

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK KALİTELİ LİNYİTLERDEN ELDE EDİLEN  
HÜMİK ASİTLERİN Pb(II) GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİ

Yusuf BRAVO

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2006

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK KALİTELİ LİNYİTLERDEN ELDE EDİLEN HÜMİK ASİTLERİN Pb(II)  
GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİ

YUSUF BRAVO  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 06.02.2006 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal GÜR  
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Esra TARLAN  
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Gülnare Ahmetli  
(Danışman)

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada bana yardımcı olan, çalışmanın her aşamasına desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülnare Ahmetli'ye teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her türlü bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Esra Tarlan'a teşekkür ederim.

Çalışmanın laboratuvar aşamasında destek ve yardımlarından dolayı Sayın Arş. Grv. Zehra Yılmaz'a teşekkür ederim.

Ve çalışmam sırasında gösterdikleri sabırdan, her türlü maddi ve manevi destekten dolayı eşime, oğluma ve aileme sonsuz teşekkürler...

Yusuf BRAVO

2006

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. HÜMİK MADDELER</b> .....	<b>2</b>
2.1. Hümik Asitlerin Yapısı.....	3
2.2. Hümik Asitlerin Metal İyonlarıyla Etkileşimi.....	5
<b>3. ADSORPSİYON</b> .....	<b>6</b>
3.1. Adsorpsiyon Türleri .....	7
3.1.1. Fizisorpsiyon .....	7
3.1.2. Kemisorpsiyon .....	7
3.1.3. İyonik Adsorpsiyon .....	7
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Kuvvetler .....	8
3.3. Adsorpsiyonun Çevre Amaçlı Kullanımı .....	8
3.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	10
3.4.1. Langmuir İzotermi .....	10
3.4.2. Freundlich İzotermi .....	11
<b>4.KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>13</b>
<b>5. MATERYAL ve METOT</b> .....	<b>16</b>
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Linyitler.....	16
5.2. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Aletler .....	16
5.3.Beyşehir ve Ermenek Kömürlerinden Hümik Asit Eldesi.....	16
5.4.Pb(II) İyonunun Aktif Karbon(AK), Beyşehir Hümik Asiti(BHA) ve	

Ermenek HümikAsiti (EHA) ile Adsorpsiyonu.....	17
5.5. Analitik Yöntemler.....	17
<b>6. DENEYSEL BULGULAR ve DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>18</b>
6.1. Pb Giderimine Zamanın ve Konsantrasyonun Etkileri.....	18
6.1.1.Nötral Ortamda Pb(II) Adsorpsiyonu.....	18
6.1.1.1. Nötral Ortamda BHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu.....	18
6.1.1.2. Nötral Ortamda EHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu.....	19
6.1.1.3. Nötral Ortamda AK Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu.....	20
6.1.2. Asidik Ortamda Pb(II) Adsorpsiyonu .....	21
6.1.2.1. Asidik Ortamda BHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu.....	21
6.1.2.2. Asidik Ortamda EHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu.....	22
6.1.2.3. Asidik Ortamda AK Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu.....	24
6.2. Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Modelleri .....	25
6.2.1. Nötral Ortamda Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi.....	25
6.2.1.1. Nötral Ortamda BHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi...25	
6.2.1.2. Nötral Ortamda EHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi...26	
6.2.1.3. Nötral Ortamda AK'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi.....28	
6.2.2. Asidik Ortamda Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi.....	29
6.2.2.1. Asidik Ortamda BHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi...29	
6.2.2.2. Asidik Ortamda EHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi...31	
6.2.2.3. Asidik Ortamda AK'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi.....33	
<b>7. SONUÇLAR .....</b>	<b>36</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>38</b>

**ŞEKİL LİSTESİ****Sayfa No**

Şekil 2.1. Hümik Asitin Yapısı.....	4
Şekil 3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Doğrusallaştırılmış Şekli.....	11
Şekil 3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin Doğrusallaştırılmış Şekli.....	12
Şekil 6.1. Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi.....	19
Şekil 6.2. Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi.....	20
Şekil 6.3. Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi.....	21
Şekil 6.4. Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi.....	22
Şekil 6.5. Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi.....	23
Şekil 6.6. Asidik Ortamda AK Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi.....	24
Şekil 6.7. Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi.....	25
Şekil 6.8. Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.....	25
Şekil 6.9. Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi.....	27
Şekil 6.10. Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.....	27
Şekil 6.11. Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi.....	28
Şekil 6.12. Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.....	29
Şekil 6.13. Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi.....	30
Şekil 6.14. Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.....	30
Şekil 6.15. Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi.....	31
Şekil 6.16. Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.....	32
Şekil 6.17. Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi.....	33
Şekil 6.18. Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.....	33

**TABLO LİSTESİ****Sayfa No**

Tablo 3.1. Değişik Ara Yüzeylerde Meydana Gelen Adsorpsiyon Türleri.....	6
Tablo 6.1.Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri.....	18
Tablo 6.2.Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri.....	19
Tablo 6.3.Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri.....	21
Tablo 6.4.Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri.....	22
Tablo 6.5.Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri.....	23
Tablo 6.6.Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri.....	24
Tablo 6.7.Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri.....	26
Tablo 6.8.Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri.....	28
Tablo 6.9.Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri....	29
Tablo 6.10.Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri.....	31
Tablo 6.11.Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri.....	32
Tablo 6.12.Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri.....	34
Tablo 6.13.Çalışılan Bütün Koşullarda Ulaşılan Verim, Kapasite ve Süreler....	34
Tablo 6.14. Bütün Koşullarda Elde Edilen İzoterm Sonuçları .....	35

## ABSTRACT

M. Sc Thesis

THE EFFECTIVETY OF HUMIC ACIDS WHICH ARE EXTRACTED  
FROM LOW QUALITY LIGNITES

Yusuf BRAVO

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Süpervisor: Asst. Prof. Gülnare Ahmetli

2006, 40 Pages

Jury: Prof. Dr. Kemal GÜR

Asst. Prof. Esra TARLAN

Asst. Prof. Gülnare Ahmetli

Wastewaters of various industries include high amounts of heavy metals and cheap and easy treatment methods are needed. In this study, humic acids which are extracted from low quality lignites of Beyşehir and Ermenek regions are synthesised and these are used as adsorbents for Pb(II)'s removal. In the experiments made under room-temperature, the change of Pb(II) adsorption according to both pH, time and concentration are researched and adsorption isotherms are formed. Under neutral condition humic acid of Beyşehir (BHA) reached 19-25 mg/g Pb(II) adsorption capacity and under acidic condition BHA reached 51 mg/g Pb(II) adsorption capacity. For humic acid of Ermenek (EHA) under neutral condition it reached 11 mg/g Pb(II) adsorption capacity. Under acidic condition EHA's Pb(II) adsorption capacity was 32-58 mg/g. Activated carbon couldn't perform a satisfier adsorption under both two conditions. Under neutral condition success comparison is as: BHA>EHA>AK. Under acidic condition success comparison is as: EHA>BHA>AK. Comparing of acidic and neutral conditions, it can be said that low pH values namely acidic condition give more successful results. Acidic condition performed an efficiency of 50 percent with minimum 60 minutes of waiting time. It is determined that under whole conditions the adsorption of Pb(II) matches to Freundlich isotherm. In the end of the study, the suggested removal application can be made under acidic condition with 60 minutes of waiting time and with EHA.

Key Words: Lignite, humic acid, activated carbon, Pb(II), adsorption, isotherm

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DÜŞÜK KALİTELİ LİNYİTLERDEN ELDE EDİLEN  
HÜMİK ASİTLERİN Pb(II) GİDERİMİNDEKİ ETKİNLİĞİ

Yusuf BRAVO

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman:Yrd. Doç. Dr. Gülnare Ahmetli

2006, 40 Sayfa

Jüri:Prof.Dr. Kemal GÜR

Yrd. Doç. Dr. Esra TARLAN

Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıksular yüksek miktarlarda ağır metal içermektedirler ve arıtımlarında kolay ve ucuz yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada Beyşehir ve Ermenek ilçelerinde bulunan düşük kaliteli linyitlerden elde edilen hümik asitler sentezlenmiş bunlar ile aktif karbon, Pb(II) gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde Pb(II) adsorpsiyonunun; pH'a, zamana ve konsantrasyona bağlı olarak araştırılmış ve adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır. Beyşehir hümik asiti (BHA) nötral ortamda 19-25 mg/g, asidik ortamda ise 51 mg/g Pb(II) adsorplama kapasitesine sahipken, Ermenek hümik asiti (EHA) nötral ortamda 11 mg/g, asidik ortamda ise 32-58 mg/g Pb(II) adsorplama kapasitesine sahiptir. Aktif karbon (AK) her iki ortamda da başarılı bir adsorpsiyon gerçekleştirilememiştir. Başarı kıyaslaması nötral koşullarda BHA> EHA>AK şeklindeyken asidik koşullarda EHA>BHA>AK şeklindedir. Asidik ve nötral ortam kıyaslamasında asidik koşulların yani düşük pH'ın daha başarılı sonuçlar verdiği söylenebilmektedir. Asidik koşulda, minimum 60 dk. Bekleme süresinde %50 kadar verim elde edilebilmektedir. Bütün koşullarda Pb(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Çalışma sonunda Pb(II) adsorpsiyonu için önerilen giderim uygulamasının asidik koşullarda, minimum 60 dk. Bekleme süresinde EHA ile yapılabileceği önerilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Linyit, hümik asit, aktif karbon, Pb(II), adsorpsiyon, izoterm

## 1. GİRİŞ

Mikroorganizma ve bitkilerden elde edilen birçok biyopolimerin metalleri bağlamada güçlü oldukları bilinmektedir. Hümik maddeler doğada su ve toprakta geniş ölçüde bulunmaktadır. Bu maddeler; bozulmuş karasal ürünlerin, su canlılarının ve fitoplanktonların hücrel metabolizmalarının yoğunlaştırılması ile elde edilmektedir.

Hümik maddeler genelde üç bölüme ayrılmaktadır, hümik asit (HA), fulvik asit ve hümin. Hümik asitler pH'sı yüksek alkali çözeltilerde sıcaklıkla çözülebilirken, fulvik asit hem asidik hem de bazik çözeltide çözülebilmekte, hümin ise tüm pH değerlerinde suda çözünmemektedir. Her üçünün de birçok ağır metal iyonu ile yüksek kompleks oluşturma yeteneği vardır. Buna rağmen hümik maddelerin adsorbent olarak kullanılabilmesinin az sayıda pratik uygulamaları vardır.

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere toksik metaller denir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer. Toksik metaller zamanımızda en tehlikeli çevre kirleticilerdir. En yaygın olanları civa ve kurşundur. Metalik kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme şehir endüstriyel ve zirai atıklarında ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de olabilir. Amerikan Sağlık Teşkilatının sularda kabul ettiği maksimum kurşun konsantrasyonu 0,05 mg/L'dir. Sertliği yüksek doğal sularda kurşun karbonat ve sülfat iyonları ile reaksiyona girerek suda çözünmeyen kurşun karbonat ve kurşun sülfat verir (Gündüz, 1994).

Bu bilgilerden hareketle çalışmanın amacı; linyit ve benzeri doğal ürünlerin yapısında bulunan hümik asidin, Konya bölgesinde yer alan Beyşehir ve Ermenek düşük kaliteli linyitlerinden, laboratuvar şartlarında sentezlenmesi, bu ürünün endüstriyel atıksularda bulunabilecek ağır metallere biri olan Pb(II) iyonunun giderilmesindeki etkinliğinin incelenmesidir.

## 2. HÜMİK MADDELER

Hümik maddeler; bitki ve hayvan kalıntılarının ayrışmasıyla meydana gelen, fakat proteinler, polisakkaritler ve polinükleotitler gibi bileşiklere dönüşmeyen organik maddeleri kapsar. Bütün topraklarda, sedimentlerde ve sularda bulunan hümik maddeler, oldukça geniş bir alana yayılmıştır. Bu maddelerin, biyolojik materyallerin ayrışmasıyla oluştukları bilinmesine rağmen, onları meydana getiren kesin biyokimyasal ve kimyasal etaplar aydınlatılamamıştır (Meng, 1998).

Hümik asitler biyolojik materyallerin bozunmasıyla oluşan biyopolimerlerdir ve linyitlerin alkalilerle ekstraksiyonundan elde edilen çözeltinin asitlendirilmesi ile siyah yumaklar halinde elde edilirler (Kara, 1989; Seki ve Suzuki, 1995; Orfe, 1999).

Alman kimyacı Kari Franz Achard (1753-1821) tarafından keşfedilmelerinden kısa bir süre sonra, hümik asitlerin zirai olarak kullanılabilen topraklar için temel bir bileşen olduğunun farkına varılmıştır. Bugüne kadar hümik asitler, öncelikli olarak toprak biliminin bilimsel problemleriyle ilgili incelemelerin konusu olarak kalmıştır. Hümik asitlerin özellikleriyle ilgili bilgilerin çokluğuna karşın, diğer maddeler ile girdiği kimyasal reaksiyonları açıklamak için gerekli fiziksel ve kimyasal özelliklerine dair bilgi düzeyi hala yetersizdir. Son yıllarda hümik asitler, çevre ile ilgili araştırmaların konusu olmaktadır. Bunun sebebi; hümik asitlerin yaygın olarak bulunması ve kimyasal reaktifliğinin bir sonucu olarak ağır metallerin taşınmasında önemli bir rol almasıdır (Heise, 1999). Hümik maddeler su ve toprakta geniş çapta yayılmış bir durumdadır. Bu maddelerin, suda ve karada yaşayan bitkilerin ve fitoplanktonların dış metabolizmalarının bozuk ürünlerinin rastgele birleşmesiyle oluştuğu düşünülmektedir (Seki ve Suzuki, 1995). Ağır metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen hümik maddeler; doğal olarak oluşan, biyojenik ve heterojen organik maddelerdir (Schnitzer ve Khan, 1972).

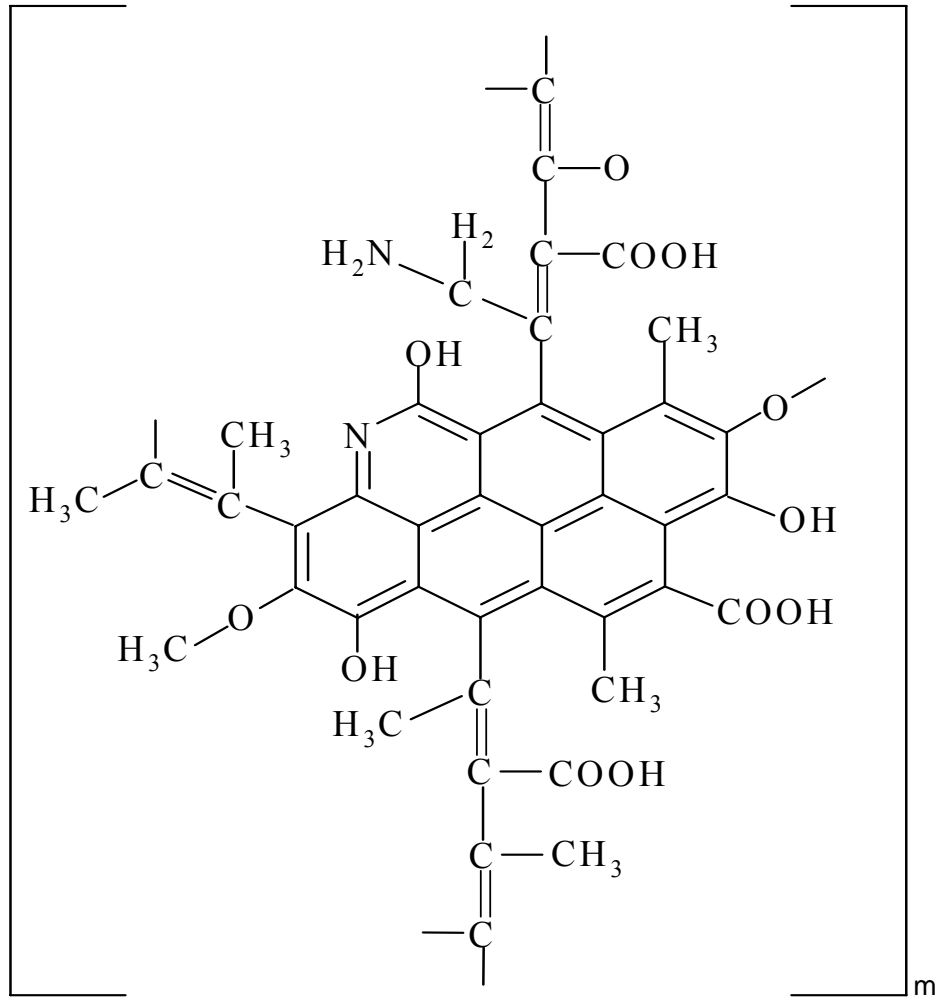
Hümik maddelerin çevresel kirleticiler üzerine etkileri, maddelerin fizikokimyasal reaksiyonlarını (tutulma, koagülasyon, asit-baz etkileşimleri ve kompleksleşme reaksiyonları gibi) ve kimyasal değişimlerini (yükseltgenme, indirgenme, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi) içerir (Hutchinson ve ark.,

1957). Sulu sistemlerde organik veya inorganik kirleticilerin hümik maddelere bağlanması, kirleticilerin hareketliliğini ve biyolojik kullanılabilirliğini değiştirebilir (Foissy ve ark., 1983). Birçok durumda, hümik maddeler ile birleşmiş toksik metaller düşük bir kullanıma ve daha düşük bir toksik etkiye sahiptir. Su islahı kavgası bağlamında hümik maddeler ile metal iyonları arasındaki etkileşme hümik asitlerin uzaklaştırılmasını, kirlenmiş sudan toksik ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasını, hümik maddeler ile dezenfektanlar arasındaki reaksiyonun hızını ve bu reaksiyonun ürünlerini potansiyel olarak etkileyebilir. Bu da atık su için alternatif bir işlem sunmaktadır. Kimyacılar ve biyokimyacılar tarafından geliştirilen neredeyse tüm ayırma teknikleri hümik maddelere uygulanmıştır. Ayırma amaçlı bu girişimlerin çoğu numunenin heterojenlik derecesini azaltabilmişse de saf hümik madde olarak tanımlanabilecek bir materyal elde edilememiştir (Heise, 1999).

Hümik asitler, biyosferdeki değişimlerden sürekli olarak etkilenir. İyon şiddetinde veya pH değerindeki küçük değişimler, ester ve hidrojen bağlarının kırılması gibi yapısal modifikasyonlara neden olabilir. Bu tür küçük doğal değişimler, hümik asitlerin kısmen ayrışmasına sebebiyet verebilir. Bu nedenle; doğal ortamlardan izole edilen hümik asitler ile kendi doğal ortamlarındaki hümik asitler asla aynı olmaz (Heise, 1999).

## **2.1. Hümik Asitlerin Yapısı**

Sulu ortamda geniş bir şekilde dağılmış olan hümik asitler, farklı şartlarda fulvik asidin ve hüminin özelliklerini sergiler. Metal iyonlarının hümik maddeler üzerindeki koordinasyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla yapılan kapsamlı çalışmalar, bu maddelerin yapısı ve fonksiyonel grupları üzerinde odaklanmıştır (Heise, 1999). Hümik asitlerin genel yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.1.** Hümik Asitin Yapısı (Komissarov and Loginov, 1993)

Reaktivitelerinden dolayı hümik maddelerin su ve toprak üzerine önemli etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle; hümik asitlerin yapıları hakkında daha doğru bilgiler elde etmek son derece önemlidir. Ayrıca hümik asitlerin polifonksiyonel yapıda olması ve tekrarlanan yapı birimlerinin olmaması, proteinler ve karbonhidratlar gibi biyomoleküllerin tayin edildiği birçok yaygın fraksiyonlama ve yapı karakterizasyon tekniklerinin kullanılışılığını azaltmaktadır. Bu nedenle; hümik asitlerin yapısal karakterizasyonu için yeni analitik yaklaşımlar geliştirilmelidir. Kuru külsüz hümik asitlerin ortalama element analizleri şöyledir (Meng, 1998):

%C	%H	%N	%S <sub>org</sub>	%O <sub>org</sub>
61,8	4,4	0,6	0,3	32,8

## 2.2. Hümik Asitlerin Metal İyonlarıyla Etkileşimi

Hümik maddelerin, sudaki geçiş metallerini de kapsayacak şekilde metal iyonlarına karşı bir şelatlaştırma aracı olarak davrandığı bilinmektedir

Sulu çözelti ortamında metal iyonlarını tutabilmeleri, tutulan iyonların düşük pH'larda bırakılabilmesi, hem değerli metallerin geri kazanımı, hem de rejenere edilebilme özellikleri hümik asitleri önemli kılmaktadır (Seki ve Suzuki, 1995).

Hümik asitlerin temel uygulamalarından biri, seyreltik çözeltilerden kadmiyum ve kurşunun geri alınmasıdır. Ağır metallerle oldukça iyi kompleks yapabilme özelliğine sahip olan hümik asitler sulu ortamlarda çözündüklerinden, belli işlemlerle çözünmez bir hale getirilmesinin çok gerekli olduğu üzerine tartışmalar yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda; hümik asit üzerinde iki tip asidik grup bulunduğu ve çözünürsüzleştirme işleminin asidik grupların metalle olan kompleksleşme sabitini hemen hemen hiç etkilemediği belirtilmiştir (Seki ve Suzuki, 1995). Hümik asitlerin, aromatik karboksil grupları ve fenolik hidroksil grupları gibi asidik grupların kondenzasyonu ile çözünürsüzleştirilebileceği bildirilmiştir (Seki ve Suzuki, 1995).

Hümik maddelerin karmaşık yapılarına ve farklı tarzlardaki metal tutulmalarına karşın bu maddeler, eser miktardaki metal-hümik madde reaksiyonuyla ilgili doğru bir kavramsal bilginin elde edilmesine bağlı olarak ekotoksikolojinin gelişmesine, doğal sulu ortamlarda eser miktarlardaki metallerin hareketliliğine ve yenilenmesine yardım edebilir (Meng, 1998).

### 3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutulması olayıdır. Bir başka ifadeyle adsorpsiyon; karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazdaki derişiminin azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında yüzeye tutturulan maddeye “adsorplanan”, tutan yüzeye ise “adsorplayıcı” adı verilir.

Adsorpsiyon prosesleri geniş bir öneme sahiptir.Katı yüzeyine adsorpsiyon, heterojen katalizörlerle değişik saflaştırma yöntemleri ve yağlamada önem kazanmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar Tablo 3.1’de görülmektedir (Aydın ve Atlan, 1983).

**Tablo 3.1.** Değişik Ara Yüzeylerde Meydana Gelen Adsorpsiyon Türleri (Aydın ve Atlan, 1983).

Arayüzey	Arayüzeyde Oluşan Önemli Olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, sürtünme, süblimleşme, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, katıların katı ve gaz vermek üzere parçalanması, katılarla gazların kimyasal reaksiyonu, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrot işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, lehimleme, ısıtılabilirlik, suya karşı koruma, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz, katı sollar
Katı-katı	Adhezyon ve kohezyon, sürtünme, alaşımların direnci, katılar arasındaki reaksiyonlar
Sıvı-gaz	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

### 3.1. Adsorpsiyon Türleri

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

(i) *Fiziksel Adsorpsiyon:* Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımı ile gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile gerçekleşir. Çok yaygın olan bu adsorpsiyon türünde, hemen hemen bütün katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbant katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat katı yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi yükseldikçe azalır (Şengül ve Küçükgül 1997, Göçhan 1998, Çubukçu 1998).

(ii) *Kimyasal Adsorpsiyon:* Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Bu adsorpsiyon türünde bazı katılar adsorplayıcı, bazı sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Çevre Mühendisliğinde kimyasal adsorpsiyon çok az kullanılırken fiziksel adsorpsiyon oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır (Şengül ve Küçükgül 1997, Göçhan 1998, Çubukçu 1998).

(iii) *İyonik Adsorpsiyon:* İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbantların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplanan ve adsorplayanın iyonik güçleri ve moleküler büyüklüğü önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutunur. İyon değişimi, katılar ve elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir (Göçhan 1998, Çubukçu 1998).

Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, üçü aynı anda veya ard arda görülebilirler.

### 3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Aşağıda adsorpsiyonu etkileyen bazı temel faktörler kısaca özetlenmiştir.

(i) *pH*: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Hidonyum ve Hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözültü pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

(ii) *Sıcaklık*: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

(iii) *Yüzey Alanı*: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Göçhan 1998).

### 3.3. Adsorpsiyonun Çevre Amaçlı Kullanımı

Hızlı kentleşmenin olumsuz bir sonucu olan su kirliliği, suyun doğal çevrimine dışardan yapılan etkiler sonucu ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, su kaynaklarının, suyun kalitesini düşürerek kullanımını bozacak düzeyde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif kirleticiler içermesi olarak tanımlanmaktadır. Çevre bakımından kirliliğe neden olan en önemli etmenler; radyoaktivite, ağır metal iyonları ve toksik organik bileşiklerdir. Radyoaktif kirlilik, atmosferdeki radyoaktif maddelerin yağışlarla yeryüzüne inerek yüzey sularına karışması veya nükleer deney veya kaza sızıntıları sonucu ortaya çıkan bir kirliliktir. Organik ve ağır metal kirliliği ise, endüstride soğutma ve yoğunlaşma suları, kimya endüstrisi atık suları,

petrol endüstrisi atık suları, selüloz ve kağıt endüstrisi atık suları, tekstil endüstrisi atık suları ve tarımsal işletme atık suları ile ortaya çıkmaktadır (Altuğ, 1990).

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

- İstenemeyen tat ve kokunun uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül, 1997).

### 3.4. Adsorban Maddeler

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

Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerlerini andıran bir yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünün yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm.'den küçük olanlara mikrogözenek, 2nm.-50nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm.'den büyük olanlara makro gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan

gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Başka bir deyişle özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü, bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Kılıçarslan, 1999).

### 3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, “adsorpsiyon izotermi” olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim,  $C_e$  ile, adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı,  $q$  arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermilerinin matematiksel modellemesinde iki parametrelili eşitlik olarak başlıca üç yaklaşım geliştirilmiştir: Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve BET izotermi (Şengül ve Küçükgül, 1997). Bu çalışma kapsamında sadece Langmuir ve Freundlich izotermi üzerinde durulacağından aşağıdaki bölümlerde bu izotermi kısıca açıklanmıştır.

#### 3.4.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon içinde geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek Langmuir denkleme kolaylıkla geçilebilmektedir. Langmuir, teorik düşüncelerinden hareket ederek ve

- Adsorpsiyon tek moleküldür,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır.

kabullerine dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen bağıntıyı önermiştir (Berkem,1984).

$$C/q = K_d/q_m + C/q_m$$

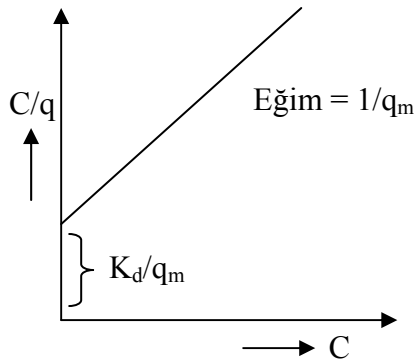
C: denge konsantrasyonunu

q: 1 g adsorban madde tarafından tutulan madde miktarını (mmol  $M^{+n}$ /g iyon değiştirici)

$q_m$ : maksimum kapasiteyi (mmol  $M^{+n}$ /g iyon deęiřtirici)

$K_d$ : ayrışma sabitini göstermektedir.

$C/q$  ile  $C$  arasında grafik çizilirse Şekil 3.1'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun eksenini kestiği noktadan  $K_d/q_m$ , doğrunun eğiminden de  $1/q_m$  değerleri bulunarak  $K_d$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanır.



Şekil 3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Doğrusallaştırılmış Şekli

### 3.4.2. Freundlich İzotermi

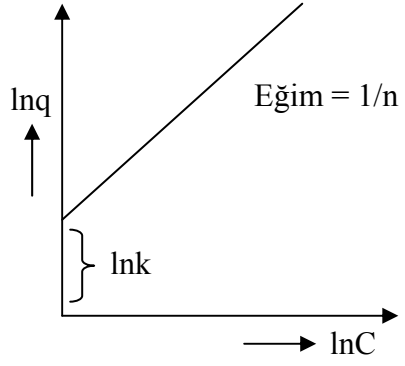
DeneySEL sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki bağintıyı önermiştir.

$$q = kC^{1/n}$$

Burada  $q$ , 1 gram katının adsorbe ettiği madde miktarı;  $C$ , adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonunu;  $k$ : maksimum konsantrasyonda adsorpsiyon kapasitesini (  $mg/g.(L/mg)^{1/n}$  );  $1/n$  adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir. Yukarıdaki bağintı;

$$\ln q = \ln k + 1/n \ln C$$

şeklinde doğrusallaştırılır ve  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında grafik çizilirse şekil 3.2'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan  $\ln k$  (dolaylı olarak  $k$ ), doğrunun eğiminden de  $n$  sabiti bulunabilir (Pekin, 1996).



**Şekil 3.2.** Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin Doğrusallaştırılmış Şekli

#### 4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda muhtelif kaynaklardan elde edilen hümik maddeleri ile yapılan metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar; kahverengi linyit üzerinde metal iyonu adsorpsiyonu, turba ve ondan elde edilen hümik maddeler üzerindeki çalışmalar ve topraktan elde edilmiş hümik asitler ile çalışmalar olarak sıralanabilir (Ladonin ve Margolina, 1997; Lisztwan, 1996; Jin ve ark., 1996; Benedetti ve ark., 1995; Randle ve Hartman, 1995; Orlow ve ark., 1995; Murakami ve ark., 1995; Manunza ve ark., 1995; Eligwe ve Okolue., 1994; Baruach ve Ugreti, 1994; Fakushina ve ark., 1994; Gamajunow ve ark., 1991; Laffert ve Hobdey, 1990; Stuart, 1986; Kerndorff ve Schnitzer, 1980; Ibarra ve ark., 1979).

Avustralya'nın kahverengi linyitinin hem seçiciliğinin, hem de iyon değişim kapasitesinin incelenmesi için, Cu, Co, Ni, Zn, Mn ve Pb asetatlarının bir karışımı kullanılmıştır. Linyitler Pb ve Cu iyonları için seçici adsorbentlerdir. Genellikle tekli çözeltiler için iyon değişim kapasitesi 0,4 meq/g iken, karışım durumunda yarı yarıya bir düşüş olmaktadır (Laffert ve Hobdey, 1990a).

Ham kahverengi linyitlerin Zn, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Hg, ve Na iyonları üzerindeki iyon değişim kapasiteleri, artan pH ile birlikte artış göstermiştir. Bu değişim 0,03-0,53 meq/g aralığında olmuştur. Bununla beraber Cd, Hg ve Pb iyonlarının en düşük kapasitede olduğu gözlenmiştir (Laffert ve Hobdey, 1990b).

Kahverengi linyit ile okside edilmiş sert linyitin seçici özelliklerinin incelenmesi için, Stuart (1986), Ni-Hg, Mn-Ni, Mn-Cu, Fe-Sn, Zn-Sn ve Cr-Cu iyon çiftlerini içeren çözeltileri kullandı. Linyitlerin önemli oranda seçiciliğinin kalay iyonları ile ilgili olduğunu ve asit formdaki linyitlerin sodyum iyonu ile muamele edilmişlere nazaran daha seçici iyon değiştiriciler olduklarını gözlemledi.

Ham kahverengi linyit ile önceden 100-300<sup>0</sup>C'da ısıtılmış kahverengi linyit numunelerinin iyon değişim özellikleri Murakami ve ark. (1995) tarafından incelenmiştir. Li, K, Ca, Mg, Ni, Co, Ba, Fe ve Zn iyonlarının sulu çözeltileri kullanılmıştır. (hem alkol ilave edilmiş, hem de alkol ilavesi olmadan). Alkol Ni ve Co iyonlarının adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmıştır (Murakami ve ark., 1995).

Nijerya kahverengi linyiti (NKL) üzerinde yapılan çalışmada, demir(II) adsorpsiyonunun kinetiği ve mekanizması araştırılmıştır. Çalışma kanıtlamıştır ki; adsorbe edilen iyon sayısı yükselen Fe konsantrasyonunun artmasıyla orantılı olarak artmaktadır. Aynı şekilde çözeltinin artan pH'ıyla da orantılı olarak artış

göstermektedir. Fe iyonu için NKL'nin adsorpsiyon kapasitesi pH 6'da 6,0 mg/g iken, pH 9'da yaklaşık 11 mg/g olmuştur (Eligwe ve Okolue, 1994).

Linyitten elde edilmiş hümik asidin iyon değişim kapasitesini incelemek için Baruach ve Upreti (1994) tarafından metal tuz çözeltisi yöntemi kullanılmıştır. Bazı metal iyonlarının hümik asit üzerinde bağlanma kapasiteleri şu şekilde sıralanabilir:  $Fe^{+3} > Al^{+3} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Mg^{+2}$  (Baruach ve Upreti, 1994).

Cu, Zn, Ni, Co ve Fe iyonlarının turba üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyonlarının incelenmesi kanıtlamıştır ki, yüksek değerlikli, yüksek atom ağırlığına sahip ve düşük iyonizasyon kapasiteli iyonlar en yüksek iyon değişim kapasitesi değerlerine ulaşmaktadır (Lisztwan, 1996).

Ibarra ve ark. (1979) da benzer ilişkileri tespit etmiştir. Th, U, Sr, ve Pb iyonlarının İspanya kahverengi linyiti ve hümik asit ile adsorpsiyonunu çalışmışlardır (Ibarra ve ark., 1979).

Turbadan elde edilen hümik asit ve metal iyonlarının adsorpsiyonunu incelenmiştir. 6-8 aralığındaki pH değerlerinde Cd ve Ca iyonlarının büyük çoğunluğu -COOH gruplarıyla bağ oluştururken, pH'10 da iyonların %50'nin üzerindeki kısmı -OH fenolik gruplarıyla reaksiyona girmektedir. Cu iyonları için pH 2-10 değerleri arasında fenolik gruplar önemli bir rol oynamıştır (Benedetti ve ark., 1995).

Na, Cs, Zn ve Cd iyonlarının turba hümik asitleri üzerinde adsorpsiyonu çalışmaları kanıtlamıştır ki, çözeltinin içinde az oranda iyon olması durumunda bazı tür şelatlar oluşmaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki reaksiyonlar ise iyon değişimi mekanizması olmaktadır (Randle ve Hartman, 1995).

Muhtelif kaynaklardan temin edilen hümik asitlerin Cu, Pb, ve Zn iyonları üzerinde adsorpsiyon çalışmaları göstermiştir ki, turba dan elde edilen hümik asit en yüksek iyon değişim kapasitesine sahiptir. Çalışmalarında adsorblayabildikleri iyon miktarları 21-38 mg Pb/g, 11-14 mg Cu/g, ve 6-12 mg Zn/g şeklindedir (Orlow ve ark., 1995).

Manunza ve ark. (1995)'a göre belirli metal iyonlarının hümik asitle olan alakası şu şekilde sıralanabilir:  $Cu > Pb > Mn > Cd$ . Cd iyonları sadece -COOH grupları ile bağ oluştururken, Cu iyonları hümik asit bünyesindeki hem -COOH, hem de -OH gruplarına bağlanabilmektedir (Manunza ve ark., 1995).

Belirli metal iyonlarının hümik asit ile olan bağıntısı şu sıralamaya göre artış göstermektedir:  $Pb > Cu > Zn > Cd$ . Cu ve Pb iyonlarının adsorpsiyonu çözeltinin

iyonik kuvvetinin artışına bağlı olmamakta, fakat Cd ve Zn iyonları için çözeltinin iyonik kuvvetlerinin artması bu iyonların adsorpsiyonunu düşürmektedir (Ladonin ve Margolina, 1997).

Bakır iyonlarının kompleks oluşturabilme niteliği çözeltinin iyonik kuvvetlerinin artmasına bağlı olarak artış göstermektedir (Fakushina ve ark., 1994).

Kerndorff ve Schnitzer (1980) 11 metal iyonunun adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında çözeltideki hümik asit konsantrasyonundaki artış ve çözeltinin pH değerindeki artış adsorpsiyonun değerini yükseltirken iyon konsantrasyonundaki azalma adsorpsiyonda da azalmaya neden olmuştur. pH 4,4-5,8 değerleri arasında belirli iyonların adsorpsiyon kapasiteleri şu şekilde sıralanmıştır:  $Hg^{+2} = Fe^{+2} = Pb^{+2} = Cu^{+2} = Al^{+2} = Cr^{+2} > C^{+2}d > Ni^{+2} = Zn^{+2} > Co^{+2} > Mn^{+2}$  (Kerndorff ve Schnitzer, 1980).

Jin ve ark. (1996) tek bileşenli ve karışık çözeltilerde değişik konsantrasyonlarda ve pH değerlerinde metal iyonlarının hümik asit üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Tek bileşenli çözeltilerde iyonların adsorpsiyon ilgileri şu şekilde sıralanmıştır:  $Cr^{+3} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Ag = Cd^{+2} = Co^{+2} = Li^{+1}$ . Karışımli çözeltilerde ise sıralama ufak değişimler göstermiştir:  $Cr^{+3} \gg Pb^{+2} > Cu^{+2} > Ag^{+1} = Cd^{+2} = Li^{+1}$ . Karışımli çözeltilerde adsorplanan metal iyonları miktarları aynı koşullarda tekli çözeltilerdeki adsorpsiyonlardan daha az olmuştur (Jin ve ark., 1996).

Yukarıda sunulan kaynak bilgilerinde görüldüğü gibi metal-hümik asit bileşikleri ile ve bu bileşikler üzerinde muhtelif fonksiyonel grupların etkileri kesin olarak açıklanamamaktadır. Bu durum hümik asitlerin tür farklılıklarından ve karmaşık yapılarından kaynaklanabilmektedir. Ayrıca bu durum adsorpsiyon koşullarındaki değişimlerden ve metal-hümik asit bileşenlerinin incelendiği deney metotlarının farklılıklarından doğabildiği düşünülmektedir.

## 5. MATERYAL ve METOT

### 5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Linyitler

Çalışmada Merck firmasından temin edilmiş olan HCl, NaOH, Pb(NO<sub>3</sub>), HNO<sub>3</sub>, Aktif karbon ve Konya ilinin Ermenek ve Beyşehir ilçelerinden elde edilen linyitler kullanılmıştır.

**Pb(II) Stok Çözeltisi:** 0,1598 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> minimum miktarda (1:1) HNO<sub>3</sub>'de çözünerek üzerine 10 mL derişik HNO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Çözelti distile su ile 1000 mL'ye tamamlanarak 1mL'sinde 100mg Pb<sup>2+</sup> olan çözelti elde edilmiştir..

**Seyreltme Çözeltisi:** Numunelerin seyreltme işlemleri %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile yapılmıştır. Bunun için yaklaşık 150 mL % 65'lik derişik HNO<sub>3</sub> çözeltisi alınarak distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

### 5.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Atomik Absorpsiyon Cihazı: GBC Marka, SensAA model (S.Ü. Müh.-Mim.Fak. Kimya Müh. Bölümü-KONYA)

Santrifüj Cihazı: MSE Mistral 2000 Marka (S.Ü. Müh.-Mim.Fak. Kimya Müh. Bölümü-KONYA)

Analitik terazi, mekanik karıştırıcı, etüv.

### 5.3. Beyşehir ve Ermenek Linyitlerinden Hümik Asit Eldesi

20 g linyit tartılarak 1000 mL'lik behere konulmuştur. Üzerine 400 mL NaOH çözeltisi ve 50 mL su ilave edilip karıştırılarak ısıtılmıştır. Kaynama noktasından itibaren 3 dakika kaynatıldıktan sonra hızla soğutulmuştur. Soğuyan numune santrifüj tüplerine doldurularak santrifüj cihazında 30 dk 2000 devir/dakikada santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen numunenin çözelti kısmı büyük bir kaba alınmış, üzerine 1 L saf su ilave edilmiştir. Çözeltinin pH'ı 3,0'e düşene kadar HCl eklenerek iyice karıştırıldıktan sonra beş gün çökmeye bırakılmıştır. Beş gün sonra çökelti kısmı mavi süzgeç kağıdından geçirilerek etüvde kurutulmuştur.

#### **5.4. Pb(II) İyonunun Aktif Karbon (AK), Beyşehir Hümik Asidi (BHA) ve Ermenek Hümik Asidi (EHA) ile Adsorpsiyonu**

Pb(II) iyonunun adsorpsiyonu için BHA, EHA ve aktif karbon kullanılmıştır. 10(C1), 20(C2), 30(C3), 40(C4), 50(C5), 60(C6) mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 100 mL'lik Pb(II) sentetik çözeltilerine 0,05 g BHA, EHA veya AK ilave edilerek deney setleri hazırlanmıştır. pH etkisini gözlemek için denemeler bir nötr ortamda (pH 7) ve bir de asidik ortamda (pH 2) tekrarlanmıştır.

Stok ve seyrelme çözeltileri asit ile hazırlandığı için pH'ları 1-2 aralığındadır. Ortamı nötrleştirmek için çözeltilere çok derişik NaOH ilavesi yapılarak pH 7'ye ayarlanmıştır.

Asidik ortam için hazırlanan çözeltiler zaten asidik olduğu için herhangi bir müdahalede bulunulmamıştır.

Hazırlanan çözeltiler çalkalamalı karıştırıcıya yerleştirilerek karıştırıcı 20<sup>0</sup>C ve 220 rpm hızda çalıştırılmıştır.

Karıştırıcıdaki reaktörlerin her birinin üst sıvısından 0, 30, 60, 120, 180 ve 240 dk'larda 1'er mL numuneler alınarak 10 katına seyreltme çözeltilisi ile seyreltilmiş ve bu numunelerde Pb(II) analizleri yapılmıştır.

#### **5.5. Analitik Yöntemler**

Pb(II) analizleri Pb lambası ve Hava/Asetilen alev başlığı ile 217.0 nm'de atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır.

## 6. DENEYSEL BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada sıvı ortamdan Pb(II) ağır metalinin gideriminin araştırılması için, BHA, EHA ve AK kullanılmış ve bu maddelerle Pb(II)'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır.

Çalışmada zaman, konsantrasyon ve pH'ın giderim üzerine etkisi araştırılmıştır.

### 6.1. Pb(II) Giderimine Zamanın ve Konsantrasyonun Etkileri

Deney sırasında numuneler; 0 dk., 30 dk., 60 dk., 120 dk., 180 dk. ve 240 dk.'larda alınıp adsorpsiyona zamanın ve konsantrasyonun etkileri incelenmiştir.

Deneyler iki farklı pH ortamında yapıldığı için elde edilen sonuçlar da her ortam için farklı olmuştur.

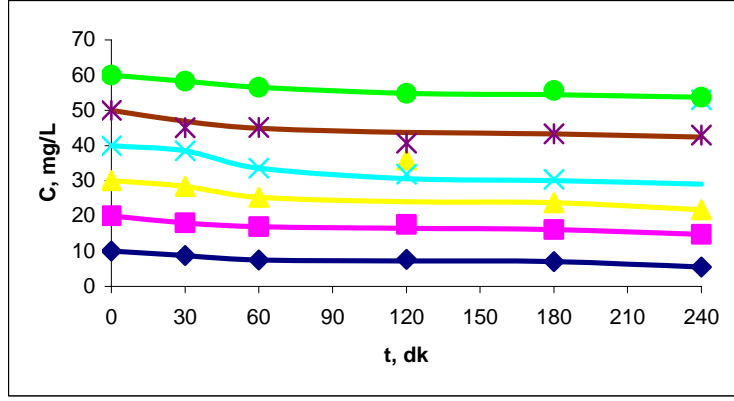
#### 6.1.1. Nötral Ortamda Pb(II) Adsorpsiyonu

##### 6.1.1.1. Nötral Ortamda BHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu

Tablo ve şekil birlikte incelendiğinde, bütün başlangıç konsantrasyonlarında çok yüksek bir giderim sağlanmadığı, ancak, ulaşılan giderimin de ilk 60 dakikada daha hızlı gerçekleştiği (Şekil 6.1), 120. dakikadan sonra ise hemen hemen sabit kaldığı gözlenmektedir. Tablo 6.1'in son satırında görülen verimlerde bu duruma paraleldir ve bu bulgulara göre nötr koşullarda BHA'nın ort. %10-30 kadar Pb(II) giderdiği söylenebilmektedir.

**Tablo 6.1.** Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri

t, dk	C1 (mg/L)	C2 (mg/L)	C3 (mg/L)	C4 (mg/L)	C5 (mg/L)	C6 (mg/L)
0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
30	8,7	17,9	28,3	38,4	45,0	58,3
60	7,4	16,9	25,2	33,6	45,1	56,4
120	7,6	17,6	21,0	31,8	40,7	54,8
180	6,9	16,1	23,7	30,4	43,3	55,6
240	5,4	14,7	21,7	52,9	42,9	53,6
120. dk Verim (%)	24,0	12,0	0,0	20,5	18,6	8,7



**Şekil 6.1.** Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 6.1’de gözlenen bir başka durum da bütün başlangıç konsantrasyonlarında paralel bir giderim sağlanmasıdır. Bu paralellik, denemelerde tutarlılık olduğunu ancak giderimin çok yüksek düzeyde sağlanamadığını göstermektedir.

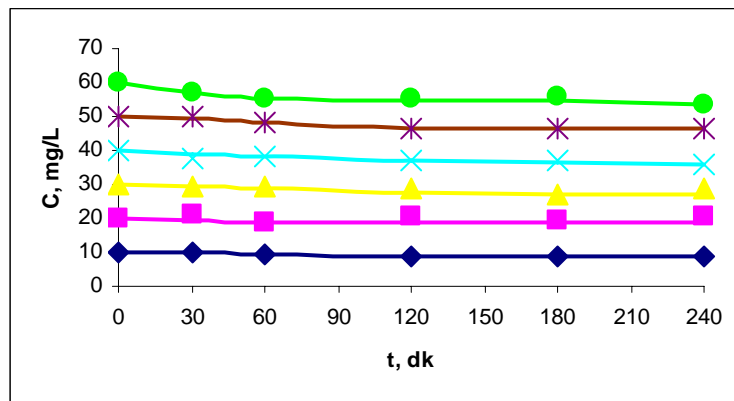
#### 6.1.1.2. Nötral Ortamda EHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu

6 farklı başlangıç konsantrasyonunun hepsinde oldukça düşük giderimler gözlemlenmiştir. Tablo 6.2’nin son satırında görüldüğü gibi, Pb(II) giderim verimleri %10’dan fazla olamamıştır. Şekil 6.2’de de aynı durum açıkça gözlemlenmekte, ilk 60 dakikadaki nispeten hızlı gideriminden sonra dikkate değer bir değişim olmamaktadır.

**Tablo 6.2.** Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri

t, dk	C1 (mg/L)	C2 (mg/L)	C3 (mg/L)	C4 (mg/L)	C5 (mg/L)	C6 (mg/L)
0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
30	9,8	21,3	29,2	37,4	49,8	56,7
60	9,5	18,8	29,3	38,2	48,2	55,4
120	8,7	20,4	29,0	36,8	46,4	55,3
180	9,0	19,4	27,0	37,2	46,3	56,1
240	9,0	20,3	29,0	35,6	46,4	53,7
180. dk Verim (%)	10,0	3,0	10,0	7,0	7,4	6,5

Bir önceki bölümde BHA ile elde edilen sonuçlar burada Tablo 6.2 ve Şekil 6.2'den elde edilen bulgularla kıyaslandığında nötral pH koşullarında Pb(II) gideriminde BHA'nın daha başarılı olduğu, ancak, her iki hümik asidin de yüksek sayılabilecek verimlere ulaşamadığı sonucuna varılabilmektedir. Şekil 6.2'den görüldüğü gibi EHA'nın ilk 30 dakikada daha etkili olduğu görülmüştür, fakat adsorpsiyon 180 dakikaya kadar az da olsa devam etmiştir. Bu süreden sonra sistem dengeye oturmuştur.



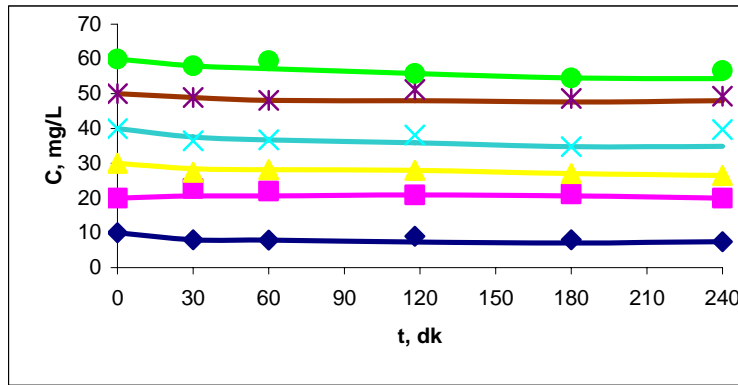
Şekil 6.2. Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi

### 6.1.1.3. Nötral Ortamda AK Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu

Tablo 6.3'de sayısal olarak verilen ve Şekil 6.3'de grafiksel olarak gösterilen bulgularda AK ile Pb(II) adsorpsiyonunda tutarlı bir sonuç elde edilememiştir. Örneğin 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %26 kadar verim gözlenirken 20 mg/L için verim hemen hemen 0 düzeyindedir (Tablo 6.3). Buradan da anlaşıldığı gibi nötral koşullarda AK metal adsorplamada BHA ve EHA kadar başarılı olamamıştır.

**Tablo 6.3.** Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri

t, dk	C1 (mg/L)	C2 (mg/L)	C3 (mg/L)	C4 (mg/L)	C5 (mg/L)	C6 (mg/L)
0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
30	8,0	22,7	27,4	36,4	48,9	58,0
60	7,9	22,0	28,1	36,7	48,0	59,5
120	9,0	20,9	27,9	38,1	51,2	55,8
180	8,0	21,2	27,0	34,3	48,6	54,5
240	7,4	19,9	26,4	39,7	49,2	56,6
240. dk Verim (%)	26,0	0,5	12,0	0,7	1,6	5,7



**Şekil 6.3.** Nötral Ortamda AK İle Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 6.3'deki gibi bir giderim profili AK için alışıldık bir durum olmamakla birlikte pH koşulları uygun olmayınca Pb(II) adsorpsiyonunun gerçekleşmediği şeklinde yorumlanmamaktadır.

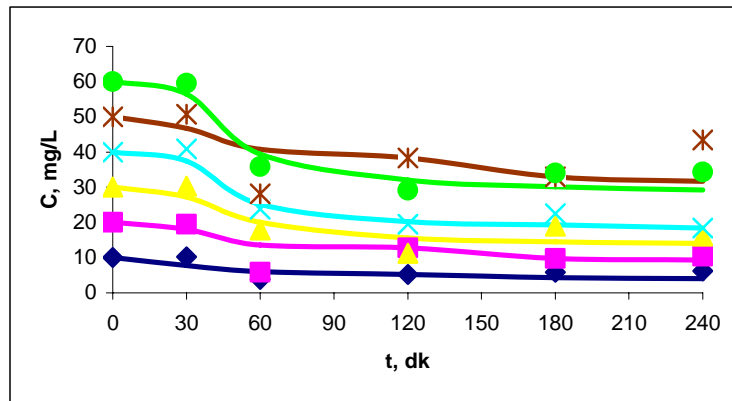
## 6.1.2. Asidik Ortamda Pb(II) Adsorpsiyonu

### 6.1.2.1. Asidik Ortamda BHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu

Ortam pH değerinin düşmesinin Pb(II) adsorpsiyonu üzerindeki olumlu etkisi Tablo 6.4 ve Şekil 6.4'de ilk bakışta görülmektedir. Nötral şartlarda her üç adsorban ile de yapılan deneylerde ulaşılandan daha yüksek Pb(II) giderim verimi elde edilmiştir (Tablo6.4). C5 koşulundaki giderim değerleri dikkate alınmadan bir değerlendirme yapıldığında ort. % 40-50 verim sağlandığı söylenebilmektedir.

**Tablo 6.4.** Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri

t, dk	C1 (mg/L)	C2 (mg/L)	C3 (mg/L)	C4 (mg/L)	C5 (mg/L)	C6 (mg/L)
0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
30	10,2	19,4	30,3	40,8	50,7	59,5
60	3,8	5,8	17,8	23,7	28,1	35,8
120	5,1	12,7	11,2	19,4	38,3	29,1
180	5,8	9,7	18,9	22,5	32,9	34,0
240	6,1	10,3	16,1	18,4	43,3	34,2
240. dk Verim (%)	39,0	48,5	46,3	54,0	13,4	43,0



**Şekil 6.4.** Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 6.4'de görüldüğü gibi BHA'nın ilk 60 dakikada daha etkili olduğu, bu süreden sonra ise konsantrasyon salınımları olmasına karşın ortalama sonucun çok değişmediği söylenebilmektedir.

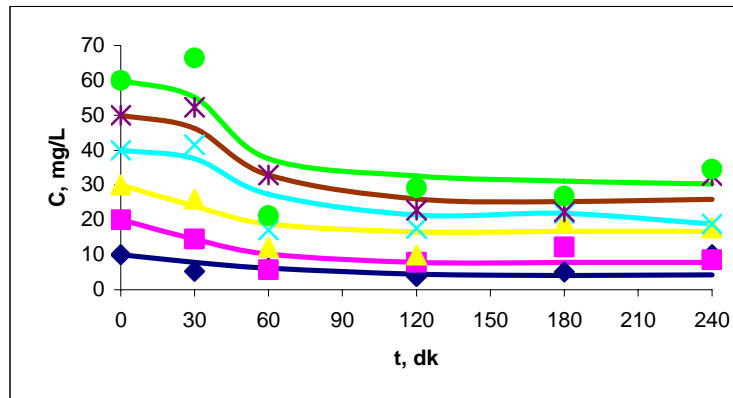
#### 6.1.2.2. Asidik Ortamda EHA Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu

Asidik ortamda EHA ile yapılan denemelerden elde edilen bulgular Tablo 6.5 ve Şekil 6.5'de görülmektedir. Tablodan ilk göze çarpan durum, BHA'da olduğu gibi, çalışılan zaman içerisinde konsantrasyon salınımlarının belirgin olmasıdır. Şekil 6.5'den daha rahat takip edilen bu durum nötral koşullarda yer almamaktadır,

orada daha istikrarlı ancak düşük verimli gözlenen azalma profili burada daha salınımlı ancak daha yüksek verimli olarak elde edilmiştir. Ulaşılan ortalama verim C1 koşulunu dikkate almadan ortalama % 40-55 arasındadır ki bu şimdiye kadar çalışılan koşullar arasında elde edilen en başarılı sonuçtur.

**Tablo 6.5.** Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri

t, dk	C1 (mg/L)	C2 (mg/L)	C3 (mg/L)	C4 (mg/L)	C5 (mg/L)	C6 (mg/L)
0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
30	5,2	14,4	25,9	41,5	52,3	66,4
60	6,1	5,6	12,1	17,1	32,8	21,2
120	3,7	7,8	9,8	17,5	22,7	29,1
180	5,0	12,2	19,0	21,8	22,3	26,8
240	10,0	8,5	17,7	18,8	32,	34,5
240. dk Verim (%)	0,0	57,5	41,0	53,0	36,0	42,5



**Şekil 6.5.** Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi

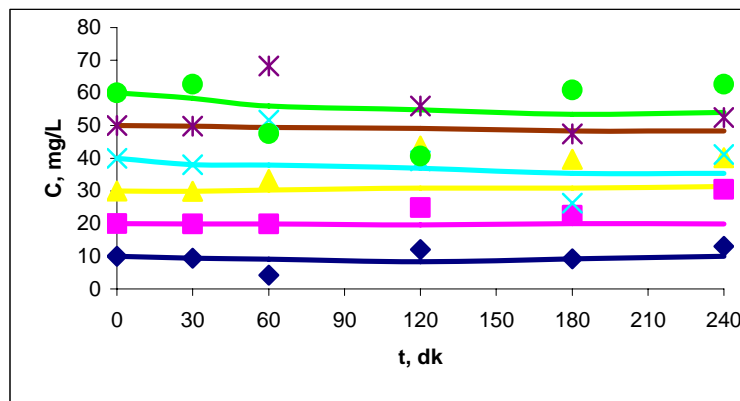
Tablo 6.5 ve Şekil 6.5'den yararlanılarak yapılan bu yorumlarla birlikte şu ara sonuca varılabilmektedir: Nötr pH koşullarında BHA daha başarılı iken asidik pH koşullarında EHA daha yüksek verim sağlamaktadır. Genel verimler kıyaslanınca ise asidik koşuldaki EHA'nın daha uygun olduğu sonucu çıkarılabilmektedir. Ancak bu koşuldaki verimler bile bir adsorpsiyon prosesi için çok da önerilebilir nitelikte değildir.

### 6.1.2.3. Asidik Ortamda AK Tarafından Pb(II) Adsorpsiyonu

Asidik ortamda AK ile deneysel çalışmalar 240 dakikaya kadar sürdürülmüş, elde edilen sonuçlar Tablo 6.6'da verilmiş, Şekil 6.6'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Hem Şekil 6.6'da, hem de Tablo 6.6'da açıkça görüldüğü gibi AK bu koşulda da Pb(II) gideriminde başarılı olamamış, oldukça büyük konsantrasyon salınımları ile hem tutarsız hem de verimsiz sonuçlar vermiştir.

**Tablo 6.6.** Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Zamana Bağlı Değişim Değerleri

t, dk	C1 (mg/L)	C2 (mg/L)	C3 (mg/L)	C4 (mg/L)	C5 (mg/L)	C6 (mg/L)
0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
30	9,3	19,9	29,9	38,0	49,8	62,6
60	4,2	19,9	33,5	51,6	68,2	47,5
120	12,0	24,9	43,7	39,2	55,9	40,7
180	9,2	22,0	39,7	26,3	47,4	60,8
240	13,0	30,4	40,2	41,2	52,4	62,6
240. dk Verim (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0



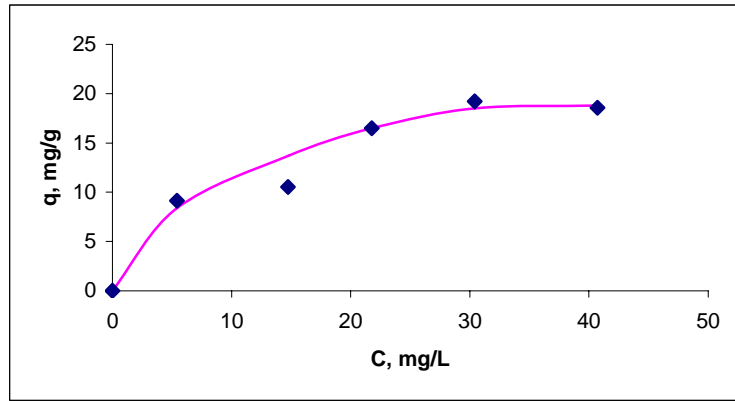
**Şekil 6.6.** Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunun Zamana Bağlı Değişimi

## 6.2. Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Modelleri

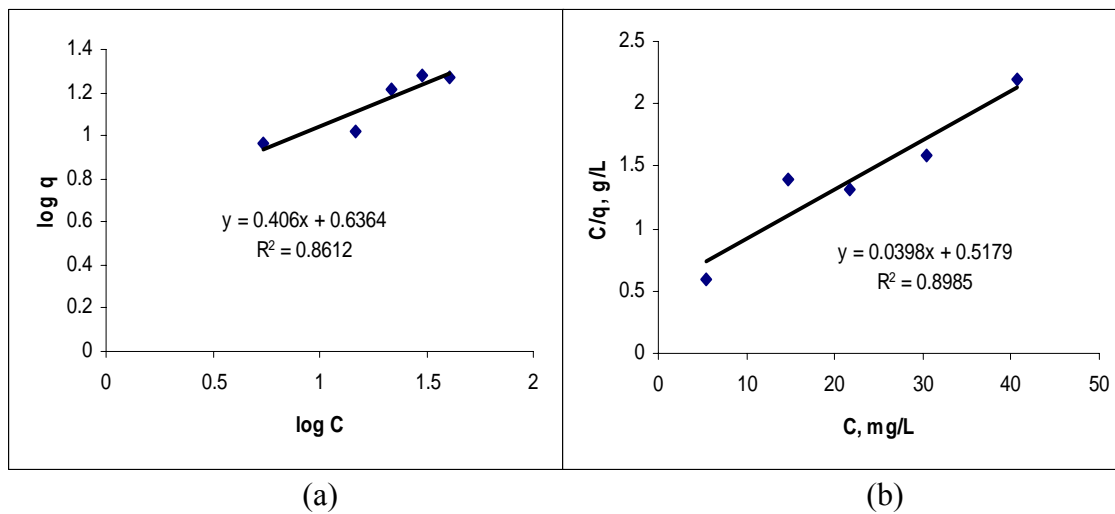
### 6.2.1. Nötral Ortamda Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

#### 6.2.1.1. Nötral Ortamda BHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

BHA'nın nötral ortam için izoterm eğrisi çıkarıldığında, uygun adsorpsiyon eğrisinin oluştuğu ve adsorpsiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Şekil 6.7'de bu sonucu desteklemektedir. Şekil 6.8.'de ise Freundlich ve Langmuir izotermi verilmektedir.



Şekil 6.7. Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi



Şekil 6.8. Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.

BHA'nın nötral ortam için Langmuir izotermine bakıldığında  $R^2$  değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç BHA'nın kimyasal bağ kuvvetleri ile bir bağlanma gerçekleştirdiğini göstermektedir. Şekil 6.8b'de bu sonucu desteklemektedir.

BHA'nın nötral ortam için Freundlich izotermine bakıldığında  $R^2$  değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç BHA'nın fiziksel bağ kuvvetleri ile de etkin bir bağlanma gerçekleştirdiğini göstermektedir. Şekil 6.8a'da bu sonucu desteklemektedir. BHA'nın adsorpsiyon kapasitesi izoterm grafiğinden (Şekil6.7) yaklaşık olarak 19 mg/g olarak bulunmuştur.

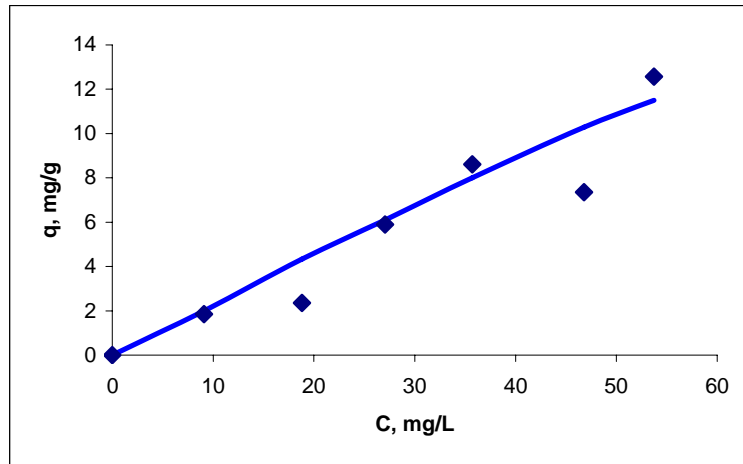
Şekil 6.8'deki bulgulardan yararlanılarak hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 6.7'de özetlenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi her iki izoterm için de yüksek sayılabilecek tutarlılıklara ulaşılması sistemde hem fiziksel hem de kimyasal kuvvetlerin bir arada etkinliğine işaret etmekte ancak her ikisi arasındaki yarışın sistemi yavaşlattığını bu sebeple hesaplanan kapasitenin 25 mg/g civarında kaldığını göstermektedir. Hesaplanan kapasite değeri (25 mg/g) Şekil 6.7'den bulunan ile (19mg/g) yaklaşıktır.

**Tablo 6.7.** Nötral Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri

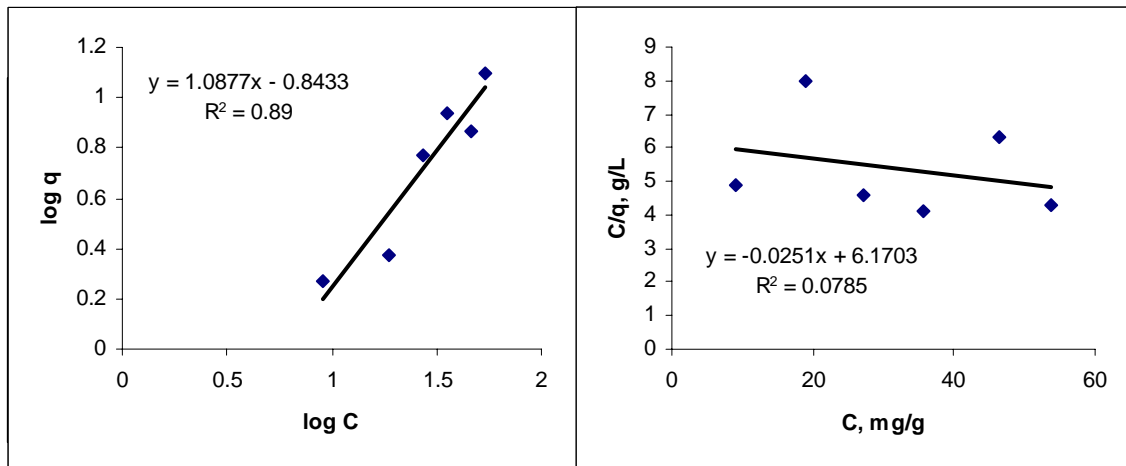
Adsorban	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_d$	$R^2$
BHA	4.3	0.4	0.8612	25.1	13	0.8985

### 6.2.1.2. Nötral Ortamda EHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

EHA'nın nötral ortam için izoterm eğrisi çıkarıldığında (Şekil 6.9), doğrusal adsorpsiyon eğrisinin oluştuğu ve adsorpsiyonun nispeten düşük düzeyde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Şekil 6.10.'da da Freundlich ve Langmuir izotermi verilmektedir.



Şekil 6.9. Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi



(a)

(b)

Şekil 6.10. Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.

EHA'nın nötral ortam için verilen (Şekil 6.10a) Freundlich izotermine bakıldığında  $R^2$  değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç EHA'nın fiziksel bağ kuvvetleri ile etkin bir bağlanma gerçekleştirdiğini göstermektedir. EHA'nın adsorpsiyon kapasitesi izoterm grafiğinden (Şekil 6.9) yaklaşık olarak 11 mg/g bulunmuştur.

EHA'nın nötral ortam için Langmuir izotermine bakıldığında (Şekil 6.10b)  $R^2$  değerinin %7 olduğu görülmektedir. Bu sonuç EHA'nın kimyasal bağ kuvvetleri ile bir bağlanma gerçekleştiremediğini göstermektedir.

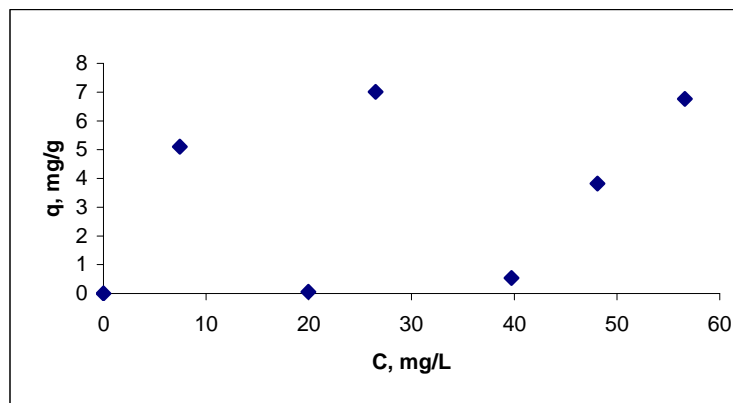
**Tablo 6.8.** Nötral Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri

Adsorban	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_d$	$R^2$
EHA	0.14	1.08	0.89	-39.84	6.17	0.0785

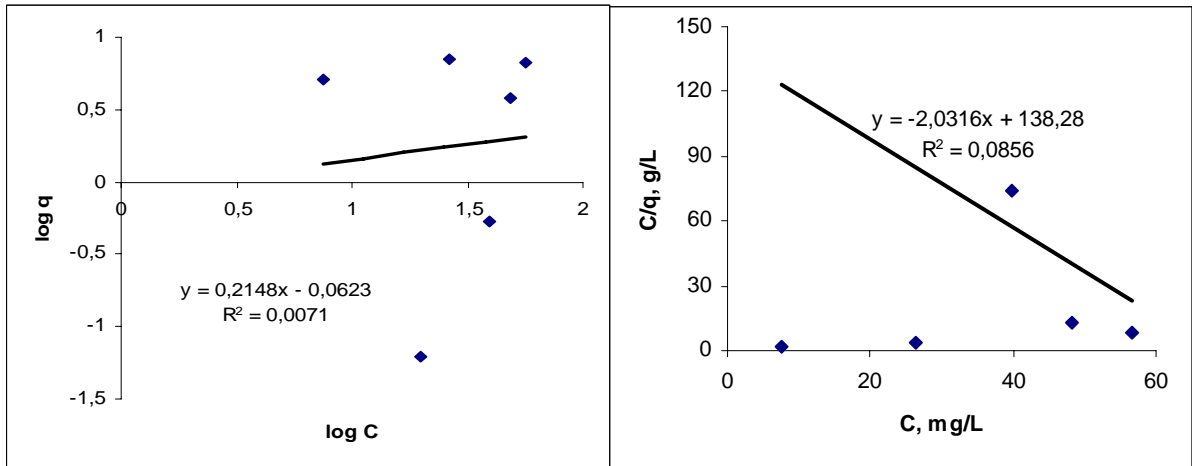
Tablo 6.8’de özetlenen izoterm bulgularına bakıldığında nötral ortamda EHA’nın Freundlich izotermine uyduğu, sadece fiziksel kuvvetlerin daha baskın olduğu bir adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Belirlenen kapasitenin BHA’dan düşük olması beklenen bir durumdur. Bu bulgular Bölüm 6.1’de elde edilen giderim verimleri ile paralellik göstermektedir.

### 6.2.1.3. Nötral Ortamda AK’nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

Aktif karbonun izoterm eğrisinde baktığımızda noktaların dağınık bir dağılım gösterdiği görülmektedir (Şekil 6.11). Önceki bölümlerde giderimin gerçekleşmediği sonucu elde edilmişti. Burada izoterm grafiğinin karakteristik bir eğri vermemesi de bu sonuca dayanmaktadır. Şekil 6.12’de Freundlich ve Langmuir izotermi verilmiş ve Tablo 6.9’da yine de hesaplanmış ancak görüldüğü gibi sistem hiç birine uygunluk göstermemiştir.



**Şekil 6.11.** Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi



(a) (b)  
**Şekil 6.12.** Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.

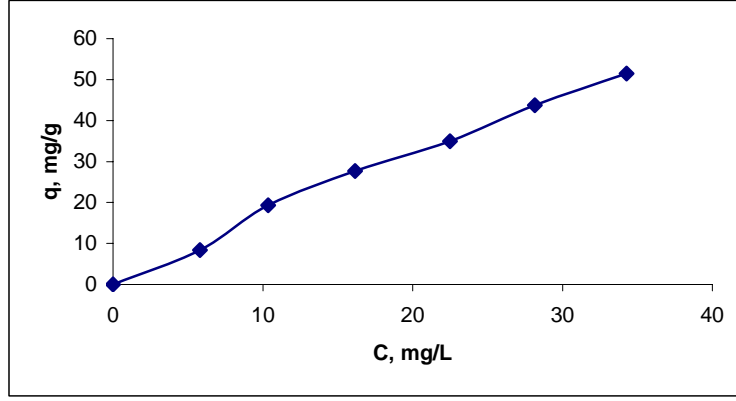
**Tablo 6.9.** Nötral Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri

Adsorban	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_d$	$R^2$
AK	0.87	0.21	0.0071	-0.49	-68.06	0.0856

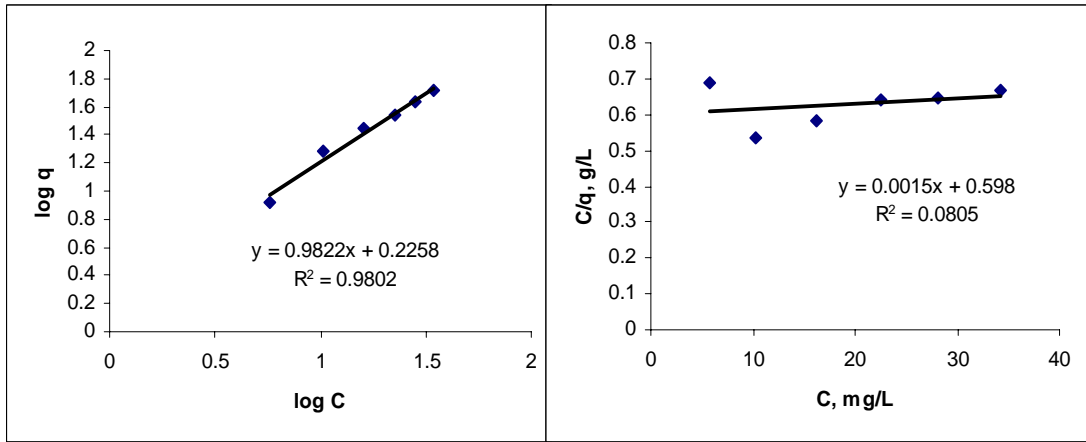
## 6.2.2. Asidik Ortamda Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

### 6.2.2.1. Asidik Ortamda BHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

BHA'nın asidik ortam için izoterm eğrisi çıkarıldığında, doğrusal adsorpsiyon eğrisinin oluştuğu ve adsorpsiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 6.13). Şekil 6.14'de ise Freundlich ve Langmuir izotermi verilmiştir.



Şekil 6.13. Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi



(a)

(b)

Şekil 6.14. Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.

Şekil 6.14 a ve b karşılaştırıldığında sistemin Freundlich izotermine oldukça yüksek bir korelasyon ile uyarken Langmuir izotermine hiç uymadığı görülmektedir. Fiziksel kuvvetlerin etkinliğini gösteren bu durum nötral ortam bulgularına benzerdir. Her ne kadar nötral ortamda BHA Langmuir izotermine de uygunluk sağlasa da hümik asitlerin genel olarak Freundlich izotermine yüksek korelasyon ile uyduğu belirlenmiştir. Asidik ortamda elde edilen izoterm sabitleri Tablo 6.10'da özetlenmiştir.

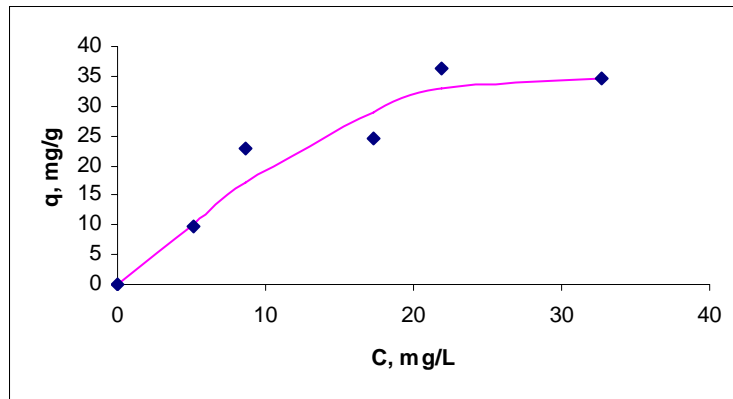
**Tablo 6.10.** Asidik Ortamda BHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri

Adsorban	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_d$	$R^2$
BHA	1.68	0.98	0.9802	666.6	398.67	0.0805

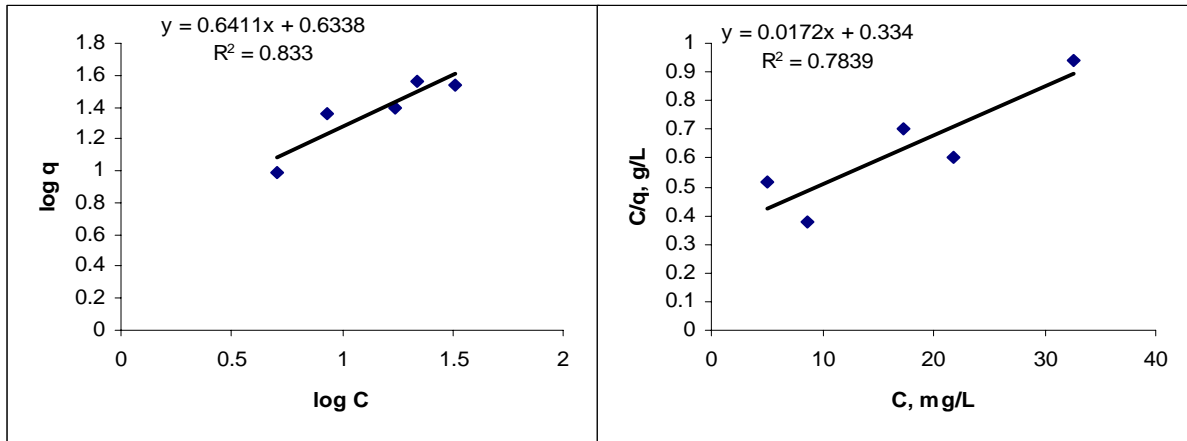
BHA'nın adsorpsiyon kapasitesi Şekil 6.13'den yaklaşık olarak 51 mg/g olarak bulunmuştur. Şimdiye kadar elde edilen kapasiteler arasında en yüksek değer bu koşulda elde edilmiştir.

#### 6.2.2.2. Asidik Ortamda EHA'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

EHA'nın asidik ortam için çıkarılan izoterm eğrisi Şekil 6.15'de görülmektedir ve uygun adsorpsiyon eğrisinin oluştuğu ve maksimum kapasitenin yaklaşık 32 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.16'da ise Freundlich ve Langmuir izotermi verilmiştir.



**Şekil 6.15.** Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunun İzoterm Eğrisi



**Şekil 6.16.** Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.

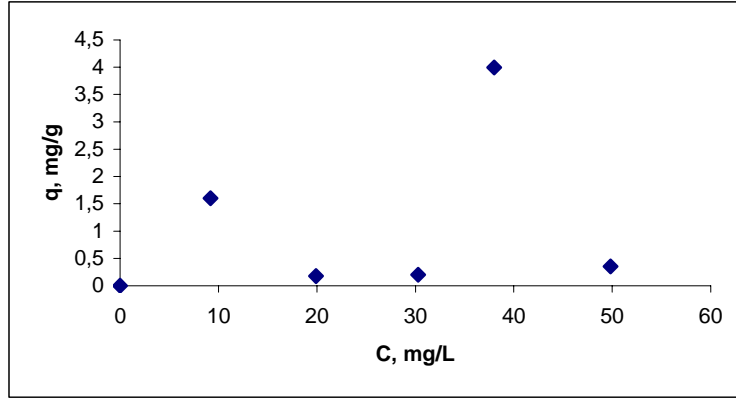
Asidik ortamda EHA'nın Pb(II) adsorpsiyonunda her iki izoterm de yakın korelasyonda uygunluk gösterdiği Şekil 6.16'da görülmektedir. Bu korelasyonların da yüksek sayılabilecek değerlerde olması, sistemde fiziksel ve kimyasal bağlanma kuvvetlerinin birlikte etkin olduğuna işaretler. Elde edilen izoterm sabitleri Tablo 6.11'de özetlenmiştir. Tablodan elde edilebilecek bir başka bulgu ise maksimum kapasitenin 58 mg/g değerinden büyük olmasıdır ki bu değer şimdiye kadar diğer koşullarda gözlenenlere kıyasla en yüksek değerdir. Bu bulgu önceki bölümde giderim verimleri kıyaslamasıyla ulaşılan sonuca paralel olmakla birlikte ilk kez bu koşulda grafikten gözlenen ile izotermden hesaplanan kapasiteler farklılık arz etmektedir.

**Tablo 6.11.** Asidik Ortamda EHA ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri

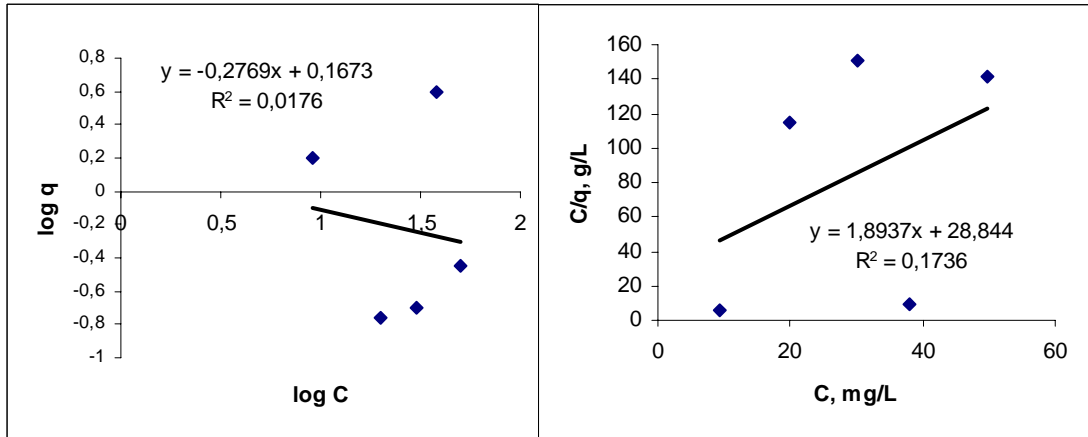
Adsorban	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_d$	$R^2$
EHA	4.3	0.64	0.833	58.14	0.33	0.7839

### 6.2.2.3. Asidik Ortamda AK'nın Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 6.17'de AK için izoterm eğrisine bakıldığında noktaların dağınık bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu da giderimin gerçekleşmediği sonucunu desteklemektedir. Şekil 6.18'de Freundlich ve Langmuir izotermi verilmektedir.



Şekil 6.17. Asidik Ortamda Aktif Karbon ile Pb(II) Adsorpsiyonu İzoterm Eğrisi



Şekil 6.18. Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda (a) Freundlich İzotermi Grafiği; (b) Langmuir İzotermi Grafiği.

AK ile Pb(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermi her ikisinin de  $R^2$  değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil 6.18). Bu da aktif karbonun asidik ortamda fiziksel yada kimyasal bağ kuvvetlerinin her ikisiyle de bir bağlanma gerçekleştirmediğini göstermektedir. Notral koşullarda da elde edilen benzer durum Tablo 6.12'de özetlenen izoterm sabitlerinde de paralellik arz etmektedir.

**Tablo 6.12.** Asidik Ortamda AK ile Pb(II) Adsorpsiyonunda İzoterm Sabitleri

Adsorban	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	$k_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_d$	$R^2$
AK	1.47	-0.27	0.0176	0.53	15.23	0.1736

Buraya kadar elde edilen bulgular ve yapılan hesaplamalarda sulu çözeltiden Pb(II) adsorpsiyonunda, sentezlenen hümik asitlerin AK'a kıyasla daha iyi performans gösterdiği ortaya konmuştur. Bu durum Tablo 6.13'de verilen genel sayısal özetle daha belirgin olarak görülmektedir.

**Tablo 6.13.** Çalışılan Bütün Koşullarda Ulaşılan Verim, Kapasite ve Süreler

Adsorban	Max. Verim, %		Max. Kapasite, mg/g		Min. Süre, dk.	
	Nötral Ortamda	Asidik Ortam	Nötral Ortamda	Asidik Ortam	Nötral Ortamda	Asidik Ortam
BHA	10-30	40-50	19-25	51	120	60
EHA	0-10	40-55	11	32-58	180	60
AK	0-10	0	5-6	0	240	-

Tablo 6.13'de çalışılan bütün koşullarda şimdiye kadarki bölümlerde yapılan çıkarımların ve hesaplamaların sonuçları bir arada görülmektedir. Bunların birlikte değerlendirilmesi sonucunda asidik ortamda çalışmanın nötral ortama kıyasla belirgin bir üstünlüğünün olduğu, BHA ve EHA'nın verim ve kapasite olarak yakınlığının yanısıra, önerilen bekleme sürelerinin de eşit ve 1 saat gibi oldukça kısa bir süre olduğu ve ikisi birbiriyle kıyaslandığında nötral ortamda BHA'nın asidik ortamda ise EHA'nın nisbeten daha başarılı olduğu söylenebilmektedir.

Yapılan izoterm hesaplamaları ve değerlendirmeleri sonucu elde edilen izoterm bulguları Tablo 6.14'de özetlenmiştir.

**Tablo 6.14.** Bütün Koşullarda Elde Edilen İzoterm Sonuçları

Adsorban	Uygun İzoterm		$r^2$	
	Nötral Ortam	Asidik Ortam	Nötral Ortam	Asidik Ortam
BHA	Langmuir Freundlich	Freundlich	0.90 0.86	0.98
EHA	Freundlich	Freundlich	0.89	0.83
AK	-	-	-	-

Tablo 6.14’de görüldüğü gibi AK için uygun izoterm belirlenmesi yapılmamıştır. Tablo 6.13’deki verim ve kapasite bulgularında da bu durum gözlemlendiğinden AK için uygun izoterm seçilmemesi doğaldır. Hümik asitlerde ise gözlenen en belirgin bulgu gerek nötral gerekse asidik koşullarda oldukça iyi korelasyon ile Freundlich izotermine uygunluk sağlanmasıdır. Bu da Pb(II) adsorpsiyonunda fiziksel kuvvetlerin daha etkin rol oynadığını göstermektedir. Aslında bu çalışmanın literatür kısmında verilen bilgilerle birlikte değerlendirme yapıldığında hümik asidin yapısındaki fonksiyonel grupların kimyasal bağlanmaya daha müsait olduğu düşünülmekteydi. Bunun gerçekleşmemesinin en önemli sebebinin Pb(II) moleküler yapısı ve iyon ilgisi olabileceği söylenebilmektedir. Bunun daha net ortaya konulabilmesi bu çalışmanın devamı niteliğinde yapılabilecek ilave çalışmalarda farklı koşulların denenmesi ile sağlanabilecektir.

## 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada Konya bölgesinde bulunan düşük kaliteli linyit rezervlerinden Beyşehir ve Ermenek yörelerine ait örnekler alınarak bunlardan katı formda, çözünürlüğü düşük olan hümik asitler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hümik asitlerin (BHA ve EHA) sulu çözeltilerden Pb(II) adsorplayabilirlikleri ortaya konulmuştur. Bilinen en etkili adsorban olan aktif karbon (AK) ile de aynı denemeler tekrarlanarak kıyaslama yapılmıştır. Zaman ve başlangıç konsantrasyonunun etkilerinin yanısıra ortam pH'nın etkisinin olup olmadığı da nötral ve asidik ortamda yapılan denemelerin sonuçlarına göre kıyaslanmıştır.

Elde edilen bulgular ve yapılan değerlendirmeler ışığında bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilmektedir:

- Sentezlenen BHA ve EHA çözeltiden Pb(II) adsorplamada AK'a kıyasla daha başarılıdır. Ancak, çalışılan bütün koşullarda elde edilen verim ve kapasite değerleri çok yüksek değildir.
- Ortamda Pb(II) giderim verimleri açısından kıyaslama yapıldığında nötral koşullarda %10-30 aralığı ile BHA'nın en başarılı olduğu, buna karşılık EHA ve AK'nın %0-10 gibi düşük verimlere ulaşabildiği gözlenmektedir.
- Nötral ortamda elde edilen maksimum kapasite değerleri için kıyaslama yapıldığında en yüksek kapasiteli BHA'nın (19-25 mg/g) ardından 11 mg/g ile EHA gelmiş ve AK en düşük kapasite ile (5-6mg/g) bunların ardında kalmıştır.
- Nihai arıtım seviyesine ulaşma süresi de gerekli minimum arıtma süresi olarak değerlendirilmiş ve 120 dk ile BHA, 180 dk ile EHA ve 240 dk ile AK sıralaması elde edilmiştir.
- Buraya kadar ki sonuçlardan açıkça görüldüğü gibi nötral koşullarda verim, kapasite ve süre açısından başarı sıralaması BHA>EHA >AK şeklindedir.
- Asidik ortam koşullarında verim kıyaslaması yapıldığında en verimli olarak EHA gözlenirken (%40-55) bunu %40-50 ile BHA takip etmiş, AK herhangi bir başarı gösterememiştir.
- Verim bulgusuna paralel olarak EHA en yüksek kapasiteye sahipken (32-58 mg/g) BHA 51 mg/g ile buna oldukça yakın kapasitede gözlenmiş AK için ise bir kapasite bulgusu elde edilememiştir.

- Gereken minimum arıtma süresi asidik koşullarda EHA ve BHA için 60 dk olarak belirlenirken AK için bir arıtım süresinden söz edilememektedir.
- Bu durum asidik koşullarda verim, kapasite ve süre açısından başarı sıralaması EHA>BHA>AK şeklindedir.
- Nötral ve asidik koşullarda elde edilen performans sıraları birbirinden farklıdır. Ancak nötral ve asidik koşulların en iyilerinin performansları birbirleri ile kıyaslandığında daha belirgin ve kesin bir sonuç elde edilmektedir. Buna göre asidik koşullarda elde edilen verimler ve kapasiteler nötral koşullara kıyasla daha yüksek , gerekn arıtım süreleri de daha kısadır.
- Bu bulgulardan hareketle çalışılan tüm koşullar arasında önerilebilecek başarılı uygulama asidik koşullarda olmalıdır ve bu koşulda EHA>BHA>AK sıralamasıyla performans elde edilebilmektedir.
- İzoterm hesaplarının sonucunda BHA ve EHA'nın gerek nötral ve gerekse asidik koşullarda Pb(II) gideriminin Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Buna göre Pb(II) tutulmasında fiziksel kuvvetlerin etkinliğinden söz edilebilmektedir.
- AK ile başarılı giderim yapılması beklenirken bu sağlanamamıştır. Bunun sebepleri olarak iki konu üzerinde durulmaktadır. Birincisi: Pb(II)'nin molekül ağırlığı yüksek olduğu için aktif karbonun yüzeyinde tutunamamış olabilir, İkincisi ise kullanılan stok çözeltinin Pb(II)'nin NO<sub>3</sub> tuzu olması şeklinde düşünülmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda iyon seçiciliğinde NO<sub>3</sub> iyonlarının etkinliği söz konusu olabilmektedir.
- Çalışmada EHA ve BHA'nın adsorban madde olarak etkinliği ortaya konmuştur. Bu iki maddeden daha yüksek performans elde edilebilmesi için daha farklı koşullarda ilave çalışmaların yapılabileceği önerilmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Altuğ, F., 1990. Çevre Sorunları, Uludağ Üniv. Güçlendirme Vakfı, Yayın No:41, Uludağ Üniv. Basımevi, Bursa, 30.
- Aydın, B.F. ve Atlan E., 1983. Haliçte Su Kirliliğini Oluşturan Faktörlerin Tüm Mevsimler Boyunca Dağılımı, Tübitak MAM 499, Doğa, Sayı 7.
- Baruach, M. and Upreti, M., 1994. Fuel, 73, 273.
- Benedetti, M., Milne, C., Kinniburgh, D., Riemsdijk and Koopal, W.V. L., 1995. Environ. Sci. Technol., 29,446.
- Berkem, A.R. ve Bayburt S., 1986. Fizikokimya, İTÜ Yayınları, İstanbul.
- Çubukçu, E., 1998. Krom(IV), Bakır(II), Demir(III) İyonlarının Tek ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde R. Arhizus'la Biyosorpsiyonunun Sürekli Karıştırmalı Kaplarda İncelenmesi (yüksek mühendislik tezi), Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Eligwe, C. and Okolue, N., 1994. Adsorption of Iron(II) by a Nigerian Brown Coal, Fuel, 73, 4, 569-572.
- Fakushina, M., Tanaka, S. and Taga, M., 1994. Int. J. Environ. Anal. Chem., 56, 229 .
- Foissy, A., Elattar, A. and Lamarche, J.M., 1983. Adsorption of Polyacrylic Acid on Titanium Dioxide, J. Colloid Interface Sci., 96,1, 275- 287.
- Gamajunow, J., Maslennikow, B. and Szulman, J., 1991. Chim. Twerd. Topl., 3, 32.
- Göçhan, C., 1998. Endüstriyel Atıksulardaki İkili Ağır Metal İyonları Karışımlarının Tutuklanmış Chlorella Vulgaris'e Biyosorpsiyonunun Dolgulu Kolon Reaktörde İncelenmesi (yüksek mühendislik tezi), Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gündüz, T., 1994. Çevre Sorunları, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- Heise, Karl-Heinz; Brendler and Vinzenz, 1999. Radiochemie, 22, 12.
- Hutchinson, G.E., Willey, J. and Sons, 1957. A Treatise on limnology, Inc., 1,NY.
- Ibarra, J.V., Osacar, J. and Gavilan, J.M., 1979. Retention of Metallic Cations by Lignites and Humic Acid, Fuel, 58,11, 827-836.
- Jin, X., Bailey, W., Yu. and Lynch, A., 1996. Kinetics of Single and Multiple İon Sorption Processes on Hümic Substances, Soil Sci., 161, 509-520.

- Kara, H., 1989. Bazı Linyitlerden Elde Edilen Hümik Asitlerin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kerndorff, H. and Schnitzer, M., 1980. Sorption of Metals on Humic Acid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44,11, 1701-1708.
- Kılçarslan, S., 1999. The Adsorption of  $Cr^{+6}$ ,  $Pb^{+6}$  and  $Cu^{+6}$  İons by Microorganisms Produced in the Nutrition Mediums Containing Heavy Metal İons, Ms. Science Thesis, Department of Chemical Engineering, Ankara.
- Komissarov, I.D. and Loginov, L.F., 1993. Gominoviye Veşestva v Biosfere, Nauka, Moskow.
- Ladonin, D. and Margolina, S., 1997. *Počvovedenie*, 7, 806.
- Laffert, C. and Hobdey, M., 1990a. *Fuel*, 69, 84.
- Laffert, C. and Hobdey, M., 1990b. *Fuel*, 69, 78.
- Lisztwan, J., 1996. *Chim. Twerd. Topl.*, 3, 3.
- Manunza, B., Deiana, S., Maddau, V., Gessa, C. and Seeber, R., 1995. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 1570.
- Meng, J., 1998. Spectroscopic Study of Organo-Clay and Humic Acid, Doctor of Philosophy in Chemistry, Wyoming Univesity Department of Chemistry, Laramie.
- Murakami, K., Ozaki, J. and Nishiyama, Y., 1995. *Fuel Process. Technol.*, 43, 95.
- Murakami, K., Yamada, T., Fuda, K., Matsunga, T. and Nishiyama, Y., 1997. The Cation Exchange Properties of the Heat-Treated Austrailon Brown Coal in the Water- Organic Compounds Mixed Solution, 76,12, 1085-1090.
- Orlow, D., Solownikowa, L. and Sawrowa, A., 1995. *Dokl. Akad. Nauk*, 345, 535.
- Orfe Teknik Mühendislik, 1999. Leonardite İçindeki Hümik Asitler Nelerdir?, Teknik Notu, Properties of Humic Acid.
- Pekin, B., 1996. *Fizikokimya II*, Cilt 2, İkinci baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Randle, K. and Hartmann, E., 1995. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 303.
- Schnitzer, M. and Khan, S.U., 1972. The Retention of Hydrophobic Organic Compounds by Humic Acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 7, 745-754.
- Seki, H. and Suzuki, A., 1995. Adsorption of Heavy Metal İons onto Insolubilized Humic Acid, *Journal of Colloid and Interface Science*, 17, 490-494.

Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1997. Çevre mühendisliğinde Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

Stuart,A., 1986. Fuel, 65, 1003.

Yiğit, F., 1986. Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.