



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

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DOĞAL ADSORBAN VOLKANİK TÜF (AKSARAY/SELİME)
İLE SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esin OTMANBÖLÜK

DANIŞMAN

Doç. Dr. Levent ALTAŞ

AKSARAY, 2017

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 112301401 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Esin OTMANBÖLÜK”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “DOĞAL ADSORBAN VOLKANİK TUF (AKSARAY/SELİME) İLE SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Levent ALTAŞ**
 Aksaray Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Hüseyin CÜCE**
 Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. İsmail ŞİMŞEK**
 Aksaray Üniversitesi

Teslim Tarihi : 29 Haziran 2017

Savunma Tarihi : 20 Temmuz 2017

ÖNSÖZ

Bu çalışmada atıksularda bulunan ağır metallerin doğal adsorban (volkanik tuf) kullanılarak giderilmesi ve bu sayede su kirliliğinin önlenmesi amaçlanmıştır. Doğal adsorban olarak kullanılan volkanik tuf, Aksaray ili Güzelyurt ilçesi Selime kasabası bölgesinden toplanmıştır. Özellikle endüstriyel kaynaklı atıksularda bulunan ağır metaller $\text{Cr}^{3+,6+}$, Ni^{2+} ve Zn^{2+} için adsorpsiyon ile giderim araştırılmıştır. Adsorpsiyon verimini etkileyebilecek parametreler (karıştırma süresi, adsorban miktarı, adsorban tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH ve ortam sıcaklığı) her bir ağır metal için ayrıntılı şekilde incelenmiş ve giderim için optimum koşullar ortaya konmuştur.

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışmada alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım. Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Esin OTMANBÖLÜK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Levent ALTAŞ'a, laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini ve emeğini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. İsmail ŞİMŞEK'e ve çevre mühendisliği bölümünün diğer değerli öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen, sevgilerini ve ilgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, beni her konuda yüreklendiren babam Prof. Dr. Necati GÜLBAHAR'a ve annem Ayşe GÜLBAHAR'a, hayat arkadaşım, sevgili eşim Yük. Elektronik ve Haberleşme Mühendisi Hikmet OTMANBÖLÜK'e ve iki sene önce hayatıma giren, beni sevgisiyle motive eden canım oğlum Arda OTMANBÖLÜK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
DOĞRULUK BEYANI.....	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÖZET.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Ağır Metaller.....	2
1.1.1 Krom	4
1.1.2 Nikel.....	5
1.1.3 Çinko.....	6
1.2 Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	7
1.3 Adsorpsiyon	9
1.3.1 Adsorpsiyon teorisi	10
1.3.2 Adsorpsiyon çeşitleri.....	11
1.3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	11
1.3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon	12
1.3.2.3 İyonik adsorpsiyon	13
1.3.2.4 Biyolojik adsorpsiyon	14
1.3.3 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	14
1.3.3.1 pH.....	15
1.3.3.2 Sıcaklık.....	15
1.3.3.3 Temas süresi.....	15
1.3.3.4 Çözelti konsantrasyonu	15
1.3.3.5 Karıştırma.....	15
1.3.3.6 Adsorbanın yüzey alanı ve miktarı	16
1.3.4 Adsorpsiyon izotermi.....	16
1.3.4.1 Langmuir izoterm modeli	18
1.3.4.2 Freundlich izoterm modeli	20
1.3.4.3 Diğer izotermi	21
1.3.5 Adsorpsiyon kinetiği	23
1.3.5.1 Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik model	23
1.3.5.2 Pseudo (yalancı) ikinci derece kinetik model	24
1.3.6 Adsorpsiyon termodinamiği.....	25
1.4 Adsorban Maddeler.....	26
1.4.1 Aktif karbon	27
1.4.2 Çürümüş bitki turbası.....	27
1.4.3 Kitosan	27
1.4.4 Zeolitler	28
1.4.5 Kil minerali	28
1.4.6 Endüstriyel atıklar	28
1.4.7 Tarımsal atıklar	29
1.4.8 Volkanik tüf	29

2. LİTERATÜR ÖZETİ	31
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	34
3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde Ve Çözeltiler.....	34
3.1.1 Stok Cr ³⁺ çözeltisi (1000 mg/L).....	34
3.1.2 Stok Ni ²⁺ çözeltisi (1000 mg/L).....	34
3.1.3 Stok Zn ²⁺ çözeltisi (1000 mg/L)	34
3.1.4 Volkanik tüf	35
3.2 Kullanılan Cihaz Ve Malzemeler.....	35
3.3 Deneysel Çalışmalar.....	35
3.3.1 Adsorbanın hazırlanması.....	36
3.3.2 Karıştırma süresi	36
3.3.3 Adsorban madde miktarı	37
3.3.4 Adsorban tanecik boyutu	37
3.3.5 Karıştırma hızı.....	37
3.3.6 pH değişimi	38
3.3.7 Ortam sıcaklığı.....	38
3.3.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile adsorbanın mikroyapı analizi .	39
3.3.9 X-Ray floresans (XRF) ile adsorbanın kimyasal bileşim analizi.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
4.1 Karıştırma Süresi.....	41
4.2 Adsorban Miktarı	43
4.3 Tanecik Boyutu	45
4.4 pH.....	46
4.5 Karıştırma Hızı.....	48
4.6 Ortam Sıcaklığı	50
4.7 Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	56
4.7.1 Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik model.....	56
4.7.2 Pseudo (yalancı) ikinci derece kinetik model	59
4.8 İzoterm Çalışmaları.....	61
4.8.1 Langmuir izotermi.....	61
4.8.2 Freundlich izotermi	63
4.9 Termodinamik Çalışmalar.....	65
4.10 Adsorban Yüzey Ve Kimyasal Özellikleri.....	68
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
5.1 Sonuçlar.....	73
5.2 Öneriler	75
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ.....	80

ÖZET

DOĞAL ADSORBAN VOLKANİK TÜF (AKSARAY/SELİME) İLE SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada volkanik tüf kullanılarak üç farklı ağır metalin ($\text{Cr}^{3,6+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+}) sucul ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Adsorplayıcı madde olarak Aksaray'ın Güzelyurt ilçesi Selime kasabası bölgesinden temin edilen volkanik tüf kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik çalışmaların yanında, adsorpsiyon verimi üzerine etkisi olan faktörler (karıştırma süresi, adsorban miktarı, adsorban tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH ve ortam sıcaklığı) her bir ağır metal için ayrıntılı olarak incelenmiştir. Cr^{3+} iyonu için optimum karıştırma süresi 45 dk, adsorban madde miktarı 0.50 g, adsorban tanecik boyutu 230 mesh bulunmuştur. Ni^{2+} iyonu için optimum karıştırma süresi 30 dk, adsorban madde miktarı 0.75 g, adsorban tanecik boyutu 120 mesh bulunmuştur. Zn^{2+} iyonu için optimum karıştırma süresi 15 dk, adsorban madde miktarı 0.75 g, adsorban tanecik boyutu 120 mesh bulunmuştur. Her bir ağır metal için optimum karıştırma hızı 250 rpm, ortam pH değeri 5 ve ortam sıcaklığı 25°C olarak belirlenmiştir. Cr^{6+} iyonu volkanik tüf ile adsorbe edilememiştir. Seçilen her bir metal için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, pseudo 1. derece ve pseudo 2. derece adsorpsiyon hız kinetikleri, termodinamik parametreler (ΔH° , ΔG° , ΔS°) ile adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Tüm ağır metallerin pseudo 2. derece hız kinetiğine ve Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. q_e (mg/g) ve K_L (L/mg) değerleri sırasıyla Cr^{3+} için 19.37 ve 9.23, Ni^{2+} için 16.63 ve 36.23, Zn^{2+} için 18.93 ve 384.62 olarak bulunmuştur. ΔH° ve ΔS° değerleri sırasıyla Cr^{3+} için -58.45 kJ/mol ve 0.25 kJ/mol $^\circ\text{K}$, Ni^{2+} için -79.87 kJ/mol ve 0.29 kJ/mol $^\circ\text{K}$, Zn^{2+} için -41.01 kJ/mol ve 0.17 kJ/mol $^\circ\text{K}$ olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, Adsorpsiyon, Volkanik Tüf, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik.

ABSTRACT

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER WITH NATURAL ADSORBENT VOLCANIC TUFF (AKSARAY/SELİME)

In this study, three different heavy metals ($\text{Cr}^{3,6+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+}) removal of the prepared the aquatic environment with natural adsorbent volcanic tuff were studied. Volcanic tuff taken from Selime/Aksaray and used as adsorbent. In addition to adsorption isotherms and the work of thermodynamics, factors affecting adsorption efficiency were investigated such as mixing time, quantity of adsorbent, adsorbent particle size, mixing speed, pH, ambient temperature for each heavy metal. For Cr^{3+} optimum mixing time 45 min, quantity of adsorbent 0.50 g, adsorbent particle size 230 mesh was found. For Ni^{2+} optimum mixing time 30 min, quantity of adsorbent 0.75 g, adsorbent particle size 120 mesh was found. For Zn^{2+} optimum mixing time 15 min, quantity of adsorbent 0.75 g, adsorbent particle size 120 mesh was found. Also for each heavy metal was determined optimum pH value 5 and optimum mixing speed 250 rev/min and ambient temperature 25°C. Cr^{6+} ion cannot be adsorbed by volcanic tuff. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms, adsorption kinetics (for pseudo first order and pseudo second order) and thermodynamics (ΔH° , ΔG° , ΔS°) were determined from by each heavy metal. According to experimental results the most appropriate isotherm and kinetic model were determined Langmuir isotherm model and pseudo second degree equation. q_e (mg/g) and K_L (L/mg) values were calculated respectively 19.37 and 9.23 for Cr^{3+} , 16.63 and 36.23 for Ni^{2+} , 18.93 and 384.62 for Zn^{2+} . ΔH° and ΔS° values were calculated respectively -58.45 kJ/mol and 0.25 kJ/mol $^\circ\text{K}$ for Cr^{3+} , 79.87 kJ/mol and 0.29 kJ/mol $^\circ\text{K}$ for Ni^{2+} , -41.01 kJ/mol and 0.17 kJ/mol $^\circ\text{K}$ for Zn.

Keywords: Heavy Metal, Adsorption, Volcanic Tuff, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1: Organik maddenin aktif karbon üzerinde adsorpsiyon basamakları	11
Şekil 1.2: Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	17
Şekil 4.1: Karıştırma süresinin kirletici adsorpsiyonuna etkisi	42
Şekil 4.2: Adsorban miktarının kirletici adsorpsiyonuna etkisi	44
Şekil 4.3: Adsorban tanecik boyutunun kirletici adsorpsiyonuna etkisi.....	46
Şekil 4.4: Ortam pH değerinin kirletici adsorpsiyonuna etkisi	47
Şekil 4.5: Karıştırma hızının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.....	49
Şekil 4.6: Cr^{3+} için ortam sıcaklığının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.....	52
Şekil 4.7: Ni^{2+} için ortam sıcaklığının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.....	54
Şekil 4.8: Zn^{2+} için ortam sıcaklığının kirletici adsorpsiyonuna etkisi	56
Şekil 4.9: Cr^{3+} için pseudo birinci derece hız grafiği	57
Şekil 4.10: Ni^{2+} için pseudo birinci derece hız grafiği	57
Şekil 4.11: Zn^{2+} için pseudo birinci derece hız grafiği.....	58
Şekil 4.12: Cr^{3+} için pseudo ikinci derece hız grafiği.....	59
Şekil 4.13: Ni^{2+} için pseudo ikinci derece hız grafiği.....	59
Şekil 4.14: Zn^{2+} için pseudo ikinci derece hız grafiği	60
Şekil 4.15: Cr^{3+} için langmuir izotermi	61
Şekil 4.16: Ni^{2+} için langmuir izotermi	62
Şekil 4.17: Zn^{2+} için langmuir izotermi	62
Şekil 4.18: Cr^{3+} için freundlich izotermi	63
Şekil 4.19: Ni^{2+} için freundlich izotermi	64
Şekil 4.20: Zn^{2+} için freundlich izotermi.....	64
Şekil 4.21: Cr^{3+} adsorpsiyonu için $\ln K_c$ ve $1/T$ ilişkisi	66
Şekil 4.22: Ni^{2+} adsorpsiyonu için $\ln K_c$ ve $1/T$ ilişkisi	66
Şekil 4.23: Zn^{2+} adsorpsiyonu için $\ln K_c$ ve $1/T$ ilişkisi.....	67
Şekil 4.24: Volkanik tüfün adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü	69
Şekil 4.25: Cr^{3+} 'ün volkanik tüf ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	69
Şekil 4.26: Ni^{2+} 'nin volkanik tüf ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	69
Şekil 4.27: Zn^{2+} 'nin volkanik tüf ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü	70
Şekil 4.28: Saf suyun volkanik tüf ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Çeşitli endüstrilerin atıksularındaki ağır metaller	4
Çizelge 1.2: Dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi	20
Çizelge 3.1: Adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler ve seçilen değerler.....	36
Çizelge 3.2: Karıştırma süresi için kullanılan parametreler	37
Çizelge 3.3: Adsorban madde miktarı için kullanılan parametreler	37
Çizelge 3.4: Adsorban tanecik boyutu için kullanılan parametreler.....	37
Çizelge 3.5: Karıştırma hızı için kullanılan parametreler.....	38
Çizelge 3.6: pH değişimi için kullanılan parametreler	38
Çizelge 3.7: Ortam sıcaklığı için kullanılan parametreler	38
Çizelge 4.1: Denge zamanının belirlenmesi ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	41
Çizelge 4.2: Dengedeki adsorban miktarı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	43
Çizelge 4.3: Dengedeki tanecik boyutu ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	45
Çizelge 4.4: Dengedeki ortam pH'ı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	47
Çizelge 4.5: Dengedeki karıştırma hızı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	49
Çizelge 4.6: Cr^{3+} için denge sıcaklığı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	51
Çizelge 4.7: Ni^{2+} için denge sıcaklığı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	53
Çizelge 4.8: Zn^{2+} için denge sıcaklığı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri	55
Çizelge 4.9: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için pseudo birinci derece kinetik model katsayıları	58
Çizelge 4.10: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için pseudo ikinci derece kinetik model katsayıları	60
Çizelge 4.11: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için langmuir izoterm denklemi parametreleri	63
Çizelge 4.12: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için freundlich izoterm denklemi parametreleri	65
Çizelge 4.13: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için hesaplanan termodinamik parametreler.....	67
Çizelge 4.14: Volkanik tüfün kimyasal analizi (XRF sonuçları)	71

SİMGELER DİZİNİ

Ag	Gümüş
a_K	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
a_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)
As	Arsenik
a_S	Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Sips sabiti (mg/L) ^{-1/n}
a_T	Adsorpsiyon kapasitesi sabiti, (L/g)
b_T	Adsorpsiyon ısısını ifade eden Temkin izotermi sabiti (J/mol)
C_a	Adsorbantın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
Cd	Kadmiyum
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
Cr	Krom
Co	Kobalt
Cu	Bakır
C_s	Adsorbatın çözeltideki doyumluk konsantrasyonu (mg/L)
C₀	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
°C	Derece
Fe	Demir
Hg	Civa
k	D-R izotermi sabiti
Kc	Adsorpsiyon denge sabiti
Kcal	Kilokalori
K_f	Freundlich izoterm sabiti (L/mg)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g)

K_{To}	Toth izoterm model sabiti
k₁	Yalancı birinci dereceden kinetik modelin hız sabiti (g/mg.dak ⁻¹)
k₂	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin hız sabiti (g/mg.dak ⁻¹)
L	Litre
m	Adsorbentin kütlesi (g)
mg	Miligram
ml	Mililitre
Mn	Mangan
Mo	Molibden
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
n	Toth izoterm inde 0-1 arasında değışen üstel bir sayı
Ni	Nikel
nm	Nanometre
q_e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g)
Pb	Kurşun
Pt	Platin
Q_{max}	Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R²	Korelasyon katsayısı
R_L	Dağılma Katsayısı
Sn	Kalay
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
Th	Toryum

Tl	Talyum
U	Uranyum
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
V	Vanadyum
X	Adsorplanan madde miktarı (mg)
W	Tungsten
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (J/mol)
ΔH°	Standart Entalpi değişimi (J/mol)
ΔS°	Standart Entropi değişimi (J/mol K)
β	0 ile 1 arasında değişen bir üstel ifade
ϵ	Polanyi Potansiyeli
%	Yüzde

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunauer, Emmett ve Teller İzotermi
D-R	Dubinin-Radushkevich
EML	Emülsiyon Sıvı Membran
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LOI	Loss on Ignition
Mesh	2,54 cm. deki bir sıranın içinde bulunan delik adeti
nd	Tespit edilmedi (not dedected)
PFO	Pseudo First Order Kinetic
Ppm	Miligram/litre
PSO	Pseudo Second Order Kinetic
Rpm	Devir/dk
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRF	X-Ray Flouresans

1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşme ve nüfus artışı, gelişen endüstriyel faaliyetler, çarpık yapılaşma ve bilinçsiz tarım uygulamaları doğal su kaynaklarının çok hızlı bir şekilde tüketilmesi, kirlenmesi ve teminin giderek zorlaşmasına sebep olmaktadır. Doğada sürekli çevrim halinde olan su, bünyesine arıtılması zor kirleticileri katarak ekosistem içerisinde riskli bir duruma gelmiştir. Su kirliliğine sebep olan bu maddeler arasında en önemlilerinden birisi ağır metallerdir. Doğal yollarla su ortamında bulunabilmekle beraber başlıca ağır metal kaynakları; metal üretim ve işleme sanayi, madencilik, petrol rafinerisi, boya sanayi, cam endüstrisi, pil ve akümülatör üretimi yapan endüstriyel kökenli faaliyetlerdir. Bu faaliyetler sonucunda oluşan ağır metal içerikli sular, kümülatif kirletici etkisinin olması ve arıtımlarında karşılaşılan sorunlar açısından önem arz etmektedir.

Endüstriyel atıksularda bulunan başlıca ağır metallere; bakır (Cu), krom (Cr), kurşun (Pb), gümüş (Ag), mangan (Mn), civa (Hg), çinko (Zn), nikel (Ni)'dir. Arıtılmadan alıcı ortamlara ulaşan ağır metaller ilk olarak sucul bitki ve hayvanları olumsuz yönde etkiler. Besin zinciri dikkate alındığında ağır metallerin canlılardaki biyobirikimi ile sonuçlanan ikincil etkisiyle sucul olmayan türler de toksik olarak etkilenebilir. İnsan metabolizması da diğer canlılar gibi metalleri işleyip kullanamadığı için, ağır metaller zamanla çeşitli organlarda birikerek birden fazla organ ve/veya sistemi toksik olarak etkileyebilirler. Bu etki her ağır metalin özelliğine göre değişmektedir. Ancak genel olarak; vital enzim gruplarının fonksiyonlarını bloke etmekte, böbrek, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminin zarar görmesine sebebiyet vermektedirler [1].

Sulardan ağır metallerin giderimi için; iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran filtrasyonu, adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Özellikle iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, ters osmoz, gibi metotlar genellikle yüksek işletme masrafları gerektirmeleri, oluşan atık çamurlarının zor işlenir olması, çok miktarda kimyasal gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar özellikle düşük metal kontaminasyonu içeren büyük hacimli

endüstriyel atıksuların arıtılmasında daha belirgin olmakta ve proses maliyetini arttırmaktadır. Adsorpsiyon ise rejenerasyon maliyeti ve oluşan yüksek derişimde kirletici içeren sıvının bertarafı gibi dezavantajlarına rağmen herhangi bir ön işlem gerektirmeden, doğal adsorban kullanımı ile yüksek giderim verimi sağladığı için ön plana çıkmaktadır. Adsorpsiyon herhangi bir fazda çözünmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması olayıdır [2].

Ağır metal gideriminde kullanılan adsorplayıcı maddeler (adsorban); aktif karbon, zeolitler, alümina silika, uçucu kül, reçineler, killler ve jellerdir. Bunlar içerisinde aktif karbon en çok tercih edilen adsorbandır. Bununla birlikte ağır metal gideriminde daha ucuz, kolay temin edilebilen ve bol bulunabilen doğal ürünler de adsorban olarak tercih edilmektedir.

Ağır metallerin atıksulardan giderimi amacıyla son yıllarda yapılan araştırmalar çeşitli ekonomik materyallerin kullanımı ile başarılı sonuçlar alındığını göstermektedir. Bunlar, klasik yöntemlerle kıyaslandığında daha ekonomik olmaları ve daha geniş çapta uygulama potansiyelleri ile ön plana çıkmaya başlamıştır. Bentonit, pomza, tuf, perlit gibi volkanik kökenli malzemeler özellikle sulardan ağır metal gideriminde, ucuz ve bol bulunabilmeleri sebebiyle tercih edilmektedir. Özellikle volkanik tuf, krom, nikel, çinko, bakır, kurşun, demir gibi ağır metallerin gideriminde başarılı sonuçlar vermektedir.

Bu tez çalışmasında aktif karbona alternatif olarak, Aksaray ili Güzelyurt ilçesi Selime kasabası bölgesinden toplanan, doğal ve bol bulunabilen bir adsorban olan volkanik tufün, sucul ortamda bulunan Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} ve Zn^{2+} 'nin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir.

1.1 Ağır Metaller

Ağır metal terimi atom ağırlıkları yüksek olan (çoğunlukla atom numarası 20'den büyük) ve periyodik sistemin geçiş elementleri grubundaki metalleri ifade etmektedir. Fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha fazla olan elementlerdir. Bu grup yaklaşık 70 kadar elementi içermekte, fakat ekolojik öneme sahip 20 kadar ağır metal bulunmaktadır. Bunlar; arsenik (As), kadmiyum (Cd), gümüş (Ag), civa (Hg), mangan (Mn), demir (Fe), bakır (Cu), kobalt (Co), krom (Cr), kalay (Sn), kurşun (Pb), nikel (Ni), molibden (Mo), platin (Pt), toryum (Th), talyum (Ti), zirkonyum (Zr), tungsten(W), vanadyum (V), uranyum (U) ve çinko

(Zn)'dur. Bunlardan Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg, Co, As ve Cr doğal çevrede birikme eğilimi gösteren çok daha toksik elementlerdir.

Ağır metaller, zehirli özellikleri nedeniyle kirletici unsurlar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Sularda bulunan organik kirleticiler, biyolojik bozunma sonrasında zaman içerisinde yok olabilirken, ağır metallerin biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile kuvvetli zehir etkisine sahip olup, canlı organizmalar üzerinde ciddi sağlık problemleri yaratırlar. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin konsantrasyonu, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği) vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığına bağlı olarak değişir [3].

Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur [1].

Ağır metaller kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de bu suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Toksik özelliklerine rağmen birçok endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadır. Çeşitli endüstrilerin atıksularında bulunan ağır metaller Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1: Çeşitli endüstrilerin atıksularındaki ağır metaller [4].

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Karton, Kağıt ve Selüloz Sanayi		x	x		x		x	x	x	x
Organik Kimyasallar ve Petrokimya	x	x		x	x		x		x	x
Alkaliler, Klor, İnorganik Kimyasal	x	x		x	x		x		x	x
Kimyasal Gübreler	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Petrol Rafinerileri	x	x	x	x	x		x	x	x	x
Demir Çelik Dökümhaneleri	x	x	x	x	x		x	x	x	x
Demir Çelik Dışındaki Metal Sanayi	x	x	x		x		x		x	x
Motorlu Taşıt, Uçak Kaplaması	x	x	x		x			x		
Cam, Çimento ve Asbest Üretimi		x								
Tekstil Sanayi		x								
Deri Tabaklanması		x								

Bu çalışmada kirletici olarak seçilen krom, nikel ve çinkonun kimyasal özellikleri, kullanım yerleri ve arıtılma yöntemlerine kısaca değinilmiştir.

1.1.1 Krom

Gümüş beyazı renkte, sert ancak kolay kırılabilen bir metaldir. İçerdiği birçok mineralin renklerinin güzelliğinden ötürü, adını Yunanca “Renk” anlamındaki “chroma” sözcüğünden almıştır. 1797’de Fransız kimyacı Louis-Nicolas Vauquelin tarafından bulunmuştur. Krom periyodik cetvelde VI B grubunda yer alan, atom numarası 24, atom ağırlığı 51,9961 g/mol, kaynama sıcaklığı 2665°C, yoğunluğu 7,17 gr/cm³ olan bir elementtir. Kromun Cr²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺ olmak üzere üç farklı değerlikli atomu vardır. Bunlardan en kararlı ve doğada en çok bulunan Cr³⁺ iyonudur [5].

Krom çok sert olması ve erime noktasının 1857 °C olması nedeniyle, metallere sertlik sağlanması amacıyla kullanılır. Oluşturduğu kromoksit tabakası ile çelik yüzeyini film tabakası gibi kaplayarak kimyasal korozyona karşı da dayanıklılık sağlar. Uçak ve gemi sanayinde, kimya endüstrisinde, metalürji sanayinde geniş kullanım alanı vardır. Ayrıca, toz formdaki krom, deri tabaklamada uzun yıllardır kullanılmaktadır. Deriye uzun süre dayanma özelliği kazandırır.

Sularda sık rastlanan ağır metallerden biri olan krom, metal kaplama, metal kesme, deri tabaklama, boya ve pigment üretimi, madencilik ve cevher işleme faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Krom doğal sularda Cr (III) ve Cr (VI) olmak üzere iki farklı oksidasyon yükünde bulunmaktadır. Bunlardan Cr (III) daha kararlı

ve daha az zehirli iken, Cr (VI) sularda daha yüksek çözünürlük özelliği ile daha toksiktir [6]. Bu nedenle özellikle Cr (VI) içeren atıksuların arıtımı ile ilgili farklı yöntemler geliştirilmiştir. En fazla uygulanan yöntem, Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesi ve ortam pH'nın yükseltilerek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ şeklinde çöktürülmesidir. Ancak bu yöntemde oluşan çamur önemli bir ikincil atık oluşturmaktadır. Bunların dışında iyon değişimi, elektrokoagülasyon, membran teknikleri ve adsorpsiyon gibi yöntemler uygulanabilmektedir [7].

1.1.2 Nikel

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Atom numarası 28, atom ağırlığı 58,6934 g/mol, kaynama sıcaklığı 2913°C, yoğunluğu 8,908 g/cm³ olan bir elementtir. Genelde pentlandit içinde demir ve kükürt ile milerit içinde kükürt ile ve nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerliklidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir. Ayrıca nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik bir alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır (URL-1).

Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımlar gibi birçok endüstriyel ve son kullanıcı ürünlerinde, uçak, kamyon, lokomotif, vagon yapımında kullanılmaktadır. Nikel her şeyden önce bir alaşım metalidir. Bu nedenle alaşım olarak birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alaşımlar bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımlardır. 18/8 paslanmaz çelik diye bilinen ve içinde % 18-20 oranında krom, % 8-11 nikel, % 1-2 manganez, ayrıca demir bulunan bu madde, yaygın olarak kullanılan bir alaşımdır (URL-1).

Nikel Ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır.

Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır [1].

Nikel özellikle kimya ve metal endüstrisi atık sularında sık rastlanan bir metaldir. Nikelin sulardan gideriminde konvansiyonel arıtma yöntemlerinden kimyasal koagülasyon, çöktürme ve filtrasyon ile % 35-80 arasında giderim sağlamak mümkündür. Yüksek pH ve yüksek bulanıklık değerlerinde nikel giderim verimi artar. Yeraltı sularında hareketli olan doğal olarak oluşan nikelin giderimi ise iyon değişimi ya da adsorpsiyon ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerin yanı sıra ters osmoz ve kireçle yumuşatma yöntemleri ile de nikel giderimi yapılabilir [7].

1.1.3 Çinko

Mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Atom numarası 30, atom ağırlığı 65,409 g/mol, kaynama sıcaklığı 907 °C, yoğunluğu 7,14 g/cm³ olan bir elementtir. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılğandır. 120 °C'de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir (URL-1).

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatin ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{2+} yüzünden değil anyonik CrO_4^{-2} bileşeni sebebiyledir [8].

Sulardan çinko giderimi için kireçle yumuşatma ile pH 9,5-10 değerlerinde % 60 giderim (suda 0,1 mg/L seviyelerine ulaşmak) mümkündür. Alum koagülasyonu ile pH 6,5-7 değerlerinde % 30 oranında giderilebilir (NHMRC, 2014). Bu yöntemlerin dışında; iyon değişimi, ters ozmos (% 96-98) ve elektrodializ yöntemleri kullanılabilir.

Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır.

Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı soluyanlarda (MAK sınırı 5 mg/m³) “Çinko-Ateşi” olarak

adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve semptomlar herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur. Akut zehirlenme semptomları sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir [8].

Sudan çinko giderimi için kireçle yumuşatma ile pH 9,5-10 değerlerinde % 60 giderim (suda 0,1 mg/L seviyelerine ulaşmak) mümkündür. Alum koagülasyonu ile pH 6,5-7 değerlerinde % 30 oranında giderilebilir. Bu yöntemlerin dışında; iyon değişimi, ters osmoz (% 96-98) ve elektrodializ yöntemleri de kullanılabilir [7].

1.2 Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal gideriminde iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran filtrasyonu, adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Ancak hangi yöntemin uygulanacağı, metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak bu yöntemlerden biri yada birkaçı uygulanarak atıksulardaki ağır metal konsantrasyonları alıcı ortama verilecek seviyelere düşürülür. Ağır metal içeren atıksuların arıtımı genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve karakteristiğine, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, kimyasal olarak metal iyonun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır.

Kimyasal Çöktürme: Kimyasal çöktürme işlemi temelde kimyasal dengeye dayanan bir işlemdir. Bu işlem giderilmek istenen kirleticilerin suda oluşturduğu bileşiklerin çözünürlüğüne bağlıdır. Genelde hidroksit ve karbonat bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür ve giderilmek istenen metal, hidroksit ve karbonat bileşiği haline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılabilir. Ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir. Kimyasal çöktürmede kullanılan bazı kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 , $NaOH$ ve polielektrolitlerdir [9].

Kimyasal çöktürme, indirgeme ile çöktürme ve yükseltgeme ile çöktürme olmak üzere iki başlık altında toplanır.

İndirgeme ile çöktürme yöntemi: Bu yöntemde yüksek değerlikli metal çökebilen bir şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve

istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır.

Yükseltgeme ile çöktürme yöntemi: Bu yöntemde indirgenmiş metal kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır: Bu basamaklar; havalandırma, sedimentasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra, bir filtre ile yükseltgenmiş metal sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılır.

İyon Değiştirme: Sistemin prensibi, çözünür olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltideki benzer yüklü iyon ile iyon değiştirici kolonda yer değiştirmesidir. Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değiştirme yumuşatmanın yanı sıra, baryum, arsenik, krom, flor, nitrat, radyum ve uranyum gibi zehirli veya radyoaktif metallerin giderilmesinde de sıkça kullanılır. Bu amaçla istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddeler kullanılır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılardır. Küçük küreler veya tabaka şeklinde olabilirler. İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği seçici özellikler göstermeleridir. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoğunlukla anyon ve katyon değiştiriciler ayrı ayrı kullanılırlar. Suların bulanık olması ve kolloid içermesi, reçinenin aktif yüzeyini azalttığı için sakıncalıdır [10].

İyon değiştirme eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde yağ, gres, kum, kil, silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek seçicilik özelliği tekrar kazanılmaktadır.

Membran Filtrasyon: Ultrafiltrasyon, bir çözeltideki katı parçacıkların uygun genişlikte gözenekleri olan yarı geçirgen membran aracılığıyla yüksek basınç altında ayrılmasını esas alır. Ters osmoz işlemine benzer ancak daha düşük basınç uygulanır.

Bu yöntem arıtma işlemlerinde kil, mikroorganizmalar, kolloid ve makromolekül özellikteki maddelerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin sıcaklığa, pH'a ve çözünmeye karşı dirençli olmaları filtre malzemesi olarak tercih edilmelerini sağlamaktadır.

Ters osmoz, yüksek basınçta yarı geçirgen membran ile suyun içerisindeki eriyik halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin, virüsler ve bakterilerin atık sulardan uzaklaştırıldığı bir prosestir. Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyu geçirir, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak atılır. En önemli dezavantajı ise yüksek fiyatı ve evsel atıksu arıtımında deneyimlerin sınırlı olmasıdır.

Adsorpsiyon: Atıksulardan ağır metal gideriminde diğer yöntemlere kıyasla oldukça ekonomik ve etkindir. Bu nedenle en çok tercih edilen yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bölüm 1.3'de adsorpsiyon yöntemi ve etki eden faktörler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1.3 Adsorpsiyon

Geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Adsorpsiyon prosesi ile ilgili çalışmalar daha çok katı adsorbanlar (adsorplayıcı madde) üzerinde sıvı ya da gaz fazların tutulması konusunda yapılmaktadır. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan veya adsorbat”, yüzeyinde tutunan adsorpsiyonun meydana geldiği katıya ise “adsorplanan, adsorban veya adsorbent” denir [11].

Adsorpsiyon prosesinin temeli fazlar arası (sıvı-katı, gaz-katı, sıvı-sıvı) yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesi esasına dayanır. Böylelikle ortamdaki moleküller adsorban yüzeyinde tutulurlar.

Suyun arıtımında adsorpsiyonun kullanılmaya başlanması antik çağlara kadar uzanır. Gözenekli karbon üzerinde adsorpsiyon M.Ö. 1550 yıllarında ilk olarak Mısır papürüsünde tanımlanmış ve o dönemlerde çoğunlukla tıbbi amaçlarla kullanılmıştır. Bununla birlikte bilimsel kayıtlarda 1773 yılında C.W. Scheele tarafından karbon maruz kalmış gazlar için gözlenmiştir. Bunu, 1785 yılında Lowitz tarafından, odun kömürü ile sudan renk ve koku üreten bileşiklerin geri dönüşümlü olarak

çıkarılmasıyla ilgili gözlemler izlemiştir. 1792'de Larvitz ve 1793'te Kehl, sırasıyla sebze ve hayvansal kömürlerle benzer bir fenomen izlemiştir. Bununla birlikte, adsorpsiyon terimini 1881'de ilk kez tanıtan Kayser, adsorpsiyonun malzemenin yüzeyde birikmesi olduğunu öne sürmüştür [12].

1.3.1 Adsorpsiyon teorisi

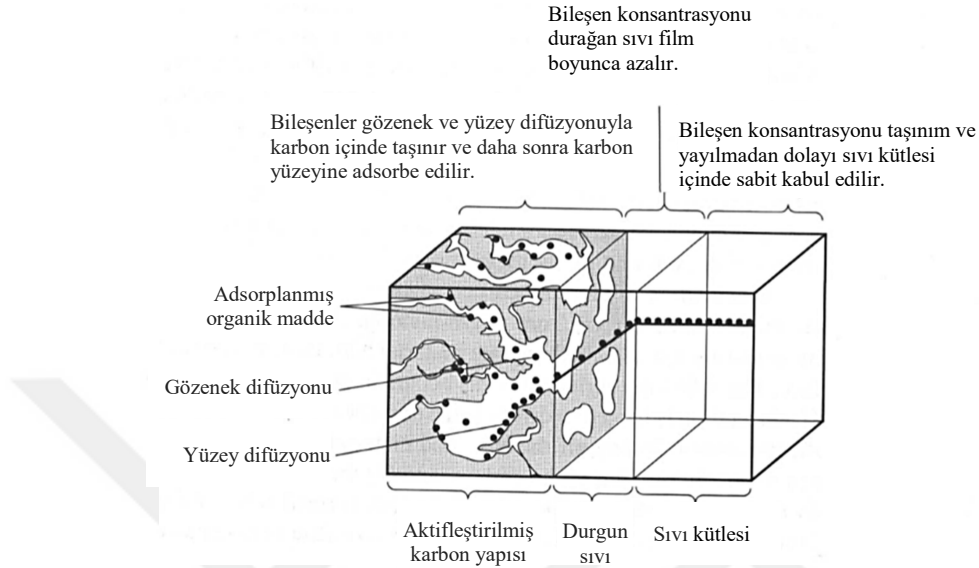
Çözelti içindeki maddelerin adsorpsiyonu çözücü-çözünen-katı ilişkisine bağlıdır. Adsorpsiyon için en önemli etkilere biri çözünenin liyofobik-hidrofobik (çözücünden-sudan hoşlanmama) karakteri veya çözünenin katı faza daha fazla geçme meyilidir. Adsorpsiyon genellikle bu iki kuvvetin birarada bulunmasının sonucudur. Her iki kuvveti de etkileyen faktörler vardır.

Liyofobik karakteri etkileyen faktörler; maddenin çözünürlüğü, maddenin hidrofilik veya hidrofobik yapıya sahip olması, maddenin amfoterik-çözünürlük karakterine sahip olmasıdır. Katı faza geçme yatkınlığını etkileyen faktörler ise; adsorban ile sıvı içindeki çözülmüş madde arasındaki elektriksel çekim kuvveti, fiziksel çekim kuvvetleri, kimyasal yapıdır.

Hidrofilik yapıdaki madde sıvının içinde kalmaya meyillidir; bu yüzden adsorpsiyonu zordur. Hidrofobik yapıdaki madde ise suda kalmaya meyilli olmadığı için adsorbe olması kolaydır. Eğer madde amfoterik çözünürlüğe sahip ise hidrofobik kısmı sıvının ara yüzeyinde adsorplanacak, hidrofilik kısmı ise sıvıda kalacaktır [13].

Adsorpsiyon işleminin başlıca dört aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir. Sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyonun gerçekleştiği bir proseste, sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan difüzyon adsorpsiyon işleminin ilk adımı olup bulk difüzyon olarak adlandırılır. Film difüzyonun gerçekleştiği ikinci aşamada sıvı-katı ara yüzeyine gelen adsorbat molekülleri yüzeydeki bu durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Bu aşama film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu teorileri ile gerçekleşmektedir. Gözenek difüzyonu olarak bilinen üçüncü aşamada ise adsorplanacak türlerin farklı boyutlardaki gözeneklerde taşınımı söz konusudur. Son olarak dördüncü aşamada ise birçok kaynakta adsorpsiyon olarak belirtilen adsorbat moleküllerinin uygun boyuttaki gözeneklerde tutunması işlemi gerçekleşir. Şekil 1.1'de bu dört aşama görülmektedir. Bazı kaynaklarda adsorpsiyon için belirtilen bu aşamalar makro taşınım, mikro taşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç adımla verilmiştir [14,15]. Burada adsorbatın ara kesitte olan difüzyonu makro

taşıyım, ara kesitten aktif adsorpsiyon merkezlerine doğru olan difüzyonu ise mikro taşıyım olarak ifade edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmalarda bahsi geçen aşmalardan hangilerinin hız belirleyen adım olduğunun tespiti adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için son derece önemlidir.



Şekil 1.1: Organik maddenin aktif karbon üzerinde adsorpsiyon basamakları [2].

1.3.2 Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işleminde etkili olan kuvvetler dikkate alındığında fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere dört tür adsorpsiyondan bahsedilir.

1.3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller ile adsorban yüzeyi arasında fiziksel etkileşimler görülmektedir. Genellikle çekim gücü düşük olan Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle moleküller katı adsorban yüzeyinde tutulurlar. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorplanan moleküller hareketli durumda kaldığından proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve desorpsiyon olarak bilinen bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza hareket edebilirler [16,17].

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısisına 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. Adsorplama büyük ölçüde

küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayınırlığını kolaylaştırır. Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi bu küçük ve büyük gözeneklerin geometrisine bağlıdır.

Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle birlikte düşük sıcaklıklarda gerçekleşme özelliği nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılan bir prosestir. Böylelikle adsorpsiyon sonrasında desorpsiyon işlemi ile adsorban rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir [18, 19].

1.3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Katı ile adsorplanan moleküller 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 [13].

Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20-100 kcal/mol arasındadır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında kıyaslama yapıldığında; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan

istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır.

1.3.2.3 İyonik adsorpsiyon

Kaynaklarda değişim adsorpsiyonu olarak da geçen iyonik adsorbsiyonun temeli, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar [13,14]. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler [17].

İdeall bir iyon değiştiricide aranan özellikler aşağıdaki gibidir;

- Kimyasal kararlılık (aside dayanıklılık)
- Hidrolik dizaynın gerektirdiği sabit bir tane boyutuna sahip olması
- Fiziksel kararlılık
- Hızlı iyon değiştirme mekanizması
- Kontrollü ve efektif bir iyon değiştirme kapasitesi
- Isıl kararlılık
- Homojen ve hidrofilik yapı ve rejenere edilebilmesi

Doğada iyon değişimi yapma kabiliyetine sahip birçok maddeler bulunmakta ve uygulamada kullanılmaktadır. Bunları; esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitler teşkil etmektedir. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri silikat minerallerine göre 3-10 kat daha fazladır. Kil minerallerinin ve zeolitlerin sahip oldukları iyon değiştirme özellikleri, üç temel unsurdan kaynaklanır. Birinci unsur, kristal yapıyı oluşturan SiO_4 tetrahedralindeki Si atomu yerine Al atomunun geçmesidir. Al atomu nedeniyle yapıda meydana gelen pozitif yük ihtiyacını karşılamak üzere kristal yapı içerisine farklı pozitif değerliğe sahip değişebilir özellikteki katyonlar yerleşir. İkinci unsur, boyut küçültme (kıрма, öğütme) işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmaları ve kristal yapı kusurlarıdır. Bağ kırılması sonucu oluşan negatif veya pozitif yükleri dengelemek

için tane yüzeyine değişebilir özellikte katyonlar (H^+ vb.) veya anyonlar (OH^- vb.) adsorbe olabilir. nc unsur ise kristal yapıda bulunan hidroksil iyonlarına bağlı H^+ iyonlarıdır. Yapıdaki bu H^+ iyonları da değişebilir özellikte olup, diğer katyonlarla yer değiştirebilir [20].

1.3.2.4 Biyolojik adsorpsiyon

Biyolojik sistemler tarafından metal iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması biyosorpsiyon (biyolojik uzaklaştırma) olarak tanımlanır. Mikroorganizmaların biyosorbent olarak ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük adsorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir. Biyosorpsiyon metodunda, mikroorganizmaları canlı veya l, tutulmuş veya serbest olarak kullanmak mümkündür. Metal iyonlarının biyosorbsiyonu genel olarak; adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleks oluşumu, mikro çökelme, indirgenme, metilasyon, çözünürlük, biyoakümülasyon olaylarını ihtiva etmekte olup, hızlı ve tersine döndürülebilir bir olaydır [21].

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir.

Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktif edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmaların adsorbent olarak kullanılması son yılların en çok araştırılan konularındandır.

Bir adsorpsiyon prosesi bu adsorpsiyon türlerinden bir veya birkaçıyla birlikte açıklanabilmektedir.

1.3.3 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuvar lğinde yapılan çalışmalar da gerekse endüstriyel uygulamalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının tespitinde adsorpsiyon işeminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir.

1.3.3.1 pH

Çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorblanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunun nedeni çözeltideki adsorbant iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının ya da moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorbant iyonları kompleks iyonlara dönüşmektedir ve adsorban yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek yeni iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır.

1.3.3.2 Sıcaklık

Adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorbantın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

1.3.3.3 Temas süresi

Adsorbant ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı başlangıçta yüzey alanının büyük olması sebebiyle yüksektir ve süre ilerledikçe azalan yüzey alanı ve adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak azalır. Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir.

1.3.3.4 Çözelti konsantrasyonu

Çözeltinin konsantrasyonun artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbanın yüzeyinin adsorbant molekülleriyle doymasından sonra konsantrasyon artması adsorpsiyonu yavaş artırır.

1.3.3.5 Karıştırma

Adsorbant ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırmaya devam etmekle adsorpsiyon artmaz. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorbantın ve adsorbanın türüne bağlıdır [22].

1.3.3.6 Adsorbanın yüzey alanı ve miktarı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır [11].

Adsorbana ait bir diğer fiziksel özellik olan gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılır. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) adsorban olarak kullanılan maddeler için gözenek boyutlarını dört sınıfa ayırmıştır. Buna göre yarıçapı 25 nm'den büyük olan gözenekler makro gözenek, 1 ile 25 nm arasındaki gözenekler mezo gözenek, 0.4 ile 1 nm aralığındaki gözenekler mikro gözenek ve 0.4 nm' den küçük olan gözenekler ise submikro gözenek olarak adlandırılır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat molekülünün adsorban içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesini salarken mikro gözeneklerde ise genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşir [17,23].

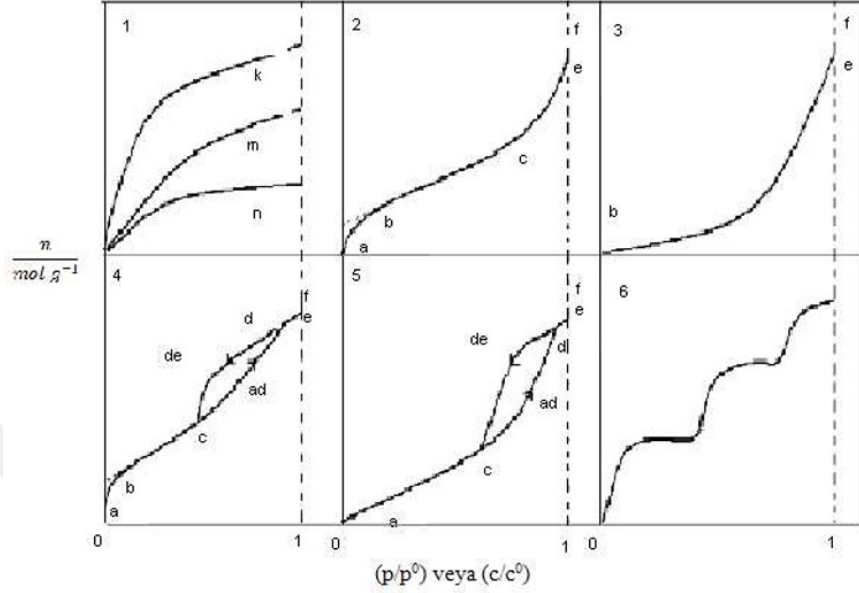
Adsorbanın yüzey alanının ve gözenek dağılımının yanı sıra tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar ekinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığı birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artacaktır. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde adsorbanlar farklı amaçlara yönelik kullanılmaktadırlar [23,24].

Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirlemektedir [17].

1.3.4 Adsorpsiyon izotermi

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 için de konsantrasyon kütle birimleri (mg/L, ppm vb.) olarak tanımlanır. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. İzoterm; sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorplanan maddenin denge konsantrasyonuna karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının eğrisidir [25].

Fiziksel adsorpsiyon süreçlerine ait izotermeler genel olarak Şekil 1.2’de gösterildiği gibi 6 karakteristik sınıfa ayrılabilir [13,26,27]. Bu sınıflandırma, deBoer tarafından yapılmış ve Greg, Sing, Brunauer ve arkadaşları tarafından desteklenmiştir [25].



Şekil 1.2 : Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi [13].

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermeleri Şekil 1.2’de yer alan 1 numaralı izoterm eğrisine benzemektedir. [13,26,27]. Ayrıca mikro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi k eğrisine benzerken, makro gözenekli katılar için adsorpsiyon izotermi n eğrisine yakındır. Mikro gözenek yapısında olan adsorbanlar ile molekül çapı gözenek büyüklüğüne yakın olan adsorbanların söz konusu olduğu adsorpsiyon proseslerinde elde edilen denge eğrileri, Şekil 1.2’de yer alan 1 numaralı izoterm türündendir.

Şekil 1.2’de 2 ile gösterilen izotermelerde, tek tabakalı adsorpsiyonu çok tabakalı adsorpsiyon izler ve kılcal yoğunlaşma ile adsorpsiyon tamamlanır. Bu tip izoterm grafiklerinden, izoterm eğrisindeki lineer bölgenin uzantısından tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak belirlenebilir [13].

Adsorplama etkinliği çok düşük olan katıların adsorpsiyon izotermeleri Şekil 1.2’de yer alan 3 numaralı adsorpsiyon izotermine benzer eğilim gösterir. Bu modelde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı kılcal yoğunlaşma ısısından düşüktür. Pek yaygın

olmayan bu izoterm tipine en uygun örnek gözenekli olmayan karbon üzerine su buharının adsorpsiyonu işlemidir [27].

4. tür izotermelere mezo gözenek yapısında olan endüstriyel adsorbanların kullanıldığı uygulamalarda sıkça rastlanır. Bu tür izotermelerin en belirgin özelliği, adsorpsiyon histerizi adı verilen olayın gerçekleşmesidir. Histerizis de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri farklı yollar izler [27].

Adsorplama kapasitesi düşük olan mezo gözenekli katılarda birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından düşük olup kılcal yoğunlaşma fazlasıyla gerçekleşir. Bu durumdaki adsorpsiyon süreci Şekil 1.2'deki 5 numaralı izoterme benzerlik gösterir [13].

Şekil 1.2'deki 6 numaralı izoterm, mikro gözeneklerin yanı sıra farklı boyutlarda mezo gözenek dağılımına sahip olan katılarda basamaklı olarak seyreden adsorpsiyon durumlarında ortaya çıkan ve pek sık karşılaşılmayan bir izoterm türü olarak açıklanmaktadır [13].

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, deneysel olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Bu amaçla kullanılan izoterm modellerinden en yaygın olanları

Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, BET, Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir. Bu modellere ait lineerleştirilmiş eşitliklerden elde edilen regresyon katsayıları kıyaslanarak, en büyük regresyon katsayısına sahip olan eşitlik belirlenir. Ancak, adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine bağlı olarak denge adsorpsiyon izoterm modellerinden bir ya da birkaçı adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir. Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir, Freundlich izoterm modelleri kullanıldığı için, bu modellere ait ayrıntılı açıklama yapılmıştır.

1.3.4.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir denklemi yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla bilinen Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında da kullanılabilmektedir [13].

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır;

- Adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır,
- Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir,
- Adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.

Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır; kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Langmuir eşitliği şu şekilde gösterilmektedir:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} \quad (1.1)$$

Burada;

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e ; birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L ; adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

a_L ; adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

$Q_{\max}$ (K_L/a_L); tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/g)

Eşitlikteki (1.1)'de Langmuir sabitlerinin bulunabilmesi için, bağıntının doğrusallaştırılması gerekir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} \cdot C_e \quad (1.1a)$$

C_e/q_e değerini, C_e değerine göre grafiğe geçirilirse ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L/K_L sabitini, kesim noktası ise $1/K_L$ sabitini verir. Burada K_L , denge sabiti olup, K_L/a_L oranı teorik doygunluk kapasitesini ifade eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Çizelge 1.2'de dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi arasındaki ilişki verilmiştir.

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

Burada;

a_L ; Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 ; maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 1.2: Dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi.

Dağılma Sabiti	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

1.3.4.2 Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich izoterminde adsorpsiyon dengesi şu bağıntı ile ifade edilir;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izotermi Eşitlik 1.3'ün her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.3a)$$

Log q_e 'nin log C_e 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_f 'i ve eğimi de $1/n$ 'i verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [28]. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

1.3.4.3 Diğer izotermeler

En sık kullanılan izotermeler Langmuir, Freundlich ve BET izotermeleri olmasına rağmen bazı özel durumlar için üretilmiş izotermeler de bulunmaktadır.

BET (Brauner, Emmett ve Teller) İzoterminin BET izoterminin, Brauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilir. İlk adsorplanan molekül tabakası üzerinde farklı moleküller tabakaların oluştuğu düşünülür. Her bir adsorplanan tabaka Langmuir modelindeki tek tabaka olarak değerlendirilir. Bu izotermde şu varsayımlar kabul edilir:

- Adsorbanın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce multimoleküler tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır.

BET izoterminin aşağıdaki gibi yazılabilir:

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

Burada,

q_m ; birim adsorban kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g)

C_e ; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_s ; adsorbatın çözeltideki doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 1.4'ün doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e \cdot (C_s - C_e)} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{b - 1}{b \cdot q_m} \cdot \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (1.4a)$$

Buna göre, $C_e/[q_e \cdot (C_s - C_e)]$ değerlerine karşılık, C_e/C_s değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilecek doğrunun kesim noktasından $1/b \cdot q_m$ ve eğiminden ise $(b-1)/(b \cdot q_m)$ değerleri bulunabilir.

Temkin İzoterminin Adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılır. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir. Temkin izoterminin denklemi Eşitlik 1.5'de verilmiştir [29].

$$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T} \quad (1.5)$$

Burada;

b_T : Adsorpsiyon ısısını ifade eden Temkin izotermi sabiti (J/mol),

a_T : Adsorpsiyon kapasitesi sabiti, (L/g)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Dubinin-Radushkevich İzotermi: Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir tutunma potansiyeli temelinden hareket etmez. D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyonu açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzerlik gösterir [29].

$$\ln q = \ln q_m - k \varepsilon^2 \quad (1.6)$$

Burada;

ε : Polanyi potansiyeli ($\varepsilon = RT \ln(1+1/C)$)

q: Adsorbanın birim ağırlığına tutulan metal iyonu miktarı (mol iyon/g Adsorban)

q_m : Adsorbanın maksimum kapasitesi (mol iyon/g Adsorban)

C: Metal iyonunun denge konsantrasyonu (mol/L)

k: D-R izotermi sabiti

R: Evrensel gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/(mol.K))

T: Sıcaklık (K)

Sips İzotermi: Sips izotermi heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu daha iyi tarif etmek üzere Langmuir ve Freundlich izotermilerinin kombinasyonudur. Düşük konsantrasyonlarda Freundlich izotermi, yüksek konsantrasyonlarda monolayer adsorpsiyon kapasitesini tahmin ederek Langmuir izotermi karakteristik özelliklerini yansıtır [29].

$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{1/n}}{1 + a_s C_e^{1/n}} \quad (1.7)$$

Burada;

q_m : tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

a_s : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Sips sabiti (mg/L)^{-1/n}

Redlich-Peterson İzotermi: Redlich-Peterson izotermi düşük konsantrasyonlarda Henry kanununa yaklaşır ve yüksek konsantrasyonlarda Freundlich izotermi gibi davranır. Redlich-Peterson izotermi Eşitlik 1.7’de verildiği şekilde ifade edilir [29].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (1.8)$$

Burada, K_R (L/g) ve a_R (L/mg) Redlich-Peterson izoterm sabitleri ve β ise 0 ile 1 arasında değişen bir üstel ifadedir.

Toth İzotermi: Toth izotermi Langmuir tabanlıdır ve şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(K_{To} + C_e^n)^{1/n}} \quad (1.9)$$

Burada, K_{To} Toth model sabiti, n ise 0-1 arasında değişen üstel bir sayıdır. $n=1$ değeri için Toth izotermi Langmuir izotermine dönüşür [29].

1.3.5 Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik model için pek çok denklem türetilmesine rağmen (birinci, ikinci, pseudo birinci ve pseudo ikinci derece vb.) adsorpsiyon prosesleri genelde pseudo birinci veya pseudo ikinci derece kinetik modele uymaktadır.

1.3.5.1 Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik model

Reaksiyona giren maddelerden birinin derişimi diğerinden çok büyükse veya derişimi diğerine göre sabitse reaksiyon birinci-derece reaksiyon gibi yürür ve gerçek değerinden daha küçük olarak ortaya çıkan reaksiyon derecelerine yalancı derece adı verilir.

Lagergren tarafından geliştirilen pseudo (yalancı) birinci mertebe kinetik modele göre katı sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir [30] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.10)$$

Bu eşitlikteki, q_e ve q_t (mg/g) denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorblanan adsorbat miktarı (adsorpsiyon kapasitesi), k_1 (dak^{-1}) ise adsopsiyon hız sabitidir. Eşitlik 1.10’nun $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.10a)$$

Lineerleştirilen Eşitlik 1.10a'da zamana (t) karşı $\log (q_e - q_t)$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kaymasından sırasıyla k_1 ve q_e değerleri hesaplanır.

1.3.5.2 Pseudo (yalancı) ikinci derece kinetik model

Ho&McKay tarafından geliştirilen hayali ikinci mertebe kinetik modele göre adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [31,32].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.11)$$

Bu eşitlikteki k_2 adsorpsiyon hız sabiti olup birimi (g/mg.dak) dır. Eşitlik 1.11'de verilen denkleminin $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda,

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.11a)$$

denklemini elde edilir. Eşitlik 1.11a'nın lineerleştirilip düzenlenmesi ile Eşitlik 1.11b'de verilen denklem elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.11b)$$

Eşitlik 1.11b'de verilen denklemin göre zamana (t) karşı t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kaymasından q_e ve k_2 değerleri hesaplanır. Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik denklemlerde adsorpsiyon hızını belirleyen adım olarak adsorbat ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirilmesi yani kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir [33].

Literatürde sunulan çalışmalarda başlangıç metal derişiminin arttırılması ile k_2 hız sabiti değerinin arttığı gözlenmiştir. Başlangıç metal derişiminin artması katı ve sıvı fazlar arasındaki metal iyonları derişim gradiyentini arttırmakta, buna bağlı olarak adsorbatın adsorban içine kütle transferi de artmaktadır [33]. Bu bulgu yalancı ikinci mertebe kinetik modelin kabul ettiği kimyasal etkileşimi desteklemektedir. Bu durumda kimyasal etkileşimle adsorpsiyon adsorban yüzeyinde bulunan polar fonksiyonel gruplar ile metaller arasında gerçekleşmektedir [34].

1.3.6 Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, “thermo” yani sıcaklık ve “dynamic” yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler.

ΔH değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler. “Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder.

Kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani ΔG negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG sıfırdır. ΔG ’nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu durum reaksiyonun zıt yönde ilerlediğini gösterir.

Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (ΔH)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (ΔG)” ve kullanılamayan enerji de “entropi (ΔS)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.12)$$

Burada,

ΔG = Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH = Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS = Entropi değişimi (kJ/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R = Üniversal gaz sabiti (J/mol K)= Standart Entropi değişimi (kJ/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için Eşitlik 1.13’den faydalanılır.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_c \quad (1.13)$$

Burada;

K_c = Adsorpsiyon denge sabiti

C_a = Adsorbantın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/gr)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklemde K_c adsorpsiyon denge sabiti için farklı hesaplama metodları vardır. Bu tez çalışmasında, K_c sabiti, Langmuir sabiti K_L olarak kabul edilmiştir. Eşitlik 1.14 kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi $\Delta H'$ 'ı ve kesim noktası da ΔS 'i verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.14)$$

ΔH 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir [35,36].

1.4 Adsorban Maddeler

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini arttırabilmek için uygun adsorbanın seçilmesi gereklidir. Her katı madde adsorban olabilir ancak uygun adsorban, ortamdaki maddeyi maksimum verimde giderebilecek, yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbandır. Adsorbanın kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorbata ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır.

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderimi performansını arttırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını kısıtlar. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Ağır metal gideriminde

bilinen ve uygulamalarına sıklıkla rastlanan adsorbanlar arasında kitosan, zeolit, kil, atık çamur, lignin, linyit, turba, narenciye kabuğu gibi çeşitli malzemeler ve endüstriyel ve tarımsal atıklar vardır [37].

1.4.1 Aktif karbon

Aktif karbon, kullanımı en yaygın olan adsorbandır. Şekline ve boyutuna göre aktif karbon; toz, granüler, ipliksi ve kumaş aktif karbon olmak üzere dört gruba ayrılır. Aktif karbon elde edildiği kaynağa göre farklı kimyasal aktiflik ve fizikokimyasal özellikler kazanır. Atıksu arıtımında her aktif karbon grubunun özel uygulama sahası olduğu için her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Çeşitli malzemelerden oluşmuş, düşük maliyetli pek çok adsorban olmasına rağmen bugün ticari aktif karbon hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Çıkış suyu arıtımında, içme suyu arıtımında, solvent geri kazanımında, renk gidermede, metal maden proseslerinde ve çeşitli evsel uygulamalarda kullanılmaktadır [38].

1.4.2 Çürümüş bitki turbası

Turba, katı karbonlu yakıtların en düşük derecelilerinden birisidir. Turba oluşumu kömürleşmenin ilk adımıdır. Proses, bataklık gibi sucul ortamda çeşitli bitki türleri ve ağaçların çürümesi ile başlar. Sudaki bitkiler mikroorganizmalar tarafından yavaş bir şekilde turba oluşturacak şekilde oksitlenir. Bitki turbası, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Bitki turbasının geniş yüzey alanı vardır ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenekleri fazladır. Fiyatının da düşük olması ağır metal gideriminde alternatif kaynak oluşturur. Turba, kutupsal karakteri yüksek olduğu için metaller ve kutupsal organik moleküller gibi çözünmüş katıları adsorpsiyon potansiyeli oldukça yüksektir [38]. Ötrofik ve oligotrofik türleri olan bataklık turbasının, Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} gibi metalleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Ötrofik bitki turbası selüloz bakımından fakir, humik maddeler açısından zengindir [39].

1.4.3 Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir

tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbanlara duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlalaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline gelmiştir.

1.4.4 Zeolitler

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanabilir. Zeolitlerin en dikkat çekici yapısal özelliklerinden biri yapısında boşluklar ve kanallar bulundurmasıdır. Yapısında bulunan kanallarda tek veya iki değerlikli katyonlar suyla birlikte yer almaktadır. Bu katyonların zeolit yapısına zayıf bağlarla bağlı olmaları ve bu sebepten dolayı hareketli bir yapıya sahip olmaları, bu katyonların ortamdaki diğer iyonlarla değişebilme özelliklerini ortaya çıkarır [40].

1.4.5 Kil minerali

Kil, doğal bir adsorbandır; montmorillonit, kaolin ve mika olmak üzere üç çeşidi vardır. Montmorillonit mineralinin tabakalarındaki bazı Si ve Al iyonları jeolojik zaman içinde diğer iyonlarla yer değişirmiştir. Düzgün dörtyüzlü tabakalarındaki Si^{+3} yerine Al^{+3} ve düzgün sekizyüzlü tabakasındaki Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+2} iyonları yer alabilir. Bu iyon değişmeleri yapının elektriksel dengesini bozar ve yapıda bir (+) yük noksanlığı doğar. Yapıdaki yük eksikliği alkali ve toprak alkali iyonların birim tabaka aralarına girmesi ile dengelenir. Kil mineralinin bu yapısal özelliği nedeniyle asit ile muamele ettirildiğinde yapısındaki alkali ve toprak alkali iyonları ile Fe ve Al iyonlarının bir kısmı giderilerek gözeneklilik oranı arttırılır. Örgüde oluşan negatif boşluklara bağlanan protonlar ve kristal örgü hataları kilin adsorpsiyon kapasitesini arttırır [41].

1.4.6 Endüstriyel atıklar

Uçucu küller, termik santrallerin katı atığı olup, ağır metallerin gideriminde etki sonuçlar sunan en ucuz adsorbanlardan biridir.

Atık amur, gübre endüstrisinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür.

Lignin, kağıt endüstrisi atıksuyunda ekstraksiyon işlemi ile elde edilir. Ligninin Pb^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda iyi bir giderim sağladıkları görülmüştür.

Ocak cürufu, çelik üretiminde yan üründür ve ağır metalleri adsorplamada kullanılan ucuz adsorbanlardan biridir. 1996'da ocak cürufu kullanılarak Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu çalışılmıştır. Metal iyon sorpsiyonu hidro-okso kompleksleri şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbanın iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir.

Talaş, marangoz atölyelerinden elde edilir. Yapılan çalışmalarda talaşın, bakır gideriminde iyi bir adsorban olduğu belirlenmiştir.

1.4.7 Tarımsal atıklar

Atıksulardan ağır metal gideriminde tarımsal atıklar direkt kullanılabildiği gibi bu atıklardan elde edilen aktif karbon da kullanılır. En çok kullanılan atıklar: pirinç, buğday, hindistan cevizi, narenciye vb. kabukları, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları, hayvancılık faaliyetleri sonrasında açığa çıkan hayvan kemikleri, avlanan deniz canlılarına ait kılçık ve kabuklar ile gıda sanayinden atılan yumurta kabuklarıdır.

1.4.8 Volkanik tüf

Tüf, volkan bacasından yüzeye çıkan 500-600 °C sıcaklıkta, asidik malzemenin (çoğunlukla küller) sedimanter ortamda çökelmeleri ile oluşan kayalardır [43]. Volkanik tüf, magma içerisinde çözülmüş gazlar bakımından çok zengin bir haldeyken yeryüzüne püskürmesi sırasında oluşur, yüzeye gelen magma düşük basınç altına girer ve çözünmüş durumdaki gazlar magma içerinden baloncuklar oluşmasına neden olur, magma soğuyup katılaşmaya başladığı sırada bu baloncukların bir kısmı içeride hapsolür ve gözenek halini alır. Bu gözenekler çoğunlukla küçük, sferoid şeklinde, birbirini etkilemeyip ufak biçim değişiklikleri ile birbirine açılan niteliktedir.

Ülkemizde ve dünyada pek çok yerde bulunun tüfler kimyasal yapı yönünden hemen hemen aynı maddelerden meydana gelmiştir. Ancak maddelerin tüf içindeki bulunma oranları değişik olmaktadır. Tüfler içerisinde genel olarak SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O ve H_2O bulunmaktadır. Bu maddeler içinde tüflerde en fazla rastlanılan SiO_2 dir. SiO_2 oranı % 46-80 arasında

değişmektedir. CaO ve MgO oranları %10'un altındadır. Alkali miktarı tüflerde oldukça yüksek olup %8'in altına düşmemektedir [42].

Günümüzde volkanik tuf pek çok alanda farklı amaçlar için de kullanılmaktadır. Bu alanlar aşağıda belirtilmiştir;

- Hafif olması, doğaya uyumlu zengin renk çeşitliliği ve renklerin solmaya karşı dayanıklılığı, su ile aşınmaması, yangına karşı dayanıklı olması ve yerleştirme kolaylığı gibi özellikleri sebebi ile peyzaj düzenlemelerinde vazgeçilmez yapı elemanı olarak kullanılmaktadır.
- Volkanik tuf tozları ile üretilen kompozit malzemelerde renklendirici katmaya gerek olmayıp karışıma fazladan kimyasal malzeme katmaya gerek yoktur. Çok çeşitli renklerde olması sayesinde ürün çeşitliliğini artırır.
- Çimento maliyeti ve tüketimini azaltmak için bağlayıcı özelliğe sahip inorganik malzemeler katkılı çimento üretmek için kullanılabilir. Bu kapsamda volkanik tuf geniş bir kullanım alanına sahiptir.
- Sıcak ve soğuğa karşı doğal bir izolasyon malzemesi olarak dış ve iç cephe kaplamalarında kullanılabilir.
- Sert ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu için, yol yapımında taban olarak kullanılmak üzere eşi bulunmaz bir malzemedir.
- Kış mevsiminde araçların kaymasını önlemeye yönelik sürtünme sağlayan bir zemin oluşturmak içinde kullanılabilir.
- Dikim öncesinde toprağa volkanik tuf eklenmesi, topraktaki suyu çekmeyi kolaylaştırmaktadır. Sulama ihtiyacını azaltır ve yabancı otların oluşmasını engeller.
- İri taneli volkanik tüfler barbekü yapımında kullanılmaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Ağır metal kirliliği günümüzde önemli bir kirletici kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan bu kirleticiler hem çevre hem de insan sağlığını ciddi oranda tehdit etmektedirler. Atık suların içerdiği ağır metallerin giderilmesi için çok çeşitli yöntem mevcut olmasına karşın, çoğunun yüksek yatırım ve işletme maliyeti gerektirmesi, oluşan çamurun bertarafındaki zorluk ve küçük ölçekli endüstrilere uygulanamaması gibi çeşitli sakıncaları söz konusudur. Bu nedenle atık sulardan ağır metal kirleticileri gidermeye yönelik düşük maliyetli kolay bulunabilen ve ağır metalleri tutabilen adsorbanların kullanımı tercih edilmektedir. Bu kapsamda literatürde yapılan bazı çalışmalardan örnekler verilmiştir:

Doğal ve modifiye edilmiş kaolinit ve montmorillonitin toksik ağır metalleri gidermesi için yapılan bir çalışmada, adsorban olarak iki önemli kil minerali olan kaolinit ve montmorillonitin doğal ve modifiye formları kullanılmış ve bunların As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Killerin asit muamelesi ile sıklıkla adsorpsiyon kapasitelerini arttırdığı görülmüştür. Ağırlıklı olarak montmorillonit ve modifiye formlarının, kaolinite ve modifiye kaolinite formlarına göre kıyasla çok daha yüksek metal adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, Nikelin adsorpsiyonunda, alkalinite arttıkça (pH 1-8 aralığında) adsorpsiyonun arttığı, reaksiyonun pseudo ikinci derece hız kinetiğe uygun olduğu ve hız sabitinin montmorillonit ve kaolinite için sırası ile 0,053 ve 0,022 g/mg dk. olduğu bulunmuştur. Ayrıca, sıcaklık arttıkça (303 °K - 313 °K) adsorpsiyonun azaldığı ve entalpi değişimin negatif olduğu montmorillonit ve modifiye formları için -24,0 ile -43 kJ/mol aralığında, kaolinite ve modifiye formları için ise -33,7 ile -56,9 kJ/mol aralığında olduğu tespit edilmiştir. Entropi değişimleri ise kaolinite ve modifiye formları için -112,3 ile -160,5 J/mol°K ve montmorillonit ve modifiye formları için ise -121,9 ile 181,9 J/mol°K aralığında bulunmuştur [44].

Düşük maliyetli adsorban kullanılarak boya giderimi ile ilgili yapılan bir çalışmada adsorpsiyonda kullanılacak adsorbanların doğal malzemeler, sanayi atıkları / yan ürünleri veya daha az maliyetli ve sentezle hazırlanmış malzemeler olarak kullanılabildiği ve bazı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için ön işlem gerektiği (asitle muamele, katyon değişimi, ısıtma işlemi vb.) görülmüştür. Örneğin, Bentonit üzerine yapılan bir çalışmada, doğal bentonit yüzeyinin, yüzeyin elektriksel yükü ve hidrofil özelliklerinden dolayı sulu çözeltiden hidrofobik organik bileşiklerin uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olmadığı, bromür ile modifiye edildikten sonra sudan hidrofobik kirleticilerin uzaklaştırma kabiliyetinin önemli derecede arttığı görülmüştür. Bromür ile modifiye edilen bentonitin, Na-bentonitle karşılaştırılmasında, asit mavisi 193'ün sulu çözeltiden uzaklaştırılması için daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Sonuçlar bromür ile modifiye edilmiş bentonitin (740.5 mg/g) adsorpsiyon kapasitesinin 20 °C'de Na-bentonitinkinden (67.1 mg/g) yaklaşık 11 kat daha yüksek olduğunu göstermektedir [12].

Doğal adsorban perlit kullanarak sulu çözeltiden adsorpsiyon ile Rhodamine-B boya giderimi ile ilgili yapılan çalışmada, optimum adsorban miktarını belirlemek için 0.05 - 1.0 g / 50 ml aralığında adsorban miktarı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0.05 g perlit olarak seçilmiştir. Adsorban miktarı arttıkça boya alım değerindeki azalma (mg boya / g perlit), adsorban ile kirletici arasındaki akışın (konsantrasyon gradyanı) bölme etkisine bağlı olarak açıklanmıştır. Ortam pH değeri arttıkça (2'den 9'a ve 9'dan 13'e kadar olan aralıklarda) adsorbanın adsorplama kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bu davranış adsorbanın sıfır noktasında şarjı ile açıklanmış ve bu sıfır noktasının üzerinde bir pH'da, adsorban yüzeyi negatif yüklü hale gelerek, elektrostatik çekim kuvveti ile pozitif yüklü boya katyonlarının (RhodamineB) adsorpsiyonunu arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır. Adsorpsiyonun ilk 30 dakikada hızlı gerçekleştiği ve sonrasında daha yavaş bir hızla ilerlediği görülmüştür. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için Rhodamine B'nin perlit üzerine adsorpsiyon çalışmaları üç farklı sıcaklıkta 30, 40 ve 50 °C gerçekleştirilmiş ve sıcaklık yükseldiğinde, Rhodamine-B'nin perlit üzerine adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür [45].

Romanya'dan çıkarılan volkanik tüfün adsorpsiyon yöntemiyle sulu ortamdan amonyum giderimi ile ilgili yapılan çalışmada, adsorban olarak kullanılan volkanik

tüfün kimyasal bileşimi %64,58 SiO₂, %11,49 Al₂O₃, %2,5 Na₂O, %2,55 K₂O, %1,19 CaO ve diğer elementlerden oluşmaktadır. Adsorpsiyon süresi 3 saat ve optimum ortam pH'ı 7'dir. Volkanik tüfün amonyum giderme verimi çözeltideki amonyum konsantrasyonu artıkça azalmaktadır. Çözeltideki Zn²⁺, Ca²⁺, Na⁺ ve Cd²⁺ gibi diğer katyonların ve anyonların varlığının adsorbanın adsorplama kapasitesini düşürmediği görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 19 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin her ikisine de uygun olduğu görülmüştür [46].

Romanya'dan çıkarılan volkanik tüfün adsorpsiyon yöntemiyle sulu ortamdan bakır giderimi ile ilgili yapılan çalışmada, adsorban olarak kullanılan volkanik tüf kimyasal olarak %65,59 SiO₂, %13,70 Al₂O₃, %4,72 CaO, %1,60 Na₂O, %1,65 K₂O, ve diğer elementlerden oluşmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği pseudo 1. derece olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon prosesi endotermik ve serbest enerjinin negatif olması sebebiyle adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir [47].

Ürdün'den çıkarılan volkanik tüfün adsorpsiyon yöntemiyle karışım halinde Fe²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Pb²⁺ içeren ağır metal içerikli çözeltiden giderimi ile ilgili yapılan çalışmada kullanılan adsorbanın kimyasal bileşimi %70,08 SiO₂, %11,72 Al₂O₃, %3,78 K₂O, %3,18 CaO, %1,55 Na₂O, %1,20 Fe₂O₃ ve diğer elementlerden oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre Ürdün volkanik tüfünün Fe²⁺ için adsorplama kapasitesi 0,417 mg/g ve Cu²⁺ için 0,151 mg/gr. olarak hesaplanmıştır. Adsorbsiyonun pH ve ortamdaki iyonik kuvvetlerden etkilendiği görülmüştür. Buna göre, pH 4'de adsoplama giderimleri sırasıyla Fe²⁺>Cu²⁺>Pb²⁺>Cr²⁺>Zn²⁺ olarak pH 6'da ise Cu²⁺>Zi²⁺>Fe²⁺>Cr²⁺>Pb²⁺ olarak tespit edilmiştir [48].

Volkanik tüfler, volkan külü ve volkan tozunun pekişmesiyle oluşan kayaçlar olup, en büyük özelliği içerdikleri silisyum, alüminyum, demir, magnezyum, alkali ve toprak alkali minerallerin oksitlerini, bünyelerinde birbirlerinden ayrılmış kristaller halinde değil de, birbirlerine karışık, ayırt edilemez ve camsı halde tutmalarındır. Ülkemizde özellikle Kapadokya (Nevşehir) bölgesi, volkanik tüf bakımından zengin bölgelerin başında gelmektedir. Bölgedeki Erciyes ve Hasandağı volkanizmalarının ürünleri olan tüf ve ignimbrit kayaçlar bölgede geniş bir alana yayılmıştır [49].

Kapadokya bölgesine ait volkanik tüfler; limon sarısı, çöl sarısı, koyu sarı, pembe, koyu kırmızı, süt beyaz, kirli beyaz, kahverengi gibi çeşitli renklerde bulunmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, laboratuvar şartlarında hazırlanan ağır metal içerikli numunelerin volkanik tüf kullanılarak adsorbe edilmesi ile ağır metal giderimi incelenmiştir. Ayrıca, yöntem olarak seçilen adsorpsiyon için karıştırma süresi, adsorban madde miktarı, adsorban tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, iyon değişimi etkisi de ayrıca değerlendirilmiştir.

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Madde Ve Çözeltiler

Hazırlanan tüm çözeltiler için distile su kullanılmıştır.

Çözelti ve numunelerin pH değerlerinin ayarlanmasında derişik HNO_3 'den %1, %5, %10 konsantrasyonlarında hazırlanan seyreltilmiş HNO_3 kullanılmıştır.

3.1.1 Stok Cr^{3+} çözeltisi (1000 mg/L)

Krom (III) stok çözeltisi, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den 5.1244 g tartıldıktan sonra saf suda çözülerek, 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan stok çözelti 1000 mL'lik amber şişelerde ağzı kapalı olarak saklanmıştır.

3.1.2 Stok Ni^{2+} çözeltisi (1000 mg/L)

Nikel (II) stok çözeltisi, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den 4.0498 g tartıldıktan sonra saf suda çözülerek, 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan stok çözelti 1000 mL'lik amber şişelerde ağzı kapalı olarak saklanmıştır.

3.1.3 Stok Zn^{2+} çözeltisi (1000 mg/L)

Çinko (II) stok çözeltisi, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den 3.7351 g tartıldıktan sonra saf suda çözülerek, 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan stok çözelti 1000 mL'lik amber şişelerde ağzı kapalı olarak saklanmıştır.

3.1.4 Volkanik tüf

Çalışmalarda adsorban olarak Aksaray ili Güzelyurt ilçesine bağlı Selime kasabasından toplanan volkanik tüf kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce, 10 ile 230 mesh tanecik büyüklüğü aralığında boyutlandırılmıştır. Kullanılan malzemenin yüzey incelemesi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile kimyasal analizi X-Ray Floresans (XRF) spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihaz Ve Malzemeler

Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler aşağıda verilmiştir.

- İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi, (ICP), Perkinelmer Optima 2100 DV ICP-OES-USA
- X Ray Florans Spektrometresi (XRF), Pan Analytical, Axios Max Minerals
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Quanta FEG 250
- Incubator Shaker, Zhicheng ZHWY 200B, 16 adet 250 mL beher kapasiteli  alkalayıcı,
- Etüv, PH Series Oven/Incubator PH050A, Memmert UNB-400
- Kül Fırını, PROTHERM FURNACES
- Pres Makinası, Atlas Power T25
- Santrifüj, Sigma 1-6-Germany
- Manyetik karıştırıcı, WiseStir MSH-20A
- pH metre, HQ440d multi
- Distile su cihazı, Millipore Direct-Q 3 Ultrapure Water Systems
- Hassas terazi, Presica XB 220A ve AND GR-200
- Elek (10, 18, 35, 60, 120, 230 mesh)
- Otomatik pipet
- Cam ve plastik tüpler

3.3. Deneysel  alışmalar

Deneysel  alışmalar Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  evre M hendisliğ  Bölümü Laboratuvarı ve Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Deneyleerde kullanılmak üzere önceden hazırlanmış 1000 mL’lik stok çözeltilerden, 10 mg/L ağır metal konsantrasyonu içerecek şekilde 100 mL hacminde sentetik atıksu numuneleri hazırlanmıştır. Bu numuneler 250 mL hacmindeki erlenlere konulmuş, herhangi bir dökülme veya buharlaşma durumuna karşı ağızları parafilm ile sıkıca kapatılmıştır. Adsorban maddeler öngörülen miktarlarda tartılarak, hazırlanmış ağır metal içerikli sentetik atıksu numunelerine ilave edilmiş ve çalkalayıcıya yerleştirilerek karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda alınan her bir numune filtre kağıdı ile süzülerek adsorban madde sucul ortamdan ayrılmıştır. Elde edilen sucul ortamda önce pH ölçümü sonra ilgili ağır metal konsantrasyonu ölçümü ve iyon değişimi etkisini incelemek için ise Ca, Na, K ölçümleri yapılmıştır. Tüm adsorpsiyon deneylerinde ikili numune ile çalışılmış ve veriler ortalama değer olarak sunulmuştur. Her bir ağır metal için öncelikle kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmış sonra adsorpsiyona etkiyen diğer parametreler (adsorban madde miktarı, adsorban tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH ve ortam sıcaklığı) incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda incelenen adsorpsiyon parametreleri ve deneylerde seçilen değerler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler ve seçilen değerler.

Adsorpsiyon Parametresi	Seçilen Değerler
Karıştırma süresi (dk)	1, 2, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 180
Adsorban miktarı (g)	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.75, 1
Adsorban tanecik boyutu (mesh)	10, 18, 35, 60, 120, 230
Karıştırma hızı (devir/dk)	0, 50, 100, 150, 200, 250, 300
pH	1, 2, 3, 4, 5
Ortam sıcaklığı (°C)	15, 20, 25, 30, 35

3.3.1 Adsorbanın hazırlanması

Volkanik tüf 10 mesh (2mm), 18 mesh (1 mm), 35 mesh (50 µm), 60 mesh (250 µm), 120 mesh (152 µm) ve 230 mesh (63 µm) çaplı eleklerden geçirilerek tanecik boyutlarına göre ayrılmıştır. Tanecik boyutlarına göre ayrılan adsorban plastik kaplarda saklanmıştır.

3.3.2 Karıştırma süresi

Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için 10 mg/L konsantrasyondaki 100 mL hacmindeki sentetik atıksu numuneleri için deney detayları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Karıştırma süresi için kullanılan parametreler.

Parametre	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Adsorban tanecik boyutu, mesh	230	120	120
Adsorban miktarı, g	0.5	0.75	0.75
Karıştırma hızı, devir/dk	250	250	250
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25
Numune alma süreleri, dk	1, 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 180		

3.3.3 Adsorban madde miktarı

Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ için 10 mg/L konsantrasyondaki 100 mL hacmindeki sentetik atıksu numuneleri için deney detayları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3: Adsorban madde miktarı için kullanılan parametreler.

Parametre	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Adsorban tanecik boyutu, mesh	230	120	120
Karıştırma süresi, dk	45	30	15
Karıştırma hızı, devir/dk	250	250	250
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25
Adsorban miktarı, g	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.75, 1		

3.3.4 Adsorban tanecik boyutu

Cr³⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ için 10 mg/L konsantrasyondaki 100 mL hacmindeki sentetik atıksu numuneleri için deney detayları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4: Adsorban tanecik boyutu için kullanılan parametreler.

Parametre	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Adsorban miktarı, g	0.5	0.5	0.75	0.75
Karıştırma süresi, dk	45	45	30	15
Karıştırma hızı, devir/dk	250	250	250	250
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25	25
Adsorban tanecik boyutu, mesh	10, 18, 35, 60, 120, 230			

3.3.5 Karıştırma hızı

Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ için 10 mg/L konsantrasyondaki 100 mL hacmindeki sentetik atıksu numuneleri için deney detayları Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5: Karıştırma hızı için kullanılan parametreler.

Parametre	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Adsorban tanecik boyutu, mesh	230	120	120
Karıştırma süresi, dk	45	30	15
Adsorban miktarı, g	0.50	0.75	0.75
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25
Karıştırma hızı, devir/dk	0, 50, 100, 150, 200, 250, 300		

3.3.6 pH değişimi

Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ için 10 mg/L konsantrasyondaki 100 mL hacmindeki sentetik atıksu numuneleri için deney detayları Çizelge 3.6’de verilmiştir.

Çizelge 3.6: pH değişimi için kullanılan parametreler.

Parametre	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Adsorban tanecik boyutu, mesh	230	120	120
Karıştırma süresi, dk	45	30	15
Adsorban miktarı, g	0.50	0.75	0.75
Ortam sıcaklığı, °C	25	25	25
Karıştırma hızı, devir/dk	250	250	250
pH	1, 2, 3, 4, 5		

Ortam pH’ı seçilirken kirletici olarak seçilen krom, nikel ve çinkonun çözünürlük çarpımlarından yararlanarak çökme pH değerleri sırasıyla 5.16, 8.25 ve 7.64 olarak bulunmuş ve ortam pH’ı bu değerlere göre seçilmiştir.

3.3.7 Ortam sıcaklığı

Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ için 10 mg/L konsantrasyondaki 100 mL hacmindeki sentetik atıksu numuneleri için deney detayları Çizelge 3.7’de verilmiştir:

Çizelge 3.7: Ortam sıcaklığı için kullanılan parametreler.

Parametre	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
Adsorban tanecik boyutu, mesh	230	120	120
Karıştırma süresi, dk	45	30	15
Adsorban miktarı, g	0.50	0.75	0.75
Karıştırma hızı, devir/dk	250	250	250
Ortam sıcaklığı, °C	15, 20, 25, 30, 35		

3.3.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile adsorbanın mikroyapı analizi

Aksaray Üniversitesi Bilimsel Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarında gerçekleştirilen görüntü analizinde 5X-300000X arasında değişen büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM’de görüntü alma işlemi yüksek hızlarda hızlandırılan elektronların incelenen örnek üzerine gönderilmesi esasına dayanır. Yüzey incelemeleri için örnek üzerine gönderilen hızlandırılmış elektronlar örnek tarafından saçılırlar. Elektron akışının sürekli olması için incelenen cismin iletken hale getirilmesi gerekir. Uçucu olmayan element ihtiva eden iletken olmayan örnekler Au (altın), C (karbon), Au/Pd (altın/palladyum) gibi birçok ince iletken araç tabakası ile kaplanır. Bu tabaka 20-30 nm kalınlığındadır. Numune hazırlama aşamasında, numunenin temiz, tozsuz, lekesiz olması, SEM içindeki yüksek vakuma karşı şekil değiştirmemesi, numune boyutlarının uygunluğu gibi hususlara dikkat edilmelidir. Analiz öncesi volkanik tüf numuneleri elektron ışınına maruz bırakıldığında hareket etmemesi için stup üzerinde çift taraflı karbon bant kullanılarak sabitlenmiştir. Daha sonra iletkenliğinin artırılması için altın/palladyum kaplaması ile yüzeyi uygun hale getirilmiştir. Elektron mikroskobunda tüfün yüzey incelemeleri 500, 1000, 5000 ve 10000 kat büyütme yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.9 X-Ray floresans (XRF) ile adsorbanın kimyasal bileşim analizi

Aksaray Üniversitesi Bilimsel Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Jeokimyasal Analiz Laboratuvarı’nda gerçekleştirilen niceliksel analizde, ppm mertebesinde % seviyesine kadar uygun standart malzemeler kullanılarak elementel ve kimyasal malzeme kompozisyonu belirlenebilmektedir. Örnek hazırlığı örneğin yapısına, analizi yapılacak elementlerin niteliğine ve niceliğine göre farklılık göstermektedir. Katı örnekler doğrudan analiz edilebileceği gibi uygun parçacık boyutuna getirildikten sonra gerekli görülürse bağlayıcı maddeler ile preslenerek hazırlanabilirler. Volkanik tüf örnekleri, bilyeli tungsten karbür havanda 20 mikron boyutunda öğütülmüştür. Pudra haline getirilen numuneden 5 g alınarak, 1 g Mikropulver Wachs C ile homojen olarak karıştırılmıştır. Wax ve numune karışımı daha sonra Die ataçmanı ile 13 kg/N basınçta preslenerek pellet haline getirilmiştir. Elde edilen pres pellet PanAnalytical marka Axios Max minerals model dalgaboyu dağılımlı X-Ray Floresans cihazına konularak ölçümü gerçekleştirilmiştir. Örneğin

ateşte kayıp değerleri (LOI, Loss of Ignition) kül fırında 950 °C de 12 saat bekletilerek bulunmuştur.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında laboratuvar şartlarında kontrollü olarak hazırlanmış kirletici (ağır metal_ Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) içeren su numuneleriyle, doğal volkanik tüf ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla reaksiyon kinetiği ve izoterm çalışmalarıyla birlikte adsorpsiyona etki eden tüm faktörler (karıştırma süresi ve hızı, adsorban boyutu ve miktarı, ortam pH değeri ve sıcaklık) incelenmiştir.

4.1. Karıştırma Süresi

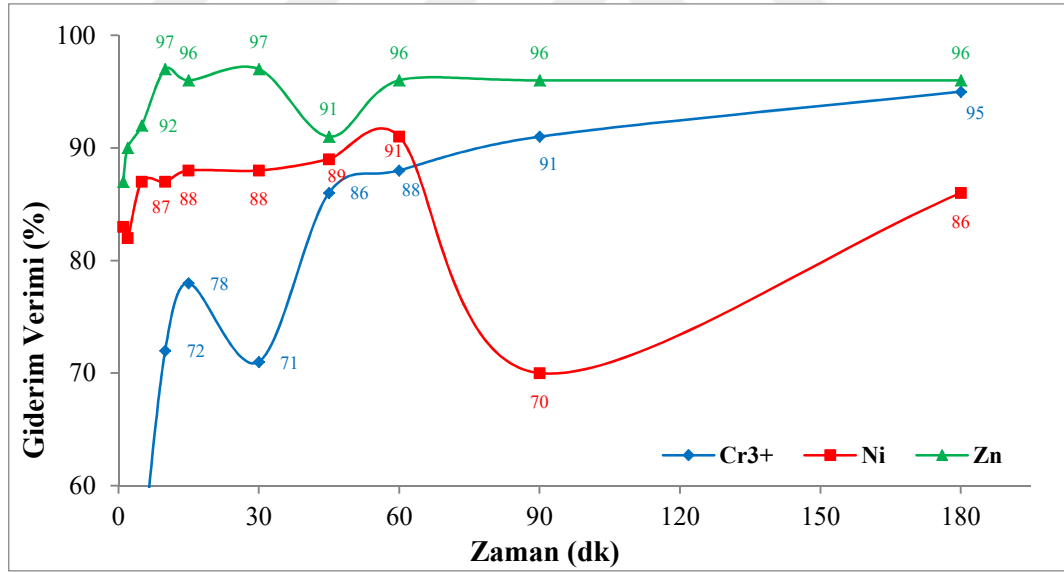
Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla yaklaşık 10 mg/L ağır metal içeren 100 mL sentetik atıksu numunelerine Cr^{3+} ve Ni^{2+} için 0.5, Zn^{2+} için 0.75 mg adsorban (doğal volkanik tüf) ilave edilerek, 250 rpm'lik çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Farklı zaman aralıklarında örneklemeler yapılmıştır. Örnek analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de ve zamana karşılık kirletici giderim yüzdeleri Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Denge zamanının belirlenmesi ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Parametre	Zaman (dk.)	C_e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
Cr^{3+}	1	6,3	4,53	3,0	1,3	2,3
	2	5,4	4,57	3,3	1,8	2,4
	5	4,6	4,5	3,7	1,1	2,7
	10	2,8	6,3	4,9	1,1	3,1
	15	2,2	5,39	4,9	1,2	3,4
	30	2,9	4,68	4,7	1,1	2,6
	45	1,4	4,81	5,4	1,0	3,2
	60	1,2	5,33	5,6	1,2	3,2
	90	0,9	6,06	4,5	2,5	3,1
	180	0,5	6,53	4,2	3,2	3,1
Ni^{2+}	1	1,7	6,92	2,5	4,6	2,5
	2	1,8	6,95	2,1	4,9	2,1
	5	1,3	7,02	2,7	4,5	2,3
	10	1,3	7,09	2,8	4,8	2,6

Çizelge 4.1 (devam): Denge zamanının belirlenmesi ve sucul ortamdan kirlетici giderimleri.

Parametre	Zaman (dk.)	C _e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
(mg/L)						
Ni ²⁺	15	1,2	6,89	2,5	5,4	2,5
	30	1,2	6,58	4,1	7,2	2,5
	45	1,1	6,63	2,9	7,2	2,1
	60	0,9	6,67	3,3	7,5	2,1
	90	3,0	6,69	3,1	3,4	1,8
	180	1,4	6,73	3,0	5,3	2,7
Zn ²⁺	1	1,3	6,13	5,6	1,4	7,7
	2	1,0	5,83	5,3	1,2	6,4
	5	0,8	5,89	5,8	1,3	6,8
	10	0,3	5,66	4,1	1,0	5,2
	15	0,4	5,36	4,8	1,0	4,7
	30	0,3	5,8	4,9	1,2	5,8
	45	0,9	5,82	5,6	1,2	5,3
	60	0,4	5,91	5,6	1,4	4,8
	90	-	-	-	-	-
	180	-	-	-	-	-



Şekil 4.1: Karıştırma süresinin kirlетici adsorpsiyonuna etkisi.

Karıştırma süresine bağılı olarak kirlетicilerin giderimi incelendiğinde belli bir süreden sonra adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülebilir. Buna göre, Cr³⁺ için 45. dakika Ni²⁺ için 30. dakika ve Zn²⁺ için 15. dakika denge süreleri olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda belirlenen denge süreleri dikkate alınmıştır. Sucul ortamda adsorpsiyon sonrası ölçülen Ca, Na ve K değerleri genel

olarak artış göstermektedir. Bu durumu adsorban yüzeyinde bulunan elektrik yüklü iyonların (Ca, Na ve K gibi) elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ile yer değiştirmesi şeklinde açıklanabilir. Literatür araştırmalarında, örneğin Romanya'dan çıkarılan volkanik tüfün amonyum giderimi ile ilgili yapılan çalışmada, adsorpsiyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir [46].

4.2 Adsorban Miktarı

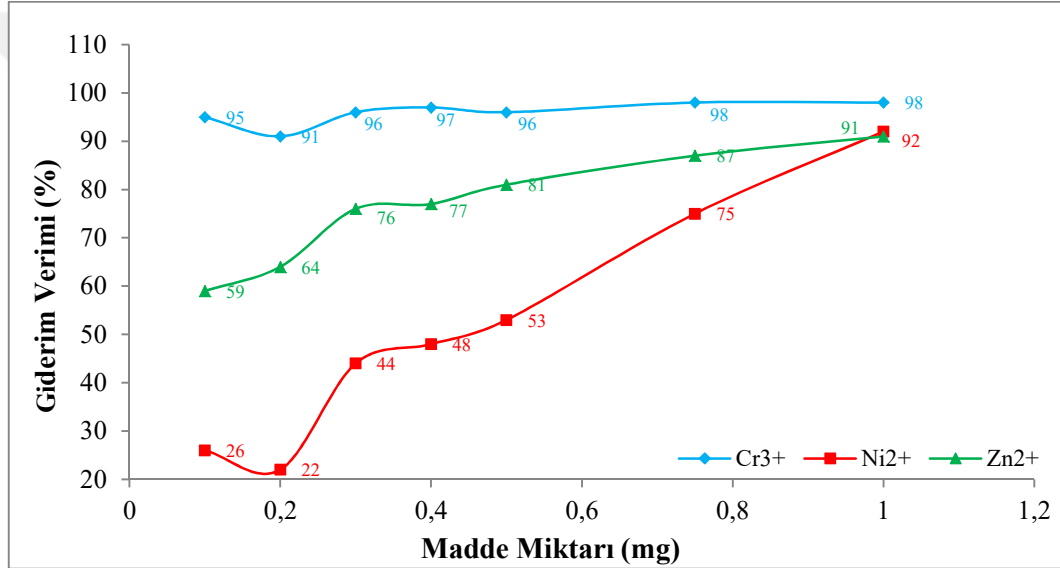
Adsorban miktarının kirletici adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla Cr^{3+} için 60 mesh tüf (0.25 mm)/ 100 mL atıksu, Ni^{2+} ve Zn^{2+} için ise 100 mesh tüf (0.149 mm)/ 100 mL atıksu olacak şekilde hazırlanmış adsorban madde başlangıç konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/L olan sucul ortama ilave edilmiş, 250 rpm çalkalama hızında ve Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 45, 30 ve 15 dakikalık karıştırma sürelerinde yapılan örneklemeler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Dengedeki adsorban miktarı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Parametre	Miktar (mg)	C_e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
Cr^{3+}	0.1	0.5	4.89	4.1	2.5	4.5
	0.2	0.9	5.23	2.1	3.4	8.7
	0.3	0.4	5.13	3.7	4.1	10.1
	0.4	0.3	5.28	5.5	8.7	12.3
	0.5	0.4	4.82	7.4	6.1	8.9
	0.75	0.2	5.47	6.2	4.5	2.7
	1	0.2	6.24	7.1	5.5	3.4
Ni^{2+}	0.1	7.4	6.7	3.2	4.4	2.3
	0.2	7.8	6.71	5.2	7.3	5.5
	0.3	5.6	6.74	4.0	7.4	3.3
	0.4	5.2	6.79	7.5	7.2	4.9
	0.5	4.7	6.88	8.9	5.9	7.1
	0.75	2.5	6.78	13.6	13.8	11.2
	1	0.8	6.72	3.7	9.6	5.1

Çizelge 4.2 (devam): Dengedeki adsorban miktarı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Parametre	Miktar (mg)	C_e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
Zn^{2+}	0.1	4.1	5.31	5.1	0.7	1.5
	0.2	3.6	5.81	5.7	0.5	2.1
	0.3	2.4	5.83	6.8	0.9	3.1
	0.4	2.3	5.92	7.5	1.0	3.5
	0.5	1.9	6.04	7.9	1.1	3.4
	0.75	1.3	6.09	7.4	1.2	4.4
	1	0.9	5.86	7.7	1.3	4.5



Şekil 4.2: Adsorban miktarının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 4.2’de % giderim ve adsorban madde miktarı ilişkisi incelendiğinde Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için adsorpsiyon verimleri belirli miktarda adsorban kullanımı ile artmakta ve sonrasında adsorban miktarının artması ile önemli bir değişim göstermemektedir. Buna göre, Cr^{3+} için adsorban miktarı 0.5 g ve Ni^{2+} , Zn^{2+} için adsorban miktarı 0.75 g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası sucul ortamda ölçülen Ca, Na ve K değerleri ile adsorban miktarı arasında oransal bir değişim olmamasına rağmen, sucul ortamda artış gösterdiklerini söyleyebiliriz. Bu durumu, adsorban yüzeyinden elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ile yer değiştirmeleri olarak açıklayabiliriz. Literatürde yapılan bir çalışmada ise, doğal adsorban perlit kullanarak sulu çözeltiden adsorpsiyon ile

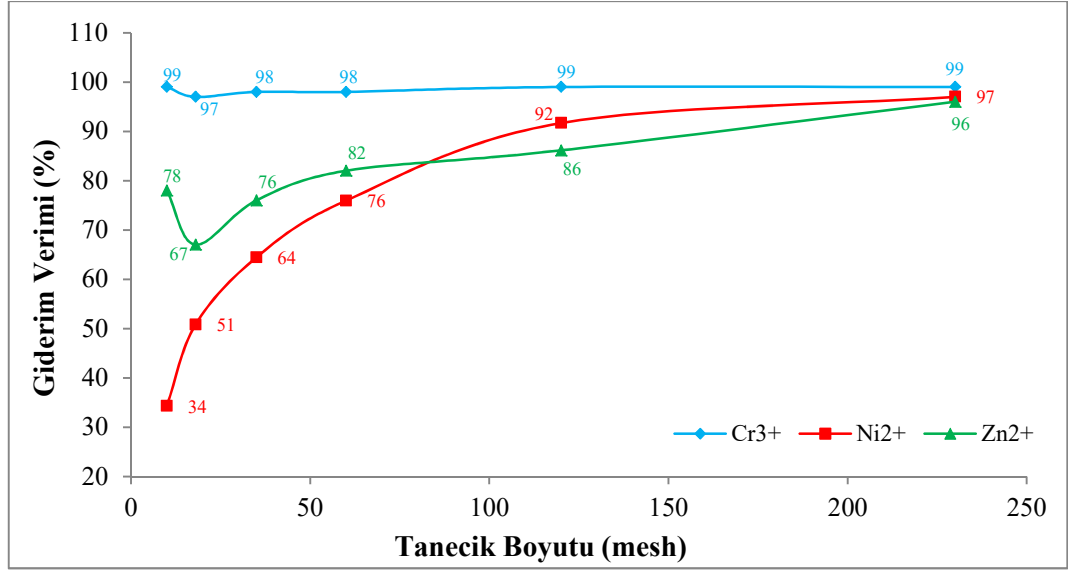
Rhodamine-B boya giderimi ile ilgili yapılan çalışmada ise optimum adsorban miktarını belirlemek için 0.05 - 1.0 g / 50 ml aralığında adsorban miktarı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0.05 g perlit olarak seçilmiştir. Adsorban miktarı arttıkça boya alım değerindeki azalma (mg boya / g perlit), adsorban ile kirletici arasındaki akışın (konsantrasyon gradyanı) bölme etkisine bağlı olarak açıklanmıştır [45].

4.3 Tanecik Boyutu

Adsorban tanecik boyutunun kirletici adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla Cr^{3+} için 0.5 mg tuf/ 100 mL, Ni^{2+} ve Zn^{2+} için ise 0.75 mg tuf/ 100 mL olacak şekilde hazırlanmış adsorban madde, başlangıç konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/L olan sucul ortama ilave edilmiş, 250 rpm çalkalama hızında ve Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 45, 30 ve 15 dakikalık karıştırma sürelerinde, belirlenen tanecik boyutları için yapılan örneklemeler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Dengedeki tanecik boyutu ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Parametre	Tanecik Boyutu (mesh)	C_e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
Cr^{3+}	10	0.1	5.23	3.9	3.0	4.0
	18	0.3	4.77	3.6	2.6	1.2
	35	0.2	4.89	4.1	3.2	2.1
	60	0.2	4.43	4.7	3.5	1.2
	120	0.1	4.87	4.3	3.0	1.6
	230	0.1	5.05	4.9	3.2	1.5
Ni^{2+}	10	6.6	6.42	8.1	12.8	7.9
	18	4.9	6.37	7.8	8.5	9.5
	35	3.6	6.39	6.3	5.2	5.9
	60	2.4	6.4	6.3	6.5	7.4
	120	0.8	6.23	7.2	8.5	10.6
	230	0.3	6.1	11.0	27.7	13.4
Zn^{2+}	10	2.2	6.28	8.7	1.3	4.0
	18	3.3	6.14	8.1	1.2	4.4
	35	2.4	6.31	7.4	0.8	5.4
	60	1.8	6.25	7.1	1.3	4.2
	120	1.4	6.37	7.8	1.4	4.8
	230	0.4	6.58	11.8	3.4	5.4



Şekil 4.3: Adsorban tanecik boyutunun kirletici adsorpsiyonuna etkisi.

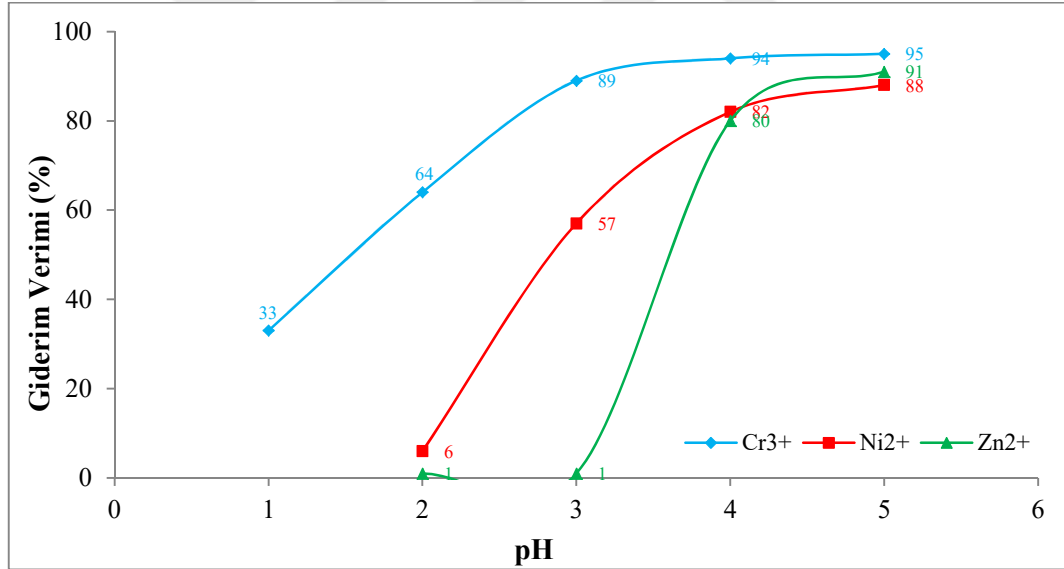
Şekil 4.3’de % giderim ve adsorban tanecik boyutu ilişkisi incelendiğinde Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için adsorpsiyon verimleri tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Buna göre, Cr^{3+} için tanecik boyutu 230 mesh (0.062 mm) ve Ni ve Zn için 120 mesh (0.125 mm) olarak belirlenmiştir. Adsorbanın tanecik boyutu küçüldükçe, adsorplama kapasitesinin artması, adsorbanın yüzey alanının artması ile ilişkilidir. Adsorpsiyon sonrası sucul ortamda ölçülen Ca, Na ve K değerleri ile adsorban tanecik boyutu arasında oransal bir değişim olmamasına rağmen, sucul ortamda artış gösterdiklerini söyleyebiliriz. Bu durumu, adsorban yüzeyinden elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ile yer değiştirmeleri olarak açıklayabiliriz.

4.4 pH

Ortam pH değerinin kirletici adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için 0.75 mg tuf/ 100 mL olacak şekilde hazırlanmış adsorban madde, başlangıç konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/L olan sucul ortama ilave edilmiş, 250 rpm çalkalama hızında ve Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 45, 30 ve 15 dakikalık karıştırma sürelerinde, belirlenen pH aralıklarında için yapılan örneklemeler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4: Dengedeki ortam pH değeri ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Parametre	Ortam pH	C _e (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
Cr ³⁺	1	6.67	1.07	22.8	8.7	3.1
	2	3.62	2.05	23.0	8.1	4.1
	3	1.13	3.17	17.6	5.5	10.9
	4	0.64	4.81	7.0	5.4	2.1
	5	0.47	6	7.1	5.1	18.8
Ni ²⁺	1	-	-	-	-	-
	2	9.42	2.2	30.7	2.0	13.4
	3	4.28	4.2	13.9	1.6	8.9
	4	1.77	5.26	7.7	2.4	10.2
	5	1.15	5.58	6.8	2.0	9.4
Zn ²⁺	1	-	-	-	-	-
	2	9.92	2.35	24.2	1.7	15.6
	3	9.90	4.19	14.9	11.2	3.1
	4	1.96	5.74	6.6	2.9	3.5
	5	0.94	6.02	5.8	3.2	3.0



Şekil 4.4: Ortam pH değerinin kirletici adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi her bir ağır metal için pH aralığı arttıkça adsorpsiyon verimi de artmaktadır. Buna göre adsorpsiyonun en iyi şekilde gerçekleşmesi için ortam pH'ı her üç metal iyonu için 5 değerinde kabul edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası sucul ortamda ölçülen Ca iyonu, ortam pH değeri asitlik eğilimindeyken artış göstermektedir. Ancak Na ve K için aynı oransal değişim söz konusu değildir. Ancak adsorpsiyon sonrası ortamda artış gösterdiklerini söyleyebiliriz. Bu durumu,

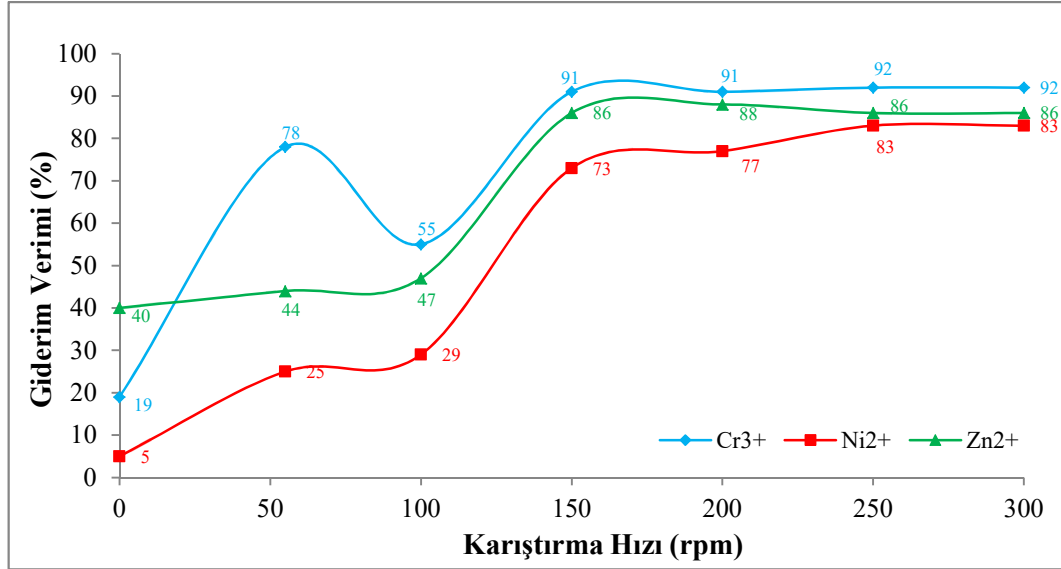
adsorban yüzeyinden elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ile yer değiştirmeleri olarak açıklayabiliriz. Literatürde yapılan çalışmalarda ise ortam pH değerleri değişiklik göstermektedir. Örneğin, doğal ve modifiye edilmiş kaolinit ve montmorillonitin ağır metalleri gidermesi için yapılan Nikelin adsorpsiyonunda, alkalinite arttıkça (pH 1 ile pH 8 aralığında) adsorpsiyonun arttığı tespit edilmiştir [44]. Bir başka çalışmada ise, Romanya'dan çıkarılan volkanik tüfün adsorpsiyon yöntemiyle sulu ortamdan amonyum gideriminde optimum ortam pH'ı 7 olarak belirlenmiştir [46].

4.5 Karıştırma Hızı

Karıştırma hızının kirletici adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için 0.75 mg tüf/ 100 mL olacak şekilde hazırlanmış adsorban madde, başlangıç konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/L olan sucul ortama ilave edilmiş ve Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 45, 30 ve 15 dakikalık karıştırma sürelerinde ve belirlenen çalkalama hızlarında yapılan örneklemeler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5: Dengedeki karıştırma hızı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Parametre	rpm (devir/dk)	C _e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
Cr ³⁺	0	8,1	4,30	1,6	0,4	1,2
	55	2,2	4,91	6,0	2,0	3,9
	100	4,5	4,21	5,4	1,5	2,7
	150	0,9	5,80	7,1	3,3	4,0
	200	0,9	6,40	9,1	4,8	3,8
	250	0,8	5,33	6,3	1,1	3,5
	300	0,8	5,50	5,8	0,7	3,3
Ni ²⁺	0	9,5	6,13	2,8	5,4	3,5
	55	7,5	6,02	3,2	6,4	2,6
	100	7,1	6,20	5,1	6,3	4,8
	150	2,7	6,31	6,7	8,6	6,7
	200	2,3	6,35	5,8	9,7	6,4
	250	1,7	6,34	6,9	6,8	5,7
	300	1,7	6,30	4,8	6,8	4,6
Zn ²⁺	0	6,0	6,09	6,5	1,4	1,6
	55	5,6	5,86	6,4	1,4	2,0
	100	5,3	5,94	5,9	1,2	2,5
	150	1,4	6,11	6,9	1,7	2,8
	200	1,2	6,13	7,1	1,6	3,3
	250	1,4	6,14	6,9	1,7	2,9
	300	1,4	6,23	7,0	1,7	3,2



Şekil 4.5: Karıştırma hızının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi karıştırma hızı arttıkça, her üç metalin de adsorpsiyon verimlerinin arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon için optimum karıştırma hızı her bir

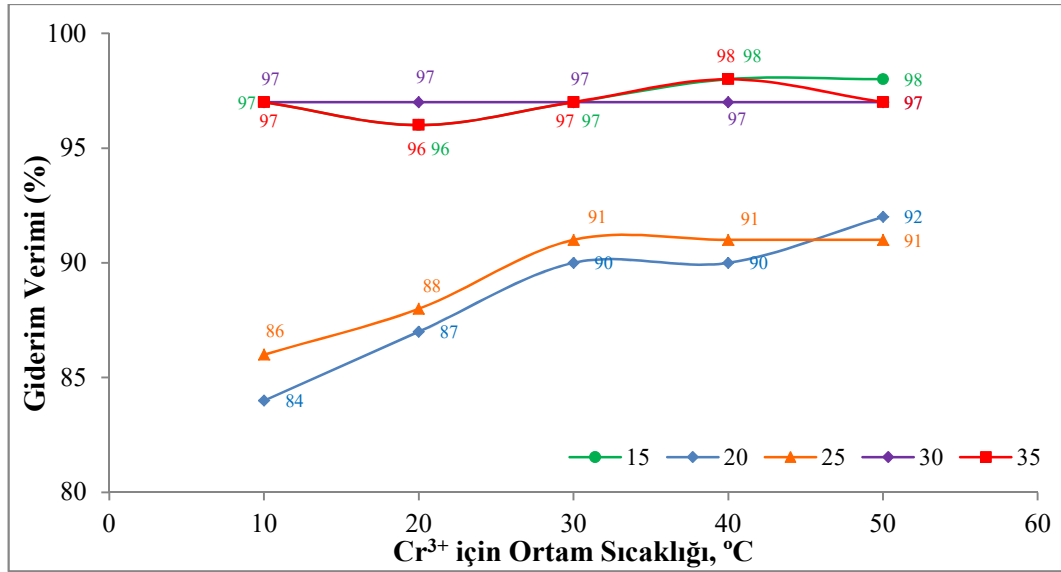
ağır metal için 250 devir/dk olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon sonrası sucul ortamda ölçülen Ca, Na ve K değerleri ile karıştırma hızı arasında oransal bir değişim olmamasına rağmen, sucul ortamda artış gösterdiklerini söyleyebiliriz. Bu durumu, adsorban yüzeyinden elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ile yer değiştirmeleri olarak açıklayabiliriz.

4.6 Ortam Sıcaklığı

Ortam sıcaklığının kirletici adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için 0.75 mg tuf/ 100 mL olacak şekilde hazırlanmış adsorban madde, başlangıç konsantrasyonu yaklaşık 10 mg/L olan sucul ortama ilave edilmiş ve Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 45, 30 ve 15 dakikalık karıştırma sürelerinde ve belirlenen ortam sıcaklıklarında yapılan deneyler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Cr^{3+} için Çizelge 4.6'da, Ni^{2+} için Çizelge 4.7'de ve Zn^{2+} için Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.6: Cr^{3+} için denge sıcaklığı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Cr^{3+} Sıcaklık (°C)	Örnekleme Zamanı (dk)	C_e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
15	1	0.3	5.98	12.6	3.4	8.0
	2	0.4	5.74	16.3	3.9	7.2
	5	0.3	6.06	12.9	3.1	7.8
	10	0.2	5.95	14.0	3.8	5.5
	15	0.2	6.14	13.7	3.4	5.7
	30	0.2	6.11	12.1	2.8	7.0
	45	0.4	6.09	15.2	3.7	4.0
20	1	1.6	5.15	5.9	2.7	3.5
	2	1.3	5.32	5.9	1.5	3.2
	5	1.0	5.46	7.1	3.6	3.7
	10	1.0	5.86	6.3	2.8	3.8
	15	0.8	5.92	6.0	1.9	3.5
	30	0.7	6.11	6.4	2.6	3.9
	45	0.7	6.19	4.9	2.8	2.1
25	1	1.4	5.72	8.4	5.1	3.9
	2	1.2	5.96	9.4	6.0	4.3
	5	0.9	6.17	9.1	4.4	4.1
	10	0.9	6.22	8.0	3.7	4.1
	15	0.9	6.34	9.1	4.1	4.4
	30	1.1	6.52	8.6	3.4	4.3
	45	0.6	6.66	5.6	1.4	3.8
30	1	0.3	6.53	14.4	3.0	5.5
	2	0.3	5.94	15.5	3.1	10.6
	5	0.3	6.16	15.7	3.1	13.6
	10	0.3	6.17	15.4	3.2	10.7
	15	0.3	6.59	15.4	3.5	9.7
	30	0.3	6.63	15.1	3.2	6.2
	45	0.3	6.64	15.5	3.6	9.5
35	1	0.3	6.35	14.5	3.0	7.3
	2	0.4	6.05	16.2	3.3	12.2
	5	0.3	5.91	12.8	2.7	11.9
	10	0.2	6.00	12.0	2.5	6.0
	15	0.3	6.73	15.4	3.5	7.9
	30	0.2	6.5	15.0	3.0	4.8
	45	0.3	6.5	13.6	2.9	4.9

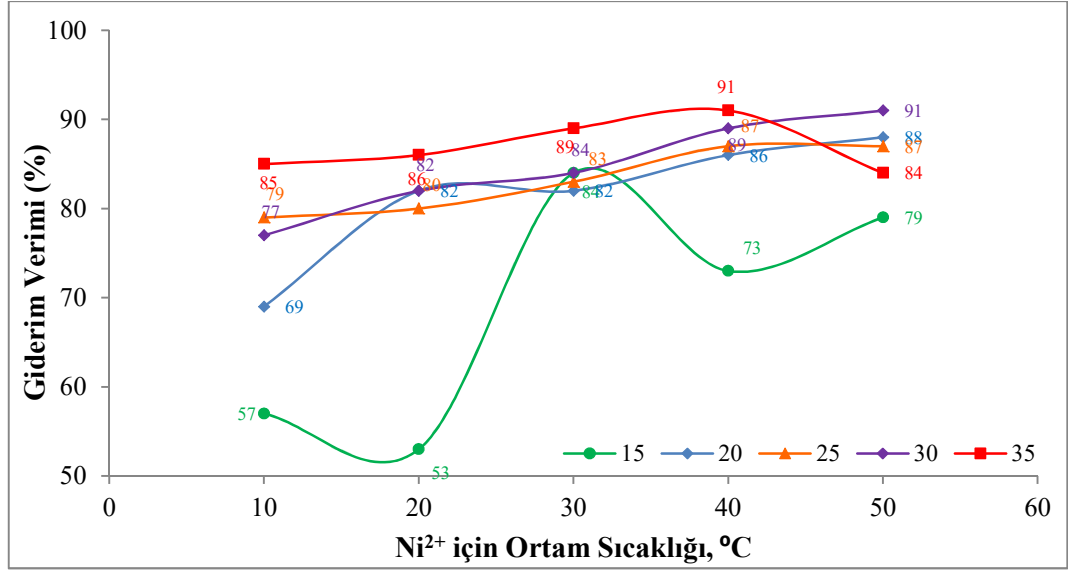


Şekil 4.6: Cr^{3+} için ortam sıcaklığının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 4.6’da Cr^{3+} için elde edilen adsorpsiyon verimine karşı sıcaklık eğrileri incelendiğinde, sıcaklık değişiminin adsorbsiyon verimi ile orantılı bir ilişkilendirme olmadığı görülmüştür. Bu nedenle optimum ortam sıcaklığı Cr^{3+} için 25 °C olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası sucul ortamda ölçülen Ca, Na ve K değerleri ile ortam sıcaklığı arasında da oransal bir değişim yoktur. Ancak sucul ortamda adsorpsiyon sonrası artış gösterdiklerini söyleyebiliriz. Bu durumu, adsorban yüzeyinden elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) ile yer değiştirmeleri olarak açıklayabiliriz. Literatürde yapılan bir çalışmada ise Rhodamine B'nin perlit üzerine adsorpsiyon çalışmaları üç farklı sıcaklıkta 30, 40 ve 50 °C gerçekleştirilmiş ve sıcaklık yükseldiğinde, Rhodamine-B'nin perlit üzerine adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür [45].

Çizelge 4.7: Ni^{2+} için denge sıcaklığı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Ni^{2+} Sıcaklık (°C)	Örnekleme Zamanı (dk)	C_e (mg/L)	pH	Ca	Na	K
				(mg/L)		
15	1	4.3	5.58	3.0	11.2	9.1
	2	4.7	5.56	3.4	7.3	11.8
	5	1.6	5.1	7.0	1.5	13.0
	10	2.7	5.36	6.5	1.5	24.7
	15	2.1	5.39	5.9	6.8	6.6
	30	1.7	5.13	7.1	1.6	9.2
20	1	3.1	4.56	6.2	1.4	7.4
	2	1.8	5.58	6.8	1.5	12.6
	5	1.8	5.55	6.8	1.4	6.2
	10	1.4	5.4	6.6	1.1	7.0
	15	1.2	5.3	7.4	1.7	5.4
	30	0.7	5.37	8.2	2.0	4.3
25	1	2.1	5.59	6.3	1.4	5.9
	2	2.0	5.44	6.4	1.1	5.4
	5	1.7	5.69	6.5	1.3	14.1
	10	1.3	5.59	7.0	1.4	8.1
	15	1.3	5.89	7.1	1.3	6.9
	30	1.3	5.89	6.6	1.4	6.9
30	1	2.3	5.62	5.8	1.2	9.3
	2	1.8	5.83	6.7	1.3	10.4
	5	1.6	5.64	6.0	0.9	8.9
	10	1.1	5.93	6.7	1.2	7.5
	15	0.9	6	6.6	1.5	6.9
	30	0.8	6.23	7.5	1.5	15.4
35	1	1.5	4.85	6.1	1.0	2.8
	2	1.4	5.48	7.1	1.3	12.4
	5	1.1	5.56	6.9	1.3	11.6
	10	0.9	5.83	6.3	1.1	12.2
	15	1.6	5.94	6.7	1.1	9.7
	30	0.8	6.05	7.6	2.0	10.6

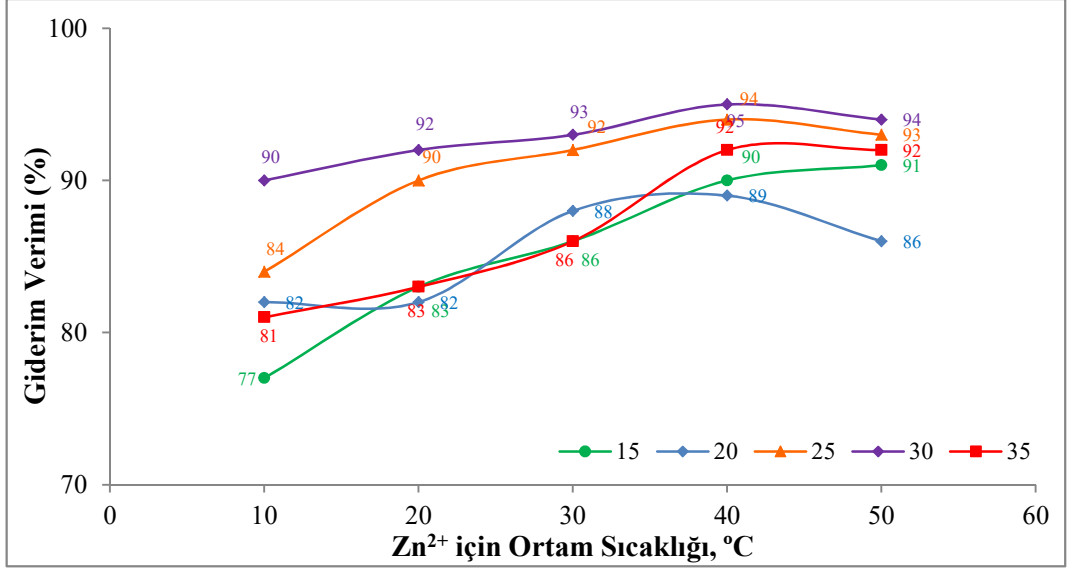


Şekil 4.7: Ni²⁺ için ortam sıcaklığının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 4.7’de Ni²⁺ için elde edilen adsorpsiyon verimine karşı sıcaklık eğrileri incelendiğinde, sıcaklık artışının adsorpsiyon verimini az arttırdığı ve verim değerlerinin 25 derece sıcaklıktaki değerler ile benzer olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum ortam sıcaklığı Ni²⁺ için 25 °C olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası sucul ortamda ölçülen Ca, Na ve K değerleri ile ortam sıcaklığı arasında oransal bir değişim olmamasına rağmen, sucul ortamda artış gösterdiklerini söyleyebiliriz. Bu durumu, adsorban yüzeyinden elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺) ile yer değiştirmeleri olarak açıklayabiliriz.

Çizelge 4.8: Zn^{2+} için denge sıcaklığı ve sucul ortamdan kirletici giderimleri.

Zn^{2+} Sıcaklık (°C)	Örnekleme Zamanı (dk)	C_e (mg/L)	pH	Ca	Na (mg/L)	K
15	1	2.3	5.77	6.6	1.0	2.5
	2	1.7	6.04	6.5	1.2	2.1
	5	1.4	6.16	7.0	1.2	2.4
	10	1.0	6.18	7.0	1.4	2.4
	15	0.9	6.34	7.8	1.7	2.6
20	1	1.8	6.27	6.3	1.3	2.3
	2	1.8	6.26	6.4	1.3	2.2
	5	1.2	6.35	7.3	1.6	2.4
	10	1.1	6.37	7.4	1.6	2.6
	15	1.4	6.38	7.0	1.3	2.4
25	1	1.6	6.28	8.0	2.0	4.7
	2	1.0	6.08	7.6	1.7	3.9
	5	0.8	5.87	7.8	1.8	3.6
	10	0.6	6.01	8.6	2.1	4.0
	15	0.7	6.13	8.6	2.2	4.5
30	1	1.0	6.12	8.3	2.1	6.5
	2	0.8	6.33	8.2	2.0	3.5
	5	0.7	6.22	7.8	1.9	3.6
	10	0.5	6.4	7.8	2.0	5.7
	15	0.6	6.06	8.4	2.1	5.0
35	1	1.9	6.12	7.1	1.5	3.3
	2	1.7	5.94	7.2	1.5	2.7
	5	1.4	6.05	7.1	1.3	2.8
	10	0.8	6.21	7.9	1.6	2.8
	15	0.8	5.91	8.1	1.9	3.4



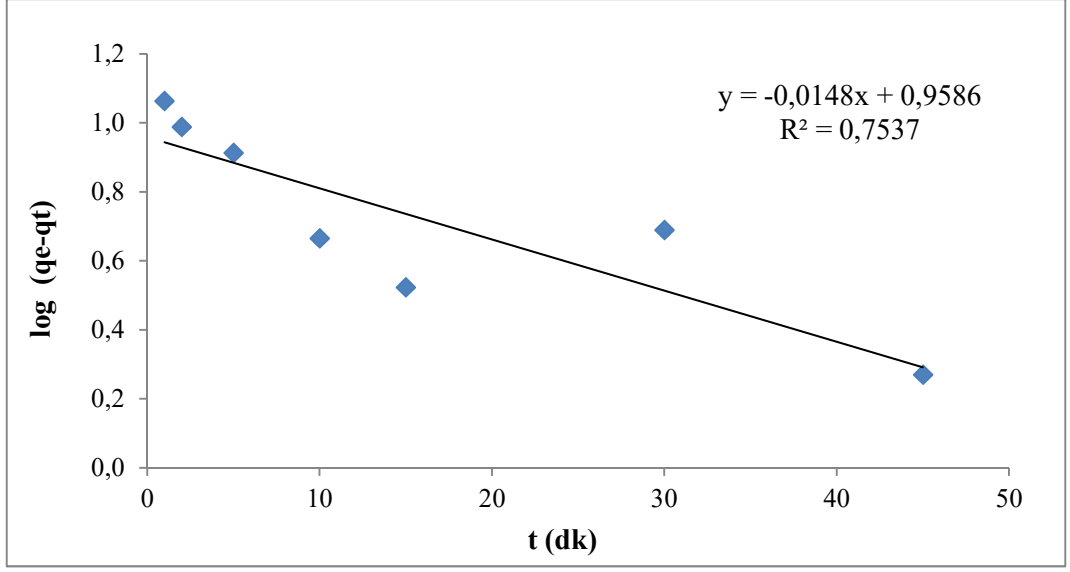
Şekil 4.8: Zn²⁺ için ortam sıcaklığının kirletici adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 4.8’de Zn²⁺ için elde edilen adsorpsiyon verimine karşı sıcaklık eğrileri incelendiğinde, sıcaklık artışının adsorpsiyon verimini az arttırdığı ve verim değerlerinin 25 derece sıcaklıktaki değerler ile benzer olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum ortam sıcaklığı Zn²⁺ için 25 °C olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası sucul ortamda ölçülen Ca, Na ve K değerleri ile ortam sıcaklığı arasında oransal bir değişim olmamasına rağmen, sucul ortamda artış gösterdiklerini söyleyebiliriz. Bu durumu, adsorban yüzeyinden elektrostatik kuvvetler yardımı ile sucul ortamda bulunan kirletici iyonlar (Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺) ile yer değiştirmeleri olarak açıklayabiliriz.

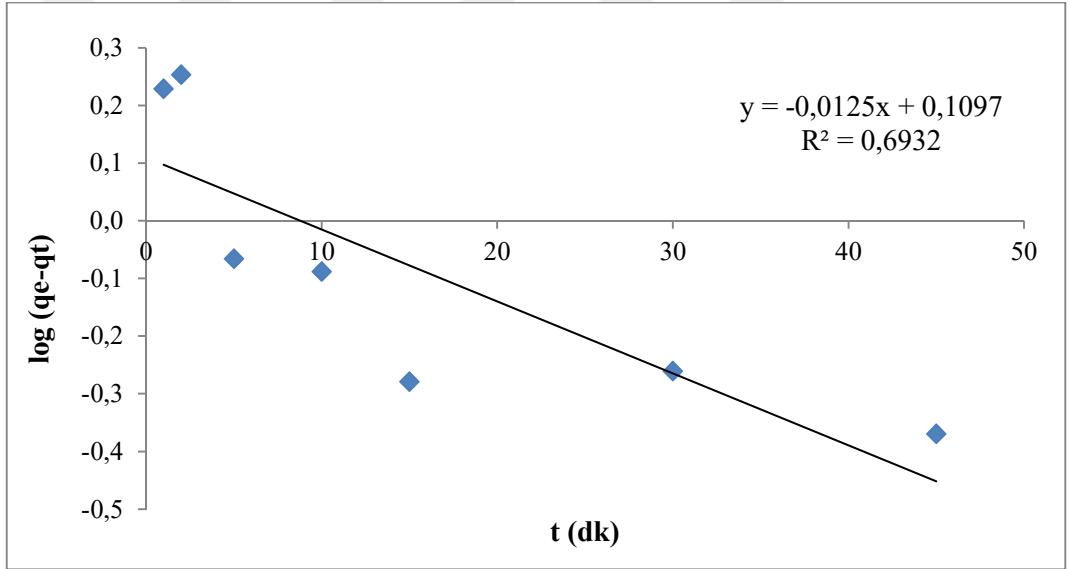
4.7 Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

4.7.1 Pseudo (yalancı) birinci derece (pbd)

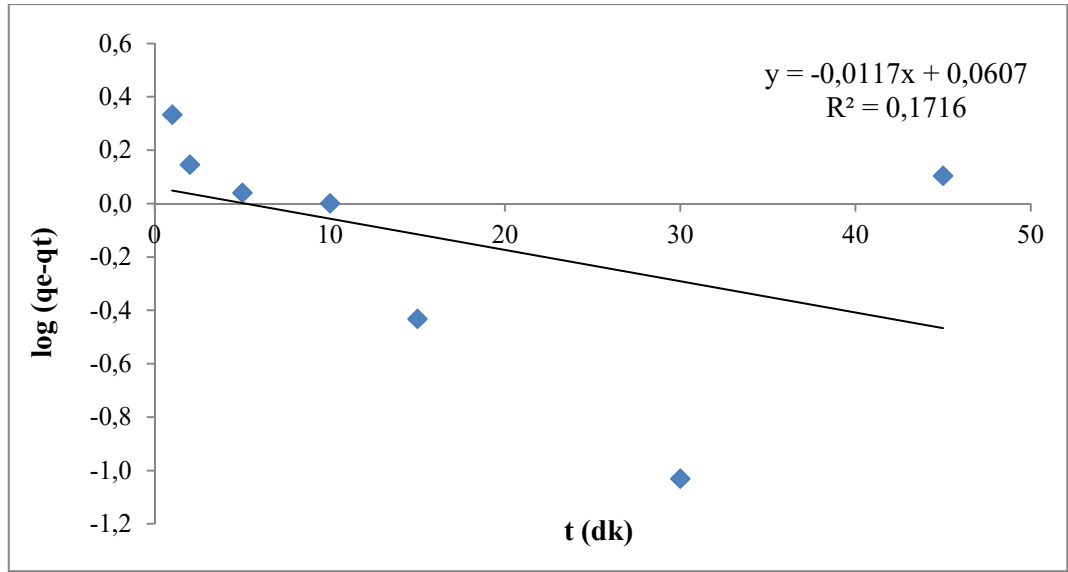
Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik model, Çizelge 4.1’de deneysel çalışmalardan elde edilen veriler için uygulanmıştır. Buna göre; t’ye karşılık log(q_e-q_t) değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğru denkleminin eğim ve kesim noktalarından kinetik model katsayıları q_e ve k₁ belirlenmiştir. Şekil 4.9’da Cr³⁺ için, Şekil 4.10’da Ni²⁺ için ve Şekil 4.11’de Zn²⁺ için grafikler verilmiştir.



Şekil 4.9: Cr^{3+} için pseudo birinci derece hız grafiği.



Şekil 4.10: Ni^{2+} için pseudo birinci derece hız grafiği.



Şekil 4.11: Zn^{2+} için pseudo birinci derece hız grafiği.

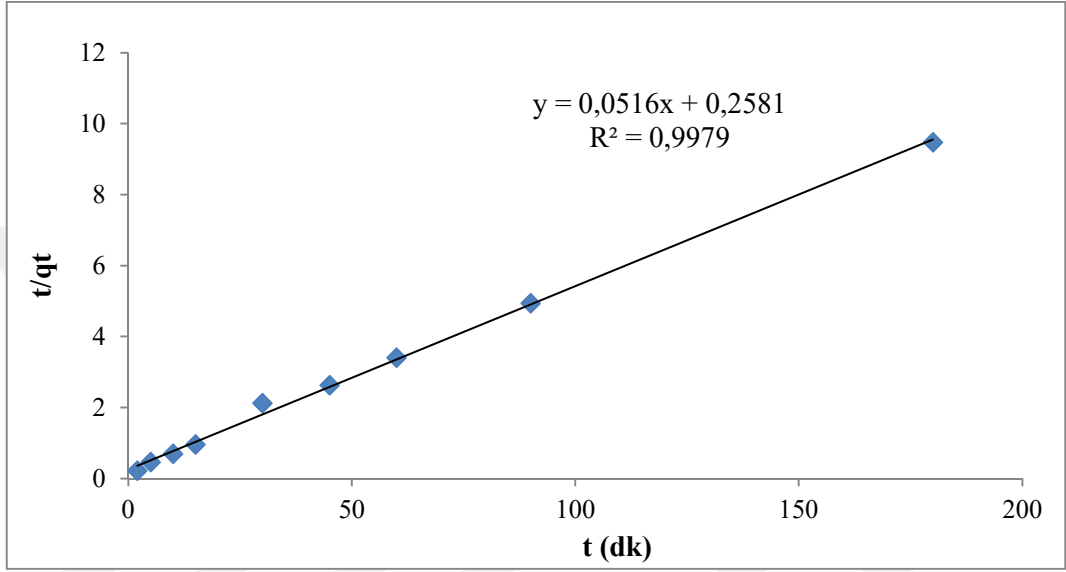
Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilen grafiklerden yararlanarak elde edilen kinetik model katsayıları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için pseudo birinci derece kinetik model katsayıları.

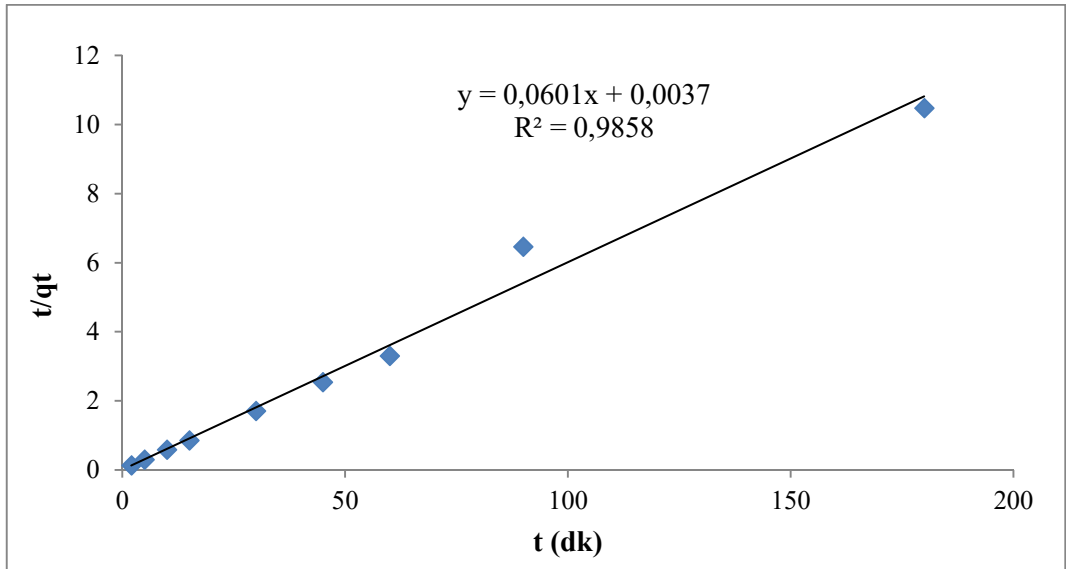
Parametre	t (dk)	log($q_e - q_t$)	q_e	R^2	k_1
Cr^{3+}	1	1.06	9.09	0.75	0.03
	2	0.99			
	5	0.91			
	10	0.67			
	15	0.52			
	30	0.69			
Ni^{2+}	1	0.23	1.28	0.69	0.03
	2	0.25			
	5	-0.07			
	10	-0.09			
	15	-0.28			
	30	-0.26			
Zn^{2+}	1	0.33	1.15	0.17	0.03
	2	0.15			
	5	0.04			

4.7.2 Pseudo (yalancı) ikinci derece (pid)

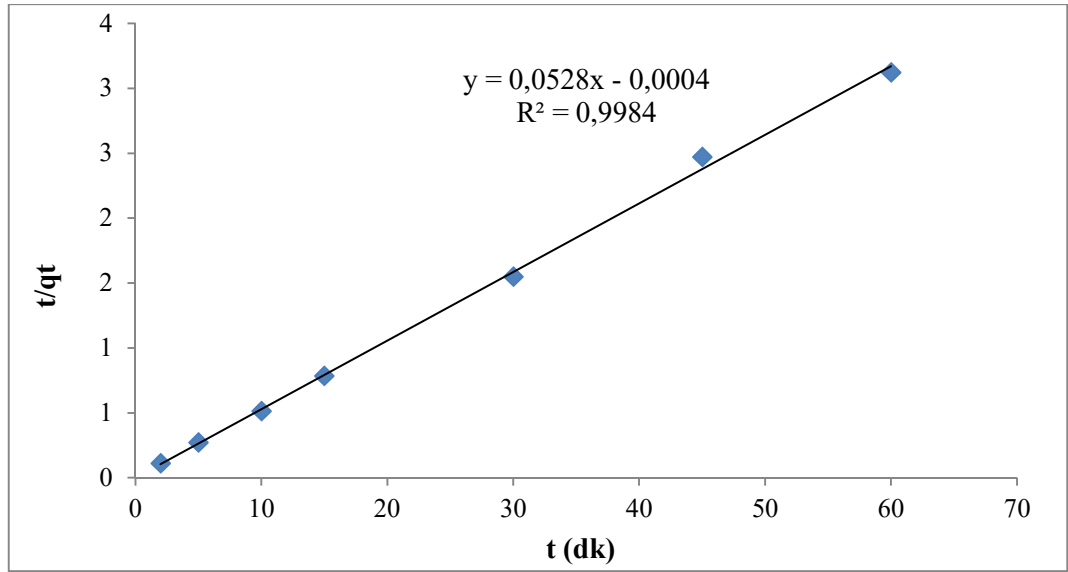
Pseudo(yalancı) ikinci derece kinetik model, Çizelge 4.1’de deneysel çalışmalardan elde edilen veriler için uygulanmıştır. Buna göre; t ’ye karşılık t/q_t değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğru denkleminin eğim ve kesim noktalarından kinetik model katsayıları q_e ve k_2 belirlenmiştir. Şekil 4.12’de Cr^{3+} için, Şekil 4.13’da Ni^{2+} için ve Şekil 4.14’de Zn^{2+} için grafikler verilmiştir.



Şekil 4.12: Cr^{3+} için pseudo ikinci derece hız grafiği.



Şekil 4.13: Ni^{2+} için pseudo ikinci derece hız grafiği.



Şekil 4.14: Zn^{2+} için pseudo ikinci derece hız grafiği.

Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilen grafiklerden yararlanarak elde edilen kinetik model katsayıları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 : Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için pseudo ikinci derece kinetik model katsayıları.

Parametre	t (dk)	$\log(q_e - q_t)$	q_e	R^2	k_2
Cr^{3+}	1	0.13	19.37	0.99	0.01
	2	0.22			
	5	0.46			
	10	0.70			
	15	0.96			
	30	2.12			
Ni^{2+}	1	0.06	16.63	0.98	0.98
	2	0.12			
	5	0.29			
	10	0.58			
	15	0.88			
	30	1.70			
Zn^{2+}	1	0.06	18.93	0.99	6.97
	2	0.11			
	5	0.27			

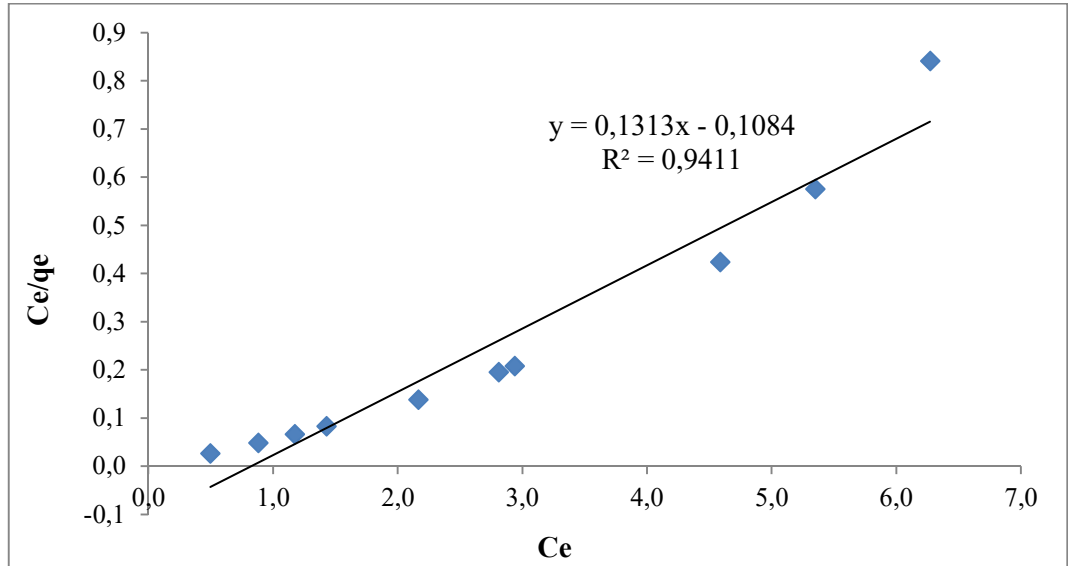
Pseudo 1.derece kinetik parametreleri ile Pseudo 2. derece kinetik parametreleri hesaplanarak adsorpsiyonun hangi kinetik modele uygun olduğu saptanmaya çalışılmıştır. Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da verilen sonuçlar tüm metal iyonları için

incelendiğinde volkanif tuf üzerindeki adsorpsiyonun Pseudo 2. derece hız kinetiğine uygun olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara örnek olarak montmorillonit ve kaolinitin modifiye formlarının nikel adsorpsiyonunda, reaksiyonun pseudo ikinci derece hız kinetiğe uygun olduğu ve hız sabitinin montmorillonit ve kaolinite için sırası ile 0,053 ve 0,022 g/mg dk olduğu bulunmuştur [44]. Doğal adsorban perlit kullanarak sulu çözeltiden adsorpsiyon ile Rhodamine-B boya giderimi ile ilgili yapılan çalışmada ise, adsorpsiyonun pseudo ikinci derece hız kinetiğe uygun olup, Rhodamine-B boya başlangıç konsantrasyonları 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L ve 100 mg/L için hız sabiti (k_2) sırası ile 0.0592, 0.0482, 0.0448, 0.0468, 0.0463 olarak hesaplanmıştır [45].

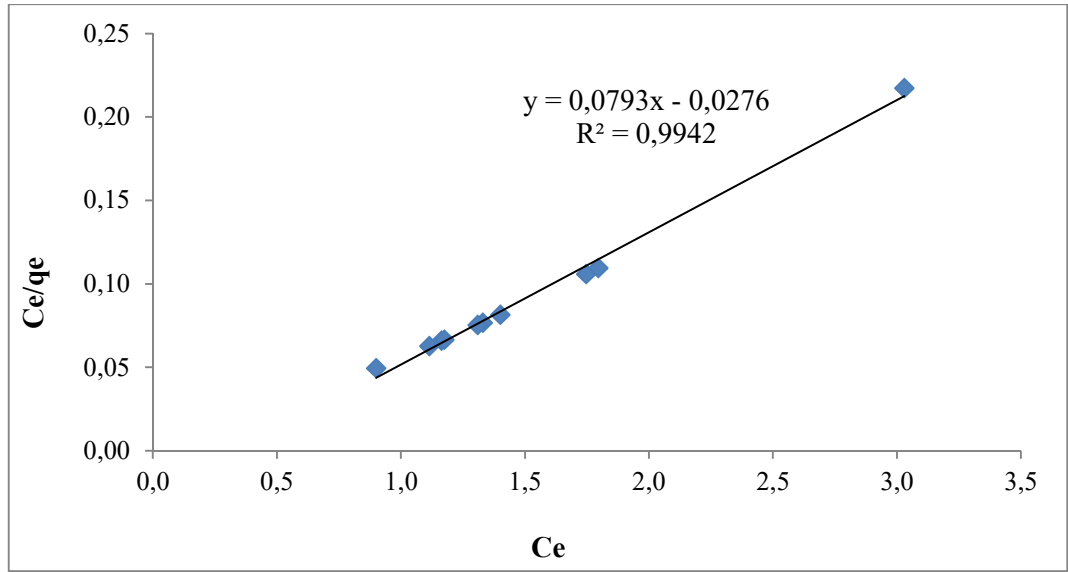
4.8 İzoterm Çalışmaları

4.8.1 Langmuir izotermi

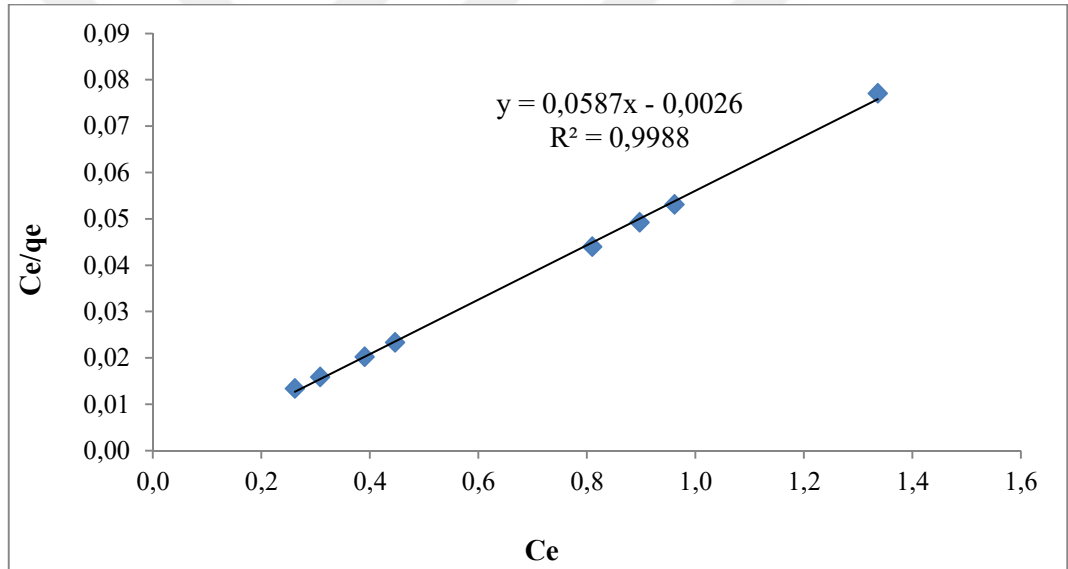
Langmuir izotermi eşitliği (1.1a)'da deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak her üç ağır metal için Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'da C_e/q_e 'ye karşı C_e grafikleri çizilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan Langmuir izoterm sabitleri K_L ve a_L değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.15: Cr^{3+} için Langmuir izotermi.



Şekil 4.16: Ni^{2+} için Langmuir izotermi.



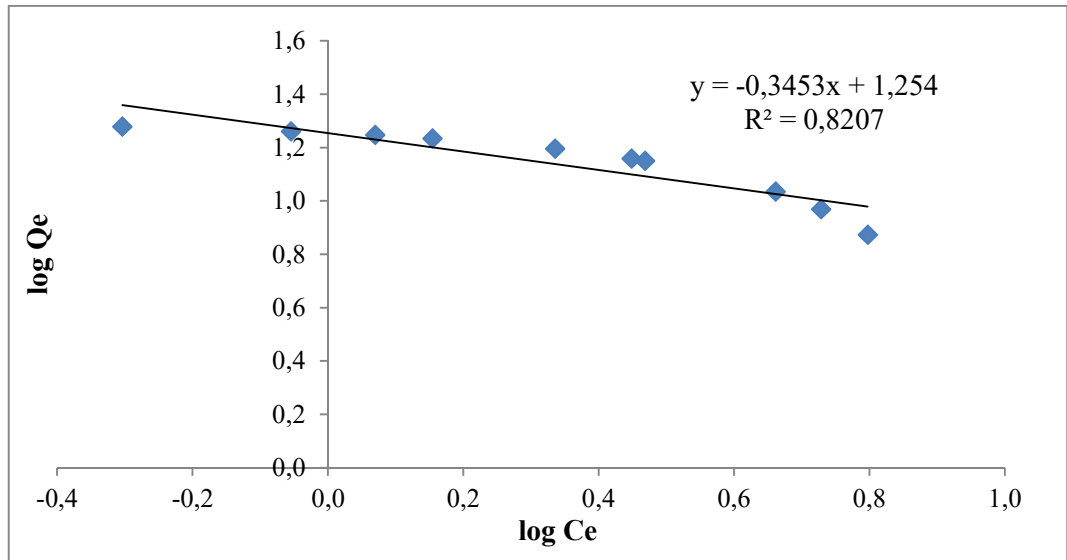
Şekil 4.17: Zn^{2+} için Langmuir izotermi.

Çizelge 4.11: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için Langmuir izoterm denklemleri parametreleri.

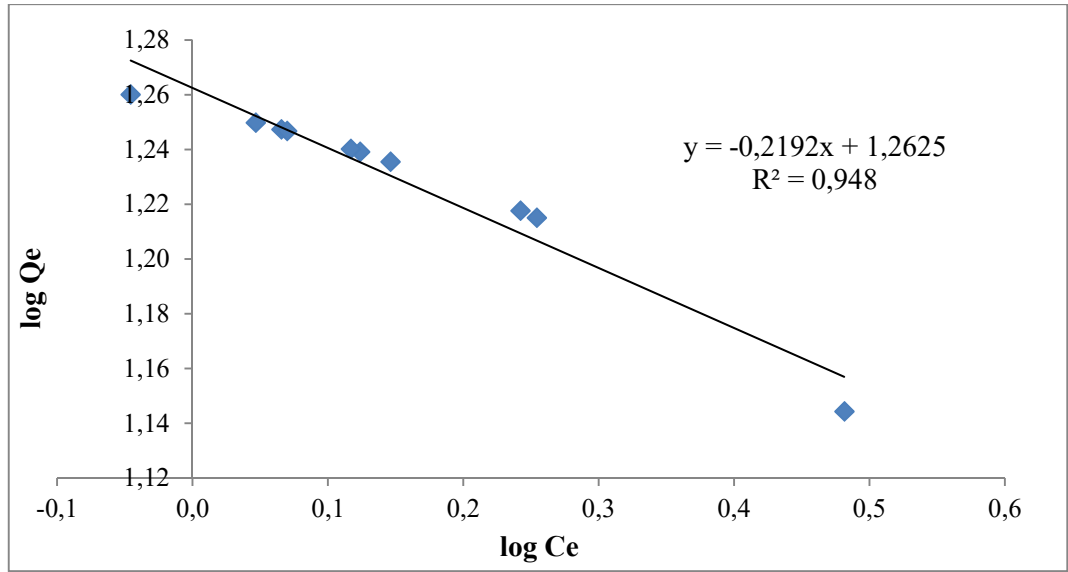
Parametre	C_e (mg/L)	C_e/q_e	R^2	a_L	K_L
Cr^{3+}	6.27	0.84	0.94	1.21	9.23
	5.35	0.58			
	4.59	0.42			
	2.81	0.20			
	2.16	0.14			
Ni^{2+}	1.75	0.11	0.99	2.87	36.23
	1.80	0.11			
	1.33	0.08			
	1.31	0.08			
Zn^{2+}	1.34	0.08	0.99	22.6	384.62
	0.96	0.05			
	0.81	0.04			
	0.26	0.01			

4.8.2 Freundlich izotermi

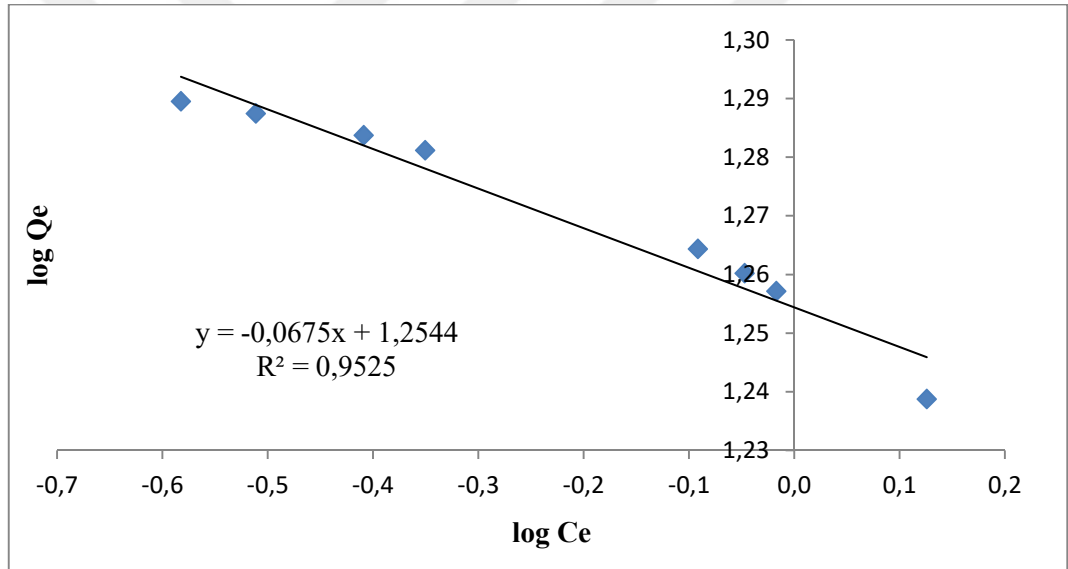
Freundlich izotermi eşitliği (1.3a) ve deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, her üç ağır metal için Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de $\log q_e$ ’ye karşı $\log C_e$ grafikleri çizilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan Freundlich izoterm sabitleri K_f ve n değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.18: Cr^{3+} için Freundlich izotermi.



Şekil 4.19: Ni^{2+} için Freundlich izotermi.



Şekil 4.20: Zn^{2+} için Freundlich izotermi.

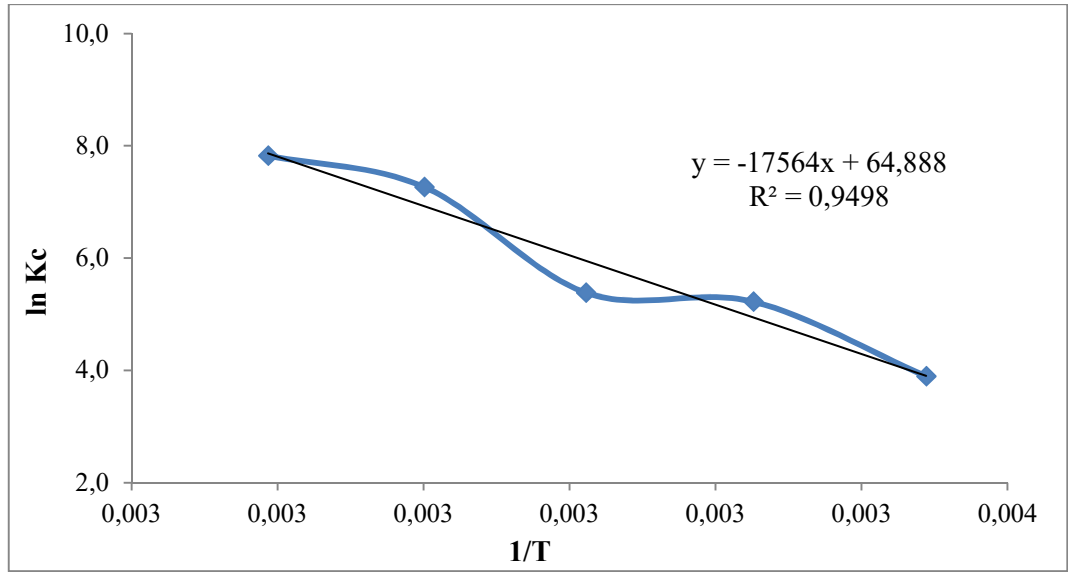
Çizelge 4.12: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için freundlich izoterm denklemi parametreleri.

Parametre	$\log q_e$	$\log C_e$	R^2	n	K_f
Cr^{3+}	0.87	0.80	0.82	2.89	17.95
	0.97	0.73			
	1.04	0.66			
	1.16	0.45			
	0.87	0.80			
Ni^{+2}	1.22	0.24	0.95	4.56	18.30
	1.22	0.25			
	1.24	0.12			
	1.24	0.12			
Zn^{+2}	1.24	0.13	0.95	14.8	17.95
	1.26	-0.02			
	1.26	-0.09			
	1.29	-0.58			

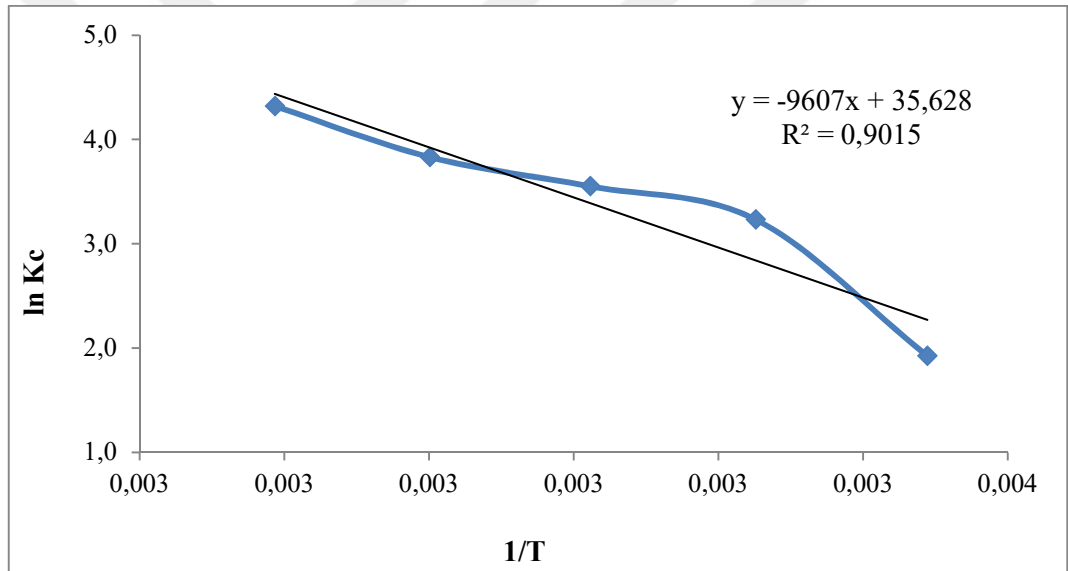
Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de verilen izoterm modellerine ait veriler kıyaslandığında, tüm ağır metaller için regresyon katsayıları (R^2) adsorpsiyonun en çok Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermektedir.

4.9 Termodinamik Çalışmalar

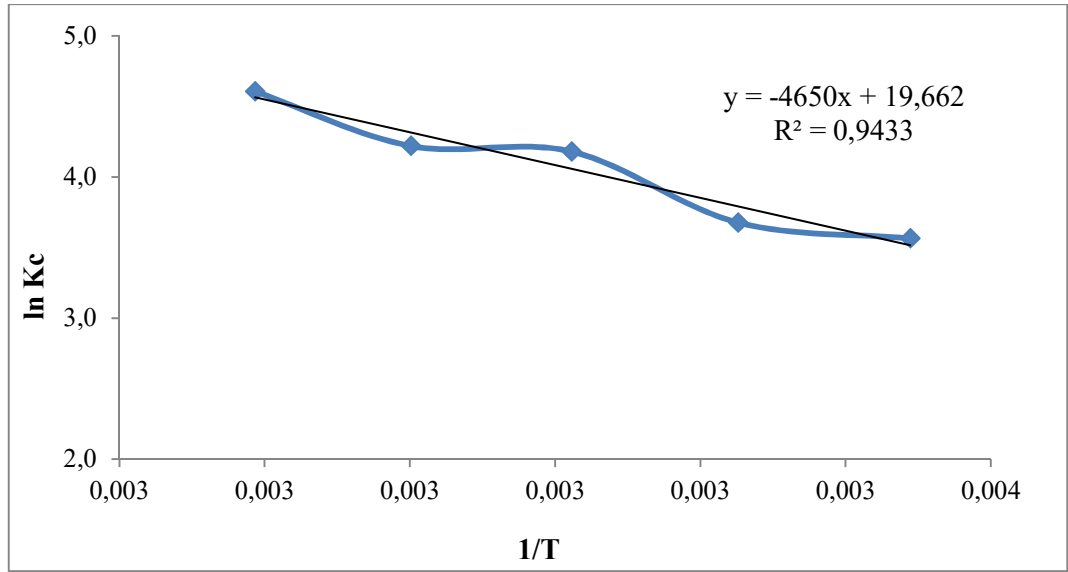
Adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi için deneysel sonuçlardan elde edilen veriler Çizelge 4.6. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir. Bu veriler eşitlik 1.7, 1.8 ve 1.9’da yerine konulduğunda, her bir ağır metal için ΔG° , ΔH° , ΔS° değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.13’te verilmiştir. Ayrıca hesaplamalarda kullanılan $\ln K_c$ ’ye karşı $1/T$ grafikleri de sırasıyla Şekil 4.21. 4.22 ve 4.23’te verilmiştir.



Şekil 4.21: Cr^{3+} Adsorpsiyonu için $\ln K_c$ ve $1/T$ ilişkisi.



Şekil 4.22: Ni^{2+} Adsorpsiyonu için $\ln K_c$ ve $1/T$ ilişkisi.



Şekil 4.23: Zn^{2+} Adsorpsiyonu için $\ln K_c$ ve $1/T$ ilişkisi.

Çizelge 4.13: Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için hesaplanan termodinamik parametreler.

Parametre	T (°K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol °K)
Cr^{3+}	288	-9.32	-58.45	0.25
	293	-12.72		
	298	-13.33		
	303	-18.30		
	308	-20.04		
Ni^{2+}	288	-4.61	-79.87	0.29
	293	-7.87		
	298	-8.80		
	303	-9.65		
	308	-11.06		
Zn^{2+}	288	-84.61	-41.01	0.17
	293	-96.29		
	298	-161.93		
	303	-171.30		
	308	-256.07		

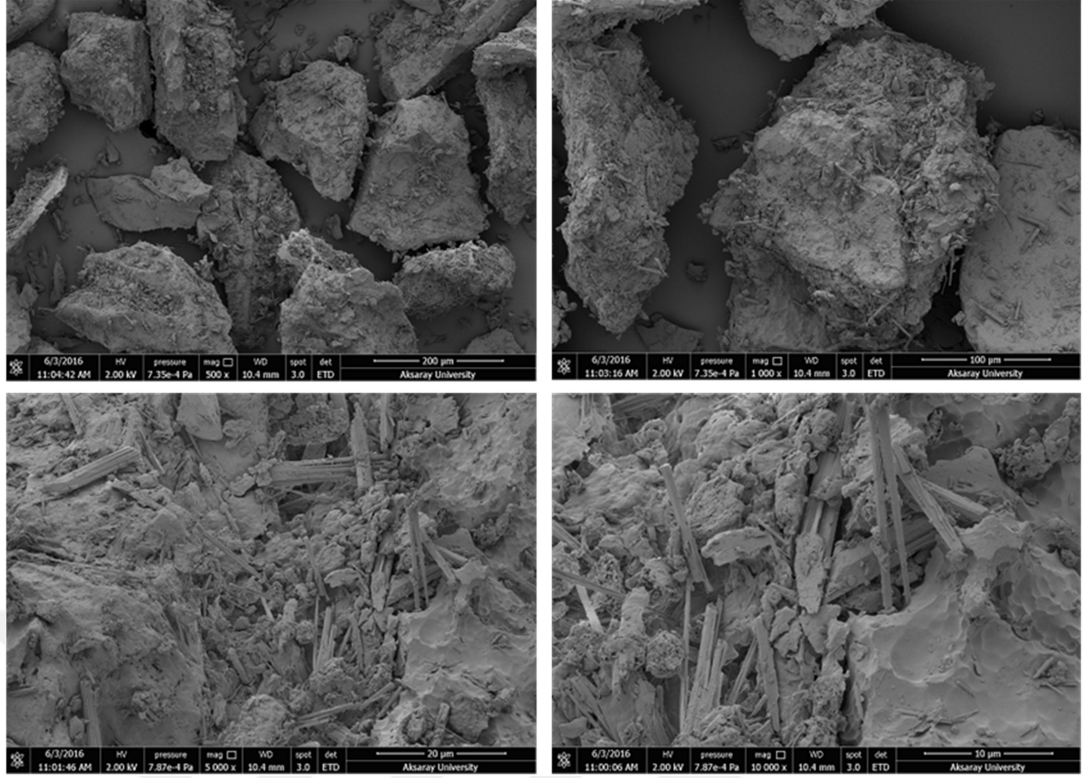
Çizelge 4.13 incelendiğinde, entalpi (ΔH°) değerleri her üç ağır metal içinde negatif bulunmuştur. Entalpinin negatif çıkması prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Entropi (ΔS°) değerleri incelendiğinde her üç metal için sonuçların pozitif çıktığı görülmektedir. Entropi değişiminin pozitif olması adsorpsiyon proseslerinde genellikle beklenmez çünkü adsorpsiyonda entropi değişimi negatif

olup, adsorpsiyon sonrasında düzensizlik azalmaktadır. Entropi değişiminin pozitif çıkmasını ise şu şekilde açıklayabiliriz: Adsorpsiyon esnasında adsorbe edilen su molekülleri adsorban madde molekülleri ile yer değiştirmekte ve sistem adsorbe olan madde moleküllerinin adsorbe olması ile kaybettiği entropiden daha fazlasını daha fazla sayıda su molekülünün adsorban sulu çözeltiye geçmesi ile kazanmakta ve bunun sonucunda entropi artışı pozitif olmaktadır. Serbest enerjideki (ΔG°) değişimin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

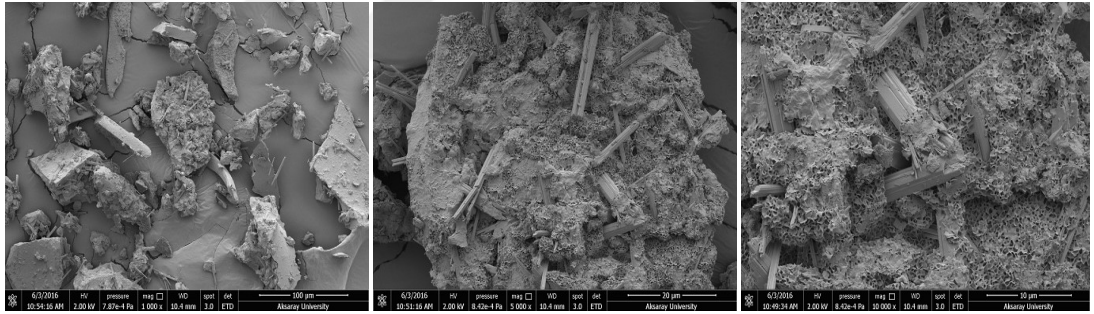
4.10 Adsorban Yüzey Ve Kimyasal Özellikleri

Adsorpsiyon süreçlerinin mikroyapı üzerine olan etkilerini görmek amacıyla, volkanik tüfün adsorpsiyon öncesindeki ve sonrasındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı görüntüleri incelenmiş ve seçilen mikroyapı görüntüleri sunulmuştur. Ayrıca, X-Işını Floresans (XRF) spektrometresi ile volkanik tüfün elementel ve kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir.

Volkanik tüf numunesinin 100 mesh tanecik boyutundaki adsorpsiyon öncesi mikroyapı görüntüleri Şekil 4.24’de verilmiştir. Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve saf su ile temas etmiş volkanik tüf numunelerinin mikroyapı görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28’de verilmiştir. XRF ile yapılan elementel analiz sonuçları ise Çizelge 4.14’de verilmiştir.



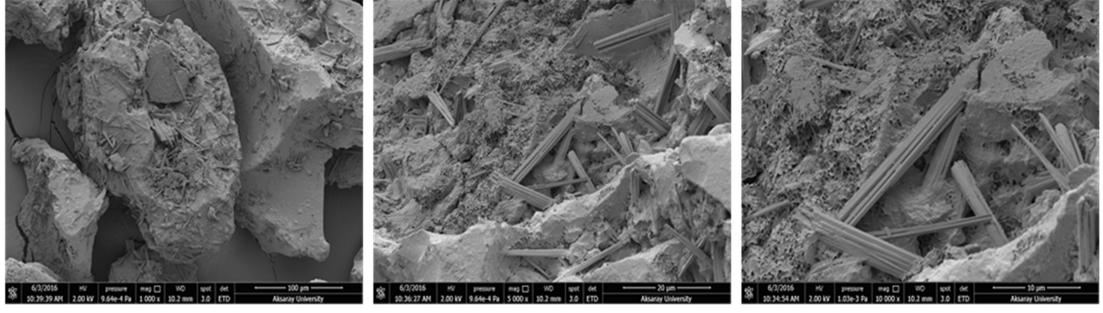
Şekil 4.24 : Volkanik tütün adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.



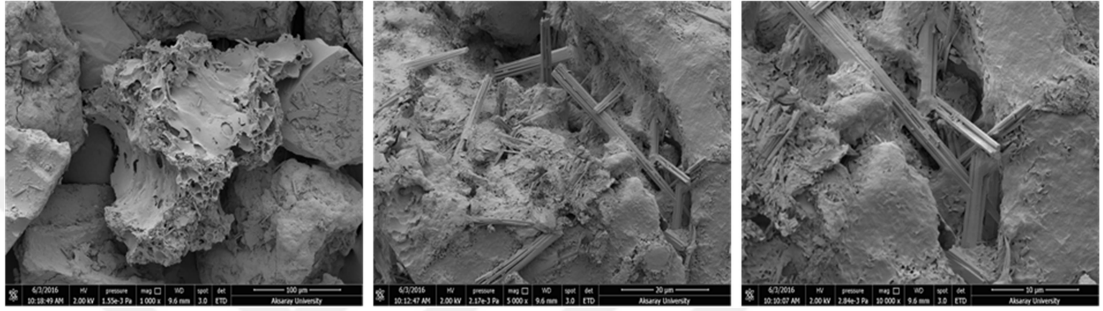
Şekil 4.25 : Cr³⁺'ün volkanik tüt ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.26 : Ni²⁺'nin volkanik tüt ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.27 : Zn^{2+} 'nin volkanik tuf ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 4.28 : Saf suyun volkanik tuf ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.

Adsorpsiyon sonrası mikroyapı görüntüleri Şekil 25, Şekil 26 ve Şekil 27 'te incelendiğinde, adsorplanan metal iyonlarının volkanik tuf yüzeyinde oluşturduğu değişim, tutunmanın gerçekleştiği şeklinde yorum yapmamızı destekleyecek şekildedir. Şekil 28'te saf su ile yapılan adsorpsiyon deneyi sonucunda ise yüzeyde herhangi değişim olmadığı ve yüzey şekillerinin volkanik tufün adsorpsiyon öcesindeki durum ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Adsorbanın elementel yapısını anlayabilmek ve daha iyi yorum yapabilmek için XRF sonuçları Çizelge 4.14'te sunulmuştur.

Çizelge 4.14. Volkanik tüfün kimyasal analizi (XRF sonuçları).

Element	Birim	Volkanik Tüf	Yıkılmış Volkanik Tüf	Cr ³⁺ ile Adsorpsiyon Sonrası Volkanik Tüf	Ni ²⁺ ile Adsorpsiyon Sonrası Volkanik Tüf	Zn ²⁺ ile Adsorpsiyon Sonrası Volkanik Tüf
Na ₂ O	%	1.31	1.02	0.99	0.72	1.03
MgO	%	1.30	0.60	0.62	0.46	0.59
Al ₂ O ₃	%	14.20	2.10	1.36	1.17	1.67
SiO ₂	%	68.44	37.79	28.90	27.11	34.42
P ₂ O ₅	%	0.07	0.02	0.03	0.03	0.03
Cl	%	0.05	0.00	0.01	0.01	0.01
K ₂ O	%	4.52	4.30	4.18	4.07	4.26
CaO	%	1.43	0.64	0.95	0.76	0.69
MnO	%	0.10	0.08	0.07	0.08	0.08
Fe ₂ O ₃	%	1.98	1.76	1.82	1.81	1.77
TiO ₂	%	0.23	0.12	0.08	0.06	0.04
Cr	(ppm)	11.25	1.72	255.87	4.28	2.38
Cl	(ppm)	448.50	28.97	136.77	92.26	60.51
Sc	(ppm)	5.67	10.01	5.56	7.43	11.45
Co	(ppm)	6.67	4.29	2.08	4.55	3.43
Ni	(ppm)	10.14	8.86	9.04	922.18	8.49
Cu	(ppm)	864.86	32.59	103.15	nd	31.64
Zn	(ppm)	402.15	69.02	86.60	74.30	1009.01
Ga	(ppm)	16.98	17.35	18.18	17.13	16.76
Ge	(ppm)	1.68	0.36	1.43	1.05	1.40
As	(ppm)	16.03	3.41	5.27	4.29	4.31
Rb	(ppm)	169.85	201.12	217.42	223.34	208.74
Sr	(ppm)	170.08	162.02	173.21	182.89	172.43
Y	(ppm)	21.56	17.12	18.45	17.72	17.13
Zr	(ppm)	122.89	106.76	106.97	107.52	106.34
Nb	(ppm)	14.45	14.15	14.25	14.18	13.60
Mo	(ppm)	nd	nd	nd	nd	nd
Sb	(ppm)	nd	nd	0.29	nd	0.89
Ba	(ppm)	728.89	719.13	700.78	736.78	724.51
Nd	(ppm)	39.53	32.65	19.88	nd	nd
Sm	(ppm)	6.66	5.41	2.93	nd	nd
Gd	(ppm)	3.86	5.28	1.77	2.09	3.63
Hf	(ppm)	nd	6.59	2.64	9.44	4.25
Pb	(ppm)	132.22	10.73	51.42	33.87	43.01
Th	(ppm)	53.99	27.41	39.17	32.85	24.07
U	(ppm)	6.60	7.97	8.50	8.34	7.75
LOI	%	6.18				
TOPLAM		99.81				

Çizelge 4.14'deki veriler incelendiğinde, volkanik tüf numunesinin kimyasal yapı yönünden esas olarak %68.44 SiO₂, % 14.20 Al₂O₃, %4.52 K₂O, %1.98 Fe₂O₃ ve geri kalanların ise %1 ve ppm seviyesindeki diğer elementlerden oluştuğu

görülmektedir. Adsorban olarak kullanılan volkanik tuf inorganik bir malzeme olup. SiO₂ oranı % 65'in üzerinde olduğu için asidik tuf sınıfındadır. Niceliksel olarak Çizelge 4.14'de % seviyesinden ppm seviyesine kadar analiz edilen malzemenin %6.18'i LOI (Ateşte Zayıt) uçucu bileşen ve su buharıdır. Yıkama sonrasında yapılan volkanik tuf analizinde en dikkat çekici nokta Sc, Ga, Gd, Hf, U haricindeki tüm elementlerin su ortamına geçme eğiliminde oldukları için azaldığını ve diğerlerinin ise katıda kalma eğilimine oldukları için artması şeklindedir.

Ağır metaller ile adsorpsiyon sonrasında volkanik tuf içerisindeki Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ oranlarının hiç bir işleme tabii tutulmamış doğal tufun içerisindeki Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ oranlarına göre kıyaslandığında sırasıyla ppm değerlerinin 23, 91 ve 2.5 kat arttığı tespit edilmiştir. Dolayısı ile adsorban malzemenin en iyi Ni²⁺ adsorpladığı, sonra Cr³⁺ ve Zn²⁺'yi adsorpladığını söyleyebiliriz.

Sonuç olarak, SEM fotoğraflarında görülen yüzeysel değişimin tutunmanın bir göstergesi olduğu ve volkanik tuf kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminin başarıyla gerçekleşmiş olduğunu söyleyebiliriz.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada sucul ortamda bulunan üç farklı ağır metalin ($\text{Cr}^{3,6+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+}) Aksaray ili Güzelyurt Selime Kasabası civarından toplanmış doğal malzeme (volkanik tüf) adsorpsiyonu incelenmiştir. Kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalara ek olarak adsorpsiyonu etkileyen faktörler (karıştırma süresi, adsorban miktarı, adsorban tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH ve ortam sıcaklığı) her bir ağır metal için incelenmiştir. Her bir faktörün optimum değeri, giderim verimi, adsorpsiyon sonrası ortam pH değeri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar şöyledir:

- Cr^{3+} iyonu için optimum karıştırma süresi 45 dk, adsorban madde miktarı 0.50 g, adsorban tanecik boyutu 230 mesh, karıştırma hızı 250 rpm, pH 5 ve ortam sıcaklığı 25°C olarak bulunmuştur.
- Cr^{6+} iyonu volkanik tüf ile adsorbe edilememiştir.
- Ni^{2+} iyonu için optimum karıştırma süresi 30dk, adsorban madde miktarı 0.75 g, adsorban tanecik boyutu 120 mesh, karıştırma hızı 250 rpm, pH 5 ve ortam sıcaklığı 25°C olarak bulunmuştur.
- Zn^{2+} iyonu için optimum karıştırma süresi 15 dk, adsorban madde miktarı 0.75 g, adsorban tanecik boyutu 120 mesh, karıştırma hızı 250 rpm, pH değeri 5 ve ortam sıcaklığı 25°C olarak bulunmuştur.
- Tüm ağır metal iyonları için pseudo 1. derece ve pseudo 2. derece adsorpsiyon hız kinetikleri ile Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, tüm ağır metaller için volkanik tüf üzerindeki adsorpsiyon pseudo 2. derece hız kinetiğine ve Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hız katsayıları (k_2) Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 0.01, 0.98 ve 6.97 olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm katsayıları (K_L) ise Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 9.23, 36.23 ve 384.62 olarak hesaplanmıştır.

- Her bir ağır metal için termodinamik parametreler (ΔH° , ΔG° , ΔS°) hesaplanmıştır. ΔH° değerleri Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla -58.45, -79.87 ve -41.01 kJ/mol olarak, ΔS° değerleri ise Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla 0.25, 0.29 ve 0.17 kJ/mol K olarak hesaplanmıştır. Buna göre, her bir ağır metal için ΔH° değeri negatif olarak bulunduğundan, adsorpsiyon prosesi ekzotermiktir. Entropi değişimi ise her bir ağır metal için pozitif olarak bulunmuştur. Entropinin pozitif çıkması adsorpsiyon sonrasında düzensizliğin artması anlamına gelmektedir. Ancak bu durum adsorpsiyon proseslerinde genellikle beklenmez çünkü adsorpsiyonda sucul ortamda bulunan kirleticilerin adsorban yüzeyinde tutunması sebebiyle ortamda düzensizlik azalmaktadır. Entropi değişiminin pozitif çıkmasını ise şu şekilde değerlendirebiliriz: Adsorpsiyon esnasında adsorbe edilen su molekülleri adsorban madde molekülleri ile yer değiştirmekte ve sistem adsorbe olan madde moleküllerinin adsorbe olması ile kaybettiği entropiden daha fazlasını daha fazla sayıda su molekülünün adsorban sulu çözeltiye geçmesi ile kazanmakta ve bunun sonucunda entropi artışı pozitif olmaktadır.
- Ağır metallerin volkanik tüf ile gideriminde etkin olan mekanizmanın iyon değişimi olduğu belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda, fiziksel kuvvetlerin de etkin olması bu sonucu desteklemektedir.
- Volkanik tüf numunesinin kimyasal yapı yönünden esas olarak %68,44 SiO_2 , %14,20 Al_2O_3 , %4,52 K_2O , %1,98 Fe_2O_3 ve geri kalanların ise %1 ve ppm seviyesindeki diğer elementlerden oluştuğu görülmektedir. Adsorban olarak kullanılan volkanik tüf inorganik bir malzeme olup, SiO_2 oranı % 65'in üzerinde olduğu için asidik tüf sınıfındadır.
- Volkanik tüfün adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, adsorplanan metal iyonlarının volkanik tüf yüzeyinde bir değişime neden olduğu görülmüştür. Bu değişimin tutunma şeklinde yorumlanabilmesi için XRF analizi sonuçları ile birlikte yapılan değerlendirmede, volkanik tüfün adsorpsiyon öncesindeki ppm Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} değerlerinin adsorpsiyon sonrasında, sırasıyla 23, 91 ve 2,5 kat arttığı tespit edilmiştir. Bu tespit adsorpsiyon sonrası adsorban yüzeyinde oluşan değişimin tutunma şeklinde yorumlanmasını güçlendirmektedir.

- XRF analizi sonuçlarına göre, volkanik tüfün ağır metalleri tutma eğilimi $\text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ şeklinde sıralanabilir.
- Sonuç olarak, ülkemizde fazla miktarda bulunan ve maliyet açısından çok ekonomik olan volkanik tüf Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} için iyi bir adsorbandır.

5.2 Öneriler

- Adsorban olarak kullanılan volkanik tüfün yeniden kullanılabilirliğinin (rejenerasyonunun) araştırılması yapılabilir.
- Volkanik tüfün yüzey alanı, boşluk ve gözenek yapısı gibi malzeme özellikleri incelenebilir.
- Deneysel çalışmalardan elde edilen tüm sonuçlar gerçek bir endüstriyel atıksu numunesi üzerinde denenebilir.
- Farklı adsorbanların aynı koşullardaki adsorpsiyon kapasiteleri belirlenerek bu çalışmada kullanılan volkanik tüf ile karşılaştırması yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Uddin, M.K., 2016. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, Chemical Engineering Journal, 308, 438-462.
- [2] Metcalf and Eddy, 2003. Fourth Edition, Wastewater Engineering Treatment and Reuse, New York, Amerika.
- [3] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Servet, T., Metallerin Çevresel Etkileri-1, Metalurji Dergisi, 08.01.2017, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf
- [4] Öztekin, B., 2009. Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [5] Daş, B. ve Arık, F., 2012. Batman University International Participated Science and Culture Symposium, Batman, Journal of Life Sciences, 1, 2.
- [6] Kalıpçı, E., Şahinkaya, S., Aras, S., ve Öztürk, M., 2013. Ultrasonik Aktifleştirilmiş Aktif Karbon ile Krom (VI) Adsorpsiyonu, Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2(1) 20-25.
- [7] Oğuz, T., 2015. İçme Suyu Arıtımında Yaygın Olarak Karşılaşılan Su Kalite Problemleri Ve Arıtımı İçin Çözüm Önerileri, Uzmanlık Tezi, Orman Ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.
- [8] Habashi, F., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, 2, Wiley-VCH, Germany.
- [9] Duran, M. ve Demirer, G., 1997. Su Arıtımında Temel İşlemler.
- [10] Oymak, İ., 2008. Sulardan Kurşunun Zeolitle Adsorpsiyonu, Lisans Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [11] Weber, W.J., 1972. Physicochemical Processes: For Water Quality Control, Wiley Interscience, NY.
- [12] Gupta, V.K. ve Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Environmental Management 90, 2313–2342.
- [13] Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [14] Mc Kay, G., 1996. Use of adsorbents for the removal of pollutants from waste water, CRC Press, Inc, Amerika.
- [15] Kayman, E., 2009. Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [16] Baural, Y., 1996. Çeşitli Adsorbanlarla Fosfat Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Özçimen, D., 2007. Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H. ve Wuc, C., 2009. Studies on Biosorption Equilibrium and Kinetics of Cd^{2+} by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 423–431.
- [19] Onyancha, D., Ward Mavura, W., Ngila, J.C., Ongoma, P., Chacha, J., 2008. Studies of Chromium Removal From Tannery Wastewaters by Algaebiosorbents, *Spirogyra Condensata* and *Rhizoclonium Hieroglyphicum* *Journal of Hazardous Materials*, 158, 605–614.
- [20] Liberti, L., Helfferich, F.G., 1983. Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange, Martinus Nijhoff Publishers, 65.
- [21] Doğan, N., 2005. Ağır Metal Gideriminde Tarımsal Atık Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [22] Tekir, O., 2006. Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [23] Othmer, K., 2008. Separation Technology, John Wiley & Sons Inc, 2nd Ed, Vol.1, Amerika.
- [24] Önal, Y., Başar, C.A., Eren, D., Sarıcı, Ç., Özdemir, Ç., Depci, T., 2006. Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon Prepared from Tunçbilek Lignite, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 150–157.
- [25] Hatay, İ., 2006. Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu ve Adsorban Olarak Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [26] Tien, C., 1994. Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann, MA.
- [27] Noll, E.K., Gounaris, V. ve Hov, W.S., 1991. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, CRC Press.
- [28] Hanab, R., Zhanga, J., Hana, P., Wang, Y., Zhaob, Z. ve Tanga, M., 2009. Study of Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Parameters About Methylene Blue Adsorption onto Natural Zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 145, 496–504.

- [29] Günay, A., Dikmen, S., Ersoy, B. ve Evcin, A., 2014. Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu, *European Journal of Science and Technology*, Vol. 1, No. 2, pp. 29-38.
- [30] Wang, L.K., Tay, J., Tay, S.T., Hung, Y., 2010. *Environmental Bioengineering*, Volume 11, 392 – 394, Humana Press, Amerika.
- [31] Ho, Y. S. ve McKay, G., 2000. The Kinetics of Sorption of Divalent Metal İons onto Sphagnum Moss Peat, *Water Research*, Vol. 34, No. 3, 735-742.
- [32] Bhattacharyya, K.G. ve Gupta, S.S., 2006. Adsorption of Fe(III) From Water By Natural and Acid Activated Clays: Studies On Equilibrium Isotherm, Kinetics And Thermodynamics of Interactions, *Adsorption*, 12, 185– 204.
- [33] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. ve Guo, S., 2008. Tobacco Stems as a Low Cost Adsorbent For The Removal of Pb(II) From Wastewater: Equilibrium And Kinetic Studies, *Industrial Crops And Products*, 28, 294-302.
- [34] Madhava Rao, M., Chandra Rao, G.P., Seshaiiah, K., Choudary, N.V. ve Wang, M.C., 2008. Activated Carbon From Ceiba Pentandra Hulls, An Agricultural Waste, as an Adsorbent in The Removal of Lead and Zinc From Aqueous Solutions, *Waste Management*, 28, 849–858.
- [35] Ateş, A., 2006. Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Sakarya Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [36] Bouzid, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., Montiel, A., 2008. A Study on Removal Characteristics of Copper From Aqueous Solution by Sewage Sludge and Pomace Ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 838–845.
- [37] Alyüz, B. and Veli, S., 2005. Low-Cost Adsorbets Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3, 94-105.
- [38] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L., 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption Removal of Copper, *Journal of Hazardous Materials*, 80, 33–42.
- [39] Sharma, D. C., Forster, C. F., 1993. Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Mass Peat, *Water Research*, 27, 1201-1208.
- [40] Moralı, N., Çağın, V. ve İmamoğlu, İ., 2005. Klinoptilolit Kullanarak Atıksulardan Ağır Metal (Çinko, Kurşun) Gideriminin İncelenmesi, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Bildiri Kitabı, 292-300.
- [41] Yang, R. T., 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

- [42] Sınıksaran, M., 2012, Volkanik Tüf Tozları ile Polimer Esaslı Kompozit Malzeme Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [43] Kaygısız, H., 2010. Kayseri Yöresindeki Yapıtaşlarının Fiziko-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [44] Bhattacharyya, G. K., Gupta, S. S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 140 (2008) 114–13.
- [45] Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., Dharmendirakumar, M., 2012. Adsorption Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite, *J. Mater. Environ. Sci.*, 3, 1, 157-170.
- [46] Maranon, E., Ulmanu, M., Fernandez, Y., Anger, I., ve Castrillon, L., 2006. Removal of Ammonium from Aqueous Solutions with Volcanic Tuff, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1407-1409.
- [47] Mihaly-Cozmuta, L., Visan, T., Mihaly-Cozmuta A., Varga, C., Viman, V. ve Vata, G., 2005. Energetic Aspects Related to Heavy Metals Adsorption on the Surface of Volcanic Tuff I. The Influence of Activation Parameters in Cu^{2+} Adsorption, *American Journal of Environmental Sciences* 1, 2, 159-163.
- [48] Radaideh, J.A., Barjenbruch, M., Patzer, S., Shatnawi, Z., 2014. Heavy Metals Removal Using Natural Jordanian Volcanic Tuff, *GSTF International Journal of Engineering Technology*, 2, 4, 20-27.
- [49] Köseçavuş, M., 2007. Volkanik Tüften Anortit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

URL-1<<https://tr.wikipedia.org>>, Alındığı tarih: 16.01.2017

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Esin OTMANBÖLÜK

Doğum Tarihi ve Yeri: 29.04.1979 Kırşehir

E-posta adresi : esin.otmanboluk@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği, 1997-2002

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

IMER L&T İş Makinaları A.Ş. firmasında Şubat 2013 ile Ocak 2015 tarihleri arasında Satış Sonrası Hizmetler Sorumlusu olarak Mayıs 2011 ile Şubat 2013 tarihleri arasında ise, Kalite ve Çevre Sistemleri Sorumlusu olarak görev yaptım.

Maysan Mando Amortisör San. Tic. A.Ş. firmasında Ağustos 2008 ile Temmuz 2009 tarihleri arasında Kalite ve Çevre Sistemleri Sorumlusu olarak görev yaptım.

Mercedes Benz Türk A.Ş. Aksaray Kamyon Fabrikasında Nisan 2003 ile Ağustos 2008 tarihleri arasında Kalite Mühendisi olarak görev yaptım.

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER