	1,18	80	5,84	2,44	0,95	2,73
	0,3	0,75	88	5,86	2,33	0,86	2,73
	0,4	0,21	96	6,16	2,15	0,93	3,12
	0,5	0,49	92	6,23	2,71	1,73	3,58
	0,75	0,19	97	6,06	2,61	1,64	3,76
	1	0,25	96	6,60	2,97	1,99	3,69
Ni	0,1	3,82	62	6,67	3,58	0,86	4,25
	0,2	2,94	71	6,76	2,78	0,64	2,89
	0,3	3,31	67	4,79	5,49	0,97	5,18
	0,4	2,33	77	5,34	5,38	1,27	5,93
	0,5	1,95	81	6,64	3,87	1,07	3,11
	0,75	1,93	81	6,68	4,77	1,30	2,96
	1	1,95	80	6,73	4,93	1,22	2,91



Şekil 4.8. Adsorban Madde Miktarı-% Verim Grafiği

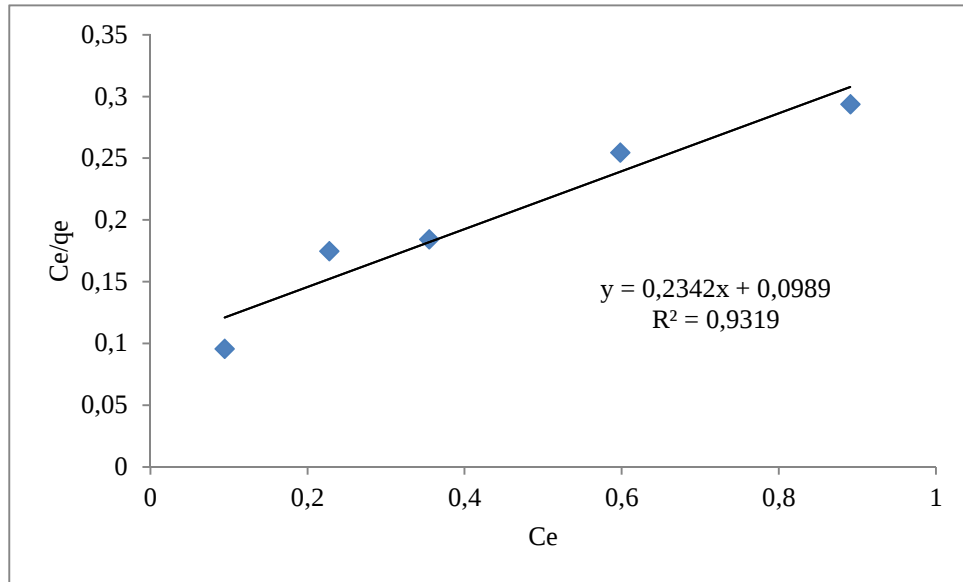
Çizelge 4.4. ve Şekil 4.8’de görüldüğü gibi Cr (III), Cu ve Ni iyonu verimleri belirli bir zaman kadar artmakta sonrasında önemli bir değişim görülmemektedir. Cr (III) ve Ni için optimum adsorban madde miktarı 0,5, Cu için ise 0,4 olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Langmuir İzotermi

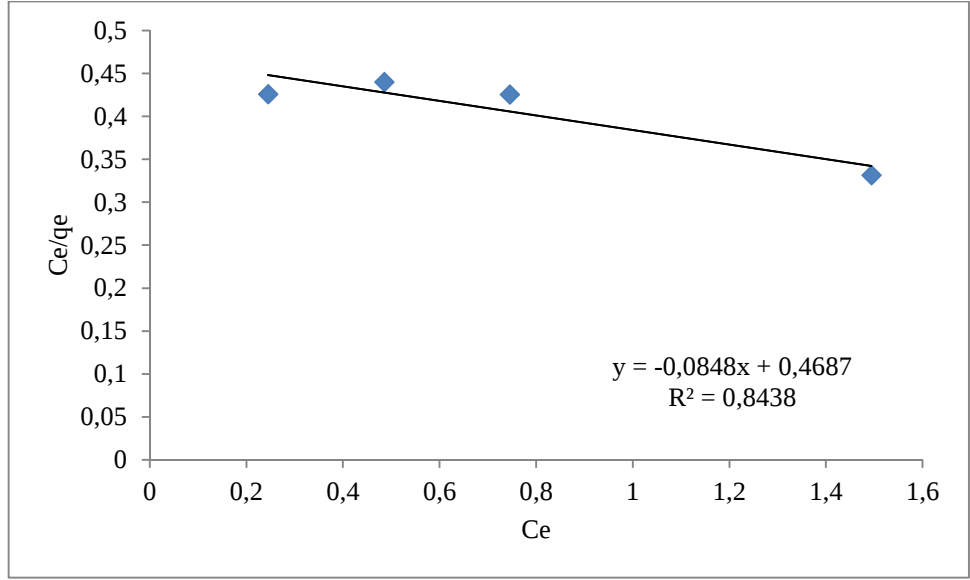
Deneysel çalışma sonucu elde edilen verilerden 1.1 numaralı eşitlik kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve Langmuir izoterm sabitleri olan K_L ve a_L değerleri bulunmuştur. Şekil 4.9 - 4.10 - 4.11’de, incelenen iyonlar için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikler verilmiştir. Adsorpsiyon çalışması yapılan tüm metal iyonlarının, hesaplanan izoterm sabitleri, Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cr (III), Cu ve Ni İçin Oluşturulan Langmuir İzoterm Denklemi parametreleri

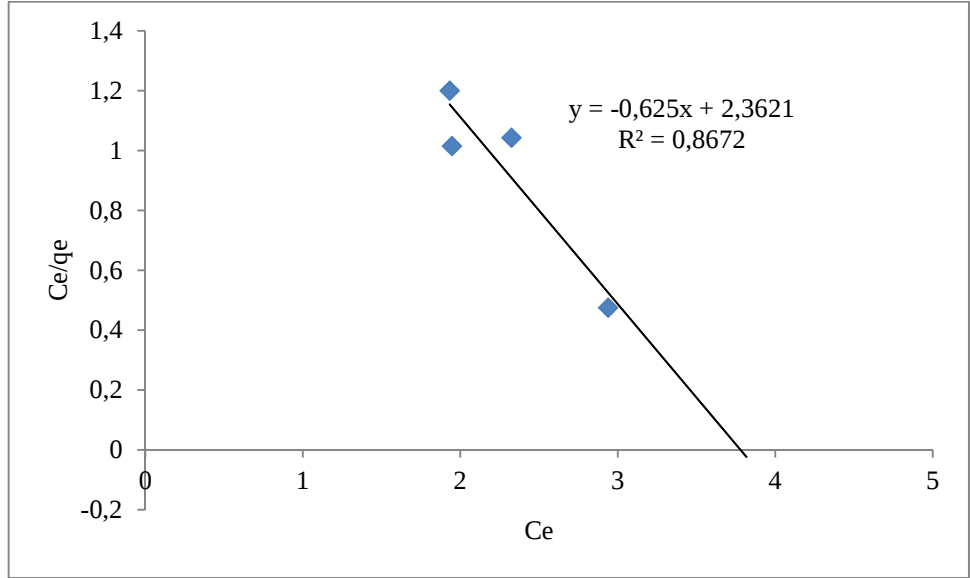
Ağır Metaller	Adsorban Madde Miktarı (g)	C_e (mg/L)	C_e/q_e		R^2	K_L	a_L
Cr	0,3	0,89	0,29		0,93		
	0,4	0,60	0,25				
	0,5	0,36	0,18			10,11	2,37
	0,75	0,23	0,17				
	1	0,09	0,10				
Cu	0,3	1,49	0,33		0,84		
	0,5	0,75	0,43			2,13	0,18
	1	0,49	0,44				
Ni	0,2	2,94	0,48		0,87		
	0,4	2,33	1,04			1,15	0,72
	0,5	1,95	1,01				
	0,75	1,93	1,20				



Şekil 4.9. Cr (III) İçin Adsorban Madde Miktarı Etkisi Sonucu Oluşturulan Langmuir İzotermi



Şekil 4.10. Cu İçin Adsorban Madde Miktarı Etkisi Sonucu Oluşturulan Langmuir İzotermi



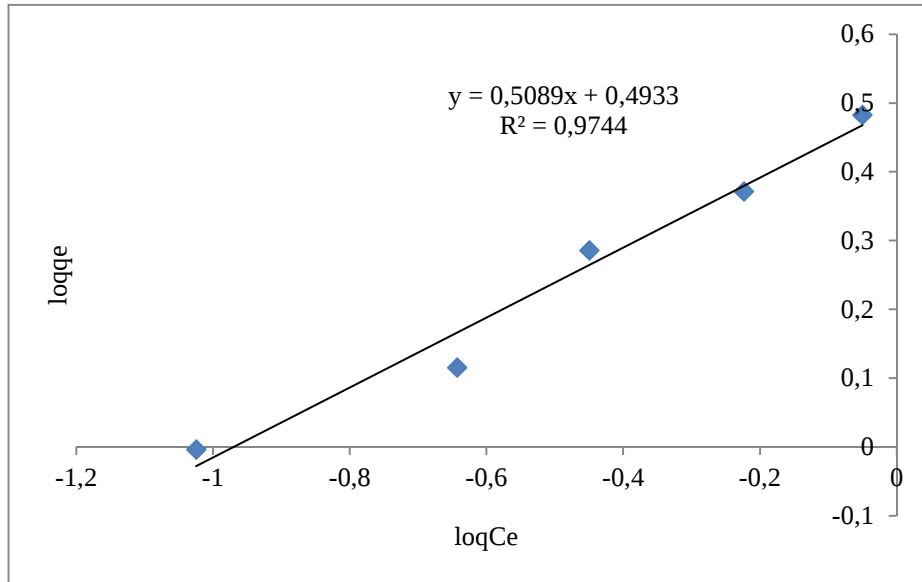
Şekil 4.11. Ni İçin Adsorban Madde Miktarı Etkisi Sonucu Oluşturulan Langmuir İzotermi

4.2.3. Freundlich İzotermi

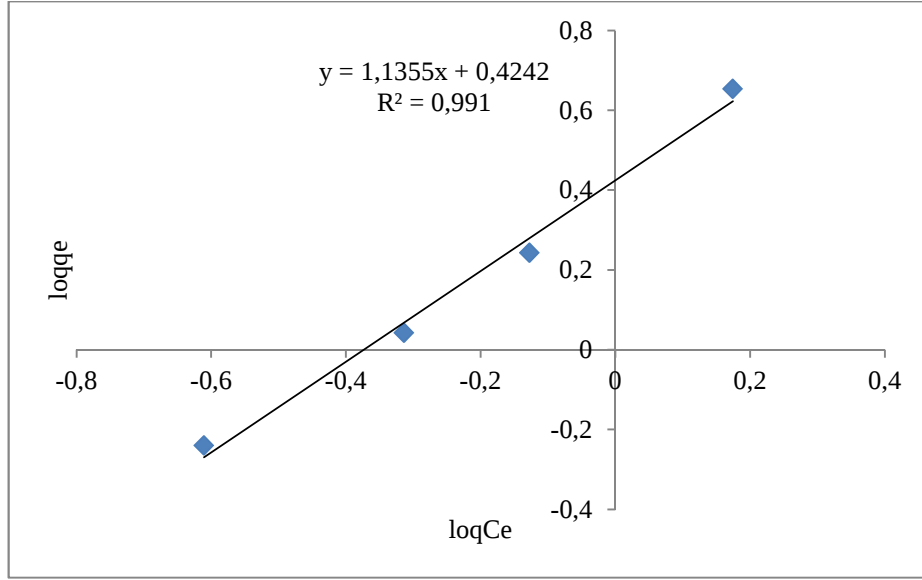
Deneysel çalışma sonucu elde edilen verilerden 1.2 numaralı eşitlik kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n değerleri bulunmuştur. Şekil 4.12 - 4.13 – 4.14’ de, incelenen iyonlar için $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikler verilmiştir. Adsorpsiyon çalışması yapılan tüm metal iyonlarının, hesaplanan izoterm sabitleri, Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Cr (III), Cu ve Ni İçin Adsorban Madde Miktarı Değişimine Göre Oluşturulan Freundlich İzoterm Denklemleri parametreleri

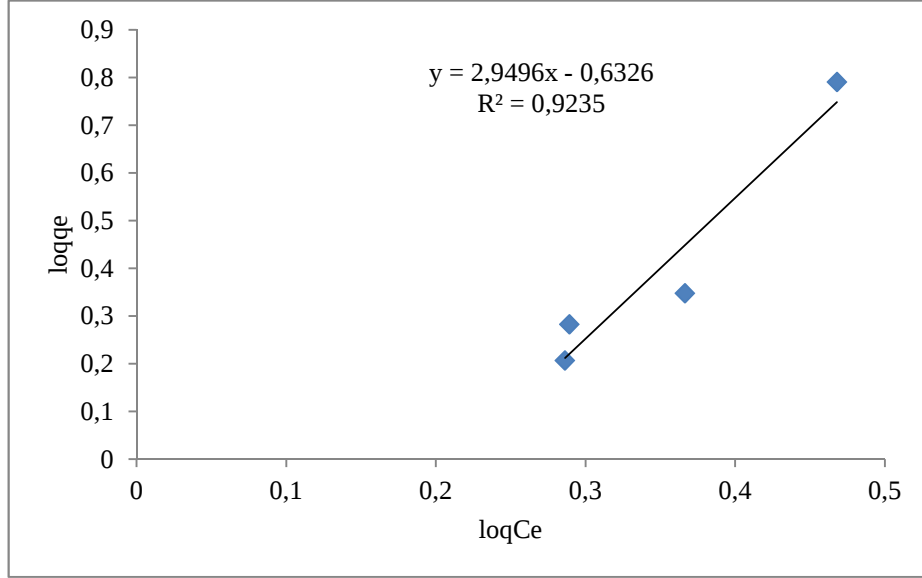
Ağır Metaller	Adsorban Madde Miktarı (g)	logqe	logCe	R ²	K _F	n
Cr	0,3	0,48	-0,05	0,97	3,11	1,97
	0,4	0,37	-0,22			
	0,5	0,29	-0,45			
	0,75	0,11	-0,64			
	1	-0,00	-1,02			
Cu	0,3	0,65	0,17	0,99	2,66	0,88
	0,5	0,24	-0,13			
	1	0,04	-0,31			
Ni	0,2	0,79	0,47	0,92	4,29	0,34
	0,4	0,35	0,37			
	0,5	0,28	0,29			
	0,75	0,21	0,29			



Şekil 4.12. Cr (III) İçin Adsorban Madde Miktarı Etkisi Sonucu Oluşturulan Freundlich İzotermi



Şekil 4.13. Cu İçin Adsorban Madde Miktarı Etkisi Sonucu Oluşturulan Freundlich İzotermi



Şekil 4.14. Ni İçin Adsorban Madde Miktarı Etkisi Sonucu Oluşturulan Freundlich İzotermi

Cr (III), Cu ve Ni metal iyonları adsorban madde miktarı etkisinde freundlich izoterm denkleminde daha çok uyum sağlamaktadır. Cr (III), Cu ve Ni iyonlarında genellikle Freundlich için bulunan regrasyon katsayıları beklenen bir sonuçtur. Çünkü sıvı çözeltilerde adsorpsiyon mekanizması en fazla Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir.

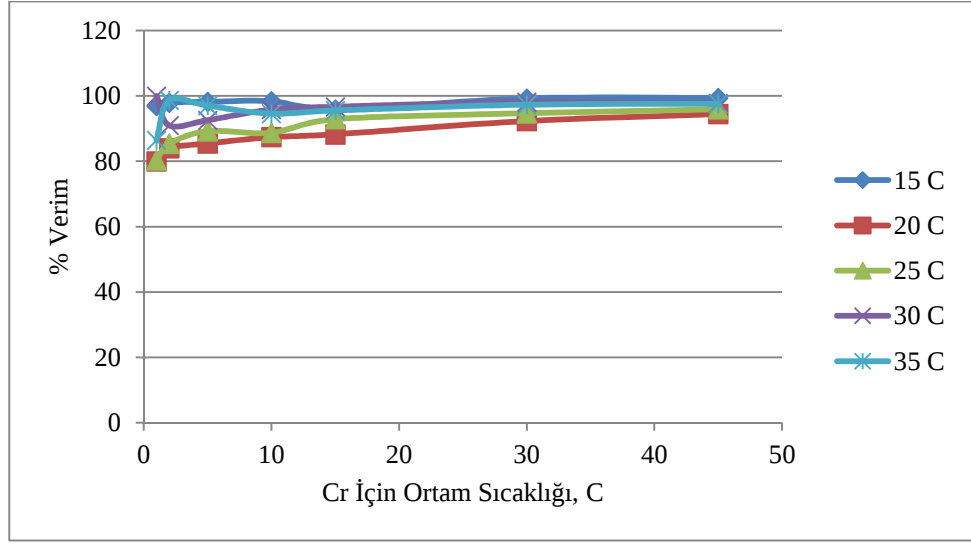
4.3. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Belirlenmesi

4.3.1. Ortam Sıcaklığının Etkisi

Cr (III) iyonu için ortam sıcaklıklarının adsorpsiyon verimine etkisini incelemek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 15, 20 25 30 35 °C Sıcaklıklarda Karıştırma Süresi-Ölçülen Cr (III), Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

Sıcaklık (°C)	Zaman	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
15	1	0,31	97	6,82	9,63	16,49	8,28
	2	0,21	98	6,87	8,81	4,14	4,96
	5	0,18	98	6,96	10,51	5,63	8,20
	10	0,17	98	6,95	10,78	3,75	6,40
	15	0,41	96	7,00	13,59	9,52	6,22
	30	0,08	99	7,14	10,48	4,44	5,68
	45	0,07	99	7,15	9,55	2,69	3,96
20	1	2,00	80	6,72	7,00	2,56	4,58
	2	1,6	84	6,79	5,91	2,47	3,10
	5	1,46	85	6,91	6,72	2,47	3,60
	10	1,26	87	6,95	6,63	2,78	4,00
	15	1,18	88	7,01	10,38	3,57	7,52
	30	0,77	92	7,04	7,07	2,52	3,09
	45	0,56	94	7,15	7,61	2,66	3,70
25	1	1,98	80	6,17	7,80	3,39	4,61
	2	1,46	85	6,71	9,28	3,18	6,91
	5	1,08	89	7,00	9,49	3,17	5,87
	10	1,13	89	7,03	9,41	3,14	6,32
	15	0,71	93	7,05	7,64	2,71	3,93
	30	0,53	95	7,14	10,15	3,11	3,66
	45	0,41	96	7,18	9,79	2,79	4,19
30	1	0,01	99	7,20	2,05	5,70	2,54
	2	0,90	91	6,64	7,92	3,15	3,15
	5	0,75	93	6,64	8,88	2,89	3,29
	10	0,42	96	6,62	8,80	3,17	3,37
	15	0,33	97	6,67	8,58	3,01	3,70
	30	0,19	98	6,67	9,37	3,05	3,83
	45	0,23	98	6,89	10,13	2,89	3,80
35	1	1,35	86	5,56	7,45	6,43	3,27
	2	0,14	99	6,68	25,70	4,54	2,67
	5	0,30	97	6,96	8,37	8,41	3,87
	10	0,55	95	6,82	1,50	0,98	0,54
	15	0,45	96	6,83	5,80	45,96	2,72
	30	0,27	97	6,84	2,41	39,83	2,46
	45	0,24	98	6,82	1,21	23,54	1,71



Şekil 4.15. Cr (III) iyonu için sıcaklık - % verim grafiği

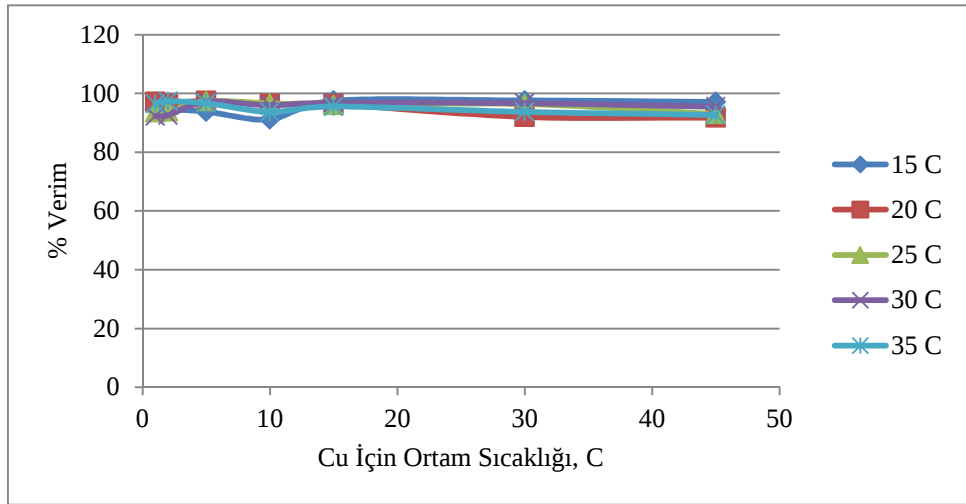
Cu iyonu için ortam sıcaklıklarının adsorpsiyon verimine etkisini incelemek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 15, 20 25 30 35 °C Sıcaklıklarda Karıştırma Süresi-Ölçülen Cu, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

Sıcaklık (°C)	Zaman	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
15	1	0,31	95	6,26	1,39	0,76	2,14
	2	0,33	95	6,22	1,51	0,90	2,08
	5	0,37	94	6,04	1,75	0,96	2,17
	10	0,53	91	6,01	2,14	1,02	2,20
	15	0,15	98	6,10	1,85	0,89	2,13
	30	0,14	98	5,92	1,67	0,88	2,63
	45	0,17	97	6,15	1,66	0,84	2,47
20	1	0,17	97	6,20	1,54	0,84	2,70
	2	0,22	96	6,27	1,40	0,82	2,40
	5	0,15	98	6,32	1,39	0,91	2,33
	10	0,22	96	6,22	1,58	0,94	2,53
	15	0,22	96	6,28	1,85	1,07	2,67
	30	0,48	92	6,29	2,40	1,04	2,80
	45	0,49	92	6,24	2,83	0,88	2,40
25	1	0,39	94	6,38	1,54	0,89	2,96
	2	0,37	94	6,28	1,78	0,93	2,12
	5	0,16	97	6,32	1,90	0,96	2,67
	10	0,20	97	6,26	1,89	1,12	2,85
	15	0,23	96	6,29	2,08	0,98	2,60
	30	0,22	96	6,30	1,91	1,00	2,75
	45	0,42	93	6,25	2,13	1,08	2,36

Çizelge 4.8. 15, 20 25 30 35 °C Sıcaklıklarda Karıştırma Süresi-Ölçülen Cu, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim (devam)

30	1	0,47	92	7,09	1,72	0,93	2,42
	2	0,45	93	6,03	1,78	0,96	2,04
	5	0,17	97	5,72	1,42	1,00	2,48
	10	0,24	96	6,15	1,81	1,05	2,56
	15	0,19	97	6,31	1,77	1,01	2,48
	30	0,20	97	6,39	1,70	1,04	2,98
	45	0,27	95	6,51	1,75	1,05	2,98
35	1	0,21	97	6,42	1,46	0,89	3,23
	2	0,16	97	6,37	1,46	0,94	2,53
	5	0,20	97	6,36	1,64	0,93	2,65
	10	0,38	94	6,33	2,07	1,18	3,25
	15	0,27	96	6,50	1,69	1,02	3,13
	30	0,38	94	6,56	1,91	1,10	3,04
	45	0,44	93	6,58	2,22	1,17	3,22

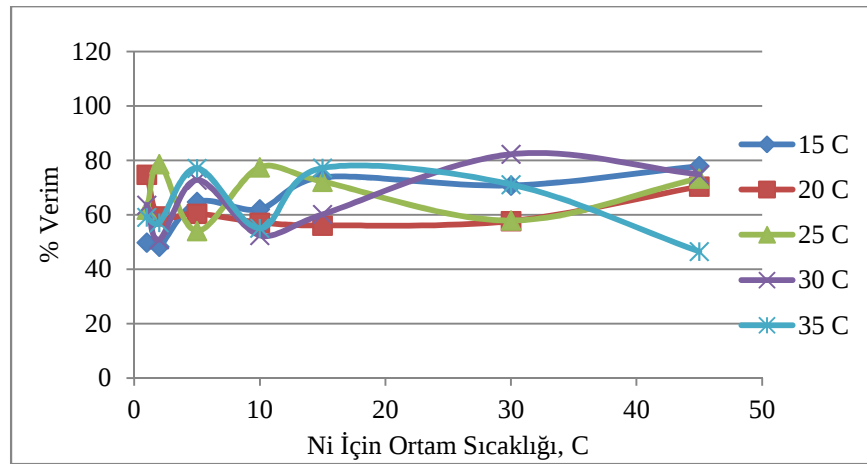


Şekil 4.16. Cu iyonu için sıcaklık - % verim grafiği

Ni iyonu için ortam sıcaklıklarının adsorpsiyon verimine etkisini incelemek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. 15, 20 25 30 35 °C Sıcaklıklarda Karıştırma Süresi-Ölçülen Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

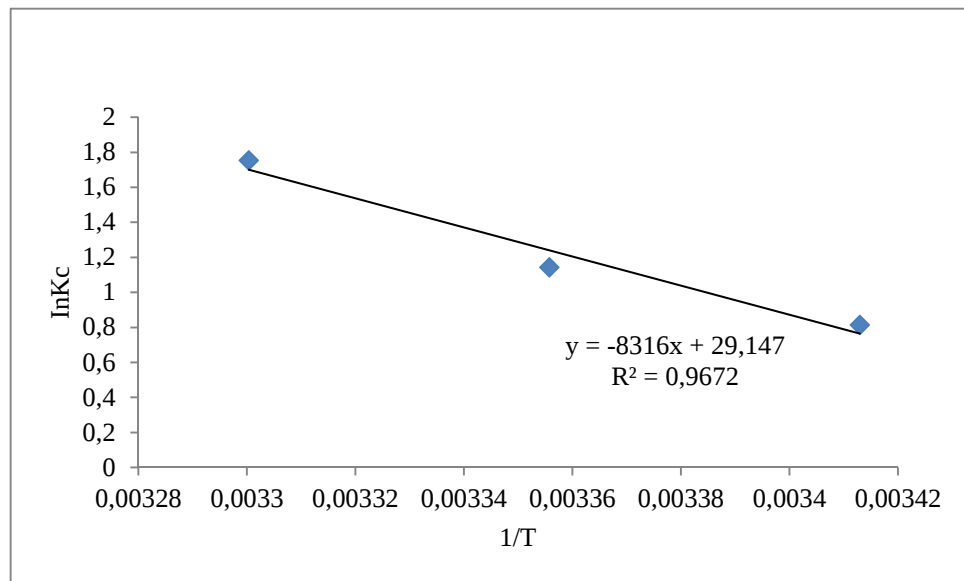
Sıcaklık (°C)	Zaman	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
15	1	5,02	50	6,25	1,50	0,26	2,55
	2	5,17	48	6,53	2,18	0,41	2,45
	5	3,53	65	6,46	1,89	0,31	2,95
	10	3,80	62	6,48	1,95	0,48	3,25
	15	2,62	74	6,53	2,08	0,44	2,28
	30	2,92	71	6,60	2,14	0,49	2,59
	45	2,21	78	6,55	1,91	0,31	3,04
20	1	2,52	75	6,66	2,78	0,62	3,75
	2	4,06	59	6,65	2,55	0,35	3,12
	5	3,96	60	6,65	2,13	0,39	3,12
	10	4,29	57	6,58	2,18	0,51	2,94
	15	4,39	56	6,60	2,32	0,52	3,22
	30	4,23	58	6,18	2,63	0,58	3,55
	45	2,96	70	6,31	2,32	0,64	3,09
25	1	3,81	62	6,08	2,85	0,69	2,72
	2	2,14	79	6,20	2,54	0,83	3,53
	5	4,60	54	6,21	2,46	0,59	2,45
	10	2,25	77	5,98	3,06	0,94	3,50
	15	2,78	72	5,86	3,05	0,85	3,60
	30	4,21	58	6,13	2,66	0,69	3,37
	45	2,66	73	5,97	2,95	0,68	3,45
30	1	3,64	64	6,51	2,25	0,52	1,36
	2	4,91	51	6,57	2,17	0,45	2,73
	5	2,72	73	5,32	2,05	0,52	2,88
	10	4,76	52	5,45	1,79	0,41	2,61
	15	3,99	60	6,27	2,03	0,24	3,26
	30	1,78	82	5,90	2,33	0,60	3,34
	45	2,52	75	6,26	2,16	0,64	3,25
35	1	4,10	59	6,26	2,14	0,47	2,90
	2	4,29	57	6,45	2,13	0,52	2,55
	5	2,29	77	6,40	2,28	0,59	3,18
	10	4,50	55	6,46	2,29	0,51	2,58
	15	2,28	77	6,46	2,38	0,57	3,32
	30	2,89	71	6,55	2,15	0,67	3,01
	45	5,35	46	6,50	2,14	0,47	2,90



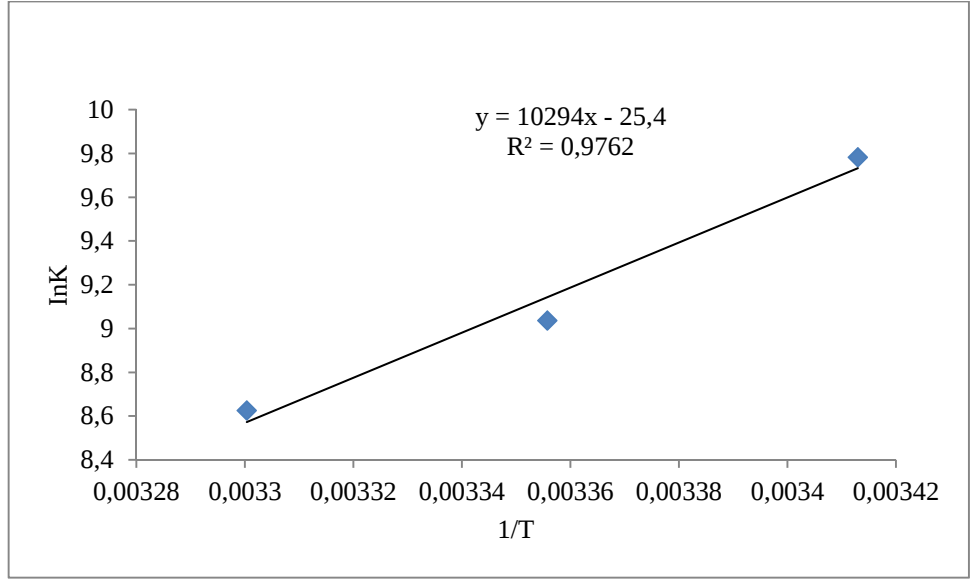
Şekil 4.17. Ni iyonu için sıcaklık - % verim grafiği

4.3.2. Termodinamik Hesaplamaları

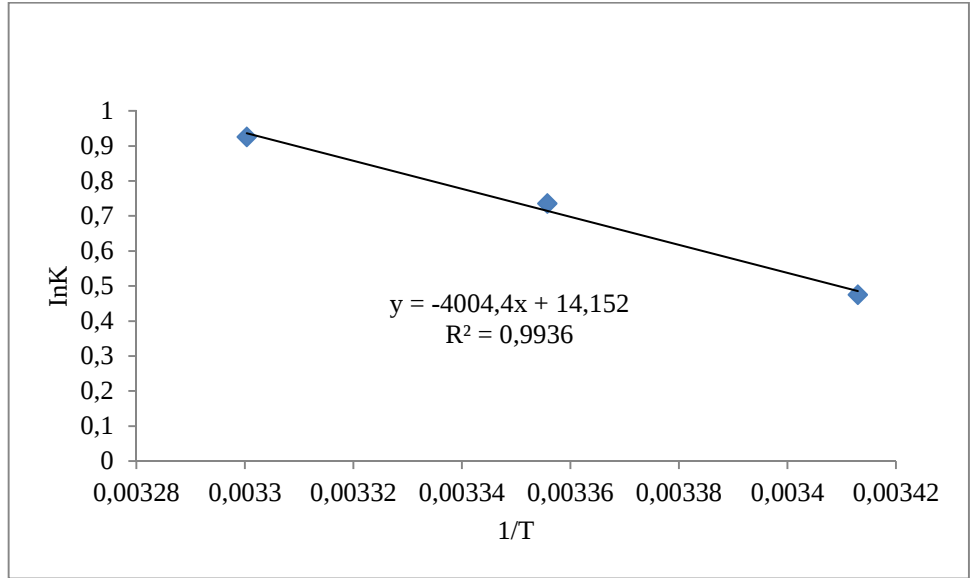
Krom, bakır ve nikel iyonları için 1.11 numaralı eşitlik kullanılarak termodinamik hesaplamaları yapılarak grafikler çizilmiştir. Seçilen her metal için ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 değerleri ile adsorpsiyon termodinamikleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu bulunan değerler Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.18. Cr⁺³ adsorpsiyonu için ln K, 1/T ilişkisi



Şekil 4.19. Cu adsorpsiyonu için ln K, 1/T ilişkisi



Şekil 4.20. Ni adsorpsiyonu için ln K, 1/T ilişkisi

Çizelge 4.10. Cr (III), Cu ve Ni'nin zeolit ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler

Ağır Metal	T (°K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)
Cr ⁺³	293	-1,98	5,79	0,02
	298	-2,83	5,79	0,02
	303	-4,41	5,79	0,02
Cu	293	-5,56	-9,56	-0,02
	298	-5,45	-9,56	-0,02
	303	-5,43	-9,56	-0,02
Ni	293	1,81	4,00	0,01
	298	0,76	4,00	0,01
	303	0,19	4,00	0,01

- Entalpi (ΔH^0) için bulunan pozitif değer prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Bu durumda Cr (III) ve Ni iyonu için prosesin endotermik, Cu iyonu için prosesin ekzotermik olduğu görülmektedir. Sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin artması sıcaklık yükselmesinin gözenekleri açması ve yüzeydeki aktif merkezlerinin artırması ile açıklanabilir.
- Entalpi (ΔH^0) değerleri incelendiğinde tüm ağır metaller için sonuçların 40 kJ/mol sınırının altında olduğu görülmektedir. Bu nedenle tüm ağır metal iyonları için adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.
- Entropi (ΔS^0) değerinin pozitif çıkması metal iyonunun kullanılan zeolite olan eğilimini yansıtmaktadır. Değerler incelendiğinde Cr (III) ve Ni iyonunun zeolite eğilimli olduğu Cu iyonunun ise zeolite eğilimli olmadığı söylenebilir.
- Entropinin (ΔS^0) değişiminin pozitif olması adsorpsiyon proseslerinde genellikle beklenmemektedir. Adsorpsiyon proseslerinin çoğunda entropi değişimleri negatif çıkmakta, yani adsorpsiyon sonucunda düzensizlik azalmaktadır. Sunulan çalışmada ise entropi değişimi Cr (III) ve Ni iyonu için pozitif çıkmıştır. Bu durumu şöyle açıklayabiliriz: Adsorpsiyon esnasında adsorbe edilen su molekülleri adsorban madde molekülleri ile yer değiştirmekte ve sistem adsorbe olan madde moleküllerinin adsorbe olması ile kaybettiği entropiden daha fazlasını daha fazla sayıda su molekülünün adsorban sulu çözeltiye geçmesi ile kazanmakta ve bunun sonucu olarak entropi artışı pozitif olmaktadır.
- Standart serbest enerjideki değişimin (ΔG^0) negatif çıkması yöntemin uygulanabilirliğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Cr (III) ve Cu iyonları için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği söylenebilir.

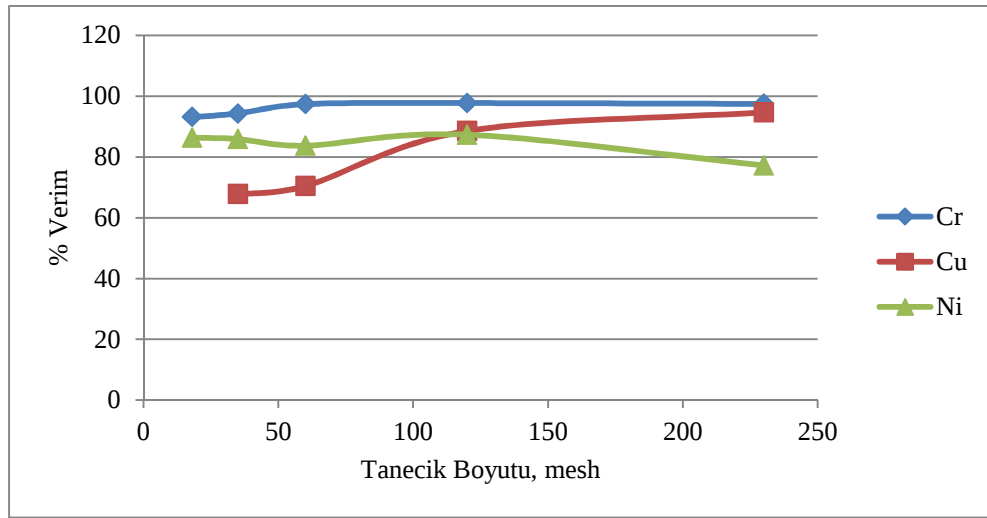
4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

4.4.1. Tanecik Boyutu

Tanecik boyutunun adsorpsiyon verimine etkisini incelemek ve optimum tanecik boyutu değerini tayin etmek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Tanecik Boyutu -Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

Ağır Metaller	Tanecik Boyutu (mesh)	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
Cr	18	0,69	93	4,95	4,80	1,87	5,80
	35	0,57	94	5,09	3,16	1,81	2,86
	60	0,26	97	5,17	3,63	1,67	2,50
	120	0,23	97	5,60	3,21	2,05	2,70
	230	0,26	97	5,76	5,69	1,89	3,27
Cu	35	1,93	68	5,73	1,63	0,34	2,07
	60	1,78	70	5,83	1,57	0,30	1,98
	120	0,69	89	6,06	1,72	0,80	2,99
	230	0,32	95	6,12	2,17	1,28	3,84
Ni	18	1,37	86	6,72	1,92	0,69	3,14
	35	1,41	86	6,68	3,43	1,38	4,93
	60	1,63	84	6,54	5,26	1,86	6,79
	120	1,27	87	6,96	8,35	2,70	9,70
	230	2,28	77	7,08	8,68	1,19	2,87



Şekil 4.21. Tanecik Boyutu-% Verim Grafiği

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.21’de görüldüğü gibi tanecik boyutu küçüldükçe Cr (III), Cu ve Ni iyonu verimleri artmıştır. Cr (III) ve Ni iyonu için optimum tanecik boyutu 120 mesh, Cu için 230 mesh olarak belirlenmiştir.

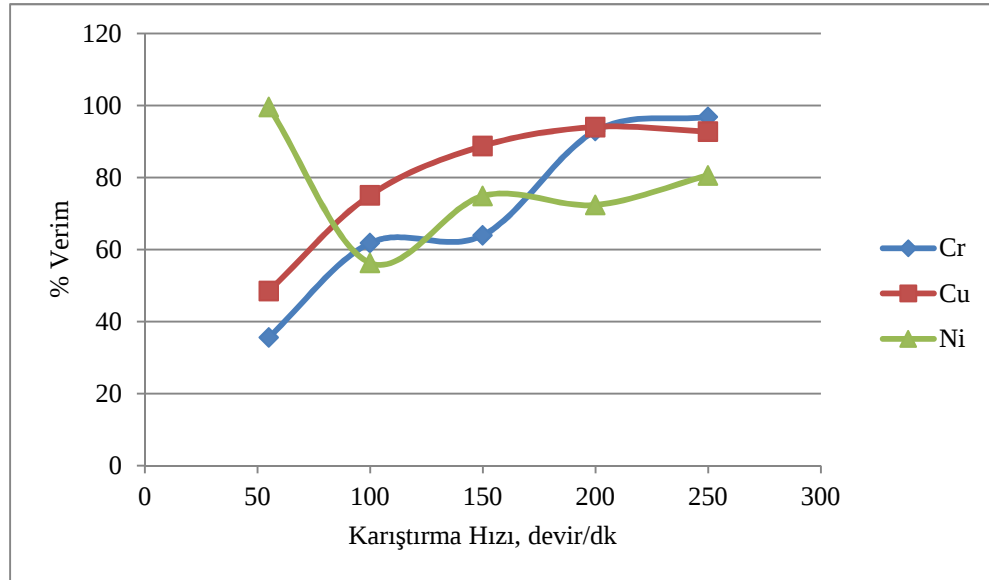
Adsorban madde boyutu küçüldükçe adsorplama kapasitesinin artması beklenen bir sonuçtur. Çünkü adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe, adsorban madde yüzey alanı artmaktadır. Buna bağlı olarak kullanılan adsorbanın adsorblama kapasitesi de artmaktadır.

4.4.2. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızının adsorpsiyon verimine etkisini incelemek ve optimum karıştırma hızını tayin etmek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Karıştırma Hızı -Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

Ağır Metaller	Karıştırma Hızı (devir/dk)	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
Cr	55	6,44	36	4,25	5,71	1,87	1,85
	100	3,82	62	5,01	4,70	1,62	2,82
	150	3,61	64	5,22	5,69	2,61	2,98
	200	0,71	93	5,54	6,55	2,63	3,50
	250	0,32	97	5,56	5,49	1,75	2,12
Cu	55	3,09	48	4,03	3,58	0,91	1,62
	100	1,50	75	4,17	3,63	0,84	1,72
	150	0,68	88	4,40	6,28	1,77	2,90
	200	0,36	94	4,48	2,13	1,25	2,44
	250	0,4	93	5,8	1,78	1,20	2,64
Ni	55	0,05	99	4,13	0,29	0,21	1,68
	100	4,38	56	4,37	2,09	0,54	2,32
	150	2,53	75	4,44	2,62	0,84	2,53
	200	2,76	72	4,47	2,90	0,97	2,64
	250	1,94	81	5,99	2,86	1,13	2,77



Şekil 4.22. Karıştırma Hızı-% Verim Grafiği

Çizelge 4.12 ve Şekil 4.22’de görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça Cr (III) ve Cu iyonu verimleri artmıştır. Cr (III) için optimum karıştırma hızı 250 devir/dk, Cu için 200 devir/dk olarak belirlenmiştir. Ni iyonu için Şekil 4.22’de görüldüğü gibi 50 devir/dk

karıştırma hızında tutulan nikel miktarına bağlı hesaplanan % verim en zirveye çıkmıştır. Ni iyonu için optimum karıştırma hızı 50 devir/dk olarak belirlenmiştir.

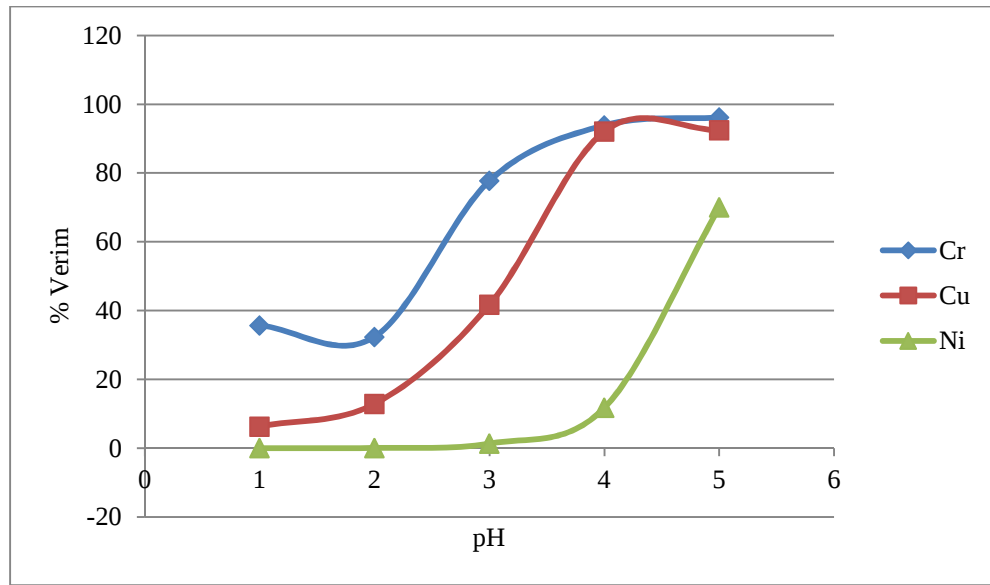
Adsorban tanecikleri bir sınır tabaka tarafından çevrelenirler ve adsorbatlara bir kesme kuvveti uygularlar. Karıştırma hızı arttıkça, metal iyonları bu sınır tabakayı aşmak için daha fazla direnç gösterir. Gösterilen bu dirençle bu sabit film tabakası incelik ve bu tabaka ne kadar ince olursa, metal iyonlarının da bu tabakadan geçerek adsorban üzerine adsorbe olması o kadar kolaylaşır.

4.4.3. pH Değeri

pH değişiminin adsorpsiyon verimine etkisini incelemek ve optimum pH değerini tayin etmek için gerçekleştirilen deneylerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. pH-Ölçülen Cr (III), Cu ve Ni, Ca, K, Na ve pH Değerleri, % Verim

Ağır Metaller	pH	Ce (mg/L)	% Verim	pH	Ca (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
Cr	1	6,42	36	0,80	50,59	24,39	4,63
	2	6,76	32	2,00	55,42	13,62	7,92
	3	2,22	78	4,14	22,86	6,88	5,93
	4	0,61	94	5,96	7,58	5,63	4,59
	5	0,38	96	6,15	6,36	5,17	13,73
Cu	1	5,62	6	0,99	33,68	11,05	3,74
	2	5,23	12	2,02	33,00	7,37	4,46
	3	3,50	41	3,76	19,52	3,35	15,72
	4	0,47	92	4,76	7,00	2,73	26,68
	5	0,45	92	5,41	5,53	2,62	19,54
Ni	1	9,99	0	0,96	36,92	8,02	4,46
	2	9,99	0	2,10	19,91	3,10	4,48
	3	9,86	1	3,99	12,27	2,31	43,50
	4	8,83	11	5,12	6,41	1,87	9,38
	5	2,99	70	6,04	2,29	0,64	3,36



Şekil 4.23. pH-% Verim Grafiği

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.23’de görüldüğü gibi her bir metal iyonu için pH arttıkça tutulan metal iyonu miktarına bağlı hesaplanan % verim en zirveye çıkmıştır. Cr (III), Cu ve Ni iyonları için optimum pH miktarları 5 belirlenmiştir.

pH arttıkça adsorplama kapasitesinin artması beklenen bir sonuçtur. Çünkü katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir, anyonik iyonların ise düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorban yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada sucul ortamda bulunan üç farklı ağır metalin (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) doğal metaryal olan zeolitle adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorban olarak Balıkesir/Bigadiç yöresine ait zeolit kullanılmıştır. Kinetik ve izoterm çalışmalarına ek olarak adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörler (karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı, pH değişimi, ortam sıcaklığı) her bir metal için incelenmiştir. Her bir faktörün optimum değeri, metal giderim verimi, işlem sonrası ortam pH değeri ve hedeflenen ağır metal konsantrasyonuna göre (<1 mg/L) belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar şöyledir:

- Cr (III) iyonu için optimum karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı ve pH değişimi sırasıyla 30 dk, 0,5 g, 120 mesh, 250 devir/dk ve pH=5 olarak bulunmuştur.
- Cu iyonu için optimum karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı ve pH değişimi sırasıyla 30 dk, 0,4 g, 230 mesh, 200 devir/dk ve pH=5 olarak bulunmuştur.
- Ni için optimum karıştırma süresi, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı ve pH değişimi sırasıyla 10 dk, 0,5 g, 120 mesh, 50 devir/dk ve pH=5 olarak bulunmuştur.
- Seçilen tüm metal iyonları için pseudo 1. derece ve pseudo 2. derece adsorpsiyon hız kinetikleri ile Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu seçilen tüm metal iyonları için zeolit üzerindeki adsorpsiyon, Pseudo 2. derece hız kinetiğine ve Freundlich izotermine iyi uymuştur. Cr (III), Cu ve Ni iyonlarının Freundlich izotermine uyması beklenen bir sonuçtur. Çünkü sıvı çözeltilerde adsorpsiyon mekanizması en fazla Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir.
- Seçilen her metal için ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 değerleri ile adsorpsiyon termodinamikleri hesaplanmıştır. Cr (III) ve Ni iyonu için prosesin endotermik, Cu iyonu için prosesin ekzotermik olduğu görülmüştür. Sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin artması sıcaklık yükselmesinin gözenekleri açması ve yüzeydeki aktif merkezlerinin artırması ile açıklanabilir. Tüm ağır metal iyonları için adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir. Cr (III) ve Ni iyonunun zeolite eğilimli olduğu Cu iyonunun ise zeolite eğilimli olmadığı ve yalnızca Cu iyonu için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

- Çalışmada metal iyonlarının gideriminin fiziksel adsorpsiyon olduğu bu sebeple iyon değiştirme olayıyla iç içe girmiş bir mekanizmanın söz konusu olduğunu belirlenmiştir.
- Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, ülkemizde çok fazla miktarda olan ve maliyet açısından çok ekonomik olan zeolitin Cr (III), Ni ve Cu gibi ağır metaller için iyi bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akpınar, D., 1998. Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Alvarez-Ayuso, E., 2003. Purification Of Metal Electroplating Waste Waters Using Zeolites, Water Research, 37, 4855-4862.
- Alyüz B. ve Veli, S., 2005. Ağır Metal İçeren Atık Su Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler, Mühendislik ve Fen Bil. Derg., Sigma, 3.
- Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamibe B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Başbüyük M. and Forster C.F., 1997. An Examination of the Treatability of A Simulated Textile Wastewater Containing Maxilon Red BL-N, Process Biochemistry, 32, 6, 523-527.
- Başbüyük M. and Forster C.F., 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38, 1311-1316.
- Bilgin Ö., 2009. Gördes Zeolitlerinin Hammaddesel Özelliklerinin İncelenmesi ve Değişik Sektörlerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 174.
- Çetinel G., 1993. Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit, MTA Fizibilite Etüd Dairesi Maden Ekonomisi Birimi, Ankara, 1-31.
- Demirbaş Ö., 2004. Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Araştırma Projesi, 17.
- DPT, 1996. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, DPT, Ankara, Cilt 1.
- DPT, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyon Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- DPT, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu, DPT, Ankara
- El-Kamash A.M. Zaki A.A. ve Geleel M.A., 2005. Modelling Batch Kinetics and Thermodynamic of Zinc and Cadmium Ions Removal from Waste Solutions using Synthetic Zeolite A, Journal of Hazardous Materials, 127, 211-220.

- Erdoğan, B., 2005. Doğal ve Modifiye Doğal Zeolitlerde Etilen Adsorpsiyonu ve Bazı Uygulamalar, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi.
- Erdoğan B.C. ve Ülkü S., 2010. Doğal ve Mikroorganizma Yüklendi Zeolitlerle Krom Giderimi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Fu, F. ve Wang, Q., 2010. Removal of Heavy Metal Ion From Wastewaters A Review, Guangdong University of Technology, Faculty of Environmental Science and Engineering & Faculty of Applied Mathematics, China.
- Gak, V. and Viraraghavan T., 1991. Removal of Heavy Metals at A Canadian Waste Water Treatment Plant, Journal of Environmental Science and Health, 27, 13.
- Gülen J. Zorbay F. and Arslan S., 2012. Zeolitler ve Kullanım Alanları, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Harish, Sundaramoorthy, S., Kumar, D. And Vaijapurkar, S.G. 2008. A New Chlorophycean Nickel Hyperaccumulator, Bioresource Technology, 99, 3930–3934.
- Ho Y.S. and Mckay G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, Process Biochem., 34, 451-465.
- Inglezakis, V.J., 2002. Equilibrium and Kinetic Ion Exchange Studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on Natural Clinoptilolite”, Water Research, 36, 2784-2792.
- Inglezakis, V.J. and Zorpas A.A., 2003. Simultaneous Removal of Metals Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ With Anions SOB4PB-2 and HPOB4PB-2P Using Clinoptilolite, Microporous And Mesoporous Materials, 61, 167-171.
- Keskinkan O., Göksu M. Z. L., Yüceer A., Başbüyük M., Forster C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (Myriophyllum Spicatum), Process Biochem., 39, 2, 179-183.
- Köktürk U., 1995. Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse ve Kail (Eds), DEÜ Üni., İzmir.
- Kuber, C. Bhainsa, S.F. and D’Souza, 2008. Removal of Copper Ions by the Filamentous Fungus, Rhizopus Oryzae From Aqueous Solution, Bioresource Technology, 99, 3829–3835.
- Merian E., 1984. Metalle in Der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim, Basel, ISBN 3-527-25817.
- Oldenburg M. ve Sekulov I., 1995. Multipurpose Filters With Ion Exchange for the Equalization of Ammonia Peaks, Water Science And Technology, 32, 7, 199-206, 1995.
- Peric, J. and Trgo, M., 2004. Removal of Zinc, Copper and Lead By Natural Zeolite, A Comparison of Adsorption Isotherms, Water Research, 38, 1893-1899.

Srivastava, S. and Thakur, I.S., 2006. Evaluation of Bioremediation and Detoxification Potentiality of *Aspergillus Niger* for Removal of Hexavalent Chromium in Soil Microcosm. *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 1904–1911.

Şengül F. ve Küçükgül, E.Y., 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, DEÜ Müh. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, 211.

Tümsak F., Karabacakoğlu B., Demiral H., Demiral İ., 2006. Doğal Killer Kullanılarak Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonla Nikel Giderimi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.

Türkman A. Aslan Ş. ve Ege İ., 2001. Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 3, 2.

Uğurlu A. ve Pınar A., 2004. Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara.

URL-1 <http://www.webelements.com/>

URL-2 <http://www.zeolyst.com/home.aspx>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatmagül UZUN

Doğum Yılı : 1983

Eğitim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lisans : Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Kimya Mühendisliği, 2000-2005

İletişim Bilgileri

Adres : Pınar Mah. Dreamland Sitesi A1 Blok D:40 Seyhan/ADANA

Telefon : 0 (505) 930 53 59

E-posta : fatmagul_ank@mynet.com