

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI AĞIR METALLERİN (KOBALT , KROM , KADMIYUM)
DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ ÇALDIRAN DİATOMİTİ
(ÇALDIRAN/VAN)
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON
DENGE ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : İhsan ALACABEY
DANIŞMAN : Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL

VAN-2006

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI AĞIR METALLERİN (KOBALT , KROM , KADMIYUM)
DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ ÇALDIRAN DİATOMİTİ
(ÇALDIRAN/VAN)
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON
DENGE ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: İhsan ALACABEY

VAN-2006

KABUL ve ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL danışmanlığında, İhsan ALACABEY tarafından hazırlanan “Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran diatomiti (Çaldıran/VAN) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları” isimli bu çalışma 29/09/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:Prof.Dr.Hasan CEYLAN

İmza:

Üye:Yrd.Doç.Dr.Ali Rıza KUL

İmza:

Üye:Yrd.Doç.Dr.Ahmet SELÇUK

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/..... Gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI AĞIR METALLERİN (KOBALT , KROM , KADMIYUM) DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ ÇALDIRAN DİATOMİTİ (ÇALDIRAN/VAN) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON DENGİ ÇALIŞMALARI

ALACABEY, İhsan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Ali Rıza KUL

Ağustos 2006, 112 sayfa

Çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığını tehdit eden inorganik ve organik atıkların giderilmesinde adsorpsiyon; kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon gibi etkin yöntemlerden biridir. Son yıllarda araştırmacılar atık suların adsorpsiyonuna dayalı arıtma proseslerinde ekonomik ve sağlığa zararsız olan adsorban kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmaktadırlar. Ağır metaller, organik pigmentler, radyoaktif elementler gibi bazı kimyasalların adsorpsiyonunda killer, doğal zeolitler, aktive edilmiş karbon ve diatomit adsorban olarak çalışılan materyallerdendir.

Diatomit ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), algler sınıfından su canlıları olan diatomelerin silisli kabuklarının birikimiyle oluşmuş fosil karakterli, açık renkli, yumuşak, hafif sedimanter kayadır. Yapısında oluşma ortamının koşullarına bağlı olarak genellikle kil, volkanik kül, kum ve organik kalıntılar bulundurulur. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle filtre yardımcı malzemesi, dolgu malzemesi, izolasyon malzemesi, adsorban, aşındırıcı ve yüzey temizleyici olarak pek çok sanayi alanında kullanılmaktadır. Yüksek geçirgenliği ve gözenekliliği sayesinde aktive edilmiş karbona ucuz bir alternatiftir.

İnorganik kirlilikler, özellikle ağır metal iyonları su kirliliğinin büyük bir bölümünü oluştururlar. Pek çoğu toksik ve kanserojen özellikte olup suya karıştıkları zaman insan sağlığını ve su kaynaklarındaki doğal yaşamı ciddi şekilde tehdit ederler. Sanayinin birçok dalında ham materyallerin işlenmesinde ağır metaller kullanılır.

Bu çalışmada, adsorban olarak Çaldıran / VAN diatomiti kullanılmıştır. $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile modifiye edilerek (Mn – diatomit) yüzey özellikleri değiştirilen diatomitin minerolojik ve kimyasal özellikleri belirlendikten sonra orjinal ve modifiye şekilleri (Cr, Co, Cd) iyonunun çözültiden adsorpsiyonu, modifikasyonun adsorpsiyon üzerine etkisi, çözültinin başlangıç pH'ı, çözültideki ağır metal iyonu derişimi; sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, diatomit, Mn–Diatomit, MnO_2 modifikasyonu

ABSTRACT

ADSORPTION EQUILIBRIUM STUDIES ON THE RAW AND ACTIVATED ÇALDIRAN DIATOMITE (ÇALDIRAN/VAN) OF SOME HEAVY METALS (COBALT, CHROMIUM, CADMIUM)

ALACABEY, İhsan

Msc, Chemistry Science

Supervisor: Assist. Prof.Dr. Ali Rıza KUL

August 2006, 112 pages

Adsorption is one of the efficient methods like chemical precipitation, coagulation, ion Exchange and biosorbition for removing inorganic and organic wastes which cause environmental pollution and threat human health. In the recent years, researchers study on using economic and beign adsorbents in refining processes based on adsorbation of waste waters. In the adsorbation of some chemicals such that heavy metals, organic pigments and radioactive elements, clays, natural zeolites, activated carbon and diatomite are substances that are studied as adsorbents.

Diatomite ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) is rock which has formed by the collection of silica shells of diatoms which are water lived and alg family, and has fossil character , light color, soft and slightly semimetal. Its structure usually contains clay, volcanic ash, sand and organic residues depending on its formation medium. It is used in many industrial areas as filter auxiliary material, filling material, isolation material, adsorbent, corrosive and surface cleaner due to its physical and chemical specifications. It is a cheap alternative for activated carbon due to its high permeability and porousness.

Inorganic pollution, especially heavy metal ions are mainly consist of water pollution. Most of them are toxic and carcinogen and they threat human health and natural living in water resources when they interfere with water. Heavy metals are used for products in many branches of industry.

In this study, diatomide of Çaldırın/VAN was used as an adsorbent. After determination of its mineralogical and chemical properties, diatomides, of which surface properties had been changed by modifying with $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mn-diatomide) original and modified forms, adsorption of (Cr, Co, Cd) ions from the solution, effect of modification on the adsorbition, initial pH of solution, heavy metal ion concentration in the solution was investigated as a function of temperature and time.

Key words: Adsorption, diatomite, heavy metal, Mn-Diatomite, MnO_2 modification

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans çalışmamda bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm ve fikirlerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Necla ÇALIŞKAN, Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKÇAY, Arş. Gör. M. Hüseyin ALKAN ve Uzman Cezmi KAYAN' a göstermiş oldukları yakın ilgi ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen Vedat BÜYÜKŞAHİN, İdris ALACABEY, Kemal HANAZAY ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. TANIM VE SINIFLANDIRMA	1
1.2. Dünyada Mevcut Durum	2
1.2.1. Rezervler	2
1.2.2. Tüketim	2
1.2.2.1. Tüketim alanları	2
1.2.2.2. Tüketim miktar ve değerleri	3
1.2.2.3. Üretim	4
1.2.2.3.1. Üretim yöntemi ve teknolojisi	4
1.3. Türkiye’de Durum	6
1.3.1. Ürünün Türkiye’de bulunuş şekilleri	6
1.3.2. Rezervler	7
1.4. Adsorpsiyon	7
1.4.1. Adsorplayıcılarda gözeneklilik	8
1.4.2. Adsorpsiyon izotermi	11
1.4.3. Adsorpsiyon dengesi	12
1.4.4. Adsorpsiyon ısı	12
1.5. Bazı Adsorpsiyon Denklemleri	13
1.5.1. Langmiur denklemi	13
1.5.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi	14
1.5.3. Polonyi denklemi	15
1.5.4. Freundlich adsorpsiyon izotermi	16
1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	16
1.6. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri	17
1.6.1. Krom (Cr)	17
1.6.2. Kobalt (Co)	18
1.6.3. Kadmiyum (Cd)	19
1.7. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi	19
1.7.1. Kimyasal çöktürme	20
1.7.2. İyon değıştirme	20
1.7.3. Ultrafiltrasyon	20
1.7.4. Hiperfiltrasyon (Ters Ozmoz)	20
1.7.5. Elektrodializ	20
1.8. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi	21
1.8.1. Temel kavramlar	21
1.8.2. Engellemeler	27
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3. 1. Materyal	34

3. 1. 1. Kullanılan araç ve gereçler	34
3. 1. 2. Kullanılan kimyasal maddeler	34
3. 1. 3. Adsorbanlar	34
3. 2. Yöntem	34
4. BULGULAR	36
4.1.Adsorpsiyon Verimliliği ve Termodinamik Parametreler	94
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	107
KAYNAKLAR	109
ÖZ GEÇMİŞ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Diatomitin yapısı	2
Şekil 1. 2. Katılarda gözeneklilik. o-açık gözenekler, k-kapalı gözenekler, t-nakliye gözenekleri, b-çıkma gözenekler.	9
Şekil 1. 3. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.	11
Şekil 1. 4. Oyuk Katot Lambası.	21
Şekil 1. 5. AAS' de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım (a)Sürekli ışık kaynağının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (b) atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma, (c) oyuk katot lambasının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (d) atomların absorpsiyonu nedeniyle oyuk katot lambasının şiddetindeki azalma.	22
Şekil 1. 6. Ön karıştırmasız yakıcı	23
Şekil 1. 7. Ön-karıştırmalı yakıcı.	23
Şekil 1. 8. Elektro termal atomlaştırıcı.	25
Şekil 1. 9. Platform tekniği.	26
Şekil 1. 10. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri: (a)Tek ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre, (b) Çift ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre.	27
Şekil 4. 1. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).	40
Şekil 4. 2. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).	40
Şekil 4. 3. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:2.5).	40
Şekil 4. 4. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	41
Şekil 4. 5. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	41
Şekil 4. 6. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:4).	41
Şekil 4. 7. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	42
Şekil 4. 8. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	42
Şekil 4. 9. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:7).	42
Şekil 4. 10. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	43
Şekil 4. 11. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	43
Şekil 4. 12. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:2,5).	43
Şekil 4. 13. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	44
Şekil 4. 14. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	44

Şekil 4. 15. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:303 K, pH:4)	44
Şekil 4. 16. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 303 K, pH: 7).	45
Şekil 4. 17. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 303 K, pH: 7).	45
Şekil 4. 18. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:303 K, pH:7)	45
Şekil 4. 19. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 2,5).	46
Şekil 4. 20. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 2,5).	46
Şekil 4. 21. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:333 K, pH:2,5).	46
Şekil 4. 22. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 4).	47
Şekil 4. 23. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 4).	47
Şekil 4. 24. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:313 K, pH:4)	47
Şekil 4. 25. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 7).	48
Şekil 4. 26. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 7).	48
Şekil 4. 27. Cr (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:313 K, pH:7)	48
Şekil 4. 28. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 2,5).	49
Şekil 4. 29. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 2,5).	49
Şekil 4. 30. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:298 K, pH:2,5).	49
Şekil 4. 31. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 4).	50
Şekil 4. 32. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 4).	50
Şekil 4. 33. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:298 K, pH:4)	50
Şekil 4. 34. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 7).	51
Şekil 4. 35. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 7).	51
Şekil 4. 36. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:298 K, pH:7)	51
Şekil 4. 37. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 303 K, pH: 2,5).	52
Şekil 4. 38. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 303 K, pH: 2,5).	52

Şekil 4. 39. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:2,5).	52
Şekil 4. 40. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	53
Şekil 4. 41. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	53
Şekil 4. 42. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:4)	53
Şekil 4. 43. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	54
Şekil 4. 44. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	54
Şekil 4. 45. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:7)	54
Şekil 4. 46. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	55
Şekil 4. 47. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	55
Şekil 4. 48. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:2,5).	55
Şekil 4. 49. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	56
Şekil 4. 50. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	56
Şekil 4. 51. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:4)	56
Şekil 4. 52. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).	57
Şekil 4. 53. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	57
Şekil 4. 54. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:7)	57
Şekil 4. 55. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).	58
Şekil 4. 56. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).	58
Şekil 4. 57. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:2,5).	58
Şekil 4. 58. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	59
Şekil 4. 59. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	59
Şekil 4. 60. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:4)	59
Şekil 4. 61. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	60
Şekil 4. 62. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	60

Şekil 4. 63. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:7)	60
Şekil 4. 64. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	61
Şekil 4. 65. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	61
Şekil 4. 66. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:2,5).	61
Şekil 4. 67. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	62
Şekil 4. 68. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	62
Şekil 4. 69. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:4)	62
Şekil 4. 70. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	63
Şekil 4. 71. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	63
Şekil 4. 72. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:7)	63
Şekil 4. 73. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	64
Şekil 4. 74. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	64
Şekil 4. 75. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:2,5).	64
Şekil 4. 76. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	65
Şekil 4. 77. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	65
Şekil 4. 78. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:4)	65
Şekil 4. 79. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).	66
Şekil 4. 80. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	66
Şekil 4. 81. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:7)	66
Şekil 4. 82. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).	67
Şekil 4. 83. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).	67
Şekil 4. 84. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:2.5).	67
Şekil 4. 85. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	68
Şekil 4. 86. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	68

Şekil 4. 87. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:4).	68
Şekil 4. 88. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	69
Şekil 4. 89. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	69
Şekil 4. 90. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:7).	69
Şekil 4. 91. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	70
Şekil 4. 92. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	70
Şekil 4. 93. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:2,5).	70
Şekil 4. 94. Cr (III) iyonunun moifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	71
Şekil 4. 95. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	71
Şekil 4. 96. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:4)	71
Şekil 4. 97. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	72
Şekil 4. 98. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	72
Şekil 4. 99. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:7)	72
Şekil 4. 100. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	73
Şekil 4. 101. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	73
Şekil 4. 102. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:333 K, pH:2,5).	73
Şekil 4. 103. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	74
Şekil 4. 104. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4)	74
Şekil 4. 105. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:4)	74
Şekil 4. 106. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).	75
Şekil 4. 107. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).	75
Şekil 4. 108. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:7)	75
Şekil 4. 109. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).	76
Şekil 4. 110. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).	76

Şekil 4. 111. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:2,5).	76
Şekil 4. 112. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	77
Şekil 4. 113. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	77
Şekil 4. 114. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:4)	77
Şekil 4. 115. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	78
Şekil 4. 116. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	78
Şekil 4. 117. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:7).	78
Şekil 4. 118. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	79
Şekil 4. 119. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	79
Şekil 4. 120. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:2,5).	79
Şekil 4. 121. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	80
Şekil 4. 122. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	80
Şekil 4. 123. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:4)	80
Şekil 4. 124. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	81
Şekil 4. 125. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	81
Şekil 4. 126. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:7)	81
Şekil 4. 127. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	82
Şekil 4. 128. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	82
Şekil 4. 129. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:2,5).	82
Şekil 4. 130. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	83
Şekil 4. 131. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	83
Şekil 4. 132. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:4)	83
Şekil 4. 133. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).	84
Şekil 4. 134. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	84

Şekil 4. 135. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:7)	84
Şekil 4. 136. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).	85
Şekil 4. 137. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).	85
Şekil 4. 138. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:2,5).	85
Şekil 4. 139. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	86
Şekil 4. 140. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).	86
Şekil 4. 141. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:4)	86
Şekil 4. 142. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	87
Şekil 4. 143. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).	87
Şekil 4. 144. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:7)	87
Şekil 4. 145. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	88
Şekil 4. 146. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).	88
Şekil 4. 147. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:2,5).	88
Şekil 4. 148. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	89
Şekil 4. 149. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).	89
Şekil 4. 150. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:4)	89
Şekil 4. 151. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	90
Şekil 4. 152. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	90
Şekil 4. 153. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:7)	90
Şekil 4. 154. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	91
Şekil 4. 155. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).	91
Şekil 4. 156. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:2,5).	91
Şekil 4. 157. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	92
Şekil 4. 158. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).	92

Şekil 4. 159. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:4)	92
Şekil 4. 160. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).	93
Şekil 4. 161. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).	93
Şekil 4. 162. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:7)	93
Şekil 4. 163. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C ₀ : 5 ppm).	94
Şekil 4. 164. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C ₀ : 15 ppm).	94
Şekil 4. 165. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C ₀ : 25 ppm).	95
Şekil 4. 166. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C ₀ : 5 ppm).	95
Şekil 4. 167. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C ₀ : 15 ppm).	95
Şekil 4. 168. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C ₀ : 25 ppm).	96
Şekil 4. 169. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C ₀ : 5 ppm).	96
Şekil 4. 170. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C ₀ : 15 ppm).	96
Şekil 4. 171. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C ₀ : 25 ppm).	97
Şekil 4. 172. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C ₀ : 5 ppm).	97
Şekil 4. 173. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C ₀ : 15 ppm).	97
Şekil 4. 174. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C ₀ : 25 ppm).	98
Şekil 4. 175. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C ₀ : 5 ppm).	98
Şekil 4. 176. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C ₀ : 15 ppm).	98
Şekil 4. 177. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C ₀ : 25 ppm).	99
Şekil 4. 178. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C ₀ : 5 ppm).	99
Şekil 4. 179. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C ₀ : 15 ppm).	99
Şekil 4. 180. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C ₀ : 25 ppm).	100
Şekil 4. 181. Orijinal FTIR	105
Şekil 4. 182. Modifiye FTIR	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1. Rezervler	2
Çizelge 1. 2. Fiziksel /Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması(Atkins, 1994)	9
Çizelge 1. 3. ASS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri	24
Çizelge 4. 1. Cr (III) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri	36
Çizelge 4. 2. Co (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri	37
Çizelge 4. 3. Cd (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri	37
Çizelge 4. 4. Cr (III) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri	38
Çizelge 4. 5. Co (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri	38
Çizelge 4. 6. Cd (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri	39
Çizelge 4. 7. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (orijinal diatomit pH: 2,5)	100
Çizelge 4. 8. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (orijinal diatomit pH: 4)	100
Çizelge 4. 9. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (orijinal diatomit pH: 7)	101
Çizelge 4. 10. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (modifiye diatomit pH: 2,5)	101
Çizelge 4. 11. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (modifiye diatomit pH: 4)	101
Çizelge 4. 12. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (modifiye diatomit pH: 7)	101
Çizelge 4. 13. Cr (III) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	102
Çizelge 4. 14. Co (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	103
Çizelge 4. 15. Cd (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	103
Çizelge 4. 16. Cr (III) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	103
Çizelge 4. 17. Co (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	104
Çizelge 4. 18. Cd (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler	104
Çizelge 4. 19. Çaldıran diatomitinin kimyasal analizi (miktarlar % olarak verilmiştir)	104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG°	Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi Değişimi (kJ/mol)
C_0	Çözeltideki adsorbatın doygunluk konsantrasyonu (mol/L)
C_e	Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)
E_1	Adsorpsiyon ısısı
E_L	Yoğunlaşma ısısı
g	Entropi faktörü
K	Adsorpsiyon denge sabiti (L/mol)
k_f	Freundlich izotermi sabiti (mol/L), Adsorpsiyon kapasitesi
n	Freundlich izotermi sabiti
q_e	Dengede adsorbent yüzeyine tutunan madde miktarı (mol/g)
q_m	Tek tabaka kapasitesi
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

1.GİRİŞ

1.1.Tanım ve Sınıflandırma

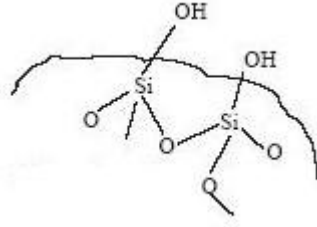
Aktif diatomit üretiminde kullanılan hammadde Almanca "Kieselgur", veya İngilizce "Diatomite" olarak adlandırılan endüstriyel bir mineraldir. Libya kaynaklı diatomitler resmi dokümanlarda "Tripoli", Danimarka'nın killi diatomitleri ise "maler toprağı" olarak adlandırılmaktadır. Diatomit, algler sınıfından su canlıları olan diatomelerin silisli kabuklarının birikimiyle oluşmuş fosil karakterli bir sedimanter kayadır. Diatome içinde yaşadığı çevre suyundan temin ettiği silisten yapılmış kabuk veya kavkı içinde yerleşmiş çok küçük bir protoplazmadır. Geniş ve sığ havzalar, çok miktarda suda erimiş silis ve temiz sular, gelişmesini sağlayan ve hızlandıran faktörlerdir. Sayıları 16.000' e ulaşan farklı diatome çeşitleri tatlı sularda, denizlerde veya hafif tuzlu sularda gelişmektedirler. Ölen diatomelerin dibe çöken kabukları birikerek diatomit yataklarını oluşturmaktadır. Çok aktif diatome kolonileri yılda birkaç milimetre kalınlık yaratacak bir çökeltme hızına ulaşabilmektedirler. Diatomeler ilk defa 65-135 milyon yıl önce Kretase çağında çok büyük miktarlara ulaşmışlar ve bugün ticari değeri olan yatakların çoğunu ise Miyosen çağında (7-27 milyon yıl önce) meydana getirmişlerdir. Diatomeler bugün de denizlerde ve göllerde yaşamlarını sürdürmektedirler(DPT, 2001).

Diatome kavkısı amorf silis ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) yapısındadır. Rezervler, oluşma ortamının yapısı ve şartlarına bağlı olarak, genellikle kil, volkanik kül, kum ve organik kalıntılar ihtiva ederler. Ticari değere haiz kayaçların % 86-94 ünü silis, geri kalan kısmını ise alüminyum, demir ve muhtevadaki kilden gelen alkaliler tamamlar(DPT, 2001).

Diatome kavkısının opal sertliği 4.5-6.0 arasında olmakla birlikte kayacın sertliği 1.5 ten fazla değildir. Genellikle gevşek yapılı ve hafif olup rengi beyazdan açık bej, gri ve koyu kahverengiye kadar değişebilir. Adsorpsiyon kabiliyeti yüksektir. En önemli özelliklerinden birisi de % 85-90 lık bir porozite sağlayan yüksek gözenekli yapısıdır(DPT, 2001).

Isı iletkenliği 100-300 °C de 0.08 KCal/m².°C.h., 800 °C ve yukarısında ise 0.11 Kcal/m². °C.h mertebesindedir. Ergime noktası ihtiva ettiği safsızlıklara bağlı olarak 1000-1590 °C arasında değişir. Diatomit birçok kimyasal maddeye karşı inert olup yalnız yüksek sıcaklıkta kuvvetli bazlardan ve asit olarak ta sadece HF (hidroflorik asit) ten etkilenir(DPT, 2001).

Ham diatomitin çeşitli şekillerde işlenmesiyle elde edilen aktif diatomit ürünleri tabii (naturel), kalsine, flaks-kalsine olmak üzere başlıca üç gruba ayrılır. Bunlarda kendi aralarında tane iriliği dağılımları, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yeniden sınıflandırılırlar. Ham diatomitin sadece kurutulması ve içindeki yabancı maddelerin kaba olarak ayrılmasıyla tabii (naturel) ürün elde edilir. Bu ara ürünün döner fırında 600-1000 °C de kalsinasyona tabi tutulmasıyla kalsine ve kalsinasyon esnasında flaks maddesi olarak eriyebilen alkali bir tuz ilavesi ile de flaks-kalsine ürünler elde edilir(DPT, 2001).



Şekil 1.1. Diatomitin yapısı

1.2. Dünyada Mevcut Durum

1.2.1. Rezervler

Dünyada rezerv bakımından en zengin kıta Avrupa olup onu Amerika takip etmektedir. Mineral Commodity Summaries (2000) verilerine göre rezervler Çizelge 1.1. de gösterilmiştir(DPT, 2001).

Çizelge 1. 1. Rezervler

Rezerv (bin ton)	
Amerika	250.000
Fransa	-----
Meksika	-----
Diğer	550.000
Toplam	800.000

1.2.2.Tüketim

1.2.2.1. Tüketim alanları

Diatomit ürünleri sanayide birçok işlemlerde ara ve yardımcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Başlıca tüketim alanları önem sırasına göre şöyle sıralanabilir :

- Filtre-Yardımcı malzemesi (süzme),
- Dolgu malzemesi,
- İzolasyon malzemesi (ısı, ses, elektrik),
- Adsorbent,
- Aşındırıcı ve yüzey temizleyici,
- Katalizör taşıyıcı,
- Hafif yapı malzemesi, refrakter imalatı,
- Birçok kimyasal maddelerin üretiminde silis kaynağı olarak,

➤ Gübrelerde taşıyıcı ve topraklanmayı önleyici olarak(DPT, 2001).

Diatomitin % 85-90 gözeneklilik derecesine sahip bir doku meydana getirebilecek özel yapısı, kimyasal inörtlüğü ve steril özelliği nedeniyle en çok tüketildiği ve ikame ürünlere göre hemen hemen rakipsiz olduğu kullanım alanı, süspansiyon halindeki katı tanecikleri sıvılardan ayırmak amacıyla uygulanan filtrasyon işlemleridir. Bu uygulamada filtre yardımcı malzemesi bez, elek gözenekli taş veya metalden yapılan destek yüzeyleri üzerine biriktirilerek filtrasyon keki oluşturmak suretiyle veya doğrudan doğruya süzülecek sıvıya ilave edilerek kullanılır. Filtrasyon işlemi sırasında süzülmekte olan sıvıya kontrollü olarak dozajlama şeklinde ilave edilmek suretiyle kekin gözenekliliği korunur. Böylece istenilen süzme hızı ve berraklık derecesini elde etmek mümkündür(DPT, 2001).

Yardımcı malzeme kullanılması süzme periyodunu uzatmakta, istenilen hız ve berraklıkta süzme yapılabilme imkânını sağlamakta ve işlemi kolaylaştırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı işletme giderleri ve işçilikte önemli tasarruflar sağlanmaktadır. Diatomit filtre yardımcı malzemeleri ham şeker şerbeti, bira, viski, şarap, yüzme havuzu suları, kuru temizleme solventleri, eczacılık mamulleri, meyve ve sebze suları, endüstriyel atıklar, kimyasal maddeler, vernik ve lakeler, madeni ve nebati yağların filtrasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır(DPT, 2001).

Diatomit ürünlerinin ikinci büyük kullanım alanı fonksiyonel dolgu işlemleridir. Burada kullanılan dolgu malzemesi nihai mamulün özelliklerini geliştirerek performansını artırmaktadır. Bu amaç için diatomitin hafiflik, dayanıklılık, kimyasal inörtlük, ısı-ses-elektrik izolasyon kabiliyeti, yüksek gözeneklilik ve emicilik özelliklerinden yararlanılmaktadır(DPT, 2001).

Diatomitin fonksiyonel dolgu işlemi için kullanıldığı en önemli uygulamalar boya, plastik, lastik, kağıt, ilaç, kozmetik, cila, kibrit, diş macunu ve kimya sanayileridir(DPT, 2001).

Bazı diatomit çeşitleri % 94'e ulaşan yüksek silis muhtevalarına sahiptirler. Bu sebeple kimyasal reaksiyonların büyük çoğunluğuna karşı ilgisizdirler. 1430 °C civarındaki yüksek ergime sıcaklığı ise aşırı sıcaklıklara karşı dayanıklılık sağlar. Bu sebeple diatomit ürünleri hem katalizör taşıyıcısı, hem de izolasyon elemanı olarak kullanılırlar. Katalizör taşıyıcı uygulamasının en önemli örnekleri hidrojenasyon prosesindeki nikel katalizörler ve sülfürik asit üretimindeki vanadyum katalizörlerdir. Ayrıca çimentoda su muhtevası fazlalığını giderme ve homojeniteyi ıslah etmek amacıyla kullanılabilir. Betona % 3 oranında diatomit ilavesinin betonun basınç direncini % 20, çekme direncini ise % 10 oranında artırdığı gözlenmiştir (DPT, 2001).

1.2.2.2. Tüketim miktar ve değerleri

Dünya piyasalarında diatomitin tüketim ve talep hareketleri genellikle düzenli ve kararlı kalmaktadır. Dünyada en büyük tüketim A.B.D.'de olmaktadır. Avrupa ülkelerinde ise onu Federal Almanya, Hollanda ve İngiltere izlemektedir. Kanada ve Avustralya da önemli tüketim miktarları olan ülkeler arasındadır. Orta Doğu ve Arap ülkelerinde son yıllarda artan taleplerden tüketimin artmakta olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle Suriye, Mısır, Ürdün ve İran'da talebin artmakta olduğu gözlenmektedir(DPT, 2001).

Diatomit ürünlerinin en büyük kullanımı filtrasyon sahasındadır. Bunu dolgu ve izolasyon uygulamaları izlemektedir. İşlenmiş diatomitin % 50 den fazlası filtrasyon endüstrisinde kullanılmaktadır. Tüketicinin endüstrilere göre dağılımı yaklaşık olarak şöyledir :

Özellikle gelişmiş ülkelerde diatomit ürünleri, sanayideki yerini almış durumdadır. Şimdiki haliyle en önemli uygulamanın filtrasyon sahasında olduğu görülmektedir. Avrupa'nın en önemli tüketicilerinden Almanya diatomit tüketiminin hemen hemen % 50 sini bira filtrasyonun da kullanılmakta, geri kalanını ise dolgu maddesi, aşındırıcı ve katalizör taşıyıcı olarak tüketmektedir(DPT, 2001).

İkame ürün olarak düşünülebilecek olan perlit, selüloz ve asbest plakaların, gelecekte özellikle filtrasyon alanında diatomiti önemli derecede etkilemesi beklenmemektedir. Çünkü bunların sağlığa zararlı etkileri olabileceği düşünülerek, özellikle gıda sanayinde kullanılmalarından kaçınılmaktadır. Ayrıca hiçbirisinde, diatomitin meydana getirdiği mükemmel kek dokusunu oluşturulabilecek tanecik yapısı bulunmadığından filtrasyon alanında, özellikle berraklık derecesi açısından arzu edilen performansı göstermemektedirler. Sadece perlitin inşaat sektöründe önemli uygulamaları bulunmaktadır. Diatomitin bu alanda kullanımı çok önemli olmadığı için onun da yakın gelecekte diatomit tüketimini etkilemesi umulmamaktadır. Seramik, polimer ve karbon membranları gibi ileri teknoloji ürünü filtreler yüksek maliyetleri nedeni ile diatomitle rekabet edememektedir (DPT, 2001).

1.2.2.3. Üretim

Dünya'nın 1999 yılı üretimi 1.96 milyon tondur. Son yıllarda Çin'in üretimi her yıl 5000 ton artmaktadır. Dünya üretiminin dağılımı şöyledir: ABD : % 38, Çin : % 17, Japonya : % 10, Danimarka : % 9, Fransa : % 4, Rusya : % 4, 1998 sonunda Avustralya'da 20.000 ton / yıl kapasiteli bir işletme üretime başlamıştır (DPT, 2001).

1.2.2.3.1. Üretim yöntemi ve teknolojisi

Dünyada diatomit yatakları genel olarak üç şekilde işletilmektedir. Bunlar galeri, açık işletme ve sualtı metotlarıdır. Galeri ve sualtı metotları, çok derinde ve oluşum yeri henüz kurumamış nispeten genç damarlara ulaşmak için kullanılmaktadır. Fakat dünyada ve yurdumuzda en yaygın olarak uygulanan şekil açık işletmecilik metodudur. Açık işletmecilikte önce damarın üst örtü tabakası açılmakta sonra madenin yumuşak karakterli olması sebebiyle, herhangi bir patlatma işlemine gerek kalmaksızın direkt olarak buldozer ve ekskavatörlerle kazma işi yapılmaktadır. Kazılan maden istif sahasına taşınmakta, burada eğer damarlar arasında renk, yoğunluk, rutubet, saflık ve filtrasyon özellikleri bakımından farklılıklar var ise tercihen bu farklılıklarda gözetilerek gruplandırmak suretiyle istiflenmektedirler. Kurak ve güneşli geçen mevsimler, çıkarılan maddenin % 60 a kadar çıkabilen rutubetinin güneşte kurutularak düşürülmesi için büyük fırsatlardır.

Bu suretle madenin rutubeti % 20'ye kadar düşebilir. Bundan sonra sıra madenin işlenmesine gelmektedir(DPT, 2001).

Diatomit üretim teknolojisi şematik olarak şöyledir (DPT, 2001):

Ham Diatomit	A →	Çekişli değirmen(Parçalama)	B →	1.Basamak Kurutma (Öğütme)	C →
2.Basamak Kurutma (Öğütme)	D →	3.Basamak Kurutma (Öğütme)	E →	Ön Separatörler(Yabancı mad.ayr.)	F →
Siklonlar(Sınıflandırma)	G →	Tabii toz (natürel diatomit)	H →	Flaks katkısı	I →
Döner fırın (Kalsinasyon)	J →	Soğutma ve Öğütme	K →	Separatörler (kum ve sinterleşmiş maddeleri ayırma)	L →
Siklonlar(Ürün Sınıflandırma)	M →	Torbalı toz filtresi (Ürünler)	N →	Havaya	*

Öğütme ve işleme prosesi boyunca diatome şekil ve yapılarının bozulmadan korunması için büyük dikkat gösterilmelidir. Çünkü diatomiti silisin diğer şekillerinden ayıran ve özel bir yer sağlayan yegane özellik budur. Agrega boyutlarındaki ilk ufalama işleminden sonra parçalanmış diatomitin hem kolonlarda sıcak havayla pnömatik olarak taşınarak kurutulduğu, hem de bu taşıma süresince gerek parçacıkların çarpışmaları, gerekse ard arda içinden geçtikleri kanatlıpaletli fan ve fırlatıcıların darbeleri ile birbirlerine yapışmış diatome kavkılarının ayrılmasının sağlandığı, genellikle iki veya üç kademedan meydana gelen kurutma işlemi uygulanır. Bu işlemin sonunda pratik olarak diatomitin tüm rutubeti alınmış olur. Burada sisteme yerleştirilmiş siklon ve seperatörler vasıtasıyla ham malzeme içinde bulunan ve uygulanan kurutma-ufalama işleme esnasında serbest kalan kum, kil vb. kirleticilerle kırıntılı parçacıklar da seçilerek sistemden dışarıya atılır. Bu safhada elde edilen malzemeye tabii (natürel) ürün adı verilir. Bundan sonra döner fırında kalsinasyon işlemi gelmektedir(DPT, 2001).

Kalsinasyon, ham maddenin özelliğine ve üretim şekline göre 600-1000.⁰C arasındaki sıcaklıklarda yapılır. Bu işlemin amacı tane iriliği dağılımının daha ileri seviyede düzenlemesi ve ıslah edilmesidir. Kalsinasyon işlemiyle organik artıklar da yakılarak uzaklaştırılırlar(DPT, 2001).

Bu suretle kavkılarının gözeneklerinin açılması sağlanır. Tanecikler büzülerek sertleşir ve kırıntılar bir araya gelerek kaynaşırlar. Döner fırından fındık iriliğinde topaklanmış olarak çıkan malzeme önce soğutulur sonra darbeli kırıcılarda ufalanarak pnömatik olarak rafinasyon kısmına alınır. Burada ilk olarak seperatörler de yabancı ve sinterleşmiş tanecikler tekrar ayıklandıktan sonra kademeli olarak sınıflandırma siklonlarından geçen aktifleştirilmiş diatomit, tane iriliği dağılımlarına göre sınıflandırılarak ürün halinde paketlenir. Proses sürecinin sonunda torbalı toz filtresinden geçen taşıyıcı hava en ince taneciklerden meydana gelen son yükünü de torbalarda bırakarak atmosfere atılır. Bu şekilde elde edilen ürün, ihtiva ettiği demirin kalsinasyonda oksidasyona uğraması sebebiyle pembe renkli olup "kalsine diatomit" diye adlandırılır. Kuru yoğunluğu 130 kg/m³ olup natürel ürüne göre daha fazla filtrasyon özelliklerine sahiptir(DPT, 2001).

Eğer elde edilecek ürünün daha fazla filtrasyon hızı sağlaması isteniyorsa kalsinasyondan önce % 3-8 oranında soda (Na₂CO₃) veya tuz (NaCl) gibi flaks

maddeleri ilave edilerek beyaz renkli ürünler elde edilir. Flaks maddelerinin etkisi ile demiroksitleri demirklorürü halinde ortamdan uzaklaştırılır. Tanecik ve kırıntıların gruplaşıp kaynaşarak yeni yapı formasyonları oluşturma oranı artırılır. Bazı minerallerin de alüminyumoksit halinde seperatörler de kolayca ayrılmalari sağlanır. Bu işlem "Flaks-kalsinasyon" işlemi olarak tanınmaktadır. Fırın sıcaklığının, flaks maddesinin oranının, kalsinasyon sıcaklık süresinin kontrollü olarak değıştirilmesi suretiyle elde edilecek ürünün iriliğı, dağılımı istenilen düzeyde ayarlanabilir. Bu suretle değışik filtrasyon özelliklerine sahip filtre yardımcı malzemeleri üretilebilir(DPT, 2001).

Diatomit üretimi, çevre kirliliğı açısından önemli sorunlar çıkarmamaktadır. Madencilik safhasında, madenin çıkarıldığı yerde açılan çukurlar ve maden çıkarıldıktan sonra kalan boşluklar sonradan doldurulabilmekte ve ağaçlandırılabilir. Zaten, bazen tepelikler şeklinde olan birikimler alındıktan sonra kalan düzlüklerin sadece ıslahı ve ağaçlandırılması yeterli olmaktadır. Ham diatomitin çevre sağlığı açısından hiç bir zararlı etkisi yoktur. Fabrikasyon safhasında ise oluşan atıklar su buharı, ince diatomit tozu ve fuel-oil yanma gazlarıdır(DPT, 2001).

Atmosfere atılan hava ile karışık durumda olan ince tozlar ve yanma gazları ıslak-toz tutucu (scrubber) cihazından geçirilerek tutulmakta ve durultma havuzunda çöktürülerek çevreye zararsız hale getirilmektedir. Diatomit tozu yapışıcı ve kalıcı değildir. Rüzgar ve yağmurun etkisiyle kolayca temizlenebilmekte ve toprağı karışarak tabii haline dönmektedir. Özellikle diatomit kalsine edilirken ortaya çıkan serbest kristal silis problemi son yıllarda endişe kaynağı olmaya başlamıştır (DPT, 2001).

1.3. Türkiye’de Durum

1.3.1. Ürünün Türkiye’de bulunuş şekilleri

Yurdumuzda oldukça bol ve kaliteli ham diatomit rezervleri mevcuttur. 1974 yılına kadar Türkiye’de diatomit üretimi sadece madencilik seviyesinde olmuştur. 1972 yılında ise Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi Şeker Enstitüsü’nde aktif diatomit üretimi için başlatılan çalışmalar olumlu sonuç verince 1974 yılında bir pilot tesis kurulmuş ve bu tesisin kapasitesi 1976 yılında 2 ton/gün’e çıkarılarak Diatomit Fabrikası haline getirilmiştir. 1980 den itibaren ise kapasitenin üzerine çıkılarak günlük üç ton üretime ulaşılmıştır. Şeker teknolojisinde kullanılması sebebiyle aktif diatomit üretimine başından beri ilgi duyan Şeker Şirketinin artan ihtiyacının karşılanması amacı ile, şirketin Etimesgut Tesisleri sahasında kurulan 3.000 ton/yıl kapasiteli yeni Diatomit Fabrikası 1992 yılı sonunda deneme kampanyasına alınarak üretim faaliyetlerine başlamıştır. Bu fabrika çeşitli nedenlerle 1994 yılında kapanmış, diatomit yerine perlit kullanılmaya başlanmıştır (DPT, 2001).

1.3.2. Rezervler

Türkiye'de diatomit rezervi araştırma çalışmaları önce MTA tarafından başlatılmış, daha sonra Etibank'ta sınırlı bir girişimle bu çalışmalara katılmıştır. MTA tarafından hazırlanan envantere göre ülkemiz diatomit rezervi bakımından oldukça zengin sayılmaktadır. Etibank, 1970 yıllarında Aksaray ve Ihlara vadisi yöresinden alınan üç numuneyi tetkik için Johns Manville firmasına göndermiştir. 1974 yılında gönderilen raporda bunlardan sadece bir tanesinin işletilebilecek kalitede olduğu bildirilmişse de, bu güne kadar Etibank'ın bir girişimi olmamıştır (DPT, 2001).

Üretim faaliyetleri yanında kalitenin sürekli geliştirilmesi prensibiyle rezerv araştırma çalışmaları da yapan Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi Diatomit Fabrikası, kısa sayılabilecek bir süre içerisinde daha önce bilinen Aydın-Karacasu madenine ilaveten Afyon-Tınaztepe, Niğde, Aksaray, Çanakkale, Sivas, Kayseri, Konya, Ayvalık, Bingöl gibi yörelerde bulunan diatomit rezervlerinin de ortaya çıkarılmasına yardımcı olarak buralardan getirilen numuneleri muhtelif test ve denemelerden geçirmiş, evsaf ve fiziksel özelliklerini araştırarak bazı tespitler yapmıştır. Ancak yapılan bütün bu nitelik tespit çalışmalarına karşılık, nicelik olarak ülkemizin diatomit rezerv potansiyelini ortaya koyacak kesin bir değer henüz elde edilememiştir. Fakat nitelik olarak çeşitli amaçlara yönelik olarak kullanılabilen evsafta oldukça kaliteli kaynaklarımız olduğu ve toplam miktarın tahmini olarak 100 milyon tonu aştığı söylenebilir. Tespit edilebilen yataklarımızın bulunduğu iller şunlardır. Afyon, Ankara, Aydın, Balıkesir, Bingöl, Çanakkale, Çankırı, Denizli, Eskişehir, Kayseri, Konya, Kütahya, Niğde, Sivas ve Van'dır. Kayseri-Hırka diatomit yatağı 50 milyon ton rezervi ile Türkiye'nin en büyük yatağıdır (DPT, 2001).

Çankırı diatomit yataklarının toplam rezervi ise 25 milyon civarındadır. Aydın – Karacasu'da bulunan 90 m kalınlıktaki iyi kalite diatomit yatağı zaman zaman işletilmiştir. Erzurum-Tortum diatomitinin de iyi kaliteli olduğu, rezervinin ise 50 milyon tona ulaşabileceği ifade edilmektedir (DPT, 2001).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay, 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermi Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Ng ve ark., 2003; Aksu ve ark., 1999).

Gaz, sıvı veya çözülmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorban yüzeyi ile tutunan madde arasında kimyasal bir bağ oluşmaz. Sadece geçici olan fiziksel bir bağ meydana gelir. Bu durumda madde adsorban yüzeyine elektrostatik kuvvetler, dipol-dipol çekimi ve Van der Waals kuvvetleri ile geçici bir süre için tutunur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle Van der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda yürür. Bir veya çok tabakalı olabilen fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Bu adsorpsiyon tipi kendiliğinden olduğundan sistemin serbest entalpisinde azalma olur. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu hareket edebilen moleküller, adsorplandıktan sonra iki boyutta hareket ederler ve bu şekilde moleküllerin daha düzenli hale gelmesi entropilerinin azalmasına neden olur.

Yani

$\Delta G < 0$ ve $\Delta S < 0$ olacağından

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Denklemleri gereğince adsorpsiyon entalpisini ΔH daima negatiftir. Yani adsorpsiyon ısıveren bir olaydır.

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısına çok yakındır ve genellikle bu ısı 5 kcal/mol civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon hızı çok büyük olduğundan hemen adsorpsiyon dengesi kurulabilir. Ancak gözenekli adsorplayıcılarda yayınlılık çok yavaştır (Sarıkaya, 1977). Adsorplama büyük ölçüde küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayınlılığını kolaylaştırır. Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi bu küçük ve büyük gözeneklerin geometrisine bağlıdır.

Gözeneklilik: 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, k.n yükselmesi yöntemi, d.n düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilir (Grangusit ve ark., 1948).

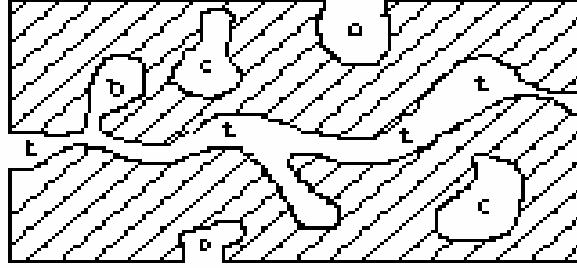
1.4.1. Adsorplayıcılarda gözeneklilik

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1) *Mikro (çok küçük gözenek):* Bunların yarıçapları 15 Å'dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2) *Yarı Mikro (küçük) gözenekler:* Bu gözeneklerin yarıçapı 15-150 Å arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3) *Makro (büyük) gözenekler:* Yarıçapları 150 Å'dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.



Şekil 1. 2. Katılarda gözeneklilik. o-açık gözenekler, k-kapalı gözenekler, t-nakliye gözenekleri, b-çıkılmaz gözenekler.

Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alış verişine bağlıdır. Aktivasyon enerjisi gerektirdiğinden dolayı kimyasal adsorpsiyon ancak yüksek sıcaklıklarda olabilir. Bir tabakalı olan bu adsorpsiyonun ısısı, kimyasal reaksiyon ısısına yakın ve genellikle 10-150kcal/mol arasındadır(Sarıkaya, 2000).

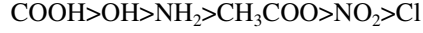
Çizelge 1. 2. Fiziksel /Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması(Atkins, 1994)

	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı k.jmol⁻¹	20 -40	>80
Adsorpsiyon hızı (273K'de)	Sıvılaşma ısısı	Hacim-faz kimyasal reaksiyonları
Sıcaklığa bağlılığı (T artışı)	Hızlı	Yavaş
Desorpsiyon	Azalma	Artma
Spesifikliği	Kolay-düşük basınçta veya artan sıcaklıkta	Zor-yüksek sıcaklıkta bağlarını kırmak ister
	Spesifik olmayan	Oldukça spesifik
Tek-tabaka kapsamı	Koşullara bağımlı olarak tekli veya çoklu tabakalar	Tek-tabaka

Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir.

Adsorpsiyon çeşitli faktörlerden etkilenir. Adsorbanın kimyasal yapısı ve aktivite derecesi çok önemlidir. Adsorpsiyon kromatografisi hareketli fazda çözünmüş halde bulunan madde ile adsorbanın yüzeyinde tutunmuş olan maddelerin molekülleri arasında bir dengenin sağlanması esasına göre işler. Ayırma birbirine karşı olan kuvvetlerin etkilenmesi sonucu meydana gelir. Bunlar hareketli fazdaki sürükleyici kuvvet ile hareketsiz fazdaki tutucu kuvvettir. Ayrılmada fazlara bağlı faktörler yanında ayrılması istenen maddelere bağlı faktörler de önemlidir(karışımındaki maddelerin konsantrasyonu ve polaritesi gibi). Maddelerin polariteleri hem hareketli fazdaki sürüklenme hızını, hem de adsorban yüzeyinde tutunma derecesini tayin eder. Genel kural olarak polar maddeler polar çözücülerde,

apolar maddeler ise apolar çözücülerde iyi sürüklenir. Bir molekülün polaritesi yapısında bulunan fonksiyonel grupların cinsi, sayısı ve pozisyonuna bağlıdır. Cl, NH₂ ve OH grupları polariteyi artırır, CH₂ ise azaltır. Adsorptivite genellikle şu sırayı takip eder:



İdeal bir adsorban şöyle olmalıdır:

1. Hareketli fazda çözünmemelidir.
2. Sistemdeki maddelerle kimyasal reaksiyona girmemelidir, yani inert olmalıdır.
3. Partikülleri(parçacıkları)eşit büyüklükte olmalıdır.
4. Ayrılması istenen maddeler ve hareketli faza bağlı olarak aktivitesi istenen düzeyde olmalıdır. Eğer adsorban çok aktif ise (yani çok az su ihtiva ediyorsa veya kuvvetli adsorbansa)maddenin sürüklenmesi çok yavaş olur, yani madde adsorban yüzeyine sıkıca tutunur. Az aktif adsorbanlarda ise tutunma hemen hemen hiç olmaz.
5. Beyaz renkli olmalıdır.

En çok kullanılan adsorbanlar şunlardır:

Zayıf olanlar: Şeker, nişasta, selüloz, talk, kieselguhr ve selit.

Orta kuvvette olanlar: Kalsiyum karbonat, kalsiyum fosfat, magnezyum fosfat, magnezyum hidroksit, kalsiyum hidroksit.

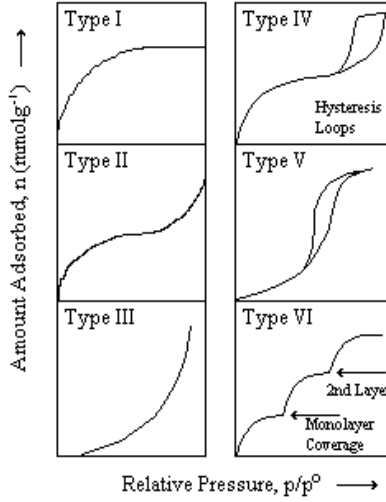
Kuvvetli olanlar: Magnezyum silikat, alumina(Al₂O₃), silikajel(SiO₂.nH₂O), aktif kömür, aktif magnezyum oksit, kaolin, bentonit, alüminyum silikat.

Alumina içinde taşıdığı su oranına göre 5 dereceye ayrılır:

1.derecede aktif(%0 su), 5.derece ise en az aktif (%15 su) olanıdır. Bir maddenin sürüklenme oranı belli bir adsorban için, kullanılan çözücüye(solvan) bağlı olduğundan çözücüler elüsyon kuvvetlerine göre elüotropik seri adı altında sınıflandırılırlar: Petrol eteri, hekzan, karbontetraklorür, toluen, benzen, diklorometan, kloroform, eter, etilasetat, aseton, izopropanol, etanol, metanol, su(apolardan polara doğru)(Greeg ve Sing, 1982).

1.4.2. Adsorpsiyon izotermi

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.3’de gösterilmiştir.



Şekil 1. 3. Adsorpsiyon izotermi tipinin 6 karakteristik tipi.

1- Tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorbsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmaktadır ve doygunluk basıncında sabit değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denklemine uymaktadır.

2- Birinci tabakanın adsorbsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorbsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Eğrinin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorbsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorbsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temsil etmekte ve sık rastlanılan bir izotermidir.

3- Birinci tabakanın adsorbsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorbsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

4- Birinci tabakanın adsorbsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorbsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görülen adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermi tipinin farklı yolları izlemesi; dar ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan boşalmasıyla açıklanabilmektedir.

5- Birinci tabakanın adsorbsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorbsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorbsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6- Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorbsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

1.4.3. Adsorpsiyon dengesi

Adsorpsiyon olayı, katı yüzey ile adsorplanan arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Yani adsorpsiyon-desorpsiyona eşit olunca dengeye erişilir.

Adsorpsiyon dengesini açıklamak için denge basıncı ve adsorpsiyon sıcaklığı ile adsorplanan gaz hacmi arasında bir bağıntı bulmak gerekir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz ve buharın hacmi denge anındaki basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak

$V=f(P,T)$ şeklinde yazılır. Formüldeki üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli eğriler elde edilir.

Sıcaklık sabit tutularak basıncın fonksiyonu olarak gaz hacmi

$V=f(P)_T$ bağıntısıyla verilir. Bu denkleme göre çizilen eğriye “adsorpsiyon izotermi”denir.

Basıncı sabit tutulursa sıcaklıkla gaz hacmi

$V=f(T)_P$ bağıntısıyla verilir. Bu denkleme göre çizilen eğriye “adsorpsiyon izobarı”denir.

Hacim sabit tutulursa basınçla sıcaklık arasında

$P=f(T)_V$ bağıntısı vardır. Bu denkleme göre çizilen eğriye “adsorpsiyon izokoru” veya “adsorpsiyon izosteri” denir(Glasstone ve Lewis, 1970). Deney sıcaklığı azaldıkça adsorplanan miktar artmaktadır. Hacim sabit tutarak sıcaklıkla basıncın değişimini incelemek pratikte çok güçtür. Bu nedenle kolaylıkla bulunabilen adsorpsiyon izotermelerinden adsorplanmış sabit hacimlere karşı gelen basınç ve sıcaklıklar bu eğrilerden bulunarak izokorlara geçilir.

Kimyasal adsorpsiyonda, denel olarak kaynama noktası veya kritik sıcaklığı yüksek olan gazların ötekilere göre daha çok ve kolay adsorplandıkları gözlenmiştir (Gressimov ve ark., 1974).

1.4.4. Adsorpsiyon ısısı

Giriş bölümünde de açıklandığı gibi adsorpsiyon olayı ekzotermik bir olay olup ısı açığa çıkmaktadır. Desorpsiyonu sağlayabilmemiz için alınan bu ısıyı tekrar geri vermemiz gerekmektedir. Yani adsorpsiyon-desorpsiyon olayını yoğunlaşma ve buharlaşma olayına benzetebiliriz. Böyle tek bileşenli denge sistemlerinde açığa çıkan ısı Clausius-Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanabilir(Girifiths ve Thomas, 1978; Sarıkaya, 1977).

Buhar basıncı eğrilerinden buharlaşma ısısı bu denklem yardımıyla nasıl hesaplanıyorsa adsorpsiyon ısısıda aynı şekilde hesaplanabilir(Beeck,1950; Castellan, 1971).

$$d.\ln P/dT = \Delta H_a/RT^2 \quad (2)$$

Burada, ΔH_a : Adsorpsiyonu

T :Adsorpsiyonun yapıldığı sıcaklığı
P :Adsorpsiyon denge basıncı
R :İdeal gaz sabiti'ni göstermektedir.

1.5. Bazı Adsorpsiyon Denklemleri

1.5.1. Langmiur denklemi

Langmiur adsorpsiyon denkleminde ise şu şekilde açıklamalar vardır. (Kul, 1999; Langmiur, 1918). Adsorplayıcının örtülü yüzey kesri Θ , örtülmemiş yüzey kesri $(1 - \Theta)$ ve toplam yüzey A ise;

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1 \cdot (1 - \Theta) \cdot A \cdot P \quad (3)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2 \cdot \Theta \cdot A \quad (4)$$

şeklinde dir. Adsorpsiyon dengesi kurulduğunda bu iki hızın birbirine eşitliğinden

$$k_1 \cdot (1 - \Theta) \cdot A \cdot P = k_2 \cdot \Theta \cdot A \quad (5)$$

ve buradan örtülü yüzey kesri

$$\Theta = k_1 \cdot P / (k_2 + k_1 \cdot P) \quad (6)$$

bulunur. Eğer $k_1/k_2 = k$ şeklinde alırsak

$$\Theta = k \cdot P / (1 + k \cdot P) \quad (7)$$

bağıntısı elde edilir. Adsorplayıcı yüzeyin kaplanmış kesri Θ ve birim kütlede katı yüzeyinin monomoleküler olarak örtülmesi için gerekli gazın hacmi V_m ise birim kütlede adsorplanan gazın toplam hacmi

$$V = V_m \cdot \Theta = V_m \cdot k \cdot P / (1 + k \cdot P) \quad (8)$$

şeklinde yazılır. Buna Langmiur adsorpsiyon denklemi denir. Langmiur adsorpsiyon izotermi $\Theta=1$ olduğu zaman adsorplanan gaz hacmi $V = V_m$ olur. (8) denkleminde bunun sağlanabilmesi ancak yüksek basınçlarda söz konusudur. Yüksek basınçlarda $k \cdot P$ yanında 1 sayısı ihmal edilirse $V = V_m$ olur ki buda sabittir. Çok düşük basınçlarda 1 sayısı yanında $k \cdot P$ değeri ihmal edilirse (8) denklemi

$$V = V_m \cdot k \cdot P \quad (9)$$

şekline dönüşür. Burada V_m k sabittir. (8) denkleminin her iki tarafı P 'ye bölünürse Langmiur denklemi

$$V/P = V_m \cdot k / (1 + k \cdot P) \text{ veya}$$

$$P/V = 1/V_m \cdot k + 1/V_m \cdot P \quad (10)$$

olur. P'ye karşı P/V değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden V_m , kaymadan ise k bulunur. V_m sıcaklığa bağlı değildir. Fakat k sıcaklığa bağlıdır. Çünkü $k = g \exp(\Delta H/RT)$ 'dir. Burada; g, entropi faktörü; ΔH , adsorpsiyon entalpisi; R, ideal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Langmiur denklemi basit kabuller üzerine kurulmuştur. Aslında katı yüzeyleri tek düze olmayan bir yapıya sahiptirler. Adsorpsiyonda önce en aktif merkezlerde adsorplama olur ve bu yüzden ΔH büyüktür. Yüzey örtüldükçe daha az aktif merkezlerde adsorplama başlar ve adsorpsiyon daha az ekzotermik olur. Buna karşın çok sayıda deneysel adsorpsiyon izotermi Langmiur denklemine uymaktadır.

1.5.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi

Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olur. Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan kuvvetlerin yoğunlaşmada etkin olan kuvvetlerle aynı (yani Van der Waals kuvvetleri) olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı olması doğaldır. Birinci tabakada açığa çıkan ısı (E_L) yoğunlaşma ısısına eşittir. Onun için birinci tabakadan sonra gelen adsorpsiyon tabakalarında moleküllerin davranışları sıvılardakinin aynı olmalıdır. Belli bir tabakada yerleşmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşme yoktur. Yüzeyle direkt etkileştiği için birinci tabakadaki moleküllerin enerjisi diğer tabakalarınkinden farklıdır. İşte bütün bunları dikkate alarak yukarıdaki izotermi açıklayabilecek bir denklem Brunauer, Emmett ve Teller tarafından türetilmiştir.

B.E.T denklemi,

$$P/V \cdot (P_0 - P) = 1/(V_m \cdot C) + (C - 1)/(V_m \cdot C) \cdot P/P_0 \quad (11)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; V_m , tek kapasitesi (yüzey monomoleküler kaplandığında tutulan gazın N.Ş.A hacmi); V adsorplanan gazın N.Ş.A'daki hacmi; P/P_0 , bağıl basınç (denge basıncının doymuş basınca oranı).

$$c = g \exp(\Delta H/RT) \text{ veya } c = \exp(E_1 - E_2)/RT \quad (12)$$

g = Entropi faktörü

(11) denkleminde P/P_0 bağıl basınca karşı $[P/V(P_0 - P)]$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden $(c - 1)/V_m \cdot c$ ve kaymadan da $1/V_m \cdot c$ değerleri bulunur. Bulunan bu iki denklemin çözümünden V_m ve c değerleri bulunmuş olur. Adsorplayıcı üzerinde belli sayıda tabaka oluşmuşsa şu denklem geçerli olur.

$$V = (V_m \cdot c \cdot x / (1 - x)) \cdot (1 - (n + 1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}) / (1 + (c - 1) \cdot x - c \cdot x^{n+1}) \quad (13)$$

Burada $x = P/P_0$ 'dur, n ise birbirine paralel olduğu kabul edilen yüzeylere sahip olan kapilerin yüzeylerinde oluşan maksimum tabaka sayısıdır.

$n = \alpha$ için (12) bağıntısı dönüşür.

n = 1 için (12) denklemi

$$P/V = (P_0/V_m.c) + (1/V_m).P \quad (14)$$

Denklemine dönüşür ki bu da daha önce gördüğümüz Langmiur denklemidir.

Çok tabakalı adsorpsiyon genellikle adsorplanan kaynama noktasına yakın olan sıcaklıklarda meydana gelir. (11) bağıntısı $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında uygun sonuçlar vermektedir. Bir adsorpsiyonda $c < 2$ ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı, adsorpsiyon ısısından büyüktür. $C > 2$ ise o zaman adsorplanan, adsorplayan arasındaki çekim kuvvetleri, adsorplananın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyüktür.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür.

Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbatın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddeler göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna daha az adsorbe olur. Bunu nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

Adsorpsiyon sıcaklığı çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler;

- ✓ Sıcaklığın etkisi
- ✓ Çözeltinin ilk pH'sı
- ✓ Başlangıç adsorbat derişimi
- ✓ Çalkalama hızı
- ✓ Çalkalama zamanı

1.5.3. Polonyi denklemi

Polonyi; adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yoğun sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür(Sarıkaya, 2000). Basıncı p denge basıncına eşit olan buhar fazından basıncı p^0 olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış ve

$$\varepsilon \equiv w = {}^{\text{tr}} \Delta G = RT \ln(P^0/p) \quad (15)$$

şeklinde gösterilmiştir. Buhar yerine gazların adsorpsiyonu söz konusu olduğundan P^0 yerine $P_k \tau^2$, yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır.

1.5.4. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich eşitliği orta basınç veya konsantrasyon aralığında geçerli olan bir denklemdir. Yüksek basınç ve konsantrasyonlarda yanlış sonuçlar veren bu denklem

$$V = k.P^n \quad (16)$$

şeklinde verilir. Burada V, Adsorblayıcının birim kütesinde adsorplanmış gazın hacmini(N.Ş.A); P, Adsorpsiyon denge basıncını; k ve n sabitleri göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda n sabiti 1'e yaklaşır. Bu durumda adsorplanan miktar denge basıncıyla orantılı olarak artar. Yüksek sıcaklıklarda ise n değeri 1'den küçük olduğundan adsorplananın miktarının artışı basıncın artışından daha küçük hızla olur.

Freundlich eşitliğinin çözeltilere uygulanmasında ise

$$Y = k.C^n \quad (17)$$

bağıntısı verilir. Burada; C, adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu; Y, birim kütledeki adsorplayıcıda adsorplanmış madde miktarını gösterir. Freundlich denkleminin doğrusal hali,

$$\log V = \log k + n \cdot \log P \quad (18)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde $\log V$ -f ($\log P$) doğrusunun eğiminden n ve kaymadan da $\log k$ bulunur.

1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için...

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (19)$$

ΔG^0 : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Belirli bir sıcaklığında yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (20)$$

eşitliğinden faydalanılır.

K : Adsorpsiyon denge sabiti (adsorpsiyon enerjisi ile ilgili)
 ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.

1.6. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri

Canlılar için yaşamsal bir değere sahip olan su, bu özelliğinden dolayı geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Oldukça fazla miktarlara ulaşan bu kullanılmış suların uygun bir biçimde uzaklaştırılması çevre kirliliğinin önlenmesi açısından oldukça önemlidir. Su içerisinde mevcut olan her türlü madde belirli bir konsantrasyonu aştığı zaman sağlık için zararlıdır. Eser miktarlarda olması halinde bile toksik olabilen maddeler arasında Cr, Cu, Cd, Co, Ni, Pb, As, Zn, Mn, Se, Ag gibi başlıca ağır metaller sayılabilir. Modern teknoloji ağır metallerin kullanımına, geçmiştekinden daha fazla gereksinim duymaktadır. Maden tasfiyeleri, fosil maddelerin yakılması ve diğer endüstriyel atıklarla bu elementlerin tonlarcası atmosfere ve sulara katılmaktadır. Ayrıca tarımda kullanılan gübreler ve ilaçlardan önemli miktarlarda toksik elementler alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Gerek ekosistem değerlerinin korunması ve gerek insan sağlığının korunması bakımından hava, su, toprak gibi alıcı ortamların kirlenmeye karşı korunması için neler yapılması gerektiği günümüz toplumlarının çevreye duyarlı gruplarınca ciddi bir şekilde araştırılmaktadır.

1.6.1. Krom (Cr)

Atom numarası	: 24
Atom ağırlığı	: 51.996
Elektron dağılımı	: [Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Yoğunluğu, g/cm ³ , (25 °C'de)	: 7.14 g.cm ⁻³
Erime noktası, °C	: 1900
Kaynama noktası, °C	: 2462
Değerliği	: +1, +6
Kristal yapısı	: Hacim merkezli kübik
Elektrik iletkenliği (Ag 100 kabul edilerek)	: 12
Sertlik, Mohs	: 9
Tabi izotopları	: 52 (%83.79), 53 (%9.50), 50 (%4.35), 54 (%2.36)
Suni radyoaktif izotopları	: 46-49, 51, 55, 56
Standart elektrot potansiyeli, E ⁰ (aq)Cr/Cr ⁺³	: 0.74 V (Uyar, 1995).

Krom, kayalar, hayvan, bitki, toprak, volkanik toz ve gazlarda doğal olarak bulunan bir element olup, çevrede birkaç formu olabilir. Bunlardan en yaygını; CrO, Cr⁺³, Cr⁺⁶'dır. Çelik üretiminde, alaşım yapımında, metal endüstrisinde, krom

kaplamada ve paslanmayı kontrol edici madde olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda boya, tuğla ve deri endüstrisi ile gıda koruyucu madde olarak kullanılmaktadır. Kromun farklı tipleri organizmalarda farklı toksik etkilere sahiptir (ATSDR, 2003). 3 ana şekilde (Cr^0 , Cr^{+3} , Cr^{+6}) bulunabilen krom bileşikleridir tatsız ve kokusuzdur. Sadece Cr^{+3} bileşikler vücut için diyetle eser miktarlarda alınması gerekli elementlerdir. Diğer formlardaki kroma vücudun ihtiyacı yoktur. Krom partikülleri havaya karıştığında 10 gün kadar kalabilir. Toprak partiküllerine sıkıca yapışır. Suda dibe çöker, topraktan küçük miktarlarda sulara karışabilir. Havadan solunarak, suyla ve besinlerle vücuda alınabilir (ANONYMOUS, 2005a). Cr^{+3} doğal olarak pek çok taze meyve, sebze, et, bira mayası ve hububat tohumlarında bulunabilir. Farklı işleme, depolama ve hazırlama metotları gıdanın krom içeriğini değiştirebilir. Paslanmaz çelik kutular ve pişirme kaplarında depolanan asitli gıdalar paslanmaz çelik kaplardan dolayı yüksek miktarda krom içerebilir. Dünya sağlık örgütü, nefes yoluyla alınan yüksek dozlarda kromun akciğer kanseri riskini artırdığını, su ve gıdayla alımların ise mide ülserine, böbrek ve karaciğer hastalıklarına ve hatta ölümlere sebep olduğunu bildirmektedir. Ayrıca bazı insanlarda şiddetli alerjik reaksiyonlar da belirlenmiştir. Balıklar sulardan bünyelerine çok miktarda Cr birikimi yapmazlar (ATSDR, 2003). Krom bileşiklerinin tümü yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir, ancak Cr^{+6} , Cr^{+3} 'e göre daha toksiktir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve barsaklara zarar verebilir. Kroma alerjisi olan kişilerde astım krizlerine neden olabilir. Uzun süre yüksek ve orta düzeylerde maruziyet burun kanaması, yaraları, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa neden olabilir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa mide şikayetleri ve ülser, konvülsiyonlara, böbrek ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilir. Cilde temas durumunda cilt ülserleri oluşabilir. Ayrıca ciltte alerjik reaksiyonlara yol açabilir. Bazı Cr^{+6} bileşikler kanserojendir. Akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir. Krom saç, idrar, serum, kırmızı kan hücreleri ve kanda tespit edilebilir EPA (Environmental Protection Agency)'ya göre içme sularında 100 mg/l'den fazla olmaması önerilir. (ANONYMOUS, 2005a).

1.6.2. Kobalt (Co)

Atom numarası	: 27
Atom ağırlığı	: 58.9
Elektron dağılımı	: [Ar] 3d ⁷ 4s ²
Yoğunluğu, g/cm ³ , (25 °C'de)	: 8.9 g.cm ⁻³
Erime noktası, °C	: 1495
Kaynama noktası, °C	: 2900
Değerliği	: +2, +3
Kristal yapısı	: Hekzagonal
Tabi izotopları	: Yok
Standart elektrot potansiyeli, E°(aq)Co/Co ⁺²	: 0.277

Kobalt, çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol yada kobalt alaşımı ürünlerin yanmasıyla girer. Havada parçacık halinde bulunup, birkaç günde su veya toprağa düşerek, parçacıklara bağlanır. Bazı kobalt bileşikler suda çözülebilir,

çevrede yok olmaz ancak form değiştirir. Çevredeki radyoaktif kobalt miktarının artmasının tek sebebi radyoaktif bozulmadır. Solunum, gıda ve içme suyuyla düşük miktarda kobalt alımı söz konusudur. İnsan sağlığına hem zararlı hem de faydalı olabilir (ATSDR, 2003). Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücrelerini üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitaminin bileşenidir. En fazla karaciğerde birikip, yüksek düzeylerde alımı, insanlarda ve hayvanlarda akciğer, kalp, karaciğer, böbrek ve deri hastalıklarına sebep olabilir. Gıda ve su yoluyla yüksek düzeyde radyoaktif olmayan kobalt alımının insan ve hayvanlarda kanserojen olmadığı bildirilmektedir. Fakat, yapılan hayvansal deneylerde direkt solunum yoluyla verildiğinde ya da kas ve deri altına uygulandığında kansere sebep olduğu görülmüş ve buna dayanarak, insanlarda da kanserojen olabileceği bildirilmiştir. Yüksek düzeyde kobalt radyasyonu, hücrelerdeki genetik materyalleri değiştirerek, bazı kanser tiplerinin gelişmesine sebep olabilir (Özdilek, 2002; Türkmen, 2003; ATSDR, 2003).

1.6.3. Kadmiyum (Cd)

Atom numarası	: 48
Atom ağırlığı	: 112,40
Elektron dağılımı	: [Kr].4d ¹⁰ .5s ²
Yoğunluğu, g/cm ³ , (25 °C'de)	: 8,65 g.cm ⁻³
Erime noktası, °C	: 320 °C
Kaynama noktası, °C	: 765 °C
Kristal yapısı	: Hekzagonal
Sertlik, Mohs	: 2.00
Standart elektrot potansiyeli, E°(aq)Cr/Cr ⁺³	: 0.138

Pek çok organizma için toksik olan Cd, direk sudan, bir dereceye kadar havadan ve besin yoluyla alınarak, hem bitkisel ve hem de hayvansal organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Bütün gıdalarda çok az da olsa bulunur. Özellikle mantarlar başta olmak üzere kabuklular, karaciğer ve böbrek etleri kadmiyumca zengindir. Nefes yoluyla insanlarda alımı akciğer hastalığı, yüksek kan basıncı, su ve gıdalarla alımı karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıkları kemiklerde hassasiyet, demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve çoğu ölümcül olabilir. Cd, larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan sucul organizmalar için oldukça toksiktir. Balıkta iyon dengesinin bozulmasına sebep olan Cd zehirlenmesi kalsiyum metabolizmasını engelleyerek de zararlı olur. EPA (Environmental Protection Agency)'ya göre içme sularında 5 ppb' den fazla olmaması önerilir (ATSDR, 2003; Türkmen, 2003).

1.7. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarları bile toksik etkisi yapabilen 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 etkisi olabileceği gibi canlı organizmada birikmesi de söz konusudur. Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri halinde bulunmaktadır. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Atık suyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Sulama sularında izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik konsantrasyonları Başbakanlık Çevre Müsteşarlığınca tebliğ edilmiştir. Mangan ve demir ağır metaller arasında en zehirsiz metal sayılırlar. Belirli konsantrasyonlarda çinko, sulardaki mikro florayı olumsuz yönde etkilemektedir(Sawyer ve Mc Carty, 1978).

Kullanılan bazı yöntemlerle ağır metallerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

1.7.1. Kimyasal çöktürme

Bazı ağır metaller, çeşitli inorganik iyonlar ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüminyum, ya da demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır(Tchobanoglous ve Burton, 1991).

1.7.2. İyon değiştirme

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir prosestir(Tchobanoglous ve Burton, 1991).

1.7.3. Ultrafiltrasyon

Çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran proseslerdir(Tchobanoglous ve Burton, 1991).

1.7.4. Hiperfiltrasyon (Ters Ozmoz)

Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

1.7.5. Elektrodializ

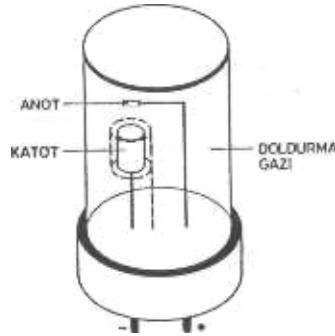
Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir(Tchobanoglous ve Burton, 1991).

1.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

1.8.1. Temel kavramlar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Denge de bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. 3000 K'den düşük sıcaklıklarda, uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. İlke olarak diğer absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü detektördür.

Oyuk Katot Lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir (Şekil 1.3).



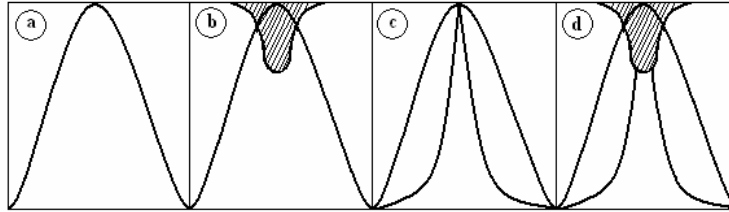
Şekil 1. 4. Oyuk Katot Lambası.

Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenen elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz

haline getirilmiş metal karışımlardan yapılmıştır. Çok elementli lambalarda, ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir. Elektrotsuz Boşalım Lambaları olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında ($<200\text{nm}$) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır.

Daha önce gördüğümüz sürekli ışık kaynakları(hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları) atomik absorpsiyon için ilk bakışta çok çekici ışık kaynaklarıdır. Bu lambalar, çok iyi bir kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Fakat daha önce de belirtildiği gibi, atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Şekil 1.5'de (a),monokramatörün aralığını tamamen dolduran sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımayı,(b) ise bu ışımının şiddetinde atomların absorpsiyonu sonucu oluşan azalmayı göstermektedir. Görüldüğü gibi, bu azalma ihmal edilebilecek kadar azdır. (c) de ise, oyuk katot lambasından gelen ışımının aynı monokramatör aralığı kullanıldığı zaman elde edilen spektral dağılımı görülmektedir. Atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma (d), çok belirgin olup, kolayca ölçülebilir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanımları uygun değildir.



Şekil 1. 5. AAS' de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım (a)Sürekli ışık kaynağının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (b) atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma, (c) oyuk katot lambasının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (d) atomların absorpsiyonu nedeniyle oyuk katot lambasının şiddetindeki azalma.

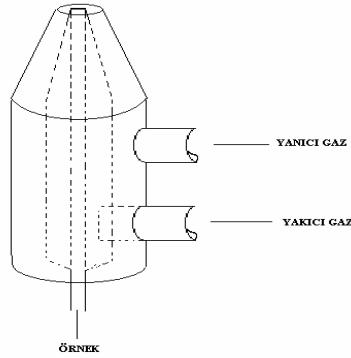
Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılırlar.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı(pnömatik) bir

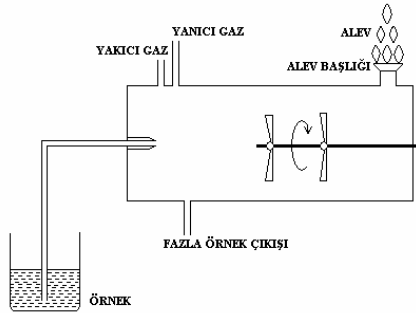
sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka, CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , H_2 , OH , NO , N_2 gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmasız tür yakıcılarda, örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşırlar (Şekil 1.6).

Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır (Şekil 1.7).



Şekil 1. 6. Ön karıştırmasız yakıcı



Şekil 1. 7. Ön-karıştırmalı yakıcı.

Çizelge 1.3'te en çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen-hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksitler oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise, çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3-1.0 ml çözelti kullanılır.

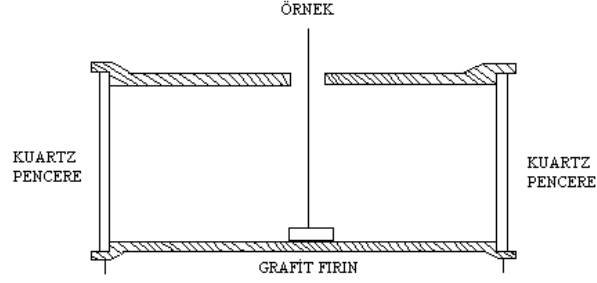
Çizelge 1. 3. ASS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Diazotoksit(N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektro termal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektro termal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5–50 uL) gerektirirler; bunların kullanımı ile aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık aleve oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektro termal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektro termal atomlaştırıcılarda bir küçük kaşıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 10 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzenekte, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir.

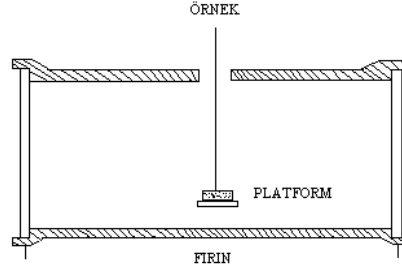
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en çok kullanılan elektro termal atomlaştırıcı türü, bulucusunun adından dolayı Massmann grafit fırını olarak adlandırılır. Bu atomlaştırıcı, uçlarına uygulanan düşük gerilimde (10V) yüksek akımla (500A) ısıtılır ve bu tür ısıtma, atomlaştırıcının istenilen sıcaklığa ve çalışılan elementin atomlaşması için gerekli sıcaklığın ayarlanabilmesini sağlar. Massmann tipi grafit fırınlarında da sistemin içinden ve dışından sürekli azot veya argon gazı geçirilerek oksijenin etkisi engellenir. Şekil 1.8'de gösterilen elektro termal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır.



Şekil 1. 8. Elektro termal atomlaştırıcı.

Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın, 30 s süreyle çözücünün kaynama noktasının biraz üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 °C seçilir. Külleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir çünkü sıcaklığın fazla arttırılması, ilgilenilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350–1200 °C arasında seçilir ve fırın 45 s süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır.

Işık yolundaki atom derişimini arttırmak için atomlaşma basamağında fırının ısıtma hızı olabildiğince yüksek olmalıdır. İleride ayrıntılı olarak görüleceği gibi, özellikle grafit fırın atomlaştırıcılarda zemin absorpsiyonu ve örnek çözeltisinin bulunduğu ortamın(matriks) etkisinden gelen engellemeler atomik absorpsiyon spektroskopisinde çok karşılaşılan sorunlardır. Bunun en önemli nedeni, atomlaşmanın başladığı anda fırın sıcaklığının sabit bir değere ulaşmamış olması ve fırının orta noktası ile uçları arasındaki sıcaklık farklarıdır. Bu sorunun önüne geçilebilmesi için, analiz elementinin sabit sıcaklıkta kullanılması ile sabit sıcaklıkta atomlaşma sağlanabilir. Modern atomik kaynakları kullanılmaktadır. Sabit sıcaklıkta atomlaşma için önerilen bir başka yöntem de platform tekniğidir. Şekil 1.9’da görüldüğü gibi bu teknikte, fırın içerisine yine grafiten yapılmış bir platform yerleştirilir ve örnek çözeltisi bu platformun üzerine enjekte edilir.



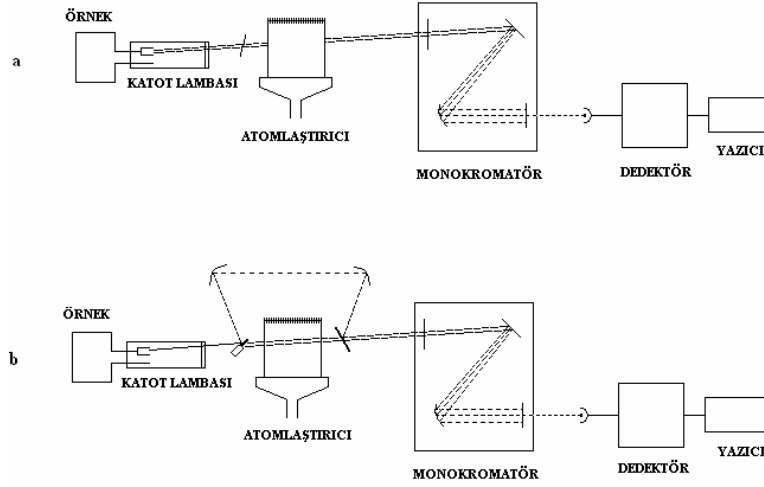
Şekil 1. 9. Platform tekniği.

Platformun ısınması, grafit fırının duvarlarından yayılan ışıma ile gerçekleştiğinden, platform sıcaklığı, grafit fırınının duvar sıcaklığına oranla daha yavaş bir şekilde artar ve analiz elementinin atomlaşması fırının hemen hemen sabit kaldığı bir sıcaklığa kadar geciktirilmiş olur. Atomlaşmanın başladığı sıcaklıkta analiz elementinin atomlaşmasına etki eden ortam etkileri böylece ortadan kaldırılmış olur.

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan monokramatörün ayırım gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisinde, bu o kadar önemli değildir. Daha önce belirtildiği gibi, atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokramatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokramatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için, fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Ultraviyole ve görünür bölgenin tümünde yeterli duyarlığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Bu nedenle ultraviyole bölge ile görünür bölgenin kısa dalgaboylarında CsSb, görünür bölgenin daha uzun dalgaboylarında ise Se katotlu tüpler kullanılır.

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan iki değişik tür spektrofotometre Şekil 1.9'da görülmektedir. Şekil 1.10'da (a)'da görülen alette, ışık kaynağından çıkan ışık kesikli olarak, atomlaştırıcıdan çıkan ışık ise kesiksiz olarak detektöre ulaşır. Kesikli ışık detektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu alete tek ışık yollu, alternatif akımlı spektrofotometre denir. Bu alette elektronik devreler yardımıyla sadece alternatif akım yükseltilir. Böylece atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır. Şekil 1.10'da (b)'de görülen alet ise, çift ışık yollu alternatif akım sistemidir. Burada kullanılan ışık bölücü, ışık kaynağından çıkan ışığı, sırayla, atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık detektöre sırayla ulaşır ve detektör, ardı ardına gelen bu sinyallerin şiddetleri arasındaki farkı ölçer.



Şekil 1.10. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri: (a) Tek ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre, (b) Çift ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre.

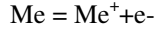
1.8.2. Engellemeler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeleri, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

1) Kimyasal engellemeler; Atomlaştıracılardan oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştıracılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması atom değişimin azalmasına, dolayısıyla absorpsiyon değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştıracı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki, alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Örneğin hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer. Örneğin, fosfat varlığında kalsiyumun analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece, lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek kalsiyum fosfatın oluşmasını engeller.

2) İyonlaşma engellemesi, atomlaştıracıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorpsiyondan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştıracı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir.

Özellikle, IA ve IIA gruplarının elementleri, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–500 ug/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait;



Dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

3) *Atomik adsorpsiyon spektroskopisi yönteminde spektral engellemeler*, hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalgaboyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalgaboyunda ışık adsorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar çünkü detektöre ulaşması gereken daha az ışıma ulaşır ve absorbans değeri büyür. Elementlerin dar adsorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır. Spektral engellemelere yol açabilecek çakışmalar, Tb ve Mg için 285.52 nm, Cr ve Os için 290.0 nm, Ge ve Ca için 422.7 nm'deki hatlardır. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır. Öte yandan, adsorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışığı analiz için seçilen ile aynı dalga boyunda ise, bu kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü detektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışıma ulaşır ve absorbans değeri küçülür. Bunun önüne geçmek için detektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücüsünün frekansına ayarlanır ve böylece detektör bu frekans dışındaki ışımaları algılamaz.

4) *Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin(moleküler ya da radikaller)ışığın absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler, zemin engellemesi olarak adlandırılır.* Zemin absorpsiyonu adı da verilen zemin engellemesi, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımının tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti kullanılan dalgaboyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır.

Absorpsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırıcıda analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplar.

Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırıcılarla yapılan analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler.

Bazı moleküllerin birkaç miligramının grafit fırında, dalgaboyuna bağlı olarak, 0.5-1.0 değerinde bir absorbans ölçümüne neden olduğu göz önüne alınırsa,

atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli engellenmenin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olduğu daha iyi anlaşılır.

Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Simth-Hieftje yöntemidir.

Çift-hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalgaboyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin atomlarının absorbans ile zemin engellemesine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyonu yapamayacağı fakat birinci dalgaboyuna çok yakın bir dalgaboyunda yapılır. Bu dalgaboyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalgaboyunda ölçülen absorbans, sadece zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu yöntem iki ayrı ölçümün ardı ardına yapılmasını gerektirdiği için çok zaman alıcı bir yöntemdir. Fakat son yıllarda geliştirilen çift ışık yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile bu sorun ortadan kaldırılabilir. Birinci ışık yolunun önüne konulan bir monokramatör analiz elementinin absorpsiyon hattına ayrılırken, ikinci ışık yoluna konulan ikinci bir monokramatör zemin etkilerinin düzeltilmesi için seçilen dalgaboyuna ayarlanır. Burada iki monokramatörün çıkış aralık genişliklerinin aynı olmasına özen gösterilmelidir.

Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımı yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi bir ışık kaynağı yerleştirilir(Yıldız ve ark., 1997).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Birçok ülkede endüstriyel atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığını tehdit eden inorganik ve organik atıkların giderilmesinde adsorpsiyon; kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon gibi etkin yöntemlerden biridir. Son yıllarda araştırmacılar atık suların adsorpsiyonuna dayalı arıtma proseslerinde ekonomik ve sağlığa zararsız olan adsorban kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmaktadırlar. Ağır metaller, organik pigmentler, radyoaktif elementler gibi bazı kimyasalların adsorpsiyonunda killer, doğal zeolitler, aktive edilmiş karbon ve diatomit adsorban olarak çalışılan materyallerdendir.

Diatomit ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), algler sınıfından su canlıları olan diatomelerin silisli kabuklarının birikimiyle oluşmuş fosil karakterli, açık renkli, yumuşak, hafif sedimanter kayadır. Yapısında oluşma ortamının koşullarına bağlı olarak genellikle kil, volkanik kül, kum ve organik kalıntılar bulundurur. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle filtre yardımcı malzemesi, dolgu malzemesi, izolasyon malzemesi, adsorban, aşındırıcı ve yüzey temizleyici olarak pek çok sanayi alanında kullanılmaktadır. Yüksek geçirgenliği ve gözenekliliği sayesinde aktive edilmiş karbona ucuz bir alternatiftir.

İnorganik kirlilikler, özellikle ağır metal iyonları su kirliliğinin büyük bir bölümünü oluştururlar. Pek çoğu toksik ve kanserojen özellikte olup suya karıştıkları zaman insan sağlığını ve su kaynaklarındaki doğal yaşamı ciddi şekilde tehdit ederler. Sanayinin birçok dalında ham materyallerin işlenmesinde ağır metaller kullanılır.

Krom(Cr), kayalar, hayvan, bitki, toprak, volkanik toz ve gazlarda doğal olarak bulunan bir element olup, çevrede birkaç formu olabilir. Bunlardan en yaygını; CrO , Cr^{+3} , Cr^{+6} 'dır. Çelik üretiminde, alaşım yapımında, metal endüstrisinde, krom kaplamada ve paslanmayı kontrol edici madde olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda boya, tuğla ve deri endüstrisi ile gıda koruyucu madde olarak kullanılmaktadır. Kromun farklı tipleri organizmalarda farklı toksik etkilere sahiptir (ATSDR, 2003).

Kobalt(Co), çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol yada kobalt alaşımı ürünlerin yanmasıyla girer. Havada parçacık halinde bulunup, birkaç günde su veya toprağa düşerek, parçacıklara bağlanır. Bazı kobalt bileşikleri suda çözülebilir, çevrede yok olmaz ancak form değiştirir. Çevredeki radyoaktif kobalt miktarının artmasının tek sebebi radyoaktif bozulmadır. Solunum, gıda ve içme suyuyla düşük miktarda kobalt alımı söz konusudur. İnsan sağlığına hem zararlı hem de faydalı olabilir (ATSDR, 2003).

Kadmiyum(Cd), pek çok organizma için toksik olan Cd, direk sudan, bir dereceye kadar havadan ve besin yoluyla alınarak, hem bitkisel ve hem de hayvansal organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Bütün gıdalarda çok az da olsa bulunur. Özellikle mantarlar başta olmak üzere kabuklular, karaciğer ve böbrek etleri kadmiyumca zengindir. Nefes yoluyla insanlarda alımı akciğer hastalığı, yüksek kan basıncı, su ve gıdalarla alımı karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıkları kemiklerde hassasiyet, demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve çoğu ölümcül olabilir. Cd, larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan sucul organizmalar için oldukça toksiktir. Balıkta iyon dengesinin bozulmasına sebep olan

Cd zehirlenmesi kalsiyum metabolizmasını engelleyerek de zararlı olur. EPA (Enviromental Protection Agency)'ya göre içme sularında 5 ppb'den fazla olmaması önerilir (ATSDR, 2003; Türkmen, 2003).

Bunun için, istenmeyen kirliliğin uzaklaştırılmasında birçok yöntem arasında adsorpsiyon yöntemi ve bazı avantajlarından dolayı kil minerallerini içeren adsorbentler tercih edilmektedir(Yıldız ve ark., 2004; Shen, 2001; Reddy ve ark., 1999; Sheng ve ark., 1996). Adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında en temel basamak denge adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesidir(Özcan ve ark., 2004; Ghosh ve Bhattacharyya, 2002; Gökmen ve Serpen, 2002).

Adsorplama özelliğine bağlı olarak bazı kimyasalların uzaklaştırılmasında diatomit kullanılmıştır. Mesela; Cd, Zn ve Pb gibi ağır metaller (Al-Ghouti ve ark., 2004; Al-Degs ve ark., 2001).

Toprak içindeki kirliliğin akibetini tahmin etmek için, onların bir kil sistemi içerisindeki davranışları hakkındaki bilgimizi geliştirmemiz gerekir. Ağır metallerin doğal ortamdaki serbest konsantrasyonunu ayarlayan en önemli işlem, örneğin katı yüzeye adsorpsiyon ve çözeltiye salınma, yüksek oranda ara yüzey kimyasal reaksiyonlarına dayanır. Sonuç olarak, birçok çalışma çözülmüş metallerin doğal olarak oluşan oksit yüzeyleriyle olan etkileşimine odaklanmıştır (Barbier, 2000).

Altın ve ark. (1997), genel olarak kullanılan adsorpsiyon izoterm denklemleri; Ca-doyurulmuş kaolinitin, montmorillonitin ve her iki kilin orjinalleri üzerindeki kurşun ve kadmiyumun sorpsiyon verileriyle uyuştuğunu belirtmişlerdir. Langmuir-Freundlich, Redlich- Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich , yarışmalı Langmuir ve bu kilin bazı modifiye formları deneysel verilerle uyuştuğunu göstermişlerdir ve bu uyuşmayı karşılaştırmışlardır. Langmuir ve Freund-temel izotermelerinin ayarlanabilir parametrelerini doğrusal olmayan en küçük kareler analiziyle tahmin etmişlerdir. Sorpsiyon metodu boyunca tekli ve çoklu desorpsiyon iyonlarının her ikisi için de yüzeyin heterojen olarak etkilenmesine izin veren bu iki izotermi uygulanması çalışmışlardır. Sonuç olarak, Redlich-Petersen, Toht, orjinal ve Dubinin-Radushkevich modifiye formlarının izotermeleri; işlenmemiş ve Ca-doyurulmuş killerin her ikisi için düşük ve yüksek konsantrasyon aralığında daha kuvvetli olduğunu, eğimdeki değişimin kadmiyum adsorpsiyonu için gözlemlenirken, Ca-doyurulmuş kil için yarışmalı-Langmuir adsorpsiyon izotermeleri kurşun adsorpsiyonuyla yüksek oranda uyuştuğunu açıklamışlardır.

Bradl (2004), topraklarda Cd, Cr, Pb, Cu, Mn, Zn ve Co 'ın bireysel davranışlarını açıkladı. Cd adsorpsiyonu, topraklarda kadmiyumla sorpsiyon yerleri için yarışan veya Cd'u topraklardan desorbe edebilen iki değerlikli Ca ve Zn gibi rekabet eden katyonların varlığıyla kuvvetlice etkilendiğini tespit etmiştir. Topraklarda Cr'un adsorpsiyon ve çöktürme davranışı, katı ve sulu ortam arasındaki bölümlene işlemlerinin çoğunu kontrol eden, redoks potansiyeli, yükseltgenme hali, pH, toprak mineralleri, rekabet eden iyonlar, kompleksleşme etmenleri ve diğerleri gibi faktörlerin bir çeşidi ile kontrol etmiştir. Cr(VI) için en kuvvetli ilgiyi Fe oksitler ve bunu takiben Al_2O_3 , kaolin ve montmorillonit gösterdiği tespit etmiştir. Cr(III), Fe ve Mn oksitler ve kil mineralleri ile hızlıca ve özel olarak adsorplamıştır. Cr(III)'un adsorpsiyonu, pH ve toprak organik maddelerin içeriği ile artarken, rekabet eden katyonların veya çözeltide çözünmeyen organik ligantların varlığıyla azaldığını göstermiştir. Pb'un topraklar ve kil mineralleri üzerindeki adsorpsiyonu, konsantrasyonların geniş bir aralığı üzerinde ya Langmuir ya da Freundlich

izotermine uyduğu bulmuştur. Topraklardaki karbonat içeriği, Pb davranışını kontrol etmede önemli bir rol oynar, Cu, toprak organik madde için kuvvetli bir ilgi gösterir, topraklarda Cu için en önemli çöktürücüler, Fe ve Mn oksitler, toprak organik madde, sülfidler ve karbonatlardır, toprak çözeltilerde Cu, birincil olarak çözünür organiklerle kompleksleşmiş bir formda bulunur, Mn kil mineralleri tarafında kuvvetlice adsorplanır ve Mn adsorpsiyonu pH'ın artışıyla arttığını bulmuştur. Kalkerli topraklarda, CaCO_3 'e kemisorpsiyon ve müteakiben MnCO_3 'ün çökmesi önemli bir alıkoyma mekanizmasıdır. Zn, kil mineralleri tarafında kolaylıkla adsorplarken, Zn, çoğunlukla, karbonatlar tarafında adsorpsiyonu, Zn hidroksitlerin veya karbonatların çökmesi veya çözünmez kalsiyum zinkatin oluşumuna bağlı olarak bulunmaz. Co, toprakta Co için önemli bir çöktürücü olduğu görülen, sulu Fe ve Mn oksitlerde biriktiğini bulmuştur.

Adsorpsiyon üzerine yapılmış çalışmaların bir çoğu toprak ve nehir tortularının ağır metal adsorpsiyonunu inceler. Toprağın ve nehir tortularının çevresel şartları oldukça farklı olmasına rağmen etkileşimi fizikokimyasal şartlara bağlı olarak benzer mekanizmalar gösterir. Bu çalışmalardan bizim dikkatimizi çeken çalışmalar ise kil üzerine sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonudur. Fakat bu adsorpsiyon mekanizması oldukça zor ve komplikedir. (Kipling, 1965).

Deneyesel ağır metal sorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları farklı metal tiplerini dikkate alarak kil minerallerinin yüzey kompleksleri hakkında bilgilenmemizi sağlar ve killerin ve tortuların metallerle ilişkisini anlamamıza yardımcı olur (Abollino ve ark., 2003; Roehl ve Czurda, 1998; Helios ve ark., 1995).

Teknolojik gelişmelere paralel olarak adsorpsiyon olgusu üzerine yapılan araştırmalar hızla gelişerek önemli sonuçlar elde edilmiştir. Yaptığımız çalışmada toksik etkisi olan bazı ağır metallerin içme ve atık sulardan arındırılması için Çaldıran Diatomitinin adsorpsiyon özelliği incelenmiştir. Diatomit üzerine çeşitli ağır metallerin adsorpsiyonu, pH, sıcaklık, konsantrasyon, karıştırma süresi ve yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gibi parametrelerle optimum şartları elde etmek için bazı literatürler belirtildiği gibi referans alınmıştır;

Gonzales-Prades ve ark. (1994), sulu çözeltilerden çinko ve kadmiyumun tabii ve aktifleştirilmiş bentonit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar 110 ve 200 °C 'da ısı ve H_2SO_4 (0.5 ve 2.5 M) ile muamele edilen bentonitin adsorpsiyonunun yüksek sıcaklıkta azaldığını ve yüksek asit konsantrasyonlarında arttığını göstermişlerdir.

Teker ve ark. (1999), prinç kabuklarından hazırlanan aktif karbon tarafından Co(II) iyonun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Araştırmacılar Co(II) iyonunun adsorpsiyonu üzerine pH, aktif karbon miktarı, karıştırma zamanı ve çözelti sıcaklığının etkilerini belirlemişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda pH'nın 6–7, Aktif karbon miktarını 1.5 g/50 ml, karıştırma süresi 40 dakika olarak tesbit ettiler. Termodinamik parametreler 293 ve 313 K'de hesap edildi.

Çokadar ve ark. (2003), Nikel(II) iyonunun sulu ortamda granül aktif karbon ile giderilmesini araştırmışlardır. Adsorpsiyon olayına etki eden bazı parametreler (özellikle pH) ve adsorpsiyon izotermini incelemişlerdir. Adsorpsiyon olayında optimum pH'ın 7 olduğunu tespit etmişlerdir.

Fujiyosh ve ark. (1992), çinkonun kil mineralleri (kaolin, montmorillonit ve bentonit) üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Araştırmacılar pH yükseldikçe bentonitin adsorpsiyon yüzdesinin kaolin ve montmorillonitden daha yüksek

olduğunu, pH ve konsantrasyon arttıkça adsorplanan Zn(II) iyonunun miktarında da artış olduğunu belirlemişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3. 1. Materyal

3. 1. 1. Kullanılan araç ve gereçler

- a) Unicam 926 model alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi
- b) Malzeme olarak; erlen, beher, pipet, mezür, balon joje, huni, mağnet, mağnetik karıştırıcı, piset, süzgeç kağıdı (mavi bantlı), su trompu, spatül
- c) Termostatlı karıştırıcı(624 Environmental incubator shaker)
- d) Elektronik terazi
- e) Santrifüj(Hettich EBA 35)
- f) Elek (230 mesh)
- g) Etüv
- h) pH metre
- i) AAS (Solaar-AAS series spectrometer thermo electron corporation)
- j) FTIR (Bio-ray fts-135)

3. 1. 2. Kullanılan kimyasal maddeler

Çaldıran Diatomitinin yüzeyinin değiştirilmesi amacıyla $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ kullanıldı. Deney için, ağır metallerin (Cr, Co, Cd) farklı konsantrasyonlarda (5 ppm, 15 ppm, 25 ppm) çözeltileri hazırlandı.

3. 1. 3. Adsorbanlar

Deney aşamasında adsorban olarak orjinal ve yüzeyi $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ ile değiştirilmiş çaldıran diatomiti kullanıldı.

3. 2. Yöntem

Bu çalışmada, çizelge 4.19 'de kimyasal analiz sonuçları verilen Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/VAN) kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, orjinal ve modifiye edilmiş diatomit ile yapılmıştır.

Diatomitin;

a) Yıkama işlemi; değirmende öğütülen 230 mesh'lik elekten geçirilen diatomit, etüvde 105 °C'de 5,5 saat kurutuldu. 100 gram diatomit 1,7 litre saf su ile karıştırıcıda 12 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra 12 saat bekletildi. Sulu faz ile katı faz birbirinden ayrıldığı gözlemlendi. Katı faz süzülerek ayrıldı. Katı fazı kuruması için 168 saat oda sıcaklığında bekletilmek suretiyle kuruması sağlandı. Kuruyan diatomit 230 mesh'lik tekrar elekten geçirildi. Saklama kaplarına konularak, deneyde kullanılmak üzere desikatöre konuldu.

b) Yüzey Modifikasyonu;40 gram diatomit, 6 M 800 ml NaOH ile 80 °C'da 2 saat karıştırıldı. 400 ml HCl ile pH 1-2 arasında tutularak 2.5 M 266.67 ml

MnCl₂.2H₂O ilave edilen karışım oda sıcaklığında 15 saat süreyle karıştırılmaya devam edildi. Mangan hidroksit oluşumunu hızlandırmak için oda sıcaklığında 6 M 800 ml NaOH 15 saat süresince yeniden karıştırılan diatomit dekante edilerek oksidasyon için havaya maruz bırakıldı. 3 defa destile su ile yıkanan örnek, 105 °C'de 15 saat süresince etüvde kurutularak porselen havanda öğütüldü. Daha sonra kullanılmak üzere Mn-diatomit adıyla etiketlenerek polietilen torbalarda saklandı.

Hem orijinal hem de yüzeyi MnO₂ ile değiştirilmiş çaldıran diatomiti ayrı ayrı değirmende öğütüldü. Daha sonra 230 mesh'lik elekten geçirilerek tanecik boyutu küçültüldü. Adsorpsiyon denge çalışmalarında orijinal ve aktiflenmiş diatomitlerin 0,1 gramları 5 ml ağır metal çözeltileri ile muamele edildi. 5 ppm, 15 ppm, 25 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan ağır metal (Cr, Co, Cd) çözeltileri 25 °C, 30 °C, 40 °C sıcaklıklarda ve 2.5, 4, 7 pH aralıklarında orijinal ve modifiye çaldıran diatomitiyle farklı zaman periyotlarında çalkalandı.

Doğal diatomit ve Mn-diatomit örneklerinin her ikisi içinde Cr, Co, Cd adsorpsiyonu pH'ı 2.5, 4 ve 7 de sabit tutularak derişim, sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelendi. Tüm adsorpsiyon ölçümleri Solaar-AAS series spectrometer thermo electron corporation model spektrometre ile yapıldı.

4. BULGULAR

Bu çalışmada; orijinal ve $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ modifiye edilmiş Çaldıran diatomiti (Çaldıran/VAN) kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki kobalt, krom ve kadmiyum ağır metalleri 298 K, 303 K, 313 K deki sıcaklıklarda çözeltiden adsorpsiyonu ayrı ayrı incelenmiştir. 0.1 gram diatomit numuneleri ve 5 mililitre çözelti her bir deneme (orijinal diatomit, modifiye diatomit, sıcaklık ve pH) için kullanılmıştır.

Denge çalışmalarının yapılması, adsorbentin kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbentin yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izotermeleri sabitlerinin tayini için gerklidir.

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, eşitlik (19) ve (20)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiştir ve hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

$$\text{Langmuir formun lineerformu; } 1/q_e = 1/q_m + 1/(q_m K C_e) \quad (19)$$

$$\text{Freundlich formun lineerformu; } \ln q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (20)$$

C_e : Çözeltinin denge derişimi (mol/L)

q_e : Dengede adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

q_m : Langmuir sabiti; dengede adsorbent yüzeyinde tutunan maksimum madde miktarı (mol/g)

K : Langmuir sabiti; adsorpsiyon denge sabiti (L/mol)

n : Freundlich sabiti

k_f : Freundlich sabiti (mol/g)

Çizelge 4. 1. Cr (III) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

		Langmuir			Freundlich		
pH	T (K)	K (L/mol)	q_m (mol/g)	R^2	n	k_f (mol/g)	R^2
2,5	298	63,34	97,26	0,9992	1,0589	47,29848	0,9966
4	298	634,30	7184,36	0,9826	1,3634	62,5042	0,9414
7	298	836,68	154573,00	0,927	2,2380	2,21479	0,5773
2,5	303	308,36	107,80	0,9996	1,1464	18,83397	1
4	303	1248,15	169411,80	0,9754	3,6597	0,052589	0,8989
7	303	8747,09	-2166,65	0,999	-0,4595	1,69E-19	0,9512
2,5	313	11993,64	-40,49	0,9998	-0,7460	2,22E-11	0,9688
4	313	-2961,91	798,08	0,9995	0,4373	6,89E+11	0,982
7	313	11179,04	-864,58	0,9997	-0,3166	-57,5206	0,9597

Çizelge 4. 2. Co (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

			Langmuir			Freundlich	
pH	T (K)	K (L/mol)	qm (mol/g)	R ²	n	k _f (mol/g)	R ²
2,5	298	-160,033	32,8015	0,9992	0,933708	79,70766	0,996
4	298	935,1313	636,107	0,9994	1,910594	0,473039	0,9504
7	298	-3920,56	438,1903	0,9899	0,42233	8,50E+11	0,9428
2,5	303	661,0617	62,28283	0,9969	1,246367	4,392522	0,997
4	303	704,5697	575,53	0,9839	1,9503	0,425189	0,8809
7	303	1521,86	69215,97	0,9745	3,5546	0,042264	0,8717
2,5	313	-292,45	32,05	0,9989	0,9348	79,94247	0,9983
4	313	951,30	679,28	0,9989	2,0185	0,327547	0,9352
7	313	-5367,15	430,08	1	0,3492	2,31E+15	0,9846

Çizelge 4. 3. Cd (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

			Langmuir			Freundlich	
pH	T (K)	K (L/mol)	qm (mol/g)	R ²	n	k _f (mol/g)	R ²
2,5	298	-5723,40	5,11	0,9948	0,4740	2406127	0,9998
4	298	1544,30	233,61	0,9993	2,7151	0,029902	0,9003
7	298	-75,70	659,08	0,9969	0,9442	1608,905	0,9876
2,5	303	-2271,56	7,94	0,9998	0,6619	3451,015	0,9901
4	303	1361,51	427,88	0,9995	2,6913	0,041144	0,8954
7	303	-2260,90	445,83	0,9982	0,5604	8,60E+07	0,9787
2,5	313	-1272,87	10,25	0,9982	0,7546	500,5294	0,9837
4	313	1750,59	3118,56	0,9987	3,8555	0,01189	0,9882
7	313	1147,55	1511,58	0,9772	4,0949	0,010723	0,7057

Çizelge 4. 4. Cr (III) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

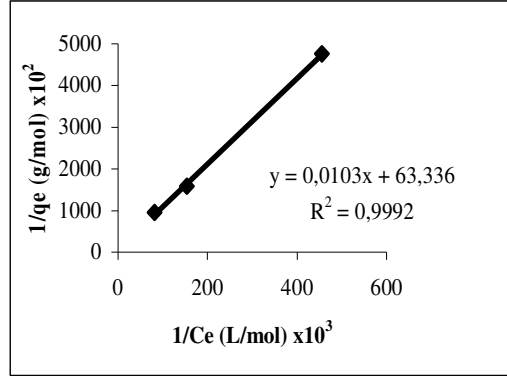
			Langmuir			Freundlich	
pH	T (K)	K (L/mol)	qm (mol/g)	R ²	n	k _f (mol/g)	R ²
2,5	298	-605,67	84,92	0,999	0,8037	2327,888	0,9999
4	298	1249,16	225789,10	0,978	3,8405	0,042878	0,9939
7	298	49617,36	-46,22	0,988	-0,0560	2,90E-117	0,9279
2,5	303	-872,13	63,06	0,9974	0,7485	5579,168	0,9994
4	303	-1130,93	325,21	0,998	0,6722	464814	1
7	303	12632,36	-318,15	0,9916	-0,2628	9,22E-29	0,9887
2,5	313	-844,37	58,65	0,9983	0,7528	4558,767	0,9999
4	313	9220,64	-231,21	0,9798	-1,4712	4,47E-08	0,9409
7	313	1138,44	21883,21	0,9761	2,4167	0,387801	0,9135

Çizelge 4. 5. Co (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

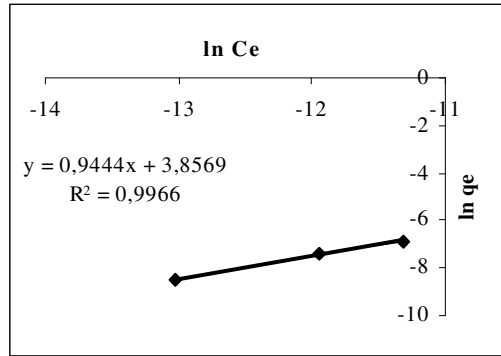
			Langmuir			Freundlich	
pH	T (K)	K (L/mol)	qm (mol/g)	R ²	n	k _f (mol/g)	R ²
2,5	298	-519,41	34,75	0,9978	0,8793	209,2372	0,9976
4	298	6189,92	-6529,88	0,711	-0,8651	1,75E-12	0,9533
7	298	-4152,18	1763,37	0,9993	0,4051	1,29E+14	0,9798
2,5	303	447,80	163,48	0,9998	1,2039	14,88247	0,9996
4	303	1205,23	51384,38	0,9971	2,4604	0,475167	0,9649
7	303	12673,79	-420,52	0,8618	-0,3622	2,54E-22	0,7717
2,5	313	590,81	208,22	0,9992	1,2801	8,910085	1
4	313	5231,48	-7282,82	0,6219	-1,1985	5,19E-10	0,9319
7	313	8,02	5519,95	0,98	0,9725	8910,677	0,9205

Çizelge 4. 6. Cd (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri

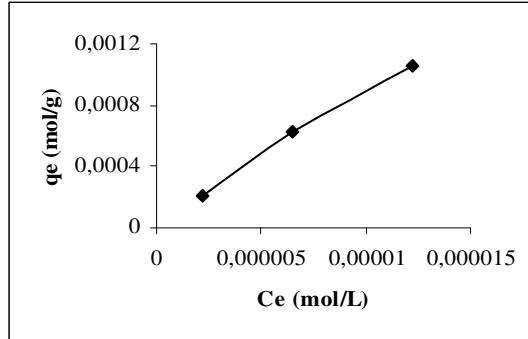
pH	T (K)	Langmuir			Freundlich		
		K (L/mol)	qm (mol/g)	R ²	n	k _f (mol/g)	R ²
2,5	298	-541,75	14,09	1	0,8759	79,09184	0,9989
4	298	-1157,45	6002,74	0,9955	0,6983	13975336	0,9724
7	298	1637,18	526396,60	0,974	5,0973	0,012446	0,7398
2,5	303	-552,01	13,69	0,9992	0,8626	93,64147	0,9937
4	303	1227,23	48212,78	0,9774	1,8162	6,599859	0,9168
7	303	1393,67	55258,38	0,9948	3,3036	0,066123	0,9288
2,5	313	-722,95	12,34	0,9994	0,8372	128,4272	0,9941
4	313	-64735,60	182,45	0,9987	0,0473	4,00E+146	0,9864
7	313	608,24	1653,01	0,9931	1,2301	72,70871	0,9843



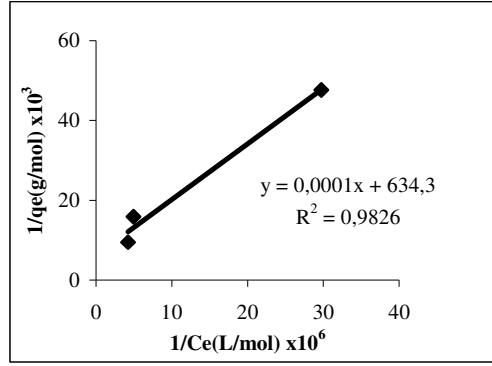
Şekil 4. 1. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).



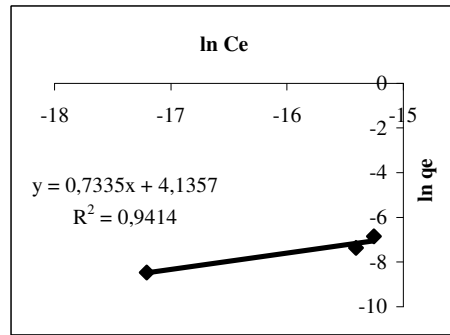
Şekil 4. 2. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).



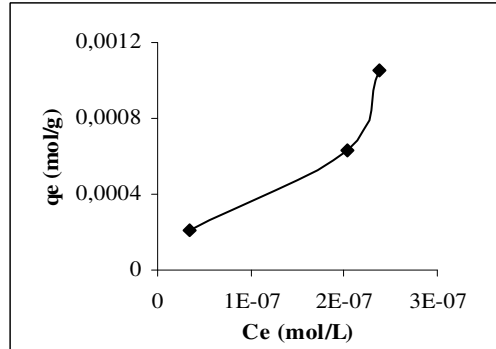
Şekil 4. 3. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:2.5).



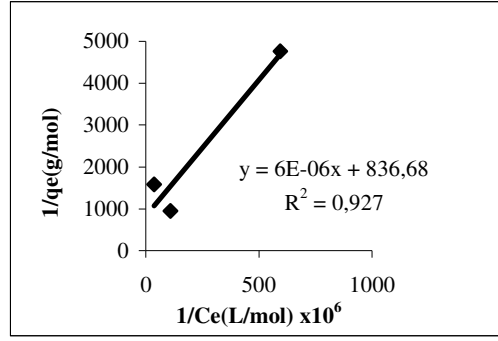
Şekil 4. 4. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



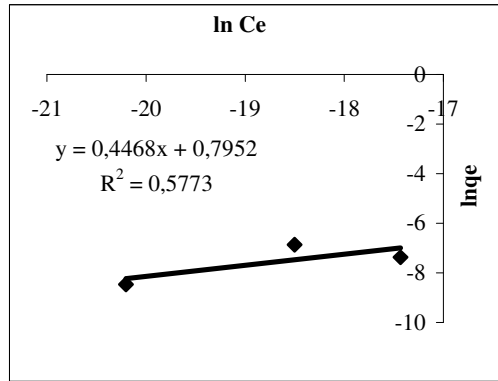
Şekil 4. 5. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



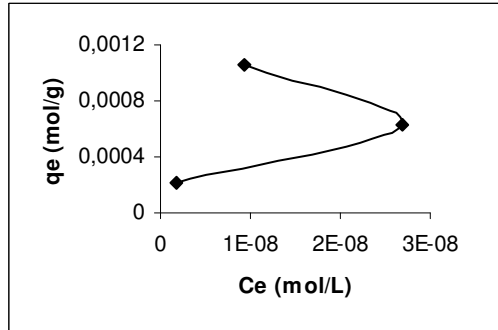
Şekil 4. 6. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:4).



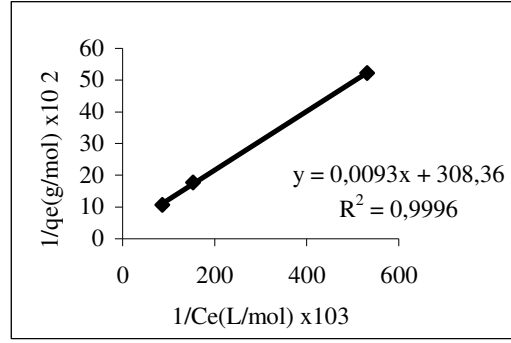
Şekil 4. 7. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



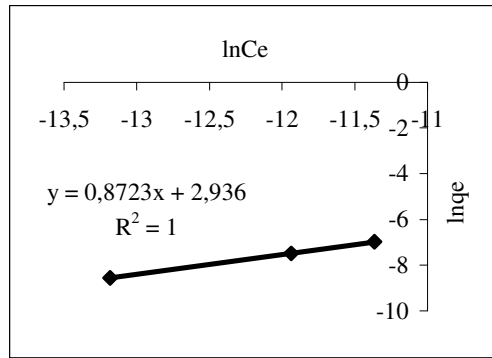
Şekil 4. 8. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



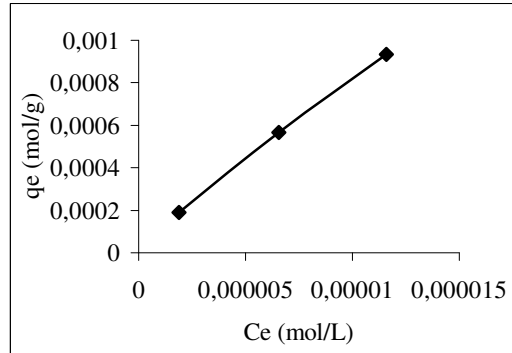
Şekil 4. 9. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:7).



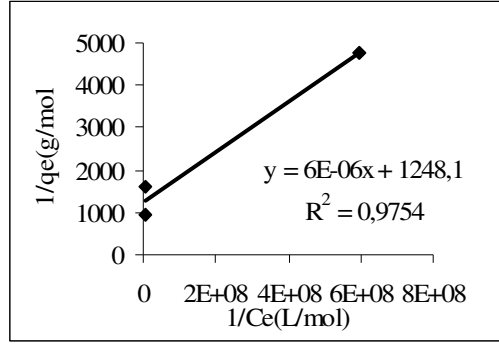
Şekil 4. 10. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



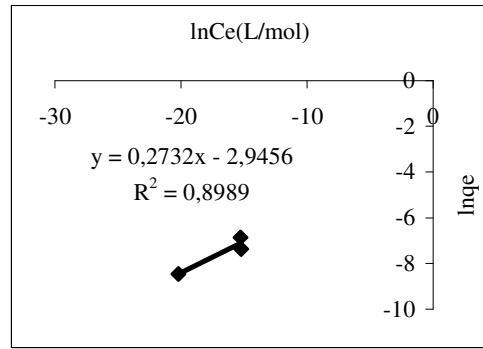
Şekil 4. 11. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



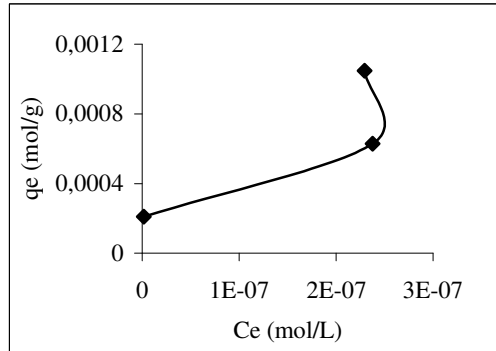
Şekil 4. 12. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:2,5).



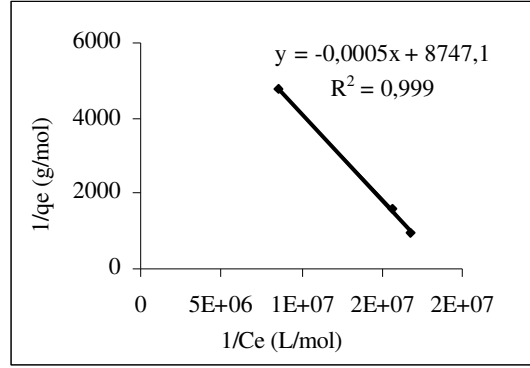
Şekil 4. 13. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



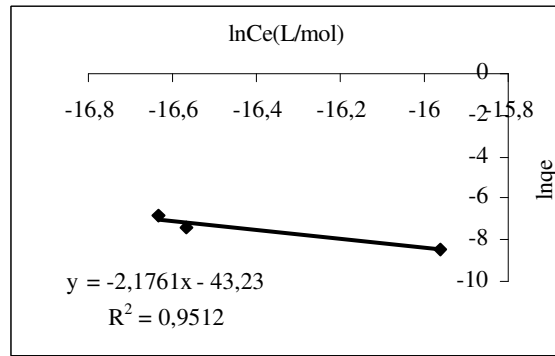
Şekil 4. 14. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



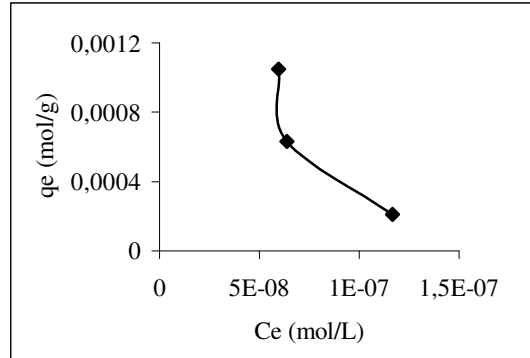
Şekil 4. 15. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:4)



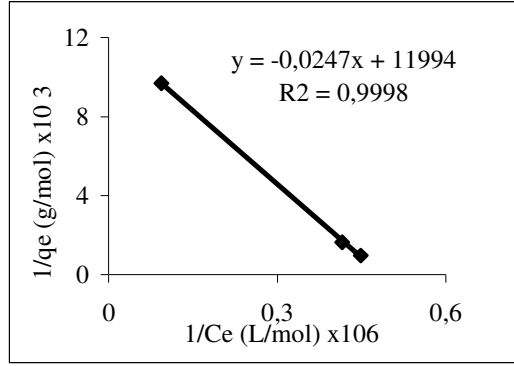
Şekil 4. 16. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



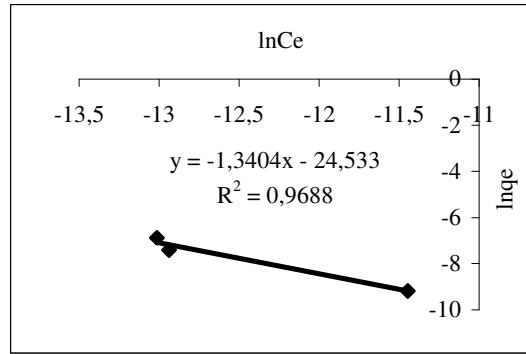
Şekil 4. 17. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



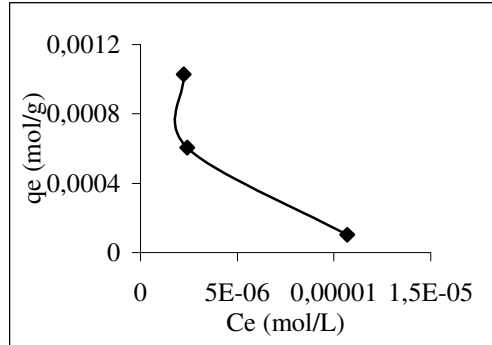
Şekil 4. 18. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:7)



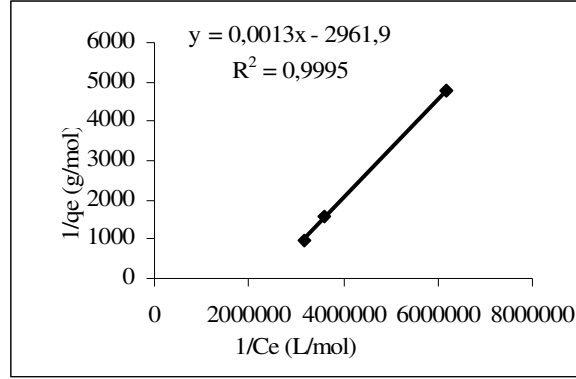
Şekil 4. 19. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 2,5).



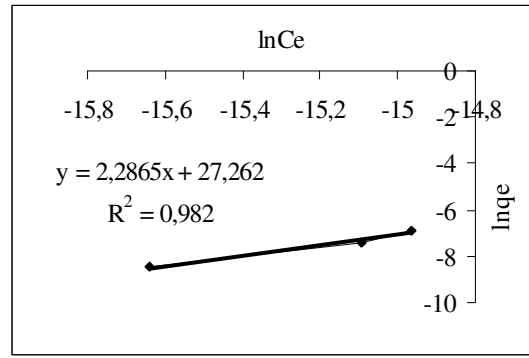
Şekil 4. 20. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 2,5).



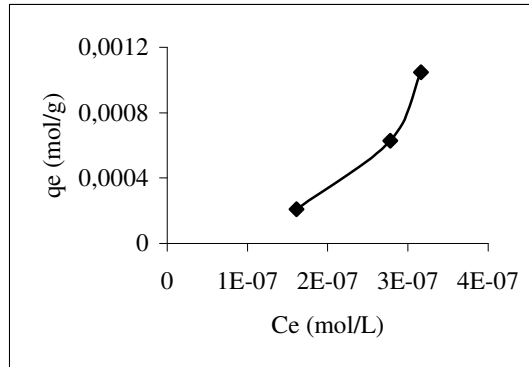
Şekil 4. 21. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:333 K, pH:2,5).



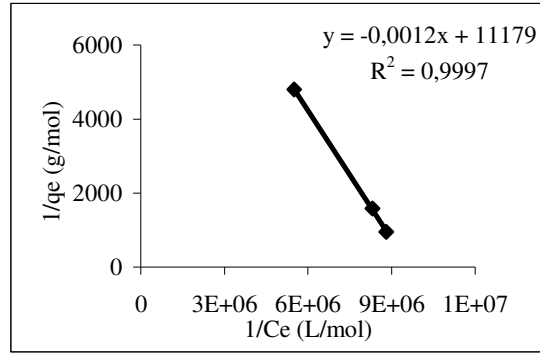
Şekil 4. 22. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



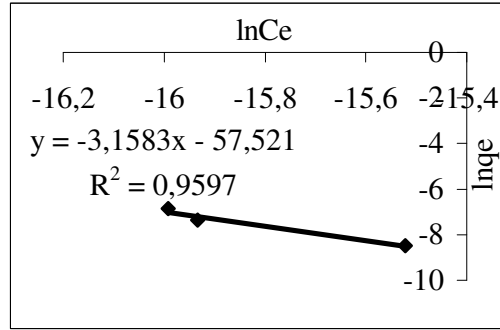
Şekil 4. 23. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



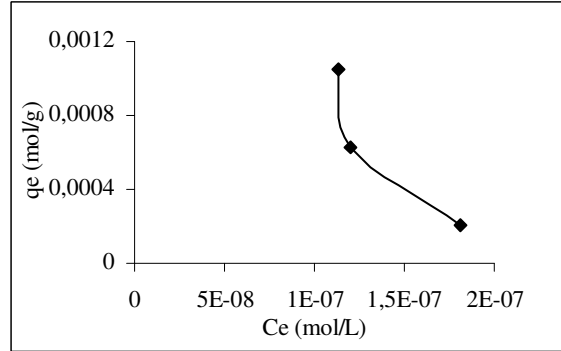
Şekil 4. 24. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:4)



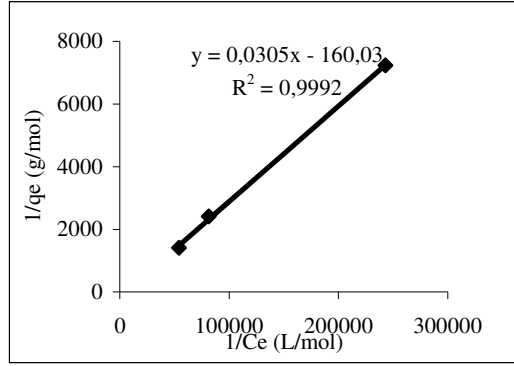
Şekil 4. 25. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 7).



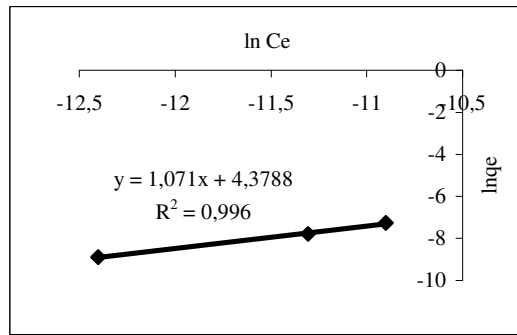
Şekil 4. 26. Cr (III) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 7).



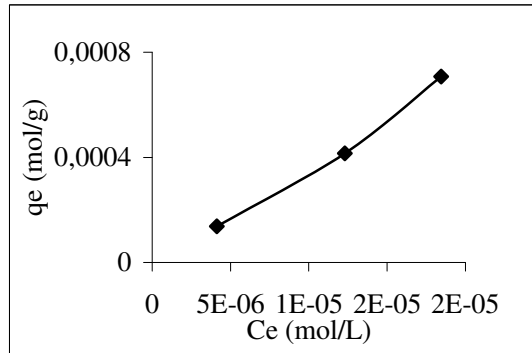
Şekil 4. 27. Cr (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:313 K, pH:7)



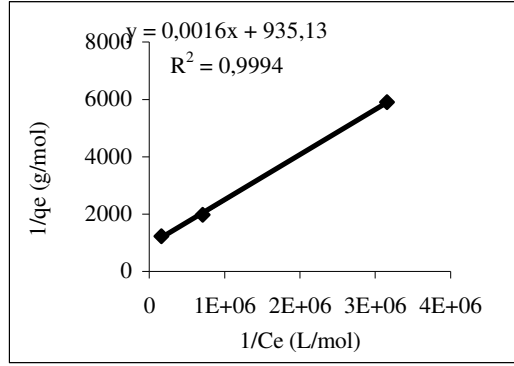
Şekil 4. 28. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 2,5).



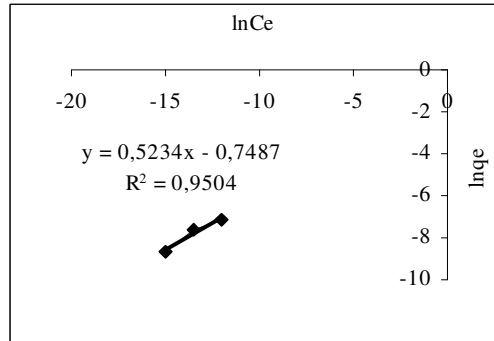
Şekil 4. 29. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 298 K, pH: 2,5).



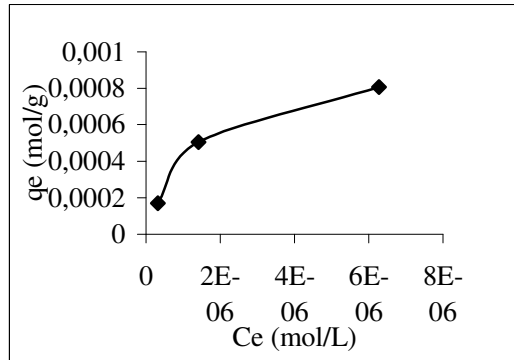
Şekil 4. 30. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:298 K, pH:2,5).



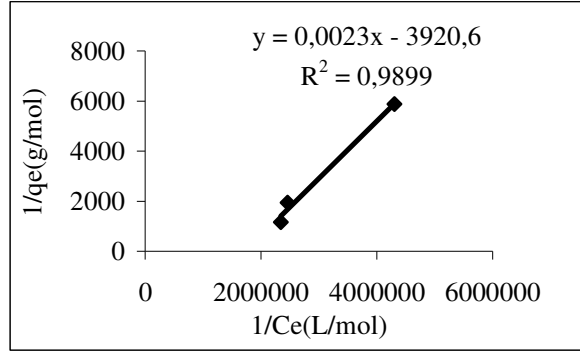
Şekil 4. 31. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



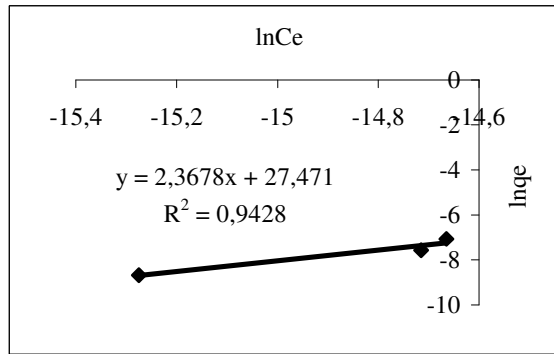
Şekil 4. 32. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



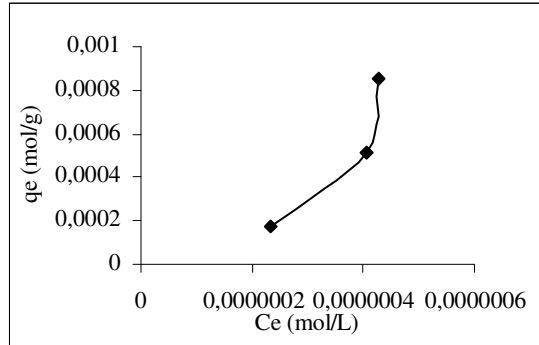
Şekil 4. 33. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:4)



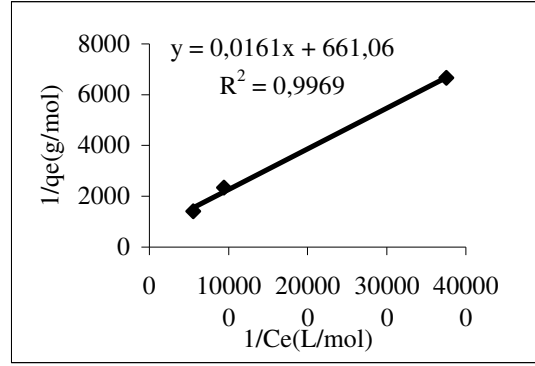
Şekil 4. 34. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



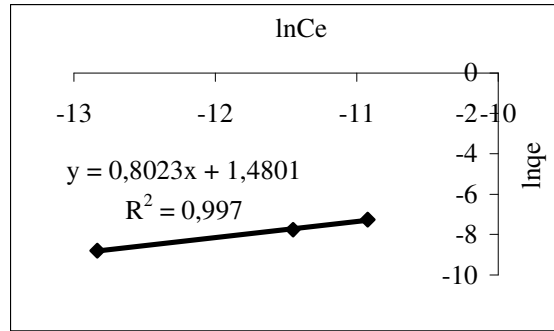
Şekil 4. 35. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



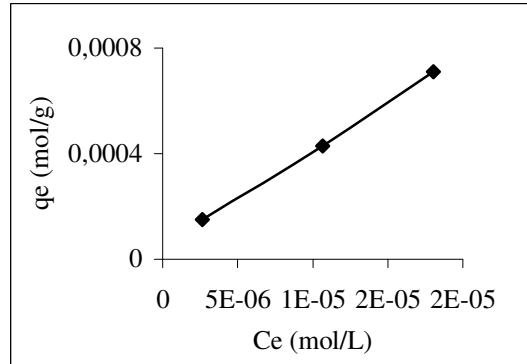
Şekil 4. 36. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:7)



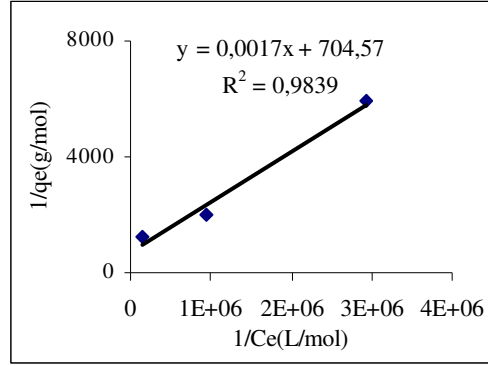
Şekil 4. 37. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 303 K, pH: 2,5).



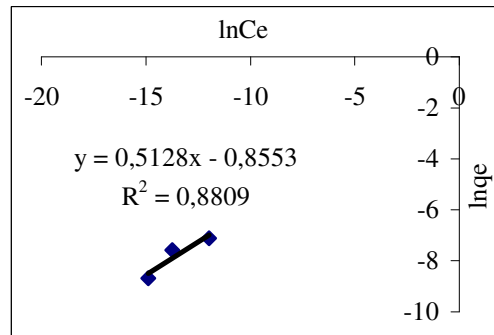
Şekil 4. 38. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 303 K, pH: 2,5).



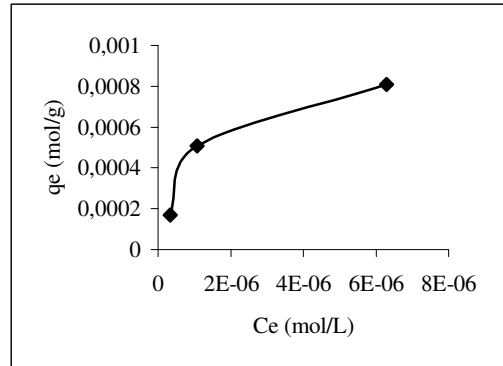
Şekil 4. 39. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:303 K, pH:2,5).



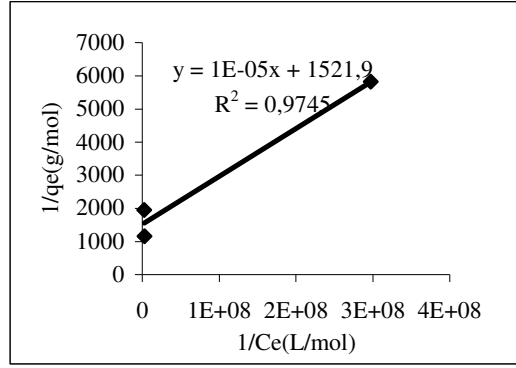
Şekil 4. 40. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



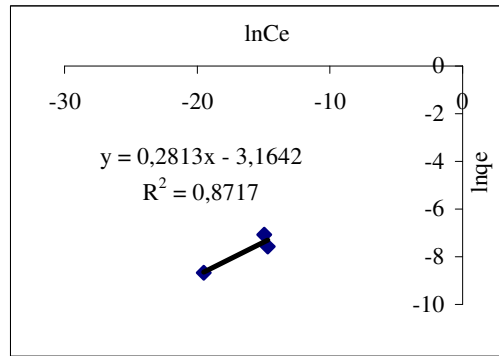
Şekil 4. 41. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



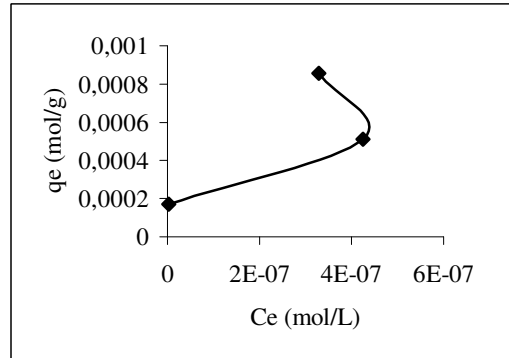
Şekil 4. 42. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:4)



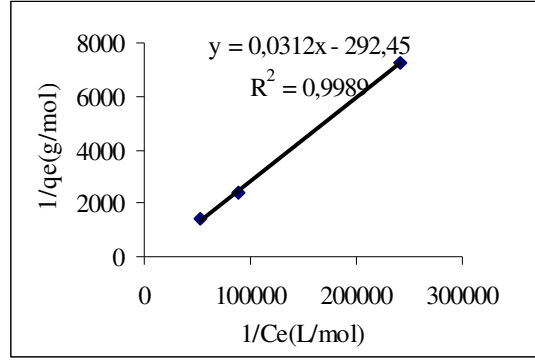
Şekil 4. 43. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



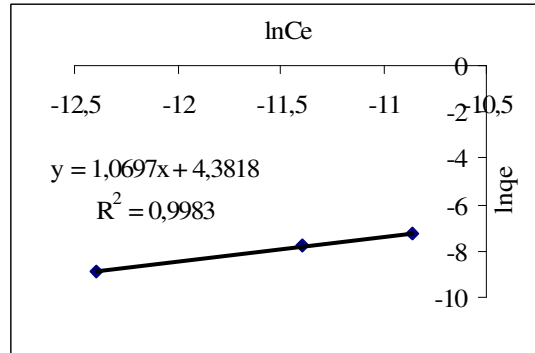
Şekil 4. 44. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



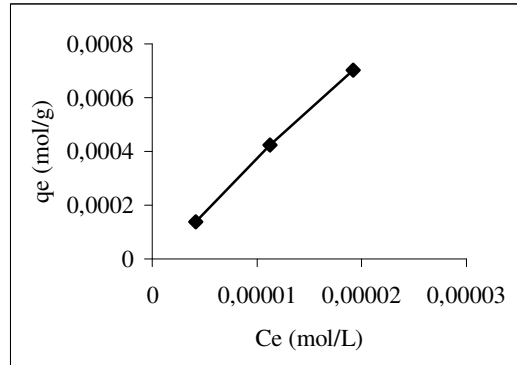
Şekil 4. 45. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:7)



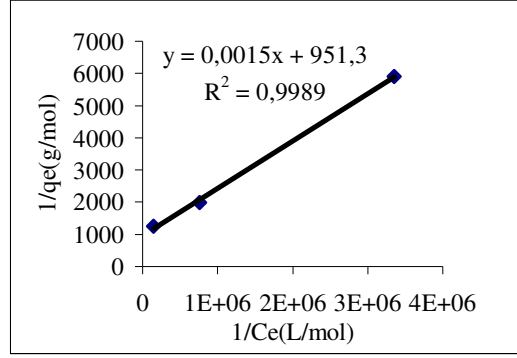
Şekil 4. 46. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



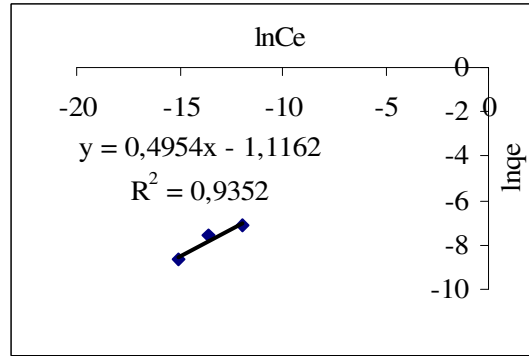
Şekil 4. 47. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



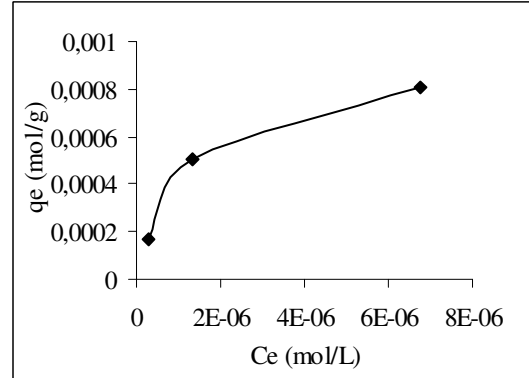
Şekil 4. 48. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:2,5).



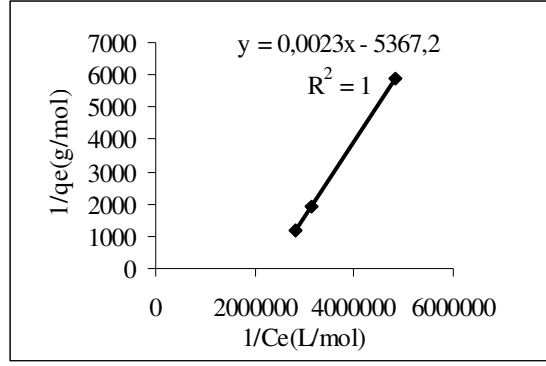
Şekil 4. 49. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



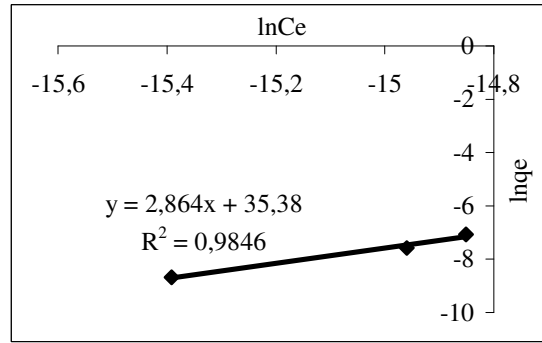
Şekil 4. 50. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



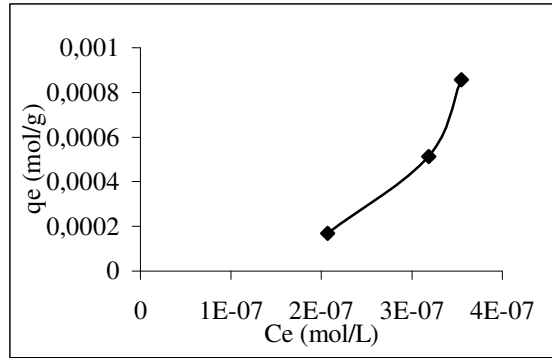
Şekil 4. 51. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:4)



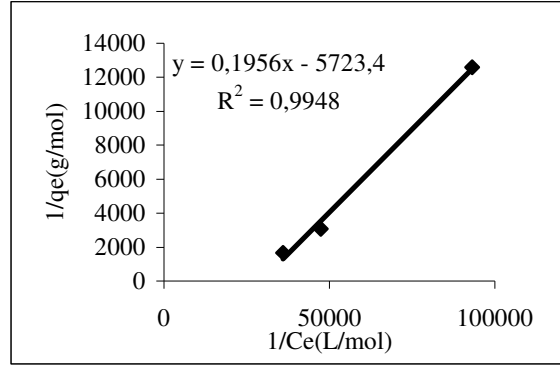
Şekil 4. 52. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).



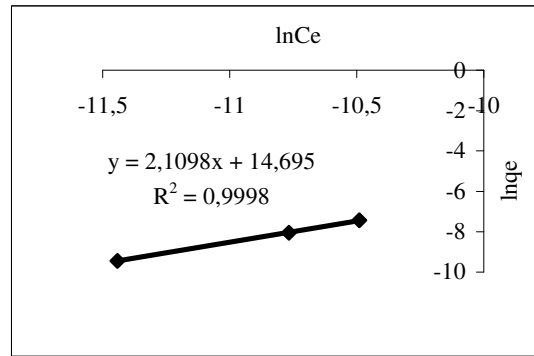
Şekil 4. 53. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



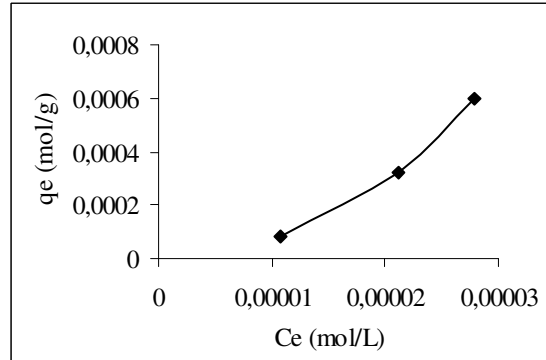
Şekil 4. 54. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:7)



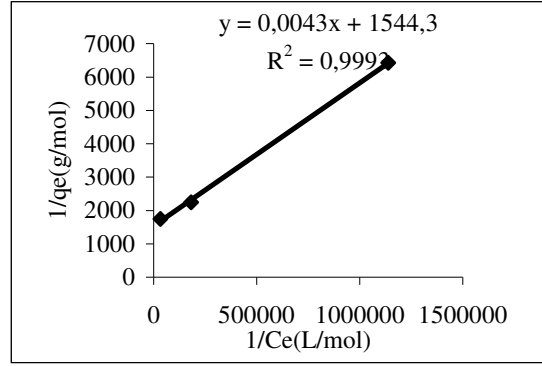
Şekil 4. 55. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).



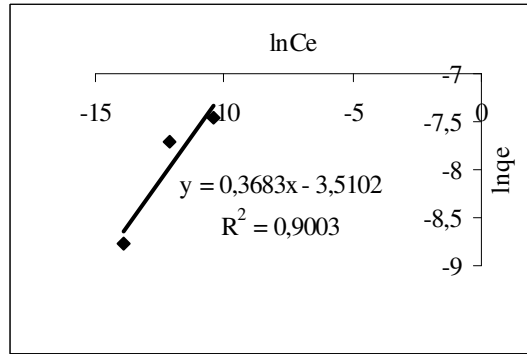
Şekil 4. 56. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).



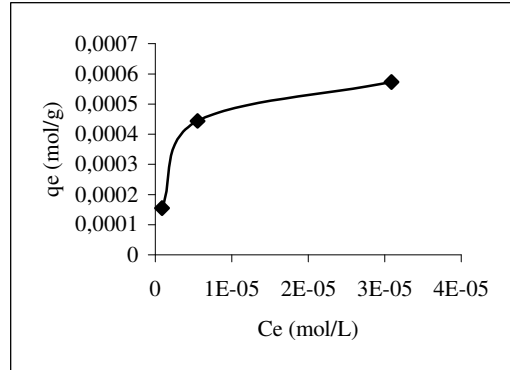
Şekil 4. 57. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:2,5).



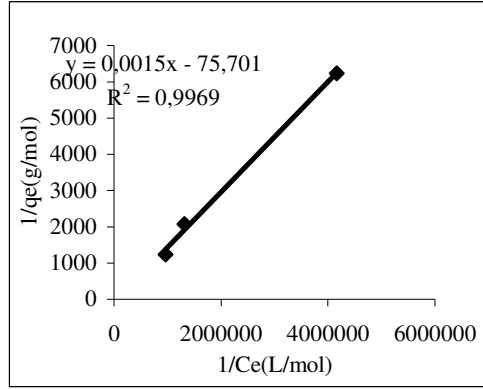
Şekil 4. 58. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



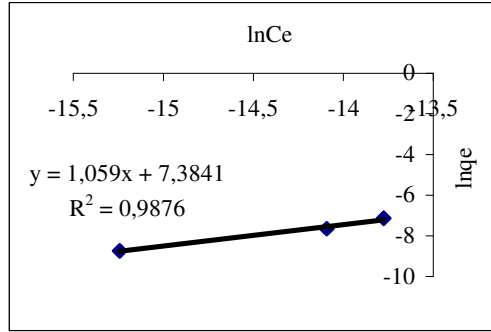
Şekil 4. 59. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



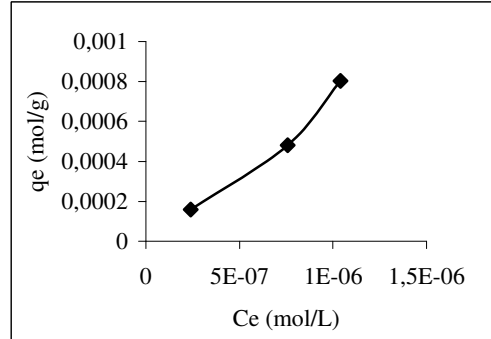
Şekil 4. 60. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:4)



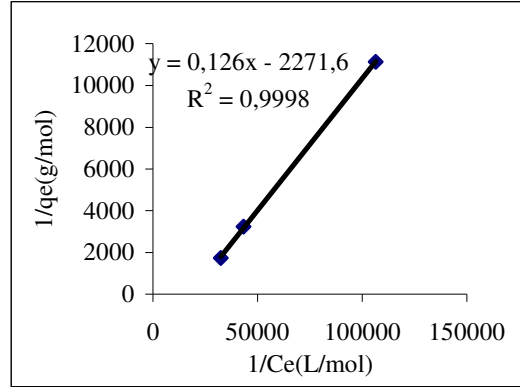
Şekil 4. 61. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



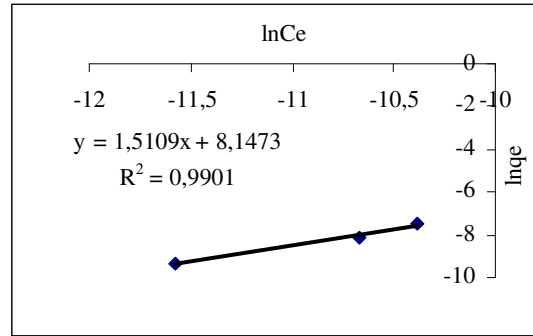
Şekil 4. 62. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



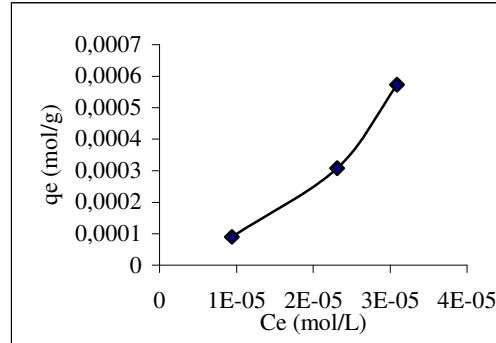
Şekil 4. 63. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:7)



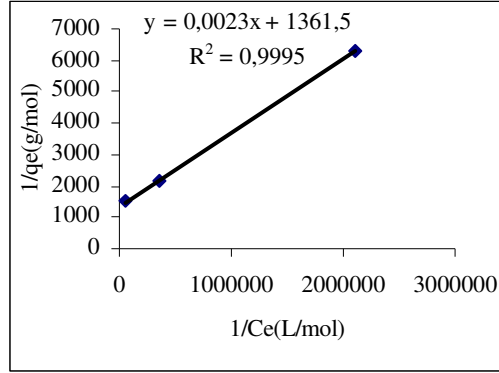
Şekil 4. 64. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



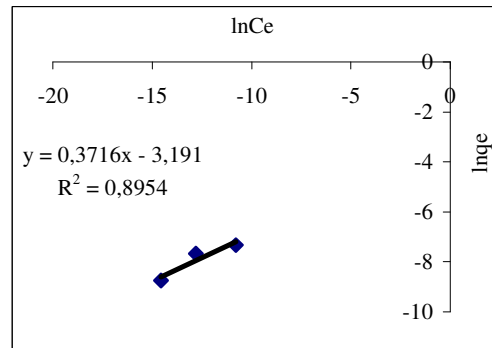
Şekil 4. 65. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



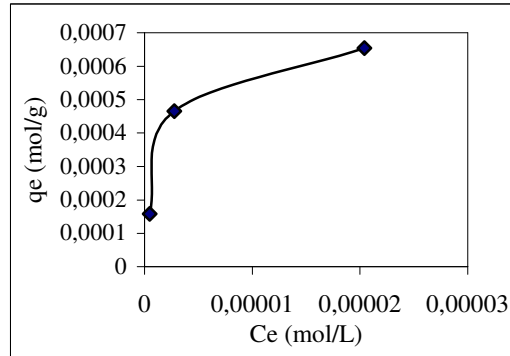
Şekil 4. 66. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:2,5).



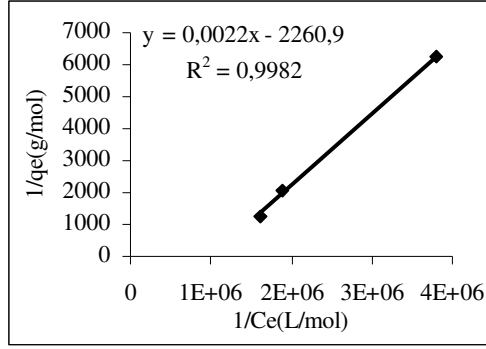
Şekil 4. 67. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



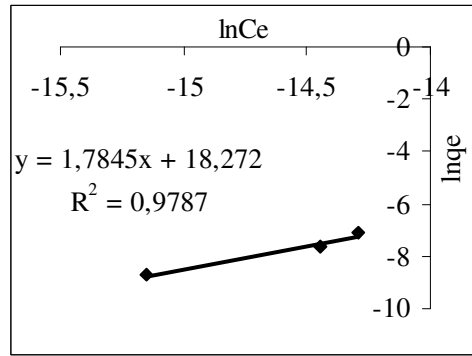
Şekil 4. 68. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



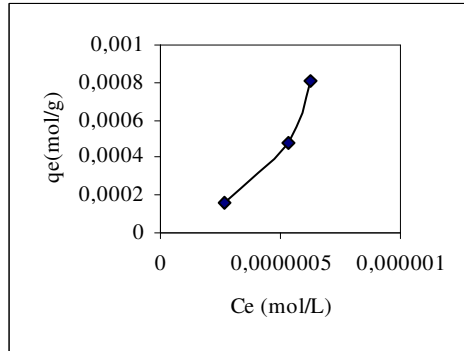
Şekil 4. 69. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:4)



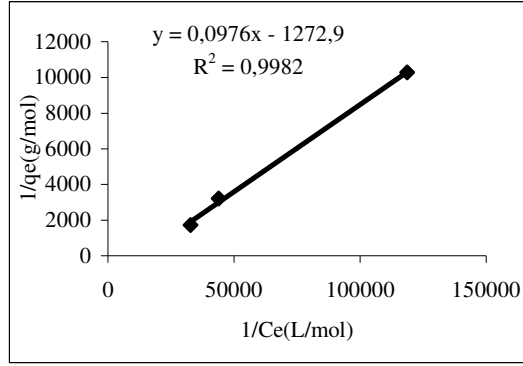
Şekil 4. 70. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



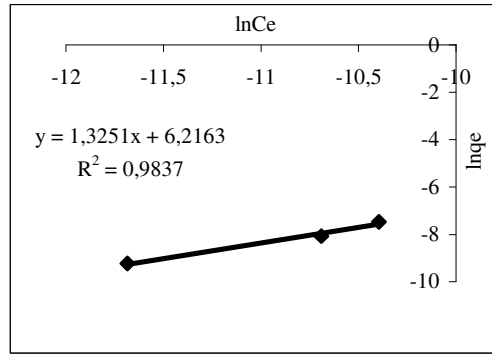
Şekil 4. 71. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



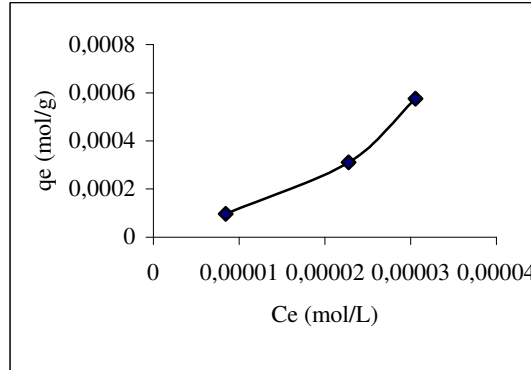
Şekil 4. 72. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:7)



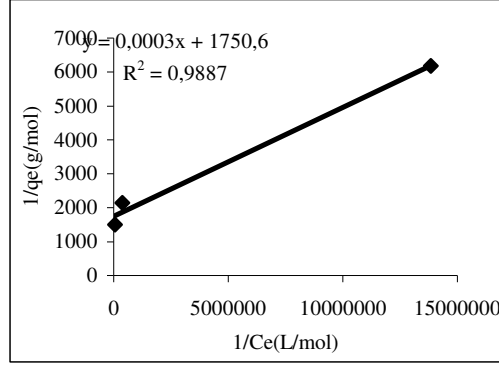
Şekil 4. 73. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



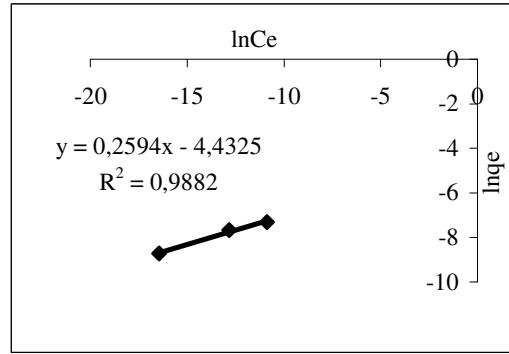
Şekil 4. 74. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



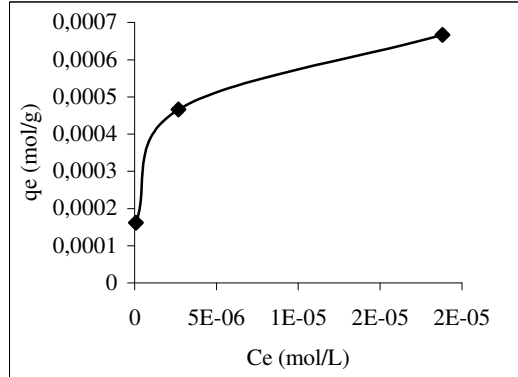
Şekil 4. 75. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:2,5).



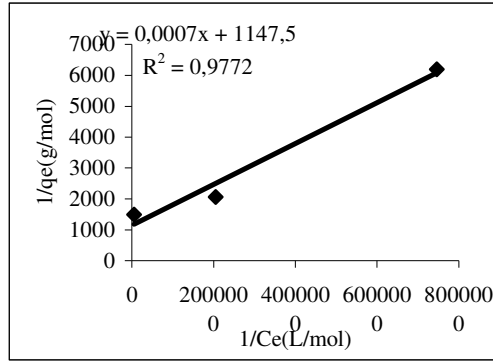
Şekil 4. 76. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



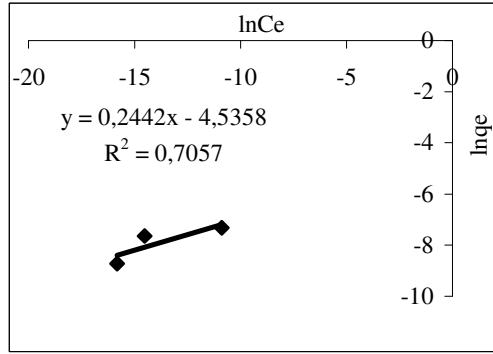
Şekil 4. 77. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



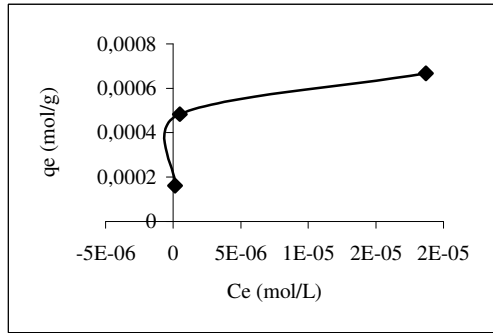
Şekil 4. 78. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:4)



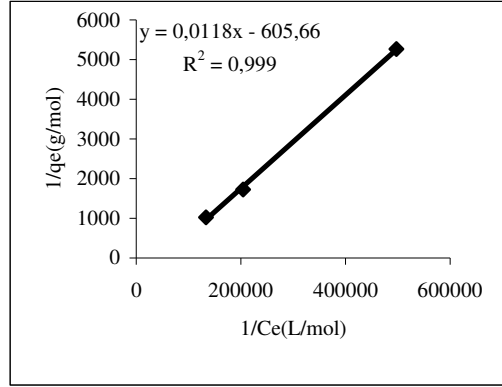
Şekil 4. 79. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).



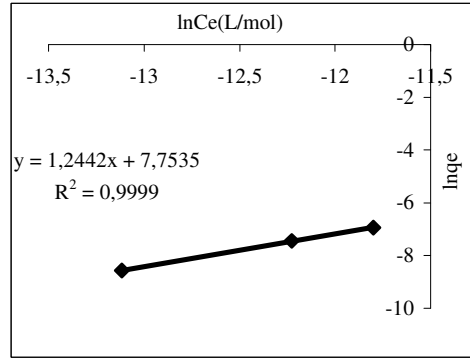
Şekil 4. 80. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



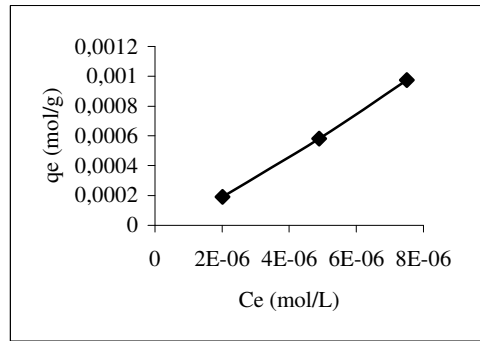
Şekil 4. 81. Cd (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:7)



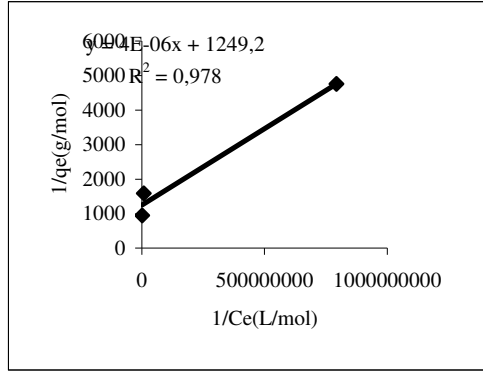
Şekil 4. 82. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).



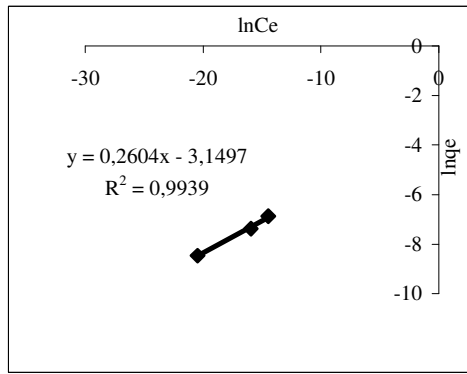
Şekil 4. 83. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2.5).



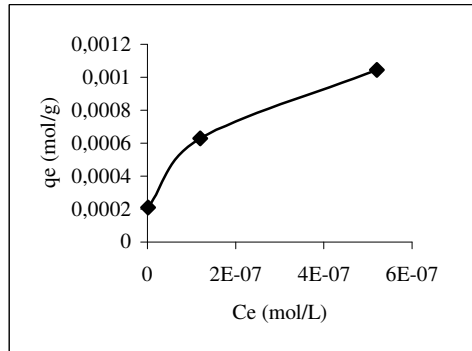
Şekil 4. 84. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:2.5).



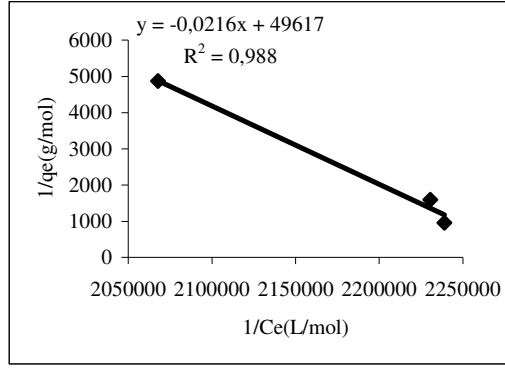
Şekil 4. 85. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



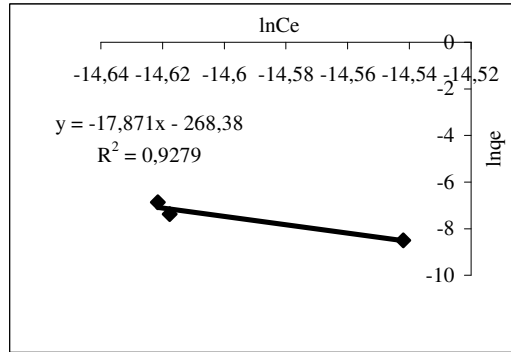
Şekil 4. 86. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



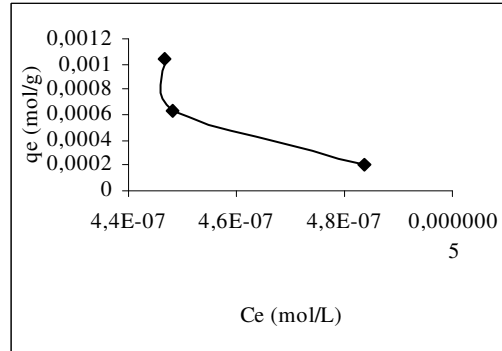
Şekil 4. 87. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:4).



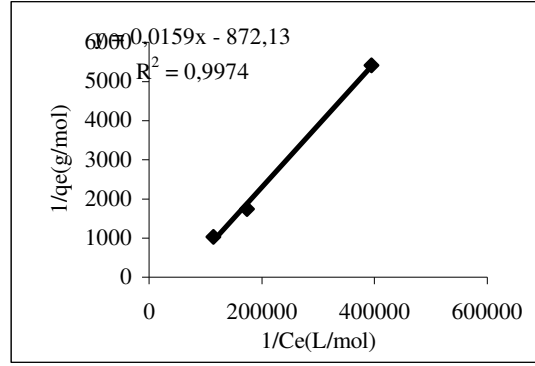
Şekil 4. 88. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



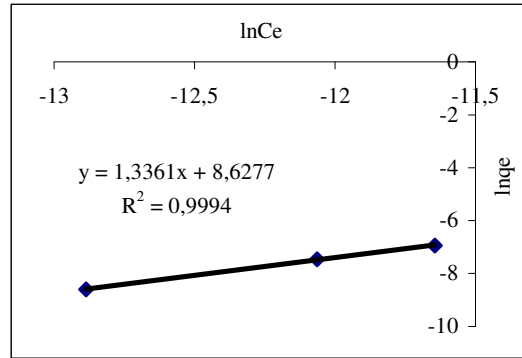
Şekil 4. 89. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



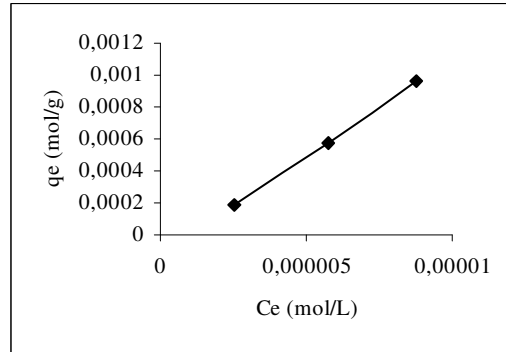
Şekil 4. 90. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:298 K, pH:7).



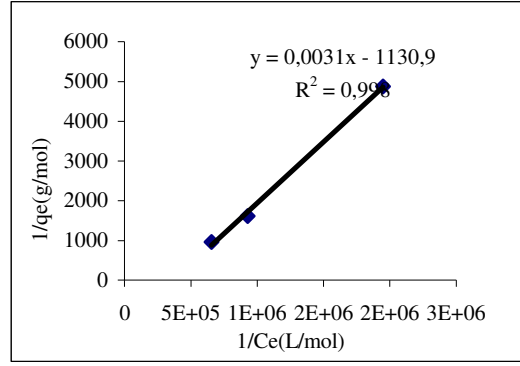
Şekil 4. 91. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



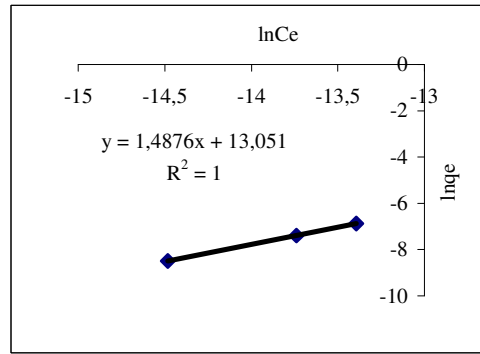
Şekil 4. 92. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



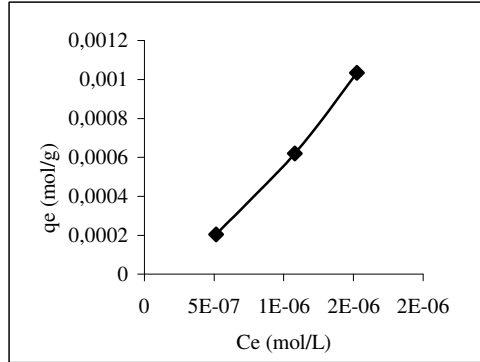
Şekil 4. 93. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:2,5).



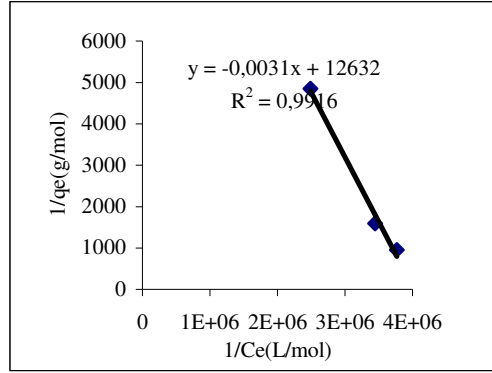
Şekil 4. 94. Cr (III) iyonunun moifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



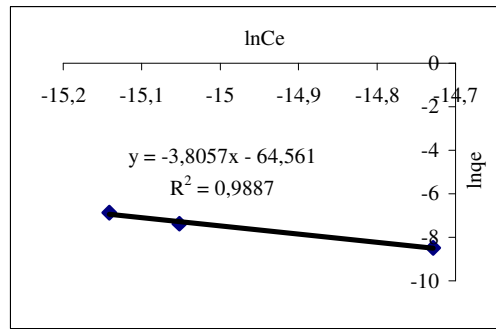
Şekil 4. 95. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



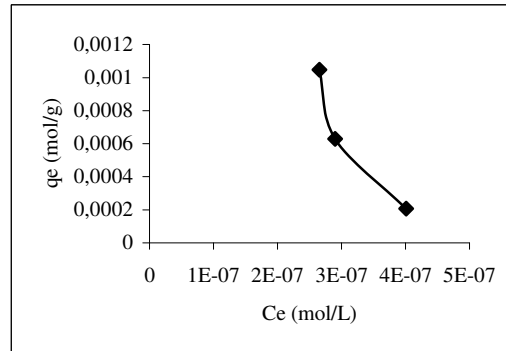
Şekil 4. 96. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:4)



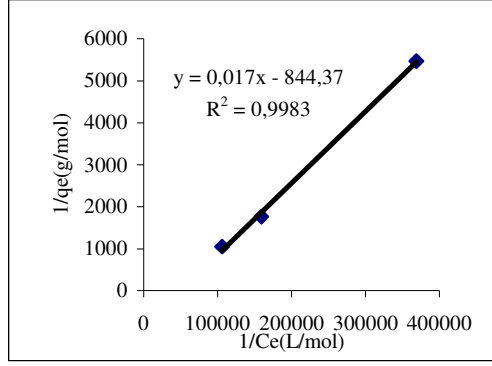
Şekil 4. 97. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



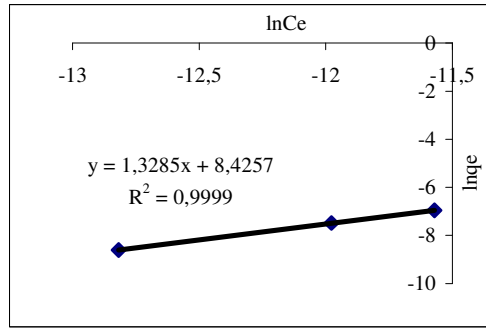
Şekil 4. 98. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



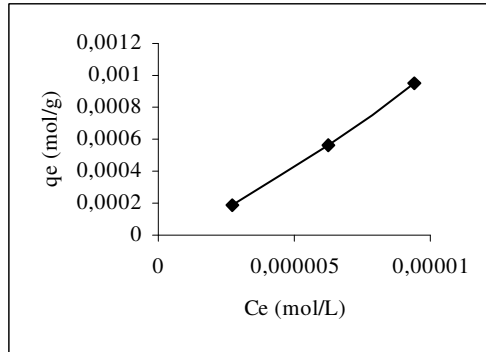
Şekil 4. 99. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:303 K, pH:7)



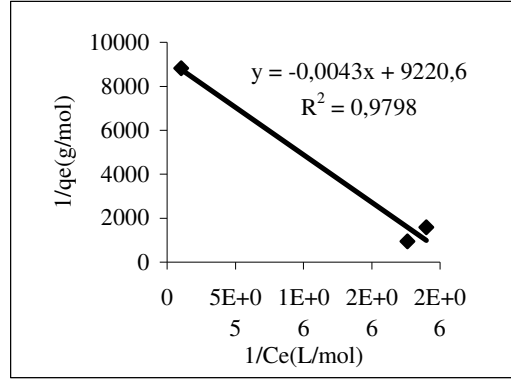
Şekil 4. 100. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 2,5).



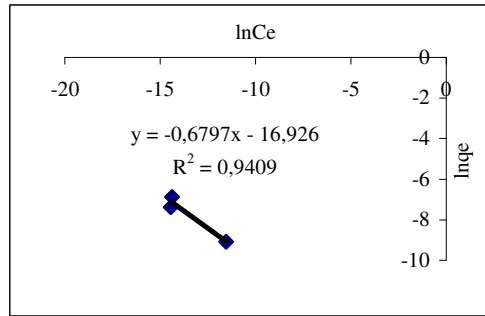
Şekil 4. 101. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini (T: 313 K, pH: 2,5).



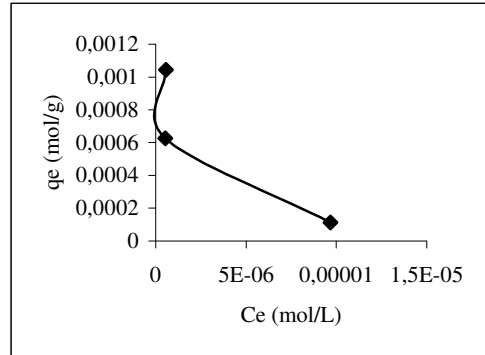
Şekil 4. 102. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermini (T:333 K, pH:2,5).



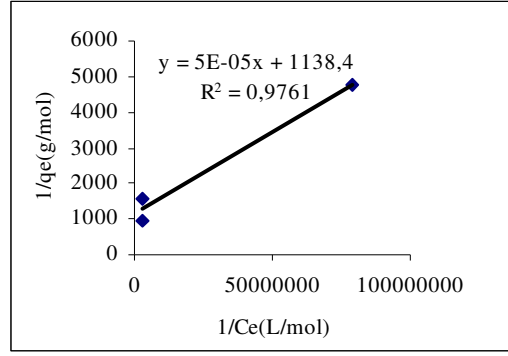
Şekil 4. 103. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



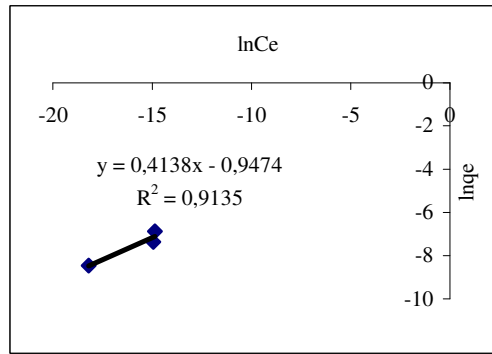
Şekil 4. 104. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4)



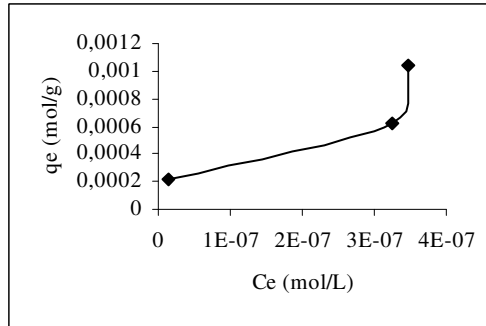
Şekil 4. 105. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T:313 K, pH:4)



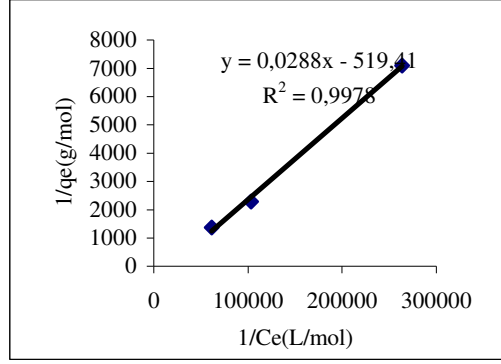
Şekil 4. 106. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).



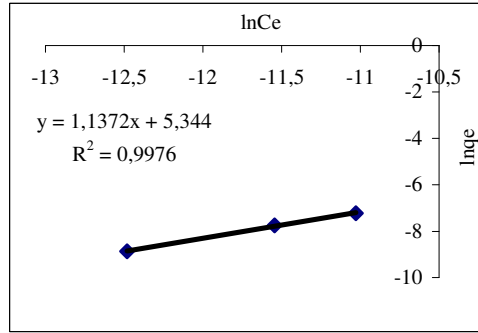
Şekil 4. 107. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).



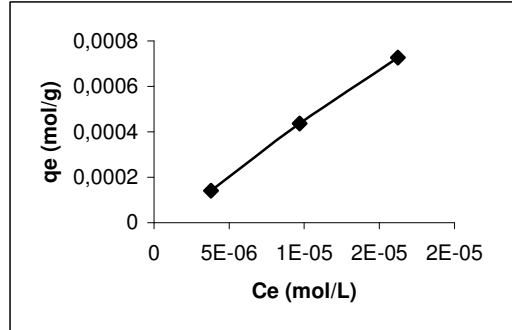
Şekil 4. 108. Cr (III) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:7)



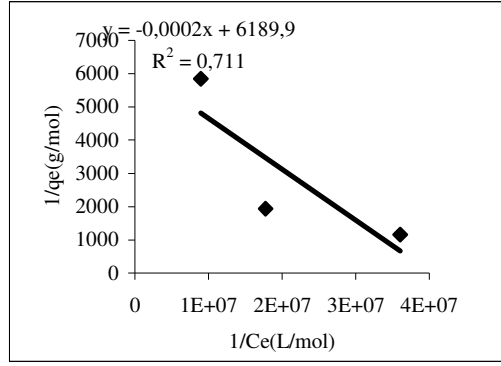
Şekil 4. 109. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).



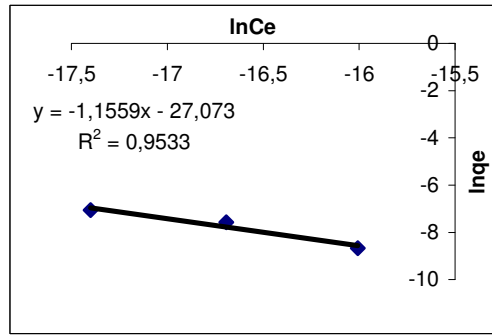
Şekil 4. 110. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).



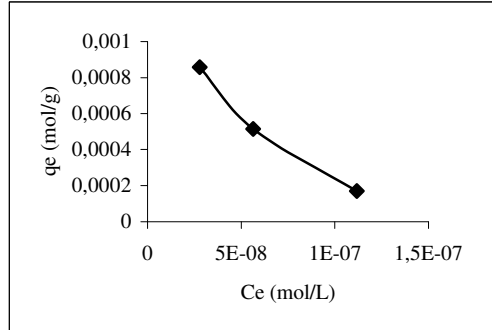
Şekil 4. 111. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:2,5).



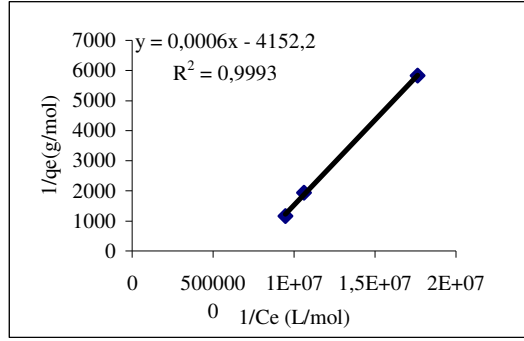
Şekil 4. 112. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



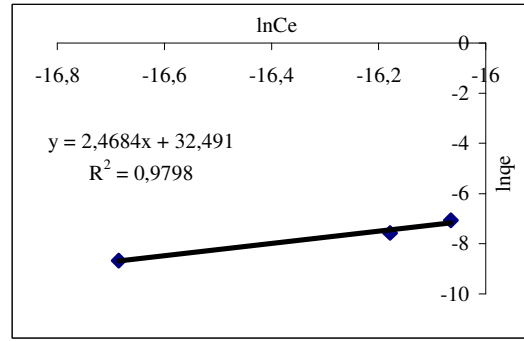
Şekil 4. 113. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



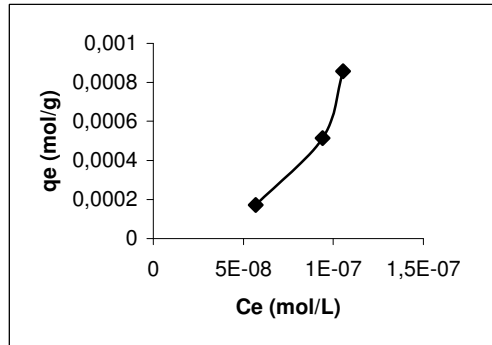
Şekil 4. 114. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:4)



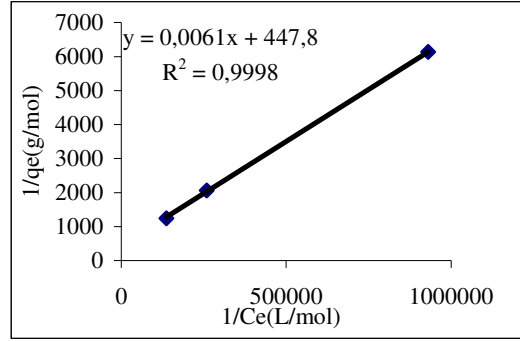
Şekil 4. 115. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



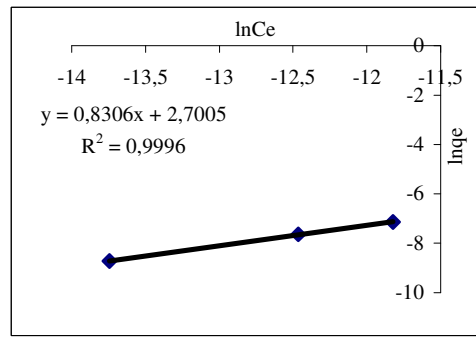
Şekil 4. 116. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



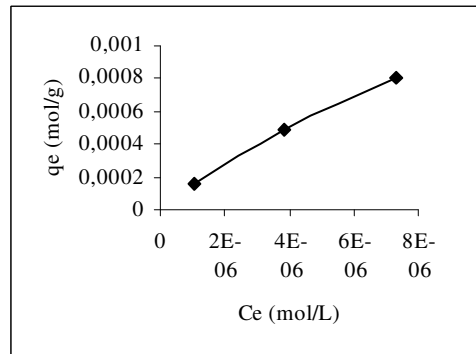
Şekil 4. 117. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:7).



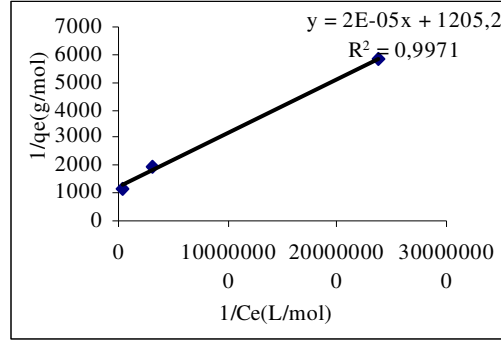
Şekil 4. 118. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



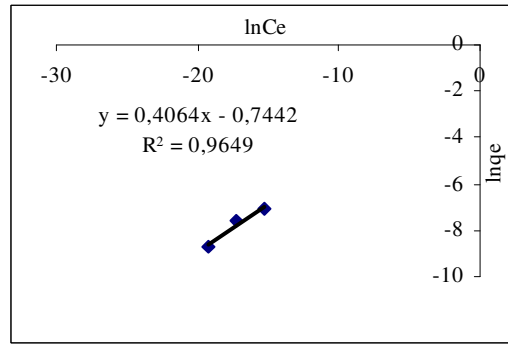
Şekil 4. 119. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



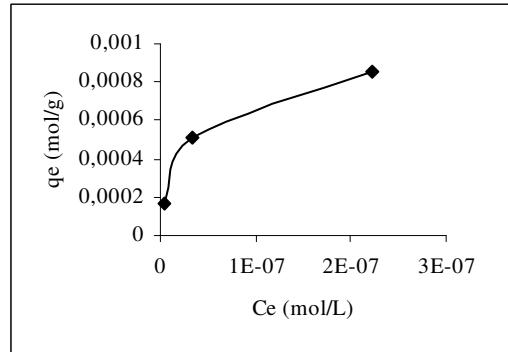
Şekil 4. 120. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:2,5).



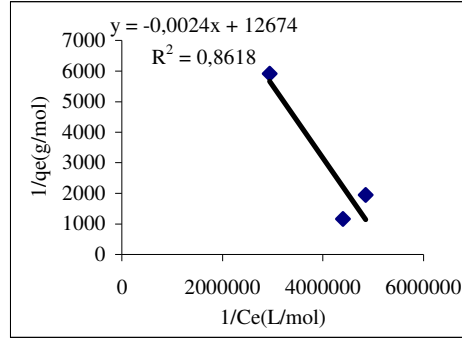
Şekil 4. 121. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



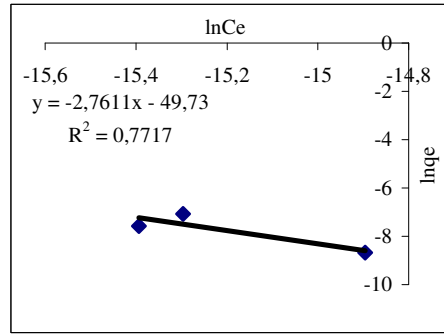
Şekil 4. 122. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



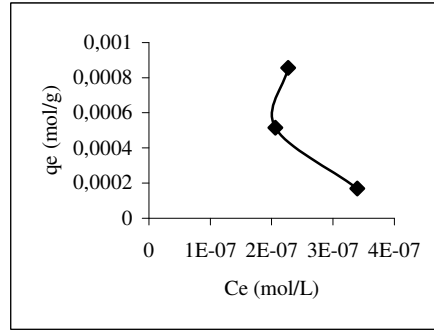
Şekil 4. 123. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:4)



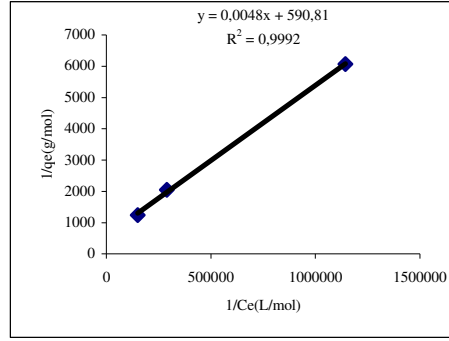
Şekil 4. 124. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



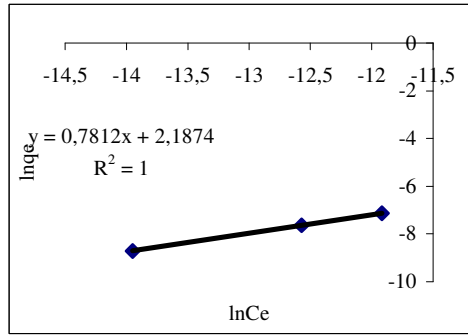
Şekil 4. 125. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



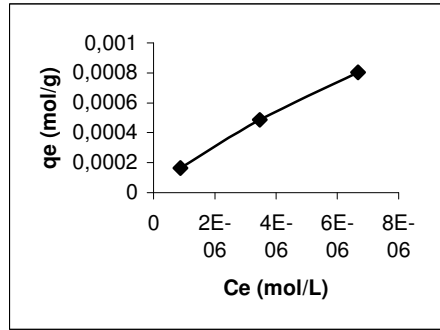
Şekil 4. 126. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:7)



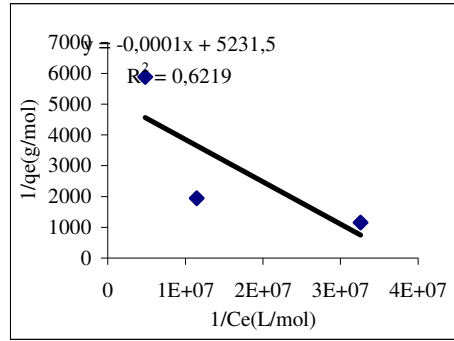
Şekil 4. 127. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



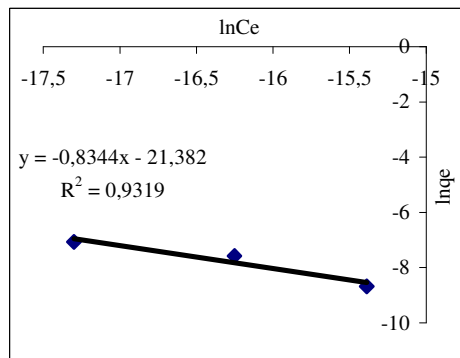
Şekil 4. 128. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



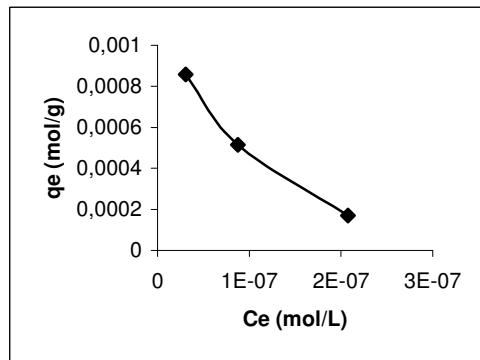
Şekil 4. 129. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:2,5).



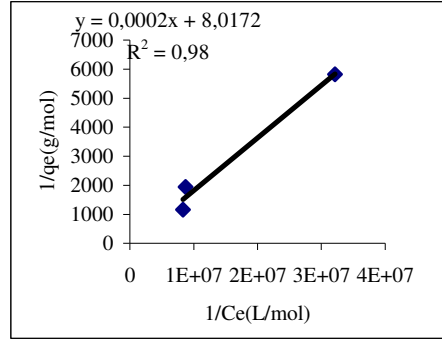
Şekil 4. 130. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



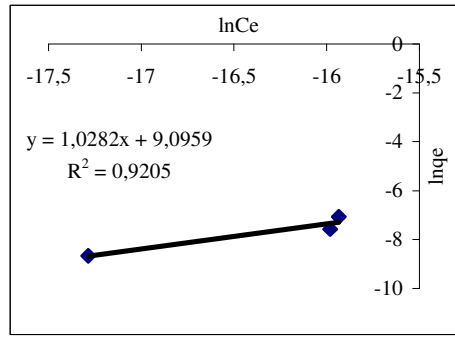
Şekil 4. 131. Co (II) iyonunun orijinal diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



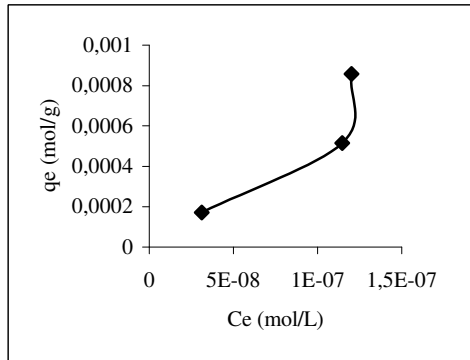
Şekil 4. 132. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:4)



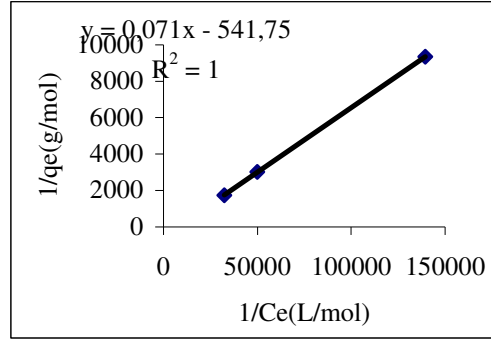
Şekil 4. 133. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).



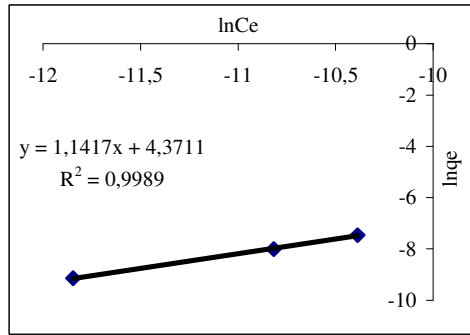
Şekil 4. 134. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



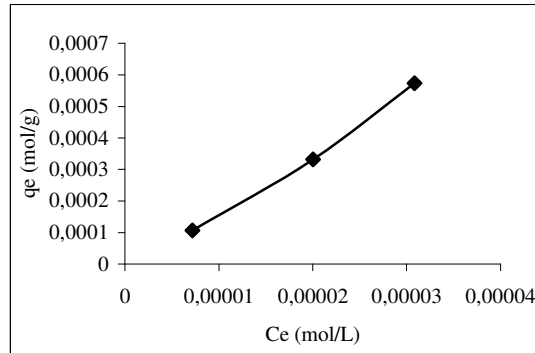
Şekil 4. 135. Co (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:7)



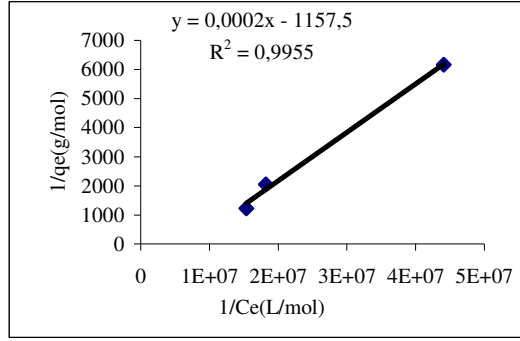
Şekil 4. 136. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).



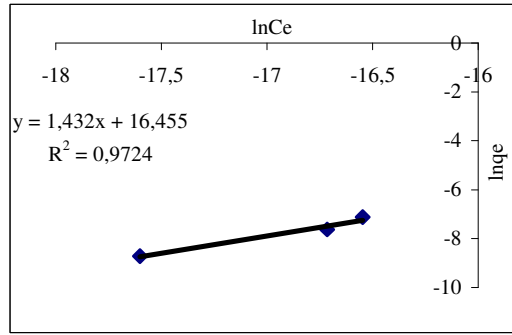
Şekil 4. 137. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).



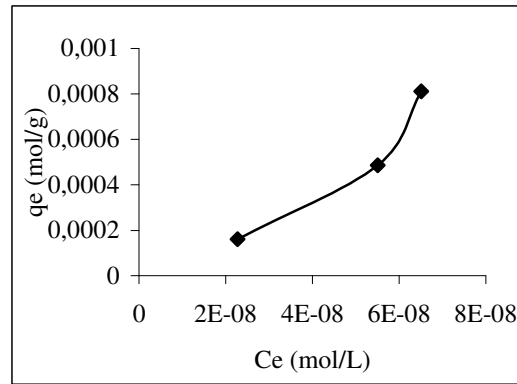
Şekil 4. 138. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 2,5).



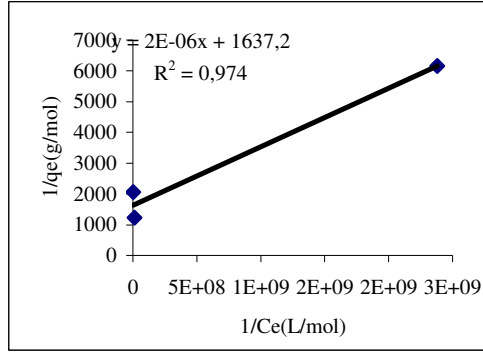
Şekil 4. 139. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



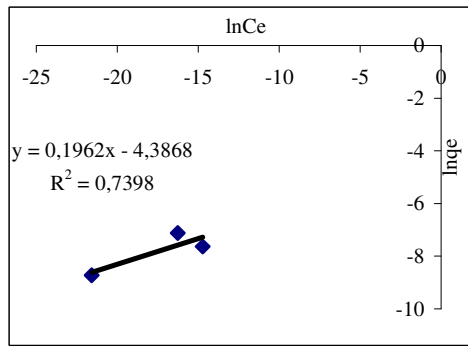
Şekil 4. 140. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 4).



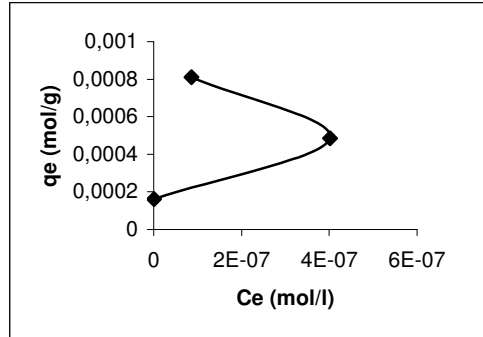
Şekil 4. 141. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:4)



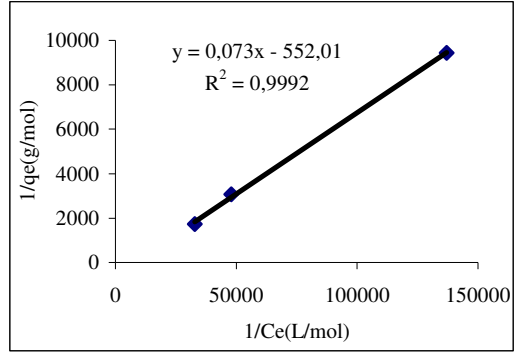
Şekil 4. 142. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



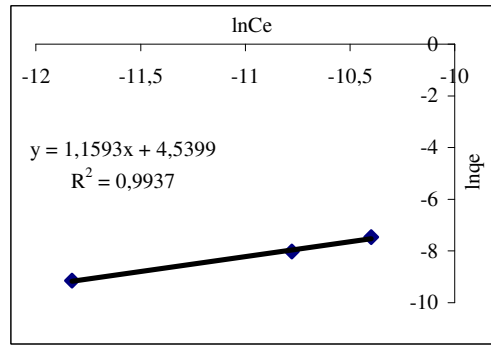
Şekil 4. 143. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH: 7).



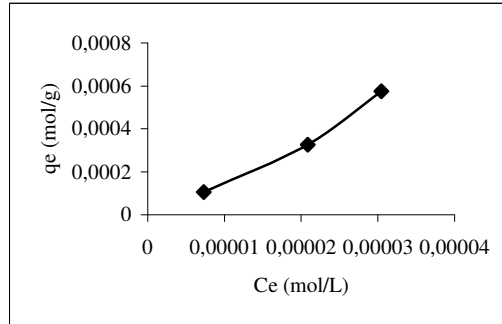
Şekil 4. 144. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 298 K, pH:7)



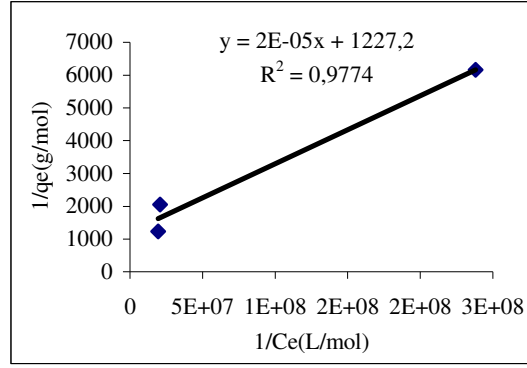
Şekil 4. 145. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



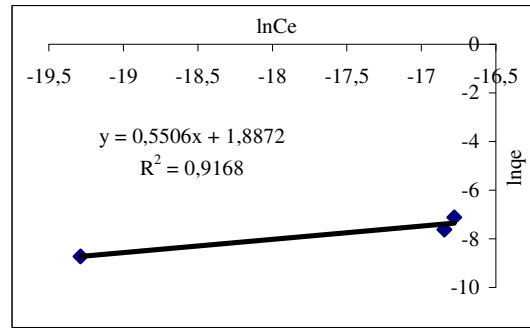
Şekil 4. 146. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 2,5).



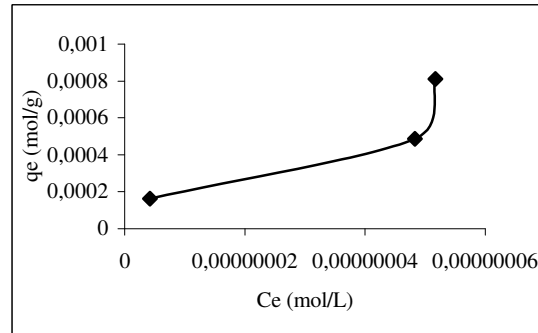
Şekil 4. 147. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:2,5).



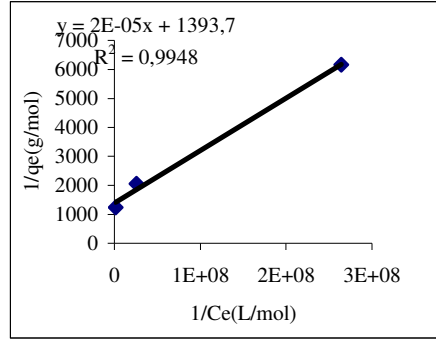
Şekil 4. 148. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



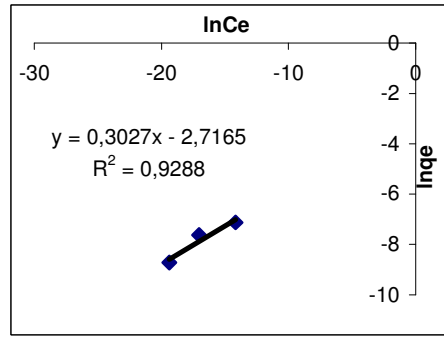
Şekil 4. 149. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 4).



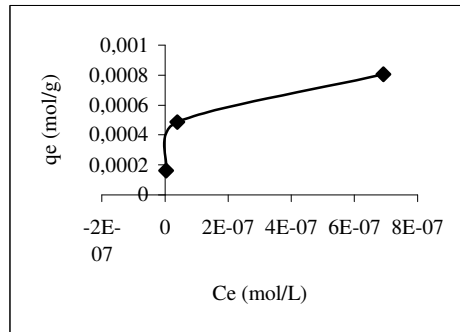
Şekil 4. 150. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:4)



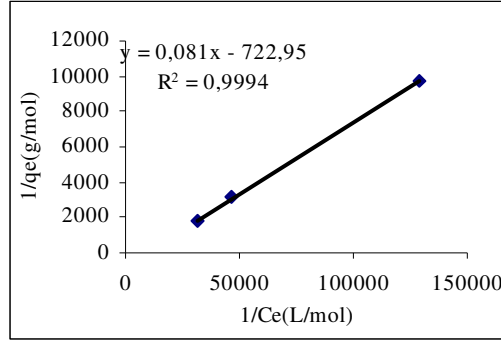
Şekil 4. 151. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



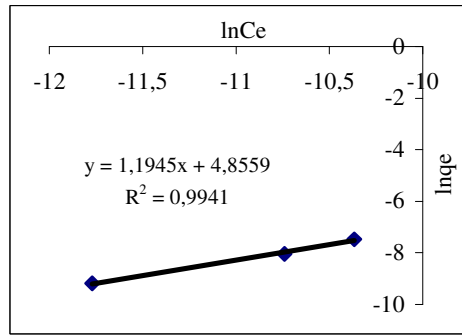
Şekil 4. 152. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



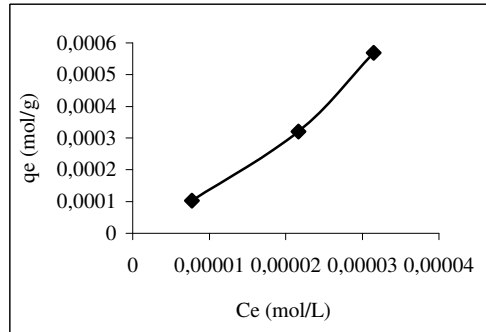
Şekil 4. 153. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH:7)



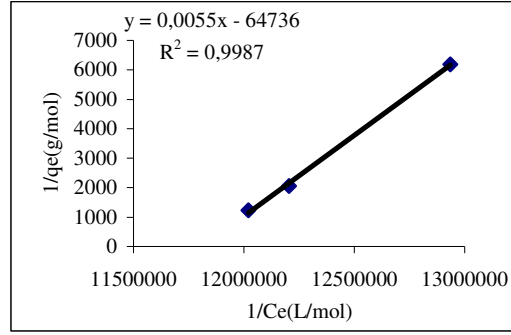
Şekil 4. 154. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



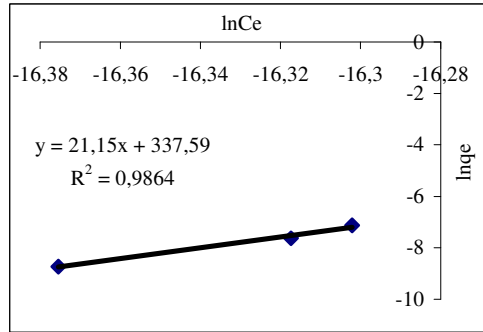
Şekil 4. 155. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 2,5).



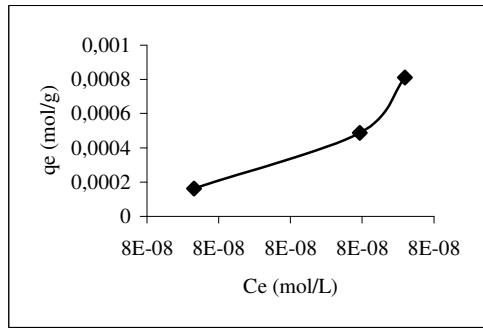
Şekil 4. 156. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:2,5).



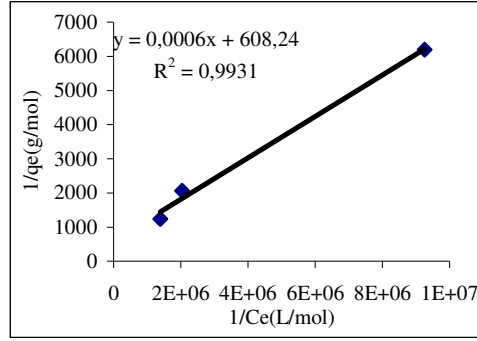
Şekil 4. 157. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



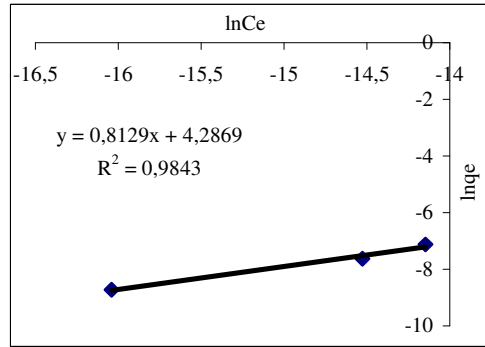
Şekil 4. 158. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 4).



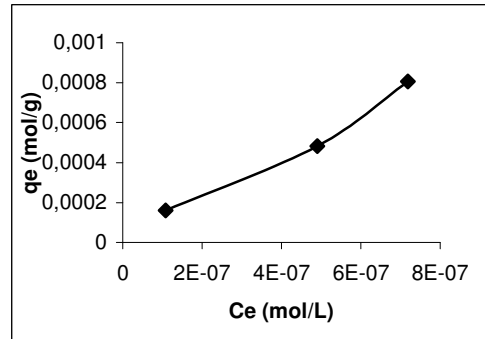
Şekil 4. 159. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:4)



Şekil 4. 160. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH: 7).



Şekil 4. 161. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, pH: 7).



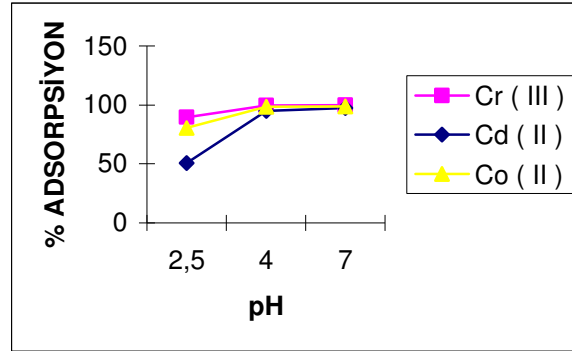
Şekil 4. 162. Cd (II) iyonunun modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (T: 313 K, pH:7)

4.1.Adsorpsiyon Verimliliği ve Termodinamik Parametreler

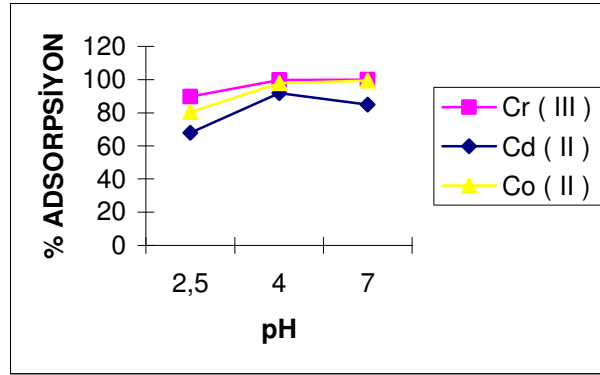
Adsorpsiyon verimliliği aşağıdaki eşitliğe (21) göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{5 \text{ ml çözeltiden adsorban yüzeyinde tutunan miktar(mg)}}{5 \text{ ml çözeltideki madde miktarı (mg)}} \times 100 \quad (21)$$

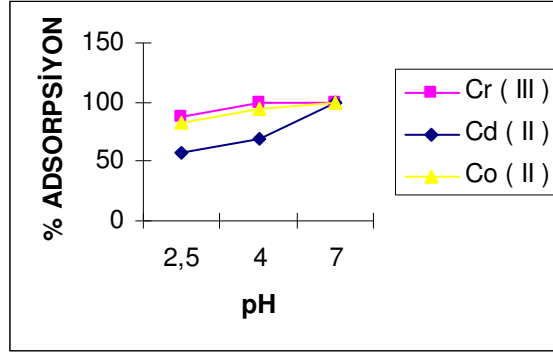
Farklı pH'ların adsorpsiyon verimliliğini nasıl etkilediği şekil 4.163 – 4.180 verilmiştir. Şekiller incelendiği zaman pH'ın artmasıyla adsorpsiyon verimliliğinin arttığı gözlenmiştir.



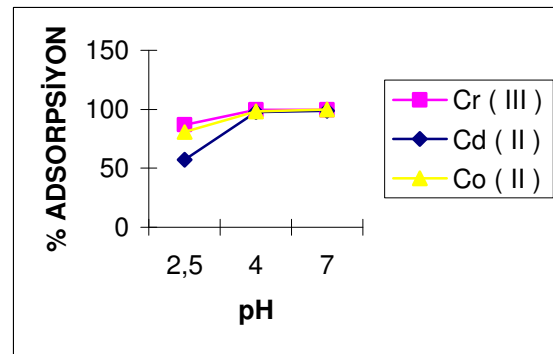
Şekil 4. 163. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C₀ : 5 ppm).



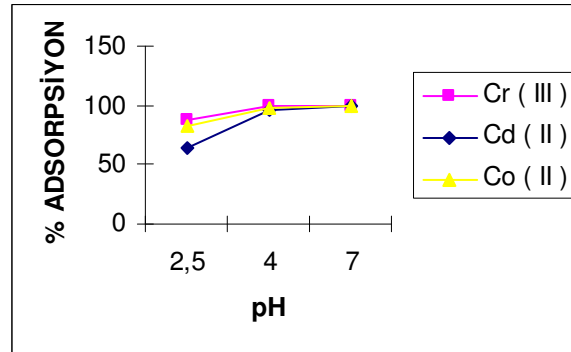
Şekil 4. 164. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C₀ : 15 ppm).



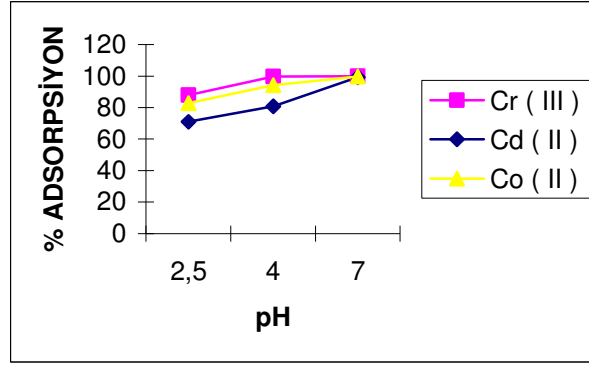
Şekil 4. 165. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T : 298 K, C_0 : 25 ppm).



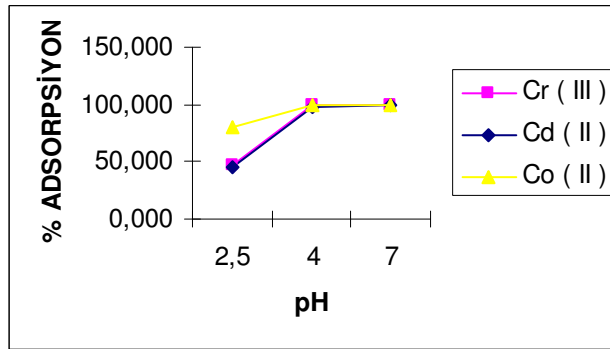
Şekil 4. 166. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T : 303 K, C_0 : 5 ppm).



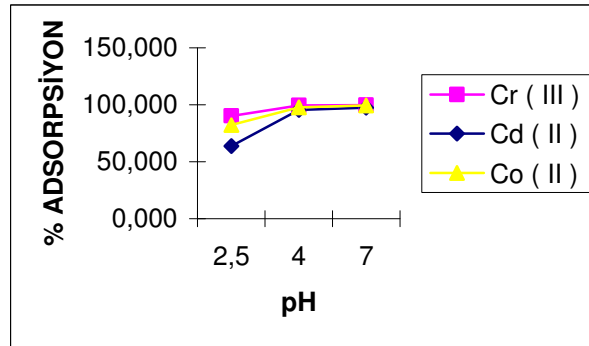
Şekil 4. 167. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T : 303 K, C_0 : 15 ppm).



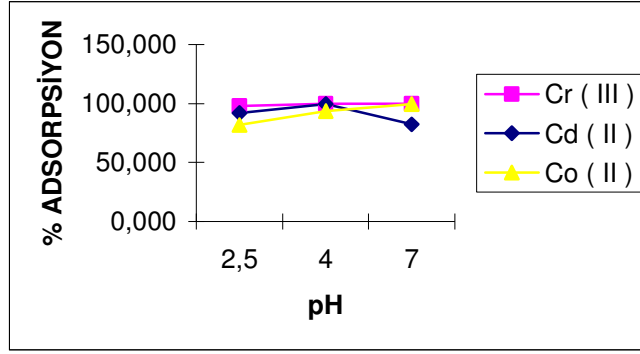
Şekil 4. 168. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T : 303 K, C_0 : 25 ppm).



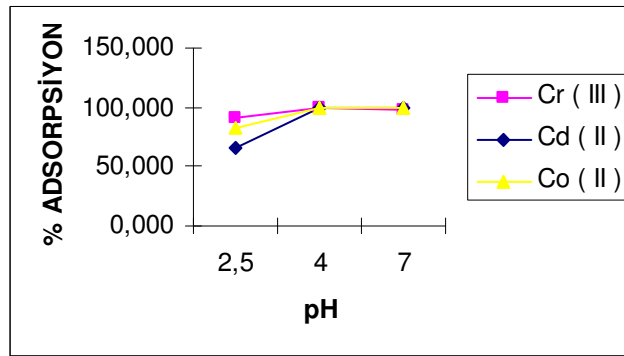
Şekil 4. 169. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T : 313 K, C_0 : 5 ppm).



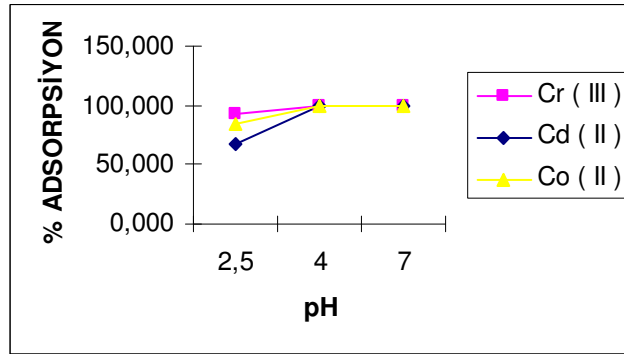
Şekil 4. 170. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (T : 313 K, C_0 : 15 ppm).



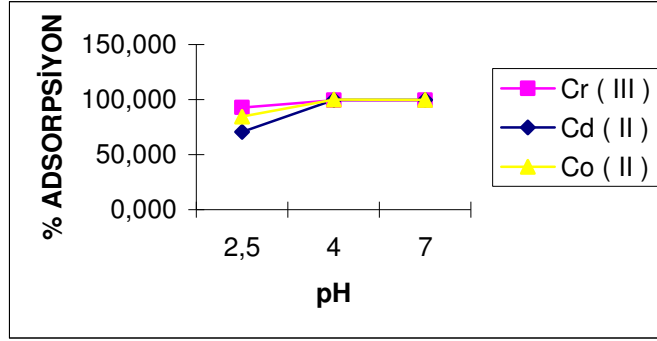
Şekil 4. 171. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C_0 : 25 ppm).



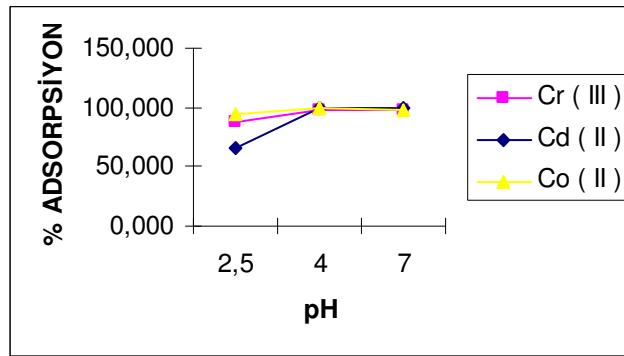
Şekil 4. 172. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C_0 : 5 ppm).



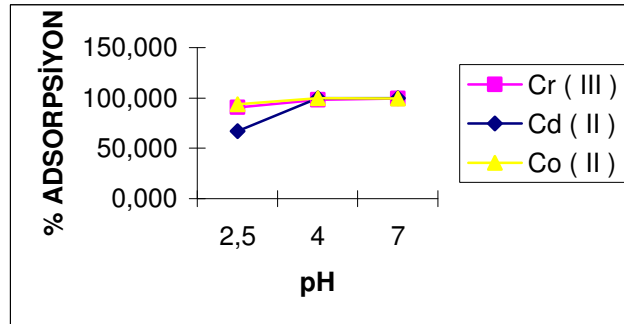
Şekil 4. 173. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C_0 : 15 ppm).



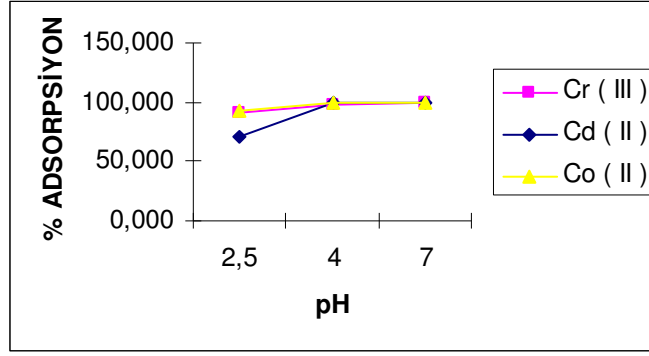
Şekil 4. 174. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 298 K, C_0 : 25 ppm).



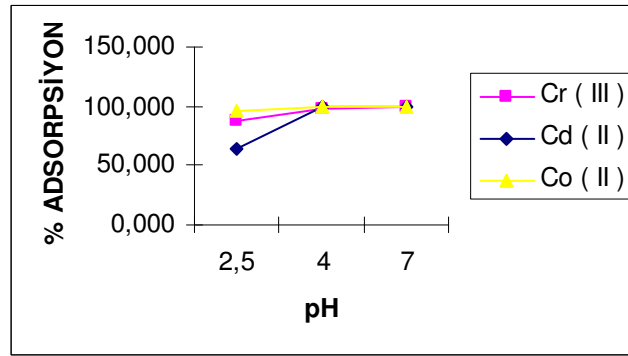
Şekil 4. 175. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C_0 : 5 ppm).



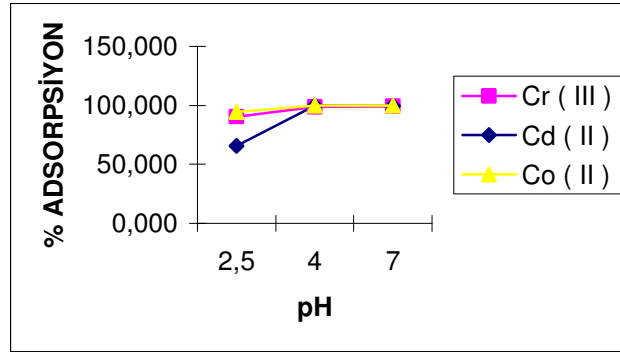
Şekil 4. 176. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C_0 : 15 ppm).



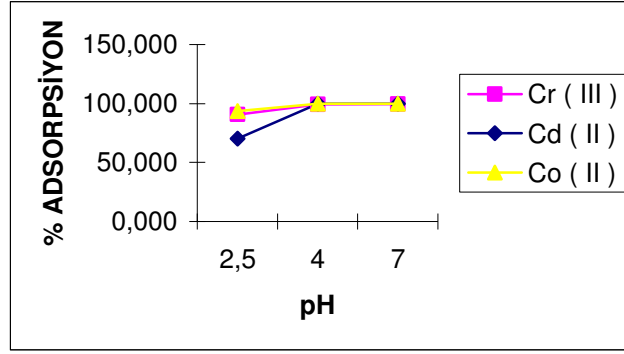
Şekil 4. 177. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 303 K, C_0 : 25 ppm).



Şekil 4. 178. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C_0 : 5 ppm).



Şekil 4. 179. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C_0 : 15 ppm).



Şekil 4. 180. Cr (III), Cd (II) ve Co (II) iyonlarının, modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T : 313 K, C₀ : 25 ppm).

Adsorpsiyon yüzdeleri çizelge 4.7 – 4.12. de verilmiştir. Buradaki çizelgeler incelendiğinde en fazla adsorpsiyon modifiye diatomit üzerinde gerçekleşmiştir. Bu yüzden orijinal diatomite göre modifiye diatomit daha iyi adsorbenttir.

Çizelge 4. 7. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (orijinal diatomit pH: 2,5)

pH	T (K)	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.
2,5	298	5 ppm	89,554	50,620	80,42	15 ppm	89,704	67,82	80,472	25 ppm	88,341	56,71	82,436
2,5	303	5 ppm	87,020	57,050	80,71	15 ppm	88,190	63,34	83,035	25 ppm	88,012	70,89	83,005
2,5	313	5 ppm	47,240	44,710	80,26	15 ppm	90,416	63,77	82,122	25 ppm	97,986	92,09	81,718

Çizelge 4. 8. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (orijinal diatomit pH: 4)

pH	T (K)	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.
4	298	5 ppm	99,720	95,020	98,49	15 ppm	99,704	91,89	97,760	25 ppm	99,770	69,77	94,023
4	303	5 ppm	99,550	97,830	98,38	15 ppm	99,580	95,63	98,304	25 ppm	99,722	80,81	94,302
4	313	5 ppm	99,190	97,030	98,58	15 ppm	99,586	95,53	97,919	25 ppm	99,874	99,57	93,572

Çizelge 4. 9. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (orijinal diatomit pH: 7)

pH	T (K)	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.
7	298	5 ppm	99,870	97,388	98,89	15 ppm	99,990	84,95	99,355	25 ppm	100,00	99,07	99,593
7	303	5 ppm	99,640	98,746	99,98	15 ppm	99,860	99,16	99,326	25 ppm	100,00	99,41	99,688
7	313	5 ppm	99,550	99,362	99,02	15 ppm	99,750	97,51	99,495	25 ppm	99,92	82,20	99,662

Çizelge 4. 10. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (modifiye diatomit pH: 2,5)

pH	T (K)	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.
2,5	298	5 ppm	90,426	65,866	81,95	15 ppm	92,227	68,166	84,617	25 ppm	92,852	70,626	84,541
2,5	303	5 ppm	87,938	65,270	94,88	15 ppm	90,847	66,863	93,871	25 ppm	91,652	70,985	93,012
2,5	313	5 ppm	86,900	63,210	95,84	15 ppm	90,423	65,641	94,497	25 ppm	90,772	70,040	93,640

Çizelge 4. 11. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (modifiye diatomit pH: 4)

pH	T (K)	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.
4	298	5 ppm	99,994	99,892	99,47	15 ppm	99,811	99,913	99,911	25 ppm	99,504	99,938	99,974
4	303	5 ppm	97,556	99,980	99,98	15 ppm	98,287	99,920	99,948	25 ppm	98,576	99,951	99,788
4	313	5 ppm	96,952	99,632	99,01	15 ppm	98,896	99,870	99,861	25 ppm	99,460	99,921	99,971

Çizelge 4. 12. Cr(III), Cd(II), Co(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon verimliliği (modifiye diatomit pH: 7)

pH	T (K)	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.	Başlangıç Derişimi (C ₀)	Cr (III) %Ads.	Cd (II) %Ads.	Co (II) %Ads.
7	298	5 ppm	97,698	99,998	99,73	15 ppm	99,289	99,363	99,851	25 ppm	99,575	99,918	99,900
7	303	5 ppm	98,090	99,982	98,38	15 ppm	99,540	99,938	99,673	25 ppm	99,747	99,341	99,784
7	313	5 ppm	99,940	99,928	99,85	15 ppm	99,486	99,688	99,818	25 ppm	99,668	99,856	99,886

Adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde Gibbs serbest entalpisi (ΔG) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS), adsorpsiyon entalpisi (ΔH) değerleri önemli yer tutar. Bu nicelikler sırayla eşitlik (22), (23), (24)'dan yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G = -RTL\ln K \quad (22)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (23)$$

$$\ln(K_2/K_1) = -\Delta H/R[(T_2-T_1)/T_2 \cdot T_1] \quad (24)$$

Burada K: Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan denge sabiti, T: mutlak sıcaklık ve R: evrensel gaz sabitidir. Çizelge 4.13 – 4.18. de verilen bazı ΔG , ΔH ve ΔS değerlerinin hesaplanmamasının nedeni çizelge 4.1 – 4.6 da verilen K değerlerinden bazılarının negatif işaretli bulunmasıdır. ΔH ve ΔS değerlerinin daha sağlıklı olarak hesaplanabilmesi için Van't Hoff eşitliği kullanılması düşünülmüş ancak bazı K değerlerinin negatif işaretli bulunmasından dolayı bu eşitlik kullanılmamış, yerine iki farklı sıcaklık aralığında geçerli olan Clasius Clapeyron eşitliği kullanılmıştır.

Çizelge 4. 13. Cr (III) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

pH	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
2,5	298	-10,27809	-237,64432	-0,76297
4	298	-15,98659	-101,62887	-0,28739
7	298	-16,67267	-352,38613	-1,12656
2,5	303	-14,43786	-288,6566	-0,90501
4	303	-17,96001	-	-
7	303	-22,86493	-19,3432	0,01162
2,5	313	-24,44098	-271,09132	-0,78802
4	313	-	-	-
7	313	-24,25794	-134,02135	-0,35068

Çizelge 4. 14. Co (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

pH	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
2,5	298	-	-	-
4	298	-16,94829	42,50483	0,19951
7	298	-	-	-
2,5	303	-16,35892	-	-
4	303	-16,51949	-23,67376	-0,02361
7	303	-18,45948	-	-
2,5	313	-	-31,17001	-
4	313	-17,846	-0,88619	0,05418
7	313	-	-16,23662	-

Çizelge 4. 15. Cd (II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

pH	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
2,5	298	-	138,7446	-
4	298	-18,19114	18,91398	0,12451
7	298	-	-509,9883	-
2,5	303	-	45,66884	-
4	303	-18,17901	-19,81933	-0,00541
7	303	-	-	-
2,5	313	-	77,71803	-
4	313	-19,43308	-6,48212	0,04138
7	313	-18,33407	-	-

Çizelge 4. 16. Cr (III) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

pH	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
2,5	298	-	-54,74256	-
4	298	-17,66565	-	-
7	298	-26,78775	205,40456	0,77917
2,5	303	-	2,55041	-
4	303	-	-	-
7	303	-23,79082	189,75837	0,70478
2,5	313	-	-17,17753	-
4	313	-23,75675	-103,3443	-0,25427
7	313	-18,31334	195,14589	0,68198

Çizelge 4. 17. Co (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

pH	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
2,5	298	-	-	-
4	298	-21,63088	245,66872	0,89698
7	298	-	-	-
2,5	303	-15,3777	-21,85373	-0,02137
4	303	-17,87186	-115,75262	-0,32304
7	303	-23,79907	580,77889	1,99531
2,5	313	-16,60646	-	-
4	313	-22,28191	8,69719	0,09897
7	313	-5,4169	-	-

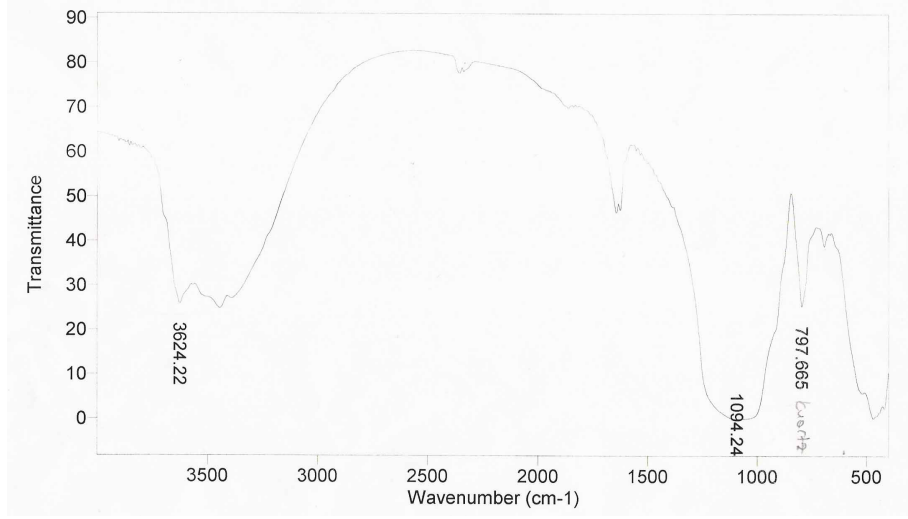
Çizelge 4. 18. Cd (II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan bazı termodinamik parametreler

pH	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
2,5	298	-	-2,81796	-
4	298	-	-	-
7	298	-18,33585	24,17806	0,14266
2,5	303	-	-21,27087	-
4	303	-17,91744	-	-
7	303	-18,23782	65,37583	0,27595
2,5	313	-	-14,9169	-
4	313	-	-208,0402	-
7	313	-16,68211	51,19001	0,21684

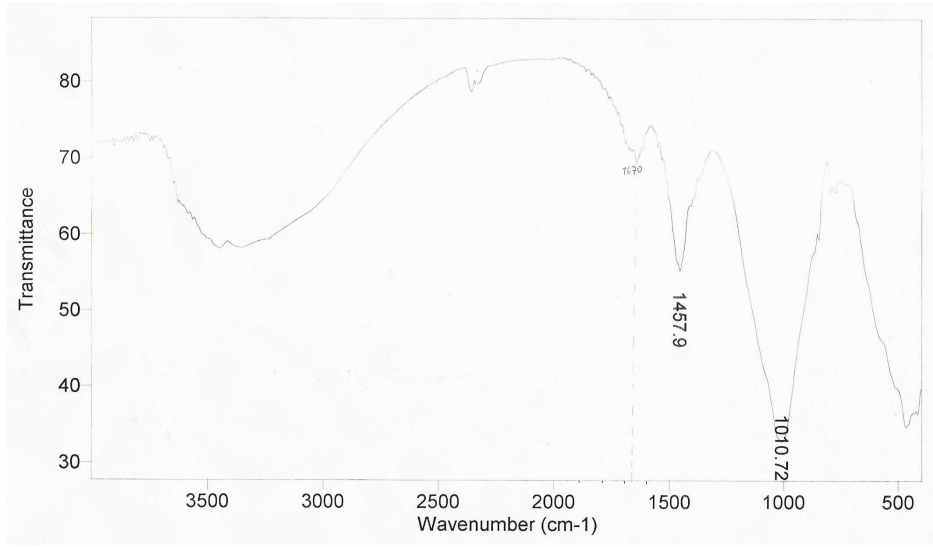
Çizelge 4. 19. Çaldıran diatomitinin kimyasal analizi (miktarlar % olarak verilmiştir)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Diğerleri
76.50	7.25	3.85	0.50	0.45	0.85	0,43

Orijinal ve modifiye diatomitin FTIR analiz sonuçları ;



Şekil 4. 181. Orijinal FTIR



Şekil 4. 182. Modifiye FTIR

Şekil 4.181 – 4.182. de sırasıyla orijinal ve modifiye diatomitin FTIR analizleri verilmiştir. Analizler incelendiği zaman aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

Orjinal diatomit için:

797	cm ⁻¹	Si-OH bükülmesi,
1094	cm ⁻¹	Si-OH gerilme titreşimleri,
1670	cm ⁻¹	OH bükülme bantları,
3624	cm ⁻¹	OH gerilme bantları,
3400	cm ⁻¹	OH sudan gelen - OH bantları.

Modifiye diatomit için:

1670	cm ⁻¹	OH bükülme bantları,
1457	cm ⁻¹	Metal-Oksijen gerilme bantları,
1010	cm ⁻¹	Si-O gerilme bantları.

Bu veriler incelendiğinde, modifikasyon sonrasında OH bantlarının kaybolması modifiyenin iyi olduğunu göstermektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Krom, kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal ve modifiye edilmiş (Mn – diatomit) diatomit üzerinde 25 °C, 30 °C, 40 °C'deki adsorpsiyonu üç farklı pH değerinde araştırılmıştır. Krom, kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal ve Mn – diatomit (modifiye edilmiş) üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, adsorplanan ağır metallerin miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir ve yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Sulu çözeltilerden kobalt, krom ve kadmiyum ağır metal iyonlarının orijinal ve modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin çözelti pH'ı, ağır metal iyonlarının konsantrasyonu karıştırma süresi ve sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Doğal ve modifiye diatomit örneklerinin farklı ağır metallere alım verimlilikleri ve dağılım katsayıları karşılaştırılmıştır.

pH: 4 için C_e ; q_e değerleri grafiğe alındığında tip 1'e (Sarıkaya, 1997) uygun izoterm bulunmuştur. pH değeri arttıkça ağır metallerin orijinal ve modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon verimliliğinin arttığı gözlenmiştir. Bulduğumuz bu verileri literatürlerde desteklemektedir (Malandrino ve ark.,2006).

Langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde pH: 2.5, $T=313$ K'de; Cr(III), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $R^2 > 0.99$, $R^2 > 0.99$, $R^2 > 0.99$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde Cr(III), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $R^2 > 0.96$, $R^2 > 0.99$, $R^2 > 0.98$ olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlara göre Langmuir izoterm sabitleri için çizilen eğrilerde bulunan korelasyon faktörü R^2 değerleri Freundlich değerlerine göre daha yüksek olduğu için Cr(III), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine daha iyi uyum sağlamaktadır. Aynı durum modifiye diatomit içinde genel olarak geçerli olduğu görülmektedir.

Langmuir parametrelerinin bazıları negatif işaretli bulunmuştur (Bkz. Çizelge 4.1 – 4.6). Bunun sebebini ortamda meydana gelen adsorpsiyon olaylarının karakterine bağlayabiliriz. Buradaki adsorpsiyon olayı ortamda bulunan çözünmüş iyonik çeşitler ile adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ile meydana gelmiş olabilir. Bu negatif değerler her ne kadar alışılmış bir durum değilse de literatürde böyle sonuçlara rastlamak mümkündür (Koyuncu ve ark.,2005; Uğurlu ve ark.,2005; Özcan ve ark.,2004).

Cr(III) iyonlarının pH: 2.5'ta orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonda, adsorpsiyon denge sabiti genelde K ve q_m değerleri sıcaklıkla artmaktadır. q_m 'in sıcaklık artışıyla artması Cr(III) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterir (Bkz. Çizelge 4.1). Cr(III) iyonlarının pH: 2.5'ta modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonunda q_m değerleri sıcaklık artışıyla ($T_1= 298$ K, $T_2= 303$, $T_3=313$ K) sırasıyla 84.92; 63.06; 58.65 olarak azalmaktadır. Bu da modifiye diatomit üzerindeki Cr(III) adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu gösterir.

% Adsorpsiyon değerleri her üç ağır metalin orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonunda sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun farklılık gösterdiği görülmektedir. Örneğin; pH: 7'de Cr(III) iyonlarının % Adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla sırasıyla 99.870; 99.640; 99.550 iken Cd(II) iyonlarının aynı şartlarda % Adsorpsiyonu sırasıyla 97.388; 98.746; 99.362 olarak hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 4.9). Aynı durum modifiye diatomit için adsorpsiyon verimliliği incelenecek olursa pH: 7'de Cr(III) iyonlarının % Adsorpsiyonu sıcaklık artışıyla sırasıyla 97.698; 98.090; 99.940 iken Cd(II) iyonları için sırasıyla 99.998; 99.982; 99.928 olarak hesaplanmıştır (Bkz. Çizelge 4.12). Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon verimliliği daha fazladır. Bu durum literatürdeki bilgilere uygunluk göstermektedir (Al-Ghuti ve ark., 2004).

Cr(III) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyon için hesaplanan bazı termodinamik parametrelerden biri olan ΔH değerinin negatif bulunması da prosesin ekzotermik olduğunu işaret etmektedir. Cr(III) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu ΔH değerlerinin genelde pozitif işaretli bulunmasından anlaşılmaktadır (Bkz. Çizelge 4.13, Çizelge 4.16).

Cd(II) iyonlarının modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için ΔS değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon sırasında Cd(II) iyonlarının çözeltisi ve Mn – diatomit arayüzeyinde düzensizliğinin arttığını göstermektedir (Bkz. Çizelge 4.18).

Cr(III) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için ΔS değerlerinin genelde negatif çıkması adsorpsiyon sırasında Cr(III) iyonları çözeltisi ile orijinal diatomit arayüzeyinde düzensizliğinin azaldığını göstermektedir (Bkz. Çizelge 4.13).

Gibbs serbest enalpisi ΔG 'lerin negatif çıkması adsorpsiyonun hem orijinal hem de modifiye diatomit üzerinde de kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Bkz.Çizelge 4.13, Çizelge 4.18).

ΔH 'ın toplam adsorpsiyon enerjisiyle kıyaslandığında daha büyük olduğu görülmektedir (Bkz. Çizelge 4.13, Çizelge 4.18). Bununla birlikte entropi katkı Gibbs serbest entalpisi ΔG 'den daha küçüktür. Bu nedenle ağır metallerin doğal ve modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonunun entalpi katkı ile yönlendirildiği kolaylıkla söylenebilir. Burada adsorpsiyonun entalpi katkılarıyla oluşması bu tepkimenin yine kendiliğinden olduğunu açıklar.

Adsorpsiyon verimliliklerine bakıldığında orijinal diatomit üzerinde en çok adsorbe edilen Cr(III) iyonlarının olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde modifiye diatomit üzerinde en çok pH: 7'de $T= 313\text{ K}$ 'da Co(II), Cd(II) ve Cr(III) iyonlarının % Adsorpsiyon verimliliği sırasıyla 99.886; 99.856; 99.668 olduğu bulunmuştur. Çözeltideki ağır metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla iyon miktarlarının arttığı ve aynı zamanda ağır metal iyonlarının çözeltisinin orijinal ve modifiye diatomit ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon olayının arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun karışma zamanı ile doğru orantılı olarak arttığı ve bu artışın ilk dakikalarda hızlı daha sonra sabitleştiği görüldü. Bu adsorpsiyon olayında beklenen bir durumdur. Literatürdeki bilgilerde bu durumu desteklemektedir (Koyuncu ve ark.,2005; Çalışkan ve ark.,2005; Çokadar ve ark.,2003; Abollino ve ark.,2003; Akyüz ve ark.,2001; Kul,1999).

Kobalt, krom ve kadmiyum iyonlarının diatomit üzerindeki adsorpsiyonunda değişik aktifleşme metodlarının uygulanması ve deneysel parametrelerin genişletilerek ayrı ayrı incelenmesi ile çalışma ileriye yönelik daha da genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, **37** (7) : 1619-1627.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Ozer N.M., 2001. FT-IR spectroscopic investigations of benzidine and bipyridyls adsorbed on diatomite from Anatolia. *Journal of Molecular Structure*, **565-566**: 493-496.
- Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M, Tutunji, M.F, 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganese-oxides modified diatomite. *Water research*, **35** (15): 3724-3728.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Tutunji, M., 2004. Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*, **104**: 83-91
- Altın, O., Özbelge, H.Ö., Dğu, T., 1997. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. *Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University*, 06531 Ankara, Turkey
- ANONYMOUS, 2005a. <http://www.ttb.org.tr/bergama/5.html>
- Atkins, P.W., 1994. *Physical chemistry*. Oxford University Press, 5th ed., Oxford University, U.K.
- ATSDR, 2003. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.
- Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces, a Physicochemical and Engineering Aspects*, **166**: 153-159.
- Beeck, O., 1950. *Advanced on Catalysis*. Academic Press, New York. 25. *Blackstone River, Massachusetts, Worcester Polytechnic Institute*. Doktora Tezi, s.242, USA.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **27**:1-18
- Castellan, G.W., 1971. Physical Chemistry, sec. ed., Addison wasley publishing company, Singapore.
- Çalışkan, N., Kul, A.R., Şener, S., 2005. Sulu Çözüldür Pb(II)'nin Diatomit Üzerindeki Adsorpsiyonu. *12.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 591-592.
- Çokadar, H., İleri R., Ateş, A., İzgi B., 2003. Nikel(II) iyonunun sulu ortamdaki granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Çev-Kor Dergisi*, **12** (46): 38-42.
- DPT, 2001. Sekizinci Beşyillik Kalkınma Planı *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Çalışma Kurulu Raporu* (Koordinatör : Pınar ÖZEL – DPT), Ankara, DPT: 2621 - ÖİK: 632: 48-55
- Fujiyoshi, R., Eugene, A.S., Katayama, M., 1992. Behaviour of radionuclides in the environment, sorption of Zn(II) on clay minerals. *Applied Raddiat. Isot.*, **43**(10): 1223-1226.
- Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002, Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, **20**(6): 295-300.
- Girifits, P.J.F., Thomas, J.D.R., 1978. *Calculation in Advanced Physical Chemistry*. Sec. Edition, Edward Arnold Ltd. London. 119-127.

- Glasstone, S., Lewis, D., 1970. *Elements of Physical Chemistry*. Second Edition, Macmillan Co. Ltd, London.
- Gonzales-Prades, E., Villafranca-sanches, M., Canton-Cruz, F., Socias-Viciana, M., Fernandez-perez, M., 1994. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **59**: 289-295.
- Gökmen, V., Serpen, A., 2002, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering*, **53**(3):221-227.
- Granguist, W.T., Amero, R.C., 1948. Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies Attapulgit. *J.Am. Chem. Soc.*, **70**: 3265-3270.
- Gregg, S.J., Sing K. S. W., 1982. *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed., Academic Press, London.
- Gressimov Kiselev, A., Lebedev, V., Eremin, E., Panchenov, E., 1974. *Shlygin Physical Chemistry*. Mir Publishers, Moscow. 65-73.
- Helios, E., Calmano, W., Breeger, A., 1995. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, **9**(5): 369-381.
- Kipling, J.J., 1965. Adsorption from solutions of non-electrolytes. *Academic press* London, England.
- Koyuncu, H., Kul, A., Ceylan, H., Yıldız, N., Çalimli, A., 2005. 3-Hidroksibenzaldehitin Doğal ve Aktive Edilmiş Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları. *12.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 243-244
- Kul, A.R., 1999. *Çözelti ortamında bulunan bazı organik maddelerin ticari aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonlarının incelenmesi*(Doktora tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Langmuir, I., 1918, *Journal of the American Chemical Society*, **40**:1361.
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E., 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science*, **299**: 537-546.
- Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, **52**:1021 – 1030.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2004. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of Colloid Interface Science*, **280**(1): 44-54.
- Özdilek, H.G., 2002. *Distribution and Transport of Copper and Lead in the Blackstone River*(Doktora tezi, basılmamış). Massachusetts, Worcester Polytechnic Institute, USA.
- Reddy, B.M., Kumar, M.V., Ratman, K.J., 1999. Selective oxidation of *p*-methoxytoluene to *p*-methoxybenzaldehyde over V₂O₅/CaO-MgO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **181**(1):77-85.
- Roehl, K.E., Czurda, K., 1998. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay minerals. *Applied Clay Science*, **12**(5): 387-402.
- Sarıkaya, Y., 1977. *Kuram ve Uygulamalarıyla Fiziko Kimya I*, Ankara.
- Sarıkaya, Y., 1997. Adsorpsiyon izotermi, Bölüm 7. *Fizikokimya* (2. Gazi Kitabevi, 1151).
- Sarıkaya, Y., 2000., *Fizikokimya*. Ankara Üniversitesi Fen fakültesi, Ankara.

- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., 1978. *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Shen, Y.H., 2001. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, **44**(5): 989-995.
- Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., 1996. Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.*, **30**(6):1483-1489.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., 1991. *Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc. Singapore: 756-759.
- Teker, M., İmamoğlu, M., Saltabaş, Ö., 1999. Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls. *Turk journal of Chemistry*, **23**: 185-191.
- Türkmen, A., 2003. *İskenderun körfezi'nde deniz suyu, askıdaki katı madde, sediment ve dikenli taş istirdyesi'inde (Spondylus Spinosus Schreibers, 1973) oluşan ağır metal birikimi üzerine araştırma*(Doktora tezi, bilmamış). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uğurlu, M., Kula, İ., Karaoğlu, H., 2005. Ön arıtıma tabi tutulan zeytin kara suyunda bazı organik bileşiklerin sepiylit minerali ile giderimleri. **12. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri**. 05-09 Eylül 2005, Van. 564-573.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, İkinci Baskı. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. 64(1):93-95.
- Yıldız, N., Erol, M., Aktaş, Z., Çalıklı, A., 2004. Adsorption of aromatic hydrocarbons on BTEA-bentonites. *Adsorption Science Technology*, **22**(2):145-154.

ÖZ GEÇMİŞ

1980 yılında Diyarbakır’da doğdu. İlk-Orta ve Lise eğitimini Diyarbakır’da tamamladı. 1998 yılında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden, 2002 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2003 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Kimya Alan Öğretmenliği Dalında (Öğretmenlik Formasyonu Sertifikası almak için) Tezsiz Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2004 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.