

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI POLİMERİK SORBENTLERİN
TOKSİK METALLER İLE
SORPSİYON, İYON DEĞİŞTİRME
VE ŞELATLAŞMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

GÜLŞİN ARSLAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2004**

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

**BAZI POLİMERİK SORBENTLERİN TOKSİK METALLER İLE
SORPSİYON, İYON DEĞİŞTİRME VE ŞELATLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

GÜLŞİN ARSLAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Konya, 2004

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI POLİMERİK SORBENTLERİN TOKSİK METALLER İLE
SORPSİYON, İYON DEĞİŞTİRME VE ŞELATLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

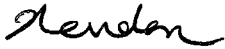
GÜLŞİN ARSLAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 28/06/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Danışman)



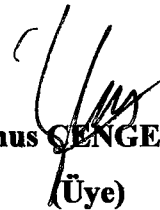
Prof. Dr. Handan GÜLCE
(Üye)



Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN
(Üye)



Doç. Dr. Emine ÖZCAN
(Üye)



Doç. Dr. Yunus SENGELÖĞLU
(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI POLİMERİK SORBENTLERİN TOKSİK METALLER İLE SORPSİYON, İYON DEĞİŞTİRME VE ŞELATLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gülşin Arslan

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2004, 146 Sayfa

Jüri:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Handan GÜLCE

Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN

Doç. Dr. Emine ÖZCAN

Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Bu çalışmada, doğal adsorban olan Konya çevresi linyitleri (Beyşehir, Ermenek ve Ilgın), bu linyitlerden sentezlenen humik asitler ve ayrıca sentetik adsorban olan aktif karbonlar (Merck, Chemviron (AQ-30) ve Teknopark) üzerindeki ağır metal sorpsiyonu incelenmiştir. Katı adsorbanların metal iyonları ile etkileşimi kesikli kaplarda gerçekleştirilmiştir. Adsorban maddeler, Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III) ve Cr(VI) metallerinin sulu çözeltilerinin sorpsiyonu için, kesikli düzende çalışan karıştırmalı kaplara konulmuştur. Öncelikle, her bir metal iyonunun optimum adsorplama şartları belirlenmiştir. Metal-sorpsiyon işlemlerinde denge sorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich ve Langmuir sorpsiyon izotermi kullanılarak çizilmiş ve bu izotermiilerden adsorpsiyon parametreleri (k , n , Q_0 ve b) hesaplanmıştır. Metal-adsorban denge çalışmalarında, metal iyonu konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve zaman faktörlerinin denge üzerine etkileri incelenmiştir. Cr(VI) iyonunun çözeltilerdeki miktarları UV-visible, diğer bütün çözeltilerde bulunan metal miktarı ise AAS cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: ağır metal, linyit, humik asit, aktif karbon, sorpsiyon, AAS, Freundlich ve Langmuir izotermiiler

ABSTRACT**PhD Thesis****INVESTIGATION OF SORPTION, ION EXCHANGE AND CHELATION
PROPERTIES OF SOME POLYMERIC SORBENTS WITH TOXIC
METALS**

Gülşin Arslan

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2004, page: 146

Jury:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Handan GÜLCE

Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN

Assoc. Prof. Dr. Emine ÖZCAN

Assoc. Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

In this study, The metal sorption on natural adsorbents such as Beyşehir, Ermenek and Ilgın lignites in Konya region and humic acids prepared from these lignites and synthetic active carbon such as Merck, Chemviron (AQ-30) and Teknopark have been investigated. The interaction of metal ions with solid adsorbent was realized in a batch arrangement. They were submerged in the batch vessels for the sorption of liquid solutions of cations; Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III) and Cr(VI). First of all optimum adsorption conditions of each metal ion have been determined. The isotherm curves of equilibrium sorption of metal-sorption process are drawn by using Freundlich and Langmuir sorption isotherms, and the adsorption parameters (k , n , Q_0 ve b) were calculated from the isotherms. In the metal-adsorbent equilibrium studies, the effects of initial metal concentration, pH, temperature, amount of adsorbent and time on the equilibrium were examined. The Cr(VI) ion concentration were determined by UV-Visible Spectrophotometer. The toxic metal content of all solutions were measured with AAS.

Keywords: heavy metal, lignite, humic acid, activated carbon, sorption, AAS, Freundlich and Langmuir isotherms

ÖN SÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Erol PEHLİVAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a sonsuz saygı şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım süresince, çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Tez İzleme Komitesi Üyesi S.Ü. Müh. Mimarlık Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN ve S.Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Emine ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca devamlı yardım ve desteklerini gördüğüm Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a ve S.Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarından Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ ve Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU'na, Süleyman Demirel Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Arş. Gör. Dr. Fethiye GÖDE'ye ve özellikle S.Ü. Müh. Mimarlık Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Serpil ÇETİN'e de teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca emeği geçen Selçuk Üniversitesi Kimya bölümü tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bütün doktora çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan eşim Uzm. Dr. Uğur ARSLAN'a, çalışmalarımda sabır gösteren kızım Ece'ye, bu çalışmayı BAP 2002 / 146 nolu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğüne de teşekkürlerimi sunarım.

Gülşin ARSLAN
Konya, 2004

ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
ÖN SÖZ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLolar DİZİNİ	VIII
KISALTMALAR.....	X
 1. GİRİŞ.....	 1
1.1. Atıksular, Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması	2
1.2. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	6
1.2.1. Ağır metallerin toksik etkileri.....	7
1.2.1.1. Kurşun	7
1.2.1.2. Kobalt.....	9
1.2.1.3. Çinko.....	9
1.2.1.4. Krom	9
1.2.1.5. Bakır	14
1.2.1.6. Nikel.....	15
1.3. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları.....	15
1.4. Ağır Metaller İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....	18
1.4.1. İndirgeme-çöktürme yöntemi.....	18
1.4.2. Yükseltgeme-çöktürme yöntemi.....	18
1.4.3. Nötralizasyon-çöktürme yöntemi.....	18
1.4.4. Adsorpsiyon	19
1.4.5. İyon değişimi.....	19
1.5. Adsorpsiyon	19
1.5.1. Adsorban maddeler.....	22
1.5.2. Adsorpsiyon türleri.....	22
1.5.3. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması.....	22
1.5.4. Adsorpsiyon dengesi.....	23
1.5.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	23
1.5.5.1. Langmuir izoterm denklemi.....	25
1.5.5.2. Freundlich izoterm denklemi.....	26
1.5.5.3. BET izoterm denklemi.....	28
1.5.6. Adsorpsiyon hızı	29
1.5.7. Karışımların adsorpsiyonu.....	29
1.5.8. Adsorpsiyon özelliklerini etkileyen parametreler	29
1.5.9. Adsorpsiyon termodinamiği	29
1.6. Kömürün Tanımı, Oluşumu Ve Özellikleri	30
1.6.1. Kömürlerin tanım ve sınıflandırılması.....	30
1.6.2. Kömürlerin oluşumu	32
1.6.3. Kömürün özellikleri	35
1.6.3.1. Kömürün fiziksel özellikleri	35
1.6.3.2. Kömürün kimyasal özellikleri	36
1.6.4.3. Kömürün kimyasal bileşimi ve yapısı.....	37
1.7. Humik Asit Tanımı, Oluşumu Ve Özellikleri.....	39
1.7.1. Humik Asitler ve kaynakları.....	39
1.7.1.1. Leonardit (ham humik asit tuzu).....	39
1.7.1.2. Leonardit içersindeki humik asitler	41
1.7.1.3. Leonardit içersindeki humik asit oranı	41
1.7.1.4. Diğer humik asit kaynakları.....	41
1.7.2. Polimerik polihidroksi asitlerin kompleks yapısında bulunanlar.....	44

1.8. Aktif Karbon Tanımı, Oluşumu Ve Özellikleri.....	45
1.8.1. Aktif karbon, kaynakları ve uygulama alanları.....	45
1.8.2. Aktif karbon üretimi.....	46
1.8.3. Aktif karbonun adsorpsiyonu ile organik kirliliklerin ayrılması	51
1.8.4. Aktif karbonun adsorpsiyonu ile inorganik kirliliklerin ayrılması	52
1. 9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	53
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	55
2.1. Literatür Özetleri.....	55
2.1.1. Linyit ile çalışmalar.....	55
2.1.2. Hüyük asit ile çalışmalar.....	56
2.1.3. Aktif karbon ile çalışmalar.....	58
2.1.4. Diğer çalışmalar.....	64
2.2. Çalışmanın Amacı.....	69
3. MATERYAL VE METOT.....	70
3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı.....	70
3.1.1. Adsorban maddeler.....	70
3.1.1.1. Linyitlerin hazırlanması ve özellikleri.....	70
3.1.1.2. Linyitlerden humik asit hazırlanması.....	72
3.1.1.3. Ticari satılan aktif kömürün hazırlanması.....	76
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	77
3.1.3. Kullanılan aletler.....	77
3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	78
3.3. Anyon, Katyon ve Şelat Değiştirici Adsorbanlarla Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} ve Cr^{3+} Metallerinin Adsorpsiyon Çalışmaları	78
3.3.1. Metal Sorpsiyonuna Sorbent Miktarının Etkisi.....	78
3.3.2. Metal Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	78
3.3.3. Metal Sorpsiyonuna pH'nın Etkisi.....	79
3.3.4. Kesikli Kap Adsorpsiyon Çalışması.....	79
3.3.5. Metal Sorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	80
3.3.6. Metallerin Seçimliliği.....	80
3.3.7. UV-visible Spektrometre İle Krom(VI) Tayini	80
3.4. AAS ile Çalışma Dalga Boyları.....	81
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	82
4.1. Adsorpsiyon Üzerine Sorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi.....	82
4.2. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresi Etkisinin İncelenmesi.....	83
4.3. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi.....	91
4.4. Adsorpsiyon Üzerine Metal Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi	103
4.5. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi ve Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması	119
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	127
6. KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ.....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Asidik çözeltideki krom türleri için diyagram	11
Şekil 1.2.	Cr(VI)'nın pH ile oksitlenmeye bağımlılığı; Kesikli çizgi (i) eşitliğinden; Düz çizgi (ii) eşitliğinden hesaplanmıştır	11
Şekil 1.3.	Sulu çözeltide bulunabilecek krom türleri	12
Şekil 1.4.	1×10^{-6} M Cr^{6+} konsantrasyonunda, pH 1-14 aralığında bulunabilecek Cr^{6+} türleri	13
Şekil 1.5.	Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi	24
Şekil 1.6.	Kömürün organik olgunluk tipleri (http://www.tki.gov.tr/)	34
Şekil 1.7.	Lignin teorisine göre kömürün oluşumu	35
Şekil 1.8.	Teorik olarak bir kömür makromolekülü (Hambly, 1998)	39
Şekil 1.9.	Humik asit parçasının yapı diyagramı	45
Şekil 1.10.	Aktif kömür heterosiklik monomer çekirdeklerden oluşmuş fonksiyonel oksijen grupları içerir	48
Şekil 1.11.	Aktif karbon üretimi için akım diyagramı	49
Şekil 1.12.	Aktif karbon yüzeyindeki gözenek çaplarının şematik gösterimi	51
Şekil 1.13.	Aktif karbon gözenekleri içindeki moleküllerin oluşturdıkları görüntü	52
Şekil 1.14.	AAS'nin temel kısımları	54
Şekil 3.1.	Kömürün humik asitlere dönüşümü için ileri sürülen reaksiyonlar	75
Şekil 3.2.	250°C'nin üzerindeki humik asitler için oksitlenme reaksiyonları	75
Şekil 4.1.	Linyitlerin adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonu (a) Ilgın linyit: BC ₁ , (b) Beyşehir linyit: BC ₂ , (c) Ermenek linyit: BC ₃ .	84
Şekil 4.2.	Humik asitlerin adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonu (a) Ilgın humik asit: HA ₁ , (b) Beyşehir humik asit: HA ₂ , (c) Ermenek humik asit: HA ₃ .	85
Şekil 4.3.	Aktif karbonun adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonu (a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark.	86
Şekil 4.4.	Linyitlerde metal iyonlarının zamanla sorpsiyonu (a) Ilgın linyit: BC ₁ , (b) Beyşehir linyit: BC ₂ , (c) Ermenek linyit: BC ₃ .	88
Şekil 4.5.	Humik asitlerde metal iyonlarının zamanla sorpsiyonu (a) Ilgın humik asit: HA ₁ , (b) Beyşehir humik asit: HA ₂ , (c) Ermenek humik asit: HA ₃ .	89
Şekil 4.6.	Aktif karbon ile metal iyonlarının zamanla sorpsiyonu (a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark	90
Şekil 4.7.	Linyitlerde metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Ilgın linyit: BC ₁ , (b) Beyşehir linyit: BC ₂ , (c) Ermenek linyit: BC ₃ .	95
Şekil 4.8.	Humik asitlerde metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Ilgın humik asit: HA ₁ , (b) Beyşehir humik asit: HA ₂ , (c) Ermenek humik asit: HA ₃ .	96
Şekil 4.9.	Aktif karbonda metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark	97

- Şekil 4.10.** Linyitlerde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Ilgın linyit: BC₁, (b) Beyşehir linyit: BC₂, (c) Ermenek linyit: BC₃. 98
- Şekil 4.11.** Humik asitlerde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi(a) Ilgın humik asit: HA₁, (b) Beyşehir humik asit: HA₂, (c) Ermenek humik asit: HA₃. 99
- Şekil 4.12.** Aktif karbonda Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark 100
- Şekil 4.13.** Metallerin Ilgın linyitinde: BC₁, adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 105
- Şekil 4.14.** Metallerin Beyşehir linyitinde: BC₂, adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 106
- Şekil 4.15.** Metallerin Ermenek linyitinde: BC₃, adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 107
- Şekil 4.16.** Metallerin Ilgın humik asitinde: HA₁'de adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 108
- Şekil 4.17.** Metallerin Beyşehir humik asitinde: HA₂'de adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 109
- Şekil 4.18.** Metallerin Ermenek humik asitinde: HA₃'de adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 110
- Şekil 4.19.** Metallerin Merck aktif karbonunda adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 111
- Şekil 4.20.** Metallerin Chemviron (AQ-30) aktif karbonunda adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 112
- Şekil 4.21.** Metallerin Teknopark aktif karbonunda adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III) 113
- Şekil 4.22.** Adsorbanlar üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu; (a) Ilgın linyit, (b) Ilgın HA (c) Beyşehir linyit, (d) Beyşehir HA, (e) Ermenek linyit, (f) Ermenek HA. 114
- Şekil 4.23.** Adsorbanlar üzerine Cr(VI) Adsorpsiyonu; (a) Merck AC, (b) Chemviron (AQ-30) AC, (c) Teknopark AC 115
- Şekil 4.24.** Linyitler üzerinde metal iyonlarının sıcaklığa karşı dağılıma katsayısının değişimi (a) Ilgın linyit: BC₁, (b) Beyşehir linyit: BC₂, (c) Ermenek linyit: BC₃. 121
- Şekil 4.25.** Humik asitler üzerinde metal iyonlarının sıcaklığa karşı dağılıma katsayısının değişimi (a) Ilgın humik asit: HA₁, (b) Beyşehir humik asit: HA₂, (c) Ermenek humik asit: HA₃. 122
- Şekil 4.26.** Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının sıcaklığa karşı dağılıma katsayısının değişimi (a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark. 123

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Kıtaçi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri	5
Tablo 1.2.	Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar.	6
Tablo 1.3.	Tayini yapılan ağır metal iyonlarının insan sağlığına olan etkileri (Derrel, 1991; Brohi, 1998)	8
Tablo 1.4.	Sulama sularında iz elementlerin izin verilebilir maksimum değerleri (Uslu ve Türkman, 1987)	16
Tablo 1.5.	TSE, WHO ve EPA'ya göre toksik maddelerin sınır değerleri (İSKİ 2001)	16
Tablo 1.6.	Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilebilir maksimum ağır metal limitleri, (mg/l)	17
Tablo 1.7.	Ağır metallerin toprakta bulunan toplam tolere edilebilir miktarları, (mg/kg) (Brohi ve ark., 1998)	17
Tablo 1.8.	Günlük besinlerle vücuda kabul edilebilir ağır metal konsantrasyonları, (mg/gün)	17
Tablo 1.9.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (Güzel, 1991)	20
Tablo 1.10.	Uluslar arası genel kömür sınıflaması (Coal Information Report, OECD/IEA, 1983)	31
Tablo 1.11.	Çeşitli ranklarda kömür özellikleri (Özşen, 2003)	32
Tablo 1.12.	Genel sınıflandırma yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri (Van Krevelen, 1993)	33
Tablo 1.13.	Odun, turba ve çeşitli kömür türlerinin kimyasal birleşimleri (Ateşok, 1986)	36
Tablo 1.14.	Linyit katmanları ve Leonardit'in fonksiyonel grupları	40
Tablo 1.15.	Diğer doğal humik asit kaynakları	42
Tablo 1.16.	Leonardit'ten alkali ekstraksiyonla elde edilen granül humik madde içeriği	43
Tablo 1.17.	Aktif karbonun uygulama alanları	47
Tablo 1.18.	Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeler arasında kullanım farkları	49
Tablo 3.1.	2000 yılı Türkiye linyit rezervi ve kimyasal özellikleri (Madencilik özel ihtisas komisyonu, 2001)	70
Tablo 3.2.	Konya linyitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	71
Tablo 3.3.	Humik asitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	73
Tablo 3.4.	Aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri	77
Tablo 4.1.	Adsorbanların Cu(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	115
Tablo 4.2.	Adsorbanların Co(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	116
Tablo 4.3.	Adsorbanların Pb(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	116
Tablo 4.4.	Adsorbanların Zn(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	116

Tablo 4.5.	Adsorbanların Cr(III) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	117
Tablo 4.6.	Adsorbanların Ni(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	117
Tablo 4.7.	Adsorbanların Cr(VI) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri	117
Tablo 4.8.	İlgın linyiti üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	124
Tablo 4.9.	Beyşehir linyiti üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	124
Tablo 4.10.	Ermenek linyiti üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	124
Tablo 4.11.	İlgın humik asidi üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	125
Tablo 4.12.	Beyşehir humik asidi üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	125
Tablo 4.13.	Ermenek humik asidi üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	125
Tablo 4.14.	Merck aktif karbonu üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	126
Tablo 4.15.	Chemviron (AQ-30) aktif karbonu üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	126
Tablo 4.16.	Teknopark aktif karbonu üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	126
Tablo 5.1.	Linyitler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda gereken optimum deneysel şartlar	127
Tablo 5.2.	Humik asitler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda gereken optimum deneysel şartlar	128
Tablo 5.3.	Aktif karbonlar üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda gereken optimum deneysel şartlar	129

KISALTMALAR

BC₁: Ilgın linyiti

BC₂: Beyşehir linyiti

BC₃: Ermenek linyiti

HA₁: Ilgın humik asiti

HA₂: Beyşehir humik asiti

HA₃: Ermenek humik asiti

R: Gaz sabiti

R²: Korelasyon katsayısı

T: Sıcaklık, K

V: Sulu fazın hacmi

W: Kuru adsorbanın ağırlığı

ΔG° : Standart serbest enerji değişimi

ΔH° : Standart entalpi değişimi

ΔS° : Standart entropi değişimi

q_e : Denge, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent),

C_e : Denge, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen /l çözelti),

Q_0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

x : Tutulan metal miktarı (mmol),

m : Sorbentin miktarı (g),

k : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi).

K_c : Denge sabiti,

C_{Ae} : Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/l)'dur.

1. GİRİŞ

Ağır metallerin taşıdıkları teknolojik önem, çevre kirliliği ve canlıların sağlığına etkileri göz önüne alındığında, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması önemlidir. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması birçok yöntemle olabildiği halde bu metotlardan adsorpsiyon metodu en ucuz metotlardan birisidir.

Çeşitli adsorbanların metal tutumunda kullanılması, son yıllarda önem kazanan analitik ayırma metotlarından. Adsorbanlarda aranan özellikler; yüksek kapasite, iyi seçicilik, hızlı kinetik, kimyasal ve mekanik kararlılıktır. Ticari sentezlenen birçok sorbentlerin metal tutma kapasitesi yüksek olmasına rağmen metal tutmaları yavaş bir şekildedir ve metallere karşı çok seçimli değildir. Linyit, linyitlerden elde edilen humik asit ve aktif karbon gibi adsorbanlar fizikokimyasal ve termodinamik özellikleri ile sulu çözeltilerde ve atık sulardaki ağır metallerin tutulmasında kararlı denge çalışmaları sergilemektedir.

Suda bulunabilecek her türlü madde belirli bir konsantrasyonun üzerinde sağlık için zararlıdır. Toksik metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları halinde bile insan sağlığına zarar verecek hastalıklara ve hatta ölüme neden olabilirler. Eser miktarlarda toksik olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller olarak adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Ni, Hg, Se, Th, U, V, Zn gibi elementler oluşturur (Tchobanoglous, 1979).

Metaller hidrosfere çeşitli kaynaklardan girebilir. Bunlar doğal kaynaklar ve insanın neden olduğu kaynaklardır. Doğal kaynaklar, kayaların kimyasal yaşlanması ve erozyondur. Diğerleri ise, antropojenik faaliyetlerden gelen kirlilik ve endüstriyel kirliliği oluşturan ağır metal iyonlarının neden olduğu kirliliktir. Birçok endüstri atık suları, çeşitli su standartlarına göre istenmeyen konsantrasyonlarda bakır, çinko, kurşun, mangan, civa, demir, krom, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarını içeren, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirli inorganik karakterli sıvılardır.

Metal kirliliği içeren atık su kaynakları üç grupta incelenebilir. Birinci grup, maden ocakları ve işletmeleridir. Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, U gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi, öğütülmesi ve

saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır. İkinci grup, metal endüstrileridir. Demir çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atık sularında toksik metalleri içerirler. Üçüncü grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip çeşitli sanayi kuruluşlarıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri atık suları bu grubun içinde yer alırlar (Gamsız ve Ağacık, 1985; Schiewer, 1996; Kalebaşı, 1994). Yağışlar eser miktarda metallerin suya girmesine neden olan diğer bir etkidir.

1.1. Atıksular, Özellikleri, Sınıflandırılması ve Arıtılması

Endüstri ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya atıksu denir. Çevreyi tehdit eden sanayi kaynaklarının kontrol altına alınması; bu kaynaklardan çıkan sıvı atıklarının insan sağlığını tehlikeye sokmayacak, su ürünlerine zarar vermeyecek veya daha genel bir ifadeyle yüzeysel suların kullanma maksatlarını bozmayacak şekilde tasfiye edilmesi gerekmektedir. Kullanılmış suların hiçbir muameleye tabi tutulmadan doğrudan doğruya alıcı ortama verilmesi insan sağlığını ilgilendiren problemlere sebep olduğu gibi yüzeysel sulardan çeşitli maksatlarla istifade etmeyi gittikçe imkansız hale getirmekte, su ürünleri için gerekli olan su ortamındaki hayatı da yok etmektedir (B. Belediyesi, 2001).

Çağımızda endüstriyel atık sular, kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında, yüzey sularını kirleten önemli kaynak haline gelmiştir. Atık sular fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Fiziksel kirlilik renk, koku, sıcak atıkların etkisi ile su kaynağının sıcaklığında yükselme, asılı maddeler ve köpüklenme ile kendini gösterir. Atık suların kimyasal kirliliği ise, içerdiği çözülmüş organik maddeler, toksik maddeler ve fosforlu maddelerden gelir. Ağır metaller atık sulardaki önemli kimyasal kirleticilerden sayılmaktadır. Hayvansal, bitkisel ve organik atıkların etkisiyle aşırı üreyen bakteriler, yosunlar, mantarlar ve virüsler ise biyolojik kirliliğe neden olur.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir.

- i. Bozulmadan kalanlar: İnorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.
- ii. Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikro-organizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.
- iii. Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

Su kaynakları organik atıkların etkisiyle üreyen alg, küfler ve bakterilerle de biyolojik olarak kirlenir (Clark ve ark., 1971; Aksu, 1988).

Sularda iz halde bulunan organik ve anorganik zehirlilik unsurlarının belirlenmesi ve etkinliklerinin saptanabilmesi için çok duyarlı numune alma ve analizleme tekniklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle son yıllarda araştırmaların büyük bir bölümü bu konuya ayrılmıştır. Toksik metallerin zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklarda belli miktarlar besin zincirine girmektedir.

Su kirlenmesinde önemli bir yer tutan ağır metal kirliliğinin nedenleri arasında esas olarak madencilik endüstrisi yer almaktadır. Örneğin cevherlerden metallerin kazanılması sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez geçirdikleri işlemlere bağlı olarak aktifleşip birer kirlilik kaynağı haline gelmektedir. Ağır metal içeren atık sular genel olarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük, asidik suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve inorganik karakterli sulardır. Kirliliği oluşturan; krom, kurşun, nikel, demir, bakır, çinko, arsenik, civa, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarıdır. Özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrisinden gelen atık sular içindeki ağır metallerden kadmiyum, civa, kurşun ve krom besin zinciri ile girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için, canlılarda fizyolojik birikime neden olurlar. Bu metallerin bazıları biyolojik yaşamda gerekli olup, örneğin yeterli miktarlarda bulunmayışı alglerin çoğalmasını sınırlandırabilir. Ancak özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrilerinden gelen atık sular içindeki ağır metallerden kadmiyum, civa, kurşun ve krom besin zincirleriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için canlılarda birikime neden olurlar. Bünyede belirli sınır konsantrasyonlarının aşılması halinde ise canlıda

toksik etkiler söz konusu olur. Bu birikim sonucunda sularda yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir ve hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların bile olumsuz etkilere uğramaları söz konusu olabilir. Bu etkiler moleküler seviyede biyokimyasal mekanizmaya zarar vermekten başlayıp, DNA veya RNA gibi hücre yapılarıyla olan etkileşimlere yol açabilir (Kalender, 1993).

Türkiye’de Su Kirliliği Yönetmeliği, su kalite kontrolüne yönelik, yasal ve teknik esasları kapsamaktadır. Yönetmelikte kıta içi su kaynaklarının kullanımına göre sınıflandırılması ve her sınıf için gerekli su kalitesi parametreleri incelenmiştir. Bu yönetmelikten yararlanarak, başlıca dört ana su sınıfının kullanım ve kalite kriterleri belirlenerek Tablo 1.1.’de sunulmuştur (Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988). Bu çizelgede I- içme ve kullanma suyu, II- yüzmeye, balıkçılık, rekreasyon; III- endüstri, tarım, balıkçılık; IV- soğutma suyu kriterlerini ifade etmektedir.

Yönetmelikte, ayrıca kanalizasyona boşaltım koşulları da esasa bağlanmıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar ise Tablo 1.2.’de verilmiştir (Uslu ve Türkman, 1987; Özbelge, 1992). Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir (Shumate ve ark., 1980). Bu amaca yönelik olarak uygulanan başlıca üç çeşit arıtım yöntemi vardır.

- i. Mekanik yöntemler: Yumaklaştırma (flokülasyon), pıhtılaştırma (koagülasyon), durultma (sedimentasyon), yüzdürme (floatasyon) gibi fiziksel işlemlerdir.
- ii. Biyolojik yöntemler: Kendi ağırlığı ile çökemeyen asılı ya da kolloidal tanecikler ile çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından giderilmesi sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanır.
- iii. Kimyasal yöntemler: Mekanik olarak çöktürülemeyen maddelerin bazı kimyasal ların ilavesi ile çökmeleri sağlanır.

Tablo 1.1. Kıtaiçi su kaynaklarının sınıflarına göre genel kalite kriterleri

Su kalite parametreleri	Su kalite sınıfları			
	I	II	III	IV
A. Genel fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler				
1.Sıcaklık (°C)	25	25	30	>30
2. pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-9,0	6,0-9,0 dışında
3. Çözünmüş oksijen (mg/L)	8	6	3	>3
4. Oksijen doygunluğu (%)	90	70	40	>40
5. Klorür iyonu (mg/L)	200	200	400	>400
6. Sülfat iyonu (mg/L)	200	200	400	>400
7. Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0,2	1	2	>2
8. Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0,002	0,01	0,05	>0,05
9. Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	>50
10. Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/L)	0,02	0,16	0,65	>0,65
11. Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	>5000
12. Renk (Pt-Co standardı)	5	50	300	>300
13. Sodyum (mg/L)	125	125	250	>250
B. Organik parametreler				
1. KOI (mg/L)	25	50	70	>70
2.BOI ₅ (mg/L)	4	8	20	>20
3. Organik karbon (mg/L)	5	8	12	>12
4. Emülsifiye yağ ve gres (mg/L)	0,02	0,3	0,5	>0,5
5. Alkil benzen sülfonat (mg/L)	0,05	0,2	1	>1,5
C. İnorganik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Civa (µg/L)	0,1	0,5	2	>2
2. Kadmiyum (µg/L)	3	5	10	>10
3. Kurşun (µg/L)	10	20	50	>50
4. Arsenik (µg/L)	20	50	100	>100
5. Bakır (µg/L)	20	50	200	>200
6. Krom (toplam) (µg/L)	20	50	200	>200
7. Krom (+6) (µg/L)	0	20	50	>50
8. Kobalt (µg/L)	10	20	200	>200
9. Nikel (µg/L)	20	50	200	>200
10. Çinko (µg/L)	200	500	2000	>2000
11. Siyanür (toplam) (µg/L)	10	50	100	>100
12. Florür (µg/L)	1000	1500	2000	>2000
13. Serbest klor (µg/L)	10	10	50	>50
14. Sülfür (µg/L)	2	2	10	>10
15. Demir (µg/L)	300	1000	5000	>5000
16. Mangan (µg/L)	100	500	3000	>3000
17. Baryum (µg/L)	1000	2000	2000	>2000
18. Alüminyum (mg/L)	0,3	0,3	1	>1
D. Organik endüstriyel kirlenme parametreleri				
1. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0,002	0,01	0,1	>0,1
2. Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0,02	0,1	0,5	>0,5
3. Toplam pestisid (mg/L)	0,001	0,01	0,1	>0,1
E. Biyolojik parametreler				
1. Fekal koliform/ 100 mL	10	2000	20000	>20000

Tablo 1.2. Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar.

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6,5-10,0	6,0-10,0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran, petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)(mg/L)	4000	500
SO ₄ ⁻²	1000	1000
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	-(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	-(a)	10
As (mg/L)	3	10
Toplam CN ⁻ (mg/L)	10	10
Ağır Metaller		
Toplam Pb (mg/L)	3	3
Toplam Cd (mg/L)	2	2
Toplam Cr (mg/L)	5	5
Toplam Hg (mg/L)	0,2	0,2
Toplam Cu (mg/L)	2	2
Toplam Ni (mg/L)	5	5
Toplam Zn (mg/L)	10	10
Toplam Sn (mg/L)	5	5
Toplam Ag (mg/L)	5	5
Cl ⁻ (mg/L)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması TSE standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

1.2. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendiliğinden temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan; arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementlerdir.

Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları, ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir.

- i. Maden endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken maden drenajları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir, ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerekse temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içerir.
- ii. Metal endüstrisi: Bu endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılır ve atıksuları bu metal iyonlarını içerir.
- iii. Diğer Sanayi tesisleri: Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrileri atıksuları bu gruba girer (Gurnham, 1965; Clark, 1971; D.S.İ., 1980; Aksu, 1988; Sağ, 1993; Su kirliliği kontrol yönetmenliği numune alma ve analiz metodları, 1991).

1.2.1. Ağır metallerin toksik etkileri

Ağır metaller suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bunların hepsi suda yaşayan canlılar için toksiktir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür. Ağır metallerin toksik etkileri Tablo 1.3.'de verilmiştir.

1.2.1.1. Kurşun

Kurşun en fazla otomobil endüstrisinde, pil üretiminde, benzin katkı maddeleri üretiminde, petrol endüstrisi atıksularında bulunur. Çevrede kurşun kirlenmesinin başlıca kaynağı alkil kurşun katkı maddelerini içeren motor yakıtlarının yanmasıdır. Kurşun kullanan veya üreten işletmeler de kurşun kirliliğine artımında bulunurlar. Kurşun ve bileşikleri genellikle, benzin katkı maddesi alkil kurşunların, akümülatörlerin yapımında, pigmentlerin, su borularının, alaşımların ve insektisitlerin üretiminde, tekstilde kullanılmaktadır (Baykut ve ark., 1987; Henden, 1998).

Tablo 1.3. Tayini yapılan ağır metal iyonlarının insan sağlığına olan etkileri (Derrel, 1991; Brohi ve ark., 1998)

Metal	Sağlığa Etkileri
Lityum	Nörolojik yan etkiler, yorgunluk, kas güçsüzlüğü, konsantrasyon güçlüğü, entelektüel yetersizlik
Baryum	En çok kemiklerde, beyin ve böbreklerde yoğunlaşır. Barsakların iç zarını tahriş eder kalbin durmasına neden olur
Kurşun	Diş eti mavileşmesi, kansızlık, peklik, kas kilitlenmesi, inme, akıl bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları
Bakır	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, soluma zorluğu, akyuvar çoğalması
Selenyum	Aşırı dozda solunum artar. Ölüm nefes kesilmesi ile olur. Kan zehirleri gurubundandır
Mangan	Akut zehirlenmelerde sindirim, böbrek ve kalpte bozukluklar belirir. Akciğer ve beyinde depolanır
Bor	8 g bor, bulantı ve bel ağrısı; 20 g'ı ise düşüklere sebep olur.
Kadmiyum	Böbreküstü bezi etkileri, kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri
Demir	Özellikle sanayi bölgelerinin çevresinde yaşayan insanlarda zaman zaman demir toksitesine rastlanır. Bazı alerjik rahatsızlıklar ve siroz gibi hastalıklar ortaya çıkar
Arsenik	Solunum, sindirim ve deri yoluyla alınır. Saç, tırnak, karaciğer ve böbreklerde birikim gösterir. Kanserojen etkiye sahiptir.
Kobalt	Toksikliği çok nadir görülen bir metaldir. Kobalt düzeyinin 3000 katı kobalt konsantrasyonlarda ortaya çıkar
Çinko	Buharlarının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi; peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir
Krom	Deri lezyonları, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zedelenmesi
Nikel	Aşırı dozlarda kansere sebep olabilmektedir

Çok az da olsa, tarımda kullanılan pestisitlerin içerdiği kurşun, çevrede kurşun yükünün oluşmasına sebep olur. En çok pillerde kullanılmasına rağmen, bu tip kurşun uygulamaları çevredeki kurşun dağılımlarında az bir kısmı teşkil eder. Özellikle benzin katkı malzemeleri de başlıca kaynağını oluşturur.

İnsanın besin maddelerinden, içme sularından ve havadan 0,3-0,6 mg/gün Pb insan vücuduna aldığı tahmin edilmektedir. Ağız yoluyla sürekli olarak alınan 10 mg'lık kurşun düzeyinin belirli bir süre sonra zehirlenmeye yol açtığı tespit edilmiştir. Özellikle solunum yoluyla çok az miktarlarda dahi akciğerlere giren kurşunun, kısa bir süre sonra zehir etkisi yaptığı bilinmektedir. Kurşunun yol açtığı etkilerden önemli olanları kurşun felci, duyu organlarındaki sakatlıklar, sindirim sistemi bozukluklarıdır (Brohi ve ark., 1998). Topraklara toz ve yağışlar ile ilave olan kurşun miktarı 0.18-4.80 mg/m²gün düzeyine kadar ulaşabilmektedir.

1.2.1.2. Kobalt

Kobalt çeşitli alaşımların, boyaların, verniklerin ve mürekkebin üretiminde kullanılır. Kobalt insanlar ve bazı hayvanlar için özel bir elementtir. Bunun nedeni vitamin B₁₂'nin yapısına katılmasından ileri gelir. Kobalt karaciğer, kalp ve kanda yüksek düzeylerde birikebilir. Kobalt toksikliği nadiren rastlanan bir durumdur ve ihtiyaç duyulan kobalt düzeyinin yaklaşık 3000 katı kobalt derişiminde ortaya çıkar (Brohi ve ark., 1998).

1.2.1.3. Çinko

Çinkonun en önemli kullanımı metal kaplamasında ve alaşımlardadır. Çinko özellikle, çelik çalışmaları, ipek ipliği, fiber üretimi ve katot arıtımı uygulayan resirkülasyon soğutma sistemleri ile metal proses atıksularında bulunur. Ayrıca çinko mürekkeplerde, karbon kağıtlarında, kozmetikte, boya maddelerinde, silgi ve muşamba üretiminde de kullanılır.

Çinko atıkların başlıca kaynağı elektrolitik kaplama banyolarıdır. Bu banyoların çoğunluğu çinko siyanür içeren bazik çözeltilerdir. Bu banyolardan ortaya çıkan atık suda çinko genellikle çinko siyanür $Zn(CN)_2$ ve çinko ferrosiyanür $Zn_2[Fe(CN)_6]$ halinde bulunur, pH genellikle 9,0'un üzerindedir. Galvanizleme, bazik çözeltide siyanürlü ortamda ve asidik ortamda çinko sülfat varlığında yapılabildiğinden atık sularda bu iyonların yanında demir iyonları bulunur. Çözünme ve havalandırma yolu ile yeryüzünde yılda 720000 ton çinkonun yayıldığı hesaplanmıştır. Yüzey sularındaki çinko konsantrasyonları insan aktiviteleri ve şehirleşmeler ile bağlantılıdır. Düşen pH ve ortamın artan redoks potansiyeli sedimanlardaki çinkonun çözünerek çözeltiliye geçmesini sağlamaktadır. Ergin bir insanda günlük Zn ihtiyacı 8-20 mg kadardır. İnsan vücudu 2 gram kadar çinko içerir ve Zn birçok enzim sistemine girer (Baykut ve ark., 1987; Twort ve ark., 1985; Brohi ve ark., 1998; Derrell, 1991).

1.2.1.4. Krom

Krom metale, endüstrinin hemen her dalında rastlanır. Isı değiştiricilerinde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için birçok

alaşımının yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, tekstil endüstrisinde algerin kontrol altında tutulmasında, dericilikte krom bileşiklerine çok rastlanır.

Krom, insan vücudunda hemen hemen tüm dokularda yer almaktadır. İnsanın günlük besinlerle alması kabul edilebilir krom düzeyi 50-200 µg/gün civarındadır (RDAS National research council, 1989).

Kromun en bilinen ve krom eldesinde kullanılan minerali kromittir ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Kromun diğer oksitleri krom(VI) oksit, CrO_3 , krom peroksit, CrO_5 'tir. Bu oksitlerin oluşturduğu hidroksit veya asitleri krom(III)hidroksit, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, kromat asidi H_2CrO_4 , perkromat asitleri $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve H_3CrO_8 'tir. Krom(III)oksit, kromat ve bikromatların kızdırılması ile elde edilir.

En bilinen krom bileşikleri:

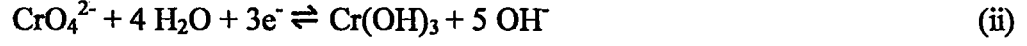
- a) Alkali kromat ve bikromatlar (NaCrO_4 ; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
- b) Çeşitli baziklikteki krom sülfatlar ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$),
- c) Kromik asid anhidritidir (CrO_3).

Bileşiklerinden bazıları, $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CrO}_3]$, $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$, $[\text{K}_2\text{CrO}_4]$, $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ olan kromun, Cr^{+3} tuzlarının sulu çözeltileri yeşil veya menekşe renklidirler. Böyle çeşitlilik göstermelerinin nedenleri Cr^{+3} kationunun değişik sayıda su molekülü koordine etmesidir. Cr “0” dan “VI” ya farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Krom bileşikleri genellikle +2, +3 ve +6 oksidasyon sayılı olmakla birlikte +1, +4 ve +5 oksidasyon sayılı bileşikler de vardır. Örneğin; CrClO_4 'ta +1, CrF_4 , CrCl_4 , CrO_2 ve CrO_4 'ta +4 ve CrF_5 , Na_3CrO_4 de +5 oksidasyon sayılı krom bulunmaktadır. Bunlardan yalnızca ikisi, Cr^{3+} ve Cr^{6+} bileşikler çevrede oluşabilecek yeterlikte kararlıdır. Cr^{4+} ve Cr^{5+} hali, yalnızca +3 ve +6 oksidasyon basamaklarındaki yükseltgen ve indirgen maddelerle reaksiyonlarda ara basamaklarda kararsız haldedirler (Göde, 2002).

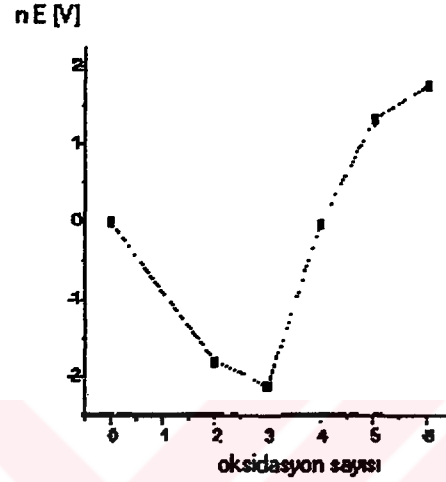
Cr^{3+} oksidasyon basamağı en kararlı olanıdır (Şekil 1.1.) ve daha düşük ya da yüksek basamaklara çevrilirken çok enerji gerektirir. Cr^{2+} kolayca Cr^{3+} 'e yükseltgenebildiğinden ve Cr^{2+} türlerinin anaerobik şartlarda yalnızca bir yükseltgen varlığında kararlı olduğundan, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ metal-iyon çiftinin standart potansiyeli (E°) negatiftir. Asidik çözeltide Cr^{6+} , elektron vericilerin varlığında kararsız ve güçlü bir şekilde yükseltgendiğinden, çok yüksek bir pozitif redoks potansiyelini gösterir (E° 1.33 ve 1.38 V arasındadır, Şekil 1.1). HCrO_4^- indirgenirken



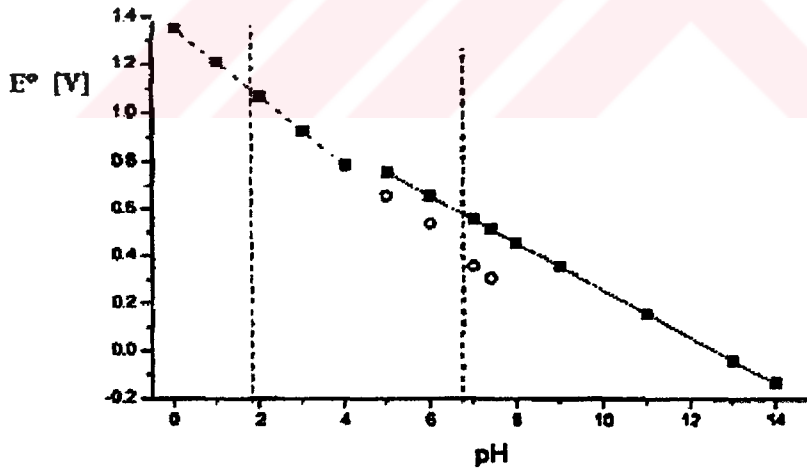
formal potansiyel azalır (Şekil 1.1). Çok bazık çözeltilerde CrO_4^{2-} nin indirgenmesi, bir $E^\circ = -0.13 \text{ V}$ gradiente karşı OH^- iyonlarını meydana getirir.



Bu, Cr^{6+} oksidasyon basamağına bağlı Cr^{3+} 'ün dengesini bozar ve bazıklığın artmasıyla ($\text{pH} > 4,0$ aralığında Şekil 1.2.) formal potansiyelin azalmasıyla sonuçlanır.

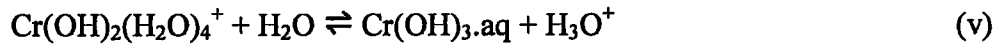
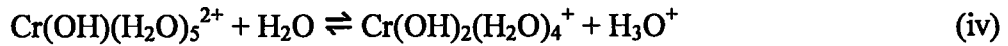
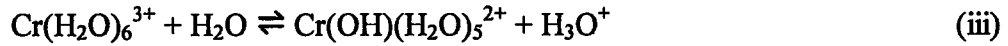


Şekil 1.1. Asidik çözeltideki krom türleri için diyagram

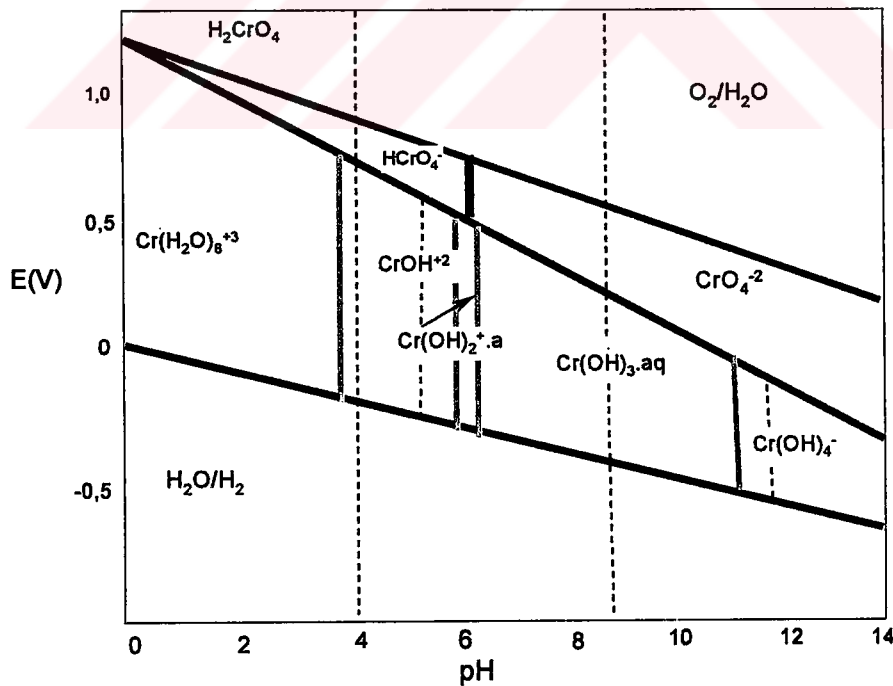
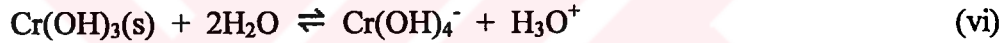


Şekil 1.2. Cr(VI)'nın pH ile oksitlenmeye bağımlılığı; Kesikli çizgi (i) eşitliğinden; Düz çizgi (ii) eşitliğinden hesaplanmıştır

Cr^{3+} ve Cr^{6+} arasında havayla doyurulmuş çözeltilerdeki denge düşünüldüğünde, pH ve redoks potansiyeli kesin rol oynamaktadır. Fakat, Cr^{3+} 'e kompleksleşme ve hem Cr^{3+} hem de Cr^{6+} ile polinükleer tür oluşumu dikkate alınmalıdır. Her bir türün termodinamik olarak kararlı olduğu durumda pH ve potansiyel şartlarını göstermek için bir pourbaix diyagramı kullanışlıdır. Kinetik sınırlamaları dikkate almayan bu yaklaşımla ve doğal çevrede kromla karşılaşıldığında, onun gerçek hali, diyagramdan tahmin edilenden farklı olabilir. Kompleksleştirici bulunduğunda, ya da H_2O ya da OH^- olduğunda $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ halinde ve onun hidroliz ürünleri (Şekil 1.3.) oluşur. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ az çok kuvvetli asidik ortamdır,

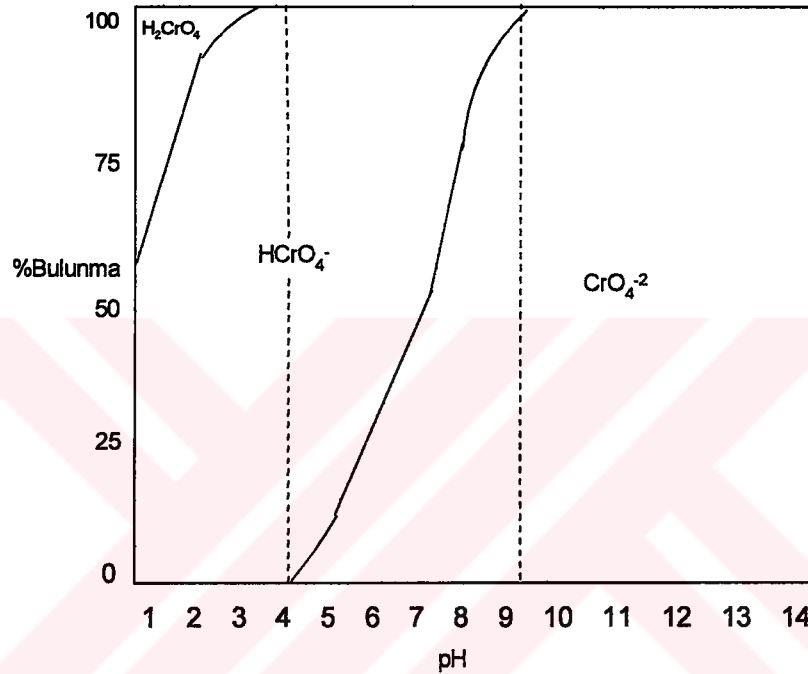


ve kısaca $\text{CrOH}^{2+}.\text{aq}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+.\text{aq}$ ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak formüle edilen protonlanmış halinin bozulması pH 4,0-10,0 arasında olmuştur. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ amfoterik davranış gösterir ve yüksek pH'da tetrahidroksi komplekslerine kolayca çözünerek dönüşmektedir, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [$\text{pK}=15,4$ ya da $18,3$].



Şekil 1.3. Sulu çözeltilerde bulunabilecek krom türleri (Pourbaix diyagramı)

Cr^{3+} , su, amonyak, üre, etilendiamin ve oksijen, azot ya da kükürt verici atomlar içeren diğer organik ligandlar gibi çeşitli ligandlarla hegzakoordine oktahedral kompleksler oluşturmak için güçlü bir eğilim gösterdiğinden dolayı kuvvetli asittir. $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ çiftinin redoks potansiyeli, Cr^{6+} için Cr^{3+} 'e yükseltgime doğal sistemlerdeki yeteneği yalnızca birkaç yükseltgenle yeterince yüksektir. Cr^{6+} hem pH hem de toplam Cr^{6+} konsantrasyonlarına dayanan belli oranlarla, çeşitli türlerle oluşur. pH'ya bağlılık Şekil 1.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. 1×10^{-6} M Cr^{6+} konsantrasyonunda, pH 1-14 aralığında bulunabilecek Cr^{6+} türleri

pH 7'nin üzerinde yalnızca CrO_4^{2-} iyonları tüm konsantrasyon aralığında mevcuttur; portakal kırmızısı dikromat iyonunu yoğun olarak bulunduğunda, 10^{-2} M Cr^{6+} konsantrasyonuna kadar, pH 1,0 ve 6,0 arasında HCrO_4^- baskındır. Doğal sulardaki normal pH aralığı içinde CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları beklenen iyonlardır. Bu iyonlar oldukça iyi çözünen birçok Cr^{6+} bileşikleri oluştururlar ve böylece çevrede hareketlidirler. Kirlenmiş bölgelerdeki krom konsantrasyonları daha yüksek olabilir. Atık sulardaki krom konsantrasyonundaki lokal artışa, metalürji endüstrisi, elektrokaplama ve deri endüstrilerinden, boyamadan, su soğutma tankları ve diğer kimyasal endüstrilerden gelen atık sular sebep olmaktadır. Akıntılardaki mevcut olan

krom türlerinin tipi ve sayısı endüstriyel işlemlerde kullanılan kromun yapısına bağlıdır. Oksijensiz ortamda yalnızca Cr^{3+} bulunmaktadır. Oksijenlenmiş sulu çözeltilerde, Cr^{3+} , $\text{pH} \leq 6,0$ da kararlıdır. Halbuki $\text{pH} \geq 7,0$ de CrO_4^{2-} iyonları baskın olmaktadır. Aradaki pH değerlerinde $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ oranı O_2 konsantrasyonuna bağlıdır. Oksijenlenmiş yüzey sularında, yalnızca pH ve O_2 konsantrasyonu değil, indirgenlerin konsantrasyonu ve yapısı, yükseltgeyici ve kompleksleştiriciler önemli rol oynar.

Krom, çoğu biyolojik materyalde proteinlerde, nükleik asitlerde ve çok çeşitli düşük molekül kütleli ligandlarda (+3) şeklinde bulunur. (+6) değerlikli şekli yükseltgenme potansiyeli ve biyolojik membranlardan kolaylıkla geçebilmesi özelliğinden dolayı (+3) değerlikli şeklinden çok daha zehirlidir. Örneğin bir çocuk için ölümcül olabilen en düşük doz LD_{50} , oral olarak 26 mg/kg kütle/gün krom alınmasıdır (Baykut ve ark., 1987; Kotas ve Stasicka, 2000; Henden, 1998; Yetiş, 1998; Göde, 2002).

1.2.1.5. Bakır

Bakır, yetişkin bir insanda 100-150 mg kadar bulunur ve besinler yardımı ile günde ortalama 3.7 mg bakır özümlemeye girer. Elektrik kabloları, oto radyatörleri, elektrolitik kaplama, bakır ve pirinç üretim fabrikaları, alet, edevat imalatları atıklardaki bakırın kaynağıdır. Bakırın elektrolitik kaplama banyoları asidik sülfatlı, pirofosfatlı, flüorboratlı ve alkali siyanürlü olmak üzere 4 grupta toplanabilir. Kaplanan materyalin iyonları çözeltide serbest veya kompleksleri halinde bulunmaktadır (Baykut ve ark., 1987; Twort ve ark., 1985).

Bakırın birincil kaynakları metal ve madeni kaplama endüstrileridir. Bakır aynı zamanda bakır tuzları ve bakır katalizleri kullanan kimyasal üretim proseslerinin atıksularında da mevcuttur. Vernikleme, tel ve pirinçten yapılmış eşyalar bakırın esas kullanım alanlarıdır. Pek çok su sistemi araçları bakırdan oluşur (Brohi ve ark., 1998).

Bakır atıksulardan çöktürme, elektodiyaliz, buharlaştırma, iyon değişimi proseslerinin de dahil olduğu geri kazanım ile giderilir. Geri kazanılan bakır metalinin oranı geri kazanım prosesinin değerini ifade eder. İyon değişimi ve aktif

karbon prosesleri 200 mg/L'den daha düşük konsantrasyonlarda bakır içeren atıksuların arıtımı için oldukça uygun bir yöntemdir (Derrell, 1991).

1.2.1.6. Nikel

Nikel, metal işleme endüstrileri, çelik dökümhaneleri, motorlu taşıt ve uçak endüstrileri, boya pigmentlerinde, kozmetikte, makine parçaları, batarya ve elektriksel kontakların üretiminde kullanılır. En çok metal işleme ve kaplama endüstrisinden atık sulara geçer. Nikel kaplama banyoları genellikle sülfat-borat ve klorürlü, asidik çözeltilerle sülfonat, klorür ve fluoroborat içeren nikelli çözeltilerdir (Baykut ve ark., 1987; Brohi ve ark., 1998).

Nikelin önemli konsantrasyonlarda geri kazanımı için iyon değişimi yada buharlaştırma prosesleri kullanılmaktadır. Diğer taraftan nikel gideriminde ters osmoz yönteminin kullanımı nötrale yakın arıtım şartlarında giderek artmaktadır.

İnsanlarda zehir etkisi, özellikle nikel bileşikler ağız yoluyla alındığı zaman ortaya çıkmaktadır (Velicangil, 1987). Nikel içeren atıksular alıcı ortamlara karıştığında zararlılık sınırı balıklarda 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için ise 3-4 mg/L olmaktadır.

1.3. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları

Suyun, kullanılacağı yere ve amaca göre değişen kalite kriterleri vardır. Bu kriterler herhangi bir amaçla kullanılacak suyun, o amaca uygun ve yeterli özelliklerinin ayrıntılı tarifidir. Kalite ve kriterlerini saptamak için gerekli olan parametre ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Atık su standartları ise, kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak atık suyun özelliklerinin tanımlanmasıdır. Atık su arıtımında temel amaç, kent ve endüstride atılan suların kirlilik derecelerinin, kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Tablo 1.4.'te sulama sularında iz elementlerin izin verilebilir maksimum değerleri verilmiştir.

Tablo 1.4. Sulama sularında iz elementlerin izin verilebilir maksimum değerleri (Uslu ve Türkman, 1987)

Elementler	Sürekli Kullanım İçin (g/m ³)	Kısa Süreli Kullanım ve İnce Tanecikli Zemin İçin (g/m ³)
Bakır	0,2	5,0
Kobalt	0,2	2,0
Krom	5,0	20,0
Kurşun	5,0	20,0
Nikel	0,5	2,0
Çinko	5,0	5,0

Çoğunlukla metal kaplama ve çelik endüstrisi atık sularında bulunan ağır metaller aerobik ve anaerobik arıtımında ve deşarj edildikleri alıcı ortamlarda olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu bakımdan ağır metal içeren atık suların mevcut yasal standartlar ile öngörülen sınır değerlerde deşarjları için çeşitli arıtım yöntemleri ile ön arıtım veya ön deriştirme zorunlulukları söz konusu olmaktadır (Uslu ve Türkman 1987). Tablo 1.5.'de ağır metalleri ihtiva eden yüzey suları için genel kalite kriterleri, karşılaştırmalı olarak Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın değerleri verilmiştir. Atıksular için maksimum izin verilebilir ağır metal limitleri ise Tablo 1.6.'de verilmiştir.

Tablo 1.5. TSE, WHO ve EPA'ya göre toksik maddelerin sınır değerleri (İSKİ 2001)

Parametre (mg/L)	Türk Standartları TSE 266	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)	ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)
Cd	0,01	0,01	0,01
Cr (Toplam)	0,05	0,05	0,05
Mn	0,10	0,05	0,05
Ba	1,00	1,00	1,00
Li	-	-	-
Co	0,01	0,01	0,01
Zn	5,00	-	5,00
Ni	0,02	0,02	0,02
V	1,00	1,00	1,00
Se	-	0,01	0,01
B	0,30	0,30	0,30
Pb	0,05	0,05	0,05
Cu	3,00	-	-
As	0,05	0,05	0,05
Fe	0,30	0,10	0,30
pH	6,5-9,2	6,5-8,5	6,5-8,5

Tablo 1.6. Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilebilir maksimum ağır metal limitleri, (mg/L)

Parametre (mg/L)	İzin verilen max. sınır	Parametre (mg/L)	İzin verilen max. sınır
Cd	5,0	V	3,0
Cr (Toplam)	5,0	Se	2,0
Mn	3,0	B	3,0
Ba	3,0	Pb	3,0
Li	2,0	Cu	5,0
Co	5,0	As	3,0
Zn	10,0	Fe	10,0
Ni	5,0		

Tablo 1.7. ve 1.8.'de ağır metallerin toprakta bulunabilecek max. izin verilebilir miktarları ile günlük besinlerle vücuda kabul edilebilir miktarları hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 1.7. Ağır metallerin toprakta bulunan toplam tolere edilebilir miktarları, (mg/kg) (Brohi ve ark., 1998)

Parametre (mg/kg)	Toprakta Bulunabilecek Değer	İzin Verilen Max. Sınır
Cd	1	9
Cr (Toplam)	80	90
Mn	300	920
Ba	300	600
Li	-	-
Co	10	45
Zn	300	1840
Ni	100	920
V	200	1000
Se	10	18
B	100	680
Pb	300	4600
Cu	100	180
As	50	90
Fe	300	4600

Tablo 1.8. Günlük besinlerle vücuda kabul edilebilir ağır metal konsantrasyonları, (mg/gün)

Parametre (mg/gün)	İzin Verilen Max. Sınır	Parametre (mg/gün)	İzin Verilen Max. Sınır
Cd	3	V	5
Cr (Toplam)	10-100	Se	2
Mn	0,3-5,0	B	-
Ba	1	Pb	10
Li	-	Cu	0,6-2,5
Co	-	As	1
Zn	5-19	Fe	6-15
Ni	-		

1.4. Ağır Metaller İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, ters osmoz, indirgenme gibi tekniklerle sağlanmaktadır. Ancak hangi tekniğin uygulanacağı, metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak bu yöntemlerden biri ya da birkaçı uygulanarak atık sulardaki metal konsantrasyonları alıcı ortama verilecek seviyelere düşürülür. Ağır metal içeren atık suların arıtımı genelde işletmenin kapasitesine, atık su debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte de kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır.

Arıtım yöntemlerinden halen kullanımı devam eden yöntemler ise şu başlıklar altında toplanır.

1.4.1. İndirgeme-çökeltme yöntemi

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilen şekline indirgendikten sonra nötrale edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir. Çöktürmede karıştırma, flokülasyon, koyulaştırma ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır (Patterson, 1977; D.S.İ. Genel Müdürlüğü, 1980).

1.4.2. Yükseltgeme-çökeltme yöntemi

Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde, havalandırma-sedimentasyon-filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için söz konusu prosese kimyasal yükseltgeme basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıkların arıtımında kullanılır (Patterson, 1977; D.S.İ. Genel Müdürlüğü, 1980).

1.4.3. Nötralizasyon-çökeltme yöntemi

Krom(VI), bakır(II), çinko(II), nikel(II), demir(II), kadmiyum(II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak nötrale edilir, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır (Patterson, 1977; D.S.İ. Genel Müdürlüğü, 1980).

1.4.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ile arıtım, zeolit, aktif karbon, tabii ve yapay adsorbanlar gibi çeşitli adsorban maddeler kullanarak atık sularda bulunan ağır metallerin tutulması şeklinde olmaktadır. Aşağıda adsorpsiyon metodu geniş bir şekilde izah edilmiştir.

1.4.5. İyon değişimi

Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Eckenfelder, 1966; Patterson, 1977; D.S.İ. Genel Müdürlüğü, 1980).

Ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan, indirgeme, yükseltgeme, nötralizasyon gibi klasik arıtım teknikleri, yüksek kimyasal ve donanım giderleri ve arıtma veriminin düşük olması nedeniyle pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Ayrıca kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp, oluşan çamur başlı başına bir kirlilik unsurudur. Bu nedenle iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi teknikler daha verimli ve nano mertebesinde ağır metal giderici işlemlerdendir.

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme, yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması için kullanılan yöntemlerdir (Gurnham, 1965; Eckenfelder, 1966; Clark ve ark., 1971; Weber, 1972; Patterson, 1977).

1.5. Adsorpsiyon

Katı yada sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar yada çözünen maddelerin bu yüzeylere tutunmalarına adsorpsiyon, bu maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye de adsorplanan denir. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümmlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu kez sorpsiyon terimi kullanılır. Adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir. Çözünen madde katının yüzeyine bağlı kaldığında, çözünen madde ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon yada Van der

Waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon) denir (Sarıkaya, 1997; Atkins, 2001; Cooney, 1999; uow.edu.au). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması Tablo 1.9.'da verilmiştir.

Tablo 1.9. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (Güzel, 1991)

Karşılaştırma Kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cerayan eder	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktifleme enerjisi eşliğinde yürür	Kemisorpsiyon hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilirler	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki tepkimenin ürünü olabilir

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

a) *Fiziksel adsorpsiyon*: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri cinsindedir; katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon hızı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuk dengeye gelir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler.

- b) *Kimyasal adsorpsiyon*: Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküller adsorbanın yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent bağlarla tutunurlar. Bir mol gazın fiziksel olarak adsorplanmış olması için gerekli ısı, genellikle 20 kJ'den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bundan dolayı kemisorpsiyon, aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılır. Oysa, Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.
- c) *İyonik adsorpsiyon*: Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısınn genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun

küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Humphrey ve Milis, 1973; Aksu, 1988).

1.5.1. Adsorban maddeler

Su arıtımında, adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olan veya olmayan, tüm katılar, az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanırlar. Makroporöz reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

1.5.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, tutulacak maddenin ayrılacak çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özellik birlikte ele alınır. Bu özellikleri etkileyen çözünürlük gibi faktörler; adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözültiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında, katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlarındaki derişimleri, adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

1.5.3. Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve çözültide kalan adsorplanan derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplanmanın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dangedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

1.5.4. Adsorpsiyon dengesi

Adsorplanan miktar, çeşitli birimlerde verilebilir. Bunlar bir gram adsorplayıcıda adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya çoğu defa olduğu gibi normal koşullardaki hacmi şeklinde olabilir. Verilen bir gaz için, verilen bir adsorplayıcının birim kütlesi başına adsoplanan miktar, yalnızca denge basıncının ve sıcaklığın fonksiyonudur.

$$V_a = f(P, T) \quad (1)$$

Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir;

Adsorpsiyon İzotermi: Adsorplanmış miktarın, sabit sıcaklıkta bulunan gazın denge basıncına nasıl bağlı olduğunu gösterir. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon dengesini tanımlamanın şimdiye kadar bilinen en uygun yöntemidir.

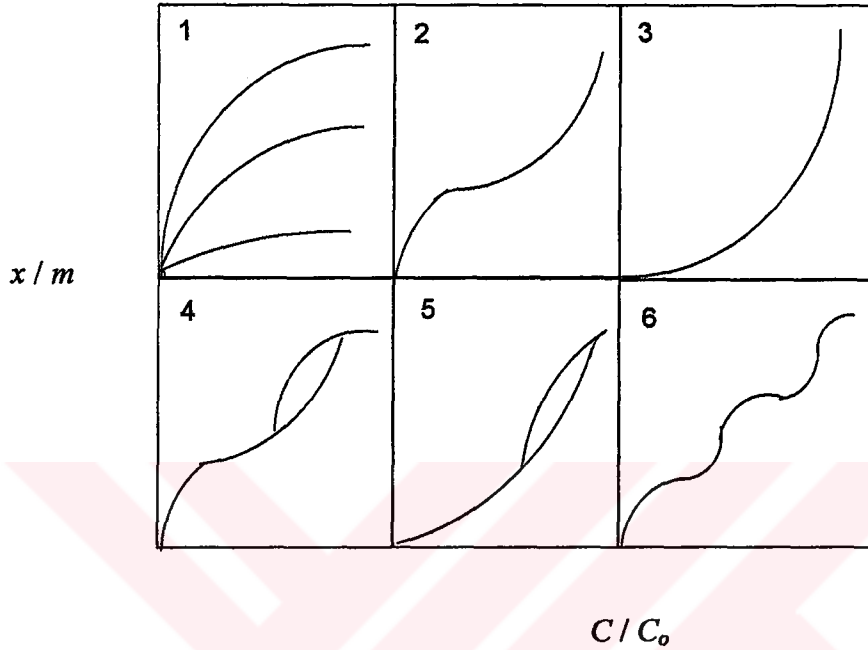
Adsorpsiyon İzobarı: adsorplanmış miktarın sabit basınçta sıcaklıkla değişimini veren eğriye adsorpsiyon izobarı denir.

Adsorpsiyon İzoteri: Adsorplanmış bir gazın belirli bir miktarı için, denge basıncını adsorpsiyon sıcaklığına bağlar.

1.5.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermiilerden anlaşılabilir, ama izotermiilerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermiilerinden yararlanılır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilen izotermiiler atık su arıtımında aktif karbon, reçine uygulanmalarında çok yaygın olarak kullanılır. Şekil 1.5.'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğriiiler, yapılan değişik deneyler

sonucundan çıkarılmıştır (Sarıkaya, 1997; Atkins, 2001). Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözeltiden olan adsorpsiyon için de geçerlidir; C/C_0 bağıl denge derişimini, x/m birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarını göstermektedir.



Şekil 1.5. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

En az karmaşık halde bulunan Tip-1 izotermi, Lagmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı olmak üzere $E_L=0$ ise Langmuir izotermine karşılık gelir ve adsorpsiyon hemen hemen konsantrasyonun çizgisel bir fonksiyonu olarak başlar, daha sonra daha hızlı olarak yükselir. Tek tabaka kapasitesi dolduğunda bir maksimuma ulaşır. İzoterm bağıl basıncın geniş bir bölgesi üzerinde yataydır. Tip-1 izotermi tek tabaka, öteki tip izotermi ise çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip-2 izotermi S-biçimli (sigmoid) izotermidir. Gözenekli olmayan veya makro gözenekli pek çok katılar üzerindeki azot (77 K) ve diğer çözeltiler tarafından verilen izoterm bu tiptendir ve çok tabakalı fizisorpsiyonu gösterir ($E_L < E_1$). İlk tabaka dışındaki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları, iyi bir yaklaşımla yoğunlaşma ısılarına eşittirler ($E_2=E_3= \dots \rightarrow E_L$). B.E.T. izotermi Tip-2 biçimindedir. B.E.T.

kuralına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabakada biraz dolmaktadır. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan B noktası Brunauer ve Emmett tarafından tek tabaka örtüsünün tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonunun başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmıştır. B-noktası tek tabaka örtülmesine karşılık gelir.

Tip-3 izotermi, adsorpsiyon ısının yoğunlaşma ısısına eşit yada küçük olduğu hallerde görülür ($E_L > E_1$) ve diğerleri ile karşılaştırıldığında daha nadiren rastlanır.

Tip-4 izotermi, izotermin başlangıç kısmında gözenekli olmayan bir katı için Tip-2 izotermindeki aynı yolu izler. Doygunluk basıncına yakın bölgede ise basınç eksenine paralel seyrederek.

Tip-5 izotermi, diğerleri arasında muhtemelen en zor yorumlanan tiptir. Tip-3'de olduğu gibi adsorplayıcı-adsorplanan ilgisi zayıftır.

Tip-6 izotermi, düzgün bir yüzey üzerinde basamaklı çok tabakalı adsorpsiyonun sonucudur (Örneğin, grafitlenmiş karbon üzerinde Ar ve Kr adsorpsiyonu gibi) (Güzel, 1991).

1.5.5.1. Langmuir izoterm denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir, aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (2)$$

Denklemden;

q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent),

C_e : Dengede, adsorplanmadan çözültide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu (mg adsorplanan bileşen /L çözelti),

Q_0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q_0b$, eğimi $1/Q_0$ 'yi verir. Q_0 ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi demektir. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise Q_0 büyüktür. Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denkleminde Q_0 terimi n 'ye, b ise k 'ya karşılık olmaktadır (Atkins, 2001; Göde, 2002; Cooney, 1999).

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit bir sayıda alanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki fark olan ve adsorplanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır. Şöyle ifade edecek olursak:

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir; Çözeltinin yüzeyde adsorpsiyonu ve yüzeyde tutulan çözelti moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu. Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

1.5.5.2. Freundlich izoterm denklemi

Çoğu sistem, Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermelere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Genel olarak, Van der

Waals adsorpsiyonunda denel sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında Freundlich denklemi yardımıyla ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\left(\frac{x}{m}\right) = kC_e^{1/n} \quad (3)$$

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Denklemden;

x : Tutulan metal miktarı (mmol),

m : Sorbentin miktarı (g),

C_e : Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L),

k : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi).

Denklemdenki sabitler x/m 'e karşı C_e 'nin logaritmik kağıttaki grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından $\log k$ bulunur. k 'nın büyük olması, adsorpsiyon izotermine daha yüksekte seyretmesi ile, n 'nin büyük olması ise izotermine düşük denge konsantrasyonunda keskin köşe yapması ile sonuçlanır. k ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Humphery ve Milis, 1973; Aksu, 1988; Göde, 2002; Güzel, 1991; Cooney, 1999).

Freundlich izotermine göre düşük konsantrasyonlarda adsorplanmış miktar, konsantrasyonun birinci kuvveti ile orantılı olup ($n=1$) Henry kanunu ile özdeşleşir. Yüksek konsantrasyonlarda adsorplanmış miktar konsantrasyona bağlı olmayıp ($n=\infty$) sabit bir k değerine eşittir. Orta konsantrasyonlarda ise adsorpsiyon konsantrasyon birden küçük sıfırdan büyük bir kuvveti ile orantılıdır ($\infty > n > 1$).

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (6)$$

$$\log K_c = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (7)$$

Denklemden;

K_c : Denge sabiti,

C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L),

C_{Ae} : Dengedeki katı faz konsantrasyonu (mg/L)'dur.

ΔG° , ΔH° and ΔS° : Sırasıyla serbest enerji, entalpi ve entropidir.

$\log K_c$ karşı $1/T$ doğru grafiğinden Van't Hoff'un platosundan denklem (7)'den ΔH° , ΔS° ve ΔG° hesaplanabilir.

1.5.5.3. BET izoterm denklemi

Adsorpsiyon izotermelerinin çoğu Şekil 1.5.'de gösterildiği gibi altı tipte gruplandırılır. Şekildeki 1-5 arası tipler Brunauer, Deming, Deming, Teller sınıflandırılmasına girerler. Ama Tip-6 daha yakın kaynaklıdır.

Başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse, izoterm eğrisinin belli bir doygunluk değerinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili en yaygın olarak kullanılan izoterm, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilen BET izotermidir. BET izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (B.C.Q)/(C_s - C)[1 + (B-1)(C/C_s)] \quad (8)$$

Denklemden;

B, Q: Sabitler

B: Yüzeyle enerji alışverişi ile ilgili bir sabit

C_s : Adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu

C: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

1.5.6. Adsorpsiyon hızı

Adsorpsiyon işlemi 2 basamakta incelenebilir; Adsorplanacak moleküllerin adsorban tarafından etrafındaki film tabakasına doğru taşınımı ve eğer adsorban gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere difüzyonu.

Gözenekli olmayan adsorbanlar birkaç dakika gibi bir süre içinde dengeye ulaşabilir. 1. ve 2. adımlar genellikle hızı sınırlandırır. Adsorpsiyon hızı çözelti içine hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına veya film tabakası ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır.

1.5.7. Karışımların adsorpsiyonu

Atık su arıtımında adsorpsiyon uygulamalarında bileşiklerin karışımlarına rastlanır. Çok bileşikli bir çözeltideki herhangi bir bileşiğin adsorplanmasında bir azalma olacağı halde, adsorbanın toplam adsorplama kapasitesi, tek bileşiğin adsorplamasından çok daha büyük olabilir. Rekabet halinde ise adsorpsiyon, adsorbe olan moleküllerin büyüklüğüne, bunların adsorbe edilebilirlik eğilimlerine ve yine bunların nisbi konsantrasyonlarına bağlıdır.

1.5.8. Adsorpsiyon özelliklerini etkileyen parametreler

Kapasite parametreleri, kinetik parametreleri, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, parçacık büyüklüğü, sıcaklık, adsorbanın konsantrasyonu, pH, temas süresi gibi parametreler adsorpsiyon işlemlerini etkilerler.

1.5.9. Adsorpsiyon termodinamiği

Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde gerçekleşir ve $(\Delta G < 0)$. Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG° daima negatiftir. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz ve sıvı molekülleri, adsorplandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle adsorpsiyon sonucunda gaz ya da sıvı moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli bir konuma geçilir $(\Delta S < 0)$. Gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak genellikle daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki

entropi değişimi ΔS° daima negatiftir.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Eşitliği uyarınca ($\Delta H^\circ < 0$) adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik (ısı veren) olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon entalpisi yada ısıısının değeri, katı yüzeyi ile adsorplanmış moleküller arasında oluşan bağların sağlamlığının bir ölçüsü olarak değerlendirilir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplanan bir molü başına açığa çıkan ısı artar. Adsorpsiyon ekzotermik olay olduğu için adsorpsiyon kuvvetinin büyüklüğü açığa çıkan ısıının değerini büyütecektir. Adsorpsiyon ısıısı katı yüzeyindeki kuvvetlerle, adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

bağıntısından adsorpsiyon serbest enerji değişimi adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir (Sarıkaya, 1997; Şengül ve Küçükgül, 1997; Atkins, 2001, Gürses ve Bayrakçeken, 1996; Cooney, 1999; Ersöz ve ark., 1995; uow.edu.au).

1.6. Kömürün Tanımı, Oluşumu Ve Özellikleri

1.6.1. Kömürlerin tanım ve sınıflandırılması

Kömür Dünya'nın en bol fosil yakıtıdır. Kömür yanabilen sedimanter organik bir kayadır. Kömür başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş olup, diğer kaya tabakalarının arasında damar haline uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir (<http://www.tki.gov.tr/>). Kömürleşme süreci ve yataklanma, nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler yönünden kömürler çok çeşitlilik gösterirler. Bu durum bir çok ülkede kömürlerin

birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını zorunlu kılmıştır. Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde ileri ülkeler öncelikle kendi kömürlerinin özelliklerine göre sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirilmiştir (Özşen, 2003). İlk olarak 1957 yılında Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflamada; kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak sert ve kahverengi kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, 2001):

Sert kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5700 kcal/kg'ın üzerinde kalorifik değerdir. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılırlar.

Kahverengi kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5700 kcal/kg'ın altında kalorifik değerdir. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar.

Uluslararası genel kömür sınıflaması Tablo 1.10.'da gösterilmiştir.

Tablo 1.10. Uluslar arası genel kömür sınıflaması (Coal Information Report, OECD/IEA, 1983)

A. Sert Kömürler
1. Koklaşabilir Kömürler (Yüksek fırında kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)
2. Koklaşamayan Kömürler
a. Bitümlü Kömürler
b. Antrasit
B. Kahverengi Kömürler
1. Alt Bitümlü Kömürler (4165-5700 Kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
2. Linyit (4165 Kcal/kg'ın altında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Uluslararası kömür sınıflamasında kabul edilen bir sınıflama işlemi ise kömürün rank (kömürleşme derecesi) sınıflamasıdır. Sınıflamada, karbon içeriği temel değişkendir. Yüksek ranklı kömürlerde uçucu madde içeriği, düşük ranklı kömürlerde ise kalorifik değer baz alınarak sınıflandırılmıştır. Tablo 1.11.'da kömür rank sınıflaması ve özellikleri, Tablo 1.12'de ise genel sınıflandırma yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri, Şekil 1.6.'da tiplerine göre kömürün organik olgunluğu verilmiştir.

Tablo 1.11. Çeşitli ranklarda kömür özellikleri (Özşen, 2003)

Rank (Kömürleşme Derecesi)	Uçucu Madde İçeriği % Ağırlık, Islak-Külsüz	Karbon İçeriği % Ağırlık, Islak-Külsüz	Kalorifik Değer Btu/Lb, Mineral Maddesiz	Nem içeriği % Ağırlık
1. Linyit	69-44	76-62	8300-6300	52-30
2. Alt Bitümlü	52-40	80-71	11500-8300	30-12
3. Bitümlü				
a) Yüksek Uçuculu-B	50-29	86-76	13000-10500	15-2
b) Yüksek Uçuculu-C				
c) Yüksek Uçuculu-A	49-31	88-78	14000	5-1
d) Orta Uçuculu	31-22	91-86	14000	5-1
e) Düşük Uçuculu	22-14	91-86	14000	5-1
4. Antrasit	14-2	99-91	14000	5-1

1.6.2. Kömürlerin oluşumu

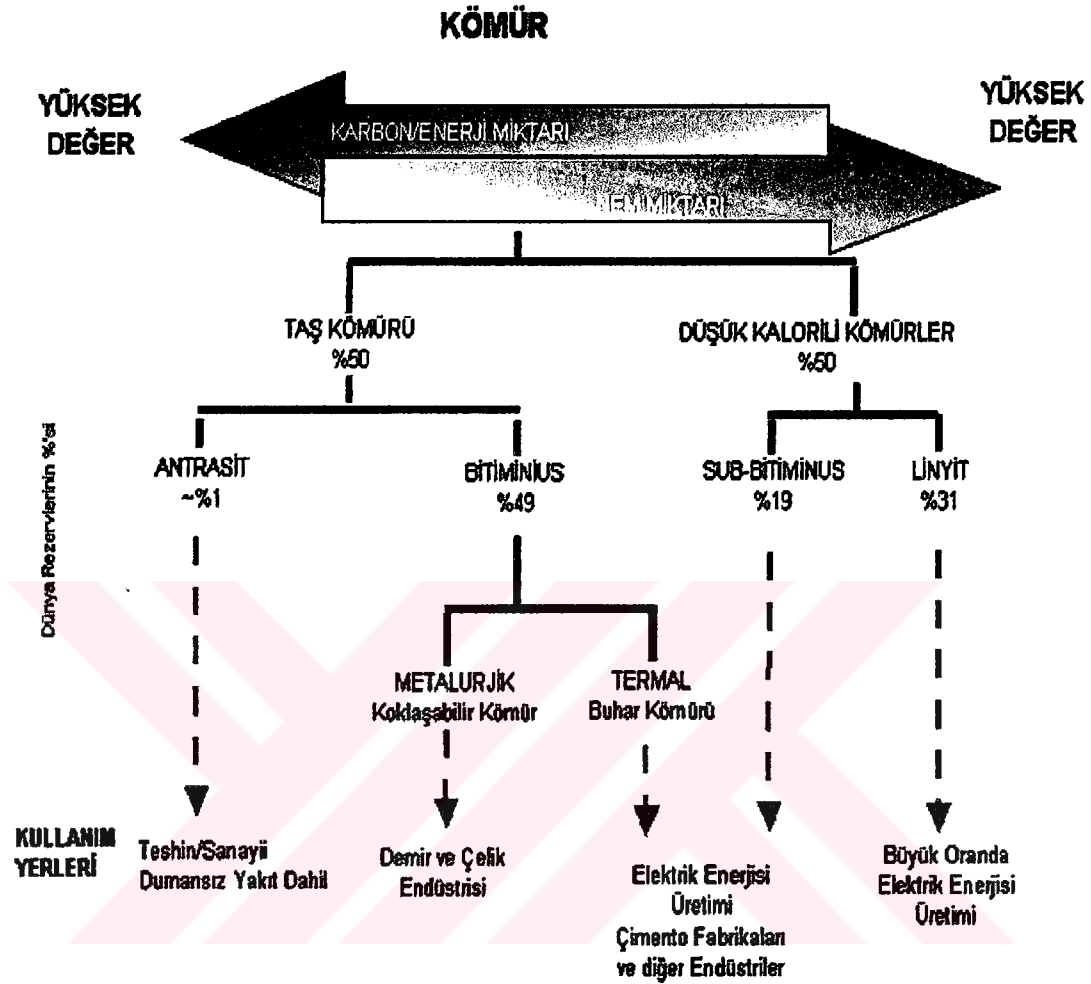
Kömür, bataklık alanlarda birikmesi sonucu oluşan tabakaların değişime uğraması neticesi meydana gelmiştir. Bu tabakalar üzerine çeşitli çökeltilerin birikmesi ve arz'ın hareketleri sonucu derinliklere gömülmüştür. Gömülmüş olan bu bitki kalıntıları; artan ısı ve basınca maruz kaldıklarında bünyelerinde fiziksel ve kimyasal değişikliğe uğrayarak kömüre dönüşürler. Fiziksel ve kimyasal değişimlere yol açan doğa olayları arasında bakteri ve mantar hücrelerinin faaliyetleri, yükseltgenme, indirgenme, hidroliz ve yoğunlaşma ile su ortamında ısı ve basıncın etkileri sayılabilir. Fiziksel değişimlerden başlıcaları rengin kararması, parlaklık, sertlik, sıklık ve kırılabilirliğin artmasıdır. Kimyasal değişimler ise, rutubet, karbon, hidrojen ile oksijen bileşiklerinden oluşan uçucu maddelerin (karbon dioksit ve metan gazları gibi) kısmen kaybolarak azalması, geri kalan maddelerin molekül yapılarının değişmesi, sabit karbon ve kül oranlarının artmasıdır (Ateşok, 1986).

Tablo 1.12. Genel sınıflandırma yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri (Van Krevelen, 1993)

Linyit	Alt Bitümlü Kömürler	Bitümlü Kömürler	Antrasit
Kahverengi	Siyah	Koyu siyah	Parlak siyah
Kırılğan, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyonla veya kurutma sonucunda ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Bloksu kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya üniform kilsli doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl değer; 4610 Kcal/kg'ın altında	Isıl değer; 4610-6390 kcal/kg arasında	Isıl değer; 5390-7700 Kcal/kg arasında	Isıl değer; 7700 Kcal/kg'ın üzerinde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde ve nem içerikleri düşük
Düşük sabit karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

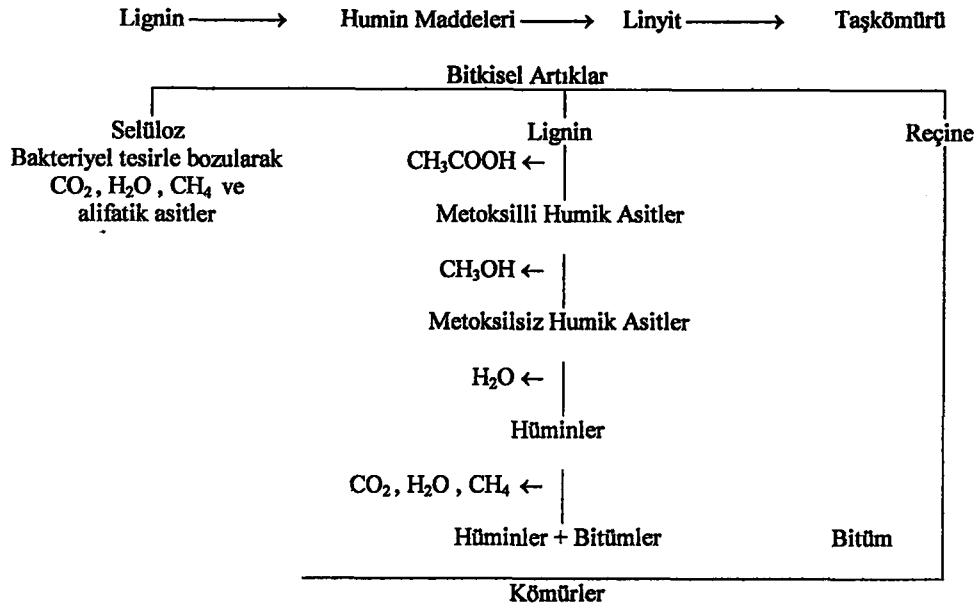
Kömürleşmede genelde iki evre benimsenir. Biyokimyasal evre, turbalaşma olarak adlandırılırken; dinamokimyasal veya başkalaşma evresi ise kömürleşme olarak adlandırılır. Turbanın kömüre dönüşümü, üst tabakaların basıncı, dağ oluşumları ve tektonik olayların etkisi ile gerçekleşir. Bu proses milyonlarca yıl içinde gerçekleşerek kömürler organik olgunluklarına göre Linyit, Altbitümlü, Kömür, Bitümlü kömür ve Antrasit tiplerine ayrılırlar. Bitkiler başlıca alifatik yapıda selüloz ve aromatik yapıda ligninden oluştukları için kömürün oluşum mekanizmasının açıklanmasında bir süre tartışılmıştır. Bergius kömürlerin selülozdan oluştuğunu öne sürmüştür. Fischer ve Schrader, kömürün ligninden oluştuğunu ileri sürmüştür. Bitkilerdeki selüloz, küçük organizmaların tesiri ile tamamen bozunmaya uğramış, ortamdan gaz ve su teşekkülü ile ayrılmıştır. Ligninin bozulması ileri gitmeyip, ancak asetil ve metoksil gruplarını kaybederek alkalilerde çözünebilen humik asitlere dönüşmüştür. Bu madde de daha fazla bozunarak metan, karbondioksit ve suyun ayrılmasıyla kömüre dönüşmüştür. Fischer ve Schrader'in

teorilerine Lignin teorisi denir. Şekil 1.7.'de Lignin teorisine göre kömürün oluşumu şematik olarak gösterilmiştir (Van Krevelen, 1993).



Şekil 1.6. Kömürün organik olgunluk tipleri (<http://www.tki.gov.tr/>).

Linyit ve kısmen Altbitümlü kömürler genellikle yumuşak, kırılkan ve mat görünüştedirler. Bu tip kömürlerin ana özelliği göreceli olarak yüksek nem içerirler ve karbon içerikleri düşüktür. Antrasit ve Bitümlü kömürler ise genellikle sert ve parlak görünüştedirler. Göreceli olarak nem içerikleri düşük olup, karbon oranları yüksektir. Jeolojik olarak kömürlerin yaşları 400 milyon yıl ile 15 milyon yıl arasında değişir. Genellikle yaşlı kömürler daha kalitelidir. Ancak kömürlerin kömürleşme dereceleri de en doğru şekilde yansıma değerleri ile ortaya konabilmektedir. Bu değerlerin yanında çevre açısından kirletici unsuru olan bazı iz element içeriklerinin (Arsenik, Kadmiyum gibi) bilinmesi de önemlidir.



Şekil 1.7. Lignin teorisine göre kömürün oluşumu

1.6.3. Kömürün özellikleri

Kömürler gevrek, kırılgan, yanabilen, içerisinde organik maddeler dışında değişik özellikte inorganik maddeler de içeren tortul kayalardır. Kömürleşme sırasında fiziksel ve kimyasal değişimlerin milyonlarca yıl sürdüğü ve bu süreç içerisinde yatağı oluşturan bitki türleri ve ortam koşullarının çok değişik olduğu göz önüne alındığında, farklı yapıda kömür yataklarının oluşabileceği ortaya çıkmıştır.

1.6.3.1. Kömürün fiziksel özellikleri

Yoğunluk: Bir kömürün yoğunluğu, içerdikleri inorganik madde ve nem oranına bakarak artmasına rağmen 1.1 ile 2.2 g/cm³ arasında değişmektedir (Pişkin, 1988). Linyit için; 1.2-1.3 g/cm³, bitümlü kömürler 1.15-1.5 g/cm³, antrasit 1.4-1.7 g/cm³'dir.

Gözeneklilik: Boyutları birkaç mikron ile birkaç milimetre arasında değişen boşluklara sahiptirler. Kömürün fazla gözenekli olması çabuk yanmasına ve okside olmasına neden olur. Ayrıca kömürün gaz ve sıvılarda şişme özelliği, koklaşma için iyi bir ölçüttür. Gözeneklilikleri, kömürleşme derecelerine bağlı olarak %3 (antrasit)

ile %25 arasında değişmektedir. Nem miktarı yüksek olan kömürler, yüksek gözenekliliğe sahiptir. Bu nedenle genç kömürlerin gözenekliliği yüksektir. Linyitlerde gözeneklilik %27-37 arasındadır. En az gözenekli kömürler, karbon miktarı %85 dolayında olanlardır (Pişkin, 1988).

Gaz emme özelliği: Linyit kömürleri kimyasal yapı bakımından gaz ve buhar adsorpsiyonuna elverişli kömürlerdir. Ocaktan çıkan linyit kömürü, hacminin 1.5 katı hava ve karbondioksit adsorbe edebilir (Pişkin, 1988).

1.6.3.2. Kömürün kimyasal özellikleri

Kömürün sınıflandırılmasında da esas alınan sabit karbon miktarı, kalorifik değer, nem, uçucu madde, hidrojen ve oksijen miktarları kömür türlerine göre farklılıklar gösterir. Kömürleşme olayı sırasında odun, turba ve çeşitli kömür türlerinin kimyasal birleşimlerinden meydana gelen değişiklikler Tablo 1.13'de gösterilmiştir. Kömürlerin kalitesi ve özelliklerini ortaya koyan kalori (ısısal), kısa ve elementel analizleridir. Bunun yanında kömürlerde iz element analizleri de yapılabilmektedir.

Tablo 1.13. Odun, turba ve çeşitli kömür türlerinin kimyasal birleşimleri (Ateşok, 1986)

Kuru ve külsüz bazına göre, 900°C'de					
	Ham				
	durumdaki	%	%	%	%
	rutubet, %	Karbon	Hidrojen	Oksijen	Uçucu madde
Odun	20	50	6,0	42,5	75
Turba	90	60	5,5	32,3	65
Kahverengi kömür	60-40	60-70	5,0	>25	>50
Linyit	40-20	65-75	5,0	16-25	40-50
Alt bitümlü	20-10	75-80	4,5-5,5	12-21	45
Bitümlü	10	75-90	4,5-5,5	5-20	18-40
Yarı Bitümlü	<5	90-92	4,0-4,5	4-5	5-20
Antrasit	<5	92-94	3,0-4,0	3-4	1-5

1.6.4.3. Kömürün kimyasal bileşimi ve yapısı

Kömür, odun gibi, başlıca C, H, O elementlerinden oluşan makromoleküler bir yapıya sahiptir. Ancak, bütün kömürlerin oksijen yüzdeleri, odunlara göre çok daha düşüktür. Bundan da anlaşılacağı gibi, kömürleşme olayı, birbirini takip eden bir seri indirgenme olayından ibarettir. Fakat indirgenme reaksiyonları, özellikle havasız ortamda ağır basamaktır.

Kömür, oduna nispetle, daha apolar ve aromatik yapıya sahiptir. Bu yapısından dolayı, piridin gibi aromatik bir bileşikte, oduna kıyasla, çok çözünmektedir. Kömür içerisinde az miktarda azot ve kükürt bulunmaktadır. Kömürde bir organik kısım birde anorganik kısım vardır. Organik kısım kömürün yanabilen kısmını, anorganik kısım ise kömürün külünü teşkil eder (Demirbaş, 1984). Kömürün organik kısmı, oluşumun daha ilk devrelerinde bitkilerdeki alifatik, heterosiklik ve karboksilik bileşiklerin biyolojik işlemlerle "Humin maddesi"ne dönüşmesi ve hümin maddesinin de yüksek baskı ve uzun süreli sıcaklık etkileri altında, bir kondensasyon reaksiyonuna uğraması sonucunda teşekkül etmiştir.

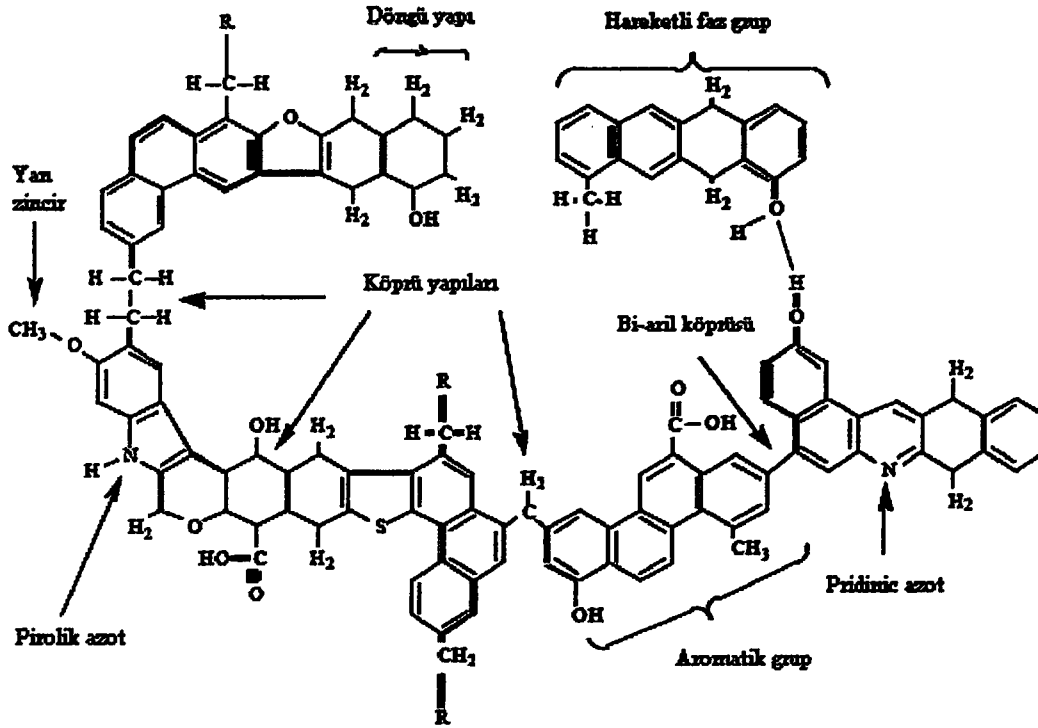
Kömürün yapısında organik olarak bağlı oksijen, azot, kükürt gibi hetero atomların bulunduğu moleküller vardır. Oksijen, kömürün oluşum devresine göre; hidroksil, karbonil, karboksil oksijeni olarak veya oluşumu daha ileri kömürlerde heterosiklik karbon-oksijen halkaları veya eter köprüleri şeklinde bulunur.

Kömürlerde azot da bulunur. Oysa ne selüloz ne de lignin azot içermez. Azot bitkisel proteinlerde çok az bulunur. Buna karşılık kömürdeki azot miktarı çoğu bitkilere göre daha fazladır. Direkt olarak bitkilerde bulunan proteinler içinde azot bulunmaktadır ve bakterilerin bunu alması ile bakteriler de kömür içinde kalacağından, büyük miktarda azot oluşumunu sağlamaktadır. Azot kömüre bitkinalkaloid, protein ve klorofil gibi bileşiklerinden geçmiş olup, daha ziyade, heterosiklik büyük moleküllerde rastlanır (Van Krevelen, 1993). Linyitlerde azot miktarı çok değişik olup genellikle %1-5 arasındadır.

Kükürt ise bitki proteinlerinden geçmiştir. Kükürt miktarı %1'in üstünde olan kömürlerde kükürt'ün bir kısmı, anorganik pirit kükürdü halinde de bulunabilir. Linyitlerde kükürt miktarı %1-10 arasında değişebilir. Hidrojen, hem aromatik molekül hidrojeni, hem de alisiklik ve alifatik olefin hidrojeni halinde bulunur. Hidrojen miktarı da kömürün cinsine göre değişir.

Kömürler; benzen, naftalin, piridin ve kinolin gibi aromatik yapıların; alifatik, eterik, olefinik, tiyoeterik ve karbonil bağlarının köprü teşkil ettiği; hidroksil, metoksil, karboksil ve karbonil gibi fonksiyonel grupların bulunduğu, çok kompleks polimerik yapılar olarak bilinmektedirler. Kömürün kimyasal yapısını aydınlatmak için yapılan çalışmalar, ekstraksiyon, oksidasyon, piroliz, halojenasyon ve hidroliz ürünlerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Kömürün oksidasyonu çok farklı oksitleyicilerle gerçekleşmiştir. Bunlar; perklorik asit, nitrik asit, potasyumdikromat, hipoklorit, potasyum permanganat, hidrojenperoksit, fotokimyasal, elektrokimyasal, hava-amonyak, hava ve alkali nitro benzen ile olan oksidasyonlarıdır. Kömürün oksidasyonu farklı şartlarda gerçekleştirdiğinden elde edilen sonuçlarda kömür, organik çözücülerde kolayca çözünebilen düşük molekül ağırlıklı yapılara dönüşmüştür (Yılmaz, 1985; Van Krevelen, 1993). Oksitleyiciler genellikle kömürü parçalayarak önce hümik asitlere, sonra suda kısmen çözünebilen subhümik asitlere, oradan da CO, CO₂ ve küçük molekül ağırlıklı aromatik ve alifatik bileşiklere dönüştürürler. Araştırmacılar tarafından ileri sürülen yapı molekülleri, kömürün büyük molekülü, aromatik, alifatik, heterosiklik yapıda, karmaşık bir bileşimden oluştuğunu göstermektedir (Kara, 1988).

Kömür için ileri sürülen yapı Hill ve Lyon modelinden sonra; Şekil 1.8'de teorik olarak bir kömür makromolekülü önerilmiştir (Hambly, 1998). Bu makromolekülün aromatik karbon kümeleri diğer aromatik yapılara köprülerle bağlanmıştır. Köprülerin çoğu alifatiktir, fakat oksijen ve sülfür gibi diğer atomları da içerebilir. Eterler gibi oksijen içeren köprülerin zayıf bağ kuvvetine sahip oldukları düşünülmektedir. Bazı köprüler aromatik kümeler arasında tek bir bağ içerir, buna bi-aril bağ denir. Bağ kuvvetlerinin değişimi piroliz sırasında önemli olur çünkü zayıf bağlar önce kırılır. Bir de köprü oluşturmayan aromatik kümelere bağlantılar vardır ki bunlar yan zincirlerdir ve genel olarak alifatik ve karbonil fonksiyonel grupları içerirler. Kömürlerde bir de hareketli faz vardır, bu faz makromoleküle kuvvetli bağlanmamış küçük moleküler yapılar içerdiği düşünülmektedir. Bu hareketli faz a) ya kömürün moleküler yapısında yer almakta, b) veya kömür makromolekülünde hidrojen bağlarıyla veya Van der Waals tip etkileşimlerle zayıfça bağlanmıştır.



Şekil 1.8. Teorik olarak bir kömür makromolekülü (Hambly, 1998)

1.7. Humik Asit Tanımı, Oluşumu Ve Özellikleri

1.7.1. Humik Asitler ve kaynakları

Humik asitler; organik madde, bitkisel ve hayvansal kalıntıların kimyasal ve biyolojik humifikasyonu ile mikro organizmaların biyolojik aktiviteleri sonucu oluşur. Humik maddenin biyolojik merkezi, yani doğal humik maddenin başlıca fraksiyonu humik asitlerdir. Humik asitler bitkiler ile toprağa doğal ve organik bir yolla yaşamsal besin maddeleri, vitamin ve iz elementleri sağlamanın en mükemmel yoludur. Humik asitler toprakta, torf yataklarında, linyit katmanlarında, taze su kaynaklarında ve Leonardit madeninde bulunur (Aydeniz, 1885; Stevenson, 1982).

1.7.1.1. Leonardit (ham humik asit tuzu)

Leonardit eski çağlardan kalma bitkilerin basınç, sıcaklık, zaman ve jeolojik koşullar altında çökmesi, humifikasyonu ve başkalaşımıyla oluşan doğal organik

bir maddedir. Leonardit, yüksek oranda Humik Asitler ile karbon, makro ve mikro besin elementleri içeren, kömür düzeyine ulaşmamış tamamen doğal organik maddedir (Tablo 1.14.). Oluşumu milyonlarca yıl öncesi bitki ve hayvan kalıntılarının sıcaklık, nem, basınç, oksidasyon ve çok özel jeolojik şartlar gerektirdiğinden tabiatta nadir olarak bulunur ve kalitesi bölgeden bölgeye değişiklik gösterir. İçerdiği yüksek oranda humik asitlerden dolayı önemli bir ekonomik değere sahiptir. İlk defa ABD-Kuzey Dakota Eyaletinde Dr. Leonard tarafından bulunmuş olmasından dolayı bu adı almıştır. Leonardit adı ABD ve Dünyanın pekçok ülkesinde genellikle kabul edilmekle beraber bazı ülkelerde Humat, Organik Humat, Humalit veya Humus olarak da adlandırılmaktadır (<http://www.humintech.com/>). Leonardit'in bir maden olarak tanınması ve yaygın olarak kullanılmaya başlanması oldukça yenidir. Buna rağmen, şimdiden, bazı ülkelerin maden varlıkları listelerinde ve üretim tablolarında ayrı bir maden türü olarak yer almıştır (Schnitzer, 1978).

Leonardit nerelerde kullanılır?

Leonarditin yaygın olarak kullanıldığı başlıca alanlar şunlardır:

- a) Tarımda, organik toprak düzenleyicisi olarak
- b) Humik asit konsantresi (humat) üretiminde ana hammadde olarak
- c) Derin sondajlarda, sondaj çamuru katkı maddesi olarak (viskozite kontrolunda yayıcı-itici)
- d) Toprağın ıslah edilmesinde. Sanayi artıklarının kirlettiği toprağın ve bunların oluşturduğu bataklıkların tümüyle temizlenmesinde. Buralardaki kötü kokuların giderilmesinde.
- e) Zengin organik kolloidal mineraller içermesi nedeniyle, hayvan yemi katkı maddesi olarak
- f) Hava ve su filtre sistemlerinde.

Bunların dışında, Leonardit'in denizlerdeki petrol kirlenmeleri ile sulardaki radyoaktif kirlenmelerin temizlenmesinde ve insanlar için hazırlanan vitamin hapları ile ilaçlarda kullanılmasına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir.

Tablo 1.14. Linyit katmanları ve Leonardit'in fonksiyonel grupları

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

1.7.1.2. Leonardit içerisindeki humik asitler

Leonardit içerisindeki humik asitler şunlardır:

Humik Asit: pH'sı 2'den küçük olan asidik özellikteki sulara çözünmez. Daha yüksek pH derecelerindeki suda veya alkalik özellikteki çözeltilerde çözünebilir. Molekül kütlesi fazla olup uzun zincir molekül yapısındadır. Rengi koyu kahverengi ile siyah arasındadır.

Fulvik Asit: Bütün pH derecelerindeki (asidik veya bazik) suda veya çözeltilerde çözünebilir. Molekül kütlesi düşük olup, kısa zincir molekül yapısındadır. Rengi açık sarı ile sarı-kahverengi arasındadır.

1.7.1.3. Leonardit içerisindeki humik asit oranı

Bu konuda, uluslararası düzeyde kabul edilmiş bir standart bulunmamaktadır. Leonardit içerisindeki humik asit oranı çeşitli kaynaklarda % 40'dan % 90'a kadar değişmektedir. Bir kavram karışıklığını gidermek için "Leonardit içerisindeki humik asit oranı" ile ne kastedildiğinin açıklanması gerekir. Bütün yayınlarda, Leonardit üreticisi veya pazarlayıcısı firmaların kataloglarında, Leonardit'in en ayırt edici özelliği olarak humik asit oranı verilir. Burada kastedilen, Leonardit'in içerisindeki Humik ve Fulvik asit oranlarının toplamıdır (Schachtschabel ve ark., 1993).

1.7.1.4. Diğer humik asit kaynakları

En yüksek humik asit oranına sahip olan ve en önemli humik asit kaynağı, tartışmasız bir şekilde, Leonardit'dir (Tablo 1.15.). Leonardit, 70 milyon yıl süren bir humifikasyon sürecinin ürünüken, örnek olarak torfun oluşum süreci yalnızca birkaç bin yıl içinde tamamlanmaktadır. Leonardit ve diğer humik asit kaynakları arasındaki fark, Leonardit'in molekül yapısı nedeniyle aşırı derecede biyoaktif olma özelliğinde yatmaktadır. Bu biyolojik aktivite diğer organik maddelere nazaran beş kat daha güçlüdür ve bu nedenle bir kilo Leonardit diğer humik asit kaynaklarının 5 kilosuna eşdeğerdir (<http://www.humintech.com/>).

Tablo 1.15. Diğer doğal humik asit kaynakları

Doğal Kaynaklar	Humik ve fulvik asit oranları, %		
Leonardit humatlar	40	-----	90
Torf	10	-----	30
Sapropel Torf	10	-----	20
Linyit Katmanları	10	-----	30
Hayvan Gübresi	5	-----	15
Kompost	2	-----	5
Toprak	1	-----	5
Arıtma çamuru	1	-----	5
Taş kömürü	0	-----	1

Leonardit bir gübre değil, toprak düzenleyicisidir ve bitkiler için biyolojik çözücü ve biyolojik alıcı olarak görev yapar. Leonardit'in bir başka avantajı ise uzun süre etkili olmasıdır. Çünkü hayvan gübresi, kompost yada torf gibi çabuk parçalanıp yok olmamaktadır. Leonardit tamamiyle ayrılmıştır ve bu nedenle bitkilerle topraktaki azot gibi besinler için rekabet içine girmez. Tam ayrılmamış kompost gibi maddeler için geçerli olmayan bu durumda, topraktaki organik maddeler mikroorganizmalar yoluyla hızla tüketilir ve humus formasyonu oluşmadan tamamiyle mineralize olurlur (Aydeniz, 1985; Stevenson, 1982; Schnitzer, 1978; Schachtschabel ve ark., 1993).

Leonardit'in tarımda kullanımı esas olarak iki şekilde olur: Katı (granül yada Pelet) veya Leonardit'in ekstraksiyonu ile elde edilen humatları (sıvı veya toz) içeriği Tablo 1.16.'da verilmiştir.

Katı (Granül veya Pelet) Kullanım: Madenden çıkartılan Leonardit, kırılması, öğütülmesi, elenmesi, içerisindeki yabancı maddelerin temizlenmesi ve kurutulup suyunun alınması için bir dizi tesislerde, çeşitli ve uzun süreli işlemlerden geçirilir. Toprağın, bitkinin ve Leonardit'in türü ve özelliklerine göre değişen oranlarda homojenizasyon işleminden sonra toprakla karıştırılır.

Tablo 1.16. Leonardit'ten alkali ekstraksiyonla elde edilen granül humik madde içeriği

Özellikleri	İçeriği
Humik asitler	%85
Potasyum (K ₂ O)	%8
Demir (Fe)	%1
Nem	%6
Ve bitkiler için 20'den fazla fizyolojik olarak aktif iz elementler	
pH değeri (%1'lik solüsyon)	8-9
Yoğunluk	0,635 kg/L
Katyon değişim kapasitesi (CEC)	400-600 meq/100g
Suda çözünürlük	%100
Renk	siyah-kahverengi
Ürün tipi	ince, kristal granül
Toprak uygulaması olarak	Toprağın yapısını düzenler. Besin kaybını azaltır. Kök sistemi yoluyla besinlerin bitkilerce alınmasını kolaylaştırır. Kök gelişimini hızlandırır. Topraktaki mikrobiyolojik faaliyeti artırır.
Yaprak uygulaması olarak	Bitkilerin büyümesini hızlandırır. Bitkilerin verimliliğini ve kalitesini artırır. Yaprakların kökler yoluyla besinlerin alınmasını kolaylaştırır. Tarımsal ilaçların etkinliğini artırır.

Humat olarak (sıvı veya toz) kullanım: Leonardit, potasyum hidroksit ile reaktörlerde kimyasal işleme sokularak ham sıvı humik asit elde edilir. Homojenizasyon ve filtrasyon işlemlerinden geçirilen sıvı humik asit şişelenip satılır. Yada konsantre işlemine tabi tutularak kurutulup toz haline getirilerek pekatlenip satışa sunulur. Sıvı yada toz humik asitler (Toz humatlar suda tamamen eriyebilme özelliğine sahiptir) sulama suyuna karıştırılarak kullanılacağı gibi, yapraktan da uygulanabilir. Leonardit ve Leonardit'ten elde edilen humik asitler bütün Dünya ülkelerince kabul edilmiş olan Organik (Ekolojik) tarıma tam uygunluk sertifikasına da sahiptir (<http://www.humintech.com/>).

1.7.2. Polimerik polihidroksi asitlerin kompleks yapısında bulunanlar

Humus polimerik polihidroksi asitler olup çözünürlüklerine bağlı olarak dört gruba ayrılır;

Humik asit: Yüksek molekül kütlesine sahip olup, koyu kahverengi renkte ve uzun zincirli bir yapıya sahiptir ve alkali çözütücüde ekstrakte edildikten sonra kuvvetli asitlerle (HCl) çöktürülebilen.

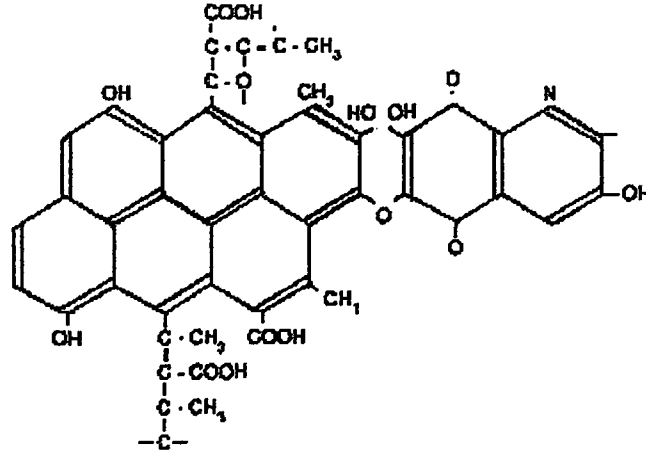
Ulmik asit: Bu grubun alkolde çözünen kısmına Ulmik asit denir. Humatomelanik asit olarak da adlandırılır ve derişik asit ve bazlar tarafından humik maddelerden ekstrakte edilemeyen.

Fulvik asit: Molekül kütlesi düşük olup, sarı renkte ve alkalın ekstraktın asitleştirilmesi durumunda çözelti içerisinde bulunan, kısa zincirli bir yapıya sahiptir.

Fulfonik asit: Humik, Fulvik ve Ulmik asitlerin sinerjistik bir kombinasyonudur; yapısında çok ufak bir kısım olarak bulunur. Suda çözünebilir.

Mineraller: Bunların dışında en önemli özelliklerinden birisi de yapısında iz elementleri ve mineralleri de bulundurmasıdır. Bunları şöyle sıralayabiliriz : Silisyum (Si), Alüminyum (Al), Sodyum (Na), Potasyum (K), Demir (Fe), Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg), Mangan (Mn), Fosfor (P), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Kobalt (Co) ve Kükürt (S).

Benzer karboksil fenolik asitlerin (karbonil, birleşik karbonil veya aromatik metilen ya da metil veya iyonik karboksil fenolik ya da karboksilik OH, alifatik CH ve benzeri gibi) çeşitlerinden meydana gelen humik asit içerisinde bulunan ana organik gruplar IR spekturumu çekilerek belirlenebilmektedir (Şekil 1. 9.). Humik asitler gerek karbon gerekse aromatik karbon zincirlerine bağlı H, OH ve bu gibi değişik sayıda benzer kökleri içeren moleküler yapılarına sahiptir. Molekül kütlesi 100-100000 arasında değişir ve tarımda küçük moleküllü humik asitlerin daha aktif olduğu bilinmektedir (Lobartini ve ark., 1997; Chiou, 1989). Humik asitlerin en önemli özelliği, çözünemez metal iyonlarını, oksitler ve hidroksitleri, birleştirme ve daha sonra gerektiği zaman, yavaş ve sürekli olarak bitkilere salıverme yeteneğidir (Eyüpoğlu, 1999).



Şekil 1.9. Humik asit parçasının yapı diyagramı

1.8. Aktif Karbon Tanımı, Oluşumu Ve Özellikleri

1.8.1. Aktif karbon, kaynakları ve uygulama alanları

Aktifleştirilmiş karbon (aktif karbon, aktif kömür) başlıca iki ana sınıfa ayrılabilirler; gaz ve buharların adsorpsiyonu için kullanılan, çoğunlukla granül halindeki malzeme ve sıvıların saflaştırılması için kullanılan, toz halindeki malzeme.

Karbon yeryüzündeki en çok bileşik yapan elementtir. Karbon tüm organik bileşiklerde temel yapı taşlarının oluşumunu sağlar. Aktif karbon üretiminde birçok organik hammadde kullanılır. Aktif karbon imalatında tercih edilen hammaddeler ve üretim yöntemi ilgili kullanım alanı, prosesin yapısı, ortamdan uzaklaştırılacak istenmeyen maddelerin özellikleri, maliyet unsurları faktörlerine göre tercih edilir. Üretim yöntemi temel olarak buharla aktifleştirilmiş veya kimyasal olarak aktifleştirme olarak ikiye ayrılabilir. Hammadde seçiminde ise orman yangını ve selüloz artıklarından, odundan, meyve çekirdeklerine, kömür veya hayvansal kökenli kan veya serumlarından elde edilir. Burada seçim tamamen kullanım yeri ile ilgilidir.

Aktif karbonun farklı fonksiyonlarına göre dikkate değer uygulamaları:

1. Adsorpsiyon: En iyi bilinen mekanizmasıdır,
2. Fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals kuvvetleri),

3. Kemisorpsiyon,
4. İndirgenme: İndirgenme reaksiyonlar üzerinden sudaki klorun giderilmesi,
5. Kataliz: Katalitik ajanların taşınımıyla veya kimyasal dönüşme,
6. Biyolojik kütlelerin ayrılması: biyolojik filtrelerde destek materyaller,
7. Kimyasalların ayrılması: Sıvılardaki renkliliğin giderilmesi.

Her amaç için etkili olabilen, belirli bir aktif kömür yoktur. Aktif kömür, çok büyük yüzey alanı ve gözenek hacmi ile, bir renk giderici olarak, odun kömüründen yüz kat ve kemik kömüründen en az kırk kat daha etkilidir. 1 gram aktif karbonun 1140 m² veya daha fazla, aktif alana sahip olduğu hesaplanmıştır. Aktif karbon tarafından adsorplanan madde miktarı, şaşılabacak kadar fazla olup; bu miktar, benzin, benzen ve karbon tetraklorür gibi buharların, dörtte birinden eşdeğer miktarına kadardır. Aktif karbonun uygulama alanları Tablo 1.17.'de verilmiştir.

1.8.2. Aktif karbon üretimi

Petrol koku, testere talaşı, linyit, taş kömürü, odun, odun kömürü, fındık kabukları ve meyve çekirdekleri (sert çekirdekler) gibi pek çok karbonlu madde, aktif karbonun üretiminde kullanılabilir. Fakat üretilecek aktif karbonun özellikleri yalnız kullanılacak maddeye bağımlı olmayıp, aktifleştirme yöntemine de bağımlıdır. Renk gidermede kullanılan aktif karbon, çoğunlukla toz halinde kullanılır. Bu sebeple ham maddeler ya yapısız veya zayıf yapılıdır. Testere talaşı ve linyit, bu tipte bir aktif karbon verir. Buhar adsorplayan karbon sert granüller halinde kullanılır ve çoğunlukla Hindistan cevizi kabuklarından, meyve çekirdeklerinden, briketlenmiş taş veya odun kömüründen üretilir (<http://www.aktifkarbon.com/>).

Aktifleştirme fiziksel bir değişimdir ve bu esnada, hidrokarbonların uzaklaştırılması ile, karbonun yüzeyi çok büyük bir oranda arttırılır. Aktifleştirme konusunda çeşitli yöntemler vardır. En yaygın kullanılanı, karbonlu maddelerin hava, subuharı veya karbon dioksit gibi yükseltgen bir gazla işleme sokulması ve ham maddenin, çinko klorür veya fosforik asit gibi, kimyasal bir maddenin var olduğu ortamda, karbonizasyona uğratılmasıdır. Yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda moleküler boyutları ve gözeneklerinin dizilişi ile güçlü bir adsorbant elde edilir. Aktif karbonun içerdiği fonksiyonel gruplar Şekil 1.10.'da, aktif karbon üretimi için Şekil 1.11.'de akım diyagramı verilmiştir.

Tablo 1.17. Aktif karbonun uygulama alanları**Gaz ve Buharların Adsorpsiyonu (gaz adsorplayan karbon)**

1. Askeri ve endüstriyel amaçlı gaz maskelerinde ve diğer cihazlarda adsorplayıcı madde.
2. Doğal gazdan benzinin kazanılması.
3. Yapay üretilmiş gazdan benzinin kazanılması.
4. Rayon, lastik ürünleri, suni deri, saydam ambalajlar, film, dumansız barut ve plastikler gibi maddelerin üretilmesi ve rotogravür baskı, kuru temizleme, metallerin yağlardan temizlenmesi, çözücü ekstraksiyonu, fermentasyon, vb. gibi prosesler esnasında oluşan çözücü buharlarının geri kazanılması.
5. Hidrojen, azot, helyum, asetilen, amonyak, karbon dioksit ve karbon monoksit gibi gazlardan, yabancı maddelerin uzaklaştırılması.
6. Yapay ve sentez edilmiş gazdan, aktif karbon kullanılarak organik kükürt bileşikler, H_2S ve diğer yabancı maddelerin uzaklaştırılması.
7. Havalandırma esnasında havadaki kokunun giderilmesi, hoş olmayan kokuların ortadan kaldırılması vb. gibi işlerde.
8. Nükleonik reaktörlerden yayılan radyo-aktif ışınlamaların absorplanması ve aktif kömür yatağında, bozunmaları tamamlanıncaya kadar saklanmaları.

Sıvılarda Renk giderme ve Saflaştırma (renk gideren karbon)

1. Şeker kamışı, şeker pancarı, glukoz ve diğer şurupların rafinasyonu.
2. Pamuk çekirdeği yağı, Hindistan cevizi yağı gibi bitkisel ve hayvansal yağların, mumlarının rafinasyonu.
3. Jelatin, sirke, kakao yağı, petkin, meyva suları ve alkollü içkiler gibi gıda maddelerinden, yabancı maddelerin uzaklaştırılması.
4. Farmasotik ve diğer kimyasal maddelerden, asitler dahil, yabancı maddelerin uzaklaştırılması.
5. Su saflaştırılmada tad, koku ve renk giderme.
6. Kullanılmış yağlardan, kuru-temizleme çözücülerinden, elektriksiz kaplama çözeltilerinden, şuruplardan yabancı maddelerin uzaklaştırılması.
7. Çözeltilerden metallerin altın, gümüş vb. uzaklaştırılması.

Katalizör ve katalizör Destek Maddesi (gaz adsorplayan karbon)

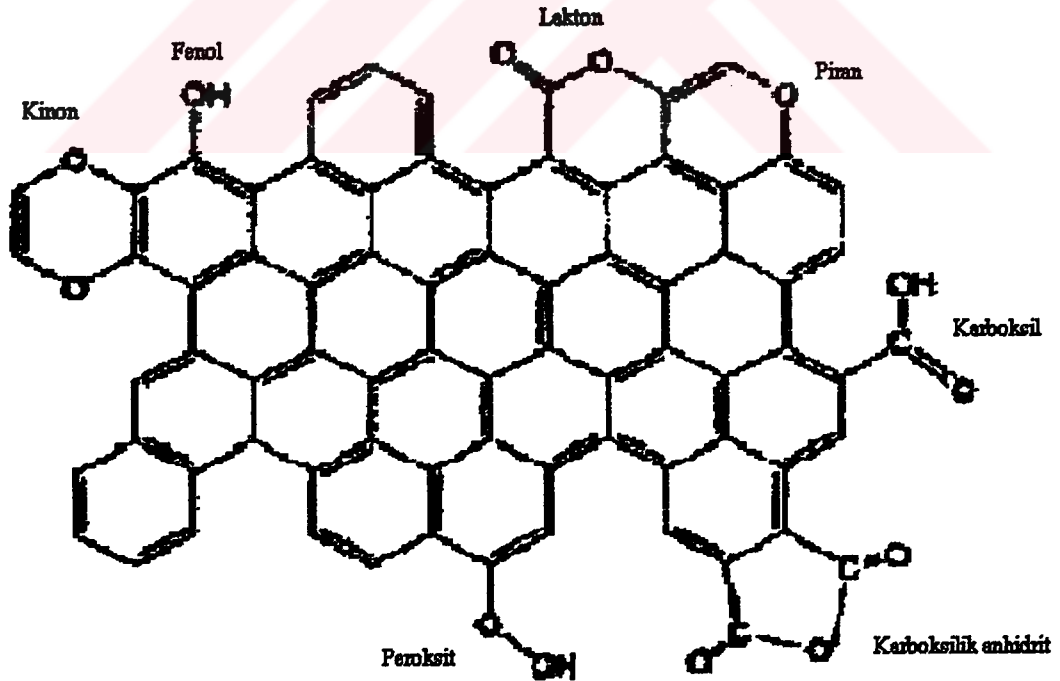
1. Vinil klorür üretimi için kullanılan, $HgCl_2$ katalizörüne destek (taşıma) maddesi.
2. Vinil asetat üretimi için kullanılan, çinko asetat katalizörüne destek maddesi.
3. Fosgen üretimi.
4. Hidrojenasyon katalizörleri vb. için taşıyıcı.

İlaç

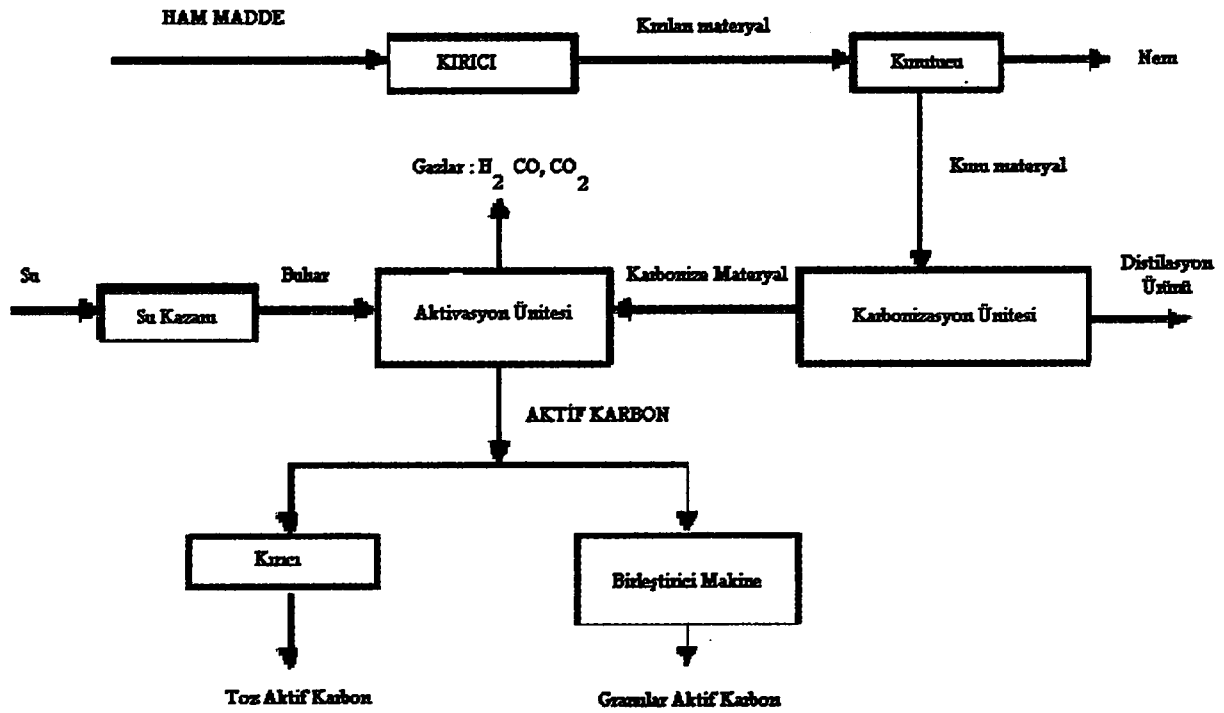
1. Gazlar, toksinler ve zehirlerin adsorpsiyonu için (dahili) ilaç.
2. Yönlendiren adsorplayıcı ilaçlar.
3. Ülser ve yaralardan oluşan kokular için (harici) adsorplayıcı madde.

Gazlarda oksidasyon uygulayan aktifleştirme yöntemi, uçucu maddelerin çoğunluğunu uzaklaştırmaya yeterli olan, fakat oluşan gazları parçalamak için yeterli olmayan bir sıcaklıkta, karbonizasyon reaksiyonu veren karbonlu maddeler kullanır. Karbonize olan madde, $800^{\circ}-985^{\circ}C$ da fırın veya imbikte, çoğunlukla subuharı veya

karbon dioksit olmak üzere, yükseltgen gazların etkisine bırakılır. Koşullar, adsorplanmış hidrokarbonların tümünün, uzaklaştırılmalarına izin verecek yönde kontrol edilir ve böylelikle, bir kısım karbonun yüzey alanı büyür. Kimyasal emdirme maddesinin kullanılması karbonizasyon prosesinin, karbon yüzeyinde hidrokarbonların birikmesini önleyecek koşullar altında ilerlemesini sağlar. Ham madde, testere talaşı veya turba, kimyasal madde ile karıştırılır, kurutulur ve 850°C da kadar yükselebilen bir sıcaklıkta, kalsine edilir. Karbonizasyon tamamlandığı zaman, artakalan emdirme maddesi, su ile ekstrakte edilerek uzaklaştırılır. Aktif karbon, yaklaşık 37 °C da pratik olarak herhangi bir organik çözücüsü adsorplayabilir ve 120 °C veya daha yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığı zaman, onu bırakır. Aktif karbon ekstruderden çekilerek şekillendirilebilmekte ve böylece granülleştirilmiş toz aktif karbona oranla yaklaşık yarı değerinde hava direnci oluşturur. İster tablet ister granül halinde olsun, aktif karbonun sebep olduğu basınç düşüşü başlıca, ortalama tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Tabletlenmiş madde, daha düzenli dolgulamayı güvenlik altına alır ve bu sebeple, daha düzenli hava akımı sağlar.



Şekil 1.10. Aktif kömür heterosiklik monomer çekirdeklerden oluşmuş fonksiyonel oksijen grupları içerir



Şekil 1.11. Aktif karbon üretimi için akım diyagramı

Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeler, aktif karbonun gözenek dağılımı ve yüzey alanında büyük öneme sahiptir. Böylece farklı ham maddelerden farklı adsorban kalitesine sahip aktif karbonlar üretilir. Tablo 1.18.'de kullanılan ham maddeler arasındaki bazı farklılıklar verilmiştir. Fındık, Hindistan cevizi kabuklarından üretilen aktif karbon büyük mikrogözenek hacimleri içerir. Bu karbonlar çok iyi adsorplayıcıdır. Fakat ham maddelerin miktarları kömür veya odundan çok daha sınırlıdır.

Aktif karbon yüksek iç gözenekliliği ile karbonlu adsorplayıcı maddedir ve bu yüzeyden geniş iç yüzey alanına sahiptir. 1g ticari aktif karbonun iç yüzey alanı 500-1500 m²/g sahiptir. 2500 m²/g çıkabilir. PAC (toz) parça büyüklüğü 1-150 mikron, GAC (granülleştirilen veya çekilen) 0,5-4 mm arasındadır.

Tablo 1.18. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeler arasında kullanım farkları

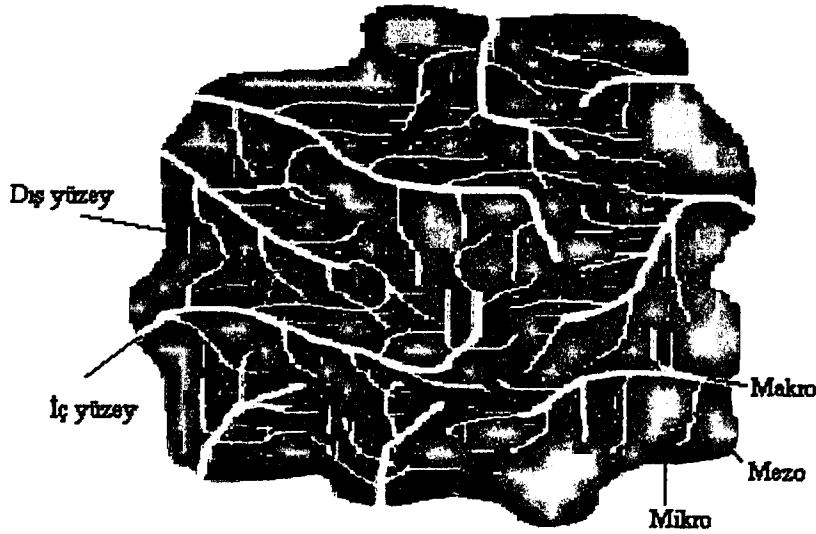
Ham Madde	Yoğunluk kg/L	AC'nin Dokusu	Uygulamaları
Yumuşak Odun	0,4-0,5	Yumuşak geniş gözenek hacimli	Su fazı adsorpsiyon
Fındık Kabukları	1,4	Sert geniş mikrogözenek hacimli	Buhar fazı adsorpsiyon
Taş Kömürü	1,5-1,8	Sert geniş gözenek hacimli	Gaz buhar adsorpsiyon
Linyit	1,00-1,35	Sert küçük gözenek hacimli	Atık su arıtımında

Aktif karbonlar arasında en büyük farklılaşmayı sağlayan en önemli parametre karbon granülü içindeki kanalların tanecik içinde dağılım şeklidir. Kalın çaplarla başlayan kanallar daha sonra orta büyüklükte ve daha sonra da ince kanallarla sonlanan labirent şeklinde oluşumlar bir aktif karbon zerresinin oluşumunu sağlar. Bu değişik çaplardaki kanalların oransal dağılımı ise tutulması istenilen istenmeyen elemanların özellikleri ile alakalıdır. Eğer yanlış bir karbon seçimi yapılırsa istenmeyen elemanlarla beraber yok olmasını istemediğimiz unsurları da ilgili ortamdan uzaklaştırmış olabiliriz.

Aktif karbon seçiminde her ne kadar kanal çaplarının dağılımı önemli de olsa yerine göre hammadde olarak kullanılan materyal ve onu işleme tekniği de önemlidir. Doğal kömürden elde edeceğimiz aktif karbonu tıbbi amaçla kullanamadığımız gibi kan veya serumlardan elde ettiğimiz aktif karbonu atık su arıtımında kullanmak verimli değildir. Yöntem olarak kimyasal olarak aktifleştirilmiş olan aktif karbonu içme suyu hazırlama tesislerinde kullanamayacağımız gibi sadece buharla aktifleştirilmiş odundan yapılmış granül aktif karbonu sert akışlı kolonlarda kullanmanız zorlaşacaktır.

Aktifleştirmede kullanılan hammaddelerin çoğu, işlenmemiş halde normal olarak 10-15 m²/gram iç yüzey alanına sahiptirler. Aktifleştirme işlemi, karbonun buhar kullanılarak kontrollü bir oksitlenmeye maruz bırakılması ve böylece, iç yüzey alanının yüksek ölçüde artmış duruma ulaşmasıdır.

İç yüzey alanının 700-1500 m²/gram arasında artışı, proses koşullarına ve kullanılan hammaddenin cinsine bağlıdır. İç yüzey alanı değişik çaplardaki gözeneklerin çok gelişmiş bir şebekesi ile meydana gelir. Gözenek çaplarının IUPAC'a göre sınıflandırması; mikro delikler 20 Å° 'dan az (yarıçapı 2nm altında), meso delikler 20 – 200 Å° (2-50 nm), makro delikler 200 Å° 'dan büyük (50 nm üzerinde)'dir. Şekil 1.12.'de aktif karbon yüzeyindeki gözenek çapları şematik olarak gösterilmiştir.



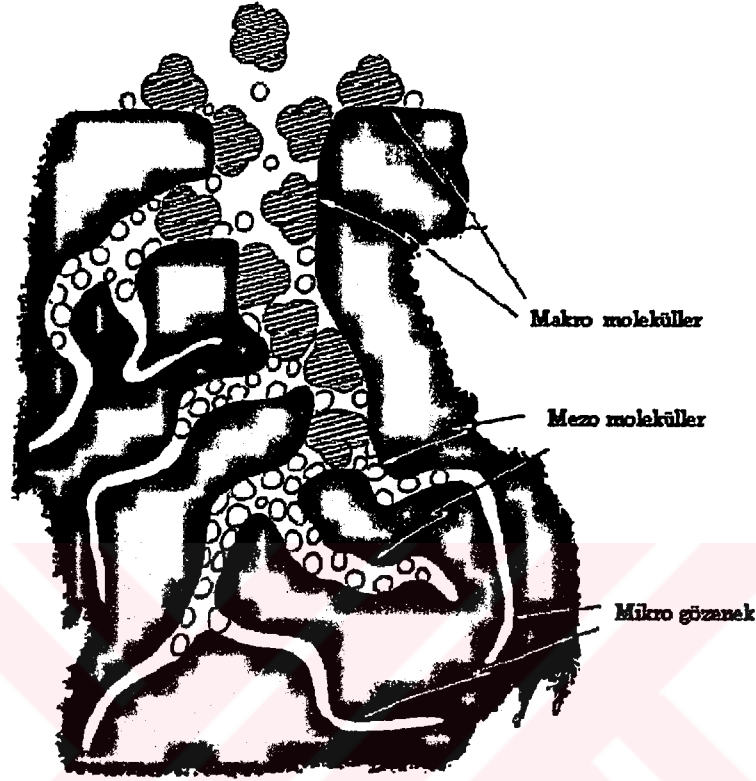
Şekil 1.12. Aktif karbon yüzeyindeki gözenek çaplarının şematik gösterimi

Yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda moleküler boyutları ve gözeneklerinin dizilişi ile güçlü bir adsorbant elde edilir. Bir elektron mikroskobu ile izlendiğinde gözenek gelişimi açıkça görülebilir. Uyandırdığı izlenim bir banyo süngeri gibidir. Küçük hacimde olmasına karşılık, gözeneklerin bu yüksek konsantrasyonu şaşılacak bir alana sahiptir. Örnekmek gerekirse bir çay kaşığı kadar aktif karbonun iç yüzeyi yaklaşık bir futbol sahasının alanına sahiptir ki bu da çok yüksek adsorbsiyon özelliğini açıklar. Aktive edilmiş karbon (800-1600 m²/g BET N₂) değerlerini taşır.

1.8.3. Aktif karbonun adsorpsiyonu ile organik kirliliklerin ayrılması

Aktif karbonun, organik bileşikler adsorpsiyon gücü çok önemlidir. Organik maddelerin polar olmayan doğası sebebiyle karbon parçacıklarına ilgilidir. Aslında bir organik bileşiğin adsorpsiyonunda aktif karbonun etkisi sudaki bileşiklerin çözünürlüğü ve bileşiklerin bir fonksiyonu olan polaritedir. Büyük moleküller küçük moleküllerden aktif karbon üzerinde daha güçlü bir adsorpsiyon yapma eğilimindedirler (Şekil 1.13.). Moleküllerin polariteleri moleküle fonksiyonel grupların ilavesiyle artmaktadır. Bu yüzden çözünürlük artar. İlginç olan molekül üzerindeki grupların yeri adsorpsiyonda etkili değildir. Fakat grupların sayısı etkinin

büyükliğini göstermede etkindir. Büyük moleküllerin daha düşük adsorpsiyonu moleküllerin boyu ile açıklanabilir. Fakat büyük moleküller büyük yüzeye sahiptirler. Moleküller arası bilinen zayıf Van der Waals kuvvetlerle açıklanır.



Şekil. 1.13. Aktif karbon gözenekleri içindeki moleküllerin oluşturdukları görüntü

1.8.4. Aktif karbonun adsorpsiyonu ile inorganik kirliliklerin ayrılması

İnorganik bileşenlerin aktif karbon ile adsorpsiyonunun kimyası tespit edilememiştir. Bu kimyasalların düşük seviyelerinin ayrılmasında fiziksel adsorpsiyon mekanizmaları sebebiyle etkili olabilir.

Anyonlar ve katyonlar aktif karbon ile sudan ayrılmıştır. İyonik türler için karbonun tercihli adsorpsiyon yaptığı ve katyon tercih sırası; $H^+ > Al^{3+} > Ca^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$ anyonlar için; NO_3^- iyonu yerine Cl^- iyonu tercih edilir. Bu iyonların sorpsiyon özelliklerinde en önemli rol pH rolüdür. Çünkü düşük pH da H^+ iyonunun

tercihinde büyük miktarlar sağlayacaktır. Diğer iyonların boşluğu potansiyel adsorpsiyon bölgelerinde yer alabilirler. pH değişmeksizin bile inorganik bileşikler karbon üzerinde adsorplayabilme oranları geniş bir seçimlilik verir. Örneğin çözülmüş tuzlar KCl ve Na₂SO₄ gibi sorpsiyon yeteneği olmayan tuzlardır. İyot ise bilinen en iyi adsorplayabilen maddelerden birisidir. İyonlar ve bileşiklerin çok düşük konsantrasyonlarda bile adsorpsiyon yapabilir. Örneğin içme suyu filtrelerinde kullanılan karbon, kurşun konsantrasyonunu 100 ppb'den 15 ppb'ye kadar azaltmıştır. Metaller çözeltide iyonlar ya da sulu iyonik kompleksler halinde bulunur. Karbon tüm bilinen formları adsorpsiyonunda etkilidir. Endüstriyel atık sulardaki metalleri aktif karbonun adsorpsiyonuyla ayırabiliriz. Aktif karbon ile ayrılan metaller Cd²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, CN⁻dir.

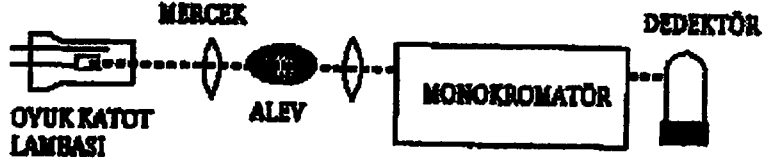
1. 9. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Spektroskopi, madde ile ışının etkileşimi olarak tanımlanmaktadır. Spektroskopik çalışmalarda, madde ile ışının etkileşimi sonucu, ışığın absorplanması, yayılması ve dağılması gibi özellikleri kullanılarak, maddelerin hem kalitatif hem de kantitatif analizi yapılabilmektedir.

AAS, elementlerin temel durumda gaz haldeki atomlarının, üzerlerine gönderilen ışını absorplaması ilkesine dayanmaktadır. Işını absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden daha üst enerji düzeyine çıkarlar. Adsorpsiyon miktarı temel haldeki serbest atom sayısına bağlı olarak değişmektedir. AAS tekniğinde, incelenen elementin konsantrasyonu, atomların üzerine gönderilen ışın şiddeti ile atomlar tarafından absorplanan ışın şiddetinin mukayese edilmesiyle tespit edilebilir. AAS'nin temel kısımları Şekil 1.14.'de gösterilmiştir.

AAS'nin temel bileşenleri, incelenen elementin atomları tarafından absorplanacak ışınmayı sağlayan ışın kaynağı, numunenin atomlarına ayırdığı atomlaştırıcı, incelenen elementin dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektörden oluşmaktadır.

Işık kaynağından çıkan, uyarılan atomlar; temel enerji seviyesine dönerken belli dalga boyuna sahip olan rezonans ışını yayarlar. Rezonans ışını atomlaştırmacıda bulunan serbest atomlar tarafından absorbe edilerek ölçüm gerçekleştirilir.



Şekil 1.14. AAS'nin temel kısımları

AAS yönteminde, kimyasal, iyonlaşma, spektrum ve zemin olmak üzere girişimleri sınıflandırabiliriz. Kimyasal girişimler; özellikle alevli atomlaştırmacılarda oluşan, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom konsantrasyonunun azalmasına, dolayısıyla hatalı ölçüme neden olur. İyonlaşma girişimleri; atomlaştırmacıda bulunan atomların büyük bir kısmının verilen sıcaklıkla iyonlaşmasıyla oluşur. Spektrum girişimleri; pozitif veya negatif hatalara sebep olabilirler. Burada, absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu girişimler oluşmaktadır. Zemin girişimleri ise; örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkarlar. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi çeşitli yollarla olabilir. Kullandığımız AAS'de zemin girişimleri, sürekli ışık kaynağı kullanılarak önlenmektedir. Spektrometreye oyuk katod lambasına ek olarak, geniş bir dalga boyu aralığında ışıma yapabilen döteryum ışık kaynağı yerleştirilmiştir. Oyuk katod lambasının yaydığı ışık, atomlaştırmacıda bulunan analizi yapılan elementin atomları ve zemin girişimine sebep olan türler tarafından absorplanır. Döteryum lambasının yaydığı ışın ise sadece zemin girişimlerine sebep olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanacağından, girişim önlenmiş olur (Acar, 1996; Tor, 2001; Yıldız ve ark., 1997; Faton ve ark., 1995; Gündüz, 1993; Skoog ve ark., 1998).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

2.1.1. Linyit ile çalışmalar

Arpa ve ark., (2000), tarafından yapılan çalışmada Türkiye Beypazarı düşük ranklı kömür kullanarak düşük ya da orta seviyede kirlilik gösteren sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Kömür yüzeylerinde karboksilik ve fenolik hidroksit fonksiyonel grupları bulunduğundan, iyon değiştirmeyle çözeltiden katyonları uzaklaştırmak, bu adsorbsiyon bölgeleriyle olmaktadır. Atık su numuneleri Ege Bölgesinde maden endüstrisi bölgesinden alınmıştır. Düşük ranklı kömürlerin etkili bir şekilde sulardan Hg^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} katyonlarını uzaklaştırabileceği gözlenmiştir. Yüksek pH'da daha iyi tutulma kömürle metal iyonlarının şelatlaşmayla daha iyi reaksiyona girmelerindendir.

Karabulut ve ark., (2000), ise düşük ranklı Türk kömürlerinde sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları kesikli kaplarda adsorpsiyonuyla uzaklaştırmışlardır. Kömür yüzeyindeki karboksilik ve fenolik hidroksit fonksiyonel gruplarının, iyon değiştirmeyle çözeltiden katyonları uzaklaştırdığı belirtilmiştir.

Ho ve McKay (1999), turbo kullanarak sulu çözeltilerden bakır ve nikel iyonlarının sorpsiyonunu çalışmışlardır. Turbo'nun yapısı içindeki karboksilik asitlerin çokluğu tek bileşenli metal iyonlarının sorpsiyonu için oldukça yüksek kapasiteye sahip olduğunu göstermektedir. Butler ve Ockrent modeli kullanılarak çeşitli metal iyon konsantrasyonlarında kesikli sistemlerde karşılaştırmalı sorpsiyon etkileri çalışılmıştır.

Lalvani ve ark., (2000), 6 değerli kromun ligninle adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Lignin ve aktif karbon ile metal giderilmesinde; adsorpsiyon izotermi ve kinetik bilgiler tartışılmıştır.

Lakatos ve ark., (2001), değişik kömür çeşitleri kullanarak Cr(VI) ayırımında en iyi şartları belirlemeye çalışmışlar. Daha sonra yaptıkları çalışmada (2002), Sulu çözeltilerde 6 değerli krom iyonunun Cr^{3+} 'e indirgenmesi ve kömür sorbentleri ile giderilmesi çalışılmıştır. Cr(VI) miktarları 1,5-difenil karbazid ile kompleks oluşturarak, kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. 2003 yılında yaptıkları bir

çalışmada ise anorganik ve organik sorbentler aktif karbon, alümina, kil mineralleri, zeolitler ve kömürler ile Cu(II), Cr(III) ve Cr(VI) için farklı pH'larda çalışmışlardır. Adsorpsiyonun elektron transferi ile gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir.

Yabe ve Oliveira (2003), endüstriyel atık sularında bulunan metallerin kum, silika, kömür ve alümina kullanılarak giderilmesi çalışmaları incelenerek yorumlamışlardır.

Brown ve ark., (2000), atık sularda bulunan metallerin turbo kömürler kullanılarak giderilmesi çalışmaları incelenerek yorumlamıştır. Turbo kömürlerin toksik metallerin giderilmesinde kullanılan uygun sorbent olduğu açıklamışlardır.

2.1.2. Hümik asit ile çalışmalar

Humik asitin toprakların tuzluluk seviyelerinin düşürülmesinde (Gumuzzio ve ark., 1985), renk gidermesinde (Schulze ve ark., 1993), metallerle şelat bağları oluşturulmasında (Meisel ve ark., 1977) ve ağır metallerin toksik etkisini azaltmasında etkili olduğu araştırmalarla ortaya konulmuştur (Gerzabek ve Ullah, 1990). Ancak, toprağa humik asit kapsamı yüksek humik maddeler ilave edildiğinde, bünyesinde yeterli fulvik asit bulunmayacağı için faydaları da görülemeyecektir. Fulvik asit, topraklarda agregatların oluşmasında (Mishra ve Srivastava, 1990), kation değişim kapasitesinde (El-Damaty ve ark., 1975), mikroorganizma faaliyetlerine olumlu etkilerinin olduğu ve ağır metallerin toksik etkisini azalttığı belirlenmiştir (Gerzabek ve Ullah, 1990). Yüksek dozlu humik asitin toprağa verilmesi durumunda, humik asitten fulvik asite dönüşümü olsa da; toprak içindeki humik asit, fulvik asit arasındaki denge bozulmaktadır. Bunun yanında, sıcak iklim, yetersiz su ve toprak pH'larının mikroorganizma faaliyeti için uygun olması durumunda, ilave ettiğimiz humik asitler fulvik asitten daha fazla huminlere de dönüşmektedir. Huminlerin toprak ve bitkilere yararının olmadığı, topraktaki humik maddelerin alınma işleminde kullanılan kimyasallarla bile topraktan alınamadığı unutulmamalıdır.

Kara (1988), hümik asitler üzerine yaptığı çalışmada kromatografik metodlardan geniş bir şekilde faydalanmıştır. Konya bölgesi linyitlerinden elde ettiği

humik asitler ile bazı amino asitleri cinslerine göre farkı çözücüler kullanarak kromatoğrafik metodlarla tayin etmiştir.

Novak ve ark., (2001), tarafından yapılan çalışmada North-Bohemia kömür havzasında çıkarılan genç kömürlerden alkali ekstraksiyonla humik asitler elde edilmiştir. Humik asitlerin karakteristik özellikleri; kimyasal analiz, moleküler kütle dağılımı, $E4/E6$ katsayısı, IR spekturumu, ^{13}C -NMR spekturum ve EPR spekturumları incelenmiştir.

Cezikova ve ark., (2001), North-Bohemia kömüründen elde edilen humik asitler üzerinde çeşitli metallerin etkileşimi araştırılmıştır. pH arttıkça sorpsiyonun artması humik asitlerin yüzeyinin metal tutumunda oldukça bağımlı olduğu bulunmuştur. Metal humat bağından metal bağlama kapasiteleri tahmin edilmiştir.

Madronova ve ark., 2001, North-Bohemia kömür havzasında çıkarılan kömürlerden humik asitler elde edilip humik asitlerin iyon değiştirme özellikleri araştırılmıştır. Humik asitle hazırlanan kolonlardan Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} metal çözeltileri geçirilerek tutulan metal miktarları AAS'de ölçülmüştür.

Warwick ve ark., (1997), nikel iyonunun humik asitle denge reaksiyonu $4^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $60^{\circ}C$ ve $80^{\circ}C$ sıcaklıklarda incelenmiştir. Deneyler pH 4.5 ve 6.5'te yapılmıştır. Denge çalışmaları kesikli kaplar ve kolon çalışmaları şeklindedir. Ni-humik asit bağlanmasının sıcaklığın artmasıyla azaldığı gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda koagülasyon ve metal bağlanmasının azaldığı belirtilmektedir.

Warwick ve ark., (1997), kadmiyum ve çinko iyonlarının humik asitle denge reaksiyonu, katyon değişim kapasiteleri pH değişimi ile incelenmiştir. Denge çalışmaları kolon kullanılarak yapılmış olup, kolonlarda saf kum ve kum karışımları kullanılmıştır.

Korelezuk, (2000), humik asit ve Cr^{3+} ortamında $Cr(VI)$ 'nın Voltametrik tayini yapılmıştır. Toprak numunelerinde $Cr(VI)$ tayininde kullanılan spektrofotometre metodu ile karşılaştırma yapılmıştır. Genel yabancı iyonların etkisi incelenmiştir.

Newcombe, (1994), içme suyu arıtımında kullanılan granül aktif karbon (GAC) filtrelerine çözünür humik maddelerin etkisi incelenmiştir. Aktif karbon

filtrelerinin yüzeyinden humik maddelerinin sökülmesiyle verimin arttığı görülmüştür.

Tombaez ve ark., (2000), alüminyum oksit ile humik asitlerin etkileşimine pH'nın ve iyonik şiddetin etkisi çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi pH 5.5, 8.5 ve 9.5 değerlerinde çalışılmıştır.

Datta ve ark., (2001), tarafından tabii ve sentetik humik asitlerin Cd^{2+} iyonu ile kompleksleştirme yeteneği incelenmiştir. Ölçümler potansiyometrik titrasyon metodu ile yapılmıştır. Sulu fazdaki Cd^{2+} iyonu ile humik asitin kompleksleşme kararlılık sabiti iyon değiştirme metodu kullanılarak yapılmıştır.

Pandey ve ark., (2000), humik asitte bulunan hidroksil, fenoksil ve karboksil gruplarının metallerle koordinasyon bileşikler oluşturularak iyon değiştirme metodu ile (Dowex reçinesi ile) denge sabitlerini bulmuşlardır.

Gao ve ark., (1999), sulu çözeltideki metal iyonlarının British Isles bölgesinde bulunan turbolar, ve bu turbolardan elde edilen humik asitlerle etkileşimi araştırılmışlardır. Aldrich ve Fluka'dan temin edilen ticari humik asit ile sonuçlar karşılaştırılmıştır. Humik asitler ile Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} 'un kompleks kararlılık sabitlerinin tayini iyon değiştirme metodu kullanılarak yapılmıştır.

Appelblad ve ark., (1999), tabii sularda bulunan serbest metal iyonlarını ve metal-humik komplekslerinin tayini ICP ile yapılmıştır. Sistemde anyon ve katyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Sephadex A-25 / Chelex 100 ve Dowex 1x8 / Chelamin reçineleri kullanılarak metallerin ön deriştirilmesi yapılmıştır.

2.1.3. Aktif karbon ile çalışmalar

Gabaldon ve ark., (2000), tarafından, kolon sistemlerinde Darco 12-20 mesh granül aktif karbonla sulu çözeltilerden Cd^{2+} ve Cu^{2+} tek ve yarışmalı olarak uzaklaştırılmıştır. pH ve akış hızı değiştirilerek her iki metal için sorbent olarak aktif karbonun kullanılabileceği gösterilmiştir. Metal uzaklaştırılmasında çözeltinin pH'sı kararlı bir şekilde bağlıdır ve çözeltinin akış hızından bağımsızdır. Aynı pH'da daha önceki kesikli adsorpsiyon verilerinden tahmin edildiği gibi bakır, kadmiyumdan daha güçlü bir şekilde tutulmuştur. İkili metal karışımında Cu^{2+} 'ın varlığı aktif

karbonun Cd^{2+} 'un alıkoyma kapasitesini düşürür. Bununla birlikte, kadmiyumun bakır uzaklaştırılmasında hiçbir etkisi yoktur. Kolondaki metal tutumu kesikli adsorpsiyon izotermine dayanan tahmini uzaklaştırmadan daha yüksektir. Bu sonuçlar kesikli ve kolon deneylerinde aynı uzaklaştırma mekanizmasının gerçekleşmediğini göstermektedir.

Seco ve ark., (1999), yayınlarında, Darco 12-20 mesh granüler aktif karbonla Cd^{2+} ve Cu^{2+} uzaklaştırmasında pH, metal konsantrasyonu ve sorbent konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. pH ve karbon konsantrasyonu arttıkça metal ayırımı artmaktadır ve başlangıç metal konsantrasyonu artarken metal ayırımı azalmaktadır. Cu^{2+} metalinin elektronegatifliği büyük olduğu için sorbent üzerinde kuvvetli çekici etkisi daha fazladır (SCF). Adsorpsiyon işlemleri yüzey kompleks formasyonu Triple Layer Model (TLM) ile modelleyerek Freundlich izotermi ile kontrol edilmiştir.

Kadirvelu ve ark., (2001), hindistan cevizi liflerinden hazırlanan aktif karbon üzerine adsorbsiyonla endüstriyel atık sulardan toksik metallerin Hg(II) , Pb(II) , Cd(II) , Ni(II) ve Cu(II) uzaklaştırmasını çalışmışlardır. pH 2'den 6'ya arttıkça % adsorpsiyon artmış, pH 10'a kadar sabit kalmıştır. Metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi olarak görülmektedir.

Kadirvelu ve ark., (2001) tarafından yapılan bir başka çalışmada, hindistan cevizi liflerinden hazırlanan aktif karbon üzerine sulu çözeltide Ni(II) 'nin adsorpsiyonunda nikel konsantrasyonu sabit kaldığında karbon konsantrasyonu azalırken veya nikel konsantrasyonu artarken karbon konsantrasyonu sabit kaldığında karbonun % ağırlığı daha da artmaktadır. Langmuir ve Freundlich izotermine uymakta olup, HCl asitle yapılan desorpsiyon çalışmalarında karbonla metal iyonunun adsorpsiyonu iyon değişimi olduğu görülmektedir. Kesikli kaplarda yapılan Ni(II) adsorpsiyonunda temas süresi, karbon konsantrasyonu ve pH arttıkça metal ayırımı artmaktadır.

Huang ve Shih (1995), tarafından GFAAS ile deniz suyunda çinkonun doğrudan tayini ve Chen ve ark. (1996), tarafından aktif karbonla bakır adsorbsiyonunun denge ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Mohan ve Chander (2001), çalışmalarında aktif karbonla adsorbsiyon ile asitli maden atıklarından metal iyonlarının geri kazanılması araştırılmıştır. Tekli, ikili, üçlü

ve dörütlü sistemlerde Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} ve Fe^{2+} 'nin adsorbsiyonu çalışılmıştır. Denge izotermeleri çeşitli pH'larda tespit edilmiştir. Adsorbsiyon kapasiteleri, farklı tip aktif karbonlar için tekli, ikili, üçlü ve çoklu bileşenli sistemlerle karşılaştırılmıştır. Çoğu durumda adsorbsiyon sonucu Freundlich ve Langmuir izotermine uygundur. Sonuçlar, çok bileşenli sistemlerde Freundlich izotermi daha iyi sonuç verirken, tek bileşenli sistemlerde sonuçlar Langmuir izotermine daha iyi uygunluk göstermiştir.

Narin ve ark., (2000), sulardaki Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{3+} 'un AAS ile tayinlerini pirokatekol violet kompleksleri aktif karbon üzerinde oluşturarak doldurulmuş kolonda pH 4.0 ile 8.0 arasında deneyler gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra aseton içinde 1M HNO_3 ile elue edilmiştir. Metal miktarları AAS ile ölçülmüştür.

Reed ve ark., (1995), tarafından çeşitli rejenerasyon metotları kullanarak GAC granül aktif karbon kolonlarından Pb^{2+} ayrımı çalışılmıştır. Rejenerasyon konsantrasyonu 0.1 N veya 1 N olan HCl ve HNO_3 asidi ile ve NaOH ile çalışılmıştır. Aktif karbonla Pb^{2+} uzaklaştırması çalışmalarında katyonik ağır metaller için adsorpsiyonun, pH artmasıyla arttığı gözlenmiştir.

Aksu ve Çalık (1999), Fe(III) siyanat kompleks anyonlarının granül aktif karbonlarla adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorbanın Fe(III) siyanat kompleks iyonu bağlama kapasitesi pH'nın, Fe(III) siyanat kompleks başlangıç konsantrasyonunun ve adsorban miktarının fonksiyonu olarak araştırılmıştır. pH 13'de (yüksek alkali şartlar) önemli miktarda Fe(III) siyanür kompleks iyonlarının tutulduğu görülmüştür. pH 13'de başlangıç Fe(III) siyanür kompleks iyon konsantrasyonu 1255 mg/L iken adsorbanın denge yükleme kapasitesi 410 mg/g olarak bulunmuştur. Freundlich, Langmuir ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modelleri pH 3.7 ve 13.0'deki denge verilerine uygundur.

Ramos ve ark., (2002) tarafından C, F-400, F-300 ve Centaur HSL ticari aktif karbonları ile sulu çözeltilerden $Zn(II)$ 'nin adsorpsiyonu için kesikli kaplar ile adsorpsiyon izotermeleri hesaplanmıştır. Karbon tipi ve çözelti pH'sının izotermelere etkileri değerlendirilmiştir. Diğer karbon tiplerine göre C karbonuna üç kat daha fazla $Zn(II)$ adsorplanmıştır. Çünkü C karbonunun diğer karbonlar arasında en küçük yüzey alanına sahip olmasına rağmen daha fazla asidik gruplara sahiptir. Buda Zn^{2+} adsorpsiyonunu için daha verimlidir. pH 2'nin altında Zn^{2+} adsorplanmadığı için

Zn^{2+} adsorpsiyon izotermi pH 3'den 7'ye arttıkça artmıştır. C karbonuna Zn^{2+} 'nin adsorpsiyon izotermi sıcaklıktan bağımsız iken F-400 için izoterm sıcaklık arttıkça olağan dışı bir davranış göstermektedir. pH izoelektrik noktasının altında iken Zn^{2+} iyonları ve karbon yüzeyi arasındaki itme adsorpsiyon ile ilgilidir. Tüm düşük pH'larda adsorpsiyon meydana geliyorsa bu elektrostatik değil, kimyasal etkileşimlerden dolayı meydana gelir. Çözelti pH'sı izoelektrik noktasını geçtiği zaman yüzeydeki Zn^{2+} iyonlarının birikmesini sağlayan karbon yüzeyindeki negatif yüklerle Zn^{2+} 'nin etkileşimiyle adsorpsiyon gerçekleşecektir.

Uzun ve Güzel (2000), tarafından Merck 2514 ticari aktif karbon, çitosan ve agar kullanılarak sulu çözeltilerden Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} metal iyonlarının uzaklaştırılması çalışılmıştır. Adsorban ve metal arasındaki etkileşimi tampon çözelti kullanarak bozabileceğini düşünerek, her bir çözeltinin pH'sı kontrol edilmemiştir. Bu yüzden tüm deneyler pH 5.3 ile 5.5 arasında gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyon temas süreleri Merck 2514 için belirlenmiştir. Adsorpsiyon hız sabitleri 1.dereceden hız kinetiğine uygun olan kinetik eğrilerinden belirlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Her üç adsorban için % tutum miktarı karşılaştırılmıştır.

Çokadar ve ark., (1999), tarafından Cu(II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi ve olaya etki eden bazı parametreler incelenmiştir. Bakırın GAK adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. GAK ile bakırın desorpsiyon olayında, metal giriş konsantrasyonu, pH, temas süresi ve ligantlar önemli parametrelerdir. İlk 4 saat temas süresinin önemli kısmını teşkil etmekte olup, 24 saatte denge haline ulaşmaktadır. Optimum pH 5-6 arasındadır. Atıksulardaki ağır metallerin giderilmesinde bir alternatif olarak kullanılabilir.

Abdel Shafy ve ark., (1998), yapılan çalışmada toz aktif karbon (PAC) ve granül aktif karbon (GAC) kullanarak içme sularından nikel ve civa ayırmışlardır. Kesikli ve sürekli sistem ile deneyler yapılmış, Freundlich eşitliğinden ziyade Langmuir veya BET'e uyduğu görülmüştür. Civa nikel karşı daha kuvvetle adsorplanmıştır. Sürekli sistemde temas süresi arttıkça metal-karbon ayrımı yeterince artacaktır.

Teker ve ark., (1999) tarafından pirinç kabuklarından hazırlanan aktif karbonun (ACRH) üzerine sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II)'un tutulması, pH, aktif karbon miktarı, temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığına bağımlılığı araştırılmıştır. Freundlich ve Langmuir izotermi çizilerek, termodinamik parametreler hesaplanmış, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II)'un adsorpsiyonun da ekzotermik olduğu görülmüştür.

Monser ve Adhoum (2002), yaptıkları çalışmada, tetrabutil amonyum (TBA) ve sodyum dietil ditiyokarbamat (SDDC) ile yüzey modifikasyonu yapılmış aktif karbonun atık su uygulamalarında toksik iyonlar olan bakır, çinko, krom ve siyanürün adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Fluka'dan alınan modifiye edilmiş aktif karbon ile bakır, çinko, krom ve siyanürün atık sulardan giderilmesi çalışılmıştır. Modifikasyon tekniği karbonun uzaklaştırılma kapasitesini artırır ve bu yüzden metal kaplama atık suyundan Cu(II), Zn(II), Cr(VI) ve CN⁻'ün uzaklaştırma maliyetini düşürür. Elektrokaplama ünitesinden alınan ve 37 mg/L Cu, 27 mg/L Zn, 9.5 mg/L Cr ve 40 mg/L CN⁻ içeren atık su modifiye kolonlardan geçirilerek muamele edilmiştir. TBA-karbon kolonu siyanür uzaklaştırılması ve SDDC-karbon kolonu çok çeşitli metal iyonları için (Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺) kullanılmıştır. TBA-karbon kolonundan 29.2 mg/g karbon uzaklaştırma kapasitesi ile CN⁻ uzaklaştırılması başarılmıştır. TBA-karbon adsorbanının TBA'sız karbona göre 5 kat daha fazla uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. SDDC-karbon kolonu kullanılarak, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Cr³⁺ metal iyonları sırasıyla 38, 9.9 ve 6.84 mg/g uzaklaştırma kapasitesiyle elimine edilmişlerdir. SDDC-karbon kolonu SDDC'siz karbona göre Cu²⁺ için 4 kat, Zn²⁺ için 4 kat ve Cr³⁺ için 2 kat daha fazla uzaklaştırma (ayırma) kapasitesine sahiptir.

Shim ve ark. (2001), schiff bazlı aktif karbon fiberlerini (ACFs) nitrik asit ve sodyum hidroksitle modifiye ederek, fizikokimyasal özelliklerini N₂ adsorpsiyonu, kütle titrasyonu, FTIR ve metal adsorpsiyonu açısından incelediler. ACF'lerin spesifik yüzey alanı 1 M nitrik asitle oksidasyonu sonucunda azalmıştır, fakat toplam asitliği muamele edilmeyen ACF'ye göre üç kat daha artmıştır. Bu da ACF'lerin gelişmiş iyon-değiştirme kapasitesi ile sonuçlanır. Toplam asitlikteki artış ACF'lerin sıfır yük noktasını pH 6'dan 4'e değiştirmiş ve çökme pH'sının altındaki pH aralığında metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Yüzey oksit

gruplarının artması FTIR spektrumda 1750-1400 absorpsiyon piklerinin yoğunluğunda artmaya sebep olur. ACF'lerin 1M NaOH ile muamelesinde ise, karboksil gruplarının azalmasına rağmen laktan gruplarının artmasından dolayı toplam asitlik muamele edilmemiş ACF'ninki ile hemen hemen aynıdır. ACF'lere bakır ve nikel iyonlarının artmasından dolayı olmuştur. Bu yüzden, bakır ve nikelin adsorpsiyon kapasiteleri $pH < pH_{zpc}$ 'de karbon yüzeyindeki laktan grupları ve $pH < pH_{zpc}$ 'de toplam asidik gruplarından etkilenmektedir.

Chen ve Wang (2000), yaptıkları çalışmada ön-muamele edilmiş sabit yataklı kolonlarla adsorpsiyon deneylerini tek-türler (Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+}) ve çoklu-türler (Cu-Zn, Cu-Pb ve Cu-Pb-Zn) için gerçekleştirdiler. Giren sıvı pH'sı, iyonik kuvvet, akış hızı, metal iyonlarının yarışması ve EDTA'nın etkileri incelenmiştir. Artan sıvı pH'sı ve azalan akış hızıyla çalışma eğrisinin daha geç meydana geldiği gösterilmiştir. İyonik kuvvetteki az bir artış bakır uzaklaştırmasını artırmış, fakat çinko uzaklaştırmasını etkilememiştir. Yarışmalı adsorpsiyon deneyleri, ilave metal iyonları eklendiğinde metal iyonlarının uzaklaştırmasının azaldığını belirtmektedir. Aktif karbon uzaklaştırılmasında, çinko için daha belirgin olan etki daha az tercih edilir olmuştur. Bu üç metal iyonunun aktif karbon kolonlarıyla uzaklaştırılması azalan şu sırayı takip eder: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$. Bakır ve çinko uzaklaştırılması, EDTA ile çinkonunki ile hemen hemen aynıdır. İyonik kuvvetteki artma, EDTA ile kompleksleştirilmiş bakır ve çinko iyonlarının uzaklaştırılmasında azalmaya neden olmuştur.

Chen ve Lin (2001), Granül aktif karbonla metal iyonlarının adsorplanmasındaki denge ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Metal çözeltileri olarak Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Co^{2+} kullanılmıştır.

Ricordel ve ark., (2001), Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile ağır metallerin giderilmesi çalışılmıştır. Metal gideriminde kinetik çalışmalar, modeller yapılmıştır.

Babic ve ark., (2001), Kumaştan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden civa, kadmiyum ve çinko gibi metallerin adsorpsiyon işlemleri farklı pH değerlerinde çalışmışlardır. Çözeltinin denge pH'sındaki artışla, adsorplanan çinko ve kadmiyum iyonları miktarı artarken, adsorplanan civa miktarı sabit kalmaktadır. Metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizmaları elde edilen deneysel

verilere göre değerlendirilmiştir. Buna göre, çinko iyonları tek değerli, pozitif yüklü iyonlar şeklinde adsorplanırlar. Kadmiyum, tek değerli pozitif yüklü iyonlar ve hidroksitler halinde adsorplanırken civa iyonları ise aktif karbonun yüzeyinde hidroksitler halinde çökerler. Adsorpsiyon izotermi, çözelti pH'sı arttıkça adsorplanan katyon miktarının arttığı göstermektedir. Çok tabakalı adsorpsiyon ve çökme, çinko, kadmiyum ve civanın adsorplanan miktarlarında artışa neden olur. Ayrıca adsorpsiyon denge çalışmalarında adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır.

Selvi ve ark., (2001), aktif karbon üzerine sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın tutunması çalışmaları yapmışlardır. Kesikli kaplar kullanılarak farklı pH ve çözelti konsantrasyonlarında Langmuir ve Freundlich izotermi çıkarılmıştır.

Demirbaş ve ark., (2002), yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden nikel giderimi ve denge çalışmaları araştırmışlardır. Kesikli kaplar ile olan çalışmada başlangıç metal konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık ve tanecik boyutunun etkileri araştırılmıştır. Dengeye ulaşmak için 180 dk'lık temas süresine ihtiyaç vardır. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Herbir izoterm için karakteristik parametreler belirlenmiştir. Langmuir izotermi, aktif karbona Ni(II) için en iyi korelasyonu sağlamaktadır. Termodinamik parametreler, doğada Ni(II) adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu doğrulamaktadır.

2.1.4. Diğer çalışmalar

Rauf ve Tahir (2000), bentonit üzerinde Fe(II) ve Mn(II)'nin adsorpsiyon davranışını; çalkalama zamanı, adsorbent miktarı, pH ve adsorbat konsantrasyonunun optimize edilmiş şartları altında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çalışmışlardır. Termodinamik parametreleri hesaplayarak, elde edilen adsorpsiyon analizleri sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğunu göstermişlerdir.

Vitale ve ark., (1997), kromun havada, suda ve topraktaki bulunuş durumlarını açıklamışlardır. Araştırmaların önemli kısmını, çevre ve insan üzerine kromun etkisi oluşturmaktadır. Federal çevre ve standartları gösterilerek çeşitli

kirliliklere karşılık duruma karşılık çevredeki kromu tanımlamışlar ve miktarını tayin eden analitik metotlar geliştirmişlerdir.

Yu ve ark., (2000), talaş tozunu sorpsiyon işlemlerinde kullanarak sulu çözeltilerden bakır uzaklaştırmasını, kesikli kap metodu ile çalışmışlardır. Adsorbsiyon dengesine pH'nın, temas süresi ve sorbant konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bakır için talaşın denge adsorbsiyon kapasitesi lineer Freundlich ve Langmuir izotermi kullanarak bulunmuştur.

Adria-Cerezo ve ark., (2000), çalışmalarında, katı faz ekstraksiyon ve atomik absorpsiyon spektrometre kullanılarak sulardaki kromun türlemesi ve önderiştirmesini göstermişlerdir. Çeşitli iyonların varlığındaki girişimler çalışılmıştır.

Kubrakova ve ark., (1994), mikrodalga ortamda sorpsiyon önderiştirmeden sonra elektrotermal AAS ile nehir sularında Cr(III) ve Cr(VI)'yı tayin etmişlerdir. Krom türleri, konformasyonel esneklikte aminokarboksil gruplar bulunduran polimerik Detata sorbentine sorbsiyonla ayrılmıştır.

Sule ve Ingle (1996), otomatik iki kolon iyon değiştirici sistemle kromun türleme tayinini gerçekleştirmiştir. Cr(III)'lerin katyon değiştiriciyle ve Cr(VI) türlerinin anyon reçineyle tutulma prensibine dayalı iki kolon yapılarak maksimum tutmanın pH 4.0-4.5'te gerçekleştiği görülmüştür. Çeşme suyunda ve hümkik asit çözeltilerinde Cr^{3+} türlemesi çalışılmış ve çeşme suyunda Cr(III) ve Cr(VI)'ya rastlanmamıştır.

Balasuramian ve Pugalenti (1999), tarafından Cr(III)'ün tamamen Cr(VI)'ya dönüşmesini sağlamak için, HNO_3/H_2SO_4 karışımında numuneler doyurulduktan sonra $KMnO_4$ 'a oksidasyonla, deri atık sularındaki toplam krom tayini yapılmıştır. $(Cr_2O_7^{2-})$ halindeki Cr(VI) ICP-AES, FAAS ve UV-görünür spektrometreyle (1,5-difenil karbazit metodu) tespit edilmiştir. En iyi metot olarak UV-görünür metodu bulunmuştur.

Singh ve ark., (1998), adsorbsiyonla sudan Cd(II) uzaklaştırmıştır. Bunun için hematit kullanarak adsorbsiyonun pH'ya, parçacık boyutuna, çalkalama hızı ve sistemin sıcaklığına bağlı olduğu bulunmuştur. Optimum şartlarda Langmuir izotermi uygulanmış ve prosesin birinci mertebeden olduğu görülmüştür.

Bruzzoniti ve ark., (2000), yaptıkları derlemede su analizlerindeki problemleri değerlendirerek, sularda bulunabilecek tüm kirlilik problemleri ve önderiştirmeleri gözden geçirmişlerdir.

Apak (1998), toksik ağır metalleri (Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi), metalurjik katı atıklardan uzaklaştırmıştır. Katı sorbent ve sulu çözelti arasında metallerin dağılıma oranları, sorbentin tipine, metalin dengedeki sulu konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Ağır metal çözeltilerinin doygunluk hacimleri sorbentlerin doygunluk kapasitelerinin tayini için, kolon çalışmasını gerçekleştirmiştir.

Bağ ve ark., (2000), tarafından metakrilik asitle aşılınmış polietilentereftalat fiberlerle çinko, kadmiyum, kobalt ve nikel önderiştirildikten sonra, alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle bu metallerin tayini gerçekleştirilmiştir.

Hirata ve ark., (2000), on-line önderiştirerek ICP-MS ile deniz suyunda toplam krom ve Cr(III) tayinini gerçekleştirmişlerdir. İminodiasetat reçine, Muromac A-1, ile yapılan kolon, pH 3'te deniz suyundaki Cr(III)'ü konsantre etmede kullanılmıştır. Toplam krom, pH 1.8'de 2 mM hidroksilamin çözeltisiyle Cr(VI) Cr(III)'e indirgendikten sonra tayin edilmiştir. Su numunelerinde maksimum tutulma pH 2.7-5.0 arasında olmuştur.

Krishna ve ark., (2000), kuaterner amin, hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromürle geliştirilmiş montmorillonit killeriyle sulu çözeltiden inorganik +6 değerlikli krom anyonik türlerin uzaklaştırılması kesikli kap adsorpsiyon metodu gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) türlerinin sorpsiyonu pH, temas süresi, adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) türlerinin sorpsiyonu için adsorbent kapasitesi Langmuir sorpsiyon izoterm sonucundan değerlendirilmiştir. Montmorillonit kil üzerinde yüzey sorpsiyonu ve modifiye kille Cr(VI) sorpsiyonu için termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) değerlendirilmiştir.

Namasivayam ve Senthilkumar (1999), farklı konsantrasyonlarla Cu(II) adsorpsiyon çalışmaları yapıldığında, belli bir sürede dengeye erişildikten sonra, Cu(II) iyonlarının adsorbanla temas süresi artırılınca çözelti konsantrasyonu fazla olsa bile Cu(II) sorpsiyonunu değiştirmediklerini göstermişlerdir. Asidik pH'da H^+ ve M^{2+} iyonları yarışması söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal

iyonları bakımından zayıf kalır. H^+ iyonlarıyla metal iyonlarının yarışması sonucu asidik ortamda adsorpsiyonun az olmasını gösteren bir çalışmadır. Adsorpsiyon işlemini, pozitif yüklü adsorban yüzeyi ve pozitif yüklü metal iyon türleri arasında elektrostatik etkileşim olmadığı için, spesifik adsorpsiyon olarak isimlendirilen bazı elektrostatik olmayan güçler yürütürler.

Pesavento ve ark., (1999) tarafından yapılan çalışmada, katyonların Chelex-100 reçinesi ile şelatlaşabilmesi durumu, katyonların reçineye şelat olarak bağlandığını deniz suyundaki ağır metallerin giderilmesi olarak gösterilmiştir.

Raji ve Anirudhan (1998), polimer aşılı talaşın Cr(VI) adsorbsiyonunda kesikli kap adsorpsiyon metodu ile, başlangıç sorbant konsantrasyonu, pH ve adsorbent dozunun sorpsiyon üzerine etkisini araştırmışlardır. İşlem, birinci mertebeden olup Freundlich adsorbsiyon izotermi takip etmektedir. Termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Freundlich izoterminden bulunan K_f ve $1/n$ değerlerinden; $0,1 < 1/n < 1,0$ anyon değiştiricideki Cr(VI) adsorbsiyonunun uygun olduğunu göstermişlerdir.

Yalçın ve ark., (1998)'na göre krom tutulmasının çözeltideki krom iyonlarının türlerine göre değiştiği gözlenmiş ve pH 3-4 aralığının krom tutulması için uygun olduğu belirlenmiştir.

Hardalaç ve ark., (1995) tarafından, MTA'dan sağlanan bentonit, hidroklorik asitle yaş metotla aktifleştirildi. Asit/kil oranı 0.35'dir. Sulu çözeltiden Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II)'nin bentonit tarafından adsorpsiyonuna; konsantrasyon, sıcaklık, kil dozu ve temas süresinin etkileri araştırıldı. Konsantrasyon, sıcaklık, kil dozu arttıkça adsorpsiyon da artmaktadır. Metallerin iyonik yarıçapı arttıkça % uzaklaşma azalmaktadır.

Muhammad ve ark., (1998), düşük konsantrasyonlu kimyasal kirlilikleri sudan Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'u yavaş kum filtreleri (SSFs) kullanarak kesikli adsorpsiyonla ayırdılar. Langmuir sabitinden X_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve Freundlich sabitinden K_f lineer eşitliğinden bulunduğu en yüksek adsorpsiyon kapasitesi $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ Freundlich sabiti K_f için Cu^{2+} en büyüktür. Çünkü Cu^{2+} yüksek akış konsantrasyonuna sahiptir.

Monser ve ark., (1999), tarafından ticari Tunus fosforik asitinde bulunan anorganik safsızlıkların konsantrasyonunu azaltmak amacıyla yeni bir metod

geliştirildi. Bu metod, iyonların değişimini gerçekleştirmek amacıyla, aktif karbonun sodyum dodesil sulfonat ile muamelesine dayanmaktadır. Karbon-SDS kolonu özellikle B, V ve Cd'un uzaklaştırılmasında verimli iken, karbon-SDDC kolonu Ni, Zn ve V'un elenmesinde etkilidir. SDDC-karbon kolonu özellikle düşük asit konsantrasyonlarında özellikle Ni ve V'un elenmesinde etkili sonuçlar vermektedir.

- Yüksek asit konsantrasyonunda, bu kolonlar, karbon-SDS kolonu ile özellikle B'nin, SDDC-karbon kolonuyla Ni'in elenmesinde etkili olmaktadır.

Chatterjee ve ark., (1996), tarafından, uçucu kül, CaCO_3 , çam (pinus roxburghii) ve sedir (cedrus deodana) ağaçlarından hazırlanan talaş ile sulu çözeltilerden Ni^{2+} 'in sorpsiyonu incelenmiştir. 30 dakika sürede uçucu kül (%90) Ni^{2+} uzaklaştırılması ile CaCO_3 (%55), sedir ağacı talaşı (%63) veya çam ağacı talaşı (%41)'inden daha üstündür. Uçucu kül ayrıca Cd^{2+} (%79) ve Cu^{2+} (%75) için de etkili bir sorbenttir. Çalışmalarının sonucunda uçucu kül, CaCO_3 ve bitki parçalarının kendine özgü reçineleriyle metal sorbentler olduğunu belirtmişlerdir.

2.2. Çalışmanın Amacı

Çevre kirlenmesi, canlıların sağlığı ve taşıdıkları teknolojik önem gözönüne alındığında, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması yada geri kazanılması gerekmektedir. Yukarıda anlatıldığı gibi atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması tabii maddelerin kullanıldığı birçok yöntemle olabildiği halde bu metotlardan adsorpsiyon metodu en uygun metotlardan birisidir. Konya bölgesi linyitleri (Beyşehir, Ermenek ve Ilgın) ve bu linyitlerden alkali ekstraksiyonla elde edilen humik asitler; endüstriyel alanda sıkça kullanılmakta olan sentetik adsorban Merck, Chemviron (AQ-30) ve Teknopark'tan temin edilen aktif karbonlar ile sentetik sulu çözeltilerde bulunan ağır metallerin tutulması gerçekleştirilmiştir. Adsorbanlar ile tutulan metal miktarları AAS ve UV-Visible Spektrometre ile tayin edilmiştir. Sulu çözeltilerden ve atık sulardan ağır metallerin tutulmasında kullanılan linyit ve humik asitlerin denge çalışmalarındaki, fizikokimyasal ve termodinamik parametreleri incelenerek elde edilen değerlerin atık su tesislerinde veya benzeri tesislerin işletilmesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı

3.1.1. Adsorban maddeler

Bu çalışmada; Konya bölgesinin Beyşehir, Ermenek ve Ilgın linyitleri ve bu linyitlerden elde edilen humik asitler ve ayrıca Merck, Chemviron(AQ-30) ve Teknopark firmalarından temin edilen aktif karbonlar adsorban madde olarak kullanılmıştır.

3.1.1.1. Linyitlerin hazırlanması ve özellikleri

Konya ve civarı linyit üretimi bakımından 661 milyon ton rezerv ile büyük bir potansiyeldir (Tablo 3.1.). Beyşehir gölü ve civarında 440 milyon ton 1100 kalorilik rezerv mevcuttur. Halen Ermenek'ten 40000, Ilgın'dan 356000 ton/yıl'lık üretimler yapılmaktadır. Bölge linyitlerinde ısı değeri 1100-3000 kalori arasında değişir. Kükürt miktarı %1-1.5 arasında olan bölgede kül miktarı %10-30 arasında, nem miktarı ise %43-50 arasında değişmektedir.

Tablo 3.1. 2000 yılı Türkiye linyit rezervi ve kimyasal özellikleri (Madencilik özel ihtisas komisyonu, 2001)

	Nem (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Uçucu madde (%)	Isıl Değer (kcal/kg)	Rezerv (1000 Ton)
Ilgın	50	11	1,1	26	2,180	10,987
Beyşehir	48	25	1,1	17	1,110	81,082
Ermenek	27	23	4,7	23	3,330	4,821

Çalışmamızda, kullanılan Konya bölgesi linyitlerinin (Beyşehir, Ermenek ve Ilgın) fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek Tablo 3.2.'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi linyitler içinde %nem, kül ve uçucu madde oranı en fazla, kalorifik değeri en az olan Beyşehir linyitidir. TUBITAK-Ankara Test and Analiz Laboratuvarında yapılan (Perkin Elmer Elemental Analyzer Model 240) elementel

analizlerine bakıldığında bu linyitlerin element yüzdelerinin birbirine yakın olduğu ancak, Beyşehir linyitinin %O (Eschka metoduna göre yapıldı) oranı, Ermenek linyitinin ise %C ve S oranı diğer linyitlerden fazladır. Linyitlerin IR-spektrumlarında; 3500-3300 cm^{-1} aralığında O-H gerilme titreşimlerine, 2950-2860 cm^{-1} bölgesi alifatik C-H gerilme bantlarına, 1600-1500 cm^{-1} deki bantlar aromatik halkaya ait C=C titreşimleri ile bazı kinon türü karbonil bantlarına ait gerilme titreşimleri, 1300-1000 cm^{-1} deki bantlar ise C-O gerilme titreşimleri ile kül oluşturan bazı inorganik maddelere ait (Si-O, Si-O-Al) titreşim bantlarına aittir (Yılmaz ve Mirzaoglu, 1987). Linyitlerin toplam hidroksil (-OH) ve karboksil (-COOH) oranı en fazla Beyşehir linyitininidir (titrasyon metodu ile hesaplandı) ve kalorifik ısı değeri düşüktür.

Tablo 3.2. Konya linyitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikleri	Linyitler		
	BC ₁ (İlgın)	BC ₂ (Beyşehir)	BC ₃ (Ermenek)
Nem (%)	20,00	28,50	11,31
Kül (%)	11,00	25,00	23,00
Uçucu madde (%) ^x	26,00	17,00	23,00
Isı değeri (kcal / kg) ^{xx}	2,18	1,11	3,33
C (%) ^x	62,50	60,50	65,50
H (%) ^x	5,75	5,60	5,50
N (%) ^x	1,88	1,87	1,80
O (%) ^x	28,80	31,40	26,50
S (%) ^x	1,98	1,55	2,10
-OH (%) ^x	8,20	10,30	6,80
-COOH (%) ^x	4,80	5,10	3,70
O / C (Atomik) (%) ^x	0,35	0,39	0,30
meg KOH / g (%) ^x	1,48	1,53	1,23
IR spektrum (cm^{-1})	3388, 2362, 1615, 1507, 1419, 1269, 1029	3405, 2921, 1595, 1429, 1037	3751, 3649, 3419, 2363, 2343, 1616, 1558, 1507, 1457, 1030

^x Su- ve kül- süz (900°C)

^{xx} Susuz

Linyit örnekleri -100 mesh ASTM ve azot atmosferi altında gözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı 20 Å'dan büyük olup, bu büyüklük Carlo Erba model

200 kullanarak 2000 kg/cm²'den yüksek civa ile gözenek ölçümü yapılmıştır. Linyit örneklerinin yüzey alanı BET metoduna göre ölçülmüştür. Linyitlerin yüzey alanı sırasıyla, Ilgın için 2.06, Beyşehir için 2.96 ve Ermenek için 2.68 m²/g olarak tespit edilmiştir.

Linyitlerin IR-spektrumu incelendiğinde, 900-1100 cm⁻¹ civarında olan bazı inorganik bileşiklere (silikatlar, karbonatlar) ait gerilme bantları, 900-600 cm⁻¹ bölgesindeki, 900-680 cm⁻¹'de düzlem dışı deformasyon bantları, 750-700 cm⁻¹ bölgesinde mono sübstitüentlere ait, 830-775 cm⁻¹'de ise disübstitüentlere ait bantların bulunduğu bilinmektedir. 1450-1380 cm⁻¹ bölgesinde, -CH₂ ve -CH₃ deformasyon ve eğilme bantları, 1620 cm⁻¹ civarındaki C=C, hidrojen bağı yapan karbonillere ve bazı kinon karbonillere ait gerilme bantları görülmektedir. 1730-1700 cm⁻¹'de karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları görülmektedir. 2920-2860 cm⁻¹'deki alifatik C-H gerilme bantları şiddetli değildir. 3100-3000 cm⁻¹'deki aromatik C-H gerilme bantları; 3500-3300 cm⁻¹'deki O-H gerilme titreşim bantlarının geniş bir alana yayılmasından dolayı belirgin değildir (Güler, 1990; Yazıcıgil, 1991; Okudan, 1992).

3.1.1.2. Linyitlerden humik asit hazırlanması

Konya bölgesi linyitlerinden (Beyşehir, Ermenek ve Ilgın) alkali ekstraksiyonla elde edilen (Novak ve ark., 2001) humik asitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilerek Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Humik asit Novak metoduna göre elde edilmiştir. Linyitler bilyalı değirmende kırılarak 100 mesh'lik elekten geçirilmiştir. 1,0 g linyit için 10,0 mL su ve 30,0 mL % 5'lik NaOH ile 4 saat kadar 170°C'da kaynatılıp, soğutulduktan sonra 30 dakika 3200 dev/dak. santrifüj edilmiştir. Çözünen kısımlar renk vermeyinceye kadar su ile yıkama yapıldı ve % 5'lik HCl ile pH 2,0'ye ayarlandı. Asitlendirilmiş çözelti 5 gün bekletilerek mavi bant filtre kağıdından süzülerek 105°C'da kurutularak humik asitler elde edilmiştir.

Humik asitlerin yapılarını aydınlatma çalışmaları

Alkali ekstraksiyonların; kömürlerde bazı hetero atomların uzaklaştırılmasında etkili bir metot olduğu bildirilmiştir. Ilgın linyitinden elde edilen

humik asitlerin bünyelerindeki % Oksijen miktarının orijinal kömüre göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yapılan ekstraksiyon işlemlerinde oksijenli bileşiklerin ekstrakte edildiğini göstermektedir. Alkali ekstraksiyonlarda maddenin çözünmesi numuneler içindeki karboksil ve hidroksil grupların varlığı ile mümkün olabilmektedir. Böylece, numunelerdeki karboksil ve fenolik grupların fazlalığı ve numunenin parçacık ebatının küçük olması alkali ekstraksiyon verimini artıracaktır. Ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon verimi üzerinde etkili parametre olduğu bilinmektedir.

Tablo 3.3. Humik asitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikleri	Humik Asitler		
	HA ₁ (İlgın)	HA ₂ (Beyşehir)	HA ₃ (Ermenek)
Nem (%)	50,00	48,50	27,31
Kül (%)	11,00	25,18	23,11
Uçucu madde (%) ^x	36,71	17,00	27,78
C (%) ^x	42,4	41,5	45,8
H (%) ^x	5,7	5,6	5,3
N (%) ^x	1,63	1,28	1,61
O (%) ^x	18,38	22,42	12,25
S (%) ^x	1,00	1,01	5,12
-OH (%) ^x	5,1	4,5	4,4
-COOH (%) ^x	11,77	13,55	11,58
O / C (Atomik) (%) ^x	0,156	0,183	0,108
meg KOH / g (%) ^x	3,0127	3,4094	2,9721
IR spektrum (cm ⁻¹)	3420, 2364, 1717, 1617, 1541, 1368, 1078, 1038	3420, 2361, 1717, 1655, 1616, 1505, 1213, 1032	3420, 2362, 1639, 1616, 1567, 1383, 1335, 1003

^x Su- ve kül- süz (900°C)

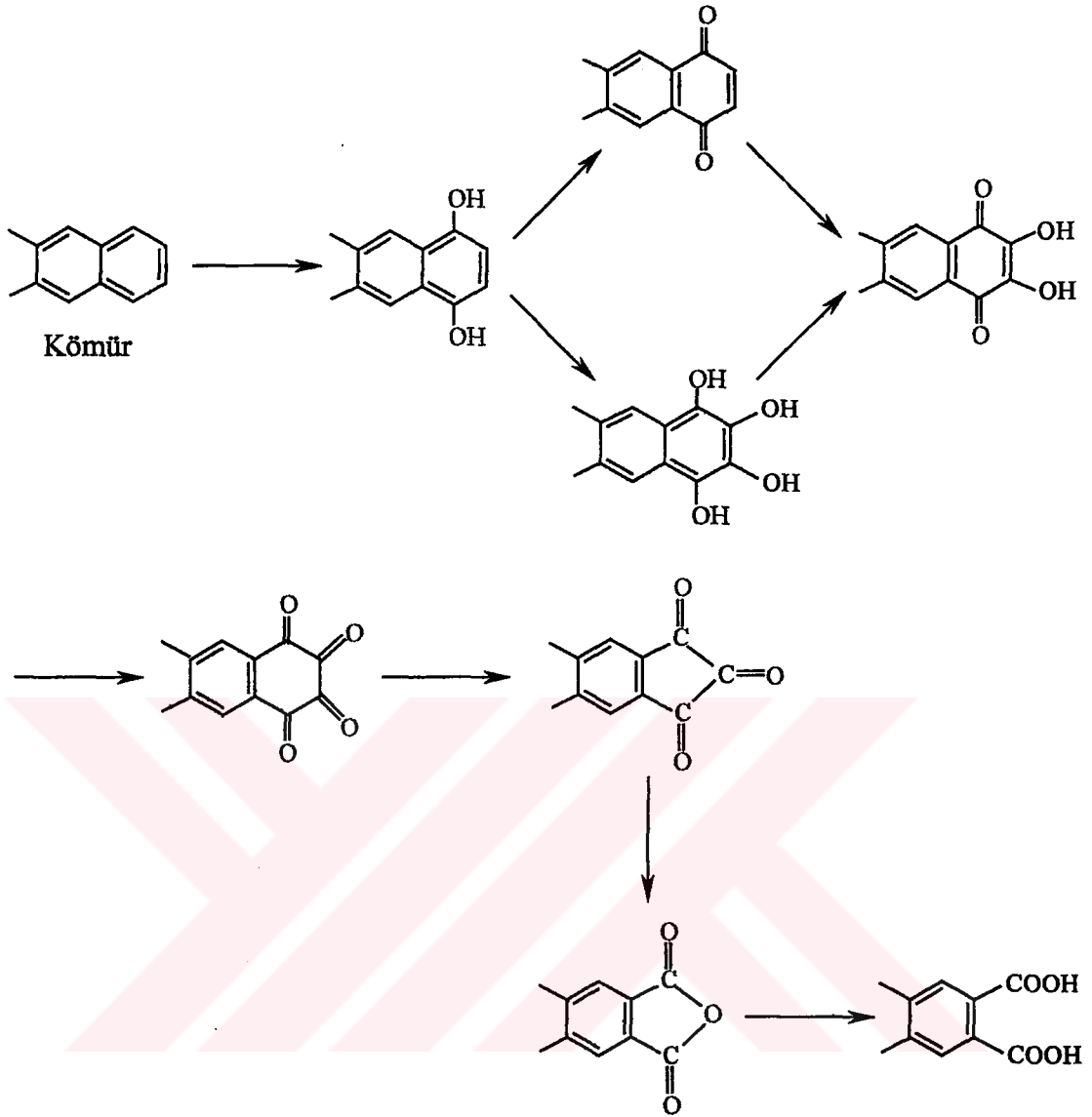
^{xx} Susuz

Kömür oksitlendiği zaman alkaliler ile daha fazla ekstrakte edilebilir duruma gelmektedir. Genellikle alkalide çözünen kısma humik asit, çözünmeyen kısma ise humin ismi verilir. Humik asitlerin yapıları tamamiyle aydınlatılmamış olmasına rağmen, büyük molekül ağırlıklı, çoğunluğu karboksil, hidroksil fonksiyonel grubu ihtiva eden kompleks yapıda polikondense aromatik ve hidroaromatik asitler olduğu

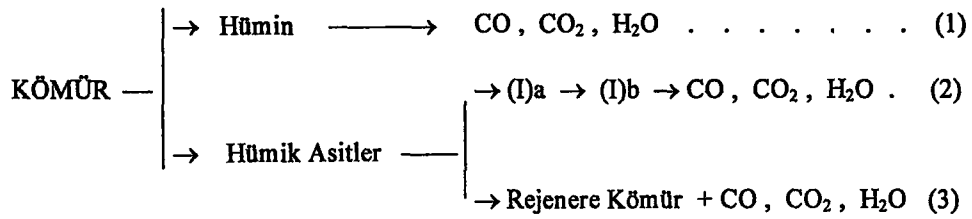
bilinmektedir. Kömür hava veya oksijen atmosferi altında bırakıldığında, yeterli bir zaman içinde oksidasyon kömürün yüzeyinde oksijen adsorplanarak peroksit komplekslerinin teşekkülü ile başlar. Bu peroksit kompleksleride ısı, ışık, basınç yada bazı eser elementlerin katalitik etkisiyle bozunarak asidik fonksiyonel gruplara ve kinonlara dönüşürler.

Kömürün hava ile oksidasyon işlemi üç kademedede gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi 70°C'nin altında yapılan oksidasyon çalışmalarıdır. Bu kademedede oksijen kömürün yüzeyinde kimyasal olarak absorblanarak asidik fonksiyonel grupları özellikle $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ ve $-\text{OH}$ gruplarını oluşturur. Nem bulunduğunda, ya da kimyasal olarak bağlı olan hidrojen den su oluşturulduğunda kimyasal olarak absorblanan oksijen, peroksit ya da hidroperoksit kompleksleri oluştururlar. Bu basamakta uçucu olan oksidasyon ürünleri ayrılmadığından bir ağırlık artışı görülür. Fakat daha sonra CO_2 , CO ve H_2O 'nun ayrılmasıyla ağırlık azalır. İkinci kademedede 70-150°C arasında çalışılmıştır. Bu sıcaklıkta peroksitler termal olarak bozunurlar ve oksidasyon hızı, oksidasyonun kömürün iç yüzeylerine aktarımı ile kontrol edilir. Bu nedenle oksidasyon hızı gitikçe daha fazla olarak kömürün gözenekliliğine bağlı olur. Dolayısıyla rank yada parçacık büyüklüğü arttıkça azalır. Üçüncü olarak 150°C'nin üzerinde humik asit oluşumu gözlenir. Bu asitlerin hızlı olarak bozunması (dekarboksilasyon, dehidratasyon ve dehidrojenasyon) 250°C'nin altında genellikle gözlenmez. Bu sıcaklığın üzerinde humik asitler bozunurken asidik fonksiyonel gruplarda azalma olur (Yılmaz, 1985; Kara, 1988; Deligöz, 1989).

Humik asitler, oksitlenmiş kömürden alkalilerin sulu çözeltisi ile ekstraksiyon metoduyla kolaylıkla ayrılabilirler. Çözeltinin asitlendirilmesiyle siyah yumaklar halinde çökerler. Kurutulunca kolayca kırılırlar, parlak siyah renkte katı verirler. Humik asitler için verilen molekül kütlesi aralığının 600-10000 arası olması, kömür moleküllerinin geliş güzel oksitlenerek parçalanmış olabileceğini gösterir. Moscopedis ve ark. göre, kömürün humik asitlere dönüşümü için ileri sürülen reaksiyon Şekil 3.1'de görülmektedir (Deligöz, 1989). Aynı zamanda oluşan oksidasyon reaksiyonlarının bazı aromatik olmayan köprüleri yani $-\text{CH}_2$ gruplarını kopardığı sanılmaktadır. Genellikle 250°C'nin üzerindeki bütün oksitlenme reaksiyonları şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kömürün hümkik asitlere dönüşümü için ileri sürülen reaksiyonlar



Şekil 3.2. 250°C'nin üzerindeki humik asitler için oksitlenme reaksiyonları

Bu şemada (1) alkalide çözünmeyen asitlerin parçalanmasını gösterir. (2) Hümik asitlerin (I)a, (I)b v.s. gibi çeşitli ara maddelere (karboksilli asitler) dönüştüğünü gösterir. (3) Hümik asitlerin termal dekarboksilasyon ve dehidratasyon reaksiyonları ile sonuçta alkalide çözünürlüğü olmayan ve kömüre benzer maddelere dönüşür. Hümik asitlerin x-ışını ve Infrared spektrumu kömürünkine çok benzer. Bu durum bu asitlerin kendilerine yakın olan kömür içindeki moleküllerden çok farklı olmadıklarını gösterir.

Hümik asitlerin aromatik ve hidroaromatik yapılu karboksil, fenolik, hidroksil ve alkil grubu ihtiva eden, birbirlerine alifatik, alisiklik ve eterik bağlarla bağlı büyük molekül ağırlıklı maddeler olduğu bildirilmiştir (<http://www.humintech.com/>).

Yapılan alkali ekstraksiyonu ve asitle yıkama sonucunda linyitlerde meydana gelen değişiklikler IR-spektrumları yoluyla incelendiğinde, sulu NaOH ekstraksiyonuyla alifatik ve aromatik organik bir kısım çözeltiye alınırken, bu ekstraksiyonu takip eden asitle yıkama sonucunda mineral maddelerin uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. Belirgin bir hale gelen alifatik ve aromatik C-O gerilme ve -OH deformasyon çiftinin bantları ile 1720 cm^{-1} 'deki karboksil gruplarına ait C=O titreşim bantları, hümik asitlerin genel karakteristik bantlarıdır. Elde edilen hümik asitte, hümik asitlerin karakteristik 1230 cm^{-1} 'deki C-O gerilme ve 1720 cm^{-1} 'deki karboksil grubuna ait C=O titreşim bantları belirgin bir şekilde görülmektedir. Alkali ekstraksiyon ile kömürdeki aromatik ve metoksi aromatik asitlerin çözeltiye geçirilebileceğini, hümik asitlerin IR-spektrumundaki bantlara bakarak da anlaşılabilmektedir. NaOH ekstraksiyonundan geriye kalan kısmın IR-spektrumunda da anorganik bileşiklere ait bantları görmek mümkündür. Böylece NaOH ekstraksiyonu ile kömürdeki bazı alifatik ve aromatik asitlerin ve bazı fenollerin ekstrakte edildiği IR-spektrumlarından anlaşılmaktadır (Deligöz, 1989).

3.1.1.3. Ticari satılan aktif kömürün hazırlanması

Deneylerde kullanılan aktif karbonlar analitik saflıkta olup; Merck, Chemviron (AQ-30) ve Teknopark firmalarından temin edildi. Kimyasal özellikleri

firmalardan tespit edilerek Tablo 3.4.'de verilmiştir (<http://www.aktifkarbon.com/>, <http://www.chemvironcarbon.com/>, <http://www.merck.com/>).

Tablo 3.4. Aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Merck	Chemviron (AQ-30)	Teknopark
Hacim yoğunluğu (g/ml)	0,11	0,44	0,56
Kül içeriği (%)	1,6	3,7	2,4
pH (%'lik çözeltisi)	7,9	7,0	7,2
Nem içeriği (%)	10,9	2,0	15,8
Yüzey alanı (m ² /g) BET	921	950	1026
Suda çözünürlük (%)	0,95	0,96	0,91
0.25 M HCl içindeki çözünürlüğü (%)	1,14	-	1,04
Renk giderme gücü (mg/g)	18,3	22,5	-
İyot sayısı (mg/g)	520	900	244
Tanecik büyüklüğü (mm)	0,5-2,2	0,4-2,4	0,5-1,8

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından alınmıştır. Çalışmalarda NaOH, H₂SO₄, HNO₃, HCl, H₃PO₄, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃·9H₂O, K₂Cr₂O₇, 1,5-difenilkarbazit ve aseton kimyasalları kullanılmıştır. Tüm çözelti hazırlamalarında iki kez distillenmiş saf su kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan aletler

S.Ü. Fen-Edb. Fakültesi, Kimya Bölümü'ne ait AAS (Unicam 929 AA Spectrometer), pH metre (Orion 900S2), UV-visible Spektrometre (Schmadzu UV-160A), magnetik karıştırıcı (Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS 31) ve IR Spektrometre (Perkin Elmer 1600 Series FTIR Spectrometer) aletler kullanılmıştır. Ayrıca sıcaklık deneyleri için Müh. Mimarlık Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü'ne ait Orbital Incubator (Gallenkamp) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cr^{3+} metallerinin ölçümleri için, 1000 ppm hazırlanan stok çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı. Metal stok standart çözeltileri metal nitrat tuzlarından ve 0,1 mol/L KNO_3 içinde hazırlanmışlardır. 1.10^{-3} M'lık çözeltiler $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanmıştır. Cr(VI) çözeltisi için $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'dan hazırlandı. Konsantrasyonları 1.10^{-4} , 2.10^{-4} , 4.10^{-4} , 6.10^{-4} , 8.10^{-4} M olan metal çözeltileri 1.10^{-3} M'lık stok çözeltilerden gerekli oranlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi ise her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde KNO_3 ilave edilerek sağlandı.

3.3. Anyon, Katyon ve Şelat Değiştirici Adsorbanlarla Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Cr^{3+} Metallerinin Adsorpsiyon Çalışmaları

3.3.1. Metal Sorpsiyonuna Sorbent Miktarının Etkisi

1.10^{-3} M metal çözeltilerinden 25,0'şer mL alınarak 0,0250; 0,0500; 0,0750; 0,1000 gram tartılan adsorbanlar üzerine ayrı ayrı ilave edilerek sorbent miktarının etkisi incelendi.

3.3.2. Metal Sorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

0,0750'şer gram adsorbanlara 25,0 mL, 1.10^{-3} M metal çözeltisi ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (10, 20, 45, 60, 120, 240 dakika) 200 devir/dk karıştırıldı ve metal içerikleri ölçüldü.

3.3.3. Metal Sorpsiyonuna pH'nın Etkisi

0,0750'şer gram tartılan adsorbanlar üzerine konulacak metal çözeltisinin pH'sı 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle 2,0; 3,0; 4,0 ve 5,0 civarında ayarlandı ve 1.10⁻³ M konsantrasyonda metal çözeltisinden 25,0 mL konuldu ve magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Süzülen adsorbanlar birkaç defa 2-3 mL saf su ile yıkandı ve süzüntüler biriktirildi. Belli bir hacme tamamlanarak AAS'de metal içeriği belirlendi.

3.3.4. Kesikli Kap Adsorpsiyon Çalışması

Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisini araştırmak için, stok metal çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak, 0,0750 gram adsorban üzerine 25,0 mL ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında iki saat boyunca karıştırılmıştır. Metal çözeltilerinin konsantrasyonları 1.10⁻⁴, 2.10⁻⁴, 4.10⁻⁴, 6.10⁻⁴, 8.10⁻⁴, 10.10⁻⁴ M olarak hazırlanmıştır. Dengeye gelen metal-adsorban karışımı süzülerek adsorban ve çözelti ayrıldı. Bu süzöntü belli bir hacme tamamlanarak çözelti fazında dengedeki metal konsantrasyonları belirlenmek için AAS ile ölçümü yapıldı. Cr(VI) iyonları UV-visible ile ölçüldü. Adsorbanın tutmuş olduğu metal miktarlarını tespit etmek için saf suyla birkaç defa yıkanarak ayrılan adsorban, 1,0 M HNO₃'le muamele edilerek metaller desorbe edildi. Adsorbanın tutmuş olduğu metal miktarı AAS ile ölçüldü. Adsorban fazında tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta adsorbana ilave edilen konsantrasyonla eşit olup olmadığı kontrol edildi. Metallerin adsorpsiyon miktarları Freundlich ve Langmuir izotermelerinden faydalanılarak hesaplandı. İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplanarak, dengede; çözelti fazında kalan metal konsantrasyonuna karşı 1 gram adsorbanın tutmuş olduğu metal miktarı grafiklendirilerek sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir.

3.3.5. Metal Sorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık deneyleri için 0,0750'şer gram adsorbanlara 25,0 mL, 1.10^{-3} M metal çözeltilerinden ilave edildi. 20, 35, 50 ve 65 °C sıcaklıklarda 200 devir/dk karıştırma hızında 2'şer saat karıştırıldı. Adsorban-metal çözeltisi karışımları süzülerek ayrıldı ve belli bir hacme tamamlanarak metal miktarları AAS ile tespit edildi.

3.3.6. Metallerin Seçimliliği

“ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr(III) ve Cr(VI) ” içerikleri 1.10^{-3} M olacak şekilde hazırlanan stok çözeltilerden 0,0750'şer gram tartılan her bir adsorban üzerine 25,0'er mL ilave edildi. Karıştırma işleminden sonra dengede çözelti fazındaki ve adsorban fazındaki metal miktarlarının tespiti için katı ve sıvı kısım süzülerek ayrıldı ve çözelti fazı metal içerikleri AAS'de okundu.

3.3.7. UV-visible Spektrometre İle Krom(VI) Tayini

1,5-difenil karbazit çözeltisinin hazırlanması: 0,25 gr 1,5-difenil karbazit alındı ve 50,0 mL asetonda çözülerek renkli şişede saklandı.

Standart eklemeye göre: 5,0 ppm'lik Cr(VI) çözeltisinden 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0 ppm'lik standartlar hazırlandı. Her bir balon jojeye 7,0 mL numune, 1:1'lik 2,0 mL H_2SO_4 ve 5 damla H_3PO_4 ilave edilip hacmi 100,0 mL'ye tamamlandı. 2,0 mL difenilkarbazit ilave edildikten sonra 5 dakika bekletildi. 540 nm dalga boyunda UV-visible spektrometrede Cr(VI) için absorbans değerleri okundu (Lakatos ve ark., 2002).

Kalibrasyon grafiğine göre: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0 ppm'lik standartları hazırlamak için 5,0 ppm'lik Cr(VI) standardından 2,0; 6,0; 10,0; 14,0; 16,0 ve 20,0'şer mL alındı. Üzerlerine sırasıyla 2,0 mL 1:1'lik H_2SO_4 ve 5 damla H_3PO_4 ilave edildi. Hacimleri 100,0 mL'ye tamamlanıp 2,0 mL difenilkarbazit çözeltisi ilave edildi. 5 dakika reaksiyon tamamlanması için beklendikten sonra 540 nm dalga boyunda UV-visible spektrometrede okundu.

Numune hazırlama: Numune, asidik oluncaya kadar 1:1'lik H_2SO_4 'ten damla damla ilave edildi. 1 mL daha eklendikten sonra 0.3 mL H_3PO_4 eklenip soğutuldu. 100 mL'lik balon jojeye alınarak hacmi tamamlandı ve karıştırıldı. Üzerine 2 mL difenilkarbazit ilave edildi. 5 dakika beklendikten sonra 540 nm'de absorpsiyonları okundu.

Yukarıda anlatılan kalibrasyon ve standart ekleme metoduna göre hazırlanan numunelerde Cr(VI) miktarları tayin edildi.

3.4. AAS ile Çalışma Dalga Boyları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde Cu(II):324,8; Co(II):240,7; Zn(II):213,9; Ni(II):232,0 ve Pb(II):217,0 nm dalga boylarında hava-asetilen alevinde ölçülmüştür. Cr(III):357,8 nm dalga boyunda asetilen-nitrözoksit alevinde ölçülmüştür.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Üzerine Sorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Hazırlanan 25,0 mL'lik metal çözeltileri, farklı miktarlarda tartılan adsorbanların her biri ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 4.1. Linyitlerin adsorban miktarına karşı Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunu, Şekil 4.2. Humik asitlerin adsorban miktarına karşı Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunu, Şekil 4.3. Aktif karbonun adsorban miktarına karşı Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta, bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir.

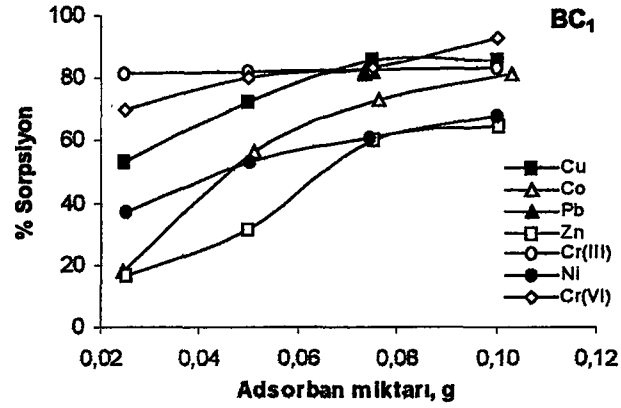
Polietilentereftalat fiberlerle adsorpsiyon deneylerini gösteren Bağ ve ark., (2000), adsorban miktarını değiştirmiş ve bunun geri kazanıma etkisinin çok olmadığını göstermişlerdir. Yu ve ark., (2000) ise adsorban miktarına karşı % Cu uzaklaştırma çalışmalarını yaparken, talaş tozuyla sorpsiyonun önce hızlı arttığını sonra bizim deney sonuçlarımızda olduğu gibi bir plato değerinden sonra sabit kaldığını belirtmişlerdir. Linyit ile yapılan çalışmalarda görüleceği gibi ilk anda %'de tutunma hızındaki ani artış, linyitlerdeki karboksil ve hidroksil gruplarının değişebilir olması ve değiştirme için uygun ortamın olmasıyla açıklanabilir. Sorbent miktarı artırılırsa, daha fazla yüzey alanı oluşacağından tutunma artacaktır.

Şekil 4.1., 4.2., 4.3.'ten görülebileceği gibi metal iyonlarının adsorbanlar tarafından % sorpsiyonu belli bir adsorban miktarına (yaklaşık 0,075 g) kadar artmıştır. 0,075 gram adsorban miktarı 1.10^{-3} M metal çözeltileri için maksimum sorpsiyonu sağlamıştır. Şekil 4.1.'de linyitler için Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları adsorban miktarının arttırılması ile %20-60 sorpsiyon, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr(III) ve Cr(VI) iyonları için ise %50-90 sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.2.'de humik asitler için ise Co^{2+} ve Zn^{2+} için HA_2 adsorban miktarı arttırıldığı zaman % sorpsiyonda çok az değişme olmuş, HA_1 ve HA_3 'te Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları adsorban miktarının arttırılmasıyla %20-60 sorpsiyon Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr(III) ve Cr(VI) iyonları için ise %50-90 sorpsiyon görülmüştür. Şekil 4.3.'de görüleceği gibi adsorban miktarının

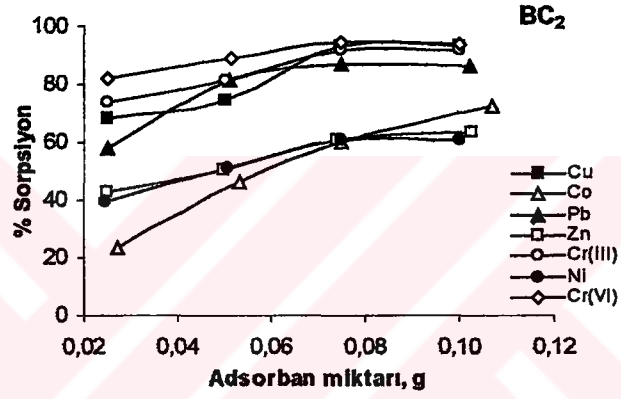
arttırılmasıyla Cr(III), Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının % sorpsiyonu %5-50'ye kadar artarken, Pb^{2+} ve Cr(VI) iyonları ise %30-90 arasında artmıştır. Şekil 4.3.(b)'de adsorban miktarının artmasıyla Cr(III), Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının % sorpsiyon artışı çok az değişken Co^{2+} , Cu^{2+} ve Cr(VI) iyonları %5-60'a varan sorpsiyon artışı gözlenmiştir. Şekil 4.3. (c)'de ise Teknopark aktif karbonu kullanarak yapılan deneylerde aktif karbon miktarının artmasıyla Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonlarının % sorpsiyon artışı 0.5-80 büyük artış gösterirken Cu^{2+} , Cr(VI), Cr(III) ve Pb^{2+} iyonlarının % sorpsiyonunda az bir artış olmuştur.

4.2. Adsorpsiyon Üzerine Temas Süresi Etkisinin İncelenmesi

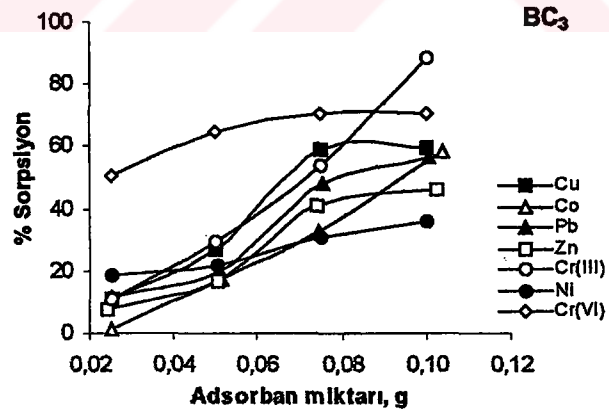
Belli konsantrasyonlardaki metal çözeltilerinden, sabit ağırlıkta tartılan adsorbanlar üzerine ilave edilerek 4 saat boyunca metal tutma miktarları incelenmiştir. Belli aralıklarda adsorban-metal süspansiyonlarından 1,0 mL'lik hacimlerde numuneler alınarak, 50,0 mL'ye tamamlanıp metal içerikleri ölçülmüştür. Cu(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının zamana karşı adsorpsiyonlarındaki değişimi; Şekil 4.4. linyitler üzerinde, Şekil 4.5. humik asitler üzerinde, Şekil 4.6. aktif karbon üzerinde adsorpsiyonlardaki değişimi göstermektedir. Adsorbanlarla yapılan çalışmalardan, zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığı, sonra bir plato değerine ulaştığı ve plato değerinden sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı görülmüştür. Bu durum; Karabulut ve ark., (2000) ve Arpa ve ark., (2000)'nın kömürlerle yaptıkları çalışmalarda; Rengaraj ve ark., (2001) ve Lakatos ve ark., (2002) humik asitler ile yaptıkları çalışmada zamanla adsorpsiyonun önce hızlı artması ve bir plato değerinden sonra sabit kalması şeklinde kendini göstermiştir. Ayrıca Raji ve Anirudhan (1998) talaş tozlarıyla Cr(VI) sorpsiyonunu gerçekleştirdikleri deneylerde, belli zaman sonra sorpsiyon değerinin sabit kaldığını görmüşlerdir. Namasivayam ve Senthilkumar (1999), farklı konsantrasyonlarla Cu(II) adsorpsiyon çalışmalarında, belli bir sürede dengeye erişildikten sonra, Cu(II) iyonlarının adsorbanla temas süresi artırılınca çözelti konsantrasyonu fazla olsa bile Cu(II) sorpsiyonunu değiştirmediklerini görmüşlerdir.



(a)

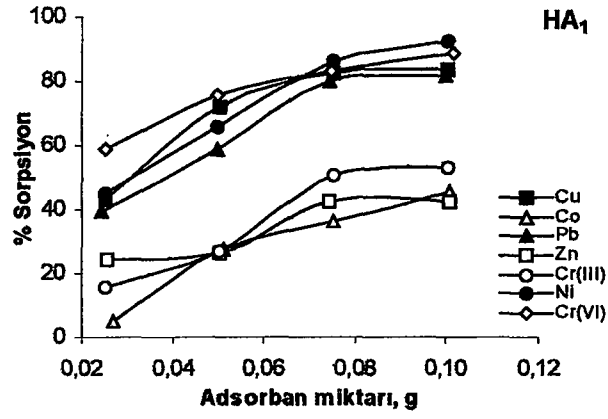


(b)

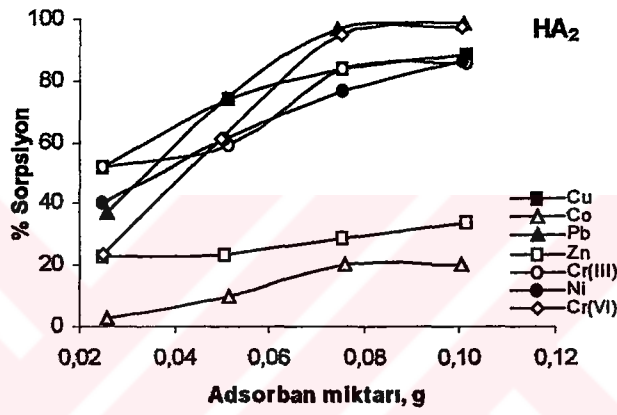


(c)

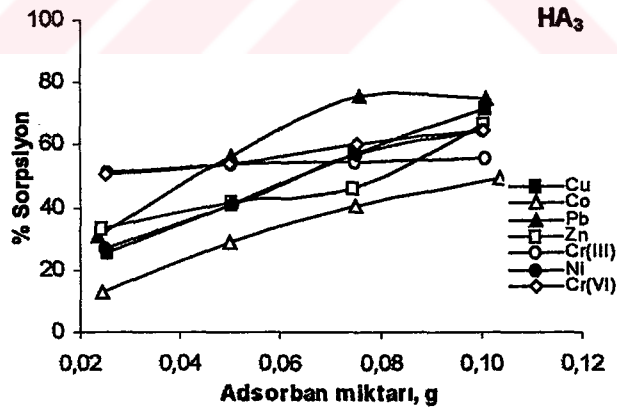
Şekil 4.1. Linyitlerin adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonu
(a) Ilgın linyit: BC₁, (b) Beyşehir linyit: BC₂, (c) Ermenek linyit: BC₃.



(a)

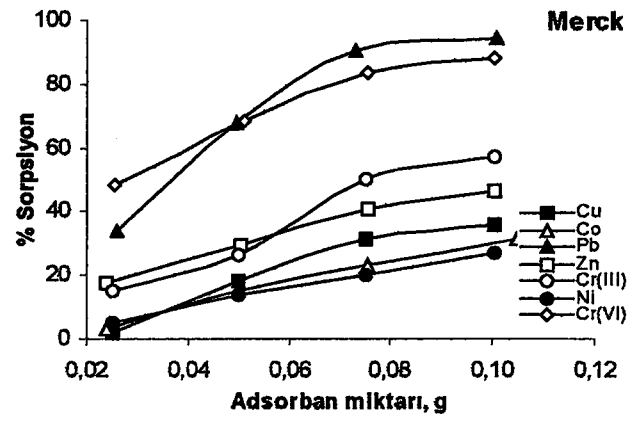


(b)

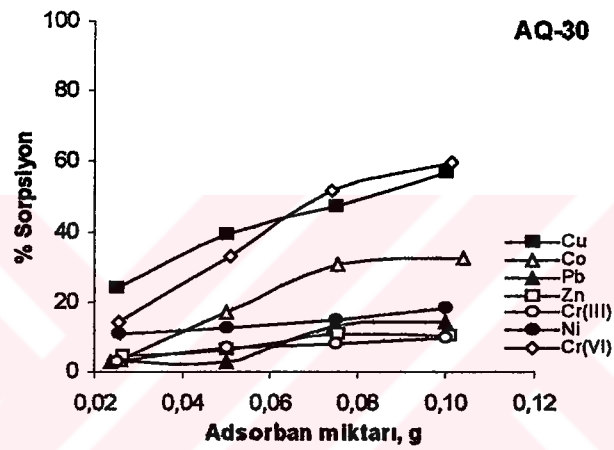


(c)

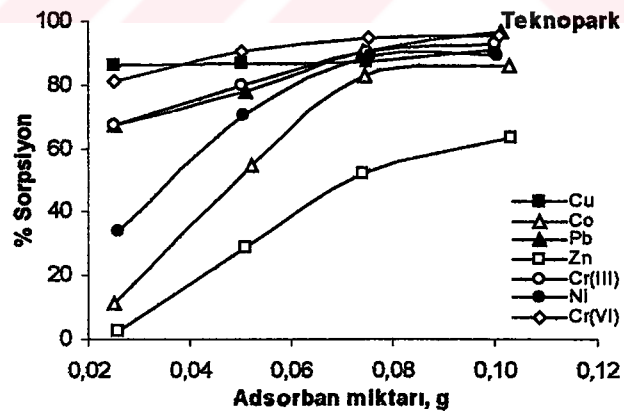
Şekil 4.2. Humik asitlerin adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonu
 (a) İlgin humik asit: HA₁, (b) Beyşehir humik asit: HA₂,
 (c) Ermenek humik asit: HA₃.



(a)



(b)

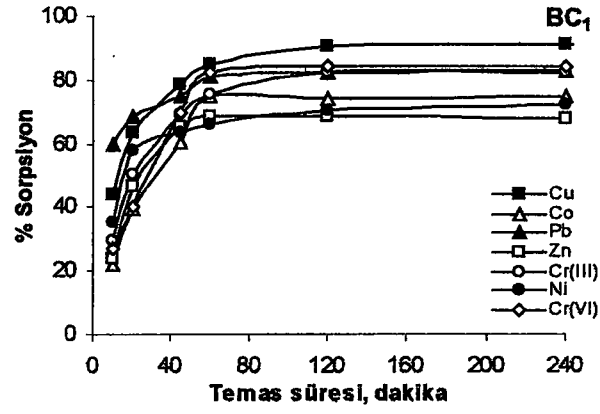


(c)

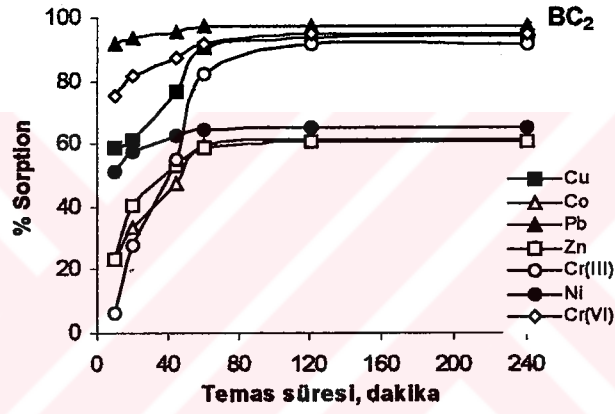
Şekil 4.3. Aktif karbonun adsorban miktarına karşı metal iyonlarının sorpsiyonu
(a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark.

Yu ve ark., (2000)'na göre talaş tozları adsorban olarak kullanıldığında Cu^{2+} iyonlarının çözeltisinin 3 saatten fazla karıştırılmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü maksimum Cu^{2+} iyonu uzaklaştırmaya 3 saat gibi kısa bir sürede ulaşıldığından daha uzun süre bekletilmeye ihtiyaç kalmamıştır. Deneylerimizde Şekil 4.4., 4.5., 4.6.'dan görüleceği gibi adsorbanlarımızın toksik metalleri tutma özelliği kuvvetli olduğundan dengeye 1 saat kadar kısa bir sürede erişildiği görülmüştür. Humik asit ile yapılan deneylerde Şekil 4.5'de görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının humik asitlerde tutulmasında 60 dk gibi bir sürede dengeye ulaşılmıştır. Krishna ve ark. (2000)'nın Cr(VI) için killere yaptıkları çalışmada, sorpsiyon için spesifik hız sabitinin 10 dk gibi kısa bir sürede hızlı olduğu ve 30 dk'da dengeye ulaşıldığı görülmüştür. Deneylerden bulunan sonuçlar, kullanılan adsorban maddenin ve tutulan iyonun özelliği sorpsiyonun dengeye ulaşma süresine etkisi büyüktür. Metal tutunmasına zamanın etkisi belli bir aralıktan sonra çok az olmuştur. Çünkü dengeye gelinmiştir. Zamanın artışı ile önce sorpsiyon artmış ve belli bir süre sonra dengeye erişilerek metal tutma hızı sabitlenmıştır.

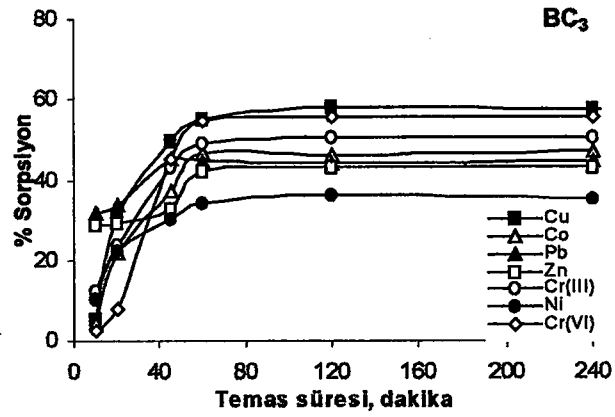
Şekil 4.4., 4.5. ve 4.6.'dan da görüleceği gibi Cr(III) tutunmasında dengeye 60 dakikada erişilmiştir. Reaksiyonun 20-40 dakika arasında metal tutma hızla artmış ve 60 dakika sonra dengeye ulaşmıştır. Maksimum Cr(III) tutumu pH 4,0-5,0'te gerçekleştirilmiştir.



(a)

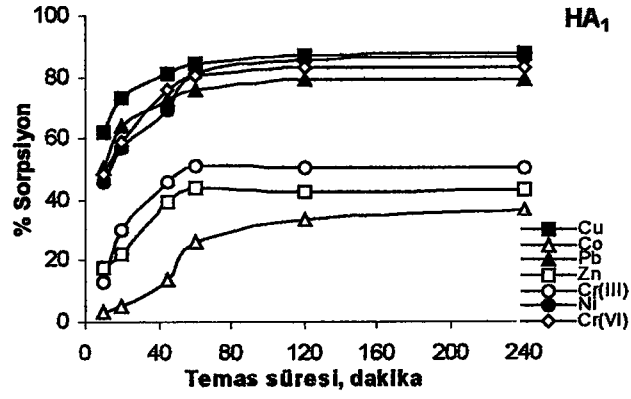


(b)

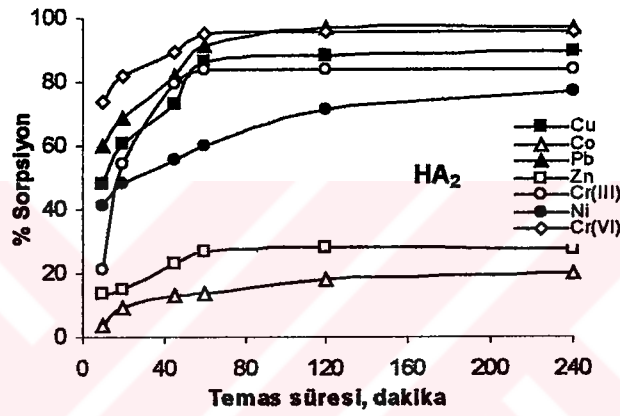


(c)

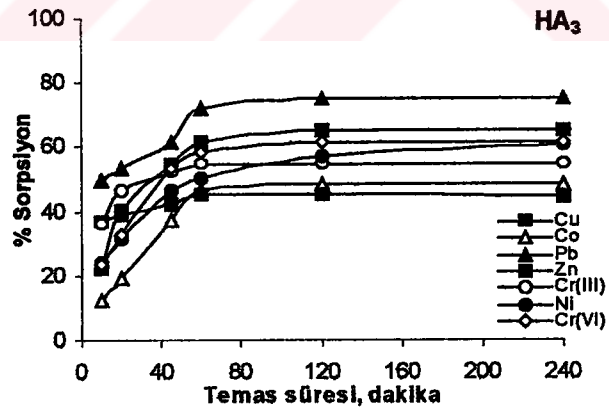
Şekil 4.4. Linyitlerde metal iyonlarının zamanla sorpsiyonu (a) Ilgın linyit: BC₁, (b) Beyşehir linyit: BC₂, (c) Ermenek linyit: BC₃.



(a)

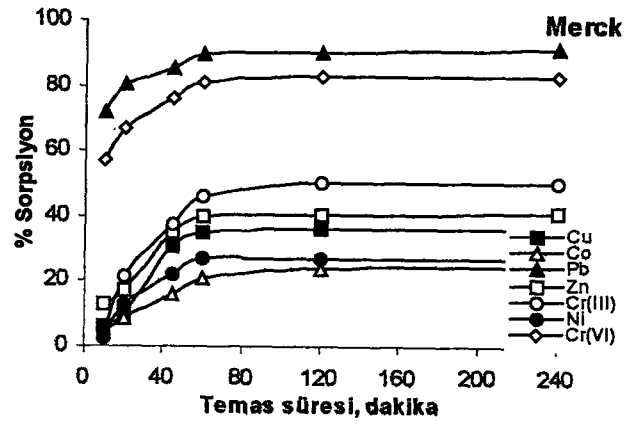


(b)

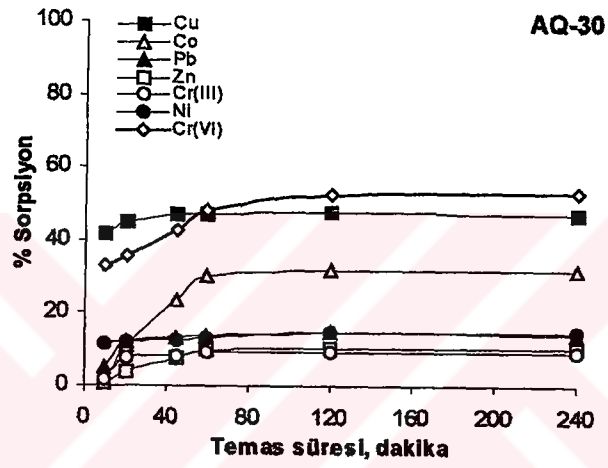


(c)

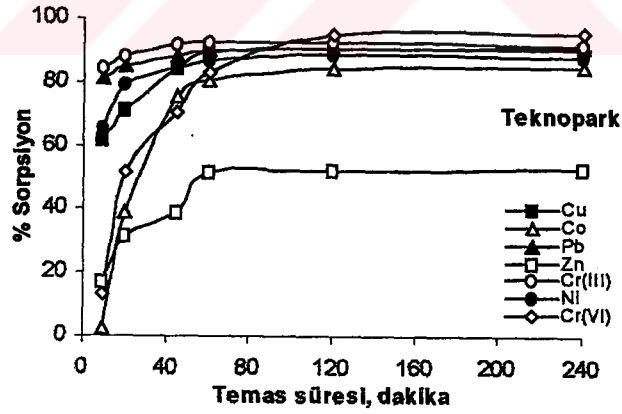
Şekil 4.5. Humik asitlerde metal iyonlarının zamanla sorpsiyonu (a) Ilgın humik asit: HA₁, (b) Beyşehir humik asit: HA₂, (c) Ermenek humik asit: HA₃



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.6. Aktif karbon ile metal iyonlarının zamanla sorpsiyonu
(a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark

4.3. Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisinin İncelenmesi

Cu(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerdeki sorpsiyon izotermeleri; pH'nın değişik aralıklarında elde edilmiştir. pH çalışma deneylerinde çözeltinin pH'sının başlangıç pH'sı 2,0-5,0 arasında değiştirilmiştir. Humik asitler bünyesinde bulunan karboksilik –COOH ve fenolik –OH, bitişik –COOH grupları bulundurmakta ve bu gruplarda bulunan H^+ iyonlarıyla yer değiştirerek iyon değiştirme mekanizmasıyla metalleri tutmaktadırlar (Lakatos ve ark., 2001; 2002; Rengaraj ve ark., 2001; Raji ve Anirudhan, 1998; Brown ve ark., 2000; Lakatos ve ark., 2001). Biyosorpsiyon işlemlerinde iyon değiştirmenin yanında yüzey adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyon ve kompleks oluşum gibi mekanizmalar da olmaktadır.

Humik asitlerin metal tutma miktarı ortamın pH'sından çok etkilenmektedir (Bayat, 2002; Dakiky ve ark., 2002). Kuvvetli asidik ortamda, adsorplanan metal katyonlarının humik asitten desorplandığı ve bazik ortamlarda ise metal katyonlarının hidroksitleri halinde çöktüğü görülmüştür.

Çalışmalarda sulu çözeltilerdeki ağır metallerin; linyit, humik asit ve aktif karbon üzerindeki denge dağılımı ölçülmüştür. Dağılım katsayısı, adsorbandaki metal iyon konsantrasyonunun sulu fazdaki metal iyon konsantrasyonuna oranı olduğundan dolayı, K_c değerlerinden adsorbanın metal iyonuna karşı seçiciliği bulunabilir. Şekil 4.7. Linyitler üzerine Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının değişik pH'larda göstermiş oldukları sorpsiyonların grafiklerini gösterir. Doğal linyitlerden türetilen değişik fonksiyonel gruplara sahip humik asitlerin farklı pH aralıklarında yapılan çalışmalar; Şekil 4.8.'de Humik asitler üzerine Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının tutulmasında pH değişiminin etkisini göstermektedir. Şekil 4.9.'da Merck, Chemviron (AQ-30) ve Teknopark firmasından temin edilen aktif karbon üzerinde Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının tutulmasında pH değişimlerine karşı sorpsiyonu gösterilmiştir. Şekil 4.10.'da linyitler üzerinde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının tutulmasında pH değişiminin etkisini, Şekil 4.11.'de humik asitler üzerinde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının tutulmasında pH değişiminin etkisini, Şekil 4.12. Merck, Chemviron (AQ-30),

Teknopark aktif karbonu üzerinde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının tutulmasında pH değişimlerine karşı sorpsiyonu gösterilmiştir.

Şekil 4.10., 4.11. ve 4.12.'den de görüleceği gibi maksimum Cr(III) tutumu pH 4,0-5,0'te gerçekleştirilmiştir.

Linyitler ile olan denge çalışmalarında Cr(VI) iyonu sorpsiyon çalışmasında pH değeri 2,0-5,0 arasında değiştirilmiş, pH 3,2 civarında maksimum tutunma sağlanmıştır. pH <3,0 değerinde dahi Cr(VI) tutunması yüksek olup pH 2,0'da metal tutunması azalmıştır. Cr(VI) sorpsiyonunda iyon değiştirme, yüzey adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyon ve kompleks oluşum gibi mekanizmalar da olmaktadır. Cr(VI) asidik ortamda Cr(III)'e dönüşerek linyitte bulunan karboksilik ve fenolik asit gruplarındaki protonları sökerek adsorban yüzeyine katılmaktadırlar.

Linyitlerde Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} metallerinin tutulmasında pH değeri 2,0-5,5 arasında değiştirildiğinde metallerin adsorpsiyonu 4,0-5,0 pH değerinde maksimum olmaktadır. pH 2,0'da metallerin sorpsiyonu çok küçük olmaktadır sadece Pb^{2+} iyonları pH 2,0'da adsorban üzerine kuvvetlice tutunmaktadır.

Şekil 4.12.'de aktif karbon ile yapılan Cr(III) ve Cr(VI) çalışmalarda Cr(III) için Teknopark ile olan çalışmada pH 4,0-5,0 aralığında maksimum sorpsiyon olmaktadır. Cr(VI) için ise pH 2,0-3,0 arasında maksimum sorpsiyonu oluşmaktadır. AQ-30 ile olan çalışmalarda ise Cr(VI), Cr(III)'e göre daha fazla tutunmuş olup Cr(VI) pH 2,0-3,0 değerlerinde maksimum Cr(III) ise 4,0-5,0 arasındadır. Merck aktif karbon ile yapılan çalışmalarda pH 4,0-5,0 aralığında Cr(III) sorpsiyonu %50'ye ulaşmaktadır. pH 2,0-3,0 aralığında ise Cr(VI) sorpsiyonu %80 olmuştur. Aktif karbon ile yapılan metal sorpsiyon çalışmalarında (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) pH 4,0-5,0 değerinde maksimum sorpsiyon elde edilmiştir. Ni^{2+} ve Co^{2+} % sorpsiyonu Merck'in aktif karbonunda az olmakta, Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} tutunması AQ-30 aktif karbonunda az olmaktadır.

Seco ve ark., (1999)'nın granüler aktif karbonla Cd^{2+} ve Cu^{2+} uzaklaştırması çalışmalarından çıkarılan sonuca göre metal uzaklaştırması pH'ya oldukça kuvvetli bir şekilde bağlıdır. pH artışıyla metal uzaklaştırmanın artması, yüzeydeki protonlar ve metal türleri arasındaki yarışmanın azalmasıyla ve pozitif yüklü bölgenin azalmasıyla açıklanabilmektedir. Metaller için çeşitli hidroz katıların tercihi, metal elektronegatifliği ile ya da ilk metal hidroliz reaksiyonunun denge

sabitiyle ilgilidir. Nitekim Cu^{2+} aynı pH'da Cd^{2+} 'dan daha iyi tutulmuştur (Gabaldon ve ark., 2000). Cu^{2+} metali Cd^{2+} 'den daha elektronegatiftir. pH arttıkça metal uzaklaştırma eğrileri daha bazik bölgelere kayar. Deneylerdeki pH değişimiyle adsorpsiyonun değişimine bakıldığında sorpsiyon veriminin daha bazik bölgelere kaydığı açıkça görülmektedir. Metal/adsorban oranlarından da aynı sonuca ulaşmak mümkündür. Reed ve ark., (1995)'nın aktif karbonla Pb uzaklaştırması çalışmalarında katyonik ağır metaller için adsorpsiyonun, pH artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Kadirvelu ve ark., (2001) ve Karabulut ve ark., (2000) çalışmalarında, pH 2,0-3,0 civarında tutmanın az, 4,0-5,0 civarında maksimum adsorpsiyon olmasının nedenini, $\text{M}(\text{OH}^+)$ ve $\text{M}(\text{OH})_2$ oluşumunda metal iyonlarının kısmen hidroliz olmalarına bağlamışlardır. Ayrıca Karabulut ve ark., (2000), düşük ranklı Türk kömürleriyle Cu^{2+} ve Zn^{2+} uzaklaştırması çalışmalarında pH 5,0'in üstünde hem iyon değişimi hem de hidroksiti halinde çökmenin olduğunu göstermişlerdir. Singh ve ark., (1998) ise Cd^{2+} iyonu için yaptıkları deneyde, hidroksiti halinde çökmeyi pH 7,0'nin üzerinde olacağını belirtmişlerdir. Asidik pH'da H^+ ve M^{+2} iyonları yarışması söz konusudur ve değişebilir bölgelerdeki adsorpsiyon, metal iyonları bakımından zayıf kalır. H^+ iyonlarıyla metal iyonlarının yarışması sonucu asidik ortamda adsorpsiyonun az olmasını gösteren diğer bir çalışma Namasivayam ve Senthilkumar (1999) tarafından gösterilmiştir. Adsorpsiyon işlemini, pozitif yüklü adsorban yüzeyi ve pozitif yüklü metal iyon türleri arasında elektrostatik etkileşim olmadığı için, spesifik adsorpsiyon olarak isimlendirilen bazı elektrostatik olmayan güçler yürütürler.

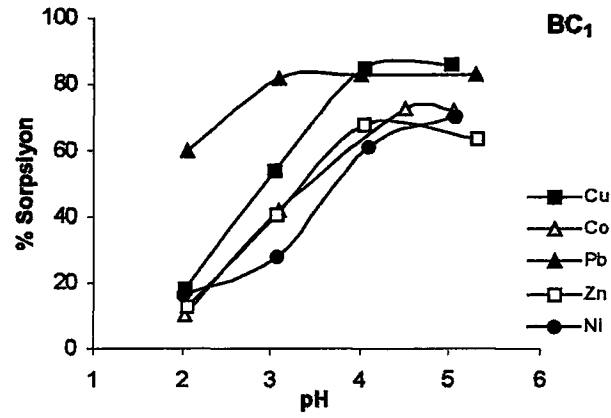
Linyitler üzerindeki adsorplanan metallerin miktarı pH'nın bir fonksiyonudur. Çözelti ortamının pH'sı 2,0'den küçükse adsorpsiyon çok düşük, 2,0-4,0 arası ise adsorpsiyon artmakta ve pH 4,0 ve biraz yukarı değerlerde olduğu zaman maksimuma ulaşmaktadır. Linyitler üzerine alkali toprak elementleri katyon olarak eklendiği zaman, bu elementler linyitte bulunan karboksil ve hidroksil grupları ile zayıf kompleksler vermekte, halbuki bu linyitler, geçiş elementlerinden olan Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} ile reaksiyona girdiği zaman çok kuvvetli kompleksler meydana getirmektedir.

Linyitler ile yapılan çalışmalarda tüm pH deneylerinde yukarıdaki durum gözlenmiştir. Co^{2+} metalinin pH arttıkça sorpsiyonunun arttığı, pH 5,0 civarında

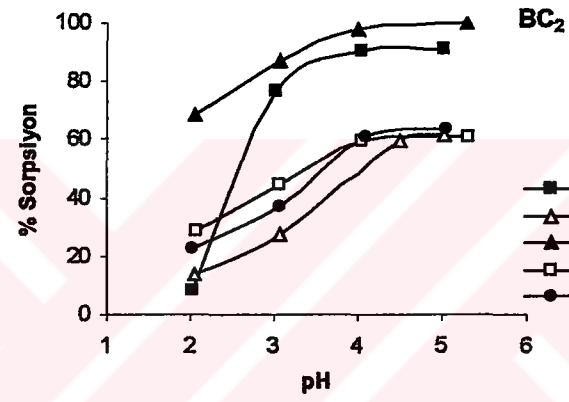
maksimum olduğu ve daha sonra ise pH'nın değişimiyle sorpsiyonda önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Cu^{2+} ile yapılan deneylerde pH arttıkça tutmanın arttığı (fakat bu artış çok keskin bir şekilde değildir) ve pH 5,0'den sonra sorpsiyonda azalma olmuştur. Pb^{2+} metali ise Cu^{2+} ve Co^{2+} metallerinin göstermiş olduğu sorpsiyonu takip ederken Zn^{2+} ile yapılan deneylerde, pH düşüken sorpsiyonun az ve pH arttıkça sorpsiyonun arttığı görüldü. pH 5,0 civarında yine maksimum sorpsiyon gözlemlendi. Ni^{2+} ve Cr(III) metali ile pH deneylerinde ise pH'nın artmasıyla adsorpsiyonda düzenli bir artış, pH 5,0 civarı maksimum sorpsiyon görülmesine rağmen Ni sorpsiyonu ve Zn iyonlarında pH 5,5 civarında biraz daha yüksek değerdedir.

Humik asitler ile metal tutulması, maksimum pH 5,0'te gerçekleşmiştir. Karboksil grupları yapıda olduğundan H^+ için farklı seçicilik gösterir ve bir H bir metal ile yer değiştireceği açıktır. Böylece her metal iyonu bir Na^+ ve bir H^+ nin yerine geçer, pH düştükçe Na^+ açığa çıkarak buraya H^+ bağlanır. Bu yüzden pH 2,0 civarı değişim az olmakta ve pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. pH 5,0 civarı maksimum tutma gözlenirken pH'nın biraz daha yükselmesiyle sorpsiyon biraz düşmektedir. Humik asitlerle bizim yaptığımız çalışmalarda pH artışıyla benzer sorpsiyon gözlenmiştir.

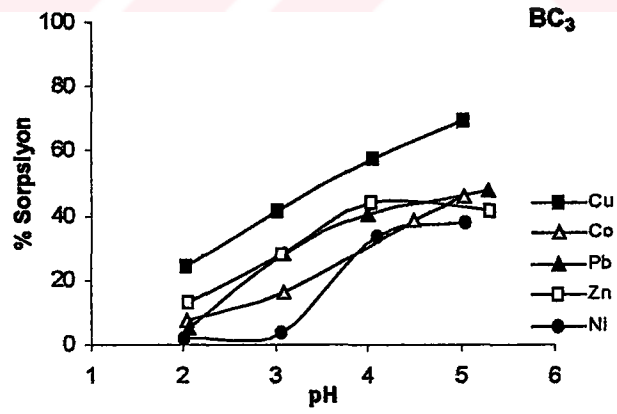
Linyitler ile yapılan pH deneylerinde ise Cr^{3+} metali humik asitlerde görülen sorpsiyonla aynı olurken, Co^{2+} iyonlarında pH 4,0 civarında maksimum tutma olmuş ve pH 5,0'den sonra pH artışıyla önemli oranda düşüş olmamıştır. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarında ise pH 3,0-4,0 civarı maksimum adsorpsiyon olurken pH arttıkça adsorpsiyonun değişmediği kaydedilmiştir. Karboksil asit gruplu humik asitlerde zayıf asidik katyon değiştirici adsorbanı ile yapılan pH deneylerinde pH 4,5 civarı maksimum sorpsiyon gözlenerek pH 5,0'den sonra pH artışına bağlı olarak tutmanın azaldığı görüldü. Bu durum Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} 'da aynı gözlenirken Ni^{2+} iyonları için sorpsiyon pH 4,0'te iyi, pH 3,0-5,0 civarında biraz yükselme ve pH 4,0 civarında ise maksimum tutma gibi diğer metallerden farklılık göstermiştir. Seçicilik katsayısı hesaplanmasında yapılan deneylerden anlaşılacağı üzere Ilgın HA Ni^{2+} iyonlarına karşı çok seçicilidir. Cr^{3+} iyonları ise Beyşehir HA adsorpsiyon



(a)

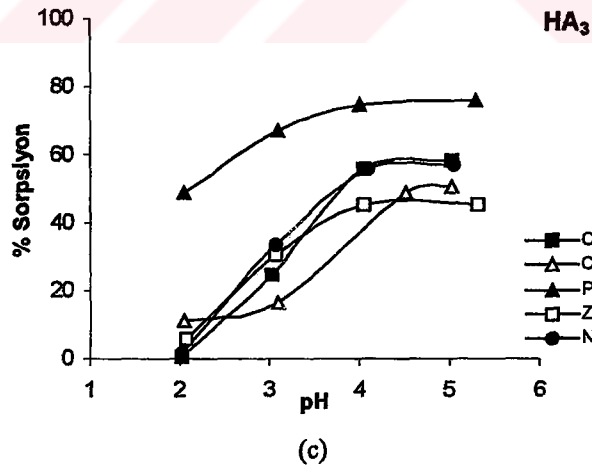
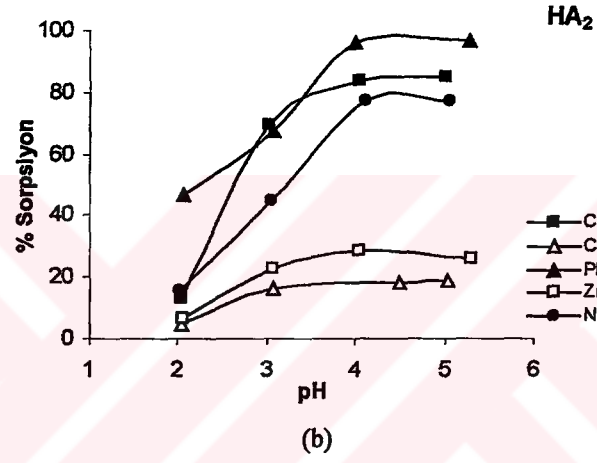
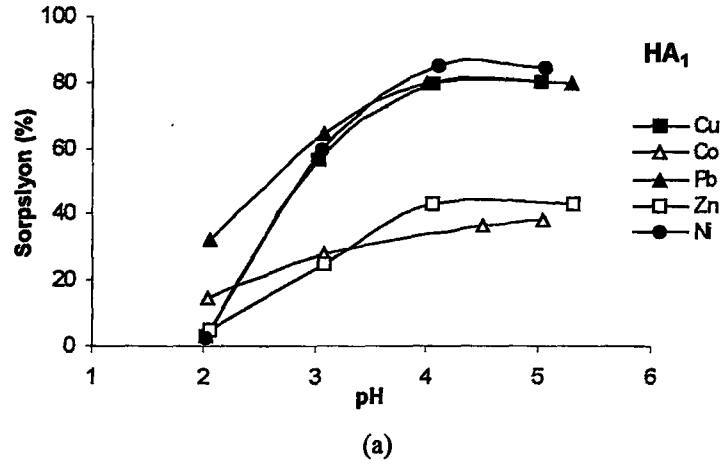


(b)

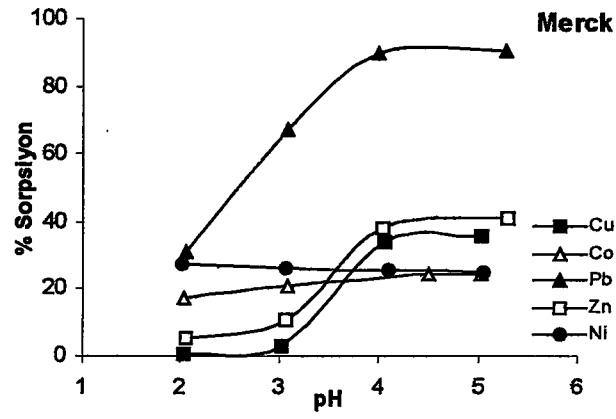


(c)

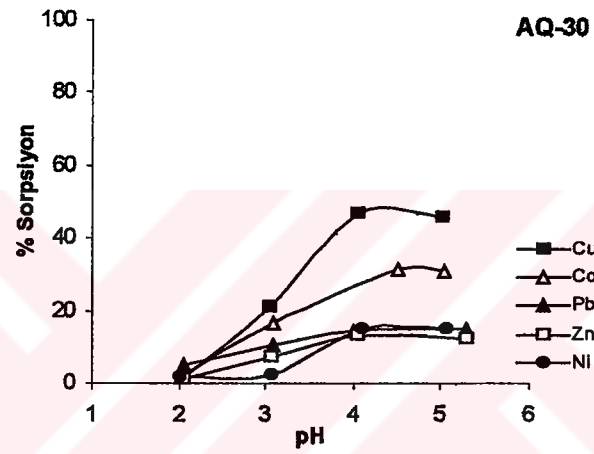
Şekil 4.7. Linyitlerde metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi
 (a) İlgın linyit: BC₁, (b) Beyşehir linyit: BC₂, (c) Ermenek linyit: BC₃.



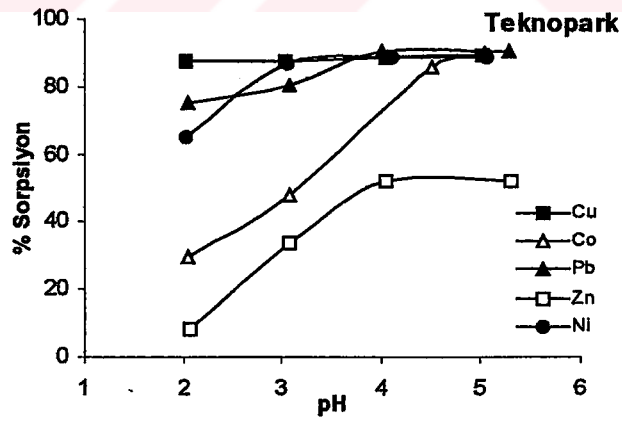
Şekil 4.8. Humik asitlerde metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi
 (a) Ilgın humik asit: HA₁, (b) Beyşehir humik asit: HA₂, (c) Ermenek humik asit: HA₃



(a)

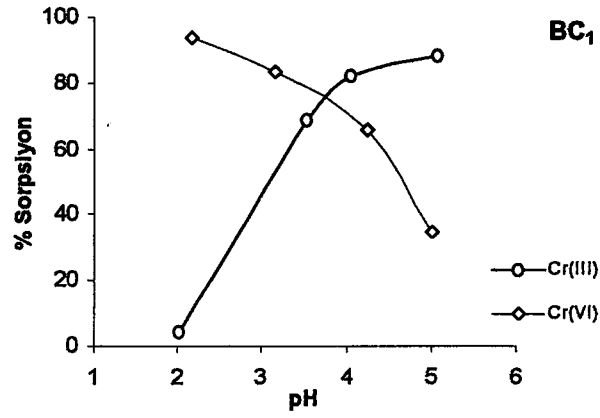


(b)

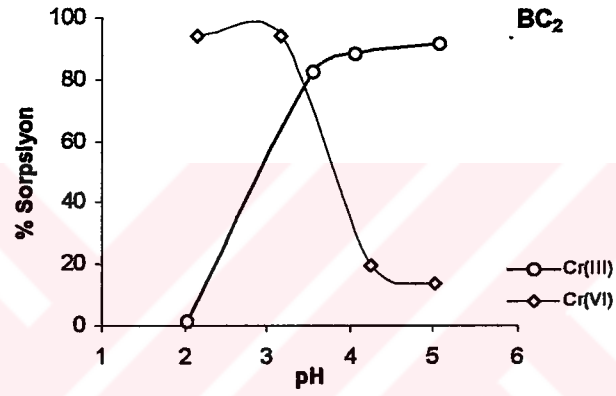


(c)

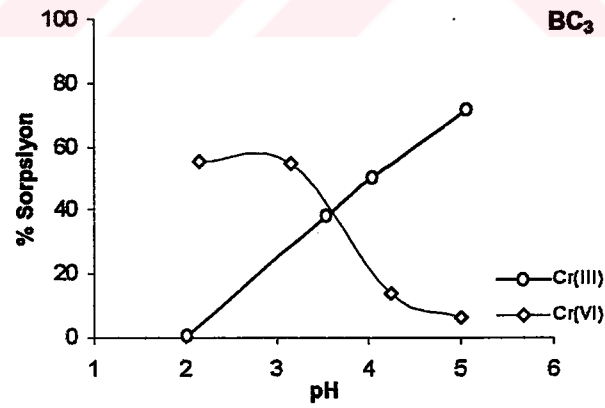
Şekil 4.9. Aktif karbonda metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi
(a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark.



(a)

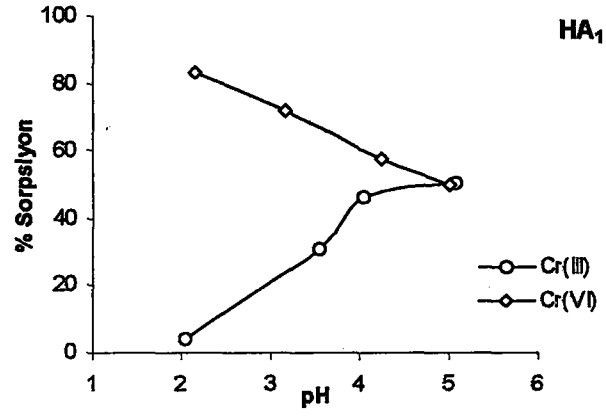


(b)

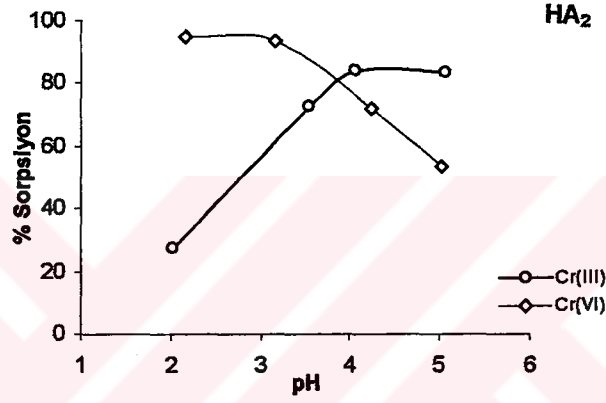


(c)

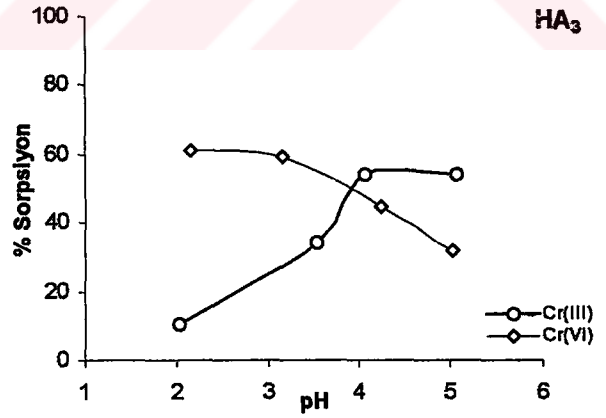
Şekil 4.10. Linyitlerde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Ilgın linyit: BC₁, (b) Beyşehir linyit: BC₂, (c) Ermenek linyit: BC₃.



(a)

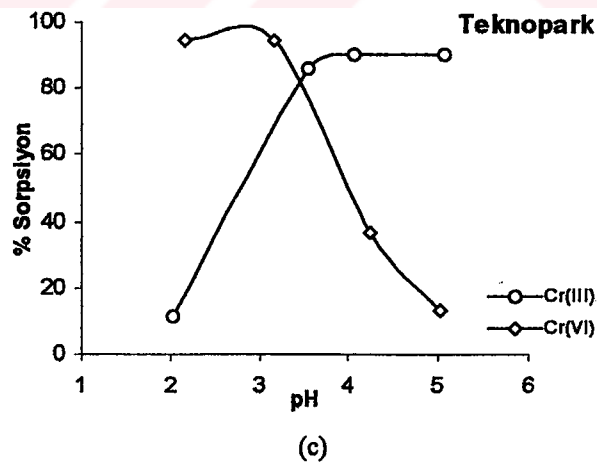
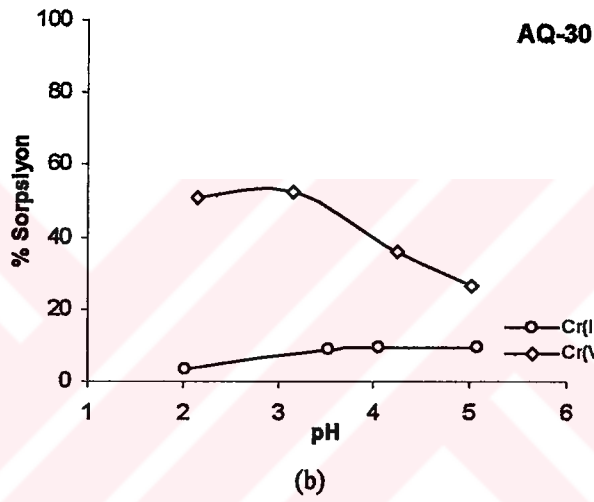
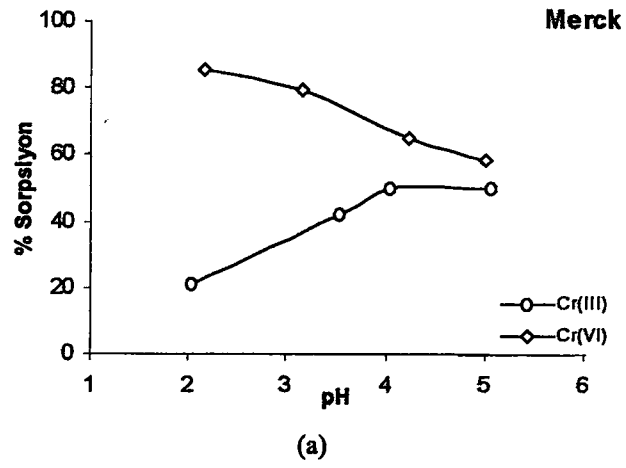


(b)



(c)

Şekil 4.11. Humik asitlerde Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi(a) İlgın humik asit: HA₁, (b) Beyşehir humik asit: HA₂, (c) Ermenek humik asit: HA₃.



Şekil 4.12. Aktif karbonda Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının pH'ya karşı % Sorpsiyon değişimi (a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark.

pH 3,0'ten itibaren artmakta ve 3,0-3,5 civarında maksimuma ulaştıktan sonra adsorpsiyondaki artış yavaşlamaktadır.

Metal iyonlarının dağılma katsayısının pH'ya sıkı bir şekilde bağlı olduğu grafiklerden görülebilir. Atık suların veya tabii suların çeşitli adsorbanlarla temizlenmesi esnasında sahip olduğu pH değerleri, önemli bir faktördür. Atık suların pH'sının 4,0-6,0 arasında olması halinde daha fazla miktarda ağır metal aktif karbon tarafından tutulacağı için bu sulardan toksik metallerin giderilmesi kolay hale gelir. Tabii adsorbanlarda ise metal iyonunun sıkı bir şekilde tutulmasındaki diğer bir husus karboksil gruplarının metal iyonlarıyla kuvvetli şelatlaşma meydana getirmesindendir.

Yapılan deneylerden, çözelti fazının pH'sının artmasıyla adsorbanların ağır metal tutma miktarının arttığı görülmektedir. Cu(II) metalinin dağılma oranları pH'nın artmasıyla artmış ve (pH~4,0) civarında maksimuma eriştikten sonra düşmeye başlamıştır. Şekil 4.7-11.'lerde de pH'ya bağımlılığın kuvvetli olduğunu ve adsorbanların sorpsiyon özelliğinin yüksek pH'lara kaydığı görülmektedir. Düşük pH değerlerinde sulu çözeltilerden metal tutma eğilimi azalmaktadır. Düşük pH değerlerinde metal iyonu ve kompleks arasındaki elektrostatik itme kuvveti metalin tutunmasını engeller.

Cu(II) iyonunun adsorbanlar tarafından sıkı bir şekilde tutulmasındaki bir diğer olay q/r iyonik potansiyeli (q iyonik yük; r iyon yarıçapıdır), kimyasal özellikler, iyon yarıçapı ve hidrolizlenmedir. Cu(II) iyonu yüksek iyonik potansiyele sahiptir. Cu(II) iyonunun küçük yarıçapa sahip olmasından dolayı adsorbanların küçük boşluklarına girerek, adsorban matriksine sıkı bir şekilde tutunurlar. Metalik iyonların deneylerimizde kullandığımız humik asitlerin şelat adsorbanlara sıkı tutunmasındaki diğer bir husus humik asitlerde bulunan karboksil, hidroksil ve amin şelat gruplarının metale karşı yüksek ilgisindendir. Karboksil grupları, metal iyonu ile çok dişli ligandlar oluştururlar (Pehlivan ve ark., 1994; 1995).

Linyitlerle Cr^{3+} iyonlarının tutulması şelat humik asitlerde gözlemlendiği gibi pH 4,0-5,0 civarında maksimum olmuştur. pH artışıyla sorpsiyonda düzenli bir artış gözlenmiştir. Humik asitler Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarına karşı Cr(III) katyonunun benzer sorpsiyon göstererek; çözelti pH'sının artmasıyla sorpsiyon artmıştır. pH yaklaşık 4,0 civarında ise her bir metal için maksimum adsorpsiyon

görülmüştür. Linyitlerde ise durum Cu^{2+} iyonları için farklıdır. Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını maksimum yaklaşık pH 5,0'de tutmasına karşılık Cu^{2+} iyonlarını maksimum yaklaşık pH 4,0-4,5'de tutmaktadır. pH artışıyla sorpsiyonun düzenli artışı linyit için de görülmektedir. Seçimlilik çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre Cu^{2+} iyonları sorbent tarafından en az seçimli olan iyonlardır. Bu sonuçlar Ersöz ve ark., (1995)'nin sporopollenin türevi ile metal tutumu çalışmalarına benzer bir sonuç vermiştir.

Tabii adsorban olan linyitlerin, bu linyitlerden elde edilen humik asitler korboksil grubu ihtiva eden humik asitler ile mukayese edildiği zaman, humik asitlerin de benzer şekilde metal iyonlarını kuvvetlice tuttuğu görülmektedir.

Genel olarak linyitlerle yapılan metal sorpsiyonlarında $\text{pH} < 3,0$ olduğu değerlerde metal tutma çok azdır. Linyitlerde, $\text{pH} < 3,0$ değerleri, karboksil fonksiyonel grubunun ayrışma sabitinin (pK) altındadır. Nötral veya alkaliye yakın pH değerleri karboksilli grubun pK değerlerine yakın veya yukarı değerlerde olursa metal sorpsiyonu olabilmektedir. Karboksilli gruplar, metal iyonuyla çok dişli ligandların oluşturduğu kompleksleri oluşturur. Metal iyonlarının tutulma verimliliği, kompleks bileşiğinde metal ve ligand arasında oluşan elektrostatik çekim veya metal atomunun bir verici atomuna koordinasyonu ile oluşan kuvvet çeşidine bağlı olabilmektedir. Ayrıca linyit yüzeyine, çözeltideki metal katyonlarıyla kararlı kompleks oluşturma yeteneğine sahip bölgelere bağlıdır. Bu linyitler, sahip olduğu yüksek seçicilikten dolayı endüstri işlemlerinde oluşan atık sulardaki ağır metallerin tutulmasında kullanılabilir (Arpa ve ark., 2000).

Bağ ve ark., (2000)'nin polietilentereftalat fiberlerle yaptıkları çalışmada, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} 'in tutulması $\text{pH} < 4,0$ 'te zayıf olmuş ve tüm metaller için maksimum geri kazanım $\text{pH} 6,0$ 'da gerçekleşmiştir. $\text{pH} 6,0$ 'nın üzerinde Zn^{2+} ve Ni^{2+} için kantitatif geri kazanım olurken Cd^{2+} ve Co^{2+} için kantitatif geri kazanım olmamıştır. Turbo-linyit kullanarak Ho ve McKay (1999) tarafından yapılan çalışmada, adsorpsiyon işlemi boyunca pH değişimi ölçülmüş ve pH'nın gittikçe düştüğü gözlenmiştir. Deneylerde kullanılan sorbentlerde benzer durum ortaya çıkmıştır.

Yalçın ve ark., (1998)'na göre krom tutulmasının çözeltideki krom iyonlarının türlerine göre değiştiği gözlenmiş ve pH 3,0-4,0 aralığının krom tutulması için uygun

olduğu belirlenmiştir. Linyite verilen çözelti pH'sının krom türü açısından önemli olmasına karşın linyitte tutulma sırasındaki pH değişiminin çok önemli olmadığı gözlenmiştir. Yukarıda Cr^{3+} sorpsiyonunun değişik adsorbanlara göre değişimi bunu doğrulamaktadır. Linyitler Cr^{3+} metalinin tutumunda zayıf asit katyon değiştirici humik asitlere benzer şekilde davranış gösterir. İyonlaşma derecesi kuvvetli bir şekilde pH ile etkilenir. Linyitler pH 6,0'ın üstünde minimum değişim kapasitesi sergilerler. Cr(VI) anyonlarıyla linyitler ile yapılan sorpsiyon çalışmalarında pH yaklaşık 3,0 civarında maksimum sorpsiyon gözlenmiştir.

Poliakrilamit aşılı talaş tozu ile Cr(VI) iyonlarını tutan Raji ve Anirudhan (1998)'nın çalışmasında, pH 3,0'te Cr(VI)'nın iyi tutulduğu gözlenmiş ve etilendiamin ve HCl eklenmesiyle $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ grubu oluşturularak bir anyon değiştirici yapılmıştır. Cr(VI) asidik pH'ta ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) olabilir. pH 8,0'in üstünde yalnızca CrO_4^{2-} kararlı ve Cl^- formundaki değiştirici baskın türler olan HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'ye değişebilir. Pourbaix diagramına göre Cr(VI), $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ve $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ polimerize kararsız türler ise $\text{pH} < 2,5$ 'da bulunurlar ve bu türler adsorbent yüzeyinde Cl^- iyonlarıyla zor değişir. Burada linyitler ve humik asitlerle yapılan çalışmada da Cr(VI) iyonunun pH 3,0'ün altında sorpsiyonu daha az olmaktadır (Şekil 4.10. ve 4.11.).

4.4. Adsorpsiyon Üzerine Metal Konsantrasyonu Etkisinin İncelenmesi

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'den farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler linyit, humik asit ve aktif karbon ile muamele edilerek, bu adsorbanlar ve metal katyon arasındaki adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Cu(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cr(III) metal iyonlarının sorbentler üzerindeki adsorpsiyonu; Şekil 4.13. Ilgın linyiti, Şekil 4.14. Beyşehir linyiti, Şekil 4.15. Ermenek linyiti, Şekil 4.16. Ilgın humik asiti, Şekil 4.17. Beyşehir humik asiti, Şekil 4.18. Ermenek humik asiti, Şekil 4.19. Merck aktif karbonu, Şekil 4.20. Chemviron (AQ-30) aktif karbonu, Şekil 4.21. Teknopark aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon izotermelerini, Şekil 4.22. Cr(VI) iyonunun linyit ve humik asitler

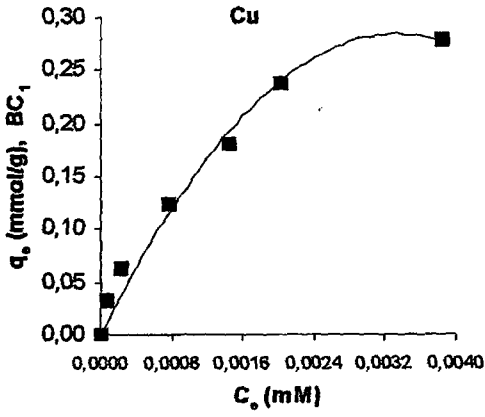
üzerindeki adsorpsiyon izotermelerini, Şekil 4.23. Cr(VI) iyonunun aktif karbonlar ile adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir.

Adsorban fazında tutulan metal konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

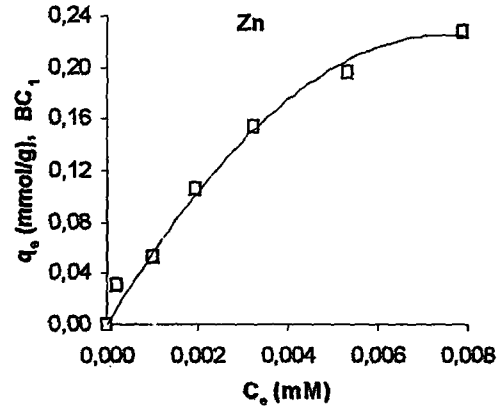
$$q_e = (C_o - C)V / W \quad (11)$$

Bu denklemde C_o ve C sırasıyla sulu fazdaki başlangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V sulu fazın hacmi, W ise kuru adsorbanın kütlesidir (Cooney, 1999; Ersöz ve ark., 1995; Humphery ve ark., 1973; Aksu, 1988; Göde, 2002; Güzel, 1991).

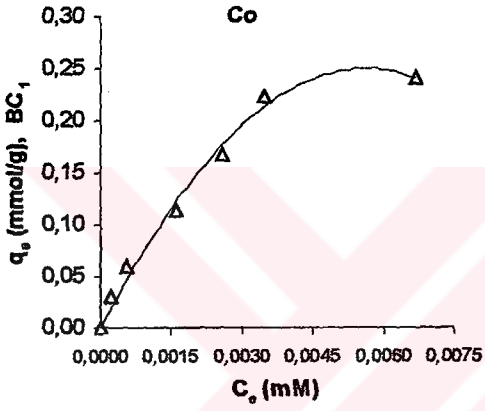
Adsorpsiyon izotermi bir gram adsorban tarafından adsorplanan metal miktarına karşı çözeltide kalan metal miktarını grafiklendirerek elde edilmiştir. Tablo 4.1.-7. görüleceği üzere adsorpsiyon izotermlerinin bazıları Freundlich bazıları ise Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygunluk göstermektedir. Freundlich İzotermi için, formül (4) kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir İzotermi için ise formül (2) kullanılarak Q_o ve b parametreleri hesaplanmıştır (Shukla ve ark., 2002; Gao ve ark., 1999; Jones ve Bryan, 1998). Metallerin farklı adsorbanlarla göstermiş oldukları izotermilerin hesaplanan parametreleri 4.1. ile 4.7. arasındaki Tablolarda gösterilmiştir. Yapılan tüm deneyler 3 kez tekrarlanarak ortalama sonuçları verilmiştir.



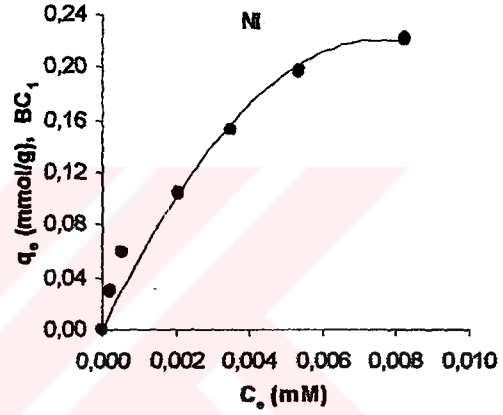
(a)



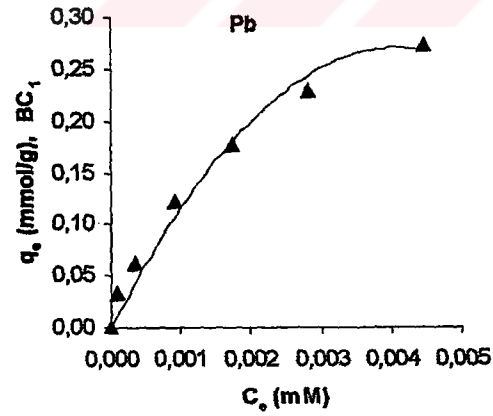
(b)



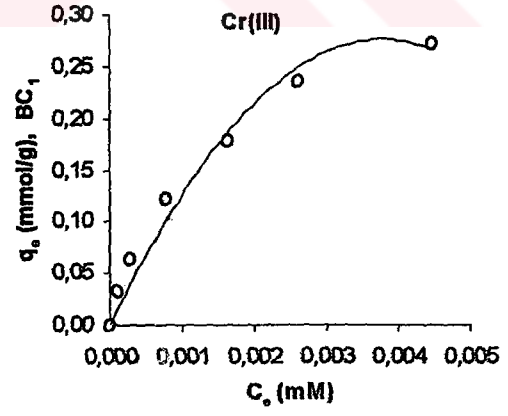
(c)



(d)

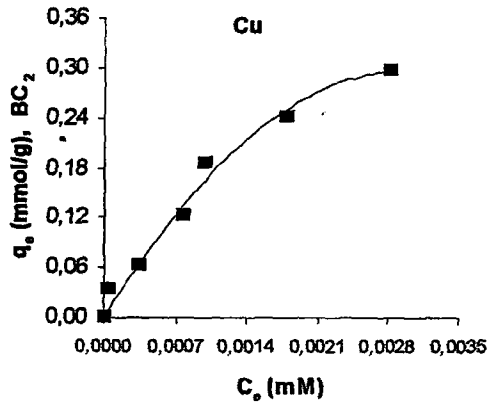


(e)

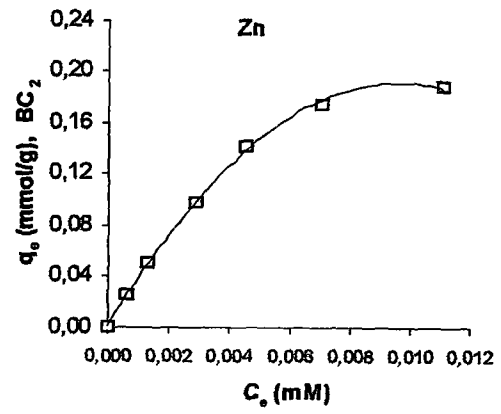


(f)

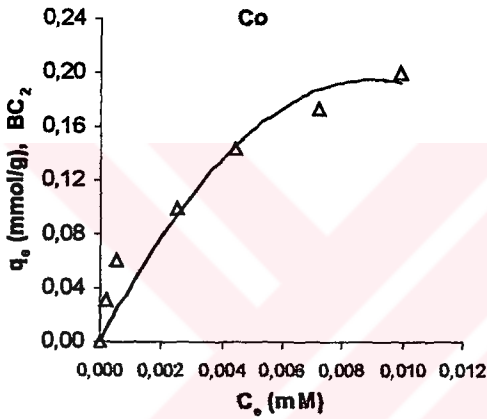
Şekil 4.13. Metallerin Ilgın linyitinde: BC₁, adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



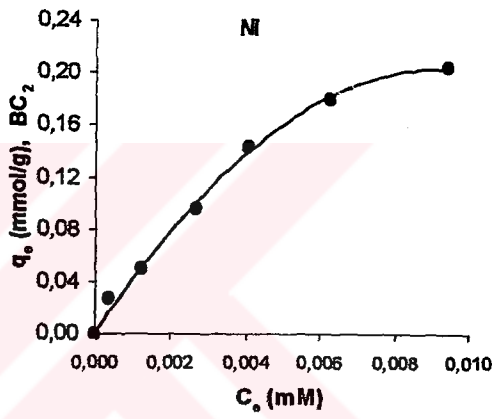
(a)



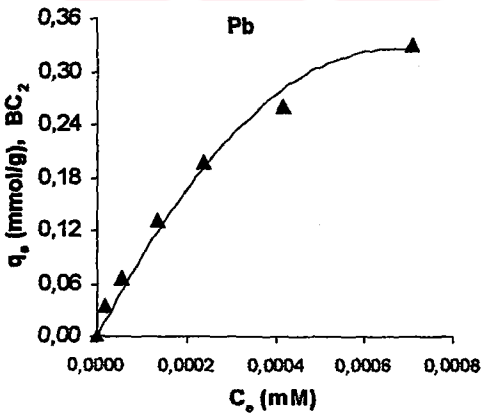
(b)



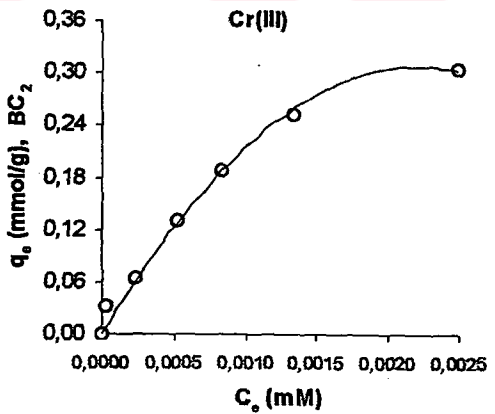
(c)



(d)

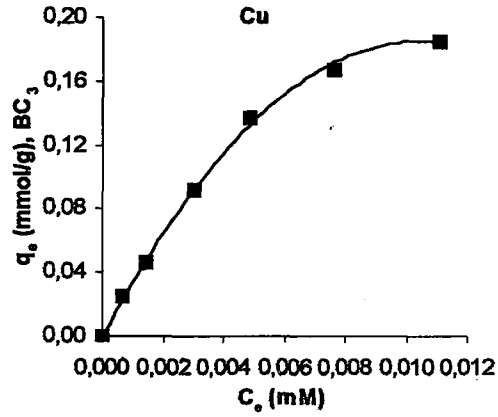


(e)

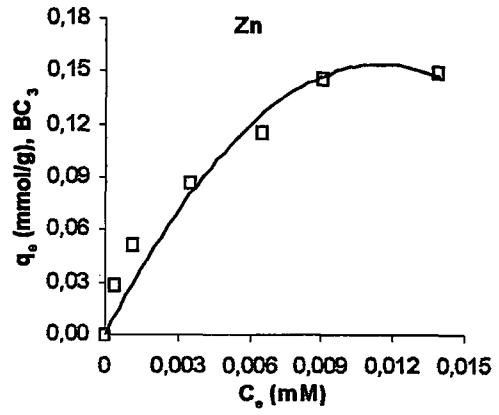


(f)

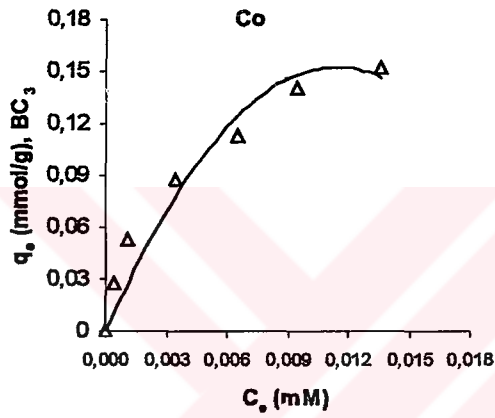
Şekil 4.14. Metallerin Beyşehir linyitinde: BC_2 , adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



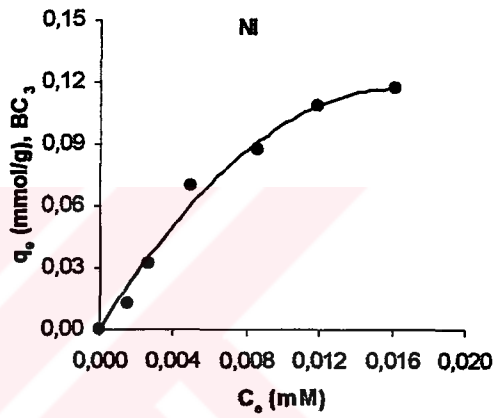
(a)



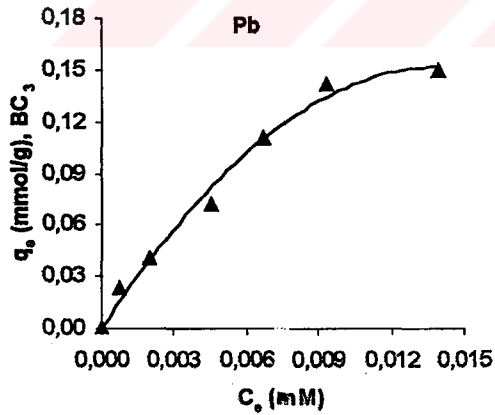
(b)



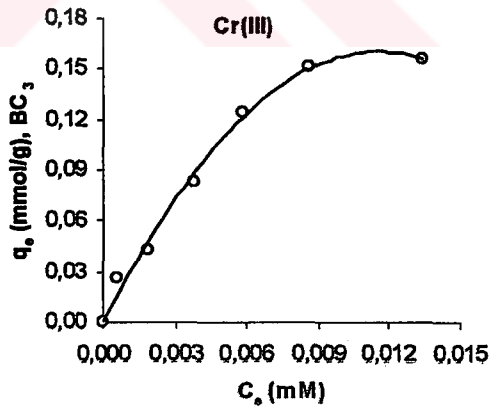
(c)



(d)

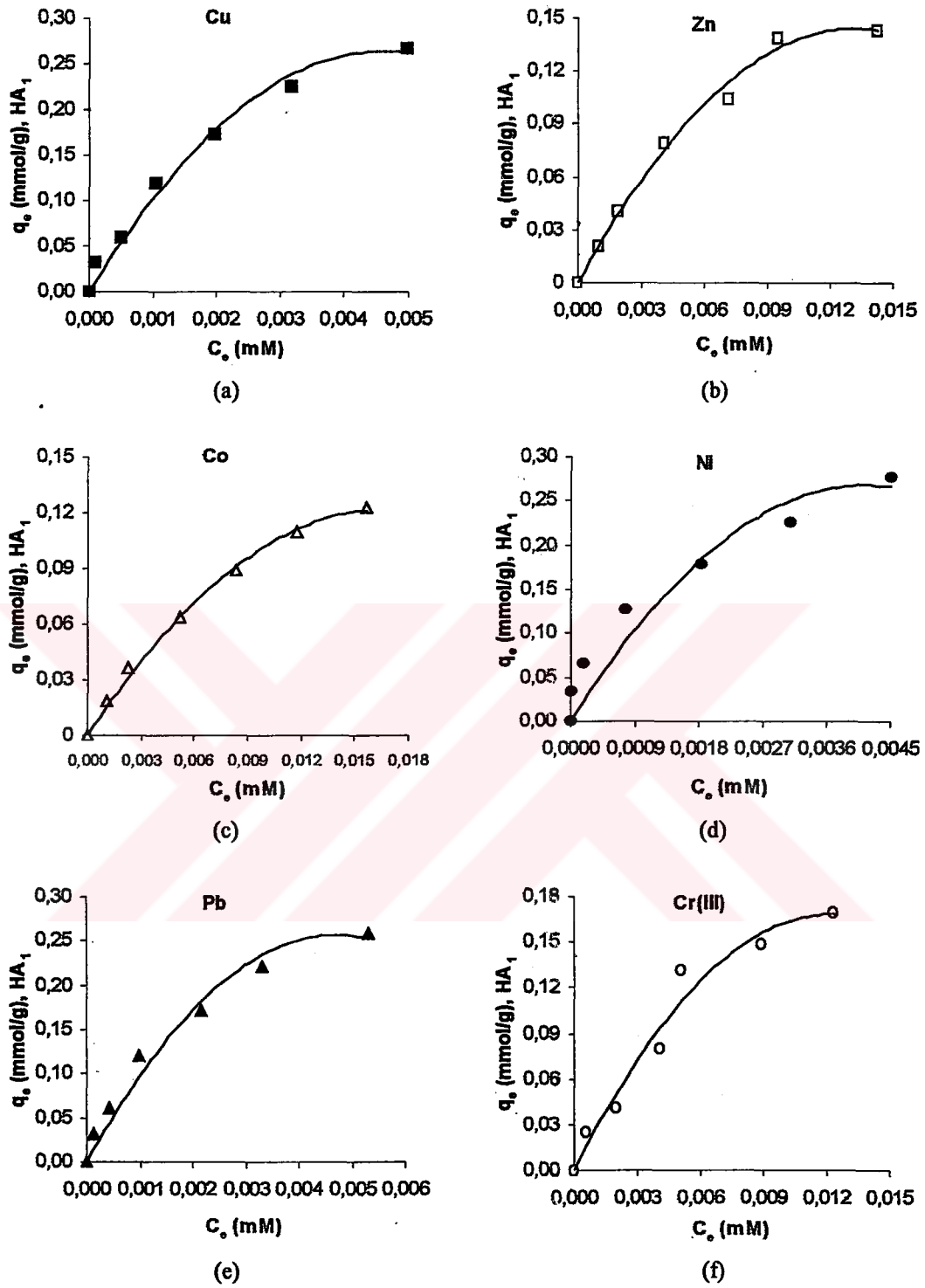


(e)

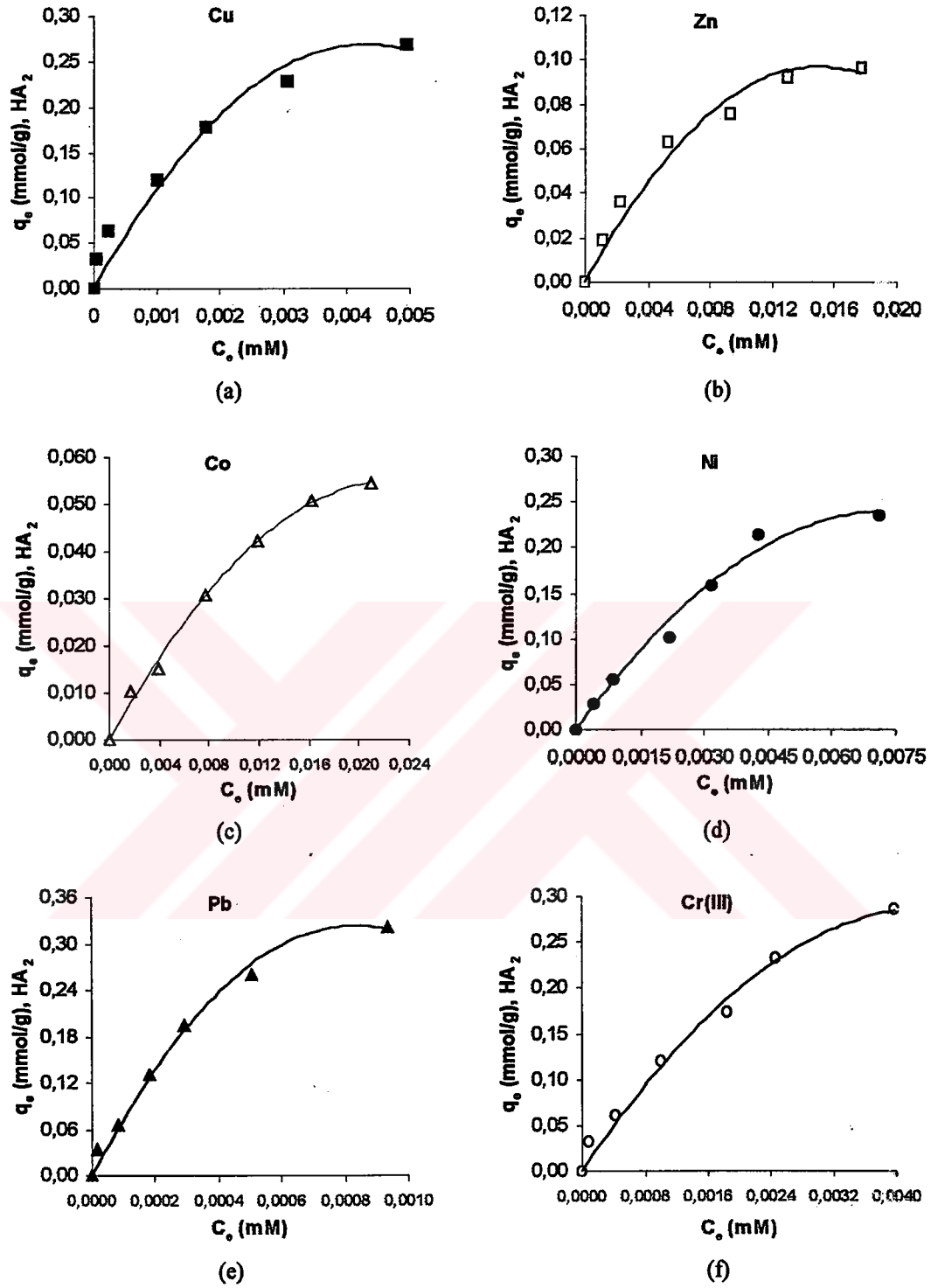


(f)

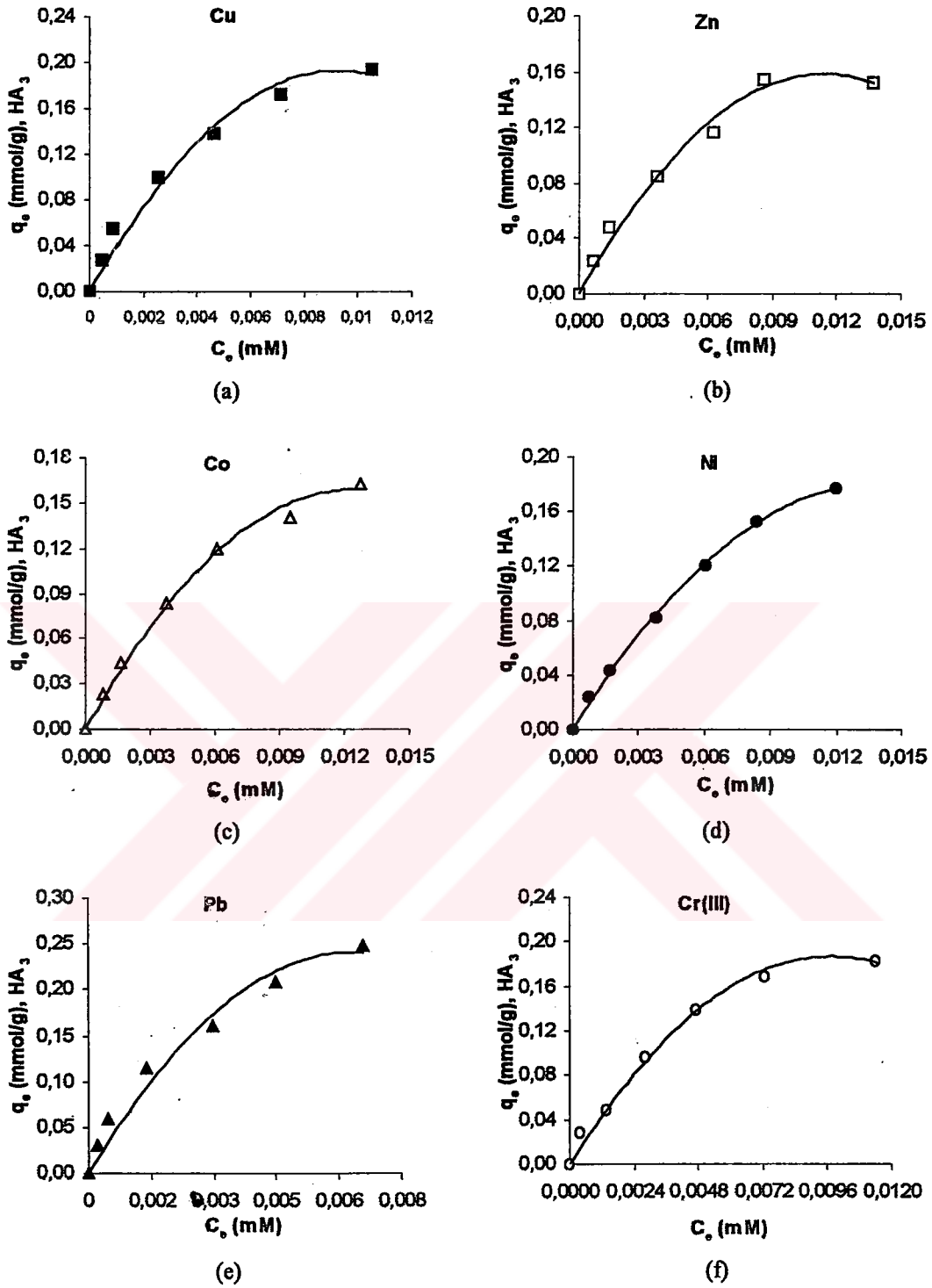
Şekil 4.15. Metallerin Ermenek linyitinde: BC_3 , adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



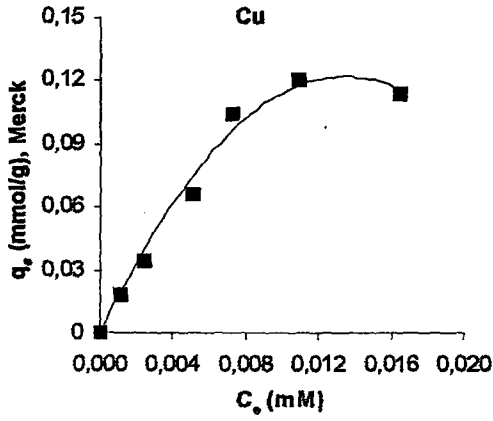
Şekil 4.16. Metallerin Ilgın humik asitinde: HA₁'de adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



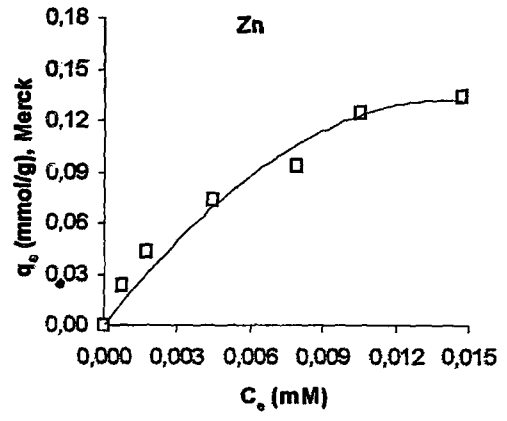
Şekil 4.17. Metallerin Beyşehir humik asitinde: HA₂'de adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



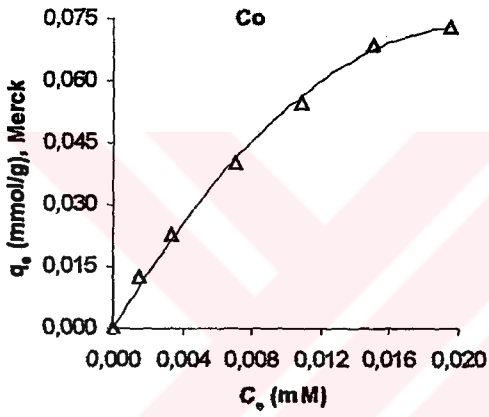
Şekil 4.18. Metallerin Ermenek humik asitinde: HA_3 'de adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



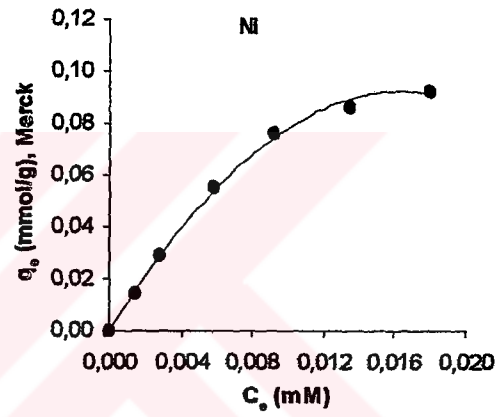
(a)



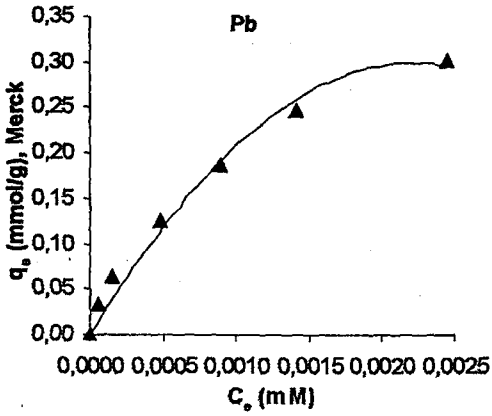
(b)



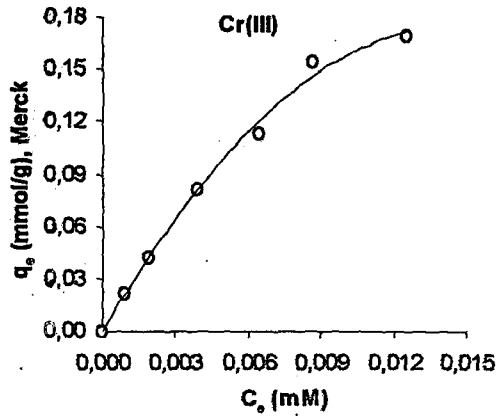
(c)



(d)

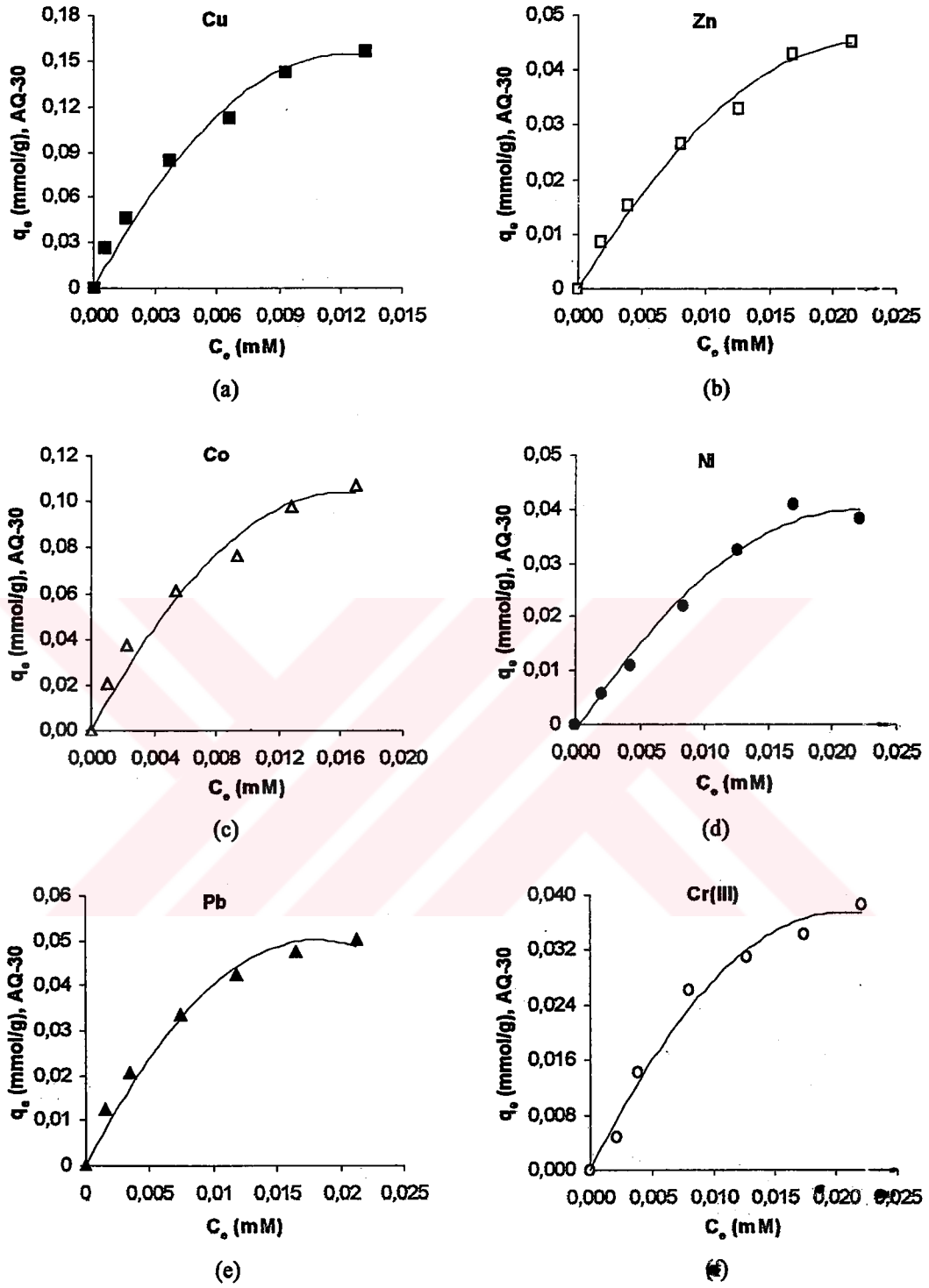


(e)

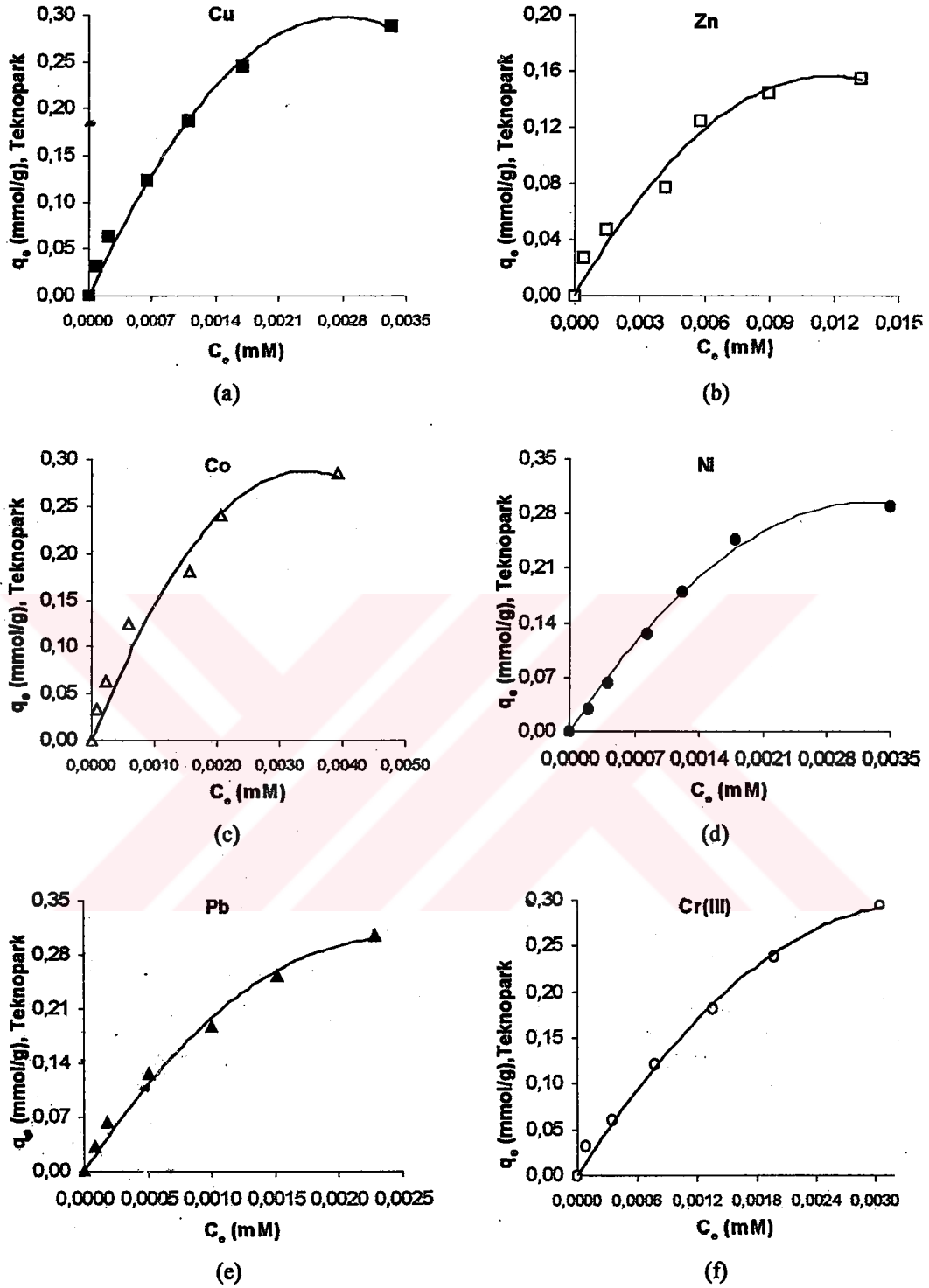


(f)

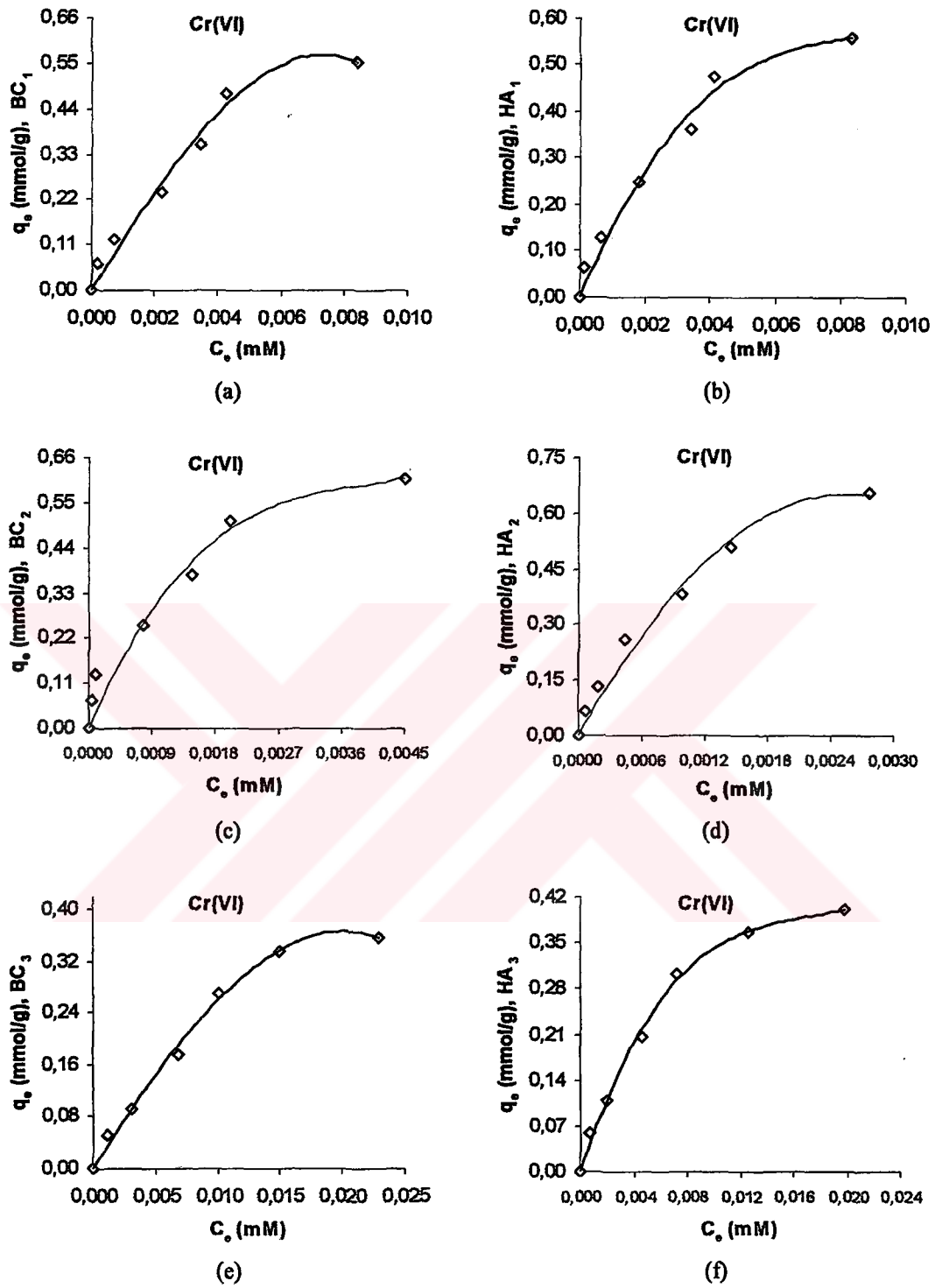
Şekil 4.19. Metallerin Merck aktif karbonunda adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



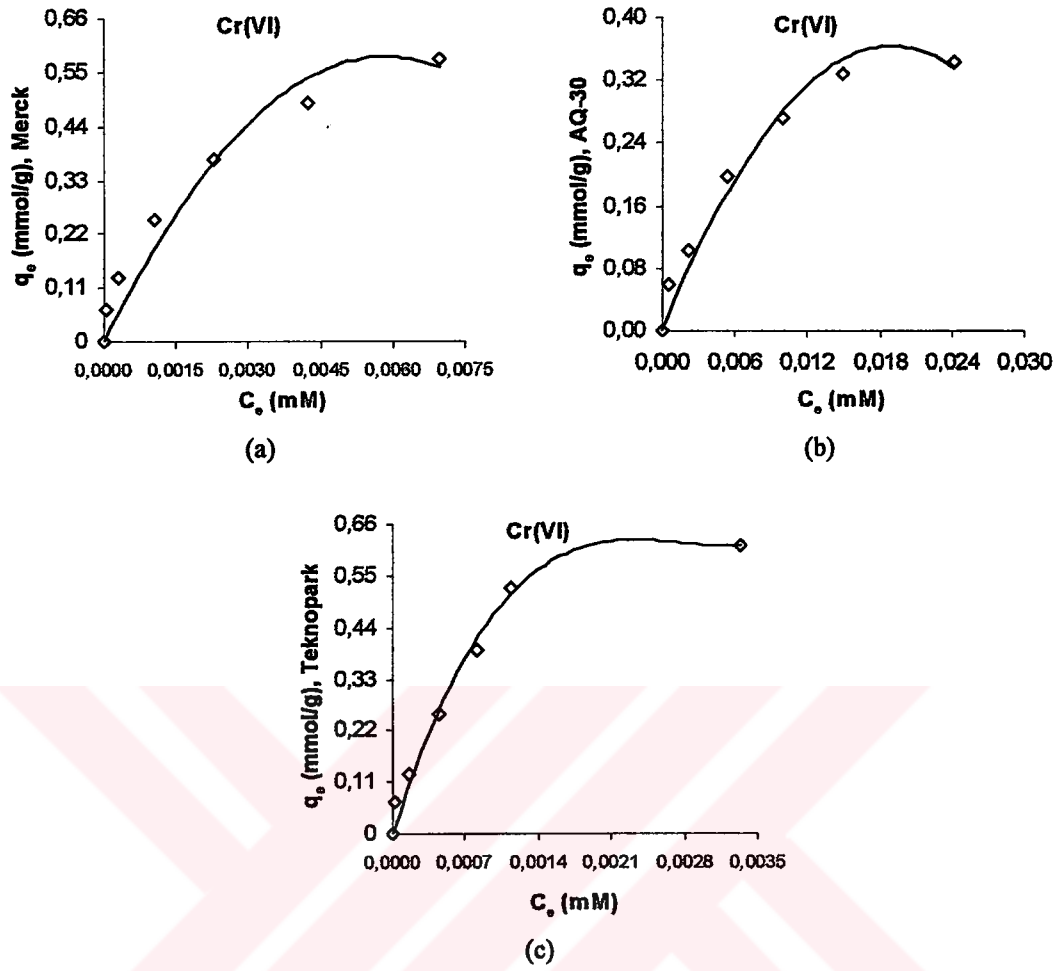
Şekil 4.20. Metallerin Chemviron (AQ-30) aktif karbonunda adsorpsiyonu;
 (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



Şekil 4.21. Metallerin Teknopark aktif karbonunda adsorpsiyonu; (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Pb(II), (f) Cr(III)



Şekil 4.22. Adsorbanlar üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu; (a) Ilgın linyit, (b) Ilgın HA (c) Beyşehir linyit, (d) Beyşehir HA, (e) Ermenek linyit, (f) Ermenek HA.



Şekil 4.23. Adsorbanlar üzerine Cr(VI) Adsorpsiyonu; (a) Merck AC, (b) Chemviron (AQ-30) AC, (c) Teknopark AC

Tablo 4.1. Adsorbanların Cu(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Cu Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	k	n	R^2	Q_0	b	R^2
İlgın linyit	5,532	1,907	0,953	0,413	576,357	0,983
Beyşehir linyit	11,663	1,620	0,915	0,440	709,844	0,995
Ermenek linyit	2,198	1,865	0,943	0,291	166,718	0,977
İlgın HA	4,703	1,857	0,977	0,412	373,277	0,997
Beyşehir HA	4,335	1,963	0,947	0,388	486,113	0,986
Ermenek HA	1,773	2,092	0,985	0,263	259,993	0,986
Merck AC	2,122	1,518	0,880	0,156	203,421	0,883
AQ-30 AC	1,961	1,754	0,989	0,231	159,040	0,990
Teknopark AC	8,564	1,745	0,977	0,396	840,700	0,987

Tablo 4.2. Adsorbanların Co(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Co Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K	n	R ²	Q _o	b	R ²
İlgın linyit	3,710	1,901	0,854	0,333	411,301	0,959
Beyşehir linyit	1,741	2,153	0,967	0,301	198,054	0,997
Ermenek linyit	1,361	2,058	0,993	0,179	356,102	0,982
İlgın HA	2,939	1,366	0,996	0,210	89,385	0,994
Beyşehir HA	1,094	1,347	0,984	0,100	60,210	0,981
Ermenek HA	4,087	1,402	0,983	0,272	118,199	0,993
Merck AC	1,119	1,480	0,988	0,133	64,815	0,986
AQ-30 AC	1,144	1,753	0,992	0,145	148,631	0,975
Teknopark AC	3,596	2,210	0,967	0,349	988,517	0,975

Tablo 4.3. Adsorbanların Pb(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Pb Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K	n	R ²	Q _o	b	R ²
İlgın linyit	6,825	1,719	0,992	0,388	514,980	0,994
Beyşehir linyit	53,963	1,480	0,993	0,503	2837,571	0,999
Ermenek linyit	3,643	1,394	0,966	0,259	104,845	0,900
İlgın HA	8,383	1,588	0,993	0,357	482,414	0,993
Beyşehir HA	25,692	1,627	0,983	0,504	1985,400	0,990
Ermenek HA	3,697	1,870	0,997	0,242	666,919	0,998
Merck AC	8,013	1,859	0,983	0,456	812,889	0,998
AQ-30 AC	0,562	1,705	0,993	0,070	127,536	0,997
Teknopark AC	13,381	1,622	0,998	0,310	1468,591	0,993

Tablo 4.4. Adsorbanların Zn(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Zn Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	K	n	R ²	Q _o	b	R ²
İlgın linyit	4,585	1,646	0,960	0,356	226,298	0,995
Beyşehir linyit	5,972	1,386	0,968	0,409	110,171	0,981
Ermenek linyit	1,153	2,176	0,981	0,192	266,306	0,982
İlgın HA	1,311	1,975	0,919	0,256	99,749	0,941
Beyşehir HA	1,148	1,714	0,969	0,132	159,814	0,994
Ermenek HA	4,116	1,443	0,993	0,216	196,843	0,971
Merck AC	1,243	1,916	0,957	0,138	266,941	0,999
AQ-30 AC	1,141	1,287	1,000	0,067	78,120	0,993
Teknopark AC	2,099	1,724	0,943	0,235	157,763	0,917

Tablo 4.5. Adsorbanların Cr(III) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Cr(III) Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	<i>k</i>	<i>n</i>	R ²	<i>Q_o</i>	<i>b</i>	R ²
İlgın linyit	9,721	1,615	0,996	0,345	783,297	0,990
Beyşehir linyit	40,870	1,311	0,997	0,601	536,581	0,993
Ermenek linyit	3,632	1,485	0,971	0,235	164,636	0,909
İlgın HA	1,702	1,748	0,945	0,213	297,665	0,986
Beyşehir HA	9,173	1,605	0,945	0,522	304,222	0,972
Ermenek HA	2,701	1,709	0,951	0,257	234,428	0,984
Merck AC	8,606	1,179	0,998	0,380	69,034	0,950
AQ-30 AC	0,337	1,801	0,954	0,053	118,084	0,988
Teknopark AC	22,009	1,366	0,991	0,582	343,600	0,997

Tablo 4.6. Adsorbanların Ni(II) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Ni(II) Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	<i>K</i>	<i>n</i>	R ²	<i>Q_o</i>	<i>b</i>	R ²
İlgın linyit	3,443	1,789	0,969	0,359	206,089	0,986
Beyşehir linyit	5,554	1,471	0,979	0,300	231,458	0,998
Ermenek linyit	24,508	0,875	0,935	0,173	131,850	0,987
İlgın HA	1,227	3,207	0,971	0,219	2173,619	0,988
Beyşehir HA	8,545	1,422	0,879	0,273	279,191	0,979
Ermenek HA	4,723	1,372	0,997	0,361	81,293	0,992
Merck AC	1,316	1,580	0,956	0,135	126,858	0,987
AQ-30 AC	1,991	1,058	0,998	0,239	12,320	0,897
Teknopark AC	23,513	1,342	0,939	0,470	494,581	0,945

Tablo 4.7. Adsorbanların Cr(VI) iyonları sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

Cr(VI) Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	<i>K</i>	<i>n</i>	R ²	<i>Q_o</i>	<i>b</i>	R ²
İlgın linyit	4,803	2,020	0,995	0,322	1193,615	0,950
Beyşehir linyit	7,389	2,207	0,978	0,684	1328,182	0,942
Ermenek linyit	7,813	1,336	0,991	0,600	71,171	0,927
İlgın HA	7,998	1,838	0,983	0,709	391,528	0,931
Beyşehir HA	39,518	1,509	0,994	0,922	834,462	0,985
Ermenek HA	6,102	1,586	0,990	0,536	158,195	0,978
Merck AC	5,038	2,303	0,995	0,643	864,000	0,964
AQ-30 AC	3,103	1,872	0,990	0,451	147,967	0,992
Teknopark AC	10,046	2,137	0,966	0,748	1484,889	0,985

Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki Q_0 adsorpsiyon kapasitesi, b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Tablo 4.1., 4.2., 4.3., 4.4., 4.5., 4.6., 4.7.'den metallerinin çoğu, çalışılan tüm adsorbanlarla Langmuir adsorpsiyon izotermine daha uygun olmuştur.

Düşük metal katyon konsantrasyonlu çözeltilerde metalin linyitler tarafından adsorpsiyonunun hem fiziksel ve hem de kimyasal olarak gerçekleştiği, fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu, derişik çözeltilerde ise kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığı, adsorpsiyon bulgularının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bilinir. Adsorbanı metal-ligand kompleksinde sabit pH'da ağır metal miktarını artırmakla katyon adsorpsiyonu ve protonun serbest bırakılması arasındaki stokiometrik ilişki ortaya koyulmuştur (Pehlivan ve ark., 1994).

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında kesikli kap deneylerinde dengeye ulaşmak için minimum zaman, 1 saattir. Linyit ve humik asitlerle ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşma zamanında bu durum gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli adsorbanlarla farklı sürelerde adsorpsiyon dengesine ulaşmak değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; sorbentin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi), sorbent miktarı, iyon özellikleri (atomik/iyonik yarıçapları), metal türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve elbetteki aktif adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonlarının ilgisi gibi parametrelerdir. Bu yüzden adsorpsiyon hızlarını diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür (Karabulut ve ark., 2000).

Konsantrasyon çalışmalarında, konsantrasyon artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değerinden sonra sabit kalmaktadır. Yu ve ark., (2000)'nin yaptıkları bakır adsorpsiyonu çalışmalarında, Cu^{2+} konsantrasyonu düşükse %'de adsorpsiyon daha fazla olmaktadır. Sorpsiyon eğrilerindeki artma meyili ise izotermin Freundlich ya da Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygunluğuna göre farklı olmaktadır.

4.5. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi ve Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Bu aşamada dört farklı sıcaklık seçilerek, sıcaklığın Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr(III) ve Cr(VI) metallerinin linyit, humik asit ve aktif kömür ile adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. İz metallerin tutulmasında sıcaklığın önemi vardır. Cu(II) , Co(II) , Zn(II) , Pb(II) , Ni(II) , Cr(III) ve Cr(VI) metallerinin farklı sıcaklıklarda tutunmasını, Şekil 4.24.'de linyitler, Şekil 4.25.'de humik asitler, Şekil 4.26.'da aktif karbonlar üzerinde gösterilmiştir. Adsorbanlarda sıcaklığın artmasıyla vermiş olduğumuz Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Cr^{3+} metallerinin adsorbana tutunma miktarlarında küçük miktarlarda azalma olmaktadır.

Metal iyonlarının tutulması, sıcaklıkla azalmıştır. Bu azalmanın nedeni, metal adsorpsiyonu reaksiyonlarının denge sabitleri sıcaklıkla azalırken, reaksiyon ürünleri de yüksek sıcaklıklarda azalmaya başlar. Tüm sistemlerde sıcaklığın artmasıyla dağılma katsayıları azalır. Linyitlerde ise verilen bir pH değerinde, sıcaklık artarken linyit-metal kompleks matriksi ve yüzey yükü azalır ve kationun hidrolizi artmaya başlar. Böylece sıcaklığın artmasıyla yüzey ve metal arasındaki elektrostatik itme artarak, tutunmanın daha zor olmasını sağlayacaktır. Sıcaklığın artmasıyla, aynı zamanda reaksiyon hızı ve kationları ilgilendiren tutma pozisyonu etkilenecektir.

Güçlü ve ark., (1998)'nın Cd^{2+} adsorpsiyonu çalışmalarında, sıcaklık 25°C 'den 75°C 'ye yükseltildiğinde aynı pH değeri ve aynı başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonda çok küçük bir artış olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık etkisinin zayıf kalması, bağlanmanın esas olarak elektrostatik karakterde olduğunu düşündürmektedir. Düşük Cd(II) konsantrasyonları için bu artış biraz daha yükselmektedir. Özellikle pH 7,0 ve 8,0 için bu artış belirgindir. Başlangıç konsantrasyonu ve pH arttıkça adsorpsiyonda önemli bir artış bulunmuştur. pH 9,0'da muhtemelen adsorpsiyon ve yüzey çökmesinin birleşik etkisiyle metal tutulması %100'e ulaşmaktadır.

Şekil 4.24.'den görüldüğü gibi linyitler ile yapılan çalışmada Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metallerinde sıcaklığın artmasıyla sorpsiyonda önemli bir değişiklik göstermemiştir. Humik asit şelat adsorbanyla Cr^{3+} iyonlarının sorpsiyonunda ise sıcaklıkla sorpsiyonun artışı oldukça belirgindir. Tüm metallerinin

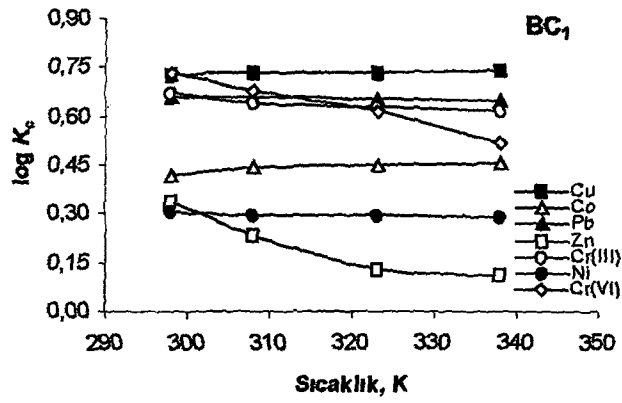
linyitler (Şekil 4.24.) ve humik asitlerle (Şekil 4.25.) yapılan çalışmada sıcaklığın artmasıyla sorpsiyonda çok fazla oranda artış olmazken Zn^{2+} ve $Cr(VI)$ iyonlarının sorpsiyonlarında, sıcaklığın artmasıyla artış görülmüştür. Bu durum humik asitlerin yapısı, metallere gösterdiği ilgi ve metal-humik asit arasındaki kuvvetlere bağlı olarak açıklanabilir. Sıcaklığın artışıyla sorpsiyondaki azalma Namasivayam ve Senthilkumar (1999)'ın Cu^{2+} metali ile yaptıkları adsorpsiyon deneylerinde de gözlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla sorpsiyondaki azalma davranışı, aktif karbon üzerinde de görülmüştür (Şekil 4.26.).

Termodinamik Parametreler:

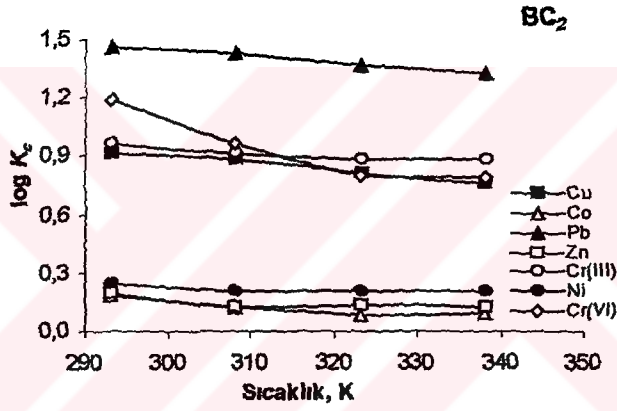
Ağır metal sorpsiyonuna etki eden faktörlerden birisi olan sıcaklık, adsorbanlarla yapılan deneylerde termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Dağılma katsayısı (K_c) değerlerinin logaritmaları alınarak $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve formül (7)'den ΔH° (entalpi değişimi) ve ΔS° (entropi) değerleri hesaplanarak Tablo 4.8-16'da gösterilmiştir (Donais ve ark., 1999; Biesuz ve ark., 1998; Jones ve Nesterenko, 1997; Juang ve Shiau, 1998; Cooney, 1999).

Deneyleri gerçekleştirdiğimiz her bir sıcaklıkta ΔG° (serbest enerji) değerleri ise formül (9)'dan (Raji ve Anirudhan, 1998; Kadirvelu ve ark., 2001; Göde ve Pehlivan, 2003) hesaplanarak Tablo 4.8-16'da gösterilmiştir.

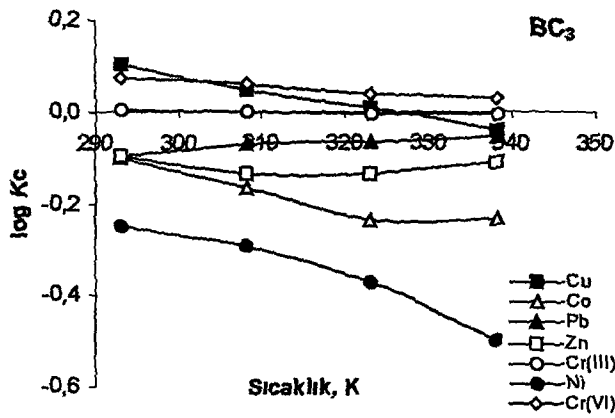
Tablolardan bazı metallerin adsorbanlarla tutulmasında entalpi (ΔH°) değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. ΔH° değerinin negatif olması metalin adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir. ΔG° değerlerinin negatif olması sorpsiyonun istemli olduğunu gösterirken, entropi (ΔS°) değerlerinin sonuçlarının serbest enerji değişimi sonuçlarını doğruladığı görülmektedir. Bu sonuçlar Namasivayam ve Senthilkumar (1999), Rauf ve Tahir (2000) ve Singh ve ark., (1998) tarafından yapılan termodinamik hesaplamalarıyla uyum içindedir.



(a)

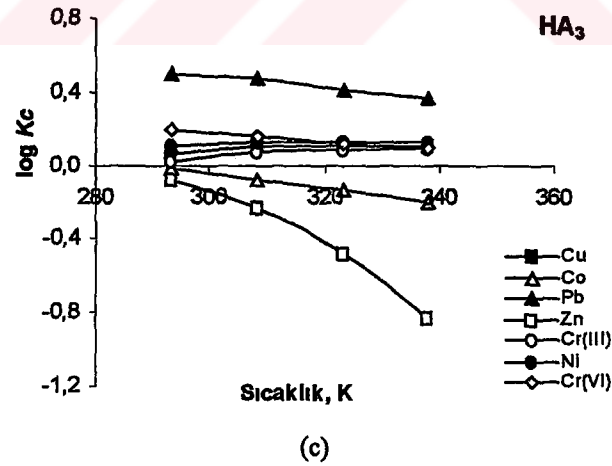
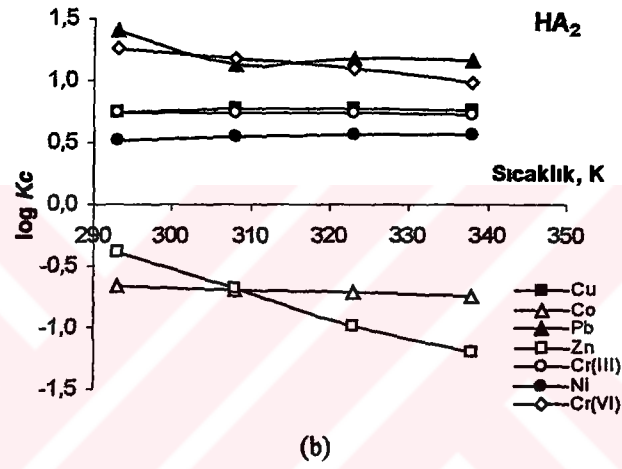
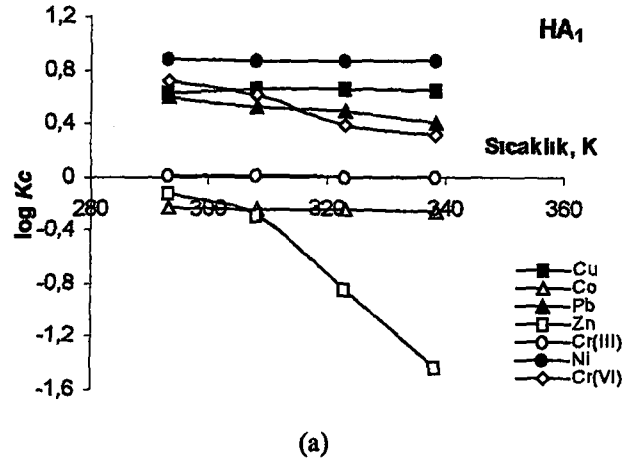


(b)

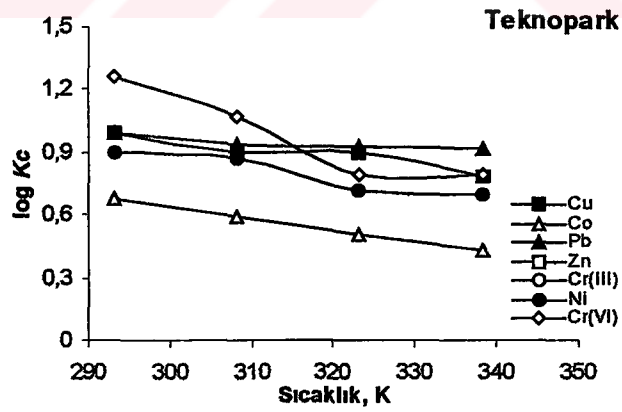
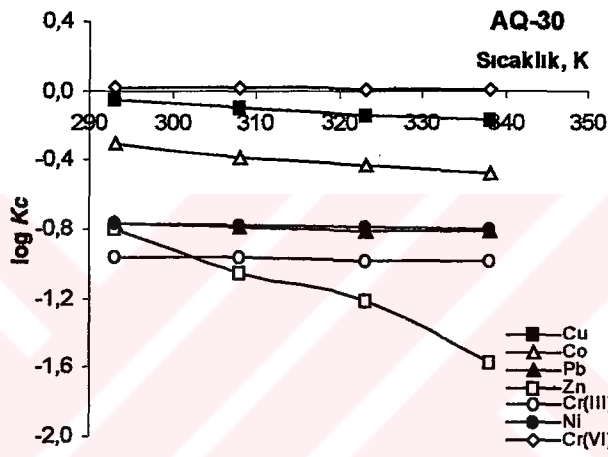
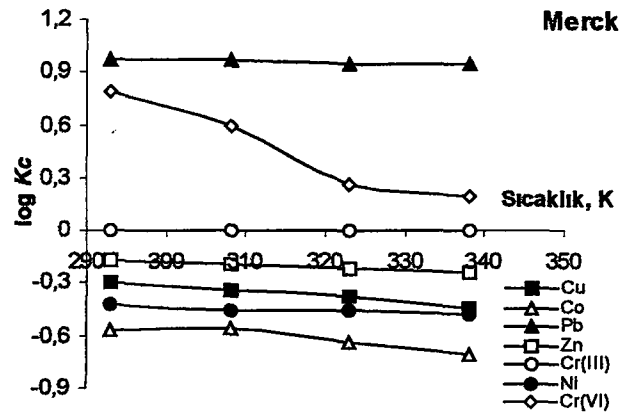


(c)

Şekil 4.24. Linyitler üzerinde metal iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayısının değişimi (a) Ilgın linyit: BC₁, (b) Beyşehir linyit: BC₂, (c) Ermenek linyit: BC₃.



Şekil 4.25. Humik asitler üzerinde metal iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayısının değişimi (a) İlgın humik asit: HA₁, (b) Beyşehir humik asit: HA₂, (c) Ermenek humik asit: HA₃.



Şekil 4.26. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayısının değişimi (a) Merck, (b) Chemviron (AQ-30), (c) Teknopark.

Tablo 4.8. Ilgın linyiti üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-512,59	-15,66	-5104,25	-5339,19	-5574,14	-5809,09
Co	-1606,87	-13,51	-5568,71	-5771,43	-5974,15	-6176,88
Pb	-441,23	-11,13	-3704,78	-3871,77	-4038,76	-4205,75
Zn	-10976,84	-30,82	-20010,83	-20473,08	-20935,34	-21397,59
Cr(III)	-2609,89	-3,97	-3774,08	-3833,65	-3893,22	-3952,79
Ni	-786,68	-3,17	-1717,36	-1764,98	-1812,60	-1860,22
Cr(VI)	-10175,87	-20,03	-16049,03	-16349,55	-16650,07	-16950,59

Tablo 4.9. Beyşehir linyiti üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-6602,46	-4,85	-8024,86	-8097,64	-8170,42	-8243,20
Co	-3976,49	-10,36	-7013,26	-7168,65	-7324,04	-7479,42
Pb	-5997,95	-7,69	-8253,36	-8368,77	-8484,17	-8599,58
Zn	-2827,03	-6,20	-4644,04	-4737,01	-4829,99	-4922,96
Cr(III)	-3420,04	-6,61	-5358,30	-5457,48	-5556,66	-5655,84
Ni	-1611,77	-1,00	-1903,66	-1918,60	-1933,53	-1948,47
Cr(VI)	-17417,69	-37,42	-28386,57	-28947,83	-29509,09	-30070,35

Tablo 4.10. Ermenek linyiti üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-13365,57	-47,44	-27273,55	-27985,20	-28696,85	-29408,50
Co	-5998,53	-22,59	-12621,62	-12960,51	-13299,40	-13638,30
Pb	-1701,44	-4,02	-2880,79	-2941,14	-3001,48	-3061,83
Zn	-473,23	-3,82	-1591,95	-1649,19	-1706,44	-1763,68
Cr(III)	-345,99	-1,13	-677,73	-694,71	-711,68	-728,66
Ni	-10436,86	-39,94	-22145,01	-22744,10	-23343,19	-23942,27
Cr(VI)	-1867,86	-4,99	-3330,11	-3404,94	-3479,76	-3554,58

Tablo 4.11. Ilgın humik asidi üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-748,92	-14,69	-5055,98	-5276,36	-5496,75	-5717,13
Co	-1106,93	-8,16	-3500,43	-3622,90	-3745,37	-3867,84
Pb	-7636,84	-14,60	-11916,39	-12135,37	-12354,35	-12573,32
Zn	-55987,13	-190,72	-111897,50	-114758,34	-117619,18	-120480,02
Cr(III)	-479,99	-1,45	-904,35	-926,06	-947,78	-969,49
Ni	-414,15	-15,42	-4934,52	-5165,82	-5397,12	-5628,42
Cr(VI)	-18368,58	-48,69	-32643,12	-33373,52	-34103,92	-34834,33

Tablo 4.12. Beyşehir humik asidi üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-648,14	-16,72	-5548,52	-5799,27	-6050,01	-6300,76
Co	-3073,46	-23,17	-9866,64	-10214,23	-10561,83	-10909,42
Pb	-8895,06	-4,84	-7476,02	-7403,42	-7330,81	-7258,20
Zn	-34135,32	-123,98	-70481,21	-72340,97	-74200,73	-76060,49
Cr(III)	-586,03	-12,33	-4199,85	-4384,76	-4569,67	-4754,59
Ni	-2400,60	-18,18	-7730,95	-8003,70	-8276,45	-8549,19
Cr(VI)	-11420,88	-14,60	-15700,44	-15919,42	-16138,39	-16357,37

Tablo 4.13. Ermenek humik asidi üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-1682,47	-7,11	-3767,80	-3874,50	-3981,20	-4087,90
Co	-7509,69	-25,93	-15110,62	-15499,54	-15888,47	-16277,40
Pb	-5341,75	-8,63	-7870,52	-7999,91	-8129,31	-8258,70
Zn	-31366,50	-107,44	-62861,97	-64473,55	-66085,12	-67696,69
Cr(III)	-899,08	-1,58	-1363,30	-1387,05	-1410,80	-1434,56
Ni	-1104,60	-5,84	-2816,08	-2903,65	-2991,23	-3078,80
Cr(VI)	-4412,68	-11,31	-7728,44	-7898,10	-8067,76	-8237,42

Tablo 4.14. Merck aktif karbonu üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-6082,59	-26,25	-13778,93	-14172,74	-14566,55	-14960,36
Co	-6155,92	-31,40	-15362,24	-15833,31	-16304,38	-16775,46
Pb	-1544,20	-13,46	-5489,76	-5691,65	-5893,54	-6095,43
Zn	-2819,94	-12,88	-6595,42	-6788,61	-6981,79	-7174,98
Cr(III)	-172,61	-0,52	-325,29	-333,10	-340,92	-348,73
Ni	-1969,19	-14,91	-6340,24	-6563,90	-6787,56	-7011,22
Cr(VI)	-26671,39	-75,98	-48945,39	-50085,11	-51224,83	-52364,56

Tablo 4.15. Chemviron (AQ-30) aktif karbonu üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-4843,51	-17,60	-10003,79	-10267,83	-10531,87	-10795,92
Co	-6956,70	-29,70	-15663,43	-16108,94	-16554,45	-16999,96
Pb	-2385,85	-22,84	-9082,48	-9425,13	-9767,79	-10110,44
Zn	-31167,36	-121,22	-66703,82	-68522,17	-70340,51	-72158,85
Cr(III)	-1138,53	-22,20	-7647,11	-7980,14	-8313,17	-8646,21
Ni	-1329,95	-19,19	-6956,69	-7244,60	-7532,51	-7820,42
Cr(VI)	-713,82	-2,03	-1308,83	-1339,27	-1369,72	-1400,16

Tablo 4.16. Teknopark aktif karbonu üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metaller	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=323.15 K	T=338.15 K
Cu	-7935,55	-8,14	-10321,75	-10443,84	-10565,94	-10688,04
Co	-10623,37	-23,19	-17421,03	-17768,86	-18116,68	-18464,51
Pb	-3147,18	-8,00	-5493,53	-5613,59	-5733,64	-5853,70
Zn	-43299,60	-146,67	-86294,97	-88494,97	-90694,97	-92894,97
Cr(III)	-2133,29	-11,50	-5504,06	-5676,53	-5849,01	-6021,49
Ni	-9585,73	-15,22	-14047,72	-14276,03	-14504,34	-14732,65
Cr(VI)	-21189,29	-48,55	-35422,84	-36151,15	-36879,46	-37607,77

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlar Tablo 5.1., 5.2. ve 5.3.'de verilmiştir. Tablolarda verilen en uygun pH değerlerinde metal iyonlarının adsorbanlar üzerine % sorpsiyon miktarları verilmiştir. Sorpsiyondaki farklılık, metal iyonlarının yük/kütle oranlarının ve hidratize iyon yarıçaplarının farklı olması, adsorbanın metal iyonlarını çekme ve metal iyonlarının adsorban üzerindeki şelat yapıcı gruplarla kompleksleşme yeteneğinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tekli sistemlerde çalışılan çoğu metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir ve bazılarında Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1. Linyitler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda gereken optimum deneysel şartlar

Adsorban	Metal İyonları						
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cr(III)	Ni ²⁺	Cr(VI)
BC ₁	Miktar, g	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60
	pH	4,05	5,03	4,00	4,04	4,05	5,05
	% Sorpsiyon	84,67	73,30	82,19	68,34	82,09	67,09
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20
BC ₂	Miktar, g	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60
	pH	4,05	5,03	4,00	4,04	4,05	5,05
	% Sorpsiyon	88,73	60,35	97,18	55,59	90,08	62,38
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20
BC ₃	Miktar, g	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60
	pH	4,05	5,03	4,00	4,04	4,05	5,05
	% Sorpsiyon	55,67	45,64	44,45	44,40	46,42	35,52
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20

Tablo 5.2. Humik asitler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda gereken optimum deneysel şartlar

Adsorban		Metal İyonları						
		Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cr(III)	Ni ²⁺	Cr(VI)
HA ₁	Miktar, g	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60	60
	pH	4,05	4,50	4,00	4,04	4,05	4,10	2,15
	% Sorpsiyon	80,06	37,20	78,71	43,08	50,55	82,02	83,31
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20	20
HA ₂	Miktar, g	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60	60
	pH	4,05	4,50	4,00	4,04	4,05	4,10	2,15
	% Sorpsiyon	80,28	16,46	96,27	29,01	84,06	71,72	94,46
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20	20
HA ₃	Miktar, g	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60	60
	pH	4,05	4,50	4,00	4,04	4,05	4,10	2,15
	% Sorpsiyon	57,96	48,99	73,66	45,37	54,30	52,33	60,52
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20	20

Konya bölgesi linyitleri ve bu linyitlerden alkali ekstraksiyonla elde edilen humik asitler, ayrıca endüstriyel alanda hali hazırda kullanılmakta olan aktif karbonlar ile yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda sulu çözeltilerden Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Cr(III) ve Cr(VI) iyonları verimli bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Farklı metal konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, seyreltik metal çözeltileri için sorpsiyon fiziksel, metal çözeltisinin konsantrasyonunun artmasıyla sorpsiyon hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleşmektedir. Derişik metal çözeltileri kullanıldığında kimyasal sorpsiyon daha çok olmaktadır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sabitlerden ve regresyon katsayılarından sorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşmiştir. Adsorban olarak kullandığımız linyit ve humik asitler atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırma işlemlerinde, aktif karbona nazaran metal iyonlarını daha seçimli tutmaktadır.

Tablo 5.3. Aktif karbonlar üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda gereken optimum deneysel şartlar

Adsorban	Metal İyonları						
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cr(III)	Ni ²⁺	Cr(VI)
Merck	Miktar, g	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60
	pH	4.05	4.50	4.00	4.04	4.05	4.10
	% Sorpsiyon	33.90	21.85	90.23	40.91	50.05	28.16
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20
Chemviron (AQ-30)	Miktar, g	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60
	pH	4.05	4.50	4.00	4.04	4.05	4.10
	% Sorpsiyon	46.99	32.12	14.98	13.60	11.50	11.32
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20
Teknopark	Miktar, g	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
	Süre, dk	60	60	60	60	60	60
	pH	4.05	4.50	4.00	4.04	4.05	4.10
	% Sorpsiyon	86.71	84.37	90.88	47.18	87.80	86.02
	Sıcaklık, °C	20	20	20	20	20	20

Denge çalışmalarında adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır. 25,0 mL metal çözeltileri için 0,075 gram tüm sorpsiyon çalışmalarında optimum adsorban miktarı seçilmiştir.

Adsorbanlar ile metal tutmasında zamanın etkisi deneylerinde, temas süresi ile adsorpsiyon belli bir süre artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Dengeye gelmesi 1 saat gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir.

Bu adsorbanlar ile yapılan farklı pH denemelerinde metal sorpsiyonu adsorban türlerine göre değişmekte olup, bazik ortamlarda metallerin linyit ve humik asitler tarafından tutunması artmış; asidik ortamda adsorplanan metal iyonları linyit ve humik asitlere desorplanmaktadır. Atık suların pH'ları nötr ya da bazik pH'larda olduğundan atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılma işlemleri daha verimli bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Sıcaklığın artırılması adsorpsiyonla metal tutunmasını pek değiştirmemektedir. Entalpi değişimi, entropi ve serbest enerji değerleri sıcaklıkla

adsorpsiyonun artmasını doğrulamış ve reaksiyonların kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Atık sularda tüm metaller karışık halde bulunacağından kullanılan adsorbanların tek bir metalle karşılaştığı zaman göstermiş olduğu davranıştan ziyade birkaç metalin bir arada bulunduğu zaman göstermiş olduğu seçiciliğin nasıl olacağı belirlenmelidir. Adsorbanların metallere karşı göstermiş oldukları seçicilik sırası; BC₁ için, Cu>Cr(VI)>Pb>Cr(III)>Co>Zn>Ni; BC₂ için, Pb>Cr(VI)>Cr(III)>Cu>Ni>Co>Zn; BC₃ için, Cu>Cr(VI)>Cr(III)>Co>Pb>Zn>Ni; HA₁ için, Cr(VI)>Ni>Cu>Pb>Cr(III)>Zn>Co; HA₂ için, Pb>Cr(VI)>Cr(III)>Cu>Ni>Zn>Co; HA₃ için, Pb>Cr(VI)>Cu>Cr(III)>Ni>Co>Zn; Merck için, Pb>Cr(VI)>Cr(III)>Zn>Cu>Ni>Co; Chemviron (AQ-30) için, Cr(VI)>Cu>Co>Pb>Zn>Cr(III)>Ni; Teknopark için, Cr(VI)>Pb>Cr(III)>Cu>Ni>Co>Zn; şeklinde sıralanmaktadır. Adsorbanların seçicilik sırası ise; BC₂>BC₁>BC₃; HA₂>HA₁>HA₃; Teknopark>Merck>Chemviron (AQ-30); şeklinde sıralanabilir.

Yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, tabii ve sentetik adsorbanlar kullanmak suretiyle, sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonları giderilebilir. Aktif karbon ile ağır metal tutulması özellikle endüstriyel atık su kirliliği sağlayan fabrika, orta ölçekli işyeri gibi işletmelerin dikkat etmesi gereken konulardan olmuştur. Konya bölgesi linyitleri ve bu linyitlerden alkali ekstraksiyonla elde edilen humik asitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri yüksek adsorplama kapasitesine ve ağır metallere karşı yüksek seçiciliğe sahiptir. Kömür ve humik asitler ile ağır metal tutulması çalışması, çevre kirliliğini önlemede bir yöntem olarak kullanılabilir. Atık sularda bulunan Cu, Ni, Pb, Co, Zn, Cr(III) ve Cr(VI) gibi ağır metaller linyit ve humik asit ile giderilebileceğinden, bu adsorbanlar aktif karbon yerine su kirliliğine sebep işletmelerde evsel ve endüstriyel atık suların birleştiği Belediye Atık Su Terfi Merkezi ve benzeri tesislerde kullanılabilir. Humik asitlerin elde edilme maliyetlerinin fazla ekonomik olmaması sebebiyle, laboratuvar ve endüstriyel alanda uygulanabilirliği az olması beklenirken; doğal adsorbant olması sebebiyle günümüzde daha çok tercih edilir bir ürün haline gelmiştir. Çevre sorunları ve çevrenin korunması düşünüldüğünde linyit ve humik asitler en etkili çözümler sunabilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel Shafy, H. I., Abdel Sabour, M. F., Aly, R. O., 1998, "Adsorption of Nickel and Mercury from Drinking Water Simulant by Activated Carbon", *Environmental Management and Health*, 9/4, 170-175.
- Acar, O., 1996, "Bizmut, İndiyum, Kurşun ve Antimonun ETAAS ile Tayinlerinde Uygun Ortam Düzenleyici Madde Sisteminin Araştırılması", Doktora Tezi, Ankara.
- Adria-Cerezo, B. M., Lobat-Estelles, M. L., Mauri-Aucejo A. R., 2000, "Preconcentration and Speciation of Chromium in Waters Using Solid-Phase Extraction and Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta*, 51, 531-536.
- Aksu, Z., 1988, "Atık Sulardaki Ağır metal İyonlarının Yeşil Alglerden *Chlorella vulgaris*'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzende Karıştırmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi", Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Aksu, Z. ve Çalık, A., 1999, "Adsorption of Iron(III)-Cyanide Complex Ions to Granular Activated Carbon", *J. Environ. Sci. Health*, A34(10), 2087-2103.
- Anonim, 1991, "Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metodları", Sayı:2078.
- Anonim 2001. "Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu" Sekiz Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT, Ankara.
- Anonim 1983. "Coal Information Report", OECD/IEA, Paris.
- Apak, R., 1998, "Studies on Separation, Preconcentration, and Spectrometric Determination of Heavy Metals", 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Uluslararası Katılımlı Eğitsel Toplantı, İzmir, 245.
- Appelblad, P. K., Baxter, D. C. and Thunberg, C. O., 1999, "Determination Metal-Humic Complexes, Free Metal Ions and Total Concentrations in Natural Waters", *J. Environ. Monit*, 1, 211-217.
- Arpa, Ç., Başyılmaz, E., Bektaş, S., Genç, Ö., Yürüm, Y., 2000, "Cation Exchange Properties of Low Rank Turkish Coals: Removal of Hg, Cd and Pb from Waste Water", *Fuel Processing Technology*, 68, 111-120.
- Ateşok, G., 1986. "Kömür Hazırlama", İstanbul, 190.

- Atkins, P. W., Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Press, Tokyo 1998; I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2001.
- Aydeniz, A., 1985, "Toprak Amenajmanı". AnkaraÜni.Zir.Fak.Ya.:928, Ders Kit.No:263, Ankara.
- Babic, B. M., Milonjic, S. K., Polovina, M. J., Cupic, S., Kaludjerovic, B. V., 2002, "Adsorption of Zinc, Cadmium and Mercury Ions from Aqueous Solutions on a Activated Carbon Cloth", Carbon, 40, 1109-1115.
- Bağ, H., Türker, A. R., Coşkun, R., Saçak, M., Yiğitoğlu, M., 2000, "Determination of Zinc, Cadmium, Cobalt and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration by Poly(ethylene terephthalate) Fibers Grafted With Methacrylic Acid", Spectrochimica Acta Part B, 55, 1101-1108.
- Balasubramanian, S., Pugalenti, V., 1999, "Determination of Total Chromium in Tannery Waste Water by Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectrometry, Flame Atomic Absorption Spectrometry and UV-visible Spectrophotometric Methods", Talanta, 50, 457-467.
- Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II). J. Hazardous Mat. B95, 275–290.
- Baykut, F., Aydın, A., ve Baykut, S., 1987, "Çevre Sorunları ve Korunma", 131-143, İstanbul Üniv. Yayınları Sıra:3449, Müh. Fak. No:73, Günyay Matbaacılık Ltd.Şti., İstanbul.
- Biesuz, R., Pesavento, M., Gonzalo, A., Valiente, M., 1998. Sorption of proton and heavy metal ions on a macroporous chelating resin with an iminodiacetate active group as a function of temperature. Talanta 47, 127-136.
- Bruzzoniti, M. C., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2000, "Preconcentration of Contaminants in Wateranalysis", Journal of Chromatography A, 902, 289-309.
- Brohi, R., Topbaş, T., Karaman, R., 1998, "Çevre Kirliliği", T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara.
- Brown P. A., Gill S. A. and Allen S. J., 2000, "Metal Removal from Wastewater Using Peat", Wat. Res., 34(16), 3907-3916.

- Büyükşehir Belediyesi, 2001, "Büyükşehir Belediyesinde Tuz Gölü Kirliliği", Semineri, Konya.
- Clark, W.J., Viessman, W. and Hanmer, M.J., 1971, "Water Supply and Pollution Control", International Textbook Company, 2nd ed., 285-566.
- Cezikova J., Kozler J., Madronova L., Novak J., Janos P., 2001, "Humic Acids from Coal of the North-Bohemia Coal Field II. Metal-Binding Capacity under Static Conditions", *Reactive and Functional Polymer*, 47, 111-118.
- Chen J. P. and Lin M., 2001, "Equilibrium and Kinetics of Metal Ion Adsorption onto a Commercial H-Type Granular Activated Carbon: Experimental and Modeling Studies", *Wat. Res.*, 35, 2389-2394.
- Chen, J., Yiacoumi, S., Blaydes, T. G., 1996, "Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Adsorption by Activated Carbon", *Separations Technology*, 6, 133-146.
- Chen, J. P., Wang, X., 2000, "Removing Copper, Zinc and Lead Ion by Granular Activated Carbon in Pretreated Fixed-Bed Columns", *Separation and Purification Technology*, 19, 157-167.
- Chiou, C.T., 1989, "Theoretical Considerations in The Partition Uptake of Nonionic Soil Compounds", 1-23. In B.L. Sawley and K.Brown (ed). *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Spec. Publ. 22, ASA, CSSA, and SSSA, Madison WI.
- Cooney, O. D., 1999, "Adsorption Design for Wastewater Treatment", Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.
- Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., İzgi, B., 1999, "Bakır (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon ile Giderilmesi", *Arıtım Dünyası Teknik Dergisi*, Sayı 13, 77-83.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, "Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents". *Advances in Enviromental Research*, 6, 533-540.
- Daniels, F., and R.A. Alberty, "Physical Chemistry", 4 th ed., John Wiley & Sons Co., New York, 1972.

- Datta, A., Sanyal, S. K., Saha, S., 2001, "A Study on natural and synthetic Humic Acids and Their Complexing Ability Towards Cadmium", *Plant and Soil*, 235, 115-125.
- Derrell, 1991, "Trace Elements in Human Nutrition Micronutrients in Agriculture", SSSA. Book Series 4, USA.
- Deligöz, H., 1989, "Model Bileşikler Kullanılarak Linyitlerden Oluşturulan Hüyük Asitlerin Yapılarının İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Demirbas, A., 2002. Humic Acid Derivatives (HAD) from Low Rank Turkish Brown Coals. *Energy Sources* 24, 127–133.
- Demirbaş, A., 1984. "Yakıtlar Teknolojisi", S.Ü. Matbassı, Konya.
- Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel, S., Şencan, S., 2002, "Removal of Ni(II) from Aqueous Solution by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Equilibrium Studies", *Bioresource Technology*, 84, 291-293.
- D.S.İ., 1980, "Metal Kaplama Sanayi Atıksuları", D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, Kİ-703.
- Donais, M.K., Henry, R., Rettberg, T., 1999. Chromium speciation using an automated liquid handling system with inductively coupled plasma – mass spectrometric detection. *Talanta* 49, 1045-1050.
- Eckenfelder, W.W., 1966, "Industrial Water Pollution Control", Mc Graw Hill, USA, 100-118.
- El-Damaty, A.A., Elgala, A.M., Hılal, M.H., Abd-El Latıf, I.A., 1975, "Studies on Humus Acids in Soils. II. Effect of Organic Residues and Soil Types on The Chemical Characteristics of Humic and Fulvic Acids". *Egyptian Journal of Soil Sci.*, 15(2): 175-183.
- Ersöz, M., Pehlivan, E., Duncan, H. J., Yıldız, S., and Pehlivan, M., 1995, "Ion Exchange Equilibria of Heavy Metals in Aqueous Solution on new Chelating Resins of Sporopollenin", *Reactive Polymers*, 24, 194-202.
- Eyüpoğlu, F., 1999, "Türkiye Topraklarının Verimlilik Durumu" Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü -Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları. Genel Yayın No:220 ANKARA.

- Faton, A. D., Clesceri, L. S., and Greenberg, A. E., 1995, "Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Edition, p.3-9, Washington, DC.
- RDAS. National Research Council, 1989, "Food and Nutrient", 10th Edition Acad Press Washington, DC.
- Gabaldon, C., Marzal, P., Seco, A. and Gonzalez, J. A., 2000, "Cadmium and Copper Removal by a Granular Activated Carbon in Laboratory Systems", Separation Science and Technology, 35(7), 1039-1053.
- Gamsız, E. ve Ağacık, G., 1985, "Su ve Analiz Metotları", s.1-6, T. C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı DSİ Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Gao, K., Pearce, J., Jones, J., Taylor, C., and Taylor, C., 1999, "Interaction Between Peat, Humic Acid and Aqueous Metal Ions", Environmental Geochemistry and Health, 21, 13-26.
- Gerzabek, M.H., Ullah, S.M., 1990, "Influence of Fulvic and Humic Acids on Cd and Ni-Toxicity to Zea Mays (L.)". Boden Cultur, 41(2): 115-124.
- Gregg, J. and Sing, K.S.W. (1982), Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York.
- Gumuzzio, J., Polo, A., Diaz, M.A., Ibanez, J.J., 1985, "Ecological Aspects of Humification in Saline Soils in Central Spain. Reuved", Ecologie et de Biologie du Sd, 22(2): 193-203.
- Gurnham, C.F., 1965, "Industrial Waste Water Control", Acedemic Press, USA, 168-199, 221-285, 339-357.
- Güçlü, K., Apak, R., Erçağ, E., 1998, "Kırmızı Çamurlarda Kadmiyum Adsorpsiyonuna pH, Sıcaklık ve Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi", 12. Ulusal Kimya Kongresi, 15.
- Güler, E., 1990, "Ermenek Kömürünün Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu". Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Gündüz, T., 1993, "İnstrümental Analiz", 317-329, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Gürses, A., ve Bayrakçeken, S., 1996, "Deneysel Fizikokimya", 59-65, Kültür ve Eğitim Vakfı Yayınları, Erzurum.
- Güzel, F., 1991, "Badem ve Fındık Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin

- Belirlenmesi” Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Gode, F., Pehlivan, E., 2003. “A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution”. J. Hazardous Mat. B100, 231–243.
- Göde, F., 2002, “Reçinelerle Ağır Metal Adsorbsiyonu ve Atıksulara Uygulaması” Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Hardalaç, D., Kaya, M., Alkan, C., 1995, “Bazı Ağır Metallerin Aktifleştirilmiş Bentonit Tarafından Adsorpsiyonu”, Türk Kimya Dergisi, 19, 36-40.
- Hambly, E. M., 1998, “The Chemical Structure of Coal Tar and Char During Devolatilization”, Brigham Young University, Degree Master of Science, USA.
- Henden, E., 1998, Ağır Metal Türlerinin Analizlerinde Yönelimler ve Gelişmeler”, 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Uluslararası Katılımlı Eğitsel Toplantı, İzmir, 353.
- Hirata, S., Honda, K., Shikino, O., Maekawa, N., Aihara, M., 2000, “Determination of Chromium(III) and Total Chromium in Seawater by On-line Column Preconcentration Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, Spectrochimica Acta Part B, 55, 1089-1099.
- Ho, Y. S., and McKay G., 1999, “Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat”, Adsorption, 5, 409-417.
- Hu, Z., Lei, L., Li, Y. and Ni, Y., 2003, “Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution”, Separation and Purification Technology, 31, 13-18.
- Huang, S.-D., and Shih, K.-Y., 1995, “Direct Determination of Zinc in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry”, Spectrochimica Acta, 50B(8), 837-846.
- Humphrey, A.G., and Milis, N.F., 1973, “Adsorption, Biochemical Engineering”, 2nd ed, Academic Press, Tokyo, 434.
- İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İSKİ, 2001, “İstanbul’da Mushuklardan Akan Suyu İçme Vakti, Su’da Kalite Yılı”, 5,6, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi, İstanbul.

- Jones, P., Nesterenko, P.N., 1997. High-performance chelation ion chromatography: A new dimension in the separation and determination of trace metals. *J. Chromatogr. A* 789, 413-435.
- Jones, M.N., Bryan, N.D., 1998. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 78: 1-48.
- Juang, R.S. and Shiau, L.D., 1998. Ion Exchange Equilibria of Metal Chelates of Ethylenediamine tetraacetic Acid (EDTA) with Amberlite IRA-68. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 555-560.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam C., 2001, "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste", *Bioresource Technology*, **76**, 63-65.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., 2001, "Adsorption of Nickel(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Coirpith", *Separation and Purification Technology*, **24**, 497-505.
- Kalebaşı, Y., 1994, "Meriç Nehri' nin Kimyasal Kirliliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Kalender, A., 1993, "Deri Sanayii Sıvı Artıklarının Aktif Çamur Metodu ile Tasfiyesinin Kinetiği Üzerine Bir Araştırma", Doktora tezi, İTÜ, İnşaat Fak., İstanbul.
- Kara, H., 1988, "Bazı Linyitlerden Elde Edilen Humik Asitlerin İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000, "Batch Removal of Copper(II) and Zinc(II) from Aqueous Solutions with Low-rank Turkish Coals", *Separation Purification Technology*, **18**, 177-184.
- Koby, M., 2004, "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies", *Bioresource Technology*, **91**, 317-321.
- Kotas, J. and Stasicka, Z., 2000, "Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation", *Environmental Pollution*, **107**, 263-283.
- Krishna, B. S., Murty, D. S. R. and Jai Prakash, B. S., 2000, "Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified

- Montmorillonite Clay”, B. Journal of Colloid and Interface Science, 229, 230-236.
- Kubrakova, I., Kudinova, T., Formanovsky, A., and Kuz'min, N., 1994, “Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in River Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Sorption Preconcentration in a Microwave Field”, *Analyst*, 119, 2477-2480.
- Korelezuk, M., 2000, “Voltammetric Determination of Traces of Cr(VI) in the Presence of Cr(III) and Humic Acid”, *Analytica Chimica Acta*, 414, 165-171.
- Lalvani S. B., Hübner A. and Wiltowski T. S., 2000, “Chromium Adsorption by Lignin”, *Energy Sources*, 22, 45-56.
- Lakatos, J., Brown, S. D., Snape, C. E., 2001, “Application of Coals as Sorbents for the Removal of Cr from Aqueous Waste Streams”, *Environmental Geochemistry and Health*, 23, 287-290.
- Lakatos, J., Brown, S. D., Snape, C. E., 2002, “Coal as Sorbents for the Removal and Reduction of Hexavalent Chromium from Aqueous Waste Streams”, *Fuel*, 81, 691-698.
- Lakatos, J., Ulmanu, M., Anger, I., Snape, C. E., 2003, “Comparison of Sorption of Cu(II), Cr(III) and Cr(VI) on Inorganic and Organic Sorbents”, *Proceeding of the First International Conference on Environmental Research and Assessment Bucharest, Romania*, 123-132.
- Levine, I.N., “Physical Chemistry”, 3rd ed., Mc Graw Hill, New York, 1988.
- Liu, A., 1998, “The Role of Humic Acid on the Adsorption of Trace Metals at the Fresh-Salt Water Interface”, Ph.D. Thesis, Tulane University, New Orleans.
- Lobartini, J.C., Orioli, G.A., Tan, K.H., 1997, “Characteristics of Soil Humic Acid Fractions Separated by Ultrafiltration”, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 28(9and10): 787-796.
- Madronova L., Kozler J., Cezikova J., Novak J., Janos P., 2001, “Humic Acids from Coal of the North-Bohemia Coal Field III. Metal-Binding Properties of Humic Acids-Measurements in a Column Arrangement”, *Reactive and Functional Polymer*, 47, 119-123.

- McClain, A.R., 1998, "Polystyrene-Supported Imine, Dithiocarbamate, and Styrene-co-Maleic Anhydride Dihydroxyphosphino Chelators and Their Adsorption of Heavy Metal Ions", *Doktora Tezi*, California Univ., California.
- Meisel, T. Lakatos, B. Mady, G., 1977, "Biopolymer-Metal Complex Systems. VII. Ion Exchange and Redox Capacity of Peat Humic Substances". *Agrokémia és Talajtan*, 26 (3/4): 269-280.
- Mishra, B. Srivastava, L.L., 1990, "Physico-Chemical Characteristics of Humic Substances of Major Soil Associations of Bihar (India)". *Plant and Soil*, 122(2): 185-191.
- Mohan, D., Chander, S., 2001, "Single Component and Multi-component Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 183-196.
- Monser, L., Amor, M. B., Ksibi, M., 1999, "Purification of Wet Phosphoric Acid Using Modified Activated Carbon", *Chemical Engineering and Processing*, 38, 267-271.
- Monser, L., Adhoum, N., 2002, "Modified Activated Carbon for the Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cyanide from Wastewater", *Separation and Purification Technology*, 26, 137-146.
- Moore, W.J., "Physical Chemistry", 5 th ed., Prentice Hall, London, 1972.
- Muhammad, N., Parr, J., Smith, M. D., Wheatley, A. D., 1998, "Adsorption of Heavy Metals in Slow Sand Filters", 24th WEDC Conference Sanitation and Water for All, Islamabad, Pakistan, 346-349.
- Namasivayam, C., and Senthilkumar, S., 1999, "Adsorption of Copper(II) by Waste Fe(III)/Cr(III) Hydroxide from Aqueous Solution and Radiator Manufacturing Industry Wastewater", *Separation Science and Tecnology*, 34(2) 201-217.
- Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Doğan M., 2000, "Determination of Trace Metal Ions by AAS in Natural Water Samples after Preconcentration of Pyrocatechol Violet Complexes on an Activated Carbon Column", *Talanta*, 52, 1041-1046.
- Newcombe, G., 1994, "Activated carbon and Soluble Humic Substances: Adsorption, Desorption, and Surface Charge Effects", *Journal of Colloid and Interface Science*, 164, 452-462.

- Novak J., Kozler J., Janos P., Cezikova J., Tokarova, V., Madronova L., 2001, "Humic Acids from Coals of the North-Bohemia Coal Field I. Preparation and Characterisation", *Reactive and Functional Polymer*, 47, 101-109.
- Okudan, A., 1992, "Bazı Linyitlerden Elde edilen Fenollerin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Özbelge, T., 1992, "Atıksu Fiziksel Arıtım Yöntemleri, Endüstriyel Atıksu Arıtım Kitabı İçinde (Editörler; A. Tanyolaç, S. Çelebi), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, 29, Ankara.
- Özşen, H., 2003. "Bazı Türk Kömürlerinin Termogravimetrik Özelliklerin Belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Pandey, A.K., Pandey, S. D. and Misra, V., 2000, "Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47, 195-200.
- Patterson, J.W., 1977, "Waste Water Treatment", Science Publishers Inc., U.S.A., 43-55, 59-67, 69-81.
- Pehlivan, E., 1990, "Lycopodium Clavatum' dan Elde Edilen Ligand-değiştirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosit, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kinetiğinin İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Yıldız, S., and Duncan, H. J., 1994, "Sorption of Heavy Metal Ions on New Metal-Ligand Complexes Chemically Derived from Lycopodium Clavatum", *Separation Science and Technology*, 29(13), 1757-1768.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Pehlivan, M., Yıldız, S., and Duncan, H. J., 1995, "The Effect of pH and Temperature on the Sorption of Zinc(II), Cadmium(II), and Aluminum(III) onto New Metal-Ligand Complexes of Sporopollenin", *J. of Colloid and Interface Science*, 170, 320-325.
- Pesavento, M., Biesuz, R., Baffi, F., Gnecco, C., 1999, "Determination of Metal Ions Concentration and Speciation in Seawater by Titration with an Iminodiacetic Resin", *Analytica Chimica Acta*, 401, 265-276.
- Pişkin, S., 1988. "Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri". Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Kural, O.(ed), İstanbul, 59-88.

- Raji, C., and Anirudhan, T. S., 1998, "Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide-grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics", *Water Res.*, **32**(12), 3772-3780.
- Ramos, R. L., Jacome, L. A. B., Barron, J. M., Rubio, L. F., Coronado, R. M. G., 2002, "Adsorption of Zinc(II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon", *Journal of Hazardous Materials*, **B90**, 27-38.
- Rauf, N., and Tahir, S. S., 2000, "Thermodynamics of Fe(II) and Mn(II) Adsorption onto Bentonite from Aqueous Solutions", *J. Chem. Thermodynamics*, **32**, 651-658.
- Reed, E., Robertson, J., and Jamil, M., 1995, "Regeneration of Granular Activated Carbon (GAC) Columns Used for Removal of Lead", *Journal of Environmental Engineering*, **121**(9), 653-662.
- Rengaraj, S., Kyeong-Ho, Y., Seung-Hyeon, M., 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *J. Hazardous Mat. B* **87**, 273-287.
- Ricordel, S., Taha, S., Cisse, I., Dorange, G., 2001, "Heavy Metals Removal by Adsorption onto Peanut Husks Carbon: Characterization, Kinetic Study and Modeling", *Separation and Purification Technology*, **24**, 389-401.
- Sağ, Y., 1993, "Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biyosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi", *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.*
- Sarıkaya, Ş., ve Bircan, E.¹, 1994, "Konya Kanalizasyon Sistemi ve Atık Suların Çevre Etkileri", *Seminer, Konya Büyükşehir Belediyesi.*
- Sarıkaya, Ş., ve Bircan, E.², 1994, "Konya Kanalizasyon Sistemi ve Tuz Gölü Kirliliği Raporu", *Konya Büyükşehir Belediyesi.*
- Sarıkaya, Y., 1997, "Fizikokimya", *Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı*, s:633-650, *Ankara.*
- Schachtschabel, P., Blume, H.P., Brummer, G., Hartge, K.H., Schwertmann, U., Fischer, W.R., Renger, M., Strebel, O., 1993, "Toprak Bilimi", *Türkçeye Çevirenler: H. Özbek, Z. Kaya, M. Gök, H. Kaptan. Ç.Ü. Ziraat Fak. Genel yayın No: 73, Ders Kitapları Yayın No: 16, Adana.*

- Schiewer, S., 1996, "Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption", Doktora Tezi, McGill University, Department of Chem. Eng., Montreal, Kanada.
- Schnitzer, M., 1978, "Soil Organic Matter". Editör: M. Schnitzer and S.U. Khan, Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- Schulze, D.G., Nagel, J.L., Scoyoc, G.E. van., Henderson, T.L., Baumgardner, M.F., Stott, D.E., 1993, "Significance of Organic Matter in Determining Soil Colors", Soil Color Proceedings of Symposium, San Antonio, Texas, 21-26 October 1990. Edited by Bingham, J.M., Ciolhosz, E.J., 71-90, Madison, USA; Soil Sci. Soc. of America Inc.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, "Instrumental Analysis", Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim yayıncılık, Ankara.
- Stevenson, F.J., 1982, "Humus Chemistry", John Wiley and Sons, New York.
- Seco, A., Gabaldon, C., Marzal, P., Aucejo, A., 1999, "Effect of pH, Cation Concentration and Sorbent Concentration on Cadmium and Copper Removal by a Granular Activated Carbon", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 911-918.
- Selvi, K., Patabhi, S., Kadirvelu, K., 2001, "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon", Bioresource Technology, 80, 87-89.
- Singh, D. B., Rupainwar, D. C., Prasad, G., Jayaprakas, K. C., 1998, "Studies on the Cd(II) Removal from Water by Adsorption", Journal of Hazardous Materials, 60, 29-40.
- Shim, J. W., Park, S. J., Ryu, S. K., 2001, "Effect of Modification with HNO₃ and NaOH on Metal Adsorption by Pitch-Based Activated Carbon Fibers", Carbon, 39, 1635-1642.
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S., 2002. The role of HA in the removal of unwanted materials from water. J. Hazardous Mat. B95, 137-152.
- Shumate, S.E., Standberg, G.W., McWhirter, D.A., Parrott, J.R., Bagacki, G.M. and Locke, B.R., 1980, "Separation of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Biosorbents-Development of Contacting Devices for Uranium Removal, Biotech and Bioeng Symp., No: 10, 27-34.

- Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", McGraw Hill Int., 1981.
- Su Kirliliği Yönetmenliği, 1988, Resmi Gazete, 4 Eylül, Sayı 19919.
- Sule, P. A., Ingle, Jr. J. D., 1996, "Determination of Speciation of Chromium with an Automated Two-column Ion-exchange System", *Analytica Chimica Acta*, 326, 85-93.
- Şengül, F., ve Küçükgül, Y., 1997, "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", 9-1, 9-8, 4. Baskı, Dokuz Eylül Üniv. Müh. Fak. Yayınları No:153, İzmir.
- Teker, M., İmamoğlu, M., Saltabaş, Ö., 1999, "Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon from Rice Hulls", *Turk J. Chem.*, 23, 185-191.
- Tchobanoglous, G., 1979, "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse", 102-103, Second Edition, Tata McGraw-Hill Edition, New York.
- Tombaez, E., Dobos, A., Szekeres, M., Narres, H. D., Klumpp, E., Dekany, I., 2000, "Effect of pH and Ionic Strength on the Interaction of Humic Acid with Aluminium Oxide", *Colloid Polym. Sci.*, 278, 337-345.
- Tor, A., 2001, "Atomik Spektroskopi ve ICP Tekniği", 4-15, Doktora Semineri, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- TS 2536/Şubat 1977, "Suyun Analiz Metotları Numune Alma", TSE Türk Standartları.
- TSE 266/Haziran 1984, "İçme Suları", TSE Türk Standartları.
- Twort, A. C., Law, F. M., and Crowley, F. W., 1985, "Water Supply", 205, 209, 220, Third Edition, Thomson Litho Ltd., East Kilbride, Scotland.
- Uslu, O., ve Türkman, A., 1987, "Su Kirliliği ve Kontrolü", 336, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müd. Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara.
- Uzun, İ. ve Güzel, F., 2000, "Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by activated Carbon and Comparison of Percent adsorption Results of Activated Carbon with those of Some Other Adsorbents", *Turk J. Chem.*, 24, 291-297.
- Van Krevelen, D.W., 1993, "Coal, Typology-Physics-Chemistry-Constitution", Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- Velicangil, 1987, "Endüstri Sağlığı ve Meslek Hastalıkları", T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, Yakın ve Ortadoğu Çalışma Eğitim Merkezi, Ankara.

- Vitale, R. J., CPC, Mussoline, G. R., and Rinehmer, K. A., 1997, "Environmental Monitoring of Chromium in Air, Soil, and Water", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26, S80-S85.
- Warwick, P., Hall, A., Zhu, J., Dimmock, P. W., Robbins, R., Carlsen, L., Lassen, P., 1997, "Effect of Temperature on the Nickel Humic Acid Equilibrium Reaction", *Chemosphere*, 35 (11), 2471-2477.
- Warwick, P., Hall, A., Pashley, V., Lee, J. V., Maes, A., 1997, "Zinc and Cadmium Mobility in Sand: Effect of pH, Speciation, Cation Exchange Capacity (CEC), Humic Acid and Metal Ions", *Chemosphere*, 36 (10), 2283-2290.
- Weber, J.R., 1972, "Pyhsicochemical Processes for Water Quality Control", Wiley-Interscience, USA.
- Yabe, M. J. S., Oliveira, E., 2003, "Heavy Metals Removal in Industial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment" *Advences in Environmental Research*, 7, 263-272.
- Yalçın, S., Afşar, H., Apak, R., 1998, "Metal Kaplama Sanayii Atık Sularının Arıtılması ve Metal Tuzlarının Geri Kazanılması", 12. Ulusal Kimya Kongresi, 12.
- Yazıcıgil, Z., 1991, "İlgın Linyitinin Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu". Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yetiş, Ü., Demirer, G., ve Tekin, H., 1998, "Şok Cr(VI) Yüklenmesinin Aktif Çamur Prosesine Etkisi", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 22, 445-453.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997, "Enstrümantal Analiz Yöntemleri", 101-107, Hacettepe Üniv. Yayınları A-64, Ankara.
- Yılmaz, M. ve Mirzaoglu, R., 1987, "Konya Çevresi Linyitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", S.Ü. Fen-Ed. Fakültesi, *Fen Dergisi*, Sayı 6 (1987) 43-49.
- Yılmaz, M., 1985, "Linyitin Sıvılaştırılması Üzerine Çalışmalar". Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L., 2000, "The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-removal of Copper", *Journal of Hazardous Materials B*, 80,33-42.

<http://www.aktifkarbon.com/>

<http://www.chemvironcarbon.com/>

<http://www.humintech.com/>

<http://www.merck.com/>

<http://www.tki.gov.tr/>

<http://www.uow.edu.au/eng/crematl/dharma/reuse/weak10/tutor10.htm>



ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Ankara’da doğan Gülşin ARSLAN ilk ve orta öğrenimini Ankara’da tamamladı. Lisans eğitimi için 1989 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde 1993 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. 1996 yılında Kolej Ayşeabla’da bir yıl süre ile Ölçme ve Değerlendirme Uzmanı olarak çalıştı. Yüksek Lisans çalışmasını 1997 yılında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda tamamladı. 1997 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu üniversitede Araştırma Görevliliğine devam etmektedir. Evli ve bir kız çocuğu annesidir.

