

**HÜMİK ASİT ESASLI ADSORBAN MADDELERLE
AĞIR METAL GİDERİMİ**

Şebnem ALPAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2013
ANKARA**

Şebnem ALPAY tarafından hazırlanan “HÜMİK ASİT ESASLI ADSORBAN MADDELERLE AĞIR METAL GİDERİMİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Beril SALMAN AKIN

.....

Tez Danışmanı, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İrfan AR

.....

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Beril SALMAN AKIN

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. A. Çağlan KARASU BENLİ

.....

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 10/07/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Şebnem ALPAY

**HÜMİK ASİT ESASLI ADSORBAN MADDELERLE
AĞIR METAL GİDERİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Şebnem ALPAY

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2013**

ÖZET

Özellikle son yıllarda kömür madenciliğinin gelişimine bakıldığında, dışa bağımlı alternatif yakıtların ülkemize girmesi (ithal kömür, doğalgaz gibi), ulusal çevre mevzuatının yerli kömürlerimizin yakılmasıyla ilgili getirdiği kısıtlamalar ve kömür kullanımının yarattığı çevresel sorunlar kömür kullanımının yaygınlaştırılmasında darboğazlar oluşturmaya başlamıştır. Bu nedenle, kömürden alternatif ürünler elde edilmesi amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Bu kapsamda; bu tez çalışmasında, düşük kalorili Türk linyitlerinden biyoteknolojik yöntemle üretilen hümik asitten, ağır metal giderimi için kullanılabilecek adsorban madde elde edilmesi amaçlanmış ve bu adsorban maddenin ağır metal giderim kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Kesikli (Batch) adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilen deneylerde, Bursa kömüründen elde edilen hümik asit esaslı adsorban maddenin sulu çözeltilerdeki ağır metalleri adsorplama etkinliği incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında ağır metal içeren sentetik atıksular hazırlanmış ve hümik asit esaslı adsorban madde ile Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin giderim veriminin belirlenmesi amacıyla değişik bekleme sürelerinde, stok çözeltideki değişik ağır metal konsantrasyonlarında, farklı adsorban madde

dozlarında ve farklı pH değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Cu^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu deneysel sonuçlara Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, hümik asit esaslı adsorban maddenin ağır metallerin giderilmesinde etkin bir şekilde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu	: 903.1.027
Anahtar Kelimeler	: Linyit, hümik asit, adsorban madde
Sayfa Adedi	: 66
Tez Yöneticisi	: Doç.Dr. Beril SALMAN AKIN

**REMOVAL OF HEAVY METAL WITH
HUMIC ACID BASED ADSORBENT MATERIAL**

(M.Sc. Thesis)

Şebnem ALPAY

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
July 2013**

ABSTRACT

At the development of coal mining especially in the recent years, penetration of alternative fuels which are foreign-dependent (such as coal and natural gas), the limitations related with firing of domestic coal imposed by the national environmental legislation, and the environmental problems caused by use of coal have started creating bottleneck in terms of the widespread of coal utilization. Therefore, various studies with the purpose of obtaining alternative products from coal have started.

Within this context, in this study, derivation of adsorbent, which can be used for removal of heavy metals, from humic acids produced with low-calorie Turkish lignite through bio-technological method is aimed. In line with this purpose, the efficiency of humic acid-based adsorbent derived from Bursa coal for the adsorption of heavy metals in aqueous solutions is analyzed with the experiments made with Batch adsorption technique. For the adsorption experiments, synthetic wastewaters containing heavy metals are prepared in laboratory environment and studies with different waiting periods, different heavy metal concentrations in the stock solution, different adsorbent dosages and different pH values are conducted with humic acid-based adsorbent in

order to define the removal efficiency for Cu^{+2} and Zn^{+2} heavy metals. The adsorption of Cu^{+2} and Zn^{+2} is evaluated by applying Langmuir and Freundlich isotherms to the experimental results. Consequently, it is determined that the humic acid-based adsorbent can be efficiently used for the removal of heavy metals.

Science Code	: 903.1.027
Key Words	: Lignite, humic acid, adsorbent material
Page Number	: 66
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Beril SALMAN AKIN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bilgi ve deneyimleriyle bana her konuda yardımcı olan Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Beril SALMAN AKIN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tezin hazırlanması aşamasında Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu'nun imkanlarından faydalanmamı sağlayan saygıdeğer Kurum yöneticilerine, çalışmam sırasında gösterdikleri destekten dolayı eşime ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Şebnem ALPAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Hümik Esaslı Maddelere Genel Bakış.....	4
2.1.1. Hümik asitlerin fiziksel ve kimyasal yapısı.....	6
2.1.2. Hümik esaslı maddelerin oluşumu.....	10
2.1.3. Kömür ile hümik madde arasındaki ilişki.....	13
2.1.4. Hümik asitlerin metal iyonlarıyla etkileşimi.....	15
2.1.5. Hümik maddelerin katyon değiştirme ve kompleks oluşturma özellikleri.....	15
2.1.6. Hümik maddelere ilişkin test yöntemleri.....	19
2.2. Hümik Esaslı Maddelerin Adsorban Olarak Kullanımı.....	20
2.2.1. Hümik esaslı maddelerin kullanım alanları.....	20
2.2.2. Adsorpsiyonun genel tanımı ve özellikleri.....	22
2.2.3. Adsorpsiyon türleri.....	23
2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	24

Sayfa

2.2.5. Adsorpsiyon izotermi.....	25
2.2.6. Adsorpsiyonun çevre amaçlı kullanımı	27
2.2.7. Adsorban maddeler.....	28
2.2.8. Hümk asidin adsorban olarak kullanımı.....	29
2.3. Literatür Araştırması.....	31
3. MATERYAL VE METODLAR.....	36
3.1. Hümk Asit Esaslı Adsorban Madde Eldesi.....	36
3.2. Analiz Metodları.....	41
3.2.1. Ağır metal analizleri.....	41
3.2.2. Kesikli (Batch) sistemde adsorpsiyon çalışmaları.....	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI.....	45
4.1. Kesikli (Batch) Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri ve Sonuçları.....	45
4.1.1. Adsorban madde miktarının etkisinin incelenmesi.....	45
4.1.2. Temas süresinin etkisinin incelenmesi.....	47
4.1.3. pH etkisinin incelenmesi.....	49
4.1.4. Başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.....	52
4.2. İzoterm Hesaplamaları.....	55
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yer yüzeyi ve yer altında organik karbon dağılımı.....	6
Çizelge 2.2. Farklı kaynaklı hümik esaslı maddelerin elementel bileşimi.....	8
Çizelge 2.3. Hümik maddelerdeki fonksiyonel gruplar.....	9
Çizelge 2.4. Linyit ve leonarditin fonksiyonel grupları.....	12
Çizelge 2.5. Doğal kaynakların içerdiği toplam hümik ve fülvik asit oranları.....	12
Çizelge 2.6. Dünyada kullanılan hümik maddelere ilişkin bazı test yöntemleri.....	19
Çizelge 2.7. Hümik asit ve türevlerinin kullanım alanları.....	20
Çizelge 2.8. Hümik asitte yapısal kısımlar ve etkileşim türleri.....	30
Çizelge 3.1. TKİ'ye ait sahalardan alınan kömür numunelerinin analiz sonuçları.....	39
Çizelge 4.1. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon arasındaki ilişki.....	45
Çizelge 4.2. Temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki	47
Çizelge 4.3. pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki.....	49
Çizelge 4.4. Başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasındaki ilişki....	53
Çizelge 4.5. Cu^{+2} ve Zn^{+2} için Langmuir İzotermine ait sabitler.....	56
Çizelge 4.6. Başlangıç metal konsantrasyonlarına göre R_L değerleri.....	57
Çizelge 4.7. Cu^{+2} ve Zn^{+2} için Freundlich İzotermine ait sabitler.....	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hümik asidin yapısal modeli.....	6
Şekil 2.2. Hümik maddelerin sınıflandırılması ve kimyasal özellikleri.....	7
Şekil 2.3. Kömürün susuz oksidasyonu boyunca oluşan reaksiyonlar.....	13
Şekil 2.4. Hümik asitten kömür oluşumu prosesi	14
Şekil 2.5. Hümik asit, metal katyon ve kil miseli arasındaki etkileşimler.....	17
Şekil 2.6. Hümik asidin farklı değeriğe sahip metallerle olan etkileşiminin şematik olarak gösterilmesi	18
Şekil 2.7. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	27
Şekil 2.8. Hümik maddelerle etkileşebilen çevre kirleticileri maddeler.....	31
Şekil 2.9. Adsorban maddenin kullanımına ait akım şeması.....	34
Şekil 2.10. Adsorban maddenin metal uzaklaştırma kapasitesi.....	35
Şekil 2.11. Adsorban maddenin yatay kum filtrelerinde kullanımını gösteren akım şeması.....	35
Şekil 3.1. Mikrobiyal ve biyokimyasal süreçler.....	36
Şekil 3.2. Kömür biyoteknolojisi tesisi akış diyagramı.....	37
Şekil 3.3. Mobil pilot tesisi modül I ve modül II.....	38
Şekil 3.4. Hümik asit formülasyon üniteleri.....	40
Şekil 3.5. Kömürden hümik asit esaslı adsorban madde üretim diyagramı.....	40
Şekil 3.6. Adsorban madde üretim çalışmaları.....	41
Şekil 3.7. Bursa linyitinden elde edilen adsorban madde	41
Şekil 3.8. Laboratuvar çalışmaları.....	42
Şekil 4.1. Adsorban madde miktarına göre ağır metallerin % giderimi.....	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. Farklı adsorban madde dozlarında adsorplanan madde miktarı	46
Şekil 4.3. Farklı temas sürelerinde Cu^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyon yüzdeleri.....	48
Şekil 4.4. Farklı temas sürelerinde adsorplanan madde miktarı	48
Şekil 4.5. pH'nın Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonundaki etkisi	50
Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde adsorplanan madde miktarı.....	50
Şekil 4.7. Başlangıç konsantrasyonun metal iyonu adsorpsiyonundaki etkisi.....	53
Şekil 4.8. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan madde miktarları	54
Şekil 4.9. Cu^{+2} adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	55
Şekil 4.10. Zn^{+2} adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	55
Şekil 4.11. Cu^{+2} adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	57
Şekil 4.12. Zn^{+2} adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	58

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
b	Adsorplanmış yerlerin etkinliği ile ilgili sabit
C_o	Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu
K_F	Adsorplama kapasitesi (Freundlich izoterm sabiti)
m	Adsorban madde miktarı
q_e	Birim adsorban madde üzerine adsorblanan madde miktarı
n	Adsorplama yoğunluğu (Freundlich izoterm sabiti)
R_L	Langmuir izotermi sabit ayırma faktörü
Q^o	Adsorban maddeyi doyurmaya yetecek adsorbat miktarı
q	Adsorban madde üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Çözelti hacmi

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi Cihazı
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri

1.GİRİŞ

Hümik asitler; doğal su kaynaklarında, turbo, linyit ve leonardit gibi kömürlerde bulunan, bitki ve hayvan artıklarının biyolojik ve kimyasal dönüşümleri sonucu oluşan doğal organik polimerlerdir. Tarımda toprak düzenleyici olarak kullanım alanı bulan hümik asitler adsorban/iyon değiştirici madde olarak metallerin giderilmesi ve geri kazanılmasında da kullanılabilmektedir. Hümik asidin özellikleri bulunduğu kaynağa ve izolasyon yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir. Kimyasal olarak heterojen bir yapıya sahip hümik asitte karboksil (COOH), hidroksil (OH) ve amin (NH₂) gibi fonksiyonel gruplar mevcuttur. Karboksil ve hidroksil gruplardaki hidrojen iyonlarının yerine metal iyonlarının geçmesi veya kimyasal olarak çapraz bağlama yöntemleri ile hümik asit suda çözünmez hale getirilmekte ve hümik aside farklı kullanım alanları kazandırılabilir.

Hümik maddeler, bitki kalıntılarının kimyasal ve biyolojik (mikroorganizmalar ile) olarak parçalanması sonucu oluşmakta ve kömürlerin en önemli kısmını teşkil etmektedir. Kömür, çeşitli bitki artıklarının bozunumunun ileri safhalarındaki oluşumdur. Oluşumu sırasında hümik maddelerin ara ürün olmasından dolayı birçok humus türünü de temsil etmektedir. Çünkü kömür oluşumu, düşük oksijen ortamında organik maddelerin birikimi, yani hümik maddelerin hammaddesi ile başlamaktadır.

Tarım ilaçları ile sentetik gübrelerin, çevre kirliliğine neden olması, uzun vadede toprak verimliliğini azaltması ve sürdürülebilirlik etkinliğini yok etmesinden dolayı dünyada son yıllarda organik tarıma geçiş eğilimi artmaktadır. Ekolojik dengeyi koruyan ve sürdürülebilir bir tarım olarak tanımlanan organik tarımda organik esaslı maddelerden faydalanılmaktadır. Bu maddeler arasında önemli bir yer işgal eden hümik asit ile organomineral gübre üretiminde ana hammadde olarak kömür kullanılmaktadır. Hümik asit ve türevlerinin tarımdaki kullanımı haricinde adsorban madde olarak kullanımı da ön plana çıkmaktadır.

Hümik asitlerin yüksek yüzey alanına, organofilik yapıya ve bazı özel yapısal reaktif uçlara sahip olması nedeniyle adsorplama özellikleri söz konusudur. Suda çözünmüş veya çözünmemiş halde bulunan hümik asitler, kirletilmiş toprak ve atık sulardaki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban madde olarak kullanılmaktadır.

İyon değiştirici özelliğe sahip doğal biyopolimerik maddeler olan hümik asitlerin iyon değiştirici ve adsorban madde olarak kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Fakat bu çalışmalar için en büyük kısıtlamalardan biri, hümik asidin, bir adsorban katıda bulunması gereken en önemli özelliklerden biri olan “sulu ortamda çözünmeme” şartını sağlayamamasıdır. Çünkü hümik asit, sulu ortamda pH 3,0 değerinde çözünmeye başlar ve pH 7,0 değerinde tamamen çözünmüş halde bulunur. Bu kısıtlamayı gidermek için hümik asidin çözünürsüzleştirilmesi (insolubilizasyon) veya katı bir destek maddesine immobilize edilmesi tekniklerinden yararlanılabilir. Bu sayede, pH 10,0 değerinde dahi çözünmeyen hümik asitler elde edilebilir ve adsorban/iyon değiştirici madde olarak kullanılabilirler.

Adsorpsiyon yöntemi pekçok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban madde olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır. Adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılan ve etkin bir adsorban madde olan aktif karbonun pahalı olması, araştırmacıları aktif karbona alternatif ucuz ve doğada bol olarak mevcut olan başka adsorban maddeler bulmaya yöneltmiştir. Günümüze kadar çeşitli araştırmacılar tarafından bu özelliklere sahip çok sayıda materyal adsorban madde olarak denenmiş ve halen denenmektedir.

Kömür en büyük fosil enerjisi kaynaklarından biridir ve bu heterojen madde esasen karbon, hidrojen ve oksijenden oluşmaktadır. Aynı zamanda nitrojen, sülfür ve mineraller gibi çeşitli kirletici konsantrasyonlarını da önemli miktarlarda ihtiva eden kömürler düşük kalitelidir ve bu nedenle bu kömürlerin

yakıt olarak kullanılması tercih edilmemektedir. Çevre mevzuatları da yüksek sülfür içeriğinden dolayı bu kömürlerin kullanılmasına izin vermemektedir.

Özellikle son yıllarda kömür madenciliğinin gelişimine bakıldığında, dışa bağımlı alternatif yakıtların ülkemize girmesi (ithal kömür, doğalgaz gibi), kamu sektöründe yaşanan yönetsel ve özelleştirme politikalarının belirsizliğinden kaynaklanan sorunlar, ulusal çevre mevzuatının yerli kömürlerimizin yakılmasıyla ilgili getirdiği kısıtlamalar ve kömür kullanımının yarattığı çevresel sorunlar kömür kullanımının yaygınlaştırılmasında darboğazlar oluşturmaya başlamıştır. Bu nedenle, kömürden alternatif ürünler elde edilmesi amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Bu bilgilerden hareketle tez çalışmasının temel amaçları aşağıda sıralanmıştır:

- 1- Düşük kalorili kömürlerden alternatif ürünler elde edebilmek
- 2- Kömürden biyoteknolojik yöntemle hümkik asit esaslı adsorban madde elde etmek
- 3-Elde edilen adsorban maddenin Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin adsorplama kapasitesini belirlemek için kesikli (batch) sistem deney düzeneklerinde giderim deneyleri yapmak

Yukarıda belirtilen amaçlar doğrultusunda; ülkemizde yoğun miktarda bulunan düşük kalorili linyitlerin alternatif kullanım alanları araştırıldığı gibi, elde edilecek adsorban madde ile atık sularda ağır metal gideriminde kullanılabilecek bir malzemede geliştirilmeye çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hümik Esaslı Maddelere Genel Bakış

Bitki ve hayvan kalıntılarının ayrışmasıyla meydana gelen hümik maddeler, proteinler, polisakkaritler ve polinükleotitler gibi bileşiklere dönüşmeyen organik maddeleri kapsar. Bütün topraklarda, sedimentlerde ve sularda bulunan hümik maddeler geniş bir alana yayılmıştır. Bu maddelerin, biyolojik materyalin ayrışmasıyla oluştukları bilinmesine rağmen onları meydana getiren kesin biyokimyasal ve kimyasal etaplar aydınlatılamamıştır [1].

Alman kimyacı Kari Franz Achard (1753-1821) tarafından keşfedilmelerinden kısa bir süre sonra, hümik asitlerin zirai olarak kullanılabilen topraklar için temel bir bileşen olduğunun farkına varılmıştır. Bugüne kadar hümik asitler, öncelikli olarak toprak biliminin bilimsel problemleriyle ilgili incelemelerin konusu olarak kalmıştır. Hümik asitlerin özellikleriyle ilgili bilgilerin çokluğuna karşın diğer maddeler ile girdiği kimyasal reaksiyonları açıklamak için gerekli fiziksel ve kimyasal özelliklerine dair bilgi düzeyi hala yetersizdir. Son yıllarda hümik asitler çevre ile ilgili araştırmaların konusu olmaktadır. Bunun sebebi hümik asitlerin doğada yaygın olarak bulunması ve kimyasal reaktifliğinin bir sonucu olarak ağır metallerin taşınmasında önemli bir rol almasıdır [2].

Su ve toprakta geniş çapta yayılmış halde bulunan hümik maddelerin, suda ve karada yaşayan bitki ve fitoplanktonların dış metabolizmalarının bozuk ürünlerinin rastgele birleşmesiyle oluştuğu düşünülmektedir [3]. Ağır metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen hümik maddeler; doğal olarak oluşan, biyojenik ve heterojen organik maddelerdir [4].

Hümik maddelerin çevresel kirleticiler üzerine etkileri, maddelerin fizikokimyasal reaksiyonlarını (tutulma, koagülasyon, asit-baz etkileşimleri ve kompleksleşme reaksiyonları gibi) ve kimyasal değişimlerini (yükseltgenme,

indirgenme, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlar) içerir [5]. Sulu sistemlerde organik veya inorganik kirleticilerin hümik maddelere bağlanması, kirleticilerin hareketliliğini ve biyolojik kullanılabilirliğini değiştirebilir [6]. Birçok durumda, hümik maddeler ile birleşmiş toksik metaller düşük bir kullanıma ve daha düşük bir toksik etkiye sahiptir. Su ıslahı kavgası bağlamında hümik maddeler ile metal iyonları arasındaki etkileşme hümik asitlerin uzaklaştırılmasını, kirlenmiş sudan toksik ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasını, hümik maddeler ile dezenfektanlar arasındaki reaksiyonun hızını ve bu reaksiyonun ürünlerini potansiyel olarak etkileyebilir. Bu da atık su için alternatif bir işlem sunmaktadır. Kimyacılar ve biyokimyacılar tarafından geliştirilen neredeyse tüm ayırma teknikleri hümik maddelere uygulanmıştır. Ayırma amaçlı bu girişimlerin çoğu numunenin heterojenlik derecesini azaltabilmişse de saf hümik madde olarak tanımlanabilecek bir materyal elde edilememiştir [2].

Hümik esaslı maddeler doğal olarak oluşan maddeler kategorisinde yer almakta olup, bitki, hayvan ve mikrobiyal maddelerin bozunumu sonucu oluşan karmaşık yapılı, asidik organik moleküller olarak tanımlanmaktadır. Doğal olarak oluşan polisakkaritler, proteinler, ligninler, lipitler vb. kimyasal bir sınıf dahilinde bulunmamaktadır. Su altında ve karasal ortamlarda bulunan hümik maddeler toprak ve tortul tabakalardan, turbadan, kömürden, tatlı sulardan ve deniz suyundan ekstrakte edilmektedir [7].

Dünyadaki karbonun büyük bir kısmı (% 99,5) tortul kayalarda bulunurken, geri kalan kısmı (yaklaşık 4×10^{19} g) biyosferde veya yer yüzeyinin altında derin olmayan tabakalarda bulunmakta olup, bunun % 90'ı deniz suyunda çözülmüş karbonatlar halinde, yaklaşık % 9'u ise organik halde yer almaktadır (Çizelge 2.1). Toprakta, doğal sularda ve tortul tabakalarda bulunan organik karbonun büyük bir çoğunluğu hümik esaslı maddedir [8].

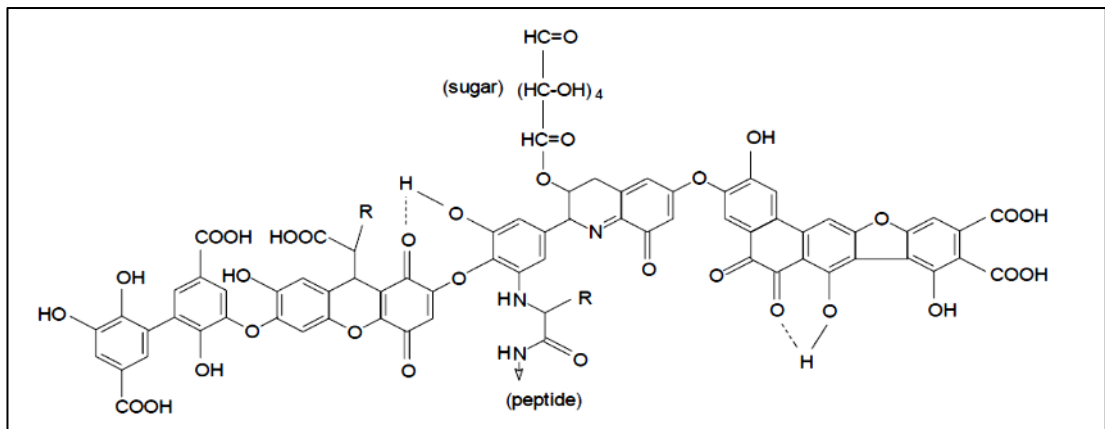
Çizelge 2.1. Yer yüzeyi ve yer altında organik karbon dağılımı

Dağılım	gr x 10 ¹⁵
Deniz suyu	1 700
Toprak	1 500
Karal bitkileri	560
Yeraltı suyu	15
Yüzey tatlı suları	0,5

Humus tanımı ilk defa 1761 yılında Wallerius tarafından bozunmuş organik madde esas alınarak yapılmıştır [9]. Bu dönemde kimyasal yapısı ve oluşum mekanizması hakkında yeterli bilgi bulunmamakla birlikte, genel olarak toprak, kompost ve turbada bitki artıklarından “hümifikasyon” prosesi ile oluştuğu düşünülmüştür.

2.1.1. Hümik asitlerin fiziksel ve kimyasal yapısı

Hümik asitler, farklı şartlarda fülvik asidin ve hüminin özelliklerini sergiler. Metal iyonlarının hümik maddeler üzerindeki koordinasyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla yapılan çalışmalar, bu maddelerin yapısı ve fonksiyonel grupları üzerinde odaklanmıştır [2]. Hümik asitlerin genel yapısı Şekil 2.1’de gösterilmektedir [9].

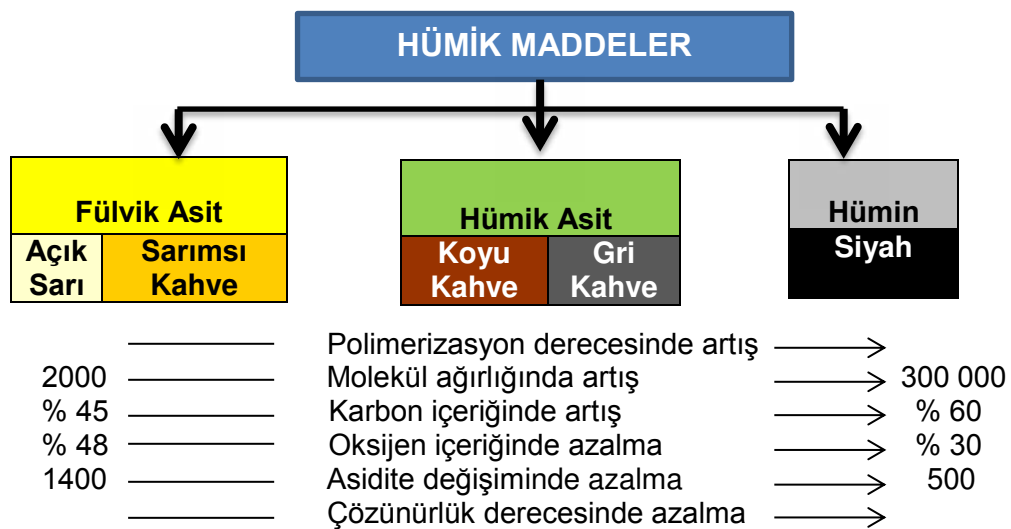


Şekil 2.1. Hümik asidin yapısal modeli (Stevenson 1982)

Reaktivitelerinden dolayı hümik maddelerin su ve toprak üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Ayrıca, hümik asitlerin polifonksiyonel yapıda olması ve tekrarlanan yapı birimlerinin olmaması, proteinler ve karbonhidratlar gibi biyomoleküllerin tayin edildiği birçok yaygın fraksiyonlama ve yapı karakterizasyon tekniklerinin kullanışlılığını azaltmaktadır. Bu nedenle, hümik asitlerin yapısal karakterizasyonu için yeni analitik yaklaşımlar geliştirilmelidir. Kuru hümik asitlerin ortalama element analizleri şöyledir [1].

%C: 61,8 % H:4,4 %N:0,6 %S_{org}:0,3 %O_{org}:32,8

Hümik esaslı maddelerin; molekül ağırlığı, boyutu, yapısı ve mevcut olan fonksiyonel grup sayısı gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri, hümik maddelerin kaynağına, ekstraksiyon yöntemine ve oluşumundaki doğal koşullara bağlı olarak değişmektedir. Hümik esaslı maddeler sudaki çözünürlüklerine göre üç ana gruba ayrılmakta olup, bu gruplar hümik asit, fülvik asit ve hümin olarak adlandırılmaktadır. Hümik asitler yüksek molekül ağırlıklı, alkali ortamda çözünen, asidik ortamda çözünmeyen organik maddelerdir. Fülvik asitler ise, tüm pH değerlerinde çözünebilir bir yapıda ve normal molekül ağırlığında olup, spesifik kompozisyonlu organik maddelerdir. Şekil 2.2' de hümik maddelerin karşılaştırmalı olarak kimyasal özellikleri verilmektedir [10].



Şekil 2.2. Hümik maddelerin sınıflandırılması ve kimyasal özellikleri (Stevenson 1982)

Fülvik asitler; bütün pH değerlerindeki (asidik veya bazik) sularda ve çözeltilerde çözünebilir, kısa molekül zincir yapısına sahip, molekül ağırlığı düşük kimyasal bileşiklerdir. Daha ziyade polisiklik bir bileşimde olup, C=O bakımından zengindirler. Hümik asitler; pH değeri 2'den küçük olan asidik özellikteki sularda çözünmezler. Daha yüksek pH derecelerindeki suda veya alkali özellikteki çözeltilerde çözünebilirler. Mol kütleleri fazla olup, uzun zincir molekül yapısındadırlar. 4 aromatik halkalı olup, halkalar arasında C=O bağları bulunmaktadır. O=C-OH fonksiyonel yan grupları içermektedirler. Hümin; hümik maddelerin asit ya da alkali herhangi bir pH değerinde suda çözünemeyen bir bölümüdür ve moleküler yapıları çok büyüktür. Hümik maddeler içinde parçalanmaya en dayanıklı olanıdır.

Elementel Bileşim

Hümik esaslı maddelerin karakterizasyonunda en yaygın yöntem, hümik asidin toplam elementel içeriğini belirlemektir. Bu kapsamda; karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), kükürt (S) ve bazen de fosfor (P) element analizleri yapılmaktadır. Hümik esaslı bileşiklerin elementel bileşimi elde edilen kaynağın türüne bağlı olarak değişmekte olup, farklı kaynaklara göre elementel dağılım Çizelge 2.2' de verilmektedir. Hümik esaslı bileşiklerde genel olarak karbon içeriği %50'den fazladır, ancak bazı toprakların fülvik asitlerinde daha düşük olabilmektedir. Oksijen içeriği ise %30-40 aralığındadır.

Çizelge 2.2. Farklı kaynaklı hümik esaslı maddelerin elementel bileşimi

%	Hümik Asit	Fülvik Asit
Karbon	53,8-58,7	40,7-50,6
Hidrojen	3,2-6,2	3,8-7,0
Oksijen	32,8-38,3	39,7-49,8
Azot	0,8-4,3	0,9-3,3
Kükürt	0,1-1,5	0,1-3,6

Fonksiyonel Gruplar ve Yapısal Bileşenler

Hümik esaslı maddelerde bulunan fonksiyonel gruplar, hümik esaslı maddelerin kimyasal ve yapısal özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Fonksiyonel grup olarak, oksijen içeren yani karboksil, alkolik ve fenolik hidroksil, karbonil ve metoksil gruplar mevcuttur. Hümik maddelerde başlıca hetero atom oksijendir ve içerisinde karboksilik (COOH), fenolik-alkolik (OH), ketonik-quinoid (C=O) ve OCH₃ (eter ve ester) fonksiyonel grupları bulunmaktadır.

Hümik asit ve fülvik asitlerde mevcut olan fonksiyonel grupların miktarları Çizelge 2.3'te verilmektedir. Fülvik asidin suda hümik asitten daha fazla çözünebilir olması daha fazla polar grupların özellikle karboksil grupların varlığını göstermektedir. Diğer fonksiyonel gruplar arasında az miktarlarda eter, aldehit ve amin grupları bulunmaktadır. Fülvik ve hümik asidin makromolekül yapısı esnek, kısmen dallanmış ve çapraz bağlanmış uzun zincirden oluşmaktadır. Ana yapıya bağlanmış daha küçük bileşikler, özellikle şeker ve aminoasitler hidroliz yoluyla uzaklaşabilmektedir.

Çizelge 2.3. Hümik maddelerdeki fonksiyonel gruplar (mmol/kg)

	Toplam Asidite	Karboksil	Fenolik Hidroksil	Alkolik Hidroksil	Karbonil
Hümin	5100±200	2000±200	3100±200	3600±300	2600±200
Hümik Asit	7200±400	3100±200	4200±300	1300±300	1300±100
Fülvik Asit	8600±400	4000±200	4600±200	800±200	4300±100

Molekül Ağırlığı

Polimerik yapıda olan hümik maddeler, farklı molekül ağırlığına (2000 den 300 000 e kadar) sahip farklı moleküllerden oluşmaktadır. Hümik maddelerin, bir karışım olma özellikleri nedeni ile molekül ağırlığı değerleri ortalama olarak alınmaktadır. Kullanılan ölçüm tekniklerine göre farklı molekül ağırlığı

ortalamları elde edilmektedir. En yaygın kullanılan ortalamlar sayısal ortalama (M_n) ve ağırlık ortalamasıdır (M_w). Polimer sistemlerinde tek bir molekül ağırlığı yoktur, molekül ağırlığı dağılımı söz konusudur. (M_w/M_n) oranı, bu dağılımın genişliği hakkında bize fikir verebilmekte, (M_w/M_n) oranı büyüdükçe polimer maddenin molekül ağırlığı dağılımı da genişlemektedir.

Farklı teknikler kullanılarak yapılan ölçümler sonucu fülvik asidin molekül ağırlığının 800-1600 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) yaklaşık 2 olarak hesaplanmaktadır. Hümik asidin molekül ağırlığı ise kaynağa bağlı olarak birkaç bin ila birkaç yüz bin arasında değiştiğinden (M_w/M_n) oranı da oldukça yüksektir. Topraktaki hümik asidin M_w değeri 25 000 - 200 000 arasında, turbadaki hümik asidin M_w değeri 8000 – 17 000 arasında değişmektedir [10].

Spesifik Yüzey Alanı

Katı maddelerde spesifik yüzey alanı m^2/g olarak ifade edilmektedir. Örneğin $1\mu m$ çapında ve $2 g/cm^3$ yoğunluğuna sahip kürenin spesifik yüzey alanı $3 m^2/g$ olarak bulunmuştur. Chiou ve arkadaşları azot adsorpsiyon (BET) yöntemi ile hümik asitin yüzey alanını $1 m^2/g$ olarak vermiştir. Ancak bu değer in geçerliliği konusunda tartışma yaşanılmış olup, bu değer in kuru malzeme için kullanılabilir olacağı savunulmuştur. Molekül ağırlığı 50 000 olan belirli boyuttaki tane boyutuna sahip hümik asit için etkin olan spesifik yüzey alanının $2000 m^2/g$ olduğu belirlenmiş olup, bunun çözünmüş veya hidratlı haldeki değeri olduğu düşünülmüştür. Molekül ağırlığı 160 olan fülvik asit için ise spesifik yüzey alanı $5000 m^2/g$ olarak verilmiştir [10].

2.1.2. Hümik esaslı maddelerin oluşumu

Hümik maddeler, bitki kalıntılarının kimyasal ve biyolojik (mikroorganizmalar ile) olarak parçalanması sonucu oluşmakta ve kömürlerin en önemli kısmını teşkil etmektedir [11]. Kömür, çeşitli bitki artıklarının bozunumunun ileri

safhalarındaki oluşumudur. Kömür, oluşumu sırasında hümik maddelerin ara ürün olmasından dolayı birçok humus türünü de temsil etmektedir. Çünkü kömür oluşumu, düşük oksijen ortamında organik maddelerin birikimi, yani hümik maddelerin hammaddesi ile başlamaktadır. Biyokimyasal evre turbalaşma; dinamo kimyasal veya başkalaşma evresi ise kömürleşmedir. İlk etapta organik madde birikerek turbo yatağını oluşturmakta ve turbo yatağı diğer kayalar tarafından gömülerek ısı-basınç etkisi altında düşük değerli kömüre dönüşmeye başlamaktadır. Daha fazla ısı ve basınçla linyit önce bitümlü kömüre ve sonrasında da antrasit kömürüne dönüşmektedir.

Turbalaşma sırasında en önemli kimyasal süreç hümik asitlerin oluşumudur. Belli bir derinlikten sonra, artan hümik asit oranı nedeniyle çökelmenin hızına ve suyun havalanabilme şartlarına göre mikroorganizmaların neden olduğu tepkimeler durur. Çünkü asitliliği belli bir değeri aşan ortamlarda bu organizmaların büyük bir bölümü yaşamaz. Bakteri faaliyetinin etkin olduğu kömürleşmenin bu aşamasına *biyokimyasal kömürleşme* veya *turba diyajenezi* denir. Turba diyajenezinin artmasıyla hümik asitler hüminlere dönüşür. Hüminler ve bitkisel artıklar turbayı oluşturur.

Linyit kömürü rezervleriyle birlikte genellikle yüzeye yakın olarak bulunan leonardit, Dr. A.G. Leonardit tarafından bulunmuş olması nedeniyle aynı isimle adlandırılmaktadır. Turba ve alt bitümlü kömür arasında kalan düşük dereceli bir kömür olan leonardit, linyitten daha yüksek karboksil gruplarına ve oksijen içeriğine sahiptir, yani linyitin okside olmuş halidir. Bakteri faaliyetlerinden dolayı leonardit, belirli sedimantasyon tabakalarında kömürün yerine oluşmaktadır. Mikrobiyal etkiye maruz kalan doğal organik humusun oldukça bozundurulmuş ve sıkıştırılmış olmasından dolayı leonardit, yüksek hümik asit içeriğine sahiptir. Ancak leonardit, doğal bir mineral olduğundan bileşimi yataktan yatağa değişiklik gösterebilmektedir.

Okside olmuş yarı bitümlü kömürler ve leonardit, hümik maddeler veya organik maddeler için iyi bir kaynak olarak görülmektedir. Leonardit linyitin

yükseltgemeye uğramasıyla oluştuğundan ağırlığı azalmıştır. Linyit ve leonarditin fonksiyonel grupları arasındaki fark Çizelge 2.4' te görülmektedir. En büyük farklılık, karbon ve karboksil grupları arasında görülmektedir [9].

Çizelge 2.4. Linyit ve leonarditin fonksiyonel grupları (meq/g)

	C	COOH	OH	CO	OCH ₃	Reaktif olmayan gruplar	Toplam
Linyit	73,8	9,2	4,8	4,3	0,5	1,1	19,9
Leonardit	63,9	17,4	4,8	4,2	0,5	1,5	28,4

Diğer organik maddelerle karşılaştırıldığında leonardit yüksek hümik asit içeriğine sahiptir. Leonardit, yetmiş milyon yıl süren hümifikasyon prosesinin son ürünü olurken, turba oluşumu birkaç bin yılda tamamlanmaktadır. Çizelge 2.5' te doğal kaynakların içerdiği hümik ve fülvik asit oranları verilmekte olup, leonarditin en yüksek hümik asit içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

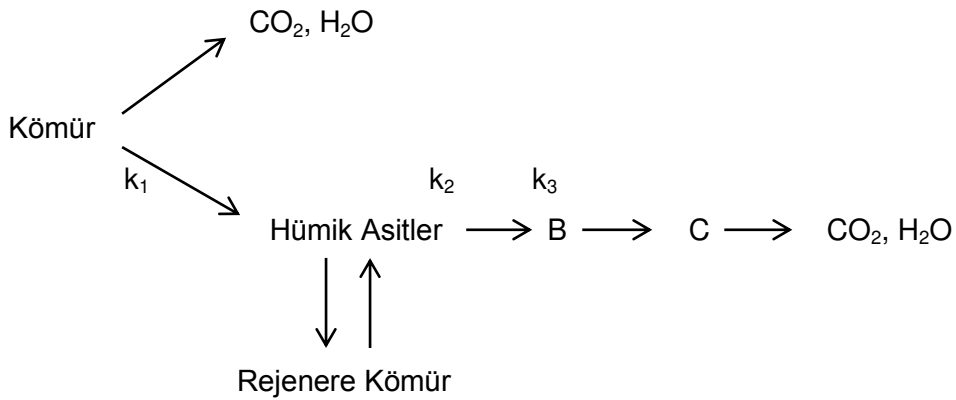
Çizelge 2.5. Doğal kaynakların içerdiği toplam hümik ve fülvik asit oranları

Doğal Kaynak	Hümik ve Fülvik Asit Oranları (%)
Leonardit	40-85
Siyah turba	10-40
Sapropel Turba	10-20
Linyit	10-30
Hayvan Gübresi	5-15
Kompost	2-5
Toprak	1-5
Aritma Çamuru	1-5
Taş Kömürü	0-1

2.1.3. Kömür ile hümik madde arasındaki ilişki

Organik çözücülerle linyitin vitrininden elde edilen hümik asitler, HNO_3 ile tepkimeye sokularak nitro hümik asit elde edilmiştir. Her asidin de aromatik hidroksi asitler karışımı olduğu ve değişikliğin (-OH) ve (-COOH) gruplarının varlığından ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Fenolik sistem modellerine ilişkin yoğun çalışmalar temel alınarak hümik asidin kısmi bir yapısı ortaya konmuştur. Bu modelde, kinoid ve hidroksilat türevleri yanı sıra kateşol ve hidrokinon varlığı belirtilmektedir.

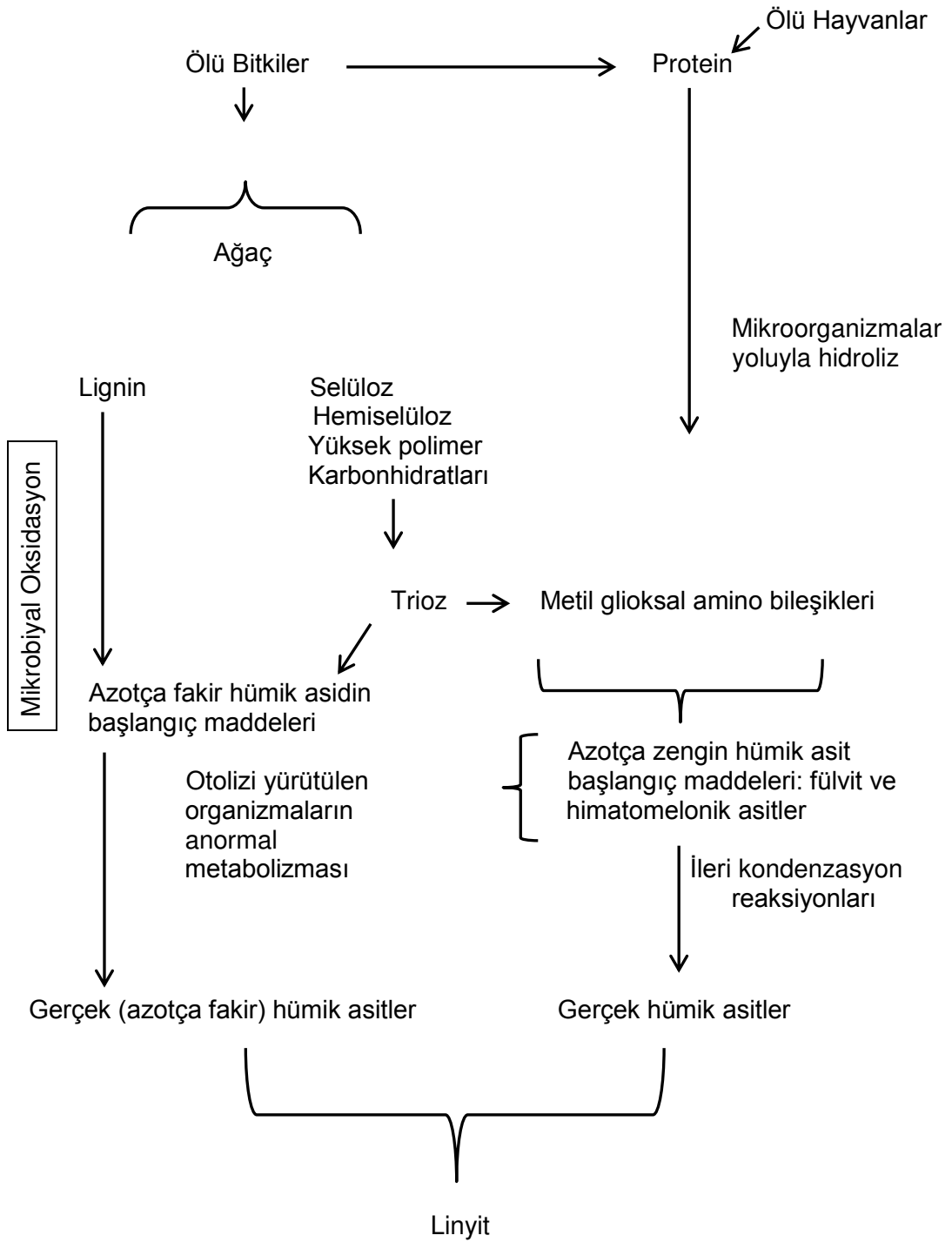
300 °C (veya daha yüksek) civarındaki sıcaklıklara kadar ısıtılan hümik asit oksijen varlığında bile asidik fonksiyonel gruplarını kaybetme eğilimindedir ve esas olarak kömür benzeri bir maddeye dönüşmektedir. Kömürün susuz oksidasyonu boyunca oluşan reaksiyonlar Şekil 2.3'te görülmektedir [12].



Şekil 2.3. Kömürün susuz oksidasyonu boyunca oluşan reaksiyonlar

Bu şemada; birinci reaksiyon, karbon monoksit oluşumunun eşlik ettiği veya etmediği doğrudan bir yanma reaksiyonunu göstermektedir. İkinci reaksiyon ise oksidasyon reaksiyonunu tanımlamaktadır. İkinci reaksiyondaki B ve C hümik asidin indirgenme ürünlerini (himatomelonik, fülvik ve suda çözünen kömür asitleri) belirtmektedir. k_1 ve k_2 vs. hız sabitleridir [13].

Bitki ve hayvan ölümleri sonucu birbirini izleyen bir seri reaksiyonla hümik asitten kömür oluşumu prosesi Şekil 2.4'te görülmektedir [14].



Şekil 2.4. Hümik asitten kömür oluşumu prosesi

2.1.4. Hümik asitlerin metal iyonlarıyla etkileşimi

Hümik maddelerin, sudaki geçiş metallerini de kapsayacak şekilde metal iyonlarına karşı bir şelatlaştırma aracı olarak davrandığı bilinmektedir. Sulu çözelti ortamında metal iyonlarını tutabilmeleri, tutulan iyonların düşük pH'larda bırakılabilmesi, hem değerli metallerin geri kazanımı hem de rejenere edilebilme özellikleri hümik asitleri önemli kılmaktadır [3].

Hümik asitlerin temel uygulamalarından biri, seyreltik çözeltilerden kadmiyum ve kurşunun geri alınmasıdır. Ağır metallerle iyi kompleks yapabilme özelliğine sahip olan hümik asitler sulu ortamda çözündüklerinden, belli işlemlerle çözülmez bir hale getirilmelerinin gerekli olduğu üzerine tartışmalar yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, hümik asit üzerinde iki tip asidik grup bulunduğu ve çözünürsüzleştirme işleminin asidik grupların metallerle olan kompleksleşme sabitini hemen hemen hiç etkilemediği belirtilmiştir. Hümik asitlerin, aromatik karboksil grupları ve fenolik hidroksil grupları gibi asidik grupların kondenzasyonu ile çözünürsüzleştirilebileceği bildirilmiştir [3].

2.1.5. Hümik maddelerin katyon değiştirme ve kompleks oluşturma özellikleri

İmmobilizasyon, kelime anlamı olarak hareketsiz kılmak, sabitleştirmek anlamına gelmekte olup, değişik avantajları nedeniyle bu işlem farklı alanlarda kullanılmaktadır. En yaygın kullanım alanı protein moleküllerinin immobilize edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntem sonucunda bir ürün, defalarca kullanılabilmekte, bulunduğu ortamdan kolayca izole edilebilmekte ve proses maliyetinin düşürülebilmesi sağlanabilmektedir [10].

Hümik asit esaslı bileşiklerde de katma değeri yüksek ürünler elde edebilmek için aşağıda belirtilen immobilizasyon işlemleri değişik şekillerde kullanılmaktadır. Üç farklı immobilizasyon metodu olup, bunlar şu şekilde sıralanabilir:

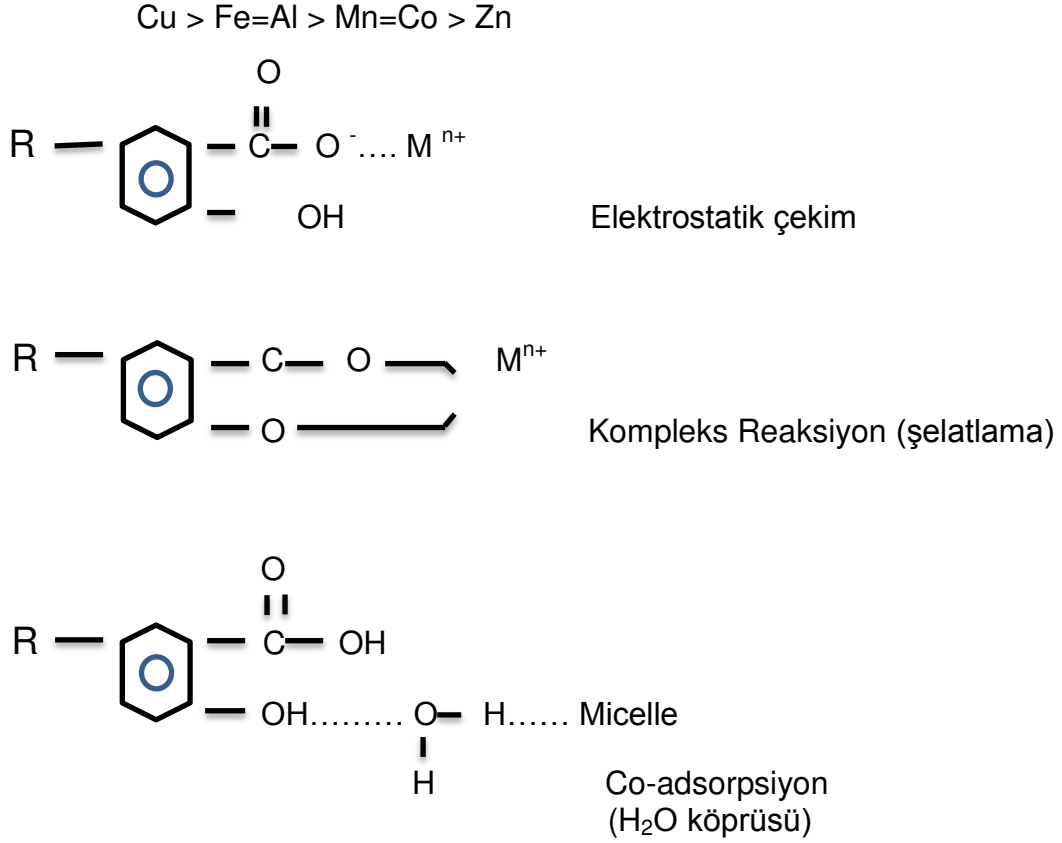
-Gözenekli yapıda tutmak (entrapping): Yüzeyin yapısı nedeniyle gözeneklerde tutulma şeklinde gerçekleşir.

-Taşıyıcı üzerine bağlamak (carrier binding): Bu şekilde immobilizasyon işleminde, taşıyıcı üzerinde bulunan aktif grubun kimyasal yapısına bağlı (-OH, NH₂, -COOH) olarak kovalent bağlanma, iyonik bağlanma veya fiziksel adsorpsiyon söz konusu olabilmektedir. Yapı polimerik ise polimerik yapı üzerindeki aktif gruplar üzerinden bağlanmalar gerçekleşir. Bu yöntemde, iyonlar hümik asit üzerine iyonik reaksiyonlar ile bağlanarak değişik hümatlar (Ca-Hümat, Na-Hümat, Fe-Hümat vb.) elde edilmektedir.

-Çapraz bağlanma reaksiyonları (cross-linking): Ortamda bulunan girdiler üzerindeki aktif grupların reaksiyona girmesi sonucunda çapraz bağlı bir yapı elde edilir. Hümik asit üzerinde bulunan aktif OH (hidroksil) gruplarının, farklı aldehid (formaldehid, paraformaldehid, gluteraldehit vb.) yapıları ve/veya fenol, hidrokinon gibi girdilerin kullanımı ile yapılan resol ve novalak türü kondenzasyon reaksiyonları ve sonrasında ısı muamelesi ile çapraz bağlı fenolik hümik ürünler elde edilebilmektedir. Hümik maddelerin başka taşıyıcılar (selüloz ve silika gibi) ile graft edilmesi literatürde uygulanmış diğer bir yöntemdir. Epoksiipropil silika ve epoksiipropil selüloz üzerine hümik asitin immobilizasyonu literatürde gerçekleştirilmiş immobilizasyon türleridir. Karbodiimidlerin kullanımı ile de immobilizasyon çalışmaları yine literatürde yer alan bir başka immobilizasyon yöntemidir [15].

Hümik asitin katyon değiştirme kapasitesi, 500 – 1 200 Meq/100 gr değerleri arasında değişmektedir. Fülvik asit daha yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Yüksek pH değerlerinde yani fenolik -OH grupları ayrıştığında metaller ile hümik molekülü arasında kompleks reaksiyon ve şelatlama oluşmaktadır (Şekil 2.5).

Metallerle oluşan şelatların kararlılık sabiti aşağıda verilen sırada olmaktadır.

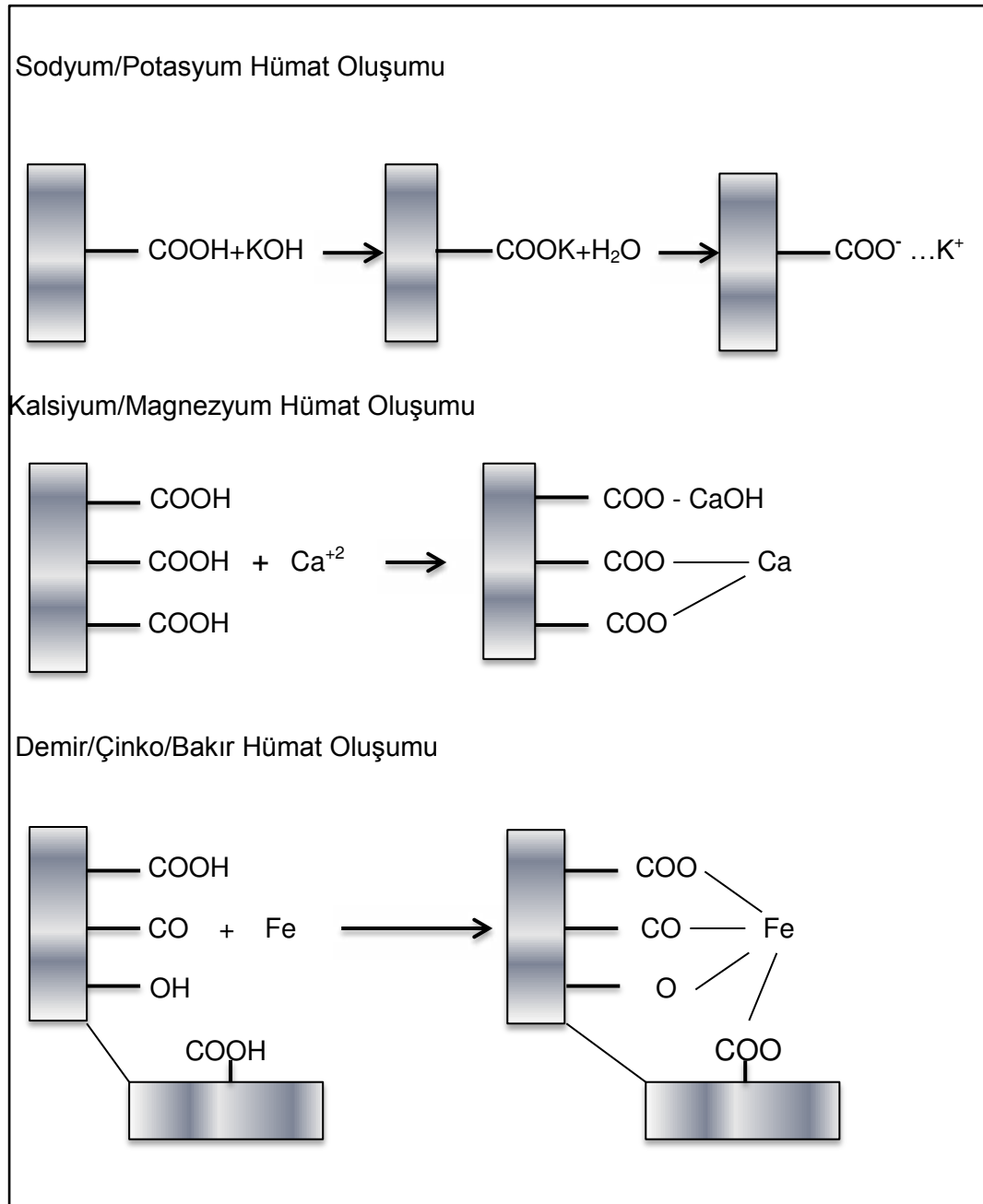


Şekil 2.5. Hümik asit ve metal katyon ve kil miseli arasındaki etkileşimler

Hümik molekülünde negatif yük pH değerine bağlı olmaktadır, pH değeri arttıkça daha fazla H⁺ iyonu gruptan ayrılmakta ve dolayısıyla katyon değiştirme kapasitesi de artmaktadır. İyon değiştirme reaksiyonu esnasında negatif yüklü organik iyonlar, adsorplama bölgelerine olan eğilimi ve çözelti konsantrasyonu ile bağlantılı olarak relatif oranlarda NH₄⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ ve diğer katyonları adsorplayabilme özelliğine sahiptir.

Sodyum ve potasyum gibi tek değerli metallerin kullanılması durumunda suda çözünebilir sodyum ve potasyum hümat elde edilmektedir. Ayrıştırma esnasında potasyum su fazına hareket ederken hümat iyonu negatif yüklenmektedir. Kalsiyum ve magnezyum gibi iki değerlikli metallerin kullanılması durumunda elde edilen hümatlar, sodyum ve potasyum

hümatların aksine suda çözünmeyen özelliğe sahiptir. Demir, çinko, bakır vb. gibi fazla değerlikli metallerin kullanılması durumunda oluşan bileşikler şelat (chelate) olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.6) [10].



Şekil 2.6. Hümik asidin farklı değerliğe sahip metallerle olan etkileşiminin şematik olarak gösterilmesi

2.1.6. Hümik maddelere ilişkin test yöntemleri

Hümik asidin, açıkça tanımlanabilen ve tutarlı bir kimyasal yapıya sahip olmaması nedeniyle miktarını tam olarak belirleyebilecek bir analitik teknik bulunmamaktadır. Bununla birlikte, ticari laboratuvarlar ve devlet laboratuvarları tarafından hâlihazırda kullanılan birkaç yöntem vardır.

Çizelge 2.6. Dünyada kullanılan hümik maddelere ilişkin bazı test yöntemleri (TÜBİTAK-MAM)

Yöntemler	Yöntemin Esası
1. Kaliforniya Yöntemi (CDFA, 1983)	Kaliforniya Gıda ve Tarım Bakanlığı tarafından kabul edilen bu yöntemde katı numunelerden hümik asit elde etmek için 0.5N NaOH kullanılır. Daha sonra ürünün pH derecesi konsantre HCl kullanılarak 2'ye ayarlanır ve çöken hümik asit yıkanır, kurutulur ve konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla tartılır.
2. Kalorimetrik Yöntem (1984)	0–500 mg konsantrasyonlarında standart solüsyonlar hazırlanması için ticari reagent kalitesinde Aldrich hümik asit sodyum tuzu kullanılır. Her bir hümik asit standart solüsyonunun 450 ya da 650 nm'de absorpsiyon ölçümlerinden bir kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Hümik asit 0.2M NaOH alkali ekstarktlarından alınan seyreltilmiş test numunelerinin absorpsiyon ölçülür ve bu ölçümler standart eğrideki hümik asitlerin hesaplanmasında kullanılır.
3. Uluslararası Hümik Maddeler Topluluğu Yöntemi	Bu yöntem, DAX–8 kolonu aracılığıyla hümik maddelerin sıvı numunesinin kullanılmasına dayanmakta olup, hümik ve fülvik asit kolonda absorbe edilir. Hümik ve fülvik asit elde etmek için kolon 0.1N HCl ile yıkanır ve daha sonra tekrar 0.1N NaOH ile ayrıştırılır. Hümik asidin fülvik asitten ayrıştırılması için numune pH 1 derecesine kadar asitlendirilir. Daha sonra toplam organik karbon oranı ölçülerek % hümik ve fülvik asit oranı hesaplanır.
4. Çin Yöntemi	Hümik maddenin toplam karbon içeriğinin ve daha sonra 0.64 katsayısı baz alınarak toplam hümik içeriğinin belirlenmesinde kullanılacak işlenmemiş dikromat miktarının ölçülmesi için sıvı ürünlerin harici ısıtma ve geri titrasyon yöntemleri kullanılarak sulu oksidasyonu işlemidir.
5. ISO 5073	Bu yöntem kömür ve linyitten hümik asit üretilmesi için profosfat ve NaOH kullanılan alkali hidrolize dayalıdır. Yöntemde, hümik maddenin toplam karbon içeriğinin ve 0.59 (kömürdeki ortalama karbon miktarı) katsayısı baz alınarak toplam hümik içeriğinin belirlenmesinde sulu oksidasyon işlemi uygulanır.

2.2. Hümik Esaslı Maddelerin Adsorban Olarak Kullanımı

2.2.1. Hümik esaslı maddelerin kullanım alanları

Hümik esaslı maddeler yoğun olarak tarım sanayiinde gübre alanında toprak düzenleyici madde olarak kullanılmaktadır. Ancak hümik asit ve türevlerinin çeşitli sanayii dallarında da kullanım bulduğu literatür bilgilerinde görülmektedir. Bazı alanlarda kullanılmak üzere geliştirilmiş ticari ürünler de mevcuttur. Söz konusu alanlar Çizelge 2.7.'de gösterilmektedir [10].

Çizelge 2.7. Hümik asit ve türevlerinin kullanım alanları (TÜBİTAK-MAM)

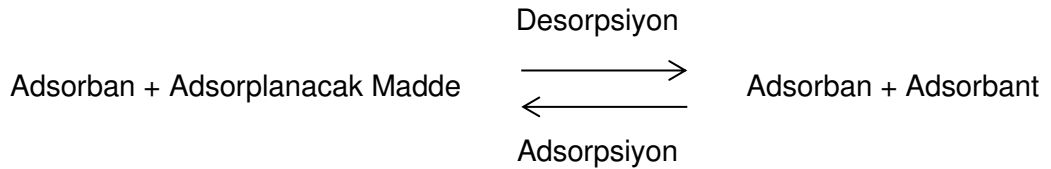
	Sanayi Dalı	Özellikleri
1	Atıksu arıtımı	• Zehirli metal ve iyonların uzaklaştırılmasında • Çözünmüş hava flotasyon hücrelerinde eser miktarda bulunan yağ, sıvı organik maddeler ve askıda kalan maddelerin uzaklaştırılmasında yardımcı madde olarak • Çözünebilir organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan suda çözünen polimerik flokülantlarla birlikte özel koagülant maddesi olarak • Lagonlarda oluşan sızıntının önlenmesinde (bazı organik sıvılar için geçerli olmak üzere)
2	Çimento ve Beton	• Betonlarda sıvılaştırıcı olarak • Çimento ve betonda yoğunluk kontrol maddesi olarak • Hidrofobik özelliğinden dolayı çimento ve betonun su absorblama kapasitesinin azaltılmasında
3	Sondajlama	• Yağ ve su esaslı sondaj sıvılarında kayıp önleme katkı maddesi olarak • Sondaj sıvılarının kullanımında 3 fonksiyonu vardır: -Viskozite ve jel mukavemetini azaltır. -İnceltici, defelokülan, dağıtıcı ve reolojik kontrol maddesi olarak rol oynar. -Akışkan kaybını önleyici ve emülsiyon yapıcı olarak rol oynar.
4	Kağıt	• Bazı koyu renkli özel kağıtlarda özel dolgu maddesi olarak
5	Pil	• Kurşun akümülatörlerinde yüzey aktif malzemesi olarak
6	Asfalt	• Asfalt esaslı ürünlerin (çatılama, kaplama, sızdırmazlık vb.) modifiye edilmesinde (darbe ve bükülme direncini artırma, akış kontrol maddesi, püskürtme ve yapıştırma özelliğini iyileştirme vb.)

Çizelge 2.7. (Devam) Hümk asit ve türevlerinin kullanım alanları

7	Seramik	Sıvı halde hazırlanan seramik bileşiminde sıvılaştırıcı ve dağıtıcı (dispersant) maddesi olarak. (Hümk asit, viskozite, reoloji, pH değerini doğrudan etkilemekte ve darbe dayanımını ve absorpsiyon süresini indirekt olarak etkilemektedir.)
8	<u>Adsorban olarak*</u>	Yüksek yüzey alanına, bazı özel yapısal reaktif uçlara ve organofilik yapıya sahip olması nedeniyle adsorplama ve absorplama özelliğine sahiptir. Özel filtre ortamlarında, seçici ekstraktan ve kromotografik maddelerde kullanılmaktadır. Sıvı akımlardan eser kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.
9	Kauçuk	Organofilik ve jelleşmeyen kolloidal yapısından dolayı dolgu maddesi, iyileştirici madde (elastiklik, darbe direnci, UV-modifier vb.), pigment dağıtıcı vb. olarak kauçuk prosesinde kullanılmaktadır.
10	Baskı mürekkepleri	- Siyah veya koyu renkli mürekkeplerde reolojik özellikleri iyileştirme amaçlı olarak - Bazı solvent bazlı sistemlerde dispersant özelliği bulunmaktadır. - Hümk asitin bazı yağların gözenekli bir tabakaya penetrasyonunu azaltma özelliği mevcuttur. Bu da bazı kağıt ve yazıcı şeritleri için özel mürekkep formülasyonlarında kullanılmaktadır.
11	Ecza ve kozmetik	- Bazı enzimlerin aktivitesini (özellikle deri) değiştirme özelliğinden dolayı ecza alanında banyo tuzları ve suni çamur banyolarının hazırlanmasında kullanılmaktadır. - Hümk asit içeren ürünler (farklı koruyucularla birlikte üretildiğinde) romatizma ve kadın hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır.
12	Boya ve kaplama	Siyah renk verici, özel pigment ve yağ esaslı boyalarda reolojik kontrol katkısı, endüstriyel kaplama ve cilalama amaçlı kullanılmaktadır. (özellikle ahşap, deri ve halılarda)
13	Enzim immobilizasyonu	Hidrofobik özelliğinden ve reaktif yüzeyinin olmasından dolayı enzim immobilizasyonunda
14	Gres ve yağlayıcı	Organofolik ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olması nedeniyle hümk asit sabun ve organokil esaslı yağların jel yapısını ve diğer özelliklerini modifiye etmek için özel bir katkı maddesi olarak
15	Kontrollü salınım maddeleri	Yüksek, gözenekli ve hidrofobik yüzey alanına sahip olması nedeniyle kontrollü salınım maddesi olarak
16	Köpük giderici	Koyu rengin problem olmadığı durumlarda katı veya sıvı halde köpük giderici olarak

2.2.2. Adsorpsiyonun genel tanımı ve özellikleri

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazda bulunan bir veya daha fazla molekül veya partikülün, gözenekli yapıya sahip katı bir yüzey üzerinde veya ara yüzeyde (temas veya sınır bölgesi) toplanmasını sağlayan bir proses olarak tanımlanmaktadır. Bir başka ifadeyle adsorpsiyon; karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeydeki türlerden birinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazdaki derişiminin azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorplayan madde adsorban madde (adsorbent), adsorplanmış olan madde adsorbat (adsorbate) ve sıvı veya gaz fazdaki adsorbe olacak madde ise adsorplanacak madde (adsorptive) olarak adlandırılmaktadır. Desorpsiyon ise adsorpsiyon işleminin tersi olup, adsorbantın adsorban yüzeyinden akışkan faza geçmesi olarak tanımlanmaktadır ve adsorbanların geri kazanımını ve tekrar kullanımını sağlamaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon tanımı aşağıdaki eşitlikle basit bir şekilde gösterilmektedir [16].



Adsorpsiyon ile absorpsiyon prosesi birbirine karıştırılmamalıdır. Absorpsiyon olayında absorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde birikme olur. Sorpsiyon terimi ise hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon için kullanılmaktadır [17].

Adsorpsiyon, temasta olan maddelerin molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisi sonucu meydana gelmektedir. Bunun sonucunda akışkan fazdaki bir madde adsorban madde (katı faz) yüzeyinde toplanmaktadır. Bu farklı maddelerin molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin, akışkan fazdaki moleküllerin arasındaki çekim kuvvetinden daha fazla olması halinde söz konusu durum oluşmaktadır [18].

2.2.3. Adsorpsiyon türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

Fiziksel Adsorpsiyon

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş van der Waals kuvvetleri yardımı ile gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyon türü katı yüzey ile adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile gerçekleşir. Çok yaygın olan bu adsorpsiyon türünde, hemen hemen bütün katılar adsorban madde olabildikleri gibi tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat katı yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi yükseldikçe azalır [19].

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Bu adsorpsiyon türünde bazı katılar adsorplayıcı, bazı sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilmektedir. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak tersinmezdir. Ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Çevre Mühendisliğinde kimyasal adsorpsiyon çok az kullanılırken fiziksel adsorpsiyon oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır [19].

İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplanan ve adsorplayanın iyonik güçleri ve

moleküler büyüklükleri önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutunur. İyon değişimi, katılar ve elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir [20].

2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Adsorpsiyonu etkileyen temel faktörler kısaca özetlenmiştir:

Uygun adsorban seçimi

Uzaklaştırılacak maddeler için bir adsorban madde yüksek adsorpsiyon kapasitesine, yüksek kütle transfer hızına ve düşük dektivasyon hızına sahip olmalıdır. Yüksek kütle transfer hızı, adsorban madde taneciklerinin boyutunun azaltılması ile elde edilmektedir.

pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik veya 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 ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorban maddenin partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [20].

2.2.5. Adsorpsiyon izotermi

Adsorban madde ve adsorbat yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda; gaz tarafından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izoterminde; adsorban madde tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin derişiminin ve sıcaklığın birer fonksiyonudur. Adsorpsiyon dengesi verileri izotermeler, izobarlar ve izosterler cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde izotermelerinden anlaşılabilir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri su ve atıksu uygulamalarında yaygın bir kullanım alanına sahiptir [21].

Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermine göre, adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir ve adsorpsiyon olayı adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonu ve adsorban madde yüzeyi ile orantılıdır. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır [22]. Langmuir adsorpsiyon izotermi teorik bir model olup yüzeydeki tüm merkezlerin aynı olduğu, adsorban madde moleküllerin kendi aralarında etkileşmediği, yüzeylerin homojen olduğu ve adsorpsiyonun tek tabaka halinde gerçekleştiği kabulüne dayanır. Langmuir adsorpsiyon modeline ait eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = Q^0 b C_e / (1 + b C_e) \quad (2.1)$$

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g),

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

Q^0 : Yüzeyde tek tabaka oluşturmak için adsorban maddenin birim ağırlığını tamamen doyurmaya yetecek adsorbat miktarını,

b : Adsorplanmış yerlerin etkinliği ile ilgili bir sabiti (L/mg) göstermektedir.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad (2.2)$$

R_L Değerleri İzoterm Tipi

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez

Freundlich adsorpsiyon izotermi

Deney sonuçlarının incelenmesinde kullanılan bir diğer izoterm de Freundlich izotermidir. Bu izoterm çözünen madde konsantrasyonunun sınırlı olduğu değerlerde adsorpsiyonu açıklamaktadır. Freundlich'e göre bir adsorban maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich, çözeltilerin adsorplanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir [23].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/dm^3),

q_e : Birim adsorban madde üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

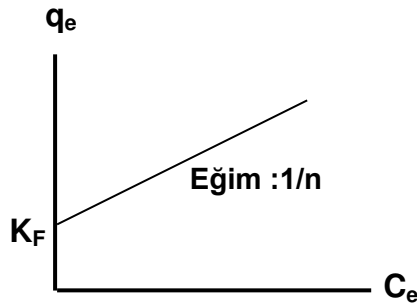
K_F : Adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır),

n : Adsorplama yoğunluğunu ifade etmektedir.

K_F ve n Freundlich izotermini belirleyen sabitlerdir. K_F adsorpsiyon kapasitesini ve n adsorpsiyon şiddetini ifade eder. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur.



Şekil 2.7. Freundlich adsorpsiyon izotermi

2.2.6. Adsorpsiyonun çevre amaçlı kullanımı

Hızlı kentleşmenin olumsuz bir sonucu olan su kirliliği, suyun doğal çevrimine dışarıdan yapılan etkiler sonucu ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, su kaynaklarının suyun kalitesini düşürerek, kullanımını bozacak düzeyde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif kirleticiler içermesi olarak

tanımlanmaktadır. Çevre bakımından kirliliğe neden olan en önemli etmenler; radyoaktivite, ağır metal iyonları ve toksik organik bileşiklerdir. Radyoaktif kirlilik, atmosferdeki radyoaktif maddelerin yağışlarla yeryüzüne inerek yüzey sularına karışması veya nükleer deney veya kaza sızıntıları sonucu ortaya çıkan bir kirliliktir. Organik ve ağır metal kirliliği ise, endüstride soğutma ve yoğunlaşma suları, kimya endüstrisi atık suları, petrol endüstrisi atık suları ve tarımsal işletme atık suları ile ortaya çıkmaktadır [24].

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır [19].

- İstenmeyen tat ve kokunun uzaklaştırılması
- Biyolojik arıtım yöntemleriyle arıtılamayan insektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisitlerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması
- Deklorinasyon (klor giderme)

2.2.7. Adsorban maddeler

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere kristal bir yapıya sahip olsun olmasın tüm katılar az yada çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılar, aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir. Ayrıca ucuz ve doğada bol miktarda bulunması sebebiyle odun atıkları, uçucu killer, zirai atıklar, algler, mantarlar, küfler gibi adsorban maddeler kullanılarak da kirlilik gidermeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerlerini andıran bir yapıya sahiptir. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Başka bir deyişle özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorban maddenin gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü, bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [25].

2.2.8. Hümik asidin adsorban olarak kullanımı

Sanayinin gelişmesi ile birlikte ortaya çıkan çevre kirliliğinin önlenmesi konusu 21. yüzyılın en önemli konularından biri haline gelmiştir. Getirilen bazı kısıtlamalar nedeniyle birçok ülkede çevre kirliliğini giderme maliyetleri de günden güne artmaktadır. Çevre kirliliğini giderme konusunda yapılan çalışmalar etkin bir temizleme ile birlikte maliyeti düşürecek önlemleri de içermektedir.

Su kirliliği, istenmeyen zararlı maddelerin, suyun niteliğini ölçülebilecek oranda bozmalarını sağlayacak miktar ve yoğunlukta suya karışması olayıdır. Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir.

Çevre kirlenmesi ve canlıların sağlığı göz önüne alındığında ağır metallerin sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Atık sulardaki ağır metal kirliliğini gidermek için kullanılan yöntemlerden birisi, ağır metallerin adsorpsiyonudur. Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorban maddeler arasında yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbon en önemli yeri almaktadır. Söz konusu yöntemlerin maliyetini azaltmak için yeni doğal maddeler konusunda yapılan çalışmalar sonucunda son yıllarda hümik maddelerin de ağır metal ve çeşitli organik kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanıldığı ve bu anlamda ticari ürünlerin de geliştirildiği görülmüştür.

Hümik maddelerle kimyasalların sorpsiyon mekanizmasının anlaşılması yönünde birçok çevreci araştırmacının çalıştığı ve çalışmakta olduğu literatürden görülmektedir. Sorpsiyon mekanizması Vander Waals etkileşim, hidrofobik bağlanma, hidrojen bağlanma, yük transferi, iyon değişimi ve ligand değişimi ile tanımlanmaktadır. Kimyasal reaksiyonlardaki bu geniş aralık hümik maddelerin tabiatında var olan yapısal kısımların değişikliğinden kaynaklanmakta olup, Çizelge 2.8'de yapısal kısımlar ve etkileşim türleri gösterilmektedir [26].

Çizelge 2.8. Hümik asitte yapısal kısımlar ve etkileşim türleri

Yapısal Kısımlar	Etkileşim Türleri
-COOH	İyon değişimi, kompleksleme
-OH	Kompleksleme, hidrojen bağlama
>C = O	İndirgeme-oksidasyon
-CH _n	Hidrofobik etkileşim
	Verici-alıcı reaksiyonları (şarj transfer kompleksleri)

Hümik maddelerin yapısal özelliği nedeniyle tüm kimyasallarla etkileşimi söz konusudur. Dolayısıyla, hümik maddelerin çevre kirliliğine neden olan ağır metaller, petrol, klorlu hidrokarbonlar, tarım ilaçları, nitro-aromatik patlayıcılar, azot boyaları, aktinitler vb. gibi zehirli maddelerle de etkileşimi söz konusudur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Hümik maddelerle etkileşebilen çevre kirletici maddeler

2.3. Literatür Araştırması

Seyreltik çözeltilerden Cd ve Pb iyonlarının geri kazanılmasında hümik asidin uygunluğunu araştıran Seki ve Suzuki, ağır metallerle kompleks yapabilme kabiliyeti mükemmel olan hümik asidi, adsorban madde olarak kullanılabilmesi için 330°C'de ısıtarak insolubilize etmişlerdir. Metal kompleksleşme modellerini, hümik asitle insolubilize hümik asidin adsorpsiyon karakterlerinin karşılaştırılmasında kullanmışlardır. Sonuç olarak hümik asit üzerindeki asidik grupların iki farklı tipte olduğunu ve insolubilizasyon proseslerinin metal kompleksleşme sabitlerini hemen hemen hiç etkilemediğini, bununla birlikte hümik asit üzerinde kullanılabilir metal bağlama bölgelerinin sayısının büyük ölçüde azaldığını göstermişlerdir. Hümik asit üzerindeki asidik grupların hepsinin metal bağlamada kullanılabileceğini ancak insolubilizasyon sonunda elde edilen hümik asidin asidik gruplarının %20'sinin ısıtma sonucunda CO₂ çıkışıyla yok olduğu için metal bağlamada kullanılmayacağını belirtmişlerdir [27].

Hümik asitlerin kimyasal immobilizasyonunu inceleyen Koopal ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda gluteralehit ile aktive edilmiş aminopropil silika üzerine saflaştırılmış hümik asidin immobilizasyonunu araştırmışlardır. Genel olarak hümik asit katıya fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanmaktadır. Fiziksel

olarak adsorplanmış hümik asit yüksek pH'larda çok miktarda çözünebilir. Fiziksel adsorpsiyonu azaltmak için, numuneler pH 10,0'da 1 M NaCl çözeltisi kullanılarak yıkanmış ve aminopropil silikadaki serbest amino grupları kapatılmış yani end-capping yapılmıştır. Hümik asitin tutulan miktarları, yük yoğunluğu, pH eğrileri, izoelektrik noktaları, ürünlerin denge-pH eğrileri ve FT-IR spektrumları belirlenmiştir. Hümik asidin miktarının, hazırlanan metotlara bağlı olarak 42-72 mg HA (g SiO₂)⁻¹ olduğu bulunmuştur. Ürünlerin düşük izoelektrik noktaya sahip oldukları ve geniş bir pH aralığında kararlı oldukları görülmüştür. Bu çalışmada 16 mg HA (SiO₂)⁻¹ olduğunda pH 7,3'e kadar dayanıklı hümik asit elde edilmiştir [28].

HPLC kolon materyalleri olarak hümik asit ve fülvik asitle polisiklik aromatik bileşiklerin sorpsiyonunu çalışan Kollist-Siigur ve arkadaşları, iki farklı hümik asitle bir fülvik asidi HPLC'de kolon materyali olarak kullanmak için silikaya kimyasal olarak immobilize etmişlerdir. İmmobilizasyonu, gluteraldehitin silikaya bağlanmasıyla oluşan serbest aldehit gruplarına hümik yada fülvik asidin amino gruplarının bağlanmasıyla gerçekleştirmişlerdir. HPLC kolon materyallerini, aynı prosedürleri blank kolon materyallerine hümik asit yada fülvik asit immobilize edilmeden uygulayarak karşılaştırmışlardır. Kolonu, silikajelin amino gruplarına hümik asitin karboksil gruplarının bağlanmasıyla elde etmişlerdir. Dört kolonda 45 tane polisiklik aromatik bileşiğin tutulma faktörlerini HPLC vasıtasıyla tespit etmişlerdir. Tekniğin avantajının kolaylıkla çalışılabilen bileşiklerin sayısını arttırdığını göstermişlerdir [29].

Cezikova ve arkadaşları, kesikli sistemde katı hümik asitlerin metal iyonları (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) ile etkileşimlerini incelemişlerdir. Metallerin hümik asitin yüzeyine tutunmalarının pH'a oldukça bağlı olduğunu göstermişlerdir. Metal bağlama kapasitelerini, 1,7 mmol/g (Pb) ile 0,4 mmol/g (Fe, Ni, Zn) arasında değişen metal-hümat bağlanmalarından yorumlamaya çalışmışlardır. Metal katyonları araştırmalarından, katı hümik asite Pb⁺² bağlanmasının en güçlü olduğu sonucuna varmışlardır. Metal-hümat bağlarının diğerlerinde bağlanma gücünün yukarıda verilen sırayla

oluşturduğunu ve metal-hümat komplekslerinin kararlılık sabitlerinin de aynı sırada değiştiğini belirtmişlerdir [30].

Martyniuk ve Wieckowska, kahverengi kömürlerden ekstrakte edilmiş hümitik asitler üzerine 17 metal iyonunun adsorpsiyonunu incelemişler ve hümitik asitlerin katı ve jel formlarının iyon değıştirme kapasitesini araştırmışlardır. Hümitik asitlerin aktif merkezlerine yüksek ilgiyi Pb, Ag, Hg, Cu, Ba ve Cd metallerinin gösterdiğini kanıtlamışlardır. Hümitik asidin hem katı hem de jel formlarının; Pb^{+2} iyonlarını seçici adsorplarken, hümitik asidin jel formunun Cr^{+3} ve Al^{+3} iyonlarını seçici adsorpladığını göstermişlerdir [31].

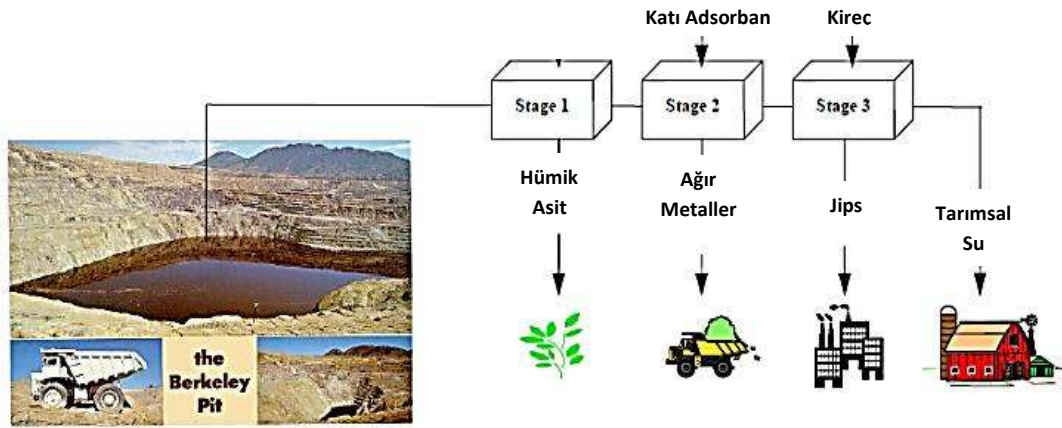
Gardea-Torresdey ve arkadaşları bataklık kömüründen ekstrakte edilmiş hümitik asit, hümin ve bataklık kömürünün Cu(II) bağlama özelliklerini araştırmışlardır. Kesikli sistem pH denemeleri Cu(II)'nin adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğunu göstermiştir. pH 4,0 ve 5,0 değerlerinde üç biyokütleyle bağlanmanın Cu(II) miktarının %99'u kadar olduğu sonucuna ulaşmıştır. Zamana bağlı olarak yürütölen deneyler Cu(II)'in çok hızlı tutunduğunu göstermektedir. pH 4,0'te Cu(II) bağlama kapasitelerinin; 16,1 mg / per gram bataklık kömürü, 28,2 mg / per gram hümitik asit ve 17,9 mg / per gram hümin olduğu sonucuna ulaşmıştır. Üç biyokütleyle bağlanan Cu(II)'in %90'dan fazlasını 0,1 M HCl uygulamasıyla geri kazanmıştır. Hümitik maddeler üzerindeki karboksil gruplarının trimetoksimetan varlığında gerçekleşen esterleşme ile Cu(II) bağlanmasında kullanıldığını ve Cu(II) bağlanmasında artış olduğunu göstermişlerdir [32].

Laffert ve Hobdey, Avustralya'nın kahverengi linyitinin hem seçiciliğinin, hem de iyon değışim kapasitesinin incelenmesi amacıyla çalışmalarında Cu, Co, Ni, Zn, Mn ve Pb asetatlarının bir karışımını kullanmışlardır. Linyitler Pb ve Cu iyonları için seçici adsorban maddelerdir. Genellikle tekli çözelti için iyon değışim kapasitesi 0,4 meq/g iken, karışım durumunda yarı yarıya düşüş olmaktadır. Kahverengi linyitlerin Zn, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Cd ve Hg iyonları üzerindeki iyon değışim kapasiteleri, artan pH ile birlikte artış göstermiştir. Bu

değişim 0,03-0,53 meq/g aralığında olmuştur. Bununla beraber Cd, Hg ve Pb iyonlarının en düşük kapasitede olduğu gözlenmiştir [33].

Orlow ve arkadaşlarının yaptıkları muhtelif kaynaklardan elde edilen hümik asitlerin Cu, Pb ve Zn iyonları üzerinde adsorpsiyon çalışmaları göstermiştir ki, turbadan elde edilen hümik asit en yüksek iyon değişim kapasitesine sahiptir. Çalışmalarında adsorplayabildikleri iyon miktarları 21-38 mg Pb/g, 11-14 mg Cu/g ve 6-12 mg Zn/g şeklindedir [34].

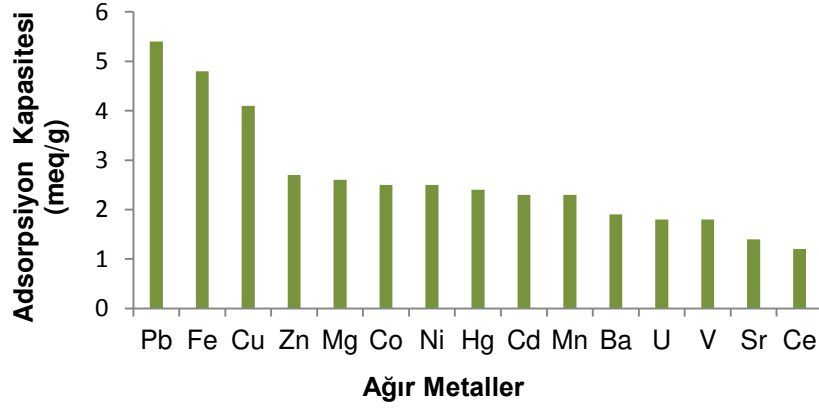
Kömür biyodönüşümü alanında Amerika Birleşik Devletleri'nde faaliyet gösteren biyoteknoloji şirketi Arctech Inc. Firması kömürden toprak düzenleyici madde ve adsorban madde üretilmesi konularında çalışmalar gerçekleştirmektedir. Firma tarafından biyoteknolojik yöntemle üretilmiş sıvı haldeki hümik esaslı adsorban, zirai açıdan uygun metal içeren sudaki metalleri kompleksleme yoluyla giderdikten sonra sistemden ayrılarak gübre olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.9) [35].



Şekil 2.9. Adsorban maddenin kullanımına ait akım şeması

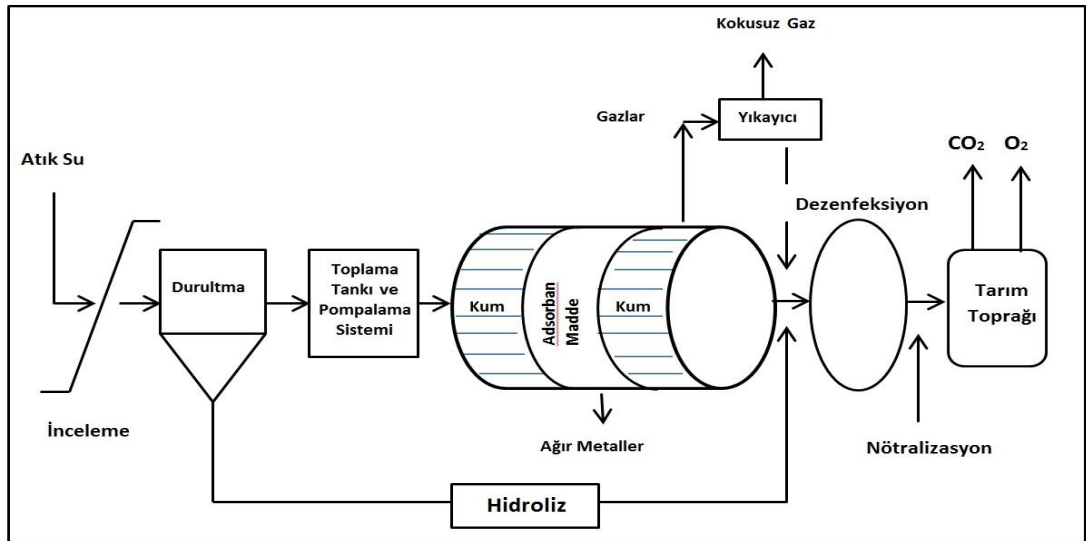
Arctech Inc. Firması tarafından üretilen hümik asit esaslı adsorban maddenin, ağır metal iyonlarının su ortamından uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılmış olduğu belirtilmiş ve elde edilen katı adsorban

maddenin ağır metalleri adsorplama kapasitesi Şekil 2.10' da gösterilmiştir [35].



Şekil 2.10. Adsorban maddenin metal uzaklaştırma kapasitesi

Artech Firması tarafından geliştirilen yöntemle elde edilen adsorban maddenin yatay kum filtreleri ile birlikte kullanımını gösteren akım şeması Şekil 2.11'de verilmiştir [35].

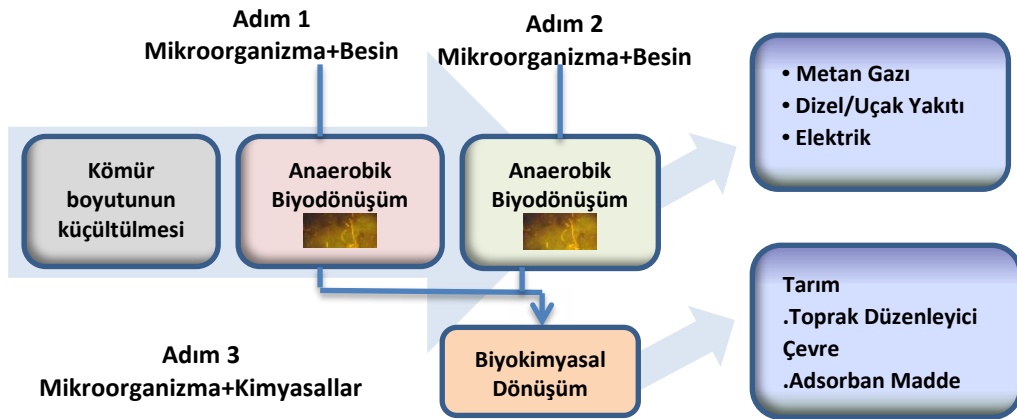


Şekil 2.11. Adsorban maddenin yatay kum filtrelerinde kullanımını gösteren akım şeması

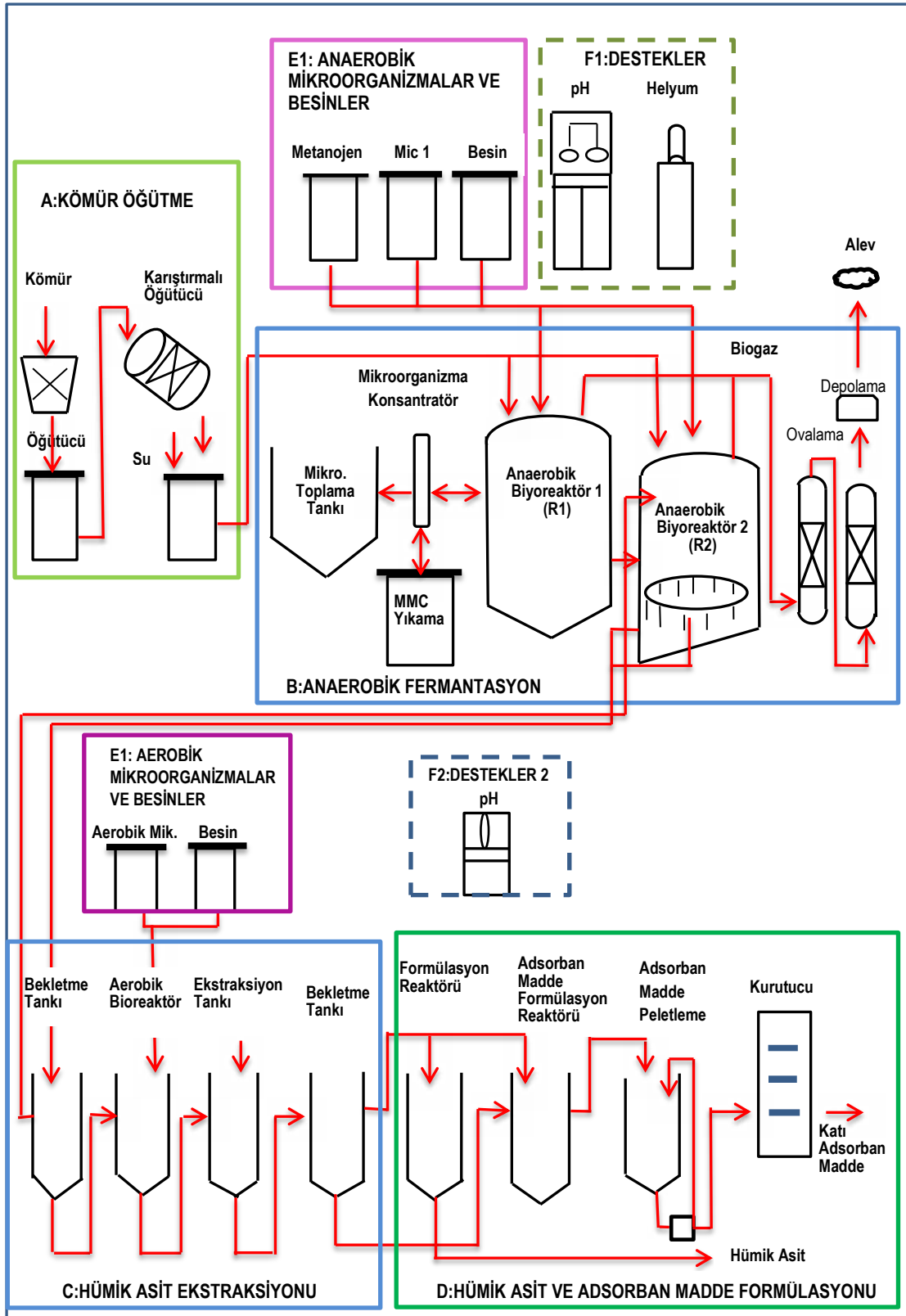
3. MATERYAL VE METODLAR

3.1. Hümik Asit Esaslı Adsorban Madde Eldesi

Tez çalışması kapsamında; adsorban madde elde etmek için TKİ tarafından Gazi Üniversitesi Teknopark yerleşkesinde kurulan kömür biyoteknoloji tesisi pilot çalışma alanı olarak seçilmiştir. Bu tesisin temel çalışma prensibi; linyitin, termit karıncası bağırsaklarından elde edilen anaerobik mikroorganizmalar vasıtasıyla biyolojik olarak biyogaza dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu aşamada hazmedilemeyen kömür aerobik mikroorganizmalar vasıtasıyla biyokimyasal olarak hümik asit konsantresine dönüştürülmekte, hümik asit konsantresi daha sonra zirai uygulamalar için toprak düzenleyici madde ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan adsorban madde olarak formüle edilmektedir (Şekil 3.1). Kömürün substrat olarak kullanıldığı sistemde, mikroorganizmaların anaerobik fermentasyonu sonucu metan gazı üretimi ile aerobik fermentasyon ve biyokimyasal dönüşüm sonucu hümik asit ve adsorban madde üretimi Şekil 3.2’ de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Mikrobiyal ve biyokimyasal süreçler



Şekil 3.2. Kömür biyoteknolojisi pilot tesisi akış diyagramı

Gazi Üniversitesi Teknopark Yerleşkesi'nde yer alan mevcut tesis 2 modül üniteden oluşmaktadır (Şekil 3.3).

A - Mobil Pilot Tesisi Modül 1:

- Öğütme Alt Sistemi
- Anaerobik Fermentasyon

B - Mobil Pilot Tesisi Modül 2:

- Hümik Asit Formülasyon Ünitesi
- Adsorban Madde Formülasyon Ünitesi



Şekil 3.3. Mobil pilot tesisi modül I ve modül II

Tesise beslenecek olan kömürün hümik asit ve kül içeriğinin tespit edilmesi amacıyla TKİ'nin değişik sahalarından getirtilen kömürler hümik asit ve kül içerikleri bakımından laboratuvarda analiz edilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. TKİ sahalarından alınan kömür numunelerinin analiz sonuçları

	TK-L1	TK-L2	TK-L3	TK-L4	TK-L5	TK-L6
Nem, %	59,93	35,50	13,87	9,66	46,32	22,34
Hümik Asit (kuru bazlı), %	11,53	4,89	14,74	1,13	79,09	2,68
Kül (kuru bazlı), %	18,88	43,24	40,43	53,87	16,22	49,96

TK-L1: Adana - Tufanbeyli

TK-L2: Konya - Ilgın

TK-L3: Muğla - Yeniköy

TK-L4: Kütahya - Tunçbilek

TK-L5: Bursa - Davutlar

TK-L6: Linyit Numunesi (Numune kaynağı bilinmeyen)

Tesise beslenecek olan kömürde, hümik asit oranının yüksek (%50-70), kül oranının düşük olması (%25-30) tercih edilmiştir. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen analizler neticesinde, en yüksek hümik asit ve en düşük kül içeriğine sahip olması nedeniyle sistemde besleme stok hammaddesi olarak Bursa kömürünün kullanılmasına karar verilmiştir.

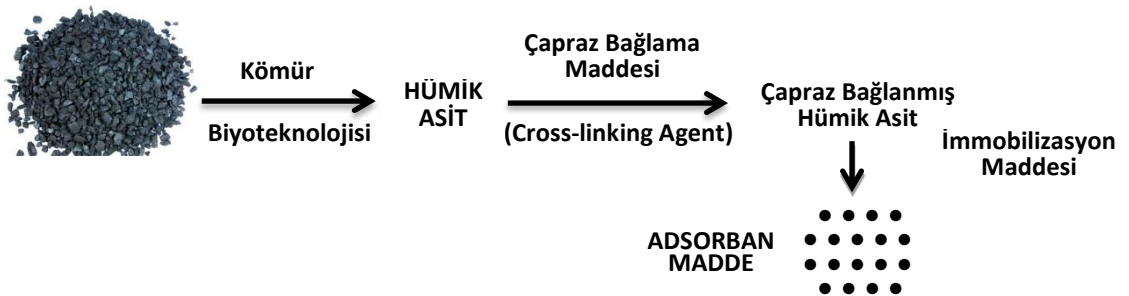
Kömür biyoteknolojisi pilot tesisinde kömürün anaerobik mikroorganizmalar tarafından biyolojik yolla ayrıştırılması ve biyogaz üretilmesinin ardından hazmedilemeyen kömür şlamı, hümik asit ekstraksiyonu için çökeltme tankına aktarılmaktadır (Şekil 3.4). Çökeltme tankından aerobik reaktöre alınan kömür şlamı aerobik mikroorganizmalar ilavesiyle 24 saat süreyle inkübasyona tabi tutulmaktadır. KOH (potasyum hidroksit) ilavesiye pH 8 seviyesine getirilmekte, bu işlemi takiben oluşan kömür şlamı hümik asit

formülasyon tankına alınarak üzerine bir miktar (90 kg) kömür eklenmektedir. Bu arada tanka pH 12'ye ayarlanacak şekilde 30 kg KOH ilavesinin ardından, tankın sıcaklığı 60°C'ye çıkartılarak konsantre hümik asit oluşumu gerçekleşmektedir.

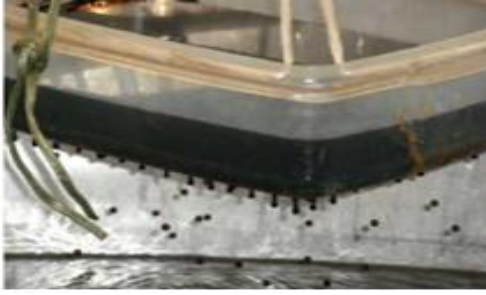


Şekil 3.4. Hümik asit formülasyon üniteleri

Çözünürlük özelliği hümik asitin adsorban madde olarak kullanılmasını engellemektedir. Dolayısıyla; kömür biyoteknolojisi tesisinde elde edilen hümik asit konsantresinin çözünmez hale getirilmesi yani hareketsizleştirilmesi (immobilize) amacıyla, çapraz bağlama (cross-linking) immobilizasyon metodu uygulanmıştır. Bu amaçla; 20 L konsantre hümik asit adsorban madde formülasyon tankına aktarılmış ve üzerine 5 L su ve 10 L çapraz bağlama materyali glutraldehit ilave edilerek çapraz bağlı hümik asit elde edilmiştir. Elde edilen çapraz bağlı hümik asit, kalsiyum klorür (CaCl_2) çözeltisi içerisinde düşük hızda damlatılarak immobilize adsorban madde taneciklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).

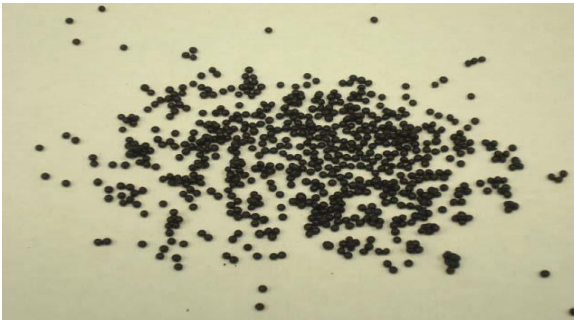


Şekil 3.5. Kömürden hümik asit esalı adsorban madde üretimi diyagramı



Şekil 3.6. Adsorban madde üretim çalışmaları

% 90 oranında serbest ve bağlı nem içeren ıslak adsorban madde tanecikleri fırın paletlerine serilmiş ve paletler kurutma işlemi için raflı fırına yerleştirilmiştir. Islak taneciklerin yüzeyine ısıtıcı fan ile sıcak hava üflenmiştir. Taneciklerin ufalanmaması için kurutma işlemi 55 - 60 °C'de gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Bursa kömüründen elde edilen adsorban madde

3.2. Analiz Metodları

3.2.1. Ağır metal analizleri

Ağır metal analizleri, TKİ tarafından Gazi Üniversitesi Gölbaşı Teknopark Yerleşkesinde kurulmuş olan kömür biyoteknoloji laboratuvarında yapılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Laboratuvar çalışmaları

Ağır metal analizleri, Varian marka Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre (AAS) cihazının alev modunda yapılmıştır. Cihazda Cu ve Zn oyuk katot lambalarıyla çalışılmış ve her bir element için AAS çalışma koşullarının optimizasyonu yapılmıştır. Cu analizleri 324,8 nm ve Zn analizleri ise 213,9 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Dedeksiyon limitleri Cu için 0,077 ppm ve Zn için 0,018 ppm'dir.

Deneylerde kullanılan Cu^{+2} ve Zn^{+2} metallerinin 1000 mg/l'lik standart çözeltileri Hach Lange firmasından, konsantre hümkik asitin çözünürsüzleştirilmesi işleminde kullanılan $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (glutaraldehit) ve CaCl_2 (kalsiyum klorür) Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2.2. Kesikli (Batch) sistemde adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında ağır metal içeren sentetik atıksular hazırlanmış ve hümkik asit esaslı adsorban madde ile Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin giderim veriminin belirlenmesi amacıyla değişik bekleme sürelerinde, stok çözeltideki değişik ağır metal konsantrasyonlarında, farklı adsorban madde dozlarında ve farklı pH değerlerinde kesikli çalışmalar yapılmıştır.

Belli bir zamanda adsorban madde üzerine adsorplanan madde miktarını hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$V \times (C_o - C_e) = m \times q \quad (3.1)$$

Burada;

V: Çözelti hacmi (L)

C_o: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m: Adsorban madde miktarı (g/L)

q: Adsorpsiyon sonrası gram adsorban madde üzerine adsorplanmış adsorbat miktarını (mg/g) göstermektedir.

Adsorplanmış maddenin yüzdesini hesaplamak için ise aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\% \text{ Ads.} = \left[\frac{C_o - C_e}{C_o} \right] \cdot 100 \quad (3.2)$$

Burada;

C_o: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Çözeltinin dengeye ulaştıktan sonraki konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir [36, 37, 38].

Kesikli çalışmaların 1. aşamasında minimum adsorban madde miktarı ile maksimum verim elde edilmeye çalışılmıştır. Kullanılan 1000 mg/L'lik Cu⁺² ve Zn⁺² stok çözeltilerinden 100'er mL alınıp, 1 L'lik balon jojelerde saf su ile seyreltilerek 100 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. 100 mL'lik erlenlerin içerisine ayrı ayrı 2; 4; 6; 8 ve 10 g adsorban madde konulmuş ve üzerlerine önceden hazırlanmış olan 100 mg/L'lik Cu⁺² çözeltisinden 50'şer mL ilave edilmiştir. Aynı işlem Zn⁺² ağır metali içinde gerçekleştirilmiş ve oda

sıcaklığında (20°C) 12 saat karıştırılan çözeltiler 1000 rpm'de 30 dakika santrifüj işlemine tabi tutulduktan sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu AAS'de okunmuştur.

Uygun adsorban madde miktarı belirlendikten sonra, 2. aşamada Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin hümik asit esaslı adsorban madde ile gideriminde temas süresinin etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında (20 °C) 100 mg/L'lik Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metal çözeltilerinden ayrı ayrı 250'şer mL erlenlerin içerisine konulmuş ve üzerine 1'er g adsorban madde ilave edilmiştir. Belirli zaman aralıklarında (2, 4, 6, 8, 10, 12 saat) alınan numuneler 1000 rpm'de 30 dakika santrifüj işlemine tabi tutulduktan sonra çözeltilerdeki metal iyonu konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

3. aşamada Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metal iyonları ve adsorban madde ikilisi için uygun olan pH değerlerinin bulunması amacıyla adsorpsiyon işlemi pH 2-10 aralığında yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle 2-10 arasında ayarlanmıştır. pH değerleri 2-10 arasında ayarlanan 100 mg/L'lik Cu^{+2} ve Zn^{+2} çözeltilerinden 250'şer mL ile hümik asit esaslı adsorban maddeden 1'er g alınarak 250 mL'lik erlenlerde, oda sıcaklığında (20°C) 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 1000 rpm'de 30 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuş çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

Adsorpsiyon deneylerinin son aşamasında 1000 mg/L'lik stok Cu^{+2} ve Zn^{+2} çözeltilerinden saf su ile seyreltmeler yapılarak 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan Cu^{+2} çözeltilerinden erlenlere 50'şer mL konulmuş ve üzerlerine 0,3'er g adsorban madde ilave edilmiştir. Aynı işlem Zn^{+2} çözeltisi içinde gerçekleştirilmiş ve oluşturulan karışımlar oda sıcaklığında (20°C) 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 1000 rpm'de 30 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuş çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI

4.1. Kesikli (Batch) Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri ve Sonuçları

4.1.1. Adsorban madde miktarının etkisinin incelenmesi

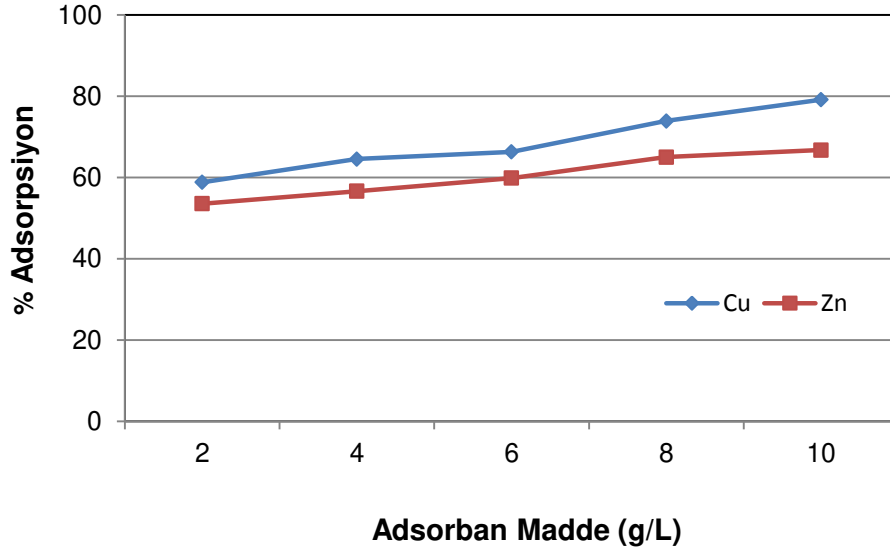
Kesikli çalışmaların ilk aşamasında; ağır metal gideriminde farklı adsorban madde miktarı parametresinin adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Çizelge 4.1' de farklı adsorban miktarları için Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorban madde üzerinde adsorplanmış adsorbat miktarları gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Adsorban miktarı ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

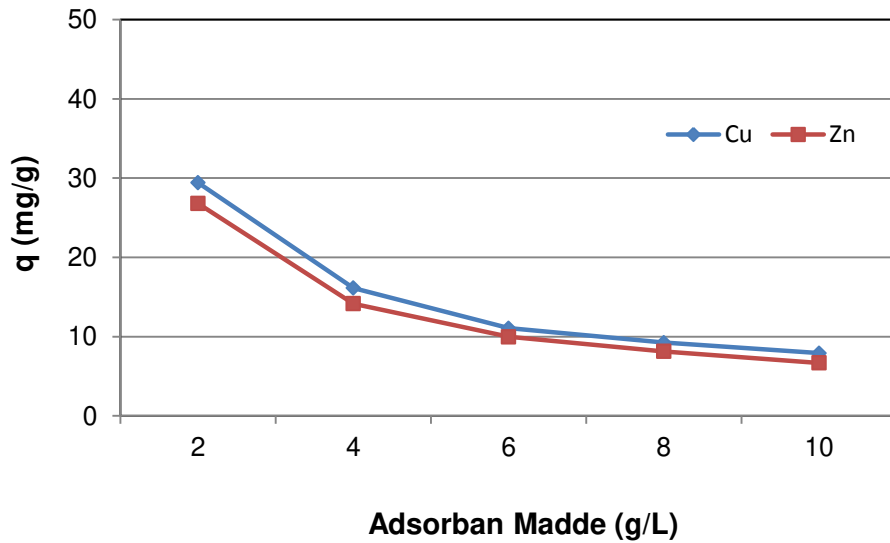
Adsorban Madde (g/L)	Cu^{+2}			Zn^{+2}		
	Cu^{+2} (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	Zn^{+2} (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
2	41,14	58,86	29,43	46,42	53,58	26,79
4	35,43	64,57	16,14	43,36	56,64	14,16
6	33,65	66,35	11,06	40,12	59,88	9,98
8	26,05	73,95	9,24	34,95	65,05	8,13
10	20,83	79,17	7,91	33,21	66,79	6,68

Hümk asit esaslı adsorban madde miktarının Cu^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonundaki etkisi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere, tutunma hızındaki artış hümk asitlerdeki karboksil ve hidroksil gruplarının değişebilir olması ve değiştirme için uygun ortamın oluşmuş olmasıyla açıklanabilir. Adsorban madde miktarı arttırılırsa daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma olayı da artacaktır. Sonuçlar adsorban madde miktarının artmasıyla beraber adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını göstermektedir.

Bu bilgiler ışığında; Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metalleri için en yüksek metal iyonu gideriminin 10 g adsorban/L çözelti olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1. Adsorban madde miktarına göre ağır metallerin % giderimi
(V:50mL, pH=6, T:20°C, t:12 saat, C_0 :100mg/L (Cu^{+2}), Zn:100mg/L (Zn^{+2}))



Şekil 4.2. Farklı adsorban dozlarında adsorplanan madde miktarı (q, mg/g)
(V:50mL, pH:6, T:20°C, t:12 saat, C_0 :100mg/L (Cu^{+2}), C_0 :100mg/L (Zn^{+2}))

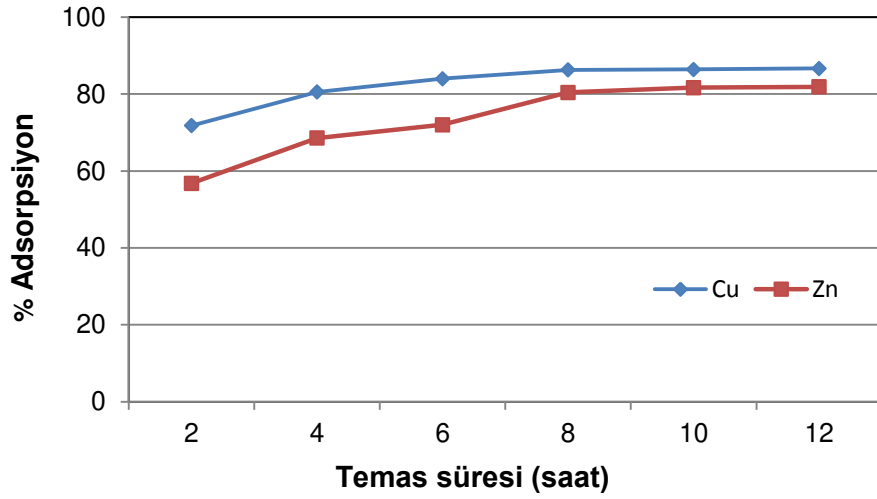
4.1.2. Temas süresinin etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon deneylerinin bu aşamasında, ağır metal iyonlarının hümik asit esaslı adsorban madde ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Çizelge 4.2'de temas sürelerine karşı Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorban madde üzerinde adsorplanmış adsorbat miktarları gösterilmiştir.

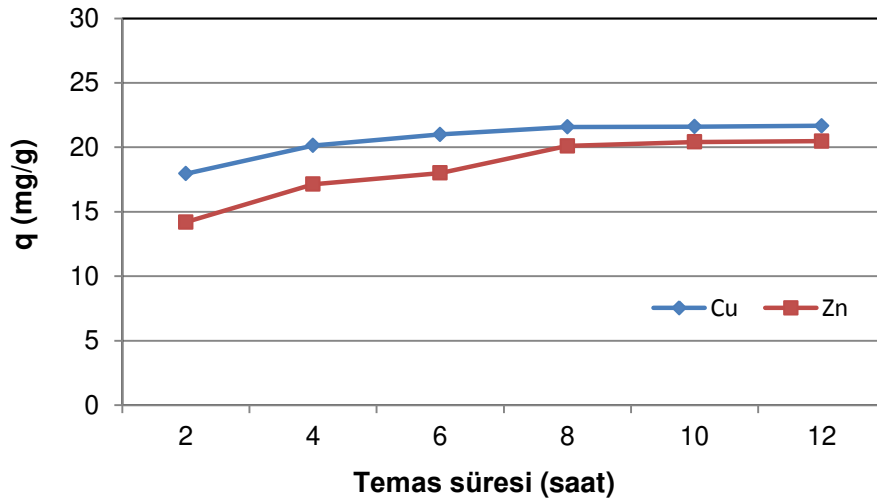
Çizelge 4.2. Temas süresi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

Temas Süresi (saat)	Cu^{+2}			Zn^{+2}		
	Cu^{+2} (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	Zn^{+2} (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
2	28,18	71,82	17,95	43,21	56,79	14,19
4	19,43	80,57	20,14	31,42	68,58	17,14
6	15,99	84,01	21,00	27,96	72,04	18,01
8	13,69	86,31	21,58	19,57	80,43	20,10
10	13,58	86,42	21,61	18,32	81,68	20,42
12	13,31	86,69	21,67	18,12	81,88	20,47

Adsorban maddeyle yapılan çalışmalarda zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 4.3). Özellikle 8. saatten sonra bakır adsorpsiyonun sabitlendiği yani doygunluğa ulaşıldığı görülmüştür. Çinko için de 10. saatten sonra doygunluğa ulaşılmıştır. Kesikli çalışmalar 12 saatlik bekleme sürelerine kadar devam ettirilmiştir. Bu süre boyunca herhangi bir desorpsiyon gözlenmemiştir. Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin tutunmasına zamanın etkisi belli bir aralıktan sonra çok az olmuş, çünkü dengeye gelinmiştir. Zamanın artışı ile önce adsorpsiyon artmış ve belli bir süre sonra dengeye erişilerek metal tutma hızı sabitlenmiştir. Metal tutunmasına zamanın etkisi belli bir aralıktan sonra çok az olmuştur, çünkü dengeye gelinmiştir.



Şekil 4.3. Farklı temas sürelerinde Cu^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyon yüzdeleri
(V:250mL, m:1 g, pH:7, T:20°C, C_0 :100mg/L (Cu^{+2}), C_0 :100mg/L (Zn^{+2}))



Şekil 4.4. Farklı temas sürelerinde adsorplanan madde miktarları
(V:250 mL, m:1 g, pH:7, T:20 °C, C_0 :100 mg/L (Cu^{+2}), C_0 :100 mg/L (Zn^{+2}))

Hümk asit esaslı adorbant maddeyle yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı ve sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bu durum; Karabulut ve arkadaşları ile Arpa ve arkadaşlarının kömürlerle yaptıkları çalışmalarda; Rengaraj ve arkadaşları ile Lakatos ve arkadaşlarının hümk asitler ile yaptıkları çalışmalarda zamanla adsorpsiyonun önce hızlı

artması ve bir plato değerinden sonra sabit kalması şeklinde kendini göstermiştir [39, 40]. Namasivayam ve Senthilkumar, farklı konsantrasyonlarda Cu^{+2} adsorpsiyon çalışmalarında, belli bir sürede dengeye erişildikten sonra, Cu^{+2} iyonlarının adsorbanla temas süresi arttırılınca çözelti konsantrasyonu fazla olsa bile Cu^{+2} adsorpsiyonunu değiştirmedini görmüşlerdir [41].

Yu ve arkadaşları, talaş tozunu adsorpsiyon işlemlerinde kullanarak sulu çözeltilerden bakır uzaklaştırmasını, kesikli kap metodu ile çalışmışlardır. Buna göre talaş tozları adsorban madde olarak kullanıldığında Cu^{+2} iyon çözeltisinin 3 saatten fazla karıştırılmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü maksimum Cu^{+2} iyonu uzaklaştırmaya 3 saat gibi kısa bir sürede ulaşıldığından daha uzun süre bekletilmeye ihtiyaç kalmamıştır [42].

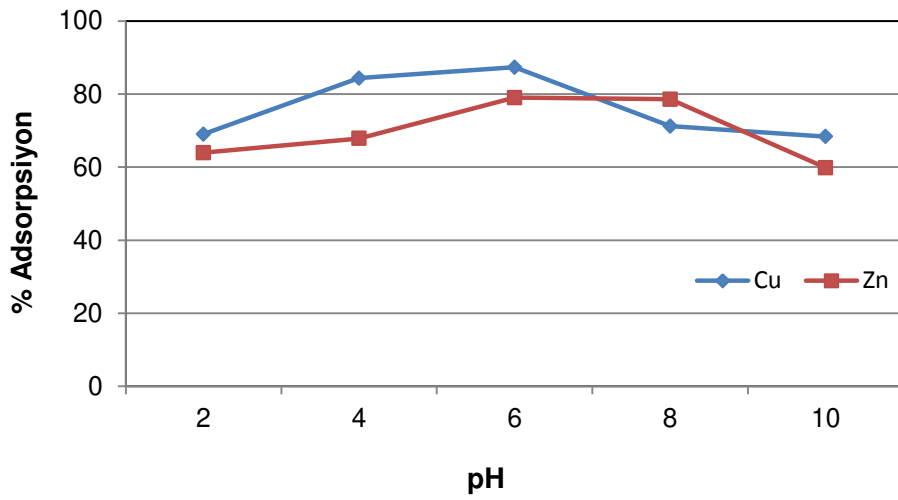
4.1.3. pH etkisinin incelenmesi

Ağır metal iyonlarının hümik asit esaslı adsorban madde ile adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinin etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Çizelge 4.3'te farklı pH değerlerine karşı Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorban madde üzerinde adsorplanmış adsorbat miktarları gösterilmiştir.

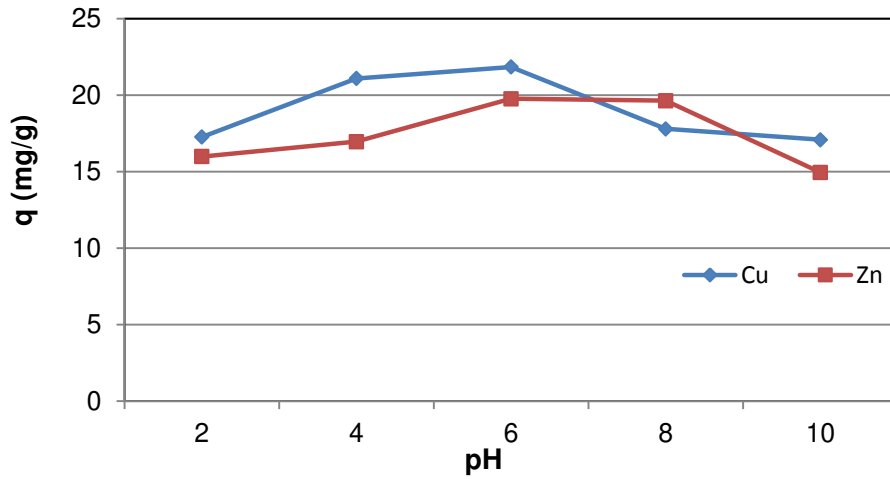
Çizelge 4.3. pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

pH	Cu^{+2}			Zn^{+2}		
	Cu^{+2} (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	Zn^{+2} (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
2	30,96	69,04	17,26	36,04	63,96	15,99
4	15,65	84,35	21,09	32,13	67,87	16,96
6	12,64	87,36	21,84	28,13	79,02	19,76
8	28,79	71,21	17,80	21,43	78,57	19,64
10	31,61	68,39	17,09	21,18	59,82	14,95

Metal iyonlarının dağılma katsayısının pH'ya sıkı bir şekilde bağlı olduğu grafikte görülmektedir. Atık suların çeşitli adsorbanlarla temizlenmesi esnasında sahip olduğu pH değerleri önemli bir faktördür. Yapılan deneylerde; adsorban maddenin ağır metal tutma oranının pH 6 değerine kadar arttığı, bu değerden sonra azaldığı görülmektedir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'dan da anlaşılacağı üzere adsorban maddenin adsorpsiyon özelliğinin pH 5-6 değerlerinde en yüksek değere ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.5. pH'nın Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları adsorpsiyonundaki etkisi (%)
(V:250 mL, m:1 g, T:20°C, t:12 saat, C₀:100mg/L (Cu²⁺), C₀:100mg/L (Zn²⁺))



Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde adsorplanan madde miktarları
(V:250 mL, m:1 g, T:20°C, t:12 saat, C₀:100mg/L (Cu²⁺), C₀:100mg/L (Zn²⁺))

Seco ve arkadaşlarının, granüler aktif karbonla Cu^{+2} ve Cd^{+2} uzaklaştırması çalışmalarından çıkarılan sonuca göre metal uzaklaştırması pH'ya oldukça kuvvetli bir şekilde bağımlıdır. Hümik asit esaslı adsorban madde ile farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen verilerin aksine; Seco ve arkadaşları tarafından, pH artışıyla metal uzaklaştırma kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış, yüzeydeki protonlar ve metal türleri arasındaki yarışmanın azalmasıyla ve pozitif yüklü bölgenin azalmasıyla açıklanabilmektedir [43].

Arslan ve arkadaşları, bazı polimerik sorbentlerle yapılan çalışmalarda Cu^{+2} ile yapılan deneylerde pH arttıkça tutmanın arttığını ve pH 5,0'ten sonra adsorpsiyonda azalma olduğunu belirtmişlerdir. Linyitler üzerindeki adsorplanan metallerin miktarı pH'nın bir fonksiyonudur. Çözelti ortamının pH'sı 2,0'den küçükse adsorpsiyon çok düşük, 2,0-4,0 arası ise adsorpsiyon artmakta ve pH 4,0 ve biraz yukarı değerlerde olduğu zaman adsorpsiyon maksimuma ulaşmaktadır [44].

Gardea-Torresdey ve arkadaşları, bataklık kömüründen ekstrakte edilmiş hümik asit, hümin ve bataklık kömürünün Cu^{+2} bağlanma özelliklerini araştırmışlardır. Kesikli sistem pH denemeleri Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olduğunu göstermiştir. pH 4,0 ve 5,0'da üç biyokütleyle bağlanmanın Cu^{+2} miktarının %99'u kadar olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Zamana bağlı olarak yürütülen deneyler Cu^{+2} 'nin çok hızlı tutunduğunu göstermektedir. pH 4,0'da Cu^{+2} 'nin bağlama kapasitelerinin; 16,1 mg/g bataklık kömürü ve 28,2 mg/g hümik asit olduğu sonucuna ulaşılmıştır [32].

Kislenko ve Oliinyk, sulu ortamdaki hümik asit ve hümik asidin sodyum tuzu ile Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} kationlarının bağlanmasını araştırdıkları çalışmalarında; pH'ın 3,0 ile 6,0 arasında olduğu durumlardaki bağlanmaları spektrometri ve potansiyometrik titrasyon teknikleriyle incelemişlerdir. Sonuç olarak hümik asitler ve sodyum tuzları pH 3,0 ile 5,0 aralığındaki sulu çözeltilerdeki çift yüklü geçiş metal kationlarını bağlayabildiklerini ve geçiş

metalinin hümik asite bağlanma miktarının pH 4,0'dan 4,6'ya artmasıyla arttığını bulmuşlardır. Hümik asitler ve hümik asidin sodyum tuzuyla çift değerlikli geçiş metallerinin potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki bükülme noktası; sırasıyla Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} için 1,6; 2,0 ve 1,4 mmol g^{-1} 'e denk olan $v[(M+2)/m\text{HA}]$ oranlarında meydana geldiğini ve bu durumun titrantların başlangıç pH'larına çok zayıf olarak bağlı olduğunu belirtmişlerdir [45].

Arpa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Beypazarı düşük kalorili kömürü kullanılarak düşük yada orta seviyede kirlilik gösteren sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Kömür yüzeylerinde karboksilik ve fenolik hidroksil fonksiyonel grupları bulunduğu için, iyon değiştirmeyle çözeltiden katyonları uzaklaştırmak, bu adsorpsiyon bölgeleriyle olmaktadır. Atık su numuneleri Ege bölgesindeki metal endüstrisi bölgesinden alınmıştır. Düşük kalorili kömürlerin etkili bir şekilde sulardan ağır metalleri uzaklaştırabileceği gözlenmiştir. Yüksek pH'da daha iyi tutulma kömürle metal iyonlarının şelatlaşmayla daha iyi reaksiyona girmelerindendir [39].

Cezikova ve arkadaşları tarafından North-Bohemia kömüründen elde edilen hümik asitler üzerinde çeşitli metallerin etkileşimi araştırılmıştır. pH arttıkça adsorpsiyonun artması hümik asitlerin yüzeyinin metal tutumunda oldukça bağımlı olduğu bulunmuştur. Metal hümat bağından metal bağlama kapasiteleri tahmin edilmiştir [30].

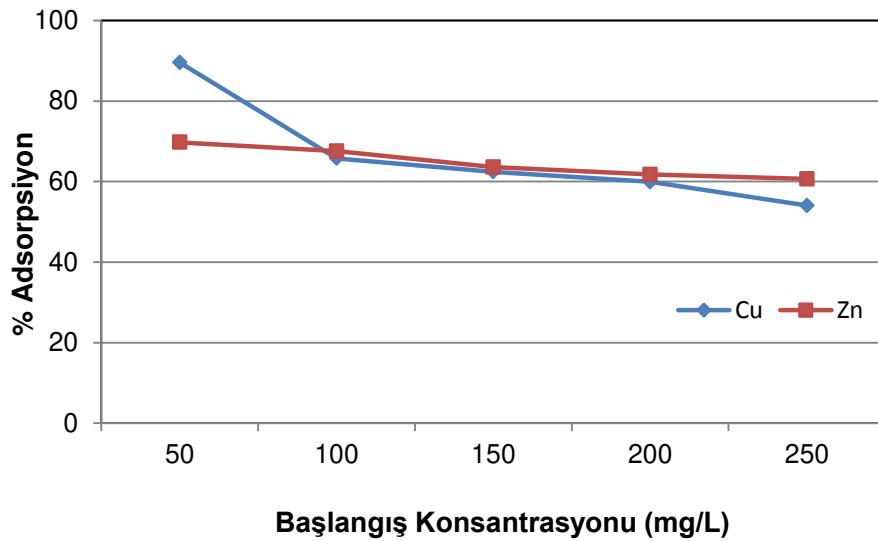
4.1.4. Başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon deneylerinin son aşamasında, ağır metal gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Çizelge 4.4' de farklı başlangıç konsantrasyonları için Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorban madde üzerinde adsorplanmış adsorbat miktarları gösterilmiştir.

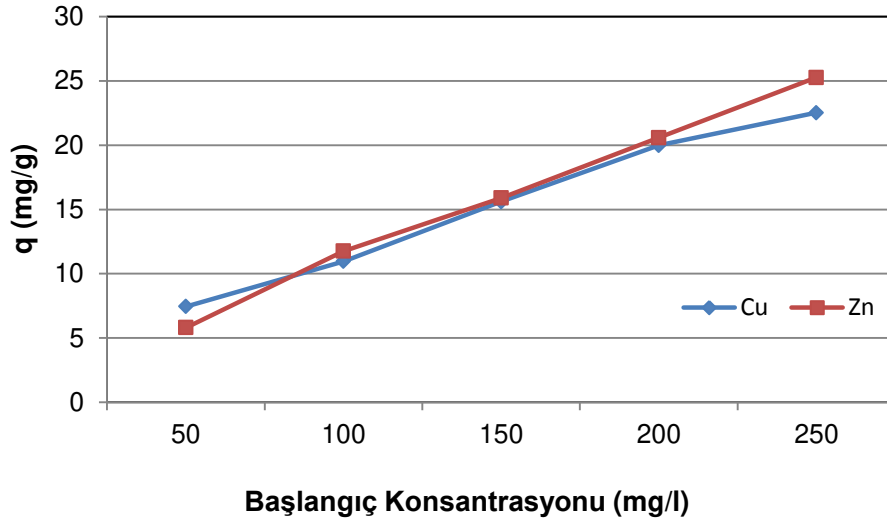
Çizelge 4.4. Başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasındaki ilişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Cu ⁺²			Zn ⁺²		
	Cu ⁺² (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	Zn ⁺² (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
50	5,21	89,58	7,46	15,12	69,76	5,81
100	34,21	65,79	10,96	32,43	67,57	11,76
150	56,32	62,45	15,61	54,61	63,59	15,89
200	80,12	59,94	19,98	76,52	61,74	20,58
250	114,86	54,06	22,52	98,41	60,64	25,26

Sonuçlar, hümik asit esaslı adsorban madde ile Cu⁺² ve Zn⁺² gideriminde, çözelti konsantrasyonun artması ile % adsorpsiyon oranının azaldığını göstermektedir. Şekil 4.7 başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyondaki etkisini göstermektedir.



Şekil 4.7. Başlangıç konsantrasyonun metal iyonu adsorpsiyonundaki etkisi
(V:250 mL, m:1 g, T:20 °C, t:12 saat, pH:6)

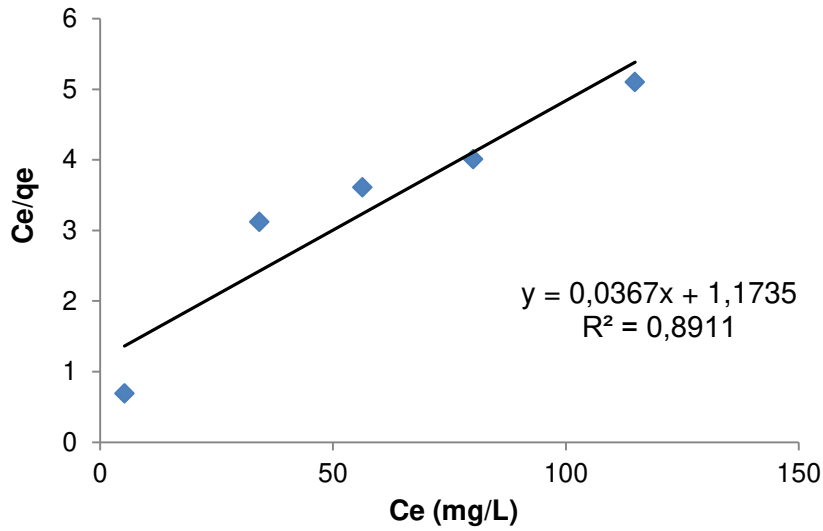


Şekil 4.8. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan madde miktarı
(V:250 mL, m:1 g, T:20 °C, t:12 saat, pH:6)

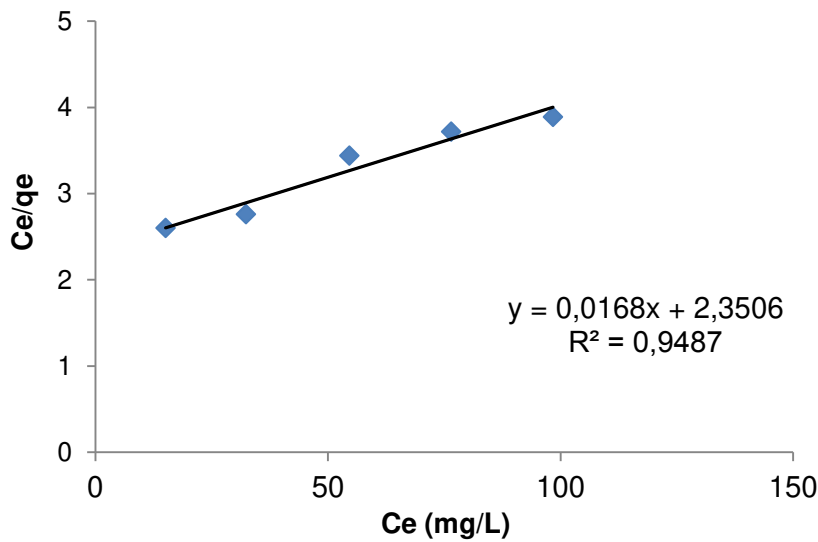
Karabulut ve arkadaşları, düşük ranklı Türk kömürlerinde sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını kesikli kaplarda adsorpsiyonla uzaklaştırmışlardır. Kömür yüzeyindeki karboksilik ve fenolik hidroksit fonksiyonel gruplarının, iyon değişirmesiyle çözeltiden katyonları uzaklaştırdığı belirtilmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında kesikli kap deneylerinde dengeye ulaşmak için minimum zaman 1 saattir. Linyit ve hümik asitlerle yapılan adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşma zamanında bu durum gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli adsorbanlarla farklı sürelerde adsorpsiyon dengesine ulaşmak değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; sorbentin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi), sorbent miktarı, iyon özellikleri (atomik/iyonik yarıçapları), metal türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve elbetteki aktif adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonlarının ilgisi gibi parametrelerdir. Bu yüzden adsorpsiyon hızları diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür [46]. Genel olarak metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır. Bu durum tercih edilemeyecek bir yaklaşımdır [47].

4.2. İzoterm Hesaplamaları

Bakır (Cu^{+2}) ve Çinkonun (Zn^{+2}) hümik esaslı adsorban madde üzerine adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Grafiklerin eğim ve kesim noktalarından Q° ve b sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.9. Cu^{+2} adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi
(m:0,3 g; C_0 :50, 100, 150, 200, 250 mg/L; pH:6; T:20°C)



Şekil 4.10. Zn^{+2} adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi
(m:0,3 g; C_0 :50, 100, 150, 200, 250 mg/L; pH:6; T:20°C)

Cu^{+2} ve Zn^{+2} için yapılan hesaplamalar sonucunda farklı giriş konsantrasyonlarına göre elde edilen Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri (Q° , b , R^2) Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cu^{+2} ve Zn^{+2} için Langmuir İzotermine ait sabitler

	Q°	b	R^2
Bakır (Cu^{+2})	27,77	0,031	0,891
Çinko (Zn^{+2})	62,5	0,007	0,948

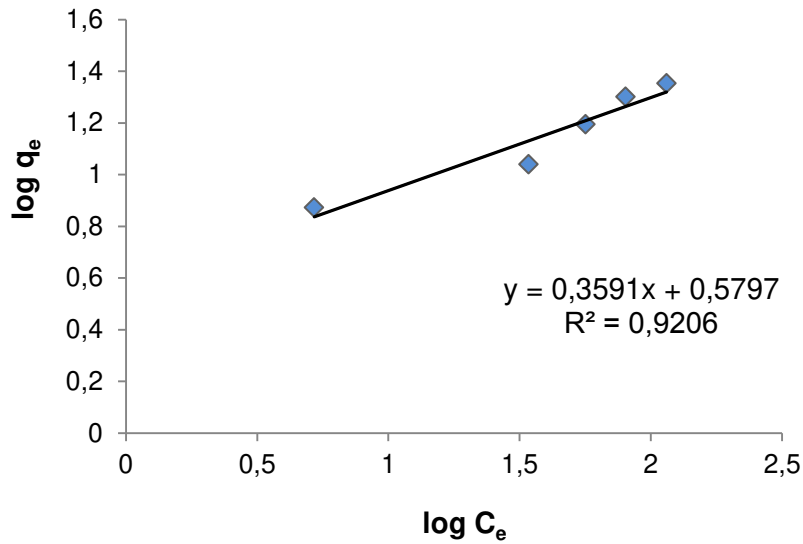
0,3 g adsorban madde dozunda değişik başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında birim adsorban madde başına adsorplanan bakır ve çinko miktarları ($q_e = X/M$) belirlenmiştir. Elde edilen değerler sırasıyla 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonları için 7.46, 10.96, 15.61, 19.98 ve 22.52 mg/g’dır. Aynı şekilde 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen q_e değerleri de 5.81, 11.76, 15.89, 20.58 ve 25.26 mg/g olarak hesaplanmıştır. Cu^{+2} ve Zn^{+2} için ayrı ayrı yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Langmuir izoterminden elde edilen Q° değerleri ise 27,77 ve 62,50 mg/g olarak bulunmuştur. Q° değerinin her iki metal için de farklı başlangıç konsantrasyonlarından elde edilen q_e değerlerinden yüksek çıkması bakır ve çinkonun hümik esaslı adsorban madde üzerine tek tabakalı bağlandığının da bir göstergesidir.

Başlangıç madde konsantrasyonlarına göre hesaplanan R_L değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında çıkması çalışılan bütün konsantrasyonlarda Cu^{+2} ve Zn^{+2} için iyi bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

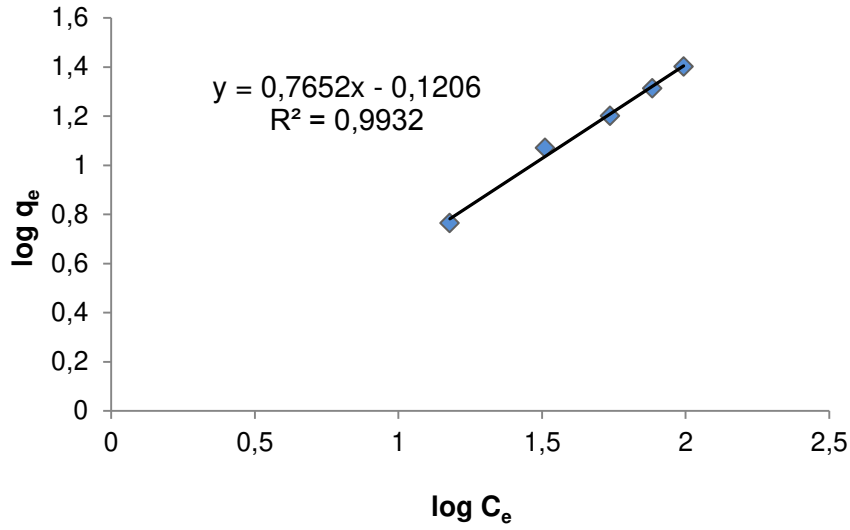
Çizelge 4.6. Başlangıç metal konsantrasyonlarına göre R_L değerleri

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	R_L (Cu^{+2})	R_L (Zn^{+2})
50	0,39	0,74
100	0,24	0,59
150	0,18	0,49
200	0,14	0,42
250	0,12	0,36

Hümk esaslı adsorban madde ile Cu^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonundan elde edilen Freundlich adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Cu^{+2} adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi
(m:0,3 g; C_o :50, 100, 150, 200, 250 mg Cu/L; pH:6; T:20 °C)



Şekil 4.12. Zn^{+2} adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi
(m:0,3 g; C_0 :50, 100, 150, 200, 250 mg Zn/L; pH:6; T:20 °C)

Çizelge 4.7’de ise Freundlich izotermine ait sabitler verilmiştir. Bu sabitlerden n, grafiğin eğim noktasından; K_F , grafiğin kesim noktasından hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Cu^{+2} ve Zn^{+2} için Freundlich izotermine ait sabitler

	K_F	n
Bakır (Cu^{+2})	3,79	2,79
Çinko (Zn^{+2})	0,76	1,71

n değerinin 1 ile 10 arasında olması iyi bir adsorpsiyonun göstergesidir [48]. Cu^{+2} ve Zn^{+2} için yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda bulunan n değerleri de bu aralıkta bir değer almaktadır ve buda iyi bir adsorpsiyon olduğunun ifadesidir. Deney sonuçlarının her iki izoterm modeline uygun olduğu ancak korelasyon katsayıları dikkate alındığında Freundlich modelinin Langmiur modelinden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının amacı; düşük kalorili kömürlerden alternatif ürünler elde edilebilmesi amacıyla Bursa kömüründen elde edilen hümik asit esaslı adsorban maddenin sulu çözeltilerde bulunan ağır metallerin giderilmesindeki etkinliğinin incelenmesidir. Bu çalışmada TKİ Kurumu tarafından Gazi Üniversitesi Teknopark Yerleşkesi'nde kurulan kömür biyoteknoloji tesisi pilot çalışma alanı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, Bursa linyitinden biyoteknolojik yöntemle elde edilen hümik asit esaslı adsorban madde ile Cu^{+2} ve Zn^{+2} metal katyonlarının adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli (Batch) adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilen deneylerde, metal iyonlarının tutulmasına etki eden pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve zaman gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Tesiste elde edilen adsorban maddenin ağır metalleri tutma etkinliğinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneylerde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Değişik adsorban madde miktarlarıyla yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, adsorban madde miktarının artması yani tutunulacak yüzey alanının artmasıyla beraber adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını göstermiştir.
- Ağır metal iyonlarının hümik asit esaslı adsorban madde ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığını ve daha sonra sabit bir değere ulaştığını göstermiştir.
- Ağır metal iyonlarının hümik asit esaslı adsorban madde ile adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinin etkisi incelenmiş ve deneyler

sonucunda adsorban maddenin adsorpsiyon özelliğinin pH 5-6 değerlerinde en yüksek değere ulaştığı görülmüştür.

- Kesikli çalışmaların son aşamasında; ağır metal gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda çözelti konsantrasyonun artması ile % adsorpsiyon oranının azaldığı görülmüştür.
- Cu^{+2} ve Zn^{+2} için ayrı ayrı yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Langmuir izoterminden elde edilen Q° değerleri ise 27,77 ve 62,20 mg/g olarak bulunmuştur. Q° değerinin her iki metal için de farklı başlangıç konsantrasyonlarından elde edilen q_e değerlerinden yüksek çıkması bakır ve çinkonun hümik esaslı adsorbent üzerine tek tabakalı bağlandığının da bir göstergesidir. Deney sonuçlarının her iki izoterm modeline uygun olduğu ancak korelasyon katsayıları dikkate alındığında Freundlich modelinin Langmuir modelinden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Bu çalışma sonunda, hümik asitin metaller için adsorpsiyon kabiliyetinin yüksek olduğu, metalleri adsorpladığı ve çözünürsüzleştirilmesi halinde adsorban madde olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bursa linyitinden elde edilen hümik asit esaslı adsorban madde ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, adsorban maddenin sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerini verimli bir şekilde uzaklaştırabildiği görülmüştür.

Yapılan çalışmalardan anlaşılabileceği üzere; Bursa linyitinden elde edilen hümik asit esaslı adsorban madde fiziksel ve kimyasal özellikleri yüksek adsorplama kapasitesine ve ağır metallere karşı yüksek seçilimliliğe sahiptir. Linyitten elde edilen hümik asit esaslı adsorban maddeler ile ağır metal tutulması çalışması çevre kirliliğini önlemede bir yöntem olarak kullanılabilir.

Son yıllarda ulusal çevre mevzuatının yerli kömürlerimizin yakılmasıyla ilgili getirdiği kısıtlamalar ve kömür kullanımının yarattığı çevresel sorunlar kömür kullanımının yaygınlaştırılmasında darboğazlar oluşturmaya başlamıştır. Bu nedenle; ülkemizde bol miktarda bulunan düşük kalorili kömürlerin bu ve benzeri şekillerde kullanılmasıyla hem çevresel faydalar sağlanmış, hem de doğal kaynaklar verimli bir şekilde değerlendirilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Meng, J., "Spectroscopic study of organo-clay and humic acid", Phd. Thesis, **Wyoming University Department of Chemistry**, Laramie, 3-4 (1998).
2. Heise, K.H., "**Radio chemie**", Rosendorf, 12,22 (1999).
3. Seki, H., Suzuki, A., "Adsorption of heavy metal ions onto insolubilized humic acid", **Journal of Colloid and Interface Science**, 171, 490-494 (1995).
4. Schenitzer, M., Khan, S.U., "The retention of hydrophobic organic compounds by humic acid", **Geochimica Acta**, 36(7): 745-754 (1972).
5. Hutchinson, G.E., Willey, J., "A treatise on limnology", **Inc., 1, NY**, 26-27 (1957).
6. Foissy, A., Elattar, A., Lamarche, J.M., "Adsorption of polyacrylic acid on titanium dioxide, **J. Colloid Interface Science**, 96(1): 275-287 (1983).
7. Killpos, S.D., Killpos V.J., "Introduction to organic geochemistry 2nd edition", **Wiley-Vch**, 275-312 (2004).
8. Tipping, E., "Cation binding by humic substances", **Cambridge University Pres**, 391-434 (2002).
9. Stevenson, F.J., "Humus chemistry: genesis, compositions, reactions.", 2 nd edition", **Wiley Interscience**, Newyork, 12 (1982).
10. TÜBİTAK-MAM, "Laboratuvar ölçekte hümik asit esaslı adsorban ve diğer alternatif maddelerin geliştirilmesi", 1-47, 56-82 (2010).
11. Kural, O., "Türkiye linyitlerinde hümik asit dağılımının incelenmesi", Doktora Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi**, İstanbul, 1-99 (1978).
12. Gökçe, C.E., "Farklı kaynaklardan üretilen adsorbanlar üzerinde hümik asitlerin adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 9-12 (2005).
13. Given, P.H., "Coal Science", In:Advances in Chemistry, Series 55, **American Chemical Society**, Washington DC, 58-642 (1966)
14. Van Kreuelen, D.W., "Coal Typlogy-Chemistry-Physics Constitution", **In:Coal Science and Technology 3**, Elsevier, 106-108 (1981).

15. Kovalenko, A.N., İlyukhina, E.A., Perminova, I.V., Ponomarenko, S.A., Hertkorn, N., Petrosyan V.S., "Synthesis of cross-linked humic substances using phenol-formaldehyde polycondensation", ***Proceedings of the 13. Meeting of the International Humic Substances Society*** 273-276 (2006).
16. Mersmann, A., "Adsorption", ***Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry B3***, VCHi Weinheim, 25-45 (1988).
17. Dabrowski, A., "Adsorption-its development and applications for practical purposes", ***Studies in Surface Science and Catalysis Elsevier***, 120 A, 3-55 (1999).
18. Spaul, A.J.B., "Adsorptive materials in materials and technology", ***Longman Group Ltd.***, 185-206 (1971).
19. Şengül, F., Küçükgül, E.Y., "Çevre mühendisliğinde fiziksel ve kimyasal temel işlemler ve süreçler", ***D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi***, İzmir, 9-33 (1997).
20. Göçhan, C., "Endüstriyel atık sulardaki ikili ağır metal iyonları karışımlarının tutuklanmış chlorella vulgaris'e biyosorpsiyonunun dolgu kolon reaktörde incelenmesi", Yüksek Mühendislik Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 10-51 (1998).
21. Göde, F., "Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması", Doktora Tezi, ***Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Konya, 11,95 (2002).
22. Moral, E., "Farklı iyon değiştirici reçineler ve doğal adsorbanlarla hazırlanan katı-faz kolonlarla krom türleri tayini", Yüksek Lisans Tezi, ***Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Isparta, 10-55 (2006).
23. Dinçtürk, E., "Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Isparta, 18-43 (2007).
24. Altuğ, F., "Çevre sorunları", Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı, Yayın No: 41, ***Uludağ Üniversitesi Basımevi***, Bursa, 30 (1990).
25. Kılıçarslan, S., "The adsorption of Cr^{+6} , Pb^{+6} and Cu^{+6} ions by microorganisms produced in the nutrition mediums containing heavy metal ions", Ms. Science Thesis, ***Department of Chemical Engineering***, Ankara (1999).

26. Perminova, I.V., "Directed chemical modification as a promising tool for designing humic materials with tailored properties", ***Faculty of Chemistry Moscow State University***, Russia, 37-40 (2006).
27. Seki, H., Suzuki, A., "Adsorption of heavy metal ions onto Insolubilized humic acid", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 171, 490-494 (1995).
28. Koopal, L.K., Tanya, P.G., Thomas A.D., "Binding of ionic surfactants to purified humic acid", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 275, 360-367 (2004).
29. Kollist-Siigur, K., "Sorption of polycyclic aromatic compounds to humic and fulvic acid HPLC column materials", ***J. Environ. Qual.***, 30, 526-537 (2001).
30. Cezikova, J., Kozler, J., Madronova, L., Novak, J., Janos, P., "Humic acids from coal of the North-Bohemia coal field II. metal-binding capacity under static conditions", ***Reactive and Functional Polymer***, 47, 111-118 (2001).
31. Martyniuk, H., Wieckowska, J., "Adsorption of metal ions on humic acids extracted from Brown coals", ***Fuel Processing Technology***, 84, 23-36 (2003).
32. Gardea-Torresdey J.L., Tang L., Salvador J.M., "Copper adsorption by sphagnum peat moss and its different humic fractions", ***Proceeding of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research***, 249-260 (2004).
33. Laffert, C., Hobdey, M., *Fuel*, 69, 84 (1990).
34. Orlov, D., Solownikowa, L., Sawrowa, A., "Dokl. Akad.", *Nauk*, 345, 535 (1995).
35. Arctech, Inc. Virginia-USA
36. McKay, G., "Use of Adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters", ***CRC Press***, USA (1996).
37. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", ***Gazi Kitapevi***, Ankara, 7-155 (2000).
38. Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A., Walker, G.M., "Sorption of Zn (II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents", ***Equilibrium and Kinetic Studies Article in Press***, 11-44 (2006).

39. Arpa, Ç. Başılmaz, E., Baktaş, S., Genç, Ö., Yürüm, Y., "Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from Waste Water", **Fuel Processing Technolgy**, 68, 111-120 (2000).
40. Rengaraj, S., Kyeong-Ho, Y., Seung-Hyeon, M., "Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins", **J. Hazardous Mat. B**, 87, 273-287 (2001).
41. Namasivayam, C. and Senthilkumar, S., "Adsorption of copper (II) by waste Fe(III) / Cr(III) hydroxide from aqueous solution and radiator manufacturing industry wastewater", **Seperation Science and Technology**, 34, 201-217 (1999).
42. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., "Removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper", **Journal of Hazardous Materials B**, 80, 33-42 (2000).
43. Seco, A., Gabaldon, C., Marzal, P., Aucejo, A., "Effect of pH, cation concentration and sorbent concentration on cadmium and copper removal by a granular activated carbon", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 74, 911-918 (1999).
44. Arslan, G., "Bazı polimerik sorbentlerin toksik metaller ile sorpsiyon, iyon değiştirme ve şelatlaşma özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, (2004).
45. Kislenko, N.V., Oliinyk, P.L., "Binding of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) cations with humic acids and their sodium salts in aqueous media", **Russian Journal of Applied Chemistry**, 76, 12, 1962-1964 (2003).
46. Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli A., Yürüm, Y., "Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals", **Separation Purification Technology**, 18, 177-184 (2000).
47. Erdem E., Karapınar N., Donat R., "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", **Journal of Colloid and Interface Science**, 280, 309-314 (2001).
48. Treybal, R. E. "Mass transfer operations", **3rd. Ed. New York**, Mc Graw Hill (1980).

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, Adı : ALPAY, Şebnem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 29.06.1977 İstanbul
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 540 18 36
Faks : 0 (312) 540 16 68
e-mail : sebnem.alpay@gmail.com

Eğitim

<u>Derece</u>	<u>Eğitim Birimi</u>	<u>Mezuniyet tarihi</u>
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	1999
Lise	Rize Lisesi	1995