



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

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SULARDAKİ NİKEL VE KADMIYUMUN
BENTONİT İLE GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nahide Feyza ÇETİN

DANIŞMAN

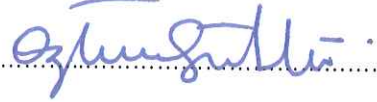
Dr. Öğretim Üyesi Özlem GÜLLÜ

AKSARAY, 2019

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162301406 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Nahide Feyza ÇETİN tarafından hazırlanan "SULARDAKİ NİKEL VE KADMİYUMUN BENTONİTLE GİDERİLMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Özlem GÜLLÜ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

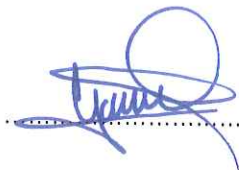
Üye: Doç. Dr. Serpil ÖZMİHÇİ

Dokuz Eylül Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Gülden GÖK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Tez Savunma Tarihi: 24/05/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Doç. Dr. Mehmet Ali HİNİS
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Nahide Feyza ÇETİN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ders ve tez dönemim boyunca, her konuda hiçbir şekilde desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle yol gösterici olan ve kendisiyle çalışmaktan büyük mutluluk ve onur duyduğum danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Özlem GÜLLÜ'ye; desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hakan Çelebi'ye, tez çalışmam boyunca yine bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Duygu YILMAZ'a; analizler ve çalışma süresi boyunca desteklerini esirgemeyen iş arkadaşlarım, Gizem HOCAOĞLU, Serdar GÖKŞEN, Sercan GÜRLEYİK, Ceyda BİLGİNAY, Sevgi DİNLER ve Sinem ŞİMŞEK'e; tezim aşamasında gerekli tüm ekipman ve desteği sağlayan NEN Mühendislik ve Laboratuvar Hizmetleri A.Ş.'ne; tezim için gerekli ham madde sağlanması konusunda desteklerinden dolayı TOLSA TURKEY MADENCİLİK SAN. ve TİC. A.Ş.'ne teşekkür ederim.

Ayrıca yaşamım boyunca her alanda sonsuz güvenini maddi ve manevi desteğini esirgemeyen koşulsuz sevdiğim koşulsuz sevildiğim her zaman “Canın Sağ Olsun” diyerek gücüme güç katan canım annem babam kardeşlerim ve rahmetli babaanneme teşekkür ederim.

Nahide Feyza ÇETİN

AKSARAY, 2019

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
3. SULARDA AĞIR METAL KİRLİLİĞİ	7
3.1. Nikel	11
3.2. Kadmiyum.....	11
4. AĞIR METALLER VE GİDERİM YÖNTEMLERİ	13
4.1 İyon Değiştirme	13
4.2 Kimyasal Çöktürme	14
4.3 Membran Filtrasyon	14
4.4 Biyosorpsiyon	15
4.5 Adsorpsiyon	15
5. ADSORPSİYON.....	16
5.1 Adsorpsiyon Mekanizması Ve Çeşitleri	17
5.2 Adsorpsiyon İzotermi	19
5.3 Langmuir Modeli.....	19
5.4 Freundlich Modeli	21
5.5 Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	21
5.5.1 Yüzey alanı ve tanecik boyutu.....	22
5.5.2 pH.....	22
5.5.3 Sıcaklık	22
5.5.4 Karıştırma hızı	23
5.5.5 Temas süresi	23
5.5.6 Başlangıç metal derişim konsantrasyonu	23
5.5.7 Adsorban türü ve miktarı.....	24
6. KİL MİNERALLERİ.....	25
6.1 Bentonit.....	26
6.1.1 Bentonitin özellikleri.....	26
6.1.2 Bentonitin kullanım alanları	27
6.1.3 Dünya ve Türkiye’deki bentonit rezervleri	28
7. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	29
7.1 Kullanılan Adsorban.....	29
7.2 Kullanılan Kimyasal	29
7.3 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	29
7.4 Numunelerin Hazırlanması	31
7.5 Deneysel Çalışmalar ve Sonuçlar	31
7.5.1 Adsorban dozajının nikel ve kadmiyum giderimine etkisi.....	33
7.5.2 Temas süresinin nikel ve kadmiyum giderimine etkisi	36
7.5.3 Sıcaklığın nikel ve kadmiyum giderimine etkisi	38
7.5.4 Adsorban boyutunun nikel ve kadmiyum giderimine etkisi.....	40
7.6 İzoterm İncelemeleri.....	42
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	46

KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ	52



YÜKSEK LİSANS TEZİ
SULARDAKİ NİKEL VE KADMIYUMUN BENTONİT İLE GİDERİLMESİ

Nahide Feyza ÇETİN

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Özlem GÜLLÜ

ÖZET

Çalışma kapsamında, bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle nikel ve kadmiyum giderimi incelenmiştir. Optimum giderim koşullarının belirlenmesi amacıyla deneyler her iki metal için gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen adsorban dozajı, temas süresi, sıcaklık ve adsorban boyutu parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır.

0,1 mg/L (100 ppb) başlangıç derişimi için en uygun adsorban dozajı nikel giderimi için 3 g/25 mL ve kadmiyum için 1 g/25 mL olarak belirlenmiştir. Nikel ve Kadmiyum gideriminde 30 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. 40 °C’de her iki ağır metal içinde maksimum adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorban boyutuyla ilgili Nikel gideriminde 0,5 mm boyuttaki bentonitle, kadmiyum giderimi içinse >2 mm boyutta en yüksek verim elde edilmiştir. Sürecin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, bentonitin sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde etkili ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği yargısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Nikel, Kadmiyum, Ağır metal giderimi, Adsorpsiyon.

Mayıs, 2019; 52 sayfa

M.Sc. THESIS
REMOVAL OF NICKEL AND KADMIUM IN THE WATER BY
BENTONITE

Nahide Feyza ÇETİN

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

Supervisor: Dr. Assistant Professor Özlem GÜLLÜ

ABSTRACT

The preparation of the study was carried out to determine the removal of nickel and cadmium from the aqueous solutions of bentonite treatment by adsorption method. The experiments, where optimum removal conditions were presented, were carried out for two metals. The adsorption efficiency of adsorbent dosage, contact time, temperature and adsorbent size parameters were investigated.

For the initial concentration of 0,1 mg / L (100 ppb), the optimal adsorbent dosage is 3 g / 25 mL for nickel removal and 1 g / 25 mL for cadmium. Adsorption equilibrium was reached in 30 chambers for nickel and cadmium removal. Maximum adsorption efficiency in two heavy metals at 40 ° C was achieved. The highest yield was obtained with 0.5 mm bentonite in terms of adsorbent size and > 2 mm in cadmium removal.

The process was found to be in accordance with Langmuir isotherm model. As a result, it has been concluded that bentonite can be used as an effective and economical adsorbent to remove nickel and cadmium ions from aqueous solutions.

Keywords: Bentonite, Nickel, Cadmium, Heavy metal removal, Adsorption.

May, 2019; 52 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 6.1. Bentonitin atomik yapısı.	26
Şekil 7.1. Deneyde kullanılan malzeme ve cihazlara ait fotoğraflar.	30
Şekil 7.2. Adsorban dozajının nikel adsorpsiyon giderim verimine etkisi ($t=60$ dk).34	
Şekil 7.3. Adsorban dozajının nikel adsorpsiyon giderim verimine etkisi ($t=30$ dk).34	
Şekil 7.4. Asorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi ($t=60$ dk).....	35
Şekil 7.5. Asorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi ($t=30$ dk).....	36
Şekil 7.6. Temas süresinin nikel giderim verimine etkisi.	37
Şekil 7.7. Temas süresinin kadmiyum giderim verimine etkisi.	38
Şekil 7.8. Sıcaklığın nikel giderim verimine etkisi.	39
Şekil 7.9. Sıcaklığın kadmiyum giderim verimine etkisi.	40
Şekil 7.10. Adsorban boyutunun nikel giderim verimine etkisi.	41
Şekil 7.11. Adsorban boyutunun kadmiyum giderim verimine etkisi.	42
Şekil 7.12. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.	43
Şekil 7.13. Kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.	44
Şekil 7.14. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.	44
Şekil 7.15. Kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Literatür çalışmalarına ait çizelge.	6
Çizelge 3.1. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.	8
Çizelge 3.2. Bazı ağır metallerin yaygın olarak kullanıldıkları sanayi sektörleri.	10
Çizelge 4.1. Metal giderim yöntemlerinin olumlu ve olumsuz yönleri.	13
Çizelge 6.1. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması.	25
Çizelge 7.1. Smektit grubu minerallerin kimyasal bileşimleri.	29
Çizelge 7.2. Ni için analiz sonuçları ve hesaplamaları.	32
Çizelge 7.3. Cd için analiz sonuçları ve hesaplamaları.	33
Çizelge 7.4. Adsorban dozajının nikel giderim verimine etkisi.	34
Çizelge 7.5. Adsorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi.	35
Çizelge 7.6. Temas süresinin nikel giderim verimine etkisi.	37
Çizelge 7.7. Temas süresinin kadmiyum giderim verimine etkisi.	37
Çizelge 7.8. Sıcaklığın nikel giderim verimine etkisi.	39
Çizelge 7.9. Sıcaklığın kadmiyum giderim verimine etkisi.	39
Çizelge 7.10. Adsorban boyutunun nikel giderim verimine etkisi.	40
Çizelge 7.11. Adsorban boyutunun kadmiyum giderim verimine etkisi.	41
Çizelge 7.12. Bentonit üzerine Cd ve Ni için kinetik ve izoterm sabitler.	43
Çizelge 8.1. Deney sonuçlarına göre optimum şartlar.	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ag	Gümüş
As	Arsenik
b	Langmuir Adsorpsiyon Sabiti (L/mg)
Be	Berilyum
C₀	Başlangıç Çözelti Derişimidir (mg/L)
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
C_e	Dengede Çözeltide Kalan Madde Derişimi (mg/L)
Cr	Krom
Cu	Bakır
dk	Dakika
g	Gram
Hg	Civa
KF	Adsorpsiyon Kapasitesini Gösteren Sabit ($\text{mg}(1-1/n)\text{L}^{1/n}/\text{g}$)
log	Logaritma
Mg	Magnezyum
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Mn	Mangan
n	Adsorpsiyon Şiddetini İfade Eden Sabit
Na	Sodyum
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
ppm	mg Çözünen / kg veya litre Çözelti
R²	Korelasyon Katsayısı
RES	λ dalga Boyundaki Renklilik Sayısı (RES) Değeri (m-1)
R_L	Boyutsuz Ayırma Faktörü
Se	Selenyum
TOK	Toplam Organik Karbon
V	Vanadyum
Zn	Çinko
%	Yüzde
°C	Santigrat derece
µg	Mikrogram
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q₀	Adsorbanın maksimum kapasitesi (mg/g)

1. GİRİŞ

Su, canlıların yaşamını devam ettirebilmesi için temel ihtiyaçlardan en önemlisidir. Su ihtiyacımızı karşıladığımız su kaynaklarımız ise günümüzde gelişen teknoloji, artan sanayileşme ve hızlı nüfus artışına bağlı olarak giderek kirliliğe maruz kalmaktadır. Su kirliliği günümüzde çok ciddi bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Su kaynaklarına ulaşım her zaman mümkün olamayacağı gibi ulaşılan bölgelerde ise farkında olmadan ciddi anlamda bir tahribatla karşı karşıya kalınmaktadır. Su kirliliğine neden olan parametrelerden bir tanesi belki de en önemlisi tezin de çalışma konusunu oluşturan ağır metallere dir. Ağır metallerin en önemli özelliklerinden bir tanesi toksik etki göstermesi olup bu elementlerin, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları dahi insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarları bile toksik etki gösterebilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Se, Ni, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Bu elementlerin toksik etkisinin yanında canlı organizmada birikmesi özelliği de su kirliliği konusunda bu elementleri önemli kılmaktadır (Bilgiç, 2013).

Bu çalışmada ağır metallere dir olan nikel ve kadmiyumun, doğal adsorban olan bentonit ile giderilmesi araştırılmıştır. Kil minerallerinden olan ve doğada bulunabilen bentonitin günümüzde kullanım alanları oldukça geniştir. Tez çalışması kapsamında yapılan analizler esnasında, sorbent maddenin tanecik boyutu, adsorpsiyon işlemi için harcanan temas süresi, sıcaklık ve sorbent maddenin miktarındaki değişimlerin adsorpsiyon verimine etkisi incelenerek 0,5 mm, 1 mm, 2 mm ve >2 mm olmak üzere 4 farklı tanecik boyutuna sahip bentonit örnekleri kullanılmıştır. Temas süresi için 15, 30, 60 ve 120 dk süreler seçilerek hazırlanan numuneler bu süreler boyunca çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalarda sıcaklık değerleri olarak 25, 30, 45 ve 60 °C seçilmiştir. Son aşamada ise sorbent miktarının adsorpsiyon verimine etkisini tespit etmek amacıyla 0,05, 0,15, 0,5 ve 1 gr'lık bentonitle diğer parametreleri sabit tutarak ayrı ayrı analizler yapıldı. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek verime sahip optimum giderim şartları tespit edilmeye çalışılmış olup deneyler NEN Mühendislik ve Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Doğal adsorban olarak kullanılan bentonit örnekleri ise Batı Anadolu'da yer alan Eskişehir ilinden temin edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Sulu çözeltilerden ve atık sulardan adsorpsiyon mekanizmasıyla ağır metallerin giderimi hakkında birçok bilimsel araştırma yapılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde bentonit ile nikel ve kadmiyum giderimi konusunda yapılmış çalışmalarla birlikte, giderimin farklı adsorbanlarla yapıldığı ve farklı süreçlerle gerçekleştirildiği çalışmalarla ilgili özet bilgiler bulunmaktadır.

Atıksulardaki Ni (II) iyonunun uzaklaştırılması amacıyla Ajmal (2000) tarafından yapılan çalışmada adsorban olarak portakal kabuğu kullanılmış ve adsorpsiyon sürecinin tek tabakalı ve endotermik olduğu saptanmıştır. Çalışma sonucunda Nikel adsorpsiyonunun sorbent dozajına, başlangıç derişimine, pH ve sıcaklığa bağlı olduğu tespit edilerek maksimum adsorpsiyon verimi 50°C sıcaklıkta, pH 6'da ve 50 mg/L'lik başlangıç derişiminde %96 olarak bulunmuştur. En yüksek desorpsiyon veriminin 0,05 M HCl ile elde edildiği belirlenmiştir.

Hasar (2003) yapmış olduğu çalışmasında badem kabuğundan oluşturulan aktif karbon üzerinde sulu çözeltiden Ni (II) iyonunun adsorpsiyonunu pH, temas süresi, adsorban dozajı, metal iyonunun başlangıç derişimi ve badem kabuğunun karbonizasyon sıcaklığı gibi parametreleri değiştirerek incelemiştir. Optimum adsorpsiyon şartları olarak 50 dakika temas süresi, pH 5, adsorban dozajı 5 g/L ve karbonizasyon sıcaklığını 700°C olarak belirlemiştir. Deneylerde 25 mg/L başlangıç derişimi ve 5 g/L adsorban dozajıyla %97,8 adsorpsiyon verimi elde etmiştir.

Çevik vd. (2008)'nin nikelin doğal bentonitle adsorpsiyonu ile ilgili yapmış oldukları çalışmalarında, optimum sorbent dozajının 6 g/L, sürecin 30 dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Çalışmada yapılan deneylerin, Langmuir ve Freundlich izotermine ve ikinci derece kinetik modelinde gerçekleştiği belirlenerek adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu gözlenmiştir.

Yüzer vd. (2001) yapmış oldukları çalışmada, atık sulardaki nikel iyonlarının kil minerallerinden bir tanesi olan sepiolit ile uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneylerde adsorpsiyon sürecinin 2 saatte dengeye ulaştığı, adsorpsiyon kapasitesinin pH'ın 7,95'e kadar yükseldiği, bu değerden sonra adsorpsiyon kapasitesinin düşüşe

geçtiği ve adsorpsiyon izoterminin Frumkin izotermine uygun olduğu tespit etmişlerdir.

Kaya (2011)'nın sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle nikel giderimi üzerine yaptığı çalışmada ise adsorban olarak kil minerallerinden klinoptilolit, bentonit ve sepiolit kullanılmıştır. Bu killer içerisinde en iyi giderim aynı adsorban dozlarında bentonitle sağlanmıştır. 0,1-1 g'lık adsorban dozları arasında yapılan çalışmada sepiolitin adsorpsiyon verimi %16-65 arasında, en iyi adsorpsiyon verimi pH 4'te gözlenmiştir. Deneyler süresince pH 9 değerinde çökme ve kristallenme oluşmuştur. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimlerinin doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Kullanılan adsorbanlar ile nikel adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu, kendiliğinden gerçekleşmediği ve katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığı tespit edilmiştir.

Akın (2015) tarafından sepiolitin demir oksit kaplanmasıyla hazırlanan adsorbanla sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarını adsorpsiyon yoluyla giderilmesi konulu çalışmada 50 mg/L başlangıç derişimi ile çalışıldığında en uygun adsorban dozajı nikel giderimi için 0,10 g/50 mL, kadmiyum giderimi için ise 0,05 g/50 mL olarak belirlenmiştir. Nikel ve kadmiyum adsorpsiyonlarında en uygun pH değeri çözeltilerin orjinal pH'ı olan 6 olarak belirlenmiştir.

Sen ve Gomez (2011)'in yapmış oldukları çalışmada doğal bentonit ile sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonunun giderimini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda çinko adsorpsiyon miktarının, başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti pH'ı ile arttığını, ancak adsorban miktarı ve sıcaklıkla azaldığını gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca termodinamik çalışmalarıyla, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu belirlemişlerdir.

Veli ve Alyüz, (2007) çalışmalarında bentonit ile sulu çözeltilerden bakır ve çinko giderimini incelemiştir. pH, kil miktarı, ağır metal konsantrasyonu ve adsorpsiyon temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisini değerlendirerek çalışma sonucunda doğal kilin etkinliğini belirlemek için kullanılan Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermelerinden her birinin doğrusal olduğunu tespit etmişlerdir. Reaksiyonun ikinci dereceden olduğunu, reaksiyonda pH arttıkça adsorpsiyonun arttığını

ve kısa bir süre sonra (çinko için beş dakika, bakır için on dakika) adsorpsiyonun tamamlandığını belirlemişlerdir.

Pradas vd., (1994) kadmiyum ve çinko iyonlarının doğal ve asit ve aynı zamanda ısıyla muamele edilmiş bentonit kullanarak sulu çözeltiden uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesinin ısı ile aktive edilmiş bentonit kullanıldığında arttığını, asit ile aktive edilen bentonit kullanıldığında azaldığını tespit etmişler. Bentoniti 0.5 ve 2.5 molar olan iki farklı sülfürik asit kullanarak aktive etmişlerdir. Yüksek konsantrasyonda adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını gözlemlemişlerdir.

Uraz (2015) çalışmasında, bentonit ile Zn^{+2} iyonu adsorpsiyon özellikleri incelemiş ve farklı miktardaki bentonit adsorbanları kullanarak gerçekleştirdiği deneyler sonucunda, adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı ancak q_e değerinin azaldığı belirlemiştir. 0,2 gram bentonit kullanılarak Zn^{+2} adsorpsiyonunun maksimum seviyeye ulaştığı ve artan bentonit miktarıyla bu seviyenin değişmediğini gözlemlemiştir. Çalışma sonucunda bu ortam koşulları için en uygun bentonit miktarının 0,2 gram olduğu belirtilmiştir. Bentonit ile yürütülen Zn^{+2} adsorpsiyonunda, adsorpsiyonun 15 dakikada yüksek adsorpsiyon verimine ulaştığı, 60. dakikadan itibaren çok az bir artış ile %96,80 olduğu ve bu değer artan zamanla değişmediği görülmüştür.

Donat vd. (2005) ise doğal bentonit ile Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının sulu çözeltide adsorpsiyonunu incelenmiştir. Çalışma kapsamında yapmış olduğu deneylerde adsorban boyutu, miktarı, pH, iyon derişimi, temas süresi ve sıcaklık değerlerindeki farklılıkların adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenerek adsorpsiyon prosesi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkovich izotermi ile değerlendirilmiştir. Sonuç olarak çalışma sonucunda doğal bentonitin Pb (II) ve Ni (II)'in sulu çözeltilerden giderimi için uygun adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Cr (VI) ve Ni (II) Metal iyonlarının adsorpsiyon ile giderimine zaman değişiminin etkisinin incelendiği Aysan (2014) tarafından yapılan çalışmada zamanla her iki metal için giderimin artmış olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda sıcaklık ve karıştırma hızı değişimlerinin metal iyonlarının gideriminde çok etkili olmadığı görülmüştür.

Rauf (2000) Fe (II) ve Mn (II)'nin bentonit üzerindeki adsorpsiyon davranışını; temas süresi, sorbent miktarı, pH ve adsorban konsantrasyonunun iyileştirilmiş koşullarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çalışmışlardır. Çalışmada termodinamik parametreler hesaplanarak, elde edilen adsorpsiyon analiz sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izo-termine yakın olduğunu tespit etmişlerdir.

Özcan (2010) yaptığı çalışmada, adsorban olarak doğal bentoniti; farklı pH, sıcaklık ve derişimlerde sulu çözeltiden kurşun (II) iyonlarını adsorplama kapasitesinin belirlenmesi için kullanmıştır. Adsorpsiyon için 5,5 pH değeri en uygun olduğunu belirtmiştir.

Gültekin (2009)'in "Bentonit Üzerine Kobalt ve Nikel'in Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu" adlı çalışmada farklı pH'larda hazırlanmış Co ve Ni metallerini içeren çözeltilerin bentonit üzerine tutunması incelenmiş, deneylerden elde edilen adsorpsiyon yüzdesinin pH derecesi ile doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Çalışma sonunda Co ve Ni için bentonit, herhangi bir özel işlem gerektirmeden kullanılabilen, ucuz ve kolaylıkla bulunabilen bir adsorban olduğu belirtilmiştir.

Orhan, (2017) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden Ni(II) giderimi için sabit yataklı kolonda adsorban olarak üzüm sapından hazırlanan yeni bir aktif karbon kullanılmışlardır. Deneylerde akış hızı, pH ve başlangıç iyon derişiminin etkileri incelenmiş ve sonuçlar arasında optimum adsorpsiyon şartları olarak 25°C sıcaklıkta 20 mg/L başlangıç Ni (II) konsantrasyonu için en yüksek giderim verimi (%92,3) pH 4'te tespit edilmiştir. Çizelge 2.1'de literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür çalışmalarına ait çizelge.

Çalışmayı yapan	Ağır metal	Kullanılan adsorban	Elde Edilen Sonuçlar							
			Sıcaklık °C	Ph	Derişim mg/L	Adsorban dozağı g/L	Süre dk	Verim %	İzoterm	Termodinamik
Ajmal	Ni(II)	Portakal kabuğı	50	6	50	-	-	96	Tek tabakalı	Endotermik
Hasar	Ni(II)	Badem kabuğundan oluşturulan aktif karbon	700	5	25	5	50	97,8	-	-
Çevik vd.	Ni(II)	Doğal Bentonit	-	-	-	6	30	-	Langmuir ve Freundlich ikinci derece kinetik model	Ekzotermik
Yüzer vd.	Ni(II)	Sepiolit	-	7,95	-	-	120	-	Frumkin	-
Kaya	Ni	Klinoptilolit	-	4	-	0,1-1		16-65	-	Endotermik
		Bentonit								
		Sepiolit								
Akın	Ni-Cd	Demiroksit kaplı sepiolit	-	6	50	Ni-0,10	-	-	-	-
						Cd-0,05				
Sen ve Gomez	Zn	Bentonit	-	-	-	-	-	-	Langmuir	Ekzotermik
Veli ve Alyüz	Cu-Zn	Bentonit	-	-	-	-	Zn için 5	-	Langmuir Freundlich ve Dubinin Radushkevich (D-R)	-
							Cu için 10		İkinci dereceden	
Pradas vd.	Cd-Zn	Doğal ve asit ve aynı zamanda ısıyla modifiye edilmiş bentonit	-	-	-	-	-	-	-	-
Uraz	Zn+2	Bentonit	-	-	-	0,2	15	96,8	-	-
Rauf	Fe (II) Mn (II)	Bentonit	-	-	-	-	-	-	Langmuir Freundlich	Endotermik
Özcan	Pb (II)	Bentonit	-	5,5	-	-	-	-	-	-
Gültekin	Co- Ni	Bentonit	-	-	-	-	-	-	-	-
Orhan	Ni(II)	Üzüm sapından hazırlanan aktif karbon	25	4	20	-	-	92,3	-	-
Çetin	Ni	Bentonit	40	-	0,1	3g/25ml	30	97,03	Langmuir	-
	Cd					1g/25ml		99,72		

3. SULARDA AĞIR METAL KİRLİLİĞİ

Su kirliliği genel olarak, su kaynaklarının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin negatif yönde değişmesiyle gözlenen ve direk veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanımında bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının deşarjı” şeklinde tanımlanmaktadır (Tosunoğlu vd., 1999). Günümüzde küresel ısınma ve iklim değişikliğinin etkisiyle azalan su kaynaklarımız, var olan sularımızın kirlenmesi, artan nüfus, enerji ihtiyacı ve sanayi faaliyetlerinin eklenmesi sonucunda çevre ve çevre teknolojilerinin gelişmesi gerektiği önem kazanmıştır. Zamanla artan çevresel kirlilik ve yasal düzenlemelere rağmen evsel ve endüstriyel atık sular birçok ülkede deşarj standartlarına uyulmadan doğrudan en yakındaki alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Sadece su kirliliği değil çevreye gelişigüzel dökülen katı atıklar ile nehir ve akarsulara arıtılmadan bırakılan atık sular doğrudan veya dolaylı olarak havayı, suyu ve toprağı kirleterek aynı atmosferde içiçe yaşayan her canlıyı olumsuz yönde etkilemektedir. Gelecek kuşaklara daha temiz ve yaşanabilir bir çevre bırakabilmek için bu atıkların, arıtılarak ve standartlara uygun halde zararsız düzeye indirildikten sonra alıcı ortamlara verilmesi gerekmektedir. Canlılık için temel ihtiyaç olan su kirliliği deyince aklımıza yeraltı ve yerüstü su kirliliği gelmektedir.

Sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç çeşit kirliliğe maruz kalmaktadır. Suların fiziksel kirliliği, suyun sahip olduğu fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH vb.) neticesinde meydana gelir. Biyo-birikim özelliğine sahip olan kurşun, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metaller, biyolojik yolla ayrışabilen organik maddeler ve inorganik yapıdaki atıklar, sularda kimyasal kirliliğe sebep olur. Kimyasal kirliliğin en önemli nedeni yoğun bir şekilde sanayi proses atıklarının herhangi bir arıtım işlemi yapılmadan sulara deşarjı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bazı endüstriyel atık sulardaki kalıcı kirleticiler alıcı su ortamında yoğunlaşma, canlıların dokularında birikme ve limit değerleri üzerinde canlıların üzerinde doğrudan toksik etki oluşturabilirler. Endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenme, çevrede geri dönüşü olmayan olumsuz bir etkiye neden olmaktadır.

Ülkeler, su kirliliğini engellemek ve belirli sınırlar içerisinde tutmak amacıyla yasal yollara ve yazılı kanunlara başvurmuştur. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği kıta içi yerüstü su kaynaklarını kirlenme açısından dört grupta toplamıştır. Sular tüm amaçlar

için doğrudan kullanılabilirse I. sınıf, arıtılarak kullanılabilirse II. ve III. sınıf sular ve sulama dâhil hiçbir amaçla kullanılamıyorsa IV. Sınıf sular olarak değerlendirilmektedir. Su parametrelerinin bu kalite sınıflarına göre limit değerleri Çizelge 3.1’de görülmektedir (T.C. Resmî Gazete, 2015).

Çizelge 3.1. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite Sınıfları ^(a)			
	I	II	III	IV
Genel Şartlar				
Sıcaklık (°C)	≤ 25	≤ 25	≤ 30	> 30
Renk (m ⁻¹)	RES 436 nm: ≤ 1,5 RES 525 nm: ≤ 1,2 RES 620 nm: ≤ 0,8	RES 436 nm: 3 RES 525 nm: 2,4 RES 620 nm: 1,7	RES 436 nm: 4,3 RES 525 nm: 3,7 RES 620 nm: 2,5	RES 436 nm: >4,3 RES 525 nm: >3,7 RES 620 nm: >2,5
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-9,0	< 6,0 veya > 9,0
İletkenlik (µS/cm)	< 400	1000	3000	> 3000
Yağ ve Gres	Yüzer halde yağ, katran gibi sıvı maddeler, çöp ve benzeri katı maddeler ile köpük bulunamaz.			-
(A) Oksijenlendirme Parametreleri				
Oksijen doygunluğu (%) ^(b)	>90	70	40	< 40
Çözülmüş oksijen (mg O ₂ /L) ^(b)	> 8	6	3	< 3
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	< 25	50	70	> 70
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ ₅) (mg/L)	< 4	8	20	> 20
B) Nutrient (Besin Elementleri) Parametreleri				
Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L) ^(c)	< 0,2	1	2	> 2
Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	< 5	10	20	> 20
Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	< 0,01	0,06	0,12	> 0,3
Toplam kjeldahl-azotu (mg N/L)	< 0,5	1,5	5	> 5
Toplam fosfor (mg P/L)	< 0,03	0,16	0,65	> 0,65
C) İz Elementler (Metaller) ve İnorganik Kirlilik Parametreleri ^(d)				
Alüminyum (mg Al/L)	≤ 0,3	≤ 0,3	1	> 1
Arsenik (µg As/L)	≤ 20	50	100	> 100
Bakır (µg Cu/L)	≤ 20	50	200	> 200
Baryum (µg Ba/L)	≤ 1000	2000	2000	> 2000
Bor (µg B/L)	≤ 1000	≤ 1000	≤ 1000	> 1000
Civa (µg Hg/L)	≤ 0,1	0,5	2	> 2
Çinko (µg Zn/L)	≤ 200	500	2000	> 2000
Demir (µg Fe/L)	≤ 300	1000	5000	> 5000
Florür (µg F ⁻ /L)	≤ 1000	1500	2000	> 2000
Kadmiyum (µg Cd/L)	≤ 2	5	7	> 7
Kobalt (µg Co/L)	≤ 10	20	200	> 200
Krom (µg Cr+6/L)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
Krom (toplam) (µg Cr/L)	≤ 20	50	200	> 200
Kurşun (µg Pb/L)	≤ 10	20	50	> 50
Mangan (µg Mn/L)	≤ 100	500	3000	> 3000
Nikel (µg Ni/L)	≤ 20	50	200	> 200
Selenyum (µg Se/L)	≤ 10	≤ 10	20	> 20
Serbest klor (µg Cl ₂ /L)	≤ 10	≤ 10	50	> 50
Siyanür (toplam) (µg CN/L)	≤ 10	50	100	> 100
Sülfür (µg S=/L)	≤ 2	≤ 2	10	> 10
Tehlikeli maddeler	Tehlikeli maddeler ve bu tabloda verilmeyen diğer kirleticiler konuyla ilgili ülke envan- teri (referans değerler) oluşturulduktan sonra, 1 Ocak 2016’den itibaren değerlendirilecek- tir.			
D) Bakteriyolojik Parametreler				
Fekal koliform (Membran)	≤10	200	2000	> 2000
Toplam koliform (Membran)	≤100	20000	100000	> 100000

Ağır metaller son zamanlarda çevreyi oluşturan zincirin her halkasında yer almaktadırlar. Bu kirleticiler, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen bu ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına taşınmasıyla su kaynaklarına geçerler. Ağır metaller yalnızca sucul yaşama olan zararları ve bitkiler üzerindeki toksik etkileri ile değil, aynı zamanda toprakta birikme potansiyeli ve gıdalara içeriğinde bulunması ile de önem taşımaktadırlar. İnsan vücuduna ise gıdalar, içme suyu ve solunum ile girmektedirler (Özcan, 2010).

Genel olarak yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementler ağır metal olarak tanımlanırlar. Ağır metallere örnek olarak; Bakır (Cu), Demir (Fe), Çinko (Zn), Kurşun (Pb), Cıva (Hg), Kobalt (Co), Krom (Cr), Nikel (Ni) ve Kadmiyum (Cd) verilebilir. Ağır metaller yer yüzeyinde doğal olarak bulunurlar ve bozulmayan ve yok edilemeyen özellikleri mevcuttur. Bazı ağır metaller belirli konsantrasyonlarda (mesela Cu, Se, Zn) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler ve zehirlenmelere yol açabilirler. Ağır metaller biyo-birikime yol açtığından oldukça tehlikeli maddelerdir. Günümüzde endüstrinin gelişmesi ile çevreye ve canlı ekosistemlere ağır metal salınımını artmış, canlılar üzerinde olumsuz etkiler görülmeye başlanmıştır.

Yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda bile ruhsal yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Cıva kükürtlü enzimlere bağlanan bu gruba en iyi örnektir (Duffus ve Howard, 1996). Bir metalin yaşam için gerekli olup olmadığı ilgili organizmaya bağlıdır. Mesela nikel bitkiler açısından toksik etki ederken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir (Siegel, 2002).

Biyo-birikim tanımı zamanla organizmalardaki kimyasal konsantrasyonun o kimyasalın doğadaki konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında artmasını ifade etmektedir. Sucul ekosistemlerde ağır metaller, doğal ve antropojenik etkiler nedeniyle de ortaya çıkabilir. Evsel ve endüstriyel atıklar ve neden olduğu atık sular, başlıca kaynaklar olarak sıralanabilir. Yerüstü sularında ağır metal kaynakları; atmosferik ve karasal taşınım, arazilerden taşınımları, kayaç ve su etkilenimi, volkanik ve hidrotermal faaliyetler, doğal ve jeokimyasal olaylar olarak gösterilebilir.

Metaller; çökelme, indirgenme, yükseltgenme gibi kimyasal olaylarla alıcı ortamlarda değişikliğe uğrayabilirler. Metalin kimyasal özellikleri ve konsantrasyonu biyokimyasal aktivitesini etkilemektedir. Farklı organik maddelerle bir araya gelen metal iyonları kompleks bileşikler oluştururlar ve bu metal kompleksler de suda tortulaşarak çökerler (Venedik, 2006).

Günümüzde çevreye deşarj edilen metallerin en fazla rastlanılan kaynağı olarak maden faaliyetleri gösterilebilir. Artan teknolojiyle çok fazla metal elementlerine duyulan ihtiyaç maden sektörünün artmasına neden olmuştur.

Maden endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarındaki prosesin bir devamı olan ve çevre için en büyük problem sayılan asidik maden drenajları, yüksek derişimlerde Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} , düşük derişimlerde Al^{+3} , Mn^{+2} ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır. Sanayi kuruluşlarıyla ilgili en çok kirlilik ve zehirlilik etkisine sahip başta metal kaplama sanayi olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, makine ve boya sanayilerinden çıkan atık sular vardır.

Çizelge 3.2.'de (Abalı vd., 2014) atık sulardaki başlıca metal kirliliği oluşturan temel endüstriyel sektörler verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bazı ağır metallerin yaygın olarak kullanıldıkları sanayi sektörleri.

Sektör	Cd	Cr	Hg	Pb	Ni	Sn
Selüloz ve Kâğıt Sektörü	-	+	+	+	+	+
Petrokimya, Organik Kimyasal	+	+	+	+	-	+
Alkali, İnorganik Kimyasal, Klor, Kimyasal Gübreler	+	+	+	+	+	+
Petrol Rafinerileri	+	+	+	+	+	+
Demir- Çelik Dökümhanesi	+	+	+	+	+	+
Metal Sanayi	+	+	+	+	-	+
Motorlu Taşıt, Uçak Kaplaması	+	+	+	-	+	-
Asbest Üretimi, Cam ve Çimento	-	+	-	-	-	-
Deri Tabaklama ve Tekstil Sanayi	-	+	-	-	-	-

Gerek doğal gerekse insan faaliyetleri sonucunda oluşan ağır metal kirliliği ekolojik sistem içerisindeki her canlıyı etkilemektedir. Bu ağır metallerden Nikel ve Kadmiyum giderimi konusunda yapılan bilimsel çalışma hakkında tez içerisinde detaylı bilgi verilmiştir.

3.1. Nikel

Ağır metal sınıfındaki Nikel, Ni sembolü, 28 atom numarası, 58.6934 g/mol atom ağırlığı ile karakterize edilmektedir. Doğada element haline çok sık rastlanmayan Nikel saf ve alaşım halinde, çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel hava şartlarından kolay etkilenmemesi sebebiyle alaşımlar için idealdir. Nikel, çoğunlukla kaplamacılık, metal kaplama, pil endüstrisi, madencilik faaliyetleri, döküm ve cam üretim endüstrilerinde kullanılmaktadır. Atmosfere ve sucul ortama bu kullanım alanlarından geçmektedir. İnsan vücuduna ise alınan gıdalardan ve solunum yolu ile geçer. İnsanlardaki en önemli olumsuz etkisi ise nikel alerjisi olarak da bilinen genellikle takı ürünlerinden kaynaklanan deri yangısıdır. Ayrıca solunum, cilt, böbrekler, kalp ve akciğere de zarar verebilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda kanserojen etkiye sahip bu ağır metalin atmosfere yayılmasında etkili faktörler arasında, yakıt kullanımı, maden faaliyetleri ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların bertaraf edilmesi sayılabilir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde çalışan kişilerde ise zamanla limit değerlerin aşılmasıyla mesleki maruziyet oluşabilmektedir (Erdem, 2014).

Sucul ortamlardan nikelin uzaklaştırılması konusunda son yıllarda maliyet ve uygulanabilirlik açısından farklı adsorbanlar kullanılarak yapılan adsorpsiyon yöntemi dışında, nikel gideriminde kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve membran filtrasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır.

3.2 Kadmiyum

Kadmiyum sembolü Cd, atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40 g/mol olan metalik bir elementtir. Çinko üretiminde kullanılabildiği kadar kadmiyumun ekosisteme geçişi çok fazla olmamıştır. Günümüzde kadmiyumun en fazla kullanıldığı alanlar; endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle deniz koşullarından etkilenmemesi nedeniyle gemi sanayinde çelik kaplamasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Özellikle, sıklıkla kullandığımız deterjanlarda, tarımda kullanılan fosfatlı gübrelerde ve rafine petrol türevlerinde var olması ve çok geniş alanda yaygın kullanımı kadmiyum kirliliği oluşmaktadır.

Su boruları, sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazları, insan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesine kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller sebep olmaktadır. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır (Anonim, 2015).

Kadmiyum diğer ağır metallere göre en yüksek suda çözünme kapasitesine sahiptir. Bu nedenle sucul ortamlarda yayılması ve miktarının artması, biyolojik sistemlere aktarılması kaçınılmazdır. Normal olarak insan vücudunda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan farklı yollarla atılabilir. İçme ve kullanma sularında müsaade edilen limit değeri 5,0 µg/L olan kadmiyum; insanlara solunum, besin ya da direk sudan alınabilen, vücudumuzdaki pek çok organizma için toksik olup birikme eğilimindeki bir ağır metaldir. Kadmiyum adsorpsiyon, membran filtrasyon, iyon değiştirme gibi yöntemlerin dışında, kireç yumuşatmasıyla giderimi ve ferrik sülfat ve alüm çökmesiyle giderimi yapılabilmektedir (Altaş, 2002).

4. AĞIR METALLER VE GİDERİM YÖNTEMLERİ

Ağır metaller, her zaman basit kimyasal yöntemlerle veya biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilememektedir (Aydın vd., 2003). Ağır metallerin yeterli miktarda giderilebilmesi için birkaç prosesin etkin bir birleşimi gerekmektedir (Coughlin vd., 1997).

Ağır metal iyonlarının doğal ortamdaki seviyelerinin tespiti ve uzaklaştırılması konusunda farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları: kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, elektroliz, biyolojik yöntemler, koagülasyon-flokülasyon, yüzdürme, elektrodializ, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve adsorpsiyondur (Coughlin vd., 1997).

Çizelge 4.1’de ise yaygın olarak kullanılan metal uzaklaştırma yöntemleri ile olumlu ve olumsuz yönleri verilmiştir (Akıncı, 2016).

Çizelge 4.1. Metal giderim yöntemlerinin olumlu ve olumsuz yönleri.

Yöntem	Olumlu	Olumsuz
Kimyasal Çöktürme Ve Filtrasyon	Kolay Az Maliyetli	Yüksek Derişimlerde Zor Ayrılma Atık Çamur Oluşumu
Kimyasal Oksidasyon Ve İndirgenme	İnaktivasyon	Ortam Duyarlılığı
İyon Değişimi	Etkin Arıtım Ve Saf Atık Metalin Geri Kazanımı	Partiküllere Hassas Ve Reçinelerin Pahalı Olması
Buharlaştırma	Saf Atık Elde Etme	Fazla Enerji Gereksinimi Pahalı Olması Atık Çamur Oluşumu
Ters Osmos	Geri Dönüşüm İçin Saf Atık Eldesi	Yüksek Basınç Membran Boyutu Pahalı Olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin Aktif Karbon Kullanımı	Her Metal İçin Uygulanabilirliği

4.1 İyon Değiştirme

Bu metodun çalışma prensibi iyon değiştirici kolonlarda su veya atık su içerisindeki istenmeyen anyon ve katyonların uygun iyon değişimini sağlayacak maddelerle tutulmasıdır. Genellikle özel durumlarda endüstriyel atık su arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında kullanılan bir ileri arıtmadır. İyon değişiminde kullanılan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddelerdir. Değiştirilen iyon miktarı, geçen atık su debisi ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonu gibi parametreler iyon değiştirici ortamının kullanılabilirliğini etkileyen faktörlerdir. Anyon ve katyon değiştiriciler çoğunlukla bir

arada kullanılmazlar. Yöntemin dezavantajı olarak, suların bulanıklığı ve kolloid barındırması, reçinenin kullanılabilir aktif yüzeyini azaltması sayılabilir (Fua ve Wangb, 2011).

4.2 Kimyasal Çöktürme

Bu yöntem ağır metal iyonlarının bertarafında kullanılan en yaygın yöntemdir. Kimyasal çöktürmenin esası, metallerin zor çözünen tuzlarının oluşturularak çökeltilmesi şeklindedir. Metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çökeltme gerçekleştirilir. Basit bir yöntem olmasının yanında çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok fazla olması bu sistemin önemli bir dezavantajıdır. Ayrıca bu yöntemde, büyük alan gereksinimi, çıkan sulu ve zehirli çamurun susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin profesyonellik istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara sahiptir (Şahan, 2008).

4.3 Membran Filtrasyon

Membran prosesleri, ters ozmos ve ultrafiltrasyon şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Yüksek basınçta yarı geçirgen sentetik membran ile suyun içerisinde çözünmüş halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin ve bakterilerin uzaklaştırılması ters osmoz yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyun geçişini sağlar, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve derişik çözelti halinde tutulur. Ters osmoz yöntemini kullanılan sistemlerde basınç ozmotik basıncın 4-20 katı altındadır. Atık suların arıtılmasında sıklıkla kullanılan ultrafiltrasyon işlemi ise yarı geçirgen membranların kullanıldığı, ters osmoz sistemine oranla daha düşük basınçlarda gerçekleştirilen, içerisinde kil, mikroorganizma ve kolloid ve makromoleküllerin yer aldığı bir ileri arıtma metodudur (Singh vd., 2003).

4.4 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyonda düşük konsantrasyonlu metal içeren, yüksek hacimli atık suların biyomateriyaller kullanılarak arıtılması işlemidir. Biyomateriyallere örnek olarak; bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg verilebilir. Güncel çalışmalarda likenlerin de çok etkili biyosorpsiyon kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir.

Biyosorpsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre olumlu yönleri;

1. Ölü biyokütlenin temini kolay ve maliyeti düşüktür.
2. Biyokütle cansız olduğundan üreme aktiviteleri göz ardı edilebilir.
3. Yüksek kapasiteyle çok hızlı metal giderimi gerçekleşir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici özelliği göstermektedir.
4. Metal toksisitesinden etkilenmezler.
5. Metal desorbe edilerek geri kazanılabilir.
6. Sistemin matematiksel ifadesi yazılabilir (Hamutoğlu vd., 2012).

4.5 Adsorpsiyon

Atık sulardaki ağır metallerin giderimi ucuz adsorbanlar kullanılarak diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve etkin şekilde adsorpsiyon yoluyla yapılabilmektedir. Bu özelliği nedeniyle adsorpsiyon atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Günümüzde adsorpsiyon işlemi için doğal adsorbanlar araştırılmaktadır. Tez içerisinde adsorpsiyonla ilgili detaylar ilerleyen bölümde detaylı anlatılmıştır.

5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, akışkan özellikteki çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı yüzeye tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen bir yüzeye tutunma olayı olarak tanımlanır. Adsorpsiyon sürecinde yüzeyde tutunan madde adsorbat ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katı ise adsorbent olarak adlandırılır (Sezer, 2015).

Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu derişimin artması yani pozitif veya derişimin azalması yani negatif adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Adsorbat ve çözücünün arasındaki çekim kuvveti, çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılmasını etkilemektedir. Polar olmayan moleküllerdeki yönelim ara yüzeylere doğrudur, bunun sonucunda çözücünün yüzey gerilimi azalır ve tutucu yüzey ıslanır. Yüzey gerilimindeki değişimden oluşan adsorpsiyonda çözelti içindeki maddenin yüzeyde ve sıvının içindeki dağılımı aynı olmayacaktır. Bazı maddeler aynı adsorban tarafından az veya çok adsorplanabilirken bazıları ise hiç adsorplanmayabilir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı gerçekleşen bir olaydır ve adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır. Adsorpsiyon adsorbanın yüzey alanı ile birlikte adsorbanın kimyasal özelliklerine ve geçirmiş olduğu birtakım ön işlemlere de bağlı bir süreçtir. Gözenekli ve tanecikli yüzeyler, daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Çözeltideki madde konsantrasyonu ile bazen çeşitli matematiksel fonksiyonlar yoluyla adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı hesaplanabilmektedir. Bazen adsorpsiyon yoluyla tutunabilen madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir (serbest kalarak tekrar çözeltiye difüzlenebilir) bu da adsorpsiyonun bazen iki yönlü bir olaydır ve kısmen tersinebilir ifadesi ile açıklanır (Uraz, 2015).

Bütün katıların adsorplayabilme özelliğinin yanında verilen kütleyle göre büyük yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle özellikle silika jel, aktif kömür, moleküler elekler (zeolit), alüminyum temelli bileşenler ve doğal kil mineralleri (sepiolit) gibi bazı adsorplayıcı maddeler daha etkilidir. Yüzey alanının büyüklüğü ve gözenekli bir yapı bu maddelerin ortak özelliği olup adsorpsiyon kapasiteleri bazı aktifleştirme işlemleriyle arttırılabilir. Adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılması amacıyla ısıtma işlemi, asitle muamele, damıtma ve kurutma gibi işlemler uygulanmaktadır. Adsorpsiyonun hızı ve kapasitesini arttıran bazı etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1-Yüzey alanının büyüklüğü

2- Büyük gözenek boyutu

3- Çözünen maddenin çözünürlüğü (Çözünürlük azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış olur)

4- Sıcaklık değişimleri (adsorpsiyon kapasitesini etkiler)

Çözeltilerden iyonların ayrılması, asılı taneciklerin ve çözünmüş zehirli maddelerin sıvılardan ayrılması, suyun sertliğinin giderilmesi, gazların gazlardan, sıvıların sıvılardan, buharların gazlardan ve çözünenlerin çözeltilerden ayrılması, sıvıların renginin giderilmesi ve berraklaştırılması gibi birçok işlem Adsorpsiyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir (Gül, 1992).

Adsorpsiyon, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde kullanılmakta ve özellikle sanayi uygulamalarında su ve atık suların arıtılmasında aktif karbon sıkça kullanılmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden bazıları aktif karbon, silika jel, aktivite edilmiş alüminyum, aluminosilikatlar sayılabilir (Venedik, 2006).

Boyarmadde içeren atık suların etkili bir şekilde arıtılması için adsorpsiyon gibi ileri arıtma teknolojilerini gerektirir. Tozlaştırılmış aktif karbon (PAC), boyarmaddelerin atık sulardan çıkarılmasında en yaygın kullanılan adsorbandır. Yapılan çalışmalarda sentetik atık sudan boyarmadde giderilmesi için adsorban olarak toz halinde aktif çamur (PAS) kullanılmıştır (Kargı ve Özmihçi, 2005).

Tekstil sektöründeki boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında tozlaştırılmış aktif karbon (PAC) kullanımına alternatif olarak, yapılan çalışmalarda atık sudan boyarmadde giderilmesi için adsorban olarak asitle aktifleştirilmiş toz halinde atık çamur (PWS) kullanılmıştır (Kargı ve Özmihçi, 2006).

5.1 Adsorpsiyon Mekanizması Ve Çeşitleri

Adsorpsiyon olayı, adsorbatın çözelti ile etkileşimi ve adsorbatın adsorban ile ilişkisi şeklinde açıklanabilir. Adsorbatın çözelti ile etkileşimi, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde adsorbatın hidrofilik (su seven) veya hidrofobik (su sevmeyen) özellikte olması ile önem taşımaktadır. Hidrofilik özellikteki maddeler, ara yüzeye transfer olarak adsorbe olma eğilimi göstermezler. Yani bu maddelerin adsorpsiyonu daha zor gerçekleşir. Bu tip maddeler suyu sevdikleri için sulu çözeltide kalma eğilimi gösterirler.

Buna karşılık hidrofobik maddeler suyu sevmedikleri için katı yüzeyine dahil olma eğilimi gösterirler. Bu etkileşim mekanizmasında temel olarak üç tür adsorpsiyon olduğu bilinmektedir; Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, iyonik adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, gaz molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetleri adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetlerdir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Van der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon olarak da bilinen bu adsorpsiyon çeşidi tersinir bir olay olup basıncın düşmesiyle desorpsiyon oluşmaktadır. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir. Bu durum, adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde oluşmaktadır (Orbak, 2009).

Kimyasal adsorpsiyonda ise fiziksel adsorpsiyona göre, adsorbe olan moleküller daha kuvvetli güçler tarafından tutulmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklık arttıkça bu artışla doğru orantılı olarak artmaktadır. Birçok adsorpsiyon hallerinde hem fiziksel hem kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemlerde düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon karşımıza çıkabilmektedir. Gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi varsa genellikle Kimyasal adsorpsiyon ortaya çıkmaktadır (Orbak, 2009).

Adsorban ile yüzey arasındaki iyon değişimine dayanan adsorpsiyon şekli “İyonik Adsorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır. Bir maddenin iyonlarının yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektriksel çekimle yüzeyde birikmesi sonucu gerçekleşen bir adsorpsiyondur. Bu elektriksel çekimin gerçekleşmesi zıt yüke sahip adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi esasına dayanır. Çapı küçük olan ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Duman, 2012).

Bilinen ve yaygın olan fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyona ek olarak biyolojik adsorpsiyon, son yıllarda kullanılmaya başlayan bir diğer adsorpsiyon yöntemidir. Yapılan araştırmalara göre, mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız gerçekleşen olayda kirleticiler sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabilmektedir. Mikroorganizmalarla adsorpsiyon kinetiğinde aktif ve pasif giderim olmak üzere iki aşama gerçekleşmektedir. Birinci aşama fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimi şeklinde meydana gelebilir ve bu aşamaya genellikle pasif giderim denir. Bu aşama çok hızlı gerçekleşir ve mikroorganizma ile kirletici etkileştikten kısa

bir süre sonra dengeye ulaşır. Hızlı giderimin nedeni ise genellikle yüzey adsorpsiyonudur. İkinci aşama, kirleticilerin hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş hücre içi giderim aşamasıdır ve aktif giderim olarak tanımlanır (Duman, 2012).

5.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya verilen isimdir. Adsorpsiyon izotermi ile genellikle; adsorplanan maddenin kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon türü hakkında bilgi elde edilir (Kertmen, 2006).

Adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimler izotermi'dir. Adsorpsiyondaki denge çalışmaları kirleticinin birim kütlesini gidermek için gerekli adsorban miktarı ya da adsorban kapasitesi üzerine yol göstericidir. Adsorpsiyon izotermi farklı kirleticiler için adsorbanın adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak için kullanılabilir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon izotermi ile adsorbanın benzerliği ve yüzey özelliklerini ifade eden bazı sabit değerler karakterize edilebilir. Katı tarafından adsorblanan madde miktarı, adsorban ve adsorplanan maddenin yapısına, adsorbanın yüzey özelliklerine, sıcaklığa ve adsorbe edilenin derişimine bağlıdır. En çok karşılaşılan Langmuir ve Freundlich modelleridir. Bu izoterm modelleri dışında, Temkin, Clausius- Clapeyron, modifiye Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi de bulunmaktadır.

5.3 Langmuir Modeli

Langmuir izoterm modeli; 1915 yılında Langmuir tarafından oluşturulan kuramsal bir bağıntıdır. Her basınç aralığında kullanılabilen bir izoterm denklemi oluşturulmuştur. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları teorisinin temelini oluşturur. Sistemde denge, bu iki olayın hızlarının eşit olması halinde kurulacaktır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları denge halinde birbirine eşittir. Langmuir izotermi aşağıda verilen bazı karakteristik kabullere dayanır. Bunlar; Adsorpsiyonun tek katman halinde gerçekleştiği ve maksimum adsorpsiyonun yüzeye bağlanan moleküllerin doymuş hale ulaştığı andaki adsorpsiyon olduğu; adsorpsiyon bölgesel olarak gerçekleşir ve moleküller yüzey üzerinde hareketli değildir; Adsorpsiyon entalpisi

yüzey kaplanmasından bağımsız olarak oluşur; katı adsorban üzerindeki bütün noktalarda aynı adsorpsiyon aktivitesi gözlenmektedir; adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim gözlenmediği için birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızını etkilemez; adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmayla oluşur ve adsorplanmış yapılar aynı özelliktedir; Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarıyla bağlantılıdır; Yüzey homojen özellikte olup yüzeyin her noktasının etkinliği gaz molekülleri için aynıdır; Gaz fazı molekülleri yüzeyde farklı noktalarda adsorplanmış ve bunlara adsorpsiyon merkezleri adı verilmiştir. Her bir nokta sadece tek bir maddenin adsorplanmasına uygundur şeklinde sıralanabilir (Langmuir, 1916)

Langmuir modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir. Denklem (5.1) deneysel veri analizinde kullanmak için doğrusal ifadeye dönüştürülebilir:

Burada; Langmuir modeline ait denklem

$$q_e = \frac{q_0 b L C_e}{1 + b L C_e} \quad (5.1)$$

Deneysel veri analizinde kullanmak için doğrusal ifadeye dönüştürülebilir (5.2).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b L} + \frac{C_e}{q_0} \quad (5.2)$$

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e : Dengede çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

b_L : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili, adsorplanan ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

q_0 : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (adsorbanın maksimum kapasitesi) (mg/g)'dır.

Deneysel verilerden elde edilen C_e 'ye karşı C_e/q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğiminden q_0 ve kesim noktasından b sabiti hesaplanır (Weber ve Chacravorti, 1974).

İzotermin etkisi, adsorpsiyon sisteminin istemli veya istemsiz olması açısından değerlendirilirse Langmuir izotermi için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak açıklanan RL değeri (5.3):

$$RL = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (5.3)$$

Denklemleri ile hesaplanabilir. Denklemlerde C_0 başlangıç çözelti derişimidir (mg/L). Hesaplanan RL değerlerine göre $RL > 1$ ise süreç uygun değildir, $RL = 1$ ise lineer olduğunu, $0 < RL < 1$ olması halinde sürecin uygun olduğunu ve $RL = 0$ hali ise sürecin tersinmez olduğunu ifade eder (Hall vd., 1966).

5.4 Freundlich Modeli

Freundlich izotermi, bilinen en eski bağıntılardan biri olup tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmuştur yani homojen değildir. Freundlich izotermi, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich tarafından çözeltilerin adsorplanmasını açıklamak için aşağıdaki denklem (5.4) türetilmiştir (Freundlich, 1906).

$$qe = KFCe_n^1 \quad (5.4)$$

Freundlich izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki gibi (5.5) ifade edilebilir:

$$\log qe = \log KF + (1/n) \log Ce \quad (5.5)$$

Burada, qe adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), KF adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ($mg(1-1/n)L^{1/n}/g$), n adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir. $\log Ce$ 'ye karşı $\log qe$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden n , kesim noktasından KF hesaplanır (Akın, 2015).

5.5 Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon yukarıda da anlatıldığı gibi birçok farklı şekilde gerçekleşebileceğinden maksimum adsorpsiyonun elde edilebilmesi için adsorpsiyon üzerinde birçok parametre etkili olmaktadır. Adsorpsiyona etki eden parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Yüzey alanı ve tanecik boyutu
- pH
- Sıcaklık

- Karıştırma hızı
- Temas süresi
- Başlangıç metal değişim konsantrasyonu
- Adsorban türü ve miktarı (Aysan, 2014).

5.5.1 Yüzey alanı ve tanecik boyutu

Adsorbanın yüzey alanı ve partikül boyutu adsorpsiyonu adsorban yapısı açısından etkileyen başlıca faktörlerdendir. Adsorpsiyon gerçekleşme şekli itibari ile bir yüzey olayıdır. Her katı madde adsorban olarak kullanılabilir ancak adsorpsiyon kapasitesini sahip olduğu yüzey yapısı doğrudan etkilemektedir. Yüzey alanı ile maksimum adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile doğru orantılıdır. Bu sebeple yüzey alanı boşluklu yapıya sahip ve geniş olan maddeler adsorban olarak kullanılmaya daha yatkındırlar. Bu durumda adsorbanının yüzey alanına ilişkin öngörü veya direkt hesaplamada bulunmak kolay olmayacağından ötürü, birim ağırlık başına adsorplanan madde miktarından yola çıkılmaktadır. Adsorban açısından etken bir diğer yapısal özellik partikül boyutudur. Literatürdeki birçok çalışma adsorpsiyon kapasitesi ile adsorbanın partikül boyutu arasında ters bir ilişki olduğunu ifade etmiştir (Onursal, 2019).

5.5.2 pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi de pH değeridir. İyonlaşma derecesi ve iyon yüklerini çözünmüş maddenin pH'ı etkiler; yani elektriksel çekim kuvvetinin adsorban yüzeyinde farklılaşmasına sebep olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı farklıdır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir (Filiz, 2007).

5.5.3 Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları sırasında genellikle ortama ısı verilir yani ekzotermiktir. Bu nedenle adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklıkla ters orantılıdır. Eğer reaksiyon endotermik bir reaksiyon olarak gerçekleşirse adsorpsiyon sıcaklıkla doğru orantılı

olacaktır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel kristalizasyon ısıları seviyesinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir (Etcı, 2008).

5.5.4 Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen haline gelecektir. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise film difüzyonu adsorpsiyon hızını sınırlamayacaktır. Genelde yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde gözenek difüzyonu adsorpsiyon hızını sınırlayıcı tek etken olabilmektedir (Şencan, 2001).

5.5.5 Temas süresi

Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde başlangıçta giderme veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Gözeneksiz olan adsorbanlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal absorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Doygunluk değerine ulaşıldıktan sonra adsorplama dış yüzey yerine adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının azalması nedeniyle, artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürür (Demirbaş vd., 2002).

5.5.6 Başlangıç metal derişim konsantrasyonu

Adsorpsiyon hızı, çözünen maddenin ortamdaki derişimiyle orantılıdır. Çözeltilin derişiminin artmasıyla adsorblanan madde miktarı da artmaya başlar, adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasına kadar hızla artar ancak doyumdan sonra, derişimdeki artış adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur. Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek belirlenmektedir (Kızılkaya, 2011).

5.5.7 Adsorban türü ve miktarı

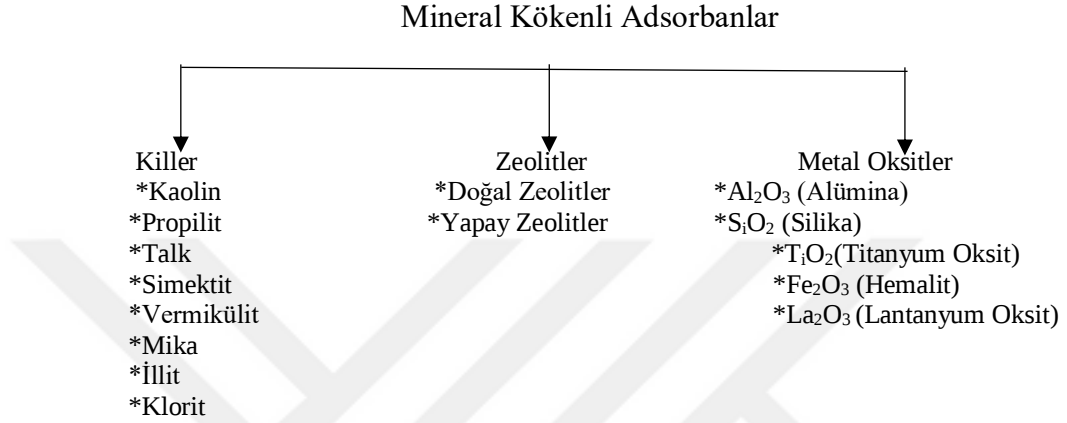
Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak uygun adsorban seçiminde katı adsorbanın bazı özellikleri önem taşımaktadır. Bu özellikler genel olarak adsorban maddenin, düşük maliyetli olması, kolay bulunabilirliği, yüzey alanının fazla olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, adsorbanın ve adsorplanan maddenin işlem bitiminde geri kazanımının yüksek olması, adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olması, ağır metal iyonlarını adsorplama yeteneği bilinen karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarca zengin olması, yüksek saflıkta olması şeklinde sıralanabilmektedir (Yıldırım, 2010).

Spesifik yüzey alanı ile maksimum adsorpsiyon dozajı doğru orantılıdır çünkü adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olarak gerçekleşmektedir. Toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir alanı Spesifik yüzey alanı olarak tanımlanır. Bu nedenle daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbanların kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır (Baran, 2012).

6. KİL MİNERALLERİ

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan mineral kökenli adsorbanlar killeri, zeolitler ve metal oksitler olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Bu mineral kökenli adsorbanlar ve alt gruplarını gösterir Çizelge 6.1’de verilmiştir (Bilgiç, 2013).

Çizelge 6.1. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması.



Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel adıdır. Kil; ana kil minerali, diğer kil mineralleri ve eser organik maddelerden oluşmaktadır.

Kil mineralleri kimyasal anlamda sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanabilirler. Yapılan kimyasal analizlerde killerin silika, alümina, su, demir, alkali ve toprak alkali metaller ile kil minerali dışında kuvars, kalsit, illit ve priline gibi pek çok minerali bünyesinde bulundurduğu tespit edilmiştir. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin genel olarak rengi gri, mavi, pembe, beyaz, yeşil ve çeşitli kahverengi tonlarında olabilir (Bektaş, 2009). Killerin Sınıflandırılması; Kil minerallerinin farklı özellikleri temel alınarak pek çok sınıflandırma yapılmıştır. Kil mineralleri kökensel, mineralojik ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılmıştır (Etcı, 2008). Ana minerali montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen smektit grubunun bir başka elemanı olan killere bentonit adı verilmiştir. Çamur hale getirildiklerinde plastik özellik gösteren bentonitler içinde kolloidal halde dağılmış diğer silikatlar da bulundurmaktadır. Bentonit yerine volkanik kil, sabun kil, mineral sabun, ağartma kili, ağartma toprağı, adsorplayıcı kil ve adsorplayıcı toprak gibi isimler de kullanılmaktadır. Çoğu zaman bazı bentonitlere yüksek orandaki ana minerallerinden dolayı doğrudan montmorillonit de denilmektedir (Uraz, 2015).

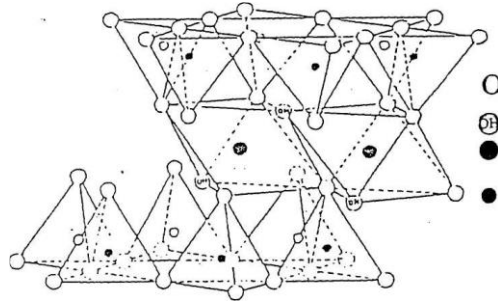
6.1 Bentonit

Bentonit, sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir. Çok yaygın kullanılmasının nedenleri arasında düşük maliyetli oluşu ve ülkemizde bolca bulunması yer almaktadır.

Bentoniti oluşturan kil mineralleri (montmorillonit başta olmak üzere) alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal olarak ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahiptir ve bentonit çoğunlukla kolloidal silis yapılı, yumuşak, gözenekli ve kolay şekil verilebilen açık renkli bir kil türü olarak tanımlanır. Bentonitlerin kimyasal bileşimleri hangi tip bentonit oldukları konusunda kesin bir bilgi vermemekle birlikte, yaklaşım sağlamak üzere tahmin yapmaya yardımcı olabilir (Yüce, 1999).

6.1.1 Bentonitin özellikleri

Bentonitler beyaz renkten açık krem, açık mavi, açık yeşil, sarı, kahverenginin farklı tonları ve kırmızı renklere değişen bir skalasına sahiptirler. Genel olarak dış görünüşleri sabunumsu ve balmumsu olarak tanımlanabilir. Su içinde bir miktar şişme özelliği gösterir ve kurutulduğunda çatlaklı patlamış mısır görünümüne bürünürler. Ancak 600°C'den sonra su ile şişme özelliği kaybolur. Bentonitler, içerisinde bol camsı malmeye bulunan volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal yolla ayrışması sonucu oluşurlar. Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır (Kalpaklı, 2018). Bentonit'in atomik yapısı Şekil 6.1 'de gösterilmiştir



Şekil 6.1. Bentonitin atomik yapısı.

6.1.2 Bentonitin kullanım alanları

Bentonit kristal yapısında Na^+ , Ca^{++} ve Mg^{++} katyonları ile yer değiştirebilir özelliği nedeniyle zeolit grubu dışında diğer minerallerden çok daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Dengesiz negatif yükünden dolayı su içinde birbirlerini iterler ve suda mükemmel dispersiyon özelliği gösterir. Bentonitlerin günümüzde çok farklı kullanım alanları vardır.

Oldukça yaygın olarak kullanıldığı döküm sanayiinde kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle kalıp malzemesi olarak kullanılan kumlara bağlayıcı özellikler kazandırır. Sondaj Sanayiinde çamura iyi akış özelliği kazandırarak düşük jel mukavemeti (durgun halde kil parçacıklarının çekim kuvveti), düşük akma noktası (akış halinde kil parçacıklarının çekim kuvveti) ve vizkoziteli olmasını sağlar. Renk veren maddeleri absorbe etmesi için yağların ağartılmasında bentonit kullanılır. Şarap, bira ve meyve suyu yapımında, bazı yabancı maddelerle birleşerek floküle olur ve ortamın berraklaşmasını sağlar. Merhemlerde dolgu maddesi olarak Na-bentonitler kullanılırlar. Ayrıca, yine kozmetik sanayiinde de çok fazla kullanılan bentonitler, derideki gözenekleri açarak daha kolay temizlenmesini sağlarlar. Seramik hamurunun plastisitesini geliştirip çalışılmasını kolaylaştırdığından çok önemli bir yer tutar. Bentonit beton ve harçlara ilave edildiği zaman plastisiteyi ve işleme kabiliyetini artırır, çakıl kumun ayrılıp bir yerde toplanmasını önler. Kâğıt hamuruna az bir miktarda ilave edilen Na-Bentonit katranın, reçinelerin, balmumunun bir yerde toplanmasını önler, pigmentlerin homojen dağılmasını sağlar, boya maddelerini adsorbe ederek üstün bir lak meydana getirir, kâğıda kayganlık verir. Lastik sanayiinde, bentonitin ince taneli, su ile jel ve kolloidal süspansiyon meydana getirmesi, pıhtılaştırma ve dehidrasyon etkisinden yararlanır. Na-Bentonitin yağları absorbe etme özelliğiyle deterjan etkisi vardır. Kolloidal özelliği ve katyon değişim kapasitesi nedeniyle toprağın gübrelenmesinde önemli bir yer tutar. Na-Bentonitler, su bazlı ve solvent esaslı iç ve dış cephe boyalarında adsorbe etme özelliğine sahip ve boyanın hemen çökmesini önleyecek kadar ince taneli olduğu için plastik boyalarda, emayelerde, matbaa mürekkeplerinde ve yağlı boyalarda kullanılır. Yangın Söndürücülerde, bünyesinde su tutma özelliği ile orman yangınlarında köpükle karıştırılıp, bentonit püskürterek yanan bölgenin hava ile ilişkisini keser. Ayrıca, aktive edilmiş bentonitler, alkilasyon, dehidrasyon ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda kataliz olarak kullanılır (Esmer, 1998).

Bütün bu özellikler killerin çevre dostu teknolojilerde kullanılmasına yol açmıştır. Killeri yaygın olarak gerek adsorpsiyon ve gerekse iyon değişimi yoluyla sulu çözeltilerdeki kirliliklerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanı ve iyi adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle bentonit (ana fazı montmorillonit) pek çok uygulama için en çok tercih edilen kil mineralidir (Kalpaklı, 2018).

6.1.3 Dünya ve Türkiye’deki bentonit rezervleri

Dünya bentonit rezervi yaklaşık 1870 milyon tondur. Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere’de bulunmaktadır. Türkiye Dünya bentonit rezervlerinin %19’unu bünyesinde bulundurmaktadır. Türkiye’nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerinde bulunur. Kullanım amacına göre, sondaj bentoniti bakımından verimli yatakları Ankara ve Tokat; döküm bentoniti yatakları Çankırı, Çorum, Çanakkale; kâğıt ve deterjan ile yağların ağartılmasına uygun bentonitler ise Edirne, Ordu, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir illerinden temin edilir (Uraz, 2015).

7. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde deneyde kullanılan materyaller, adsorpsiyon deneylerinin yapılışı ve deney sonuçları açıklanmıştır.

7.1 Kullanılan Adsorban

Adsorban olarak seçilen bentonit Eskişehir’den temin edilmiştir. Genel anlamda ise; bentonit, fiziksel özellikleri smektit grubu mineraller tarafından kontrol edilen ve smektit grubu killerin hâkim olduğu bir kil oluşumu olarak tanımlanabilir (Akbulut, 1996). Bu grupta yer alan minerallere ait tipik kimyasal bileşimler Çizelge 7.1’de verilmiştir (Singer vd., 1984). Adsorban olarak kullanılan bentonit montmorillonit grubuna dahildir.

Çizelge 7.1. Smektit grubu minerallerin kimyasal bileşimleri.

	Montmorillonit	Badellit	Notronit	Saponit	Hektorit
SiO ₂	50-64	58-66	36-45	50-66	50-60
Al ₂ O ₃	17-25	28-30	0.2-5.0	5.0-10.0	0.1-1.0
Fe ₂ O ₃	0.5-6.0	1.0-2.5	28-40	0.3-2.5	< 0.2
CaO	0.2-5.0	0.5-1.5	0.5-3.0	0.5-1.5	0.1-1.5
MgO	0.2-7.0	0.5-3.0	0.8-3.0	20-28	20-26
K ₂ O	0.2-1,5	1.5-2.5	2.5-4.0	0.5-1.0	0.2-0.4
Na ₂ O	0-1.5	0.2-2.0	1.5-8.0	< 0.1	0-3.5
TiO ₂	0-0.5	0.1-1.0	0.01-0.1	< 0.2	< 0.05
H ₂ O +	6.0-9.0	-	-	-	4-6
H ₂ O -	7.0-25.0	4.0-10.0	6.0-15.0	9-12	9-18

7.2 Kullanılan Kimyasal

Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında High-Purity Standards %2 HNO₃ 1000 ppm’lik Ni-Cd standart referans malzeme kullanılmıştır.

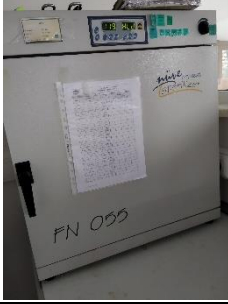
7.3 Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Ayrıca tezde yapılan çalışmalar boyunca aşağıda belirtilen cihaz ve malzemeler kullanılmıştır.

- Cam malzeme (beher, mezür, balon joje)
- Şırınga

- Plastik tüpler
- Parafilm
- Otomatik pipet
- Etüv (Nüve, FN 055)
- Hassas Terazı (AND, HR-200)
- ICP-MS (Agilent Technologis, 7700 Series)
- Şırınga Filtresi (Isolab)
- Elekler
- SA 600 Shaker (Sallayıcı) Cihazı (Şimşek Laborteknik)
- Ultrasonik Banyo (Kudos, SK2210HP)
- Membran Filtre

Şekil 7.1’de deney esnasında kullanılan materyallere örnekler verilmiştir.

		
Hassas terazı (tartım esnasında)	Ni ve Cd	Ultrasonik su banyosu
		
100 ppb hazırlanan çözelti	Etüv	Filtre şırıngasıyla süzme işlemi
		
Çalkalama işlemi	ICP MS Cihazı	Numuneler ve bentonit

Şekil 7.1. Deneyde kullanılan malzeme ve cihazlara ait fotoğraflar.

7.4 Numunelerin Hazırlanması

Öncelikle 1000 ppm'lik Ni-Cd standart referans malzemedan gerekli oranlarda seyreltmeler yapılarak 0,1 ppm'lik (100 ppb) 1000 ml stok çözelti hazırlandı. Kullanılacak adsorban bentonite elek analizi yapılarak tane boyutu 0,5 mm, 1 mm, 2 mm ve >2 mm olarak belirlendi. Çalışmada adsorban olarak kullanılan bentonit, 0,05, 0,15, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 ve 3 gram olarak hassas terazide tartıldı. Adsorbanlar ayrı ayrı boyutlarda ve miktarlarda 25 ml'lik falcon tüplere eklendi. Üzerlerine hazırlanan stok çözeltiden eklendi ve önceden belirlenen 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk çalkayıcıda çalkalandı. Sıcaklıkla ilgili 20 °C, 25 °C, 40 °C ve 60 °C'de ısıtıcı ultrasonik su banyosunda çalkalandı.

7.5 Deneysel Çalışmalar ve Sonuçlar

Çalışmaya ait deneyler NEN Mühendislik ve Laboratuvar Hizmetleri A.Ş.'de yapıldı. Sulardaki nikel ve kadmiyumun uzaklaştırılmasında, adsorban dozajı, temas süresi, sıcaklık ve adsorban boyutu parametrelerinin süreçle ilişkisini ve optimum adsorpsiyon şartlarının tespiti için yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Adsorpsiyon giderim verimi eşitlik 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$[(C_0 - C_e) / C_0] \times 100 \quad (7.1)$$

Burada

C_0 : Başlangıç çözeltisi derişimi ($\mu\text{g/L}$),

C_e : Çözeltide kalan ağır metal derişimi ($\mu\text{g /L}$), (adsorpsiyon sonrası)

Denge durumunda adsorplanan iyon miktarı q_e (mg/g) ise Eşitlik 7.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Dabrowski ve Tertykh, 1996).

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M} \right] * V \quad (7.2)$$

Burada

C_0 : Başlangıç çözeltisi derişimi ($\mu\text{g/L}$),

C_e : Çözeltide kalan ağır metal derişimi ($\mu\text{g /L}$), (adsorpsiyon sonrası)

M : Adsorpsiyonda kullanılan kuru adsorban miktarına (g)

V : Çözelti hacmine (L) eşittir.

Yapılan deneyler sonucu elde edilen analiz sonuçları Ni için Çizelge 7.2’de Cd için Çizelge 7.3’te verilmiştir.

Çizelge 7.2. Ni için analiz sonuçları ve hesaplamaları.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
1	0,5	60	0,15	25	25	100	2,701	97,30
2	1	60	0,15	25	25	100	7,262	92,74
3	2	60	0,15	25	25	100	20,236	79,76
4	>2	60	0,15	25	25	100	4,831	95,17
5	1	5	0,15	25	25	100	6,018	93,98
6	1	10	0,15	25	25	100	5,867	94,13
7	1	15	0,15	25	25	100	5,811	94,19
8	1	30	0,15	25	25	100	3,454	96,55
9	1	45	0,15	25	25	100	3,782	96,22
10	1	60	0,15	25	25	100	7,138	92,86
11	1	90	0,15	25	25	100	6,115	93,89
12	1	120	0,15	25	25	100	6,015	93,99
13	1	60	0,05	25	25	100	34,341	65,66
14	1	60	0,15	25	25	100	10,833	89,17
15	1	60	0,5	25	25	100	9,299	90,70
16	1	60	1	25	25	100	6,477	93,52
17	1	30	1,5	25	25	100	5,82	94,18
18	1	30	2	25	25	100	5,21	94,79
19	1	30	2,5	25	25	100	4,99	95,01
20	1	30	3	25	25	100	4,13	95,87
21	1	60	0,15	20	25	100	8,923	91,08
22	1	60	0,15	25	25	100	5,942	94,06
23	1	60	0,15	40	25	100	2,969	97,03
24	1	60	0,15	60	25	100	10,21	89,79

Çizelge 7.3. Cd için analiz sonuçları ve hesaplamaları.

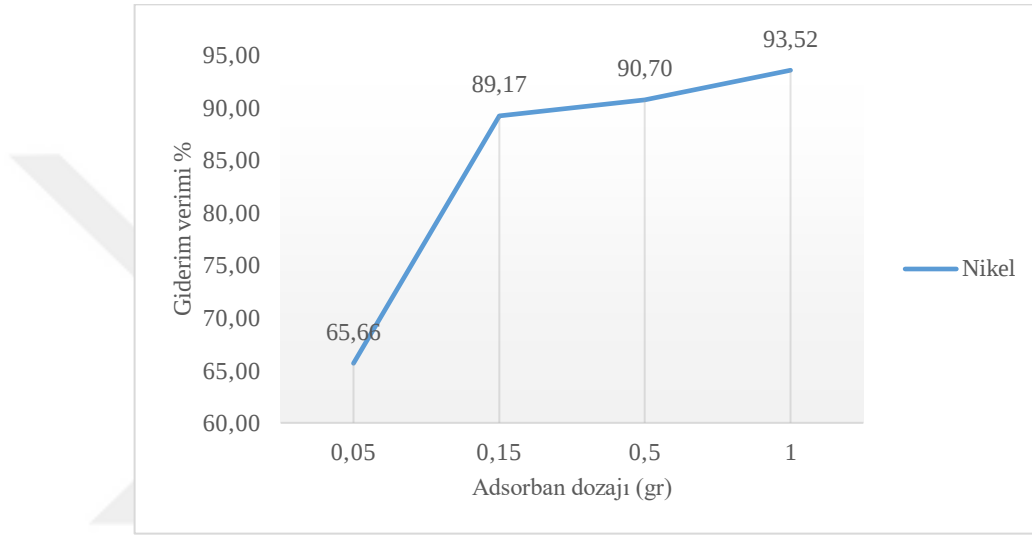
Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	Ce (ppb)	Giderim Verimi (%)
1	0,5	60	0,15	25	25	100	1,352	98,65
2	1	60	0,15	25	25	100	0,449	99,55
3	2	60	0,15	25	25	100	0,587	99,41
4	>2	60	0,15	25	25	100	0,346	99,65
5	1	5	0,15	25	25	100	2,245	97,76
6	1	10	0,15	25	25	100	2,284	97,72
7	1	15	0,15	25	25	100	0,497	99,50
8	1	30	0,15	25	25	100	0,201	99,80
9	1	45	0,15	25	25	100	0,291	99,71
10	1	60	0,15	25	25	100	0,394	99,61
11	1	90	0,15	25	25	100	0,412	99,59
12	1	120	0,15	25	25	100	0,351	99,65
13	1	60	0,05	25	25	100	34,401	65,60
14	1	60	0,15	25	25	100	8,776	91,22
15	1	60	0,5	25	25	100	7,703	92,30
16	1	60	1	25	25	100	0,591	99,41
17	1	30	1,5	25	25	100	6,716	93,28
18	1	30	2	25	25	100	3,902	96,10
19	1	30	2,5	25	25	100	3,408	96,59
20	1	30	3	25	25	100	2,816	97,18
21	1	60	0,15	20	25	100	0,284	99,72
22	1	60	0,15	25	25	100	2,43	97,57
23	1	60	0,15	40	25	100	0,282	99,72
24	1	60	0,15	60	25	100	16,693	83,31

7.5.1 Adsorban dozajının nikel ve kadmiyum giderimine etkisi

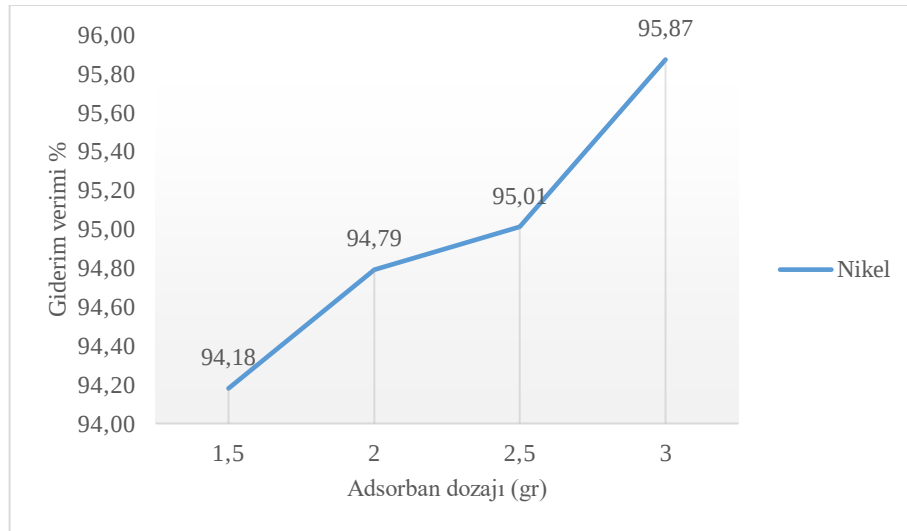
Bentonitin giderimi ve optimum adsorpsiyon dozajının belirlenmesi için 100 ppb'lik (0,1 ppm) 25 ml (0,025 l) Ni-Cd sulu çözelti içerisine 1 mm boyutlu, hassas terazide tartılmış, 0,05, 0,15, 0,5 ve 1 g bentonit ilave edilmiştir. Numuneler 25 °C ortam sıcaklığında sallayıcıda belirlenen karıştırma süresi boyunca (60 dk) çalkalanmıştır. Aynı işlem 1,5, 2, 2,5 ve 3 g bentonitle 30 dk çalkalama sürecinde çalkalanmıştır. Çözelti üzerindeki sıvı faz her bir numune için ayrı ayrı şırınga filtresinden geçirilerek 10 ml'lik plastik tüplere alınmıştır. Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun ölçümü ICP MS cihazında analiz edilmiş ve optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Nikel için Çizelge 7.4'te verilmiştir. Nikel için Grafikler 60 dk için Şekil 7.2'de, 30 dk için Şekil 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Adsorban dozajının nikel giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Dozajı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
1	1	60	0,05	25	25	100	34,341	65,66
2	1	60	0,15	25	25	100	10,833	89,17
3	1	60	0,5	25	25	100	9,299	90,70
4	1	60	1	25	25	100	6,477	93,52
5	1	30	1,5	25	25	100	5,82	94,18
6	1	30	2	25	25	100	5,21	94,79
7	1	30	2,5	25	25	100	4,99	95,01
8	1	30	3	25	25	100	4,13	95,87



Şekil 7.2. Adsorban dozajının nikel adsorpsiyon giderim verimine etkisi (t=60 dk).



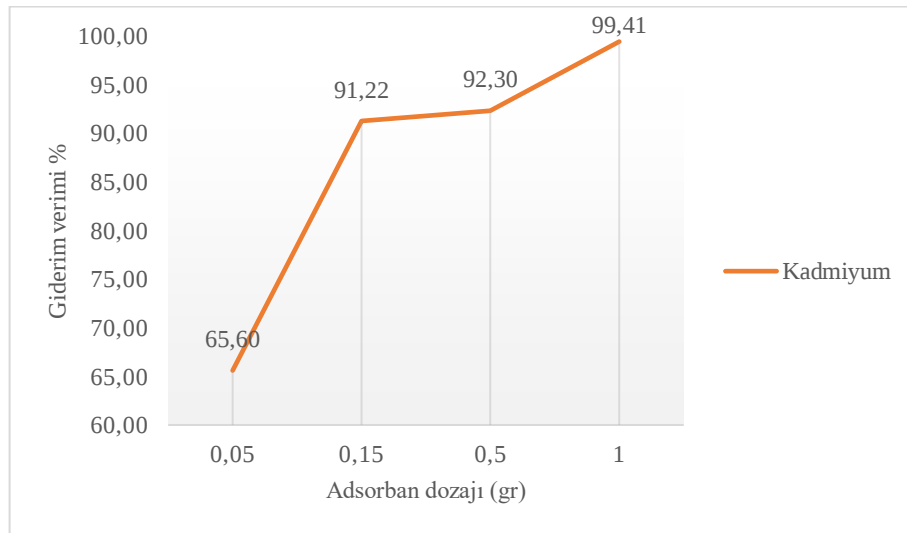
Şekil 7.3. Adsorban dozajının nikel adsorpsiyon giderim verimine etkisi (t=30 dk).

Adsorban dozajının 25 mL stok çözeltisinde 0,05 g'dan 1 g'a arttırılması ile nikel giderim verimi %65,66'dan %93,52'ye yükselmiştir (Çizelge 7.4. ve Şekil 7.2.). Bu artışın sebebi olarak, adsorban dozajının artmasıyla birlikte yüzey alanının artması, buna paralel olarak da nikel iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artması gösterilebilir. Çalışmanın devamında optimum süre olarak tespit edilen 30 dk temas süresinde 1,5, 2, 2,5 ve 3 gr adsorban dozajlarıyla deneyler yapılmış ve adsorban miktarı arttıkça giderim veriminin arttığı Şekil 7.3'te tespit edilmiştir.

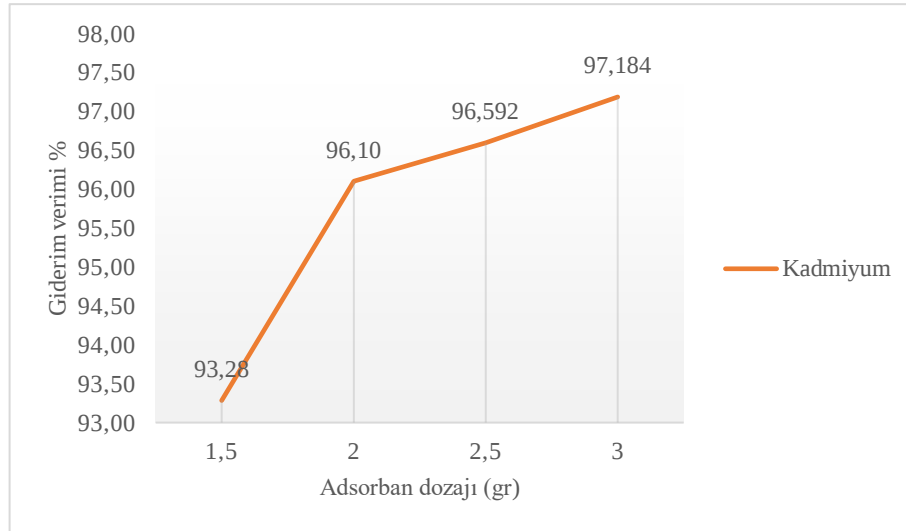
Adsorpsiyon giderim verimleri incelendiğinde nikel giderimi için en uygun adsorban dozajı 25 mL nikel çözeltisinde 30 dk temas süresinde 3 g bentonit olarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.5. Adsorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Dozajı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
1	1	60	0,05	25	25	100	34,401	65,60
2	1	60	0,15	25	25	100	8,776	91,22
3	1	60	0,5	25	25	100	7,703	92,30
4	1	60	1	25	25	100	0,591	99,41
5	1	30	1,5	25	25	100	6,716	93,28
6	1	30	2	25	25	100	3,902	96,10
7	1	30	2,5	25	25	100	3,408	96,59
8	1	30	3	25	25	100	2,816	97,18



Şekil 7.4. Asorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi (t=60 dk).



Şekil 7.5. Asorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi (t=30 dk).

Adsorban dozajının 25 mL stok çözeltisinde 0,05 g'dan 1 g'a artırılması ile kadmiyum giderim verimi %65,60'dan %99,41'e yükselmiştir (Çizelge 7.5., Şekil 7.4.). Bu artışa, adsorban dozajının artmasıyla birlikte yüzey alanının artması, buna paralel olarak da kadmiyum iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artması neden olmaktadır.

Çalışmanın devamında optimum süre olarak tespit edilen 30 dk temas süresinde 1,5, 2, 2,5 ve 3 gr adsorban dozajlarıyla deneyler yapılmış ve adsorban miktarı arttıkça giderim veriminin arttığı Şekil 7.5'te tespit edilmiştir.

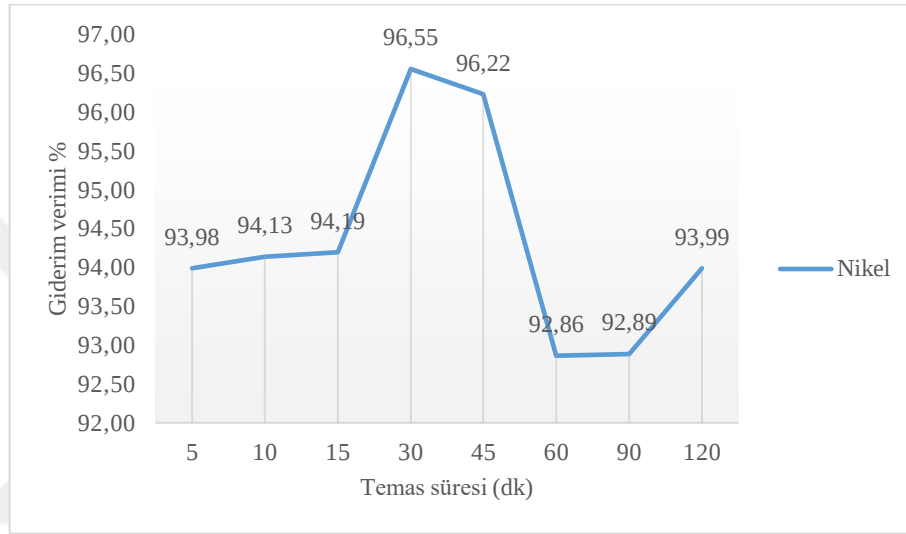
Adsorpsiyon giderim verimi değerleri incelendiğinde kadmiyum giderimi için en uygun adsorban dozajı 25 mL kadmiyum çözeltisinde 1 g bentonit olarak belirlenmiştir.

7.5.2 Temas süresinin nikel ve kadmiyum giderimine etkisi

Adsorpsiyon işleminin dinamik dengeye ulaştığı zamanın belirlenmesi için; 100 ppb'lik (0,1 ppm) 25 ml'lik Ni-Cd çözeltisi içine 1 mm boyutlu 0,15 g bentonit ilave edilmiş, her bir numune 25 °C ortam sıcaklığında 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalık temas sürelerince çalkalayıcıda kalmıştır. Çözelti üzerindeki sıvı faz her bir numune ayrı ayrı şırınga filtresinden geçirilerek 10 ml'lik plastik tüplere alınmıştır. Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun ölçümü ICP MS cihazında analiz edilerek optimum temas süresi belirlenmiştir. Nikel için elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6 ile Şekil 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Temas süresinin nikel giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Dozajı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
9	1	5	0,15	25	25	100	6,018	93,98
10	1	10	0,15	25	25	100	5,867	94,13
11	1	15	0,15	25	25	100	5,811	94,19
12	1	30	0,15	25	25	100	3,454	96,55
13	1	45	0,15	25	25	100	3,782	96,22
14	1	60	0,15	25	25	100	7,138	92,86
15	1	90	0,15	25	25	100	6,115	92,89
16	1	120	0,15	25	25	100	6,015	93,99

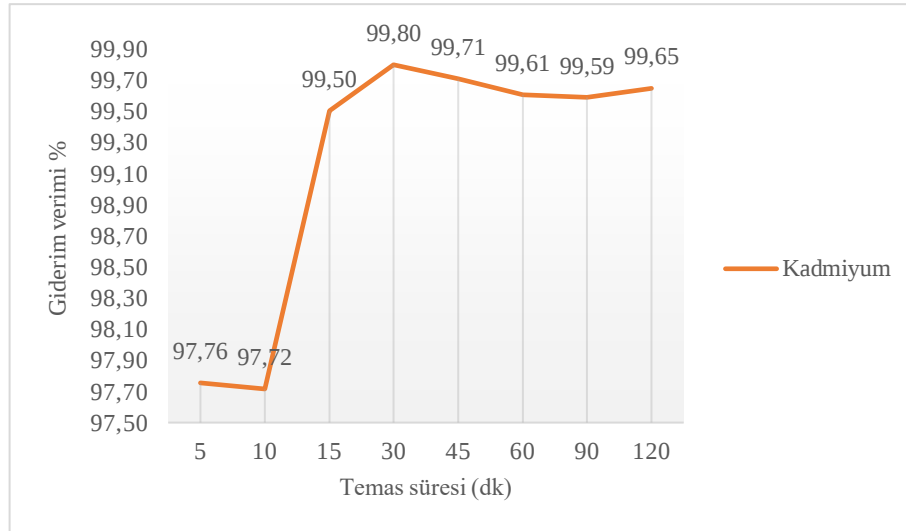


Şekil 7.6. Temas süresinin nikel giderim verimine etkisi.

Bentonit ile gerçekleştirilen nikel gideriminde temas süresinin artmasıyla giderim verimlerinin başlangıçta arttığı, sonrasında azalıp tekrar arttığı ve başlangıç seviyesine yaklaştığı gözlenmiştir. Optimum adsorpsiyon verimi 30. dk'da elde edilmiştir.

Çizelge 7.7. Temas süresinin kadmiyum giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Dozajı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
9	1	5	0,15	25	25	100	2,245	97,76
10	1	10	0,15	25	25	100	2,284	97,72
11	1	15	0,15	25	25	100	0,497	99,50
12	1	30	0,15	25	25	100	0,201	99,80
13	1	45	0,15	25	25	100	0,291	99,71
14	1	60	0,15	25	25	100	0,394	99,61
15	1	90	0,15	25	25	100	0,412	99,59
16	1	120	0,15	25	25	100	0,351	99,65



Şekil 7.7. Temas süresinin kadmiyum giderim verimine etkisi.

Bentonit ile gerçekleştirilen kadmiyum gideriminde temas süresinin artmasıyla giderim verimlerinin ilk etapta arttığı, sonrasında azalıp neredeyse sabit seviyede kaldığı gözlenmiştir. Optimum adsorpsiyon verimi 30. dk'da elde edilmiştir. Bu çalışma ile temas süresinin, bentonitin sulardaki kadmiyumu giderme verimi üzerine etkisi incelenmiş ve Çizelge 7.7 ve Şekil 7.7'den de anlaşılabacağı gibi en uygun giderim veriminin %99,80 olduğu 30 dakika ile sağlandığı gözlemlendi.

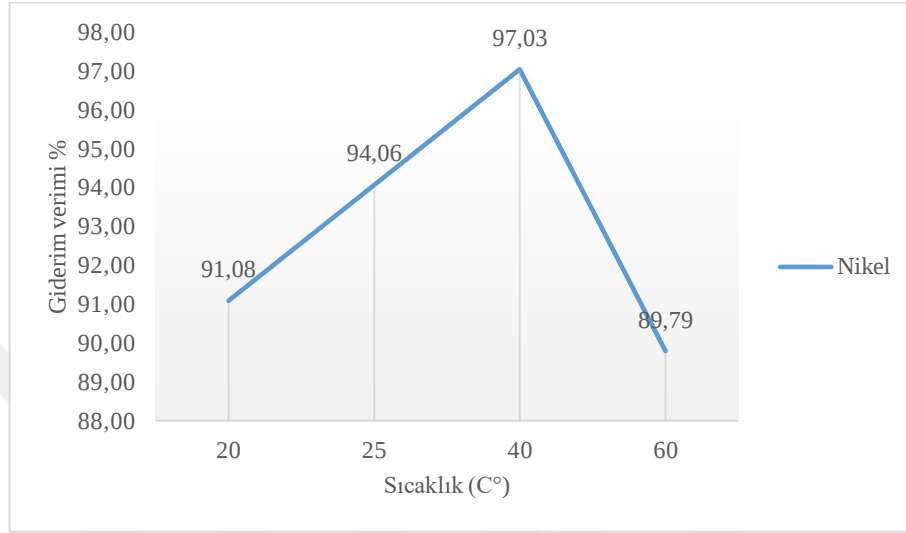
7.5.3 Sıcaklığın nikel ve kadmiyum giderimine etkisi

Optimum adsorpsiyon şartlarının tespiti için önemli faktörlerden biri olan sıcaklığın etkisini tespit etmek için, 100 ppb'lik (0,1 ppm) 25 ml'lik Ni-Cd çözeltisi içerisine 1 mm boyutlu 0,15 g bentonit ilave edilmiş her bir numune 20 °C, 25 °C, 40°C ve 60°C'de ısıtıcı ultrasonik su banyosunda belirlenen karıştırma süresi boyunca (60 dk) işlem görmüştür. Çözelti üzerinde biriken sıvı faz şırıngaya çekildi, numune içinde analiz aşamasında oluşacak hassasiyeti engellemek için numunede katı madde kalması gerekmekte. Bu nedenle her bir numune cihaza verilmeden önce ayrı ayrı şırınga filtresinden geçirilerek 10 ml'lik plastik tüplere alındı. Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun analizi ICP MS cihazında tespit edilmiştir ve optimum sıcaklık belirlenmiştir.

Nikel için ilgili Çizelge 7.8 ve Şekil 7.8.'de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Sıcaklığın nikel giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
17	1	60	0,15	20	25	100	8,923	91,08
18	1	60	0,15	25	25	100	5,942	94,06
19	1	60	0,15	40	25	100	2,969	97,03
20	1	60	0,15	60	25	100	10,21	89,79

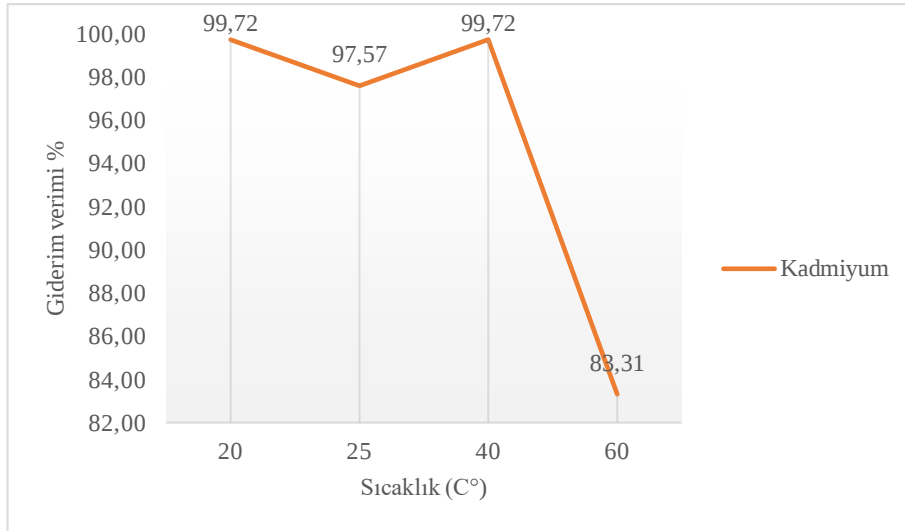


Şekil 7.8. Sıcaklığın nikel giderim verimine etkisi.

Çizelge 7.8 ve Şekil 7.8’de görüldüğü üzere farklı sıcaklıkta yapılan çalışmada çözeltideki nikel giderim verimi 40°C’ye kadar sıcaklıkla doğru orantılı artmış ancak, 60 °C’ye ulaştığında tekrar düşüşe geçmiştir. Maksimum giderim verimi 40°C’de elde edilmiştir.

Çizelge 7.9. Sıcaklığın kadmiyum giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
17	1	60	0,15	20	25	100	0,284	99,72
18	1	60	0,15	25	25	100	2,43	97,57
19	1	60	0,15	40	25	100	0,282	99,72
20	1	60	0,15	60	25	100	16,693	83,31



Şekil 7.9. Sıcaklığın kadmiyum giderim verimine etkisi.

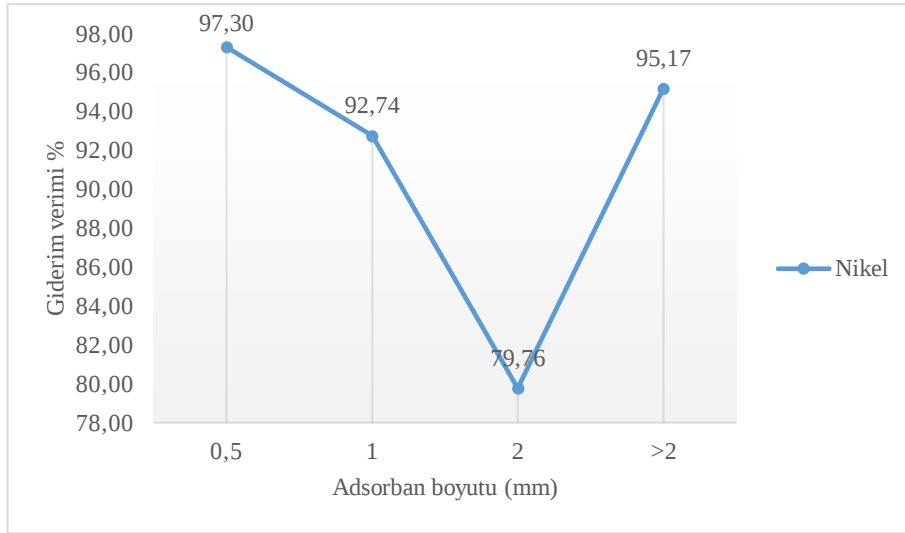
Kadmiyum için Çizelge 7.9 ve Şekil 7.9’da görüldüğü üzere farklı sıcaklıkta yapılan çalışmalarda çözeltideki kadmiyum giderim verimi çalışılan sıcaklıklarda birbirine yaklaşık ve yüksek verim elde edilmiş. Maksimum giderim verimi 20°C ve 40°C’de elde edilmiştir.

7.5.4 Adsorban boyutunun nikel ve kadmiyum giderimine etkisi

0,5, 1, 2, >2 mm boyutlarındaki adsorbandan (bentonit) 0,15 gr tartılmış ve 0,1 ppm’lik 25 ml Ni-Cd çözeltisi üzerine ilave edilmiştir. Hazırlanan numuneler 25°C ortam sıcaklığında sallayıcıda belirlenen karıştırma süresi boyunca (60 dk) çalkalandı. Çözelti üzerindeki sıvı faz şırıngaya çekildi, numune içinde katı madde kalmaması amacıyla her bir numune ayrı ayrı şırınga filtresinden geçirilerek 10 ml’lik plastik tüplere alındı. Örneklerde kalan metal konsantrasyonunun ölçümü ICP MS cihazıyla analiz edilmiştir ve optimum adsorban boyutu belirlenmiştir. Nikel için ilgili Çizelge 7.10 ve Şekil 7.10’da verilmiştir.

Çizelge 7.10. Adsorban boyutunun nikel giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
21	0,5	60	0,15	25	25	100	2,701	97,30
22	1	60	0,15	25	25	100	7,262	92,74
23	2	60	0,15	25	25	100	20,236	79,76
24	>2	60	0,15	25	25	100	4,831	95,17

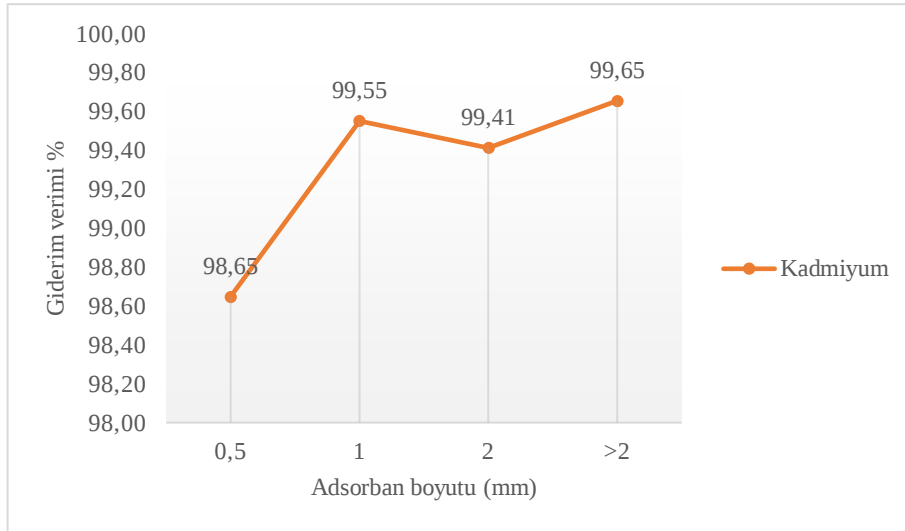


Şekil 7.10. Adsorban boyutunun nikel giderim verimine etkisi.

Çözeltideki nikel konsantrasyonu ile adsorban boyutundaki ilişkinin adsorpsiyon verimine etkisi Şekil 7.10’da verildiği gibidir. Farklı boyuttaki adsorban boyutlarının giderim verimine etkisi boyutun artmasıyla azalmış. Sonrasında tekrar artış göstermiştir. Maksimum giderim 0,5 mm boyutundaki adsorbanla sağlanmıştır. Bu grafikten anlaşılabileceği üzere parçacık boyutunun küçük olması artan yüzey alanı ve adsorplama kapasitesi sebebiyle tercih sebebidir.

Çizelge 7.11. Adsorban boyutunun kadmiyum giderim verimine etkisi.

Deney No	Adsorban Boyutu (mm)	Temas Süresi (dk)	Adsorban Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Çözelti Hacmi (ml)	C ₀ (ppb)	C _e (ppb)	Giderim Verimi (%)
21	0,5	60	0,15	25	25	100	1,352	98,65
22	1	60	0,15	25	25	100	0,449	99,55
23	2	60	0,15	25	25	100	0,587	99,41
24	>2	60	0,15	25	25	100	0,346	99,65



Şekil 7.11. Adsorban boyutunun kadmiyum giderim verimine etkisi.

Çözeltideki kadmiyum konsantrasyonu ile adsorban boyutu arasındaki ilişki Çizelge 7.11 ve Şekil 7.11’de verildiği gibidir. Farklı boyutlardaki eşit dozajdaki adsorbanın giderim verimine etkisinin parçacık boyutunun artmasıyla doğru orantılı olduğunu söyleyebiliriz. Maksimum giderim >2 mm boyutundaki adsorbanla sağlanmıştır.

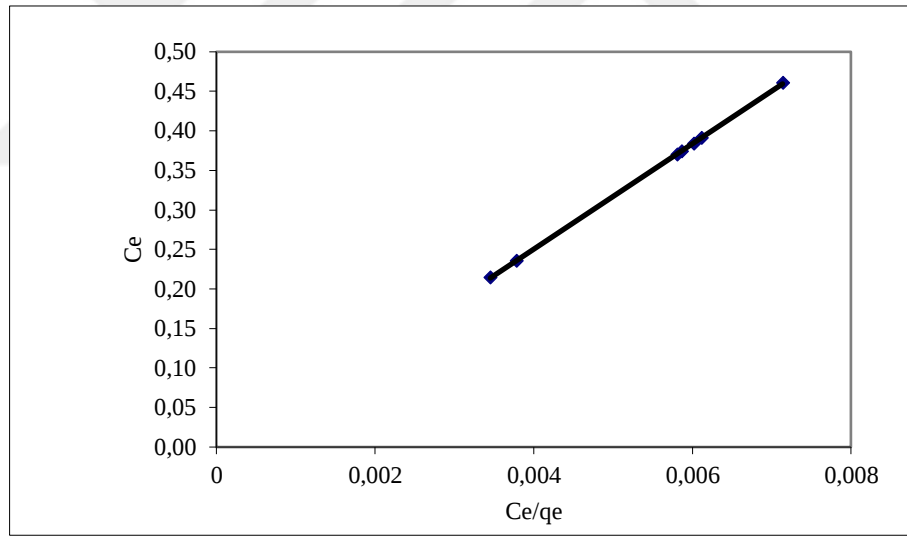
7.6 İzoterm İncelemeleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını incelemek, adsorbatın maksimum adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek, adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkiyi tahmin etmek, adsorpsiyon sisteminin tasarımını optimize etmek için kullanılabilir. Bu çalışmada, sıvı fazdaki adsorbat ile adsorban yüzeyindeki adsorbat arasındaki ilişkiyi tanımlamak için denge durumunda elde edilen deney sonuçlarının Bölüm 5’te açıklanan ve denklemleri verilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden hangisine uyduğu araştırılmıştır. Temkin, Freundlich ve Dubinin-Radukevich izoterm modelleri için regresyon korelasyon katsayısı (R^2) Langmuir izoterm modeli için elde edilenlere kıyasla nispeten küçüktü. Genel olarak, Çizelge 4.12’de gösterilen korelasyon katsayısının (R^2) sayısal değerine dayanarak, Langmuir izoterm modeli kullanılarak denge emilim verilerinin daha iyi olduğu sonucuna varılabilir. Bu durum, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde, tek tabakalı ve kimyasal bir tutunma olduğunu göstermektedir. İzoterm modellerinin uygunluk sırası Langmuir> Temkin> Freundlich> D-R’dir.

Çizelge 7.12. Bentonit üzerine Cd ve Ni için kinetik ve izoterm sabitler.

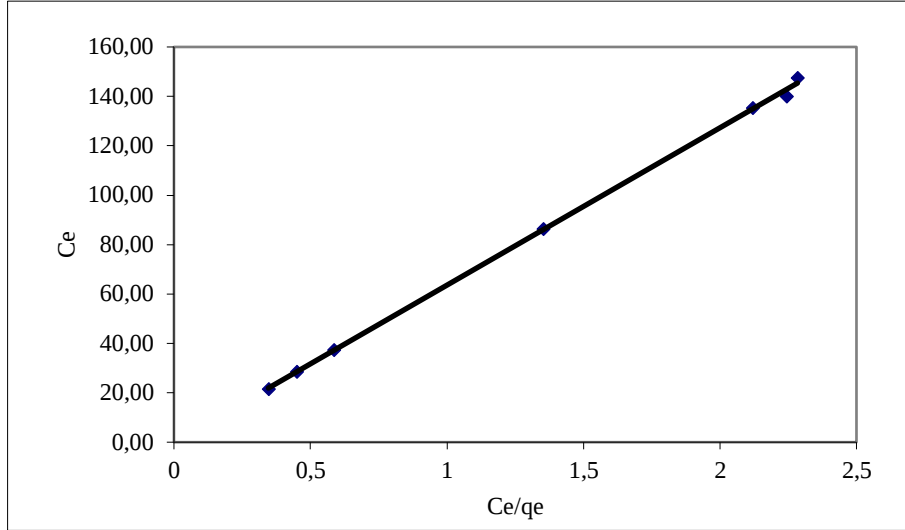
İzoterm Modeli	Parametre	Ni ⁺²	Cd ⁺²
Langmuir	q _m (mg/g)	1.50	1.49
	K _L (L/mg)	0.41	0.39
	R ²	0.999	0.993
	R _L	0.032	0.025
Freundlich	K _F (mg/g)	5.82	7.69
	n	19.42	18.59
	R ²	0.821	0.784

Bu çalışmada Langmuir'in değerleri, adsorpsiyon işlemi sırasında bir iyon değişim mekanizmasının kanıtı olan adsorbat ve adsorban arasında iyi bir etkileşimi gösterir. Çizelge 7.12'de gösterildiği gibi, bu araştırmada R_L 1'den azdır ve adsorpsiyon işleminin etkili ve faydalı olduğunu gösterir. Langmuir adsorpsiyon işlemine iyi bir şekilde yerleştirilebilir ve Ni ve Cd iyonları ortalama maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.457 mg/g ve 1.163 mg/g'dır.

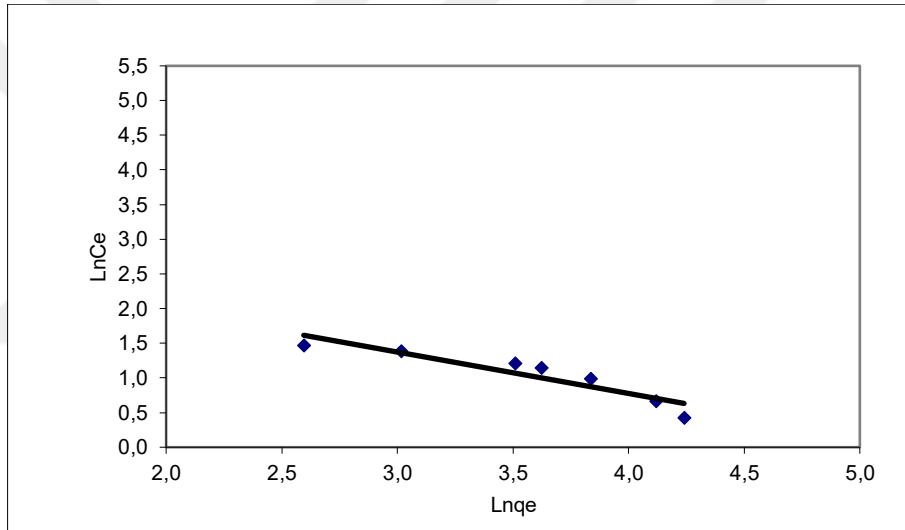


Şekil 7.12. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.

Langmuir izoterm modeline göre Nikel için Şekil 7.12, Cd için Şekil 7.13'te verildiği gibi C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından q_0 ve b sabitleri belirlenmiştir.

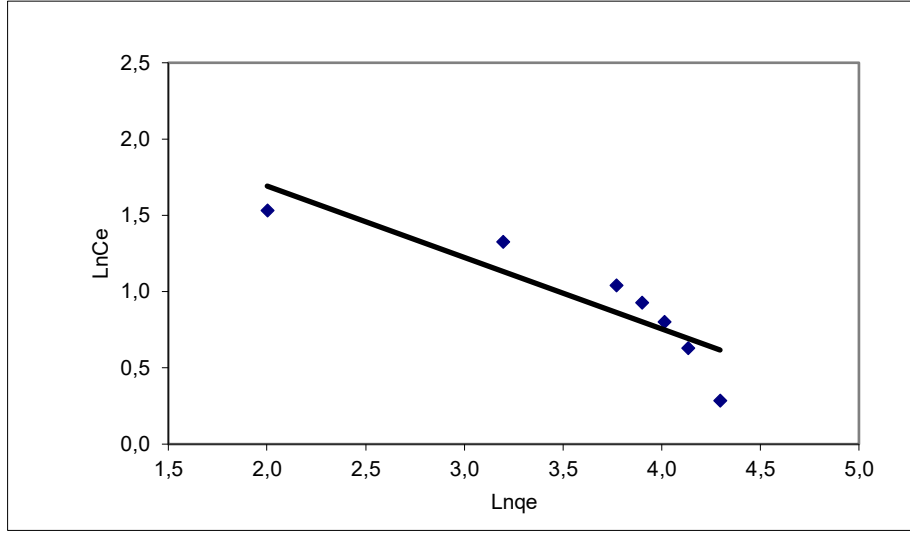


Şekil 7.13. Kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izotermi.



Şekil 7.14. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.

Freundlich izoterm modeline göre ise Şekil 7.14 ve Şekil 7.15'te verildiği gibi $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından n ve K_f sabitleri saptanmıştır. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.15. Kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich izotermi.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada adsorban olarak kullanılan bentonitin sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarını adsorpsiyon yoluyla gidermede kullanılabilirliği araştırılmıştır. En uygun işletme koşullarının belirlenmesi için; adsorban dozajı, temas süresi, sıcaklık ve adsorban boyutu parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma ile tespit edilen optimum şartlar Çizelge 8.1'deki gibidir

Çizelge 8.1. Deney sonuçlarına göre optimum şartlar.

Parametre	Nikel	Kadmiyum
Adsorban dozajı (g)	3	1
Temas süresi (dk)	30	30
Sıcaklık (°C)	40	40
Adsorban boyutu (mm)	0,5	>2

Elde edilen bu sonuçlara göre; sulardan Nikel giderimi için bentonitle gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi sonucunda 3 g adsorban dozajı için 40°C sıcaklıkta 0,5 mm adsorban boyutunda bentonitle 30 dk temas ettirilirse maksimum nikel giderimi sağlanmış olur.

Elde edilen bu sonuçlara göre; sulardan Kadmiyum giderimi için bentonitle gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesi sonucunda 1g adsorban dozajı için 40°C sıcaklıkta 2 mm'den büyük adsorban boyutunda bentonitle 30 dk temas ettirilirse maksimum Kadmiyum giderimi sağlanmış olur. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm çalışmalarında elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları incelendiğinde adsorpsiyon işleminde Langmuir izoterminin daha uygun olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışma çerçevesinde elde edilen sonuçların uygulanabilirliği ve geliştirilmesi amacıyla yapılabilecek çalışma önerileri şu şekildedir; Prosesin gerçek atık su üzerinde denenmesi, atıksu içerisindeki diğer iyon ve kirleticilerin adsorpsiyon süresine etkisinin araştırılması, bentonit adsorbanının endüstriyel atık sulardaki farklı ağır metaller için gideriminin incelenmesi, Ph, çözeltinin başlangıç derişimi, karıştırma hızı, farklı maddelerle aktivite edilmiş adsorban gibi parametrelerin giderim verimine etkilerinin araştırılması yapılabilir. Veri seti artırılarak çalışma detaylandırılabilir. Neticede insan yaşamı için hayati öneme sahip sudan ağır metal gideriminde ucuz etkin, doğal nitelikli bol bulunabilen bir mineral olan bentonitin sulardaki ağır metal gideriminde kullanılabileceği deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M. ve Şirin, K. 2014. Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorbsiyonu, C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 11, 24, 13.
- Ajmal, M., 2000. Adsorption Studies On Citrus Reticulata (Fruit Peel Of Orange) Removal And Recovery Of Ni(II) From Electroplating Wastewater. Journal Of Hazardous Materials, 117-131.
- Akbulut, A., “Bentonit”, MTA eğitim serisi no:32, Ankara, 1996.
- Akın, C., 2015. Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel Ve Kadmiyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Altaş, L., 2002. Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğiyle Sulardan Kurşun Giderimi, Doktora Tezi, OMÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Anonim, 2015, <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=48&tid=15>, erişim tarihi: 2019.
- Aysan, H., 2014. Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi İle Sudan Krom (VI) Ve Nikel Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bektaş, N., 2009. Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması Ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bilgiç, B., 2013. Bakır Ve Çinkonun Boksit Ve Montmorillonit Tipi Killer Üzerinde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Tepper A., ve Bishop, P.L., 1997. Characterization Of Aerobic Azo Dye-Degrading Bacteria And Their Activity İn Biofilms, Water Science and Technology, 36, 1, 215-220.
- Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varang, G. ve Akaya, E., 2008. Nikelin Bentonitle Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi, III. Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
- Dabrowski, A. ve Tertykh, V. A., 1996. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents, Elsevier, Netherlands.
- Duffus, John H. ve Howard, G.J., 1996. Worth, “Fundamental toxicology for chemists”, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services.

- Duman, O., 2012. Doğal Nano Killer İle Atıksulardan Zn^{+2} Ve Pb^{+2} Ağır Metallerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E. ve Cetisli, H., 2005. Thermodynamics Of Pb^{+2} And Ni^{+2} Adsorption Onto Natural Bentonite From Aqueous Solutions, Journal Of Colloid And Interface Science, 286, 1, 43-52.
- Erdem, E., 2014. Doğal Adsorban Olarak Tüf (Doğantarla-Aksaray) İle Sulardan Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ASÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Esmer, K., Yağcı, L., Saygın, N. ve Güngör, N., 1998. Ftr Spectroscopic Investigation Of Molecules Of Some Gases Being Adsorbed By Bentonites, Journal Of Scientific&Industrial Research, 57, 330-334.
- Etcı, Ö., 2008. Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit İle Kadmiyum Ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Filiz, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über Die Adsorption In Lösungen, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 7A, 385-470.
- Fua, F. ve Wang, Q. 2011. Removal Of Heavy Metal Ions From Wastewaters: A Review, Journal of Environmental Management, 92, 3, 407-418.
- Gül, R., 1992. Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, 75, 53-58.
- Gültekin, A., Aktaş, Y. ve İbar H., 2009. Bentonit Üzerine Kobalt Ve Nikel'in Adsorpsiyonu Ve Desorpsiyonu, Trakya University Journal of Natural Sciences, 10, 2, 177.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore-And Solid-Diffusion Kinetics İn Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial&Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 212-223.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S., 2012. Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon Ve Fitoremediasyon Yöntemleri Ve Uygulamaları, Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69, 4, 239-241.
- Hasar, H., 2003. Adsorption Of Nickel (II) From Aqueous Solution Onto Activated Carbon Prepared From Almond Husk, Journal of Hazardous Materials, 97, 1-3, 49-57.

- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2009. Metallerin Çevresel Etkileri -I . Metalurji Dergisi, 136, 47-53.
- Kalpıklı, Y., 2018. İşlem Görmemiş Ca-Bentonit Üzerine Çinko Adsorpsiyonunun Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7, 2, 1005-1006.
- Kara, M., 1999. Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kargı, F. ve Özmihçi, S., 2005. Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue dyestuff, Process Biochemistry, 40, 7, 2539-2544.
- Kargı, F. ve Özmihçi, S., 2005. Utilization of powdered waste sludge (PWS) for removal of textile dyestuffs from wastewater by adsorption, Journal of Environmental Management, 81, 3, 307-314.
- Kaya, R. 2011. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kertmen, M., 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Kızılkaya, B., 2011. Balık Kemikleri Kullanılarak Sulu Ortamdan Ağır Metallerin Giderimi, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Langmuir, I., 1916. The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids, J.American Chem. Soc., 38, 2221-2232.
- Orhan, R. Ve Erdem, M., 2017. Üzüm Sapından Hazırlanan Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Ni(II)'nin Giderimi, Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi, 29, 1, 319-324.
- Orbak, İ., 2009. Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özcan, A.S., 2010. Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 12, 2, 86.
- Pradas, E.G., Sánchez, M.V., Cruz, F.C., Viciano, M.S. ve Pérez, M.F., 1994. Adsorption Of Cadmium And Zinc From Aqueous Solution On Natural And Activated Bentonite, Journal Of Chemical Technology&Biotechnology, 59, 3, 295.

- Rauf, N., Malik, S. ve Tahir, S., 2000. Thermodynamics Of Fe(II) And Mn(II) Adsorption Onto Bentonite From Aqueous Solutions, The Journal Of Chemical Thermodynamics, 32, 5, 651-658.
- Sen, T.K. ve Gomez D., 2011. Adsorption Of Zinc (Zn^{2+}) From Aqueous Solution On Natural Bentonite, Desalination, 267, 2-3, 286-294.
- Sezer, K., 2015. Atıksulardaki Kadmiyum (II) Ve Nikel (II) İyonlarının Tekli Ve İkili Karışımlarının Kitosana, Kile Ve Kitosan-Kil Kompozitine Adsorpsiyonunun Kesikli Ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Siegel, F., 2002. Environmental geochemistry of potential toxic metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 12.
- Singh, V.P. ve Yadava, R., 2003. Wastewater Treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi.
- Singer, A., Stoffers, P., Heller-Kallai, L. ve Szafrank, D., 1984. Nontronite in a deep-sea core from the South Pacific. Clays and Clay Minerals, 32, 375-383.
- Şahan, T., 2008, Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması Ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Şencan, S., 2001. Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- T.C. Resmî Gazete, Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 29327, 15.04.2015, 1-2.
- Temelli, T.Y., 2005. Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tosunoğlu, V., Boncukcuoğlu, R., Anapalı, Ö. ve Şahin, Ü., 1999. Evsel Ve Endüstriyel Atıkların Karasu'da Neden Olduğu Kirlenme, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 30, 2, 169-176.
- Uraz, E., 2015. Çinkonun Bentonit İle Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Weber, T.W. ve Chacravorti, R.K., 1974. Pore And Solid Diffusion Models For Fixed Bed Adsorbers, AIChE Journal, 20, 2, 228-238.
- Veli, S. ve Alyüz, B., 2007. Adsorption Of Copper And Zinc From Aqueous Solutions By Using Natural Clay, Journal Of Hazardous Materials, 149, 1, 226-233.

- Venedik, D., 2006. Sulardaki Krom (III) Kirliliğinin Diatomit İle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yıldırım, G., 2010. Yüksek Fırın Cüruflarının Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Giderilmesinde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yüzer, H., Kara. M. ve Çelik, M.S., 2001. Atık Sulardaki Nikel İyonlarının Sepiyolit ile Uzaklaştırılması, Türkiye 17 Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, 395-416, 6.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Nahide Feyza ÇETİN
Adres : Keçiören Ankara
E-posta adresi : n.feyzacetin@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği 2011-2016
Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, İ.S.G A.B.D 2016-2018
Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği 2016-

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. NEN Mühendislik ve Laboratuvar Hizmetleri A.Ş., 25.04.2016-

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

1. -