

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KURŞUN VE NİKELİN DOĞAL KİLLER ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Aşkın Zühal ÇELİK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2014**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KURŞUN VE NİKELİN DOĞAL KİLLER ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Aşkın Zühal ÇELİK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2014**

Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY danışmanlığında, Aşkın Zühal ÇELİK' in hazırladığı “**Kurşun ve nikelin doğal killer üzerinde adsorpsiyonu**” konulu bu çalışma 26/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Özlem DEMİR

Üye : Doç. Dr. Şerife YALÇIN

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK ve TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Hübak Prj. No: 13155/Tübitak Prj. No: 110Y234

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ağır Metaller ve Etkileri.....	4
1.1.1. Kurşun.....	8
1.1.1.1. Kurşunun kullanım alanları.....	10
1.1.1.2. Kurşunun çevreye olan etkileri.....	11
1.1.1.3. Kurşunun giderim yöntemleri.....	13
1.1.1.4. Adsorpsiyon ile kurşun giderimi.....	14
1.1.2. Nikel.....	17
1.1.2.1. Nikelin kullanım alanları.....	19
1.1.2.2. Nikelin çevreye olan etkileri.....	20
1.1.2.3. Nikelin giderim yöntemleri.....	22
1.1.2.4. Adsorpsiyon ile nikel giderimi.....	23
1.2. Adsorpsiyon.....	23
1.2.1. Adsorpsiyon mekanizması.....	25
1.2.2. Adsorpsiyon etkileyen faktörler.....	28
1.2.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler.....	28
1.2.4. Adsorpsiyon izotermi.....	29
1.2.4.1. Langmuir izotermi.....	32
1.2.4.2. Freundlich izotermi.....	34
1.2.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi.....	35
1.3. Adsorban Malzemeler.....	36
1.3.1. Doğal kil mineralleri.....	39
1.3.1.1. Montmorillonit kili.....	42
1.3.1.2. Ham tuğla kili.....	45
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	47
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	52
3.1. Adsorbanlar.....	52
3.1.1. Montmorillonit kili.....	52
3.1.2. İslahiye tuğla kili.....	54
3.2. Pb ve Ni Çözeltileri.....	56
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	56
3.3.1. Kullanılan cihaz ve malzemeler.....	57
3.3.2. Zaman çalışması.....	58
3.3.3. Adsorban madde miktarı çalışması.....	59
3.3.4. Konsantrasyon çalışması.....	59
3.3.5. pH çalışması.....	59
3.3.6. Sıcaklık çalışması.....	60
3.4. Örneklem ve Analiz.....	60
3.5. Veri Analizi.....	60
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	62
4.1. Adsorpsiyonda Çalkalama Süresinin Etkisi.....	62
4.2. Adsorpsiyonda Adsorban Miktarının Etkisi.....	67
4.3. Adsorpsiyonda Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	72
4.4. Adsorpsiyonda pH Etkisi.....	78
4.5. Adsorpsiyonda Sıcaklık Değişiminin Etkisi.....	82
4.6. Nikel ve Kurşunun Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi.....	85
4.4.1. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonunun freundlich	

izotermine göre değerlendirilmesi.....	88
4.4.2. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonunun langmuir izotermine göre değerlendirilmesi.....	91
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	95
5.1. Sonuçlar.....	95
5.2. Öneriler.....	97
KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	106

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KURŞUN VE NİKELİN DOĞAL KİLLER ÜZERİNDE ADSORPSİYONU

Aşkın Zühal ÇELİK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY

Yıl: 2014, Sayfa: 106

Bu çalışma ile çevre ve insan sağlığı açısından büyük sorunlar oluşturan ağır metallerin oldukça düşük maliyetli, ekonomik ve kolay elde edilebilen malzemeler ile giderilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, ekonomik ve giderim verimi yüksek bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak, sulardan Pb^{+2} ve Ni^{+2} giderimi amaçlanmıştır. Bu iki ağır metalin giderilmesinde adsorban olarak kullanılan doğal killerden olan İslahiye tuğla kili ve montmorillonit kili kullanılmıştır. Batch metoduna göre yapılan çalışmada adsorban olarak montmorillonit ve tuğla kili kullanılmıştır. Denge süresine montmorillonit üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonuna 20 dk'da, tuğla kili adsorbanı üzerinde kurşun adsorpsiyonuna 40 dk'da, nikel adsorpsiyonuna ise 4 saatte ulaşılmıştır. Kurşun ve nikel adsorpsiyonu, adsorban dozunun artmasıyla yükselmiştir. Her iki adsorban üzerinde kurşun adsorpsiyonunda pH ve sıcaklığın artması ile pek bir değişiklik olmamış ancak nikel adsorpsiyonunda pH değerinin artması ile adsorpsiyon da yükselmiştir. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile uyum sağladığı; kurşun ve nikelin her iki adsorban üzerinde ise Langmuir izotermine göre uyum sağladığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi montmorillonit üzerinde kurşun için 37.313 mg/g, nikel için 1.548 mg/g; tuğla kili üzerinde ise kurşun için 25.062 mg/g, nikel için 1,029 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalar, montmorillonittin kurşun ve nikel adsorpsiyonunda tuğla kilinden daha iyi adsorban malzeme olabileceği, her iki adsorbanın da kurşunu nikel göre daha iyi adsorbe ettiği sonuçlarını vermiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin Pb^{+2} giderimi % 97.74, Ni^{+2} giderimi % 75.30; tuğla kilinin Pb^{+2} giderimi % 98.65, Ni^{+2} giderimi ise % 45.89 olarak bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELE: Ağır metal, tuğla kili, montmorillonit, adsorpsiyon, batch metodu

ABSTRACT

MSc Thesis

ADSORPTION OF LEAD AND NICKEL ON THE NATURAL CLAYS

Aşkın Zühal ÇELİK

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. A. Dilek ATASOY
Year: 2014, Page: 106**

The removal alternatives by the cheap and easy supplied materials of heavy metals which cause the important problems in the environment were investigated in this thesis. The aim of this research was to remove Cu^{+2} and Zn^{+2} from the water by the adsorption that is a cheap and an effective method. In the study performed using batch method, clay brick and montmorillonit have been used as adsorbats. To reach equilibration time, lead and nickel adsorption on montmorillonite took 20 minutes, lead adsorption on adsorbat clay brick took 40 minutes and nickel adsorption on clay bricks took 4 hours. There has been an increase in lead and nickel adsorption with increasing doses of adsorbant. Both lead adsorption on adsorbant with the increase of pH and temperature did not change much but with the increase in the pH value in the adsorption of nickel, adsorption increased as well. It is observed that nickel adsorption on montmorillonite clay bricks fit with the Freundlich isotherm, lead and nickel on both adsorbent fit according to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity is founded for lead on montmorillonite as 37.313 mg / g, for nickel as 1.548 mg/g; for lead on clay brick 25.062 mg/g, for nickel 1.029 mg/g. The studies have proven that, montmorillonite might be better adsorbat material than clay brick on lead and nickel adsorption and both adsorbats might adsorb lead better than nickel. By the time adsorption equilibrium is reached; Pb^{+2} removal of montmorillonite clay is found to be % 97.74, removal of Ni^{+2} % 75.30; Pb^{+2} removal of clay brick % 98.65, removal of Ni^{+2} % 45.89.

KEY WORDS: Heavy metal, brick clay, montmorillonit, adsorption, batch method

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olduğunu hissettiren, sevgili danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Dilek ATASOY’a, analiz çalışmalarım da adsorban malzemesi olarak kullandığım tuğla kilini temin etmemde bana yardımcı olan İstuk Tuğla Kiremit ve Sanayi A.Ş. ‘nin Yönetim Kurulu Başkanı olarak görev yapan Ümit KÖSE’ye sonsuz şükranlarımı arz ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince yardımları ve ilgisi ile hep yanımda olan Yüksek Çevre Mühendisi değerli arkadaşım Bilal BİLGİÇ’e, laboratuvar çalışmalarımda yardımları ve destekleriyle yanımda olan kıymetli arkadaşım Çevre Mühendisi Melik SAĞIR’a ve yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında anlayışı ve desteği ile yanımda olan değerli meslektaşım ve Müdürüm Şehitkamil Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Müdürü Serkan ALTUNYURT’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olup sevgi ve desteklerini hiç esirgemeyen aileme de sonsuz şükranlarımı arz ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı.....	5
Şekil 1.2. Kurşun metali.....	8
Şekil 1.3. A.B.D.'de atmosfer atılan kurşun kaynakları.....	12
Şekil 1.4. Nikel metali.....	17
Şekil 1.5. Nikelin kullanım alanları.....	19
Şekil 1.6. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi.....	24
Şekil 1.7. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi.....	30
Şekil 1.8. Langmuir izoterminin grafiksel olarak gösterilişi.....	33
Şekil 1.9. Freundlich izoterminin grafiksel olarak gösterilişi.....	35
Şekil 1.10. B.E.T izoterminin grafiksel olarak gösterilişi.....	36
Şekil 1.11. Adsorbanların sınıflandırılması.....	38
Şekil 1.12. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması.....	39
Şekil 1.13. Montmorillonitin kristal yapısının, şematik gösterimi ve birim hücre yapısı.....	42
Şekil 3.1. Montmorillonit kiline ait X-Ray kırınım grafiği.....	53
Şekil 3.2. Montmorillonit kili.....	54
Şekil 3.3. İslahiye tuğla kiline ait X-Ray kırınım grafiği.....	55
Şekil 3.4. İslahiye tuğla kili.....	56
Şekil 3.5. Malzemeler, cihazlar ve laboratuvar çalışmasına ait resimler.....	58
Şekil 4.1. Montmorillonit üzerinde zamana bağlı Pb adsorpsiyon değerleri.....	65
Şekil 4.2. Montmorillonit üzerinde zamana bağlı Ni adsorpsiyon değerleri.....	66
Şekil 4.3. Tuğla kili üzerinde zamana bağlı Pb adsorpsiyon değerleri.....	66
Şekil 4.4. Tuğla kili üzerinde zamana bağlı Ni adsorpsiyon değerleri.....	66
Şekil 4.5. Montmorillonit dozuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri.....	70
Şekil 4.6. Montmorillonit dozuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri.....	71
Şekil 4.7. Tuğla kili dozuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri.....	71
Şekil 4.8. Tuğla kili dozuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri.....	71
Şekil 4.9. Adsorban dozlarına bağlı olarak Pb ve Ni adsorpsiyon değerleri.....	72
Şekil 4.10. Montmorillonit üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (0-100 mg/L arası).....	76
Şekil 4.11. Montmorillonit üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (100-500 mg/L arası).....	76
Şekil 4.12. Montmorillonit üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (0-100 mg/L arası).....	76
Şekil 4.13. Montmorillonit üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (100-500 mg/L arası).....	77
Şekil 4.14. Tuğla kili üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (0-100 mg/L arası).....	77
Şekil 4.15. Tuğla kili üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (100-500 mg/L arası).....	77
Şekil 4.16. Tuğla kili üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (0-100 mg/L arası).....	78
Şekil 4.17. Tuğla kili üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (100-500 mg/L arası).....	78
Şekil 4.18. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Pb adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	82
Şekil 4.19. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Ni adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	82
Şekil 4.20. Adsorplanma miktarının sıcaklıkla değişimi.....	83
Şekil 4.21. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Pb adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi.....	85
Şekil 4.22. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Ni adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi.....	86
Şekil 4.23. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri.....	88
Şekil 4.24. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu.....	90
Şekil 4.25. Tuğla kili üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu.....	90
Şekil 4.26. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyonu.....	91

Şekil 4.27. Tuğla kili üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyonu.....	91
Şekil 4.28. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu.....	93
Şekil 4.39. Tuğla kili üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu.....	93
Şekil 4.30. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyonu.....	94
Şekil 4.31. Tuğla kili üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyonu.....	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler.....	6
Çizelge 1.2. Kurşunun fiziksel özellikleri.....	9
Çizelge 1.3. Kurşunun atom özellikleri.....	10
Çizelge 1.4. Adsorpsiyon bağlantılı tipik çevresel konular.....	15
Çizelge 1.5. Endüstrilerde kullanılan temel adsorban tipleri.....	16
Çizelge 1.6. Nikelin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	17
Çizelge 1.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	27
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan montmorillonitin kimyasal kompozisyonu.....	52
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan İslahiye tuğla kilinin kimyasal kompozisyonu.....	54
Çizelge 4.1. Montmorillonit kili üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması.....	64
Çizelge 4.2. Tuğla kili üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması.....	65
Çizelge 4.3. Montmorillonit kili miktarlarına göre Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması.....	69
Çizelge 4.4. Tuğla kili miktarlarına göre Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması.....	69
Çizelge 4.5. Pb ve Ni adsorpsiyonunda optimum adsorban dozajları.....	70
Çizelge 4.6. Montmorillonit kili üzerinde başlangıç konsantrasyonlarını bağlı olarak Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması.....	73
Çizelge 4.7. Tuğla kili üzerinde başlangıç konsantrasyonlarını bağlı olarak Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması.....	74
Çizelge 4.8. Pb adsorpsiyonunda pH etkisi.....	80
Çizelge 4.9. Ni adsorpsiyonunda pH etkisi.....	81
Çizelge 4.10. Pb adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	84
Çizelge 4.11. Ni adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	85
Çizelge 4.12. Kurşun ve nikelin adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri.....	90
Çizelge 4.13. Kurşun ve nikelin adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri.....	93
Çizelge 4.14. Kil mineralleri üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	93

SİMGELER DİZİNİ

1/nf	Freundlich üssü
A	Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
a	Langmuir izotermi sabiti
b	Adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarı
c	Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
C	Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
Cs	Çözeltideki adsorbanın doyumluk konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
Co	Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)
Ct	Çözeltideki metal konsantrasyonu (mg/L)
Cm	Adsorban (kil) miktarı (g)
K	Freundlich izotermi sabiti
m	Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)
nf	Freundlich izotermi sabiti
X	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
Xm	Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)
k	Langmuir sabiti
Kd	Adsorpsiyon dağılım katsayısı
Kf	Freundlich adsorpsiyon katsayısı
Rpm	Dakikada bir vuruş
ΔG	Adsorpsiyonun serbest entalpisi(kj/mol)
ΔH	Adsorpsiyonun entalpisi(kj/mol)
ΔS	Adsorpsiyon entropisi(kj/mol)
T	Sıcaklık($^{\circ}$ C)
Q	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
n	Giderim (adsorpsiyon) verimi (%)

1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliğine bağlı olarak ekolojik dengenin bozulması ile çevre kirliliği nedenleri ve giderim yöntemleri konularının sosyal ve ekonomik açıdan önemini arttırmaktadır. Gelişen endüstrilerin çeşitli proseslerinde metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla atık sularındaki ağır metallerin miktarları da artmaktadır. Bu da insan sağlığı açısından ve doğanın dengesini korumak adına çok büyük önem taşımaktadır. Özellikle ağır metal endüstrilerinin katı ve sıvı atık maddelerle toprağı ve suyu kirletmesi, havaya karışan zararlı maddelerin yağmurlarla suya ve toprağı karışması, evsel atık suların doğaya karışması, denize dökülen petrol ve katı atıkların artması ve buna benzer birçok örnek, su kirliliğinin artık doğanın dengesini bozduğunu ve canlı hayatını tehdit ettiğini göz önüne sermektedir. Bütün bu sebeplerden dolayı ağır metal giderimi gün geçtikçe önem arz etmektedir. Çeşitli ağır metaller; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Zn gibi elementlerdir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla arttırmaktadır (Fırat, 2007).

Kurşun çevrede özellikle kurşunlu benzin kullanımı gibi endüstriyel aktiviteler nedeniyle bulunmaktadır. Pb^{+2} otomobil yakıtında bulunmasından ve egzoz gazlarının içinde atmosfere yayılmasından ötürü önemli bir çevresel kirleticisi olmuştur. Egzoz gazı içerisindeki kurşun havadaki partikül üzerine adsorplanarak yayılmaktadır. Aerosoller üzerine adsorplanan kurşun, atmosferden yağmur veya kuru depolama ile toprağı ulaşmaktadır. Birçok çalışma dumandaki ve çocukların kanındaki kurşun seviyesi arasında ölçülebilir bir ilişki olduğunu bildirmektedir. Kurşun suya; kurşun eritme tesisleri, pil üreticileri, kâğıt endüstrisi, bot ve gemi yakıtları ve bomba gibi askeri teçhizat endüstrisi atık sularından karışmaktadır (Ulupınar, 2007).

Kurşun kil mineralleri, humus maddeleri ve demir oksitleri tarafından şiddetli bir şekilde tutulur. Bu nedenle havaya, suya verilen kurşun toprakta bağlanır. Suda

kurşun, su canlılarının metalik zehirlenmelerine neden olur. Kurşunun topraktan bitkiye geçmesi humus cinsine ve miktarına, direnç kapasitesine, kireç miktarına ve pH değerine bağlıdır (Bütün, 2006).

Nikel ağır metali, krom, cıva, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, bakır ve çinko metalleri gibi doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle nikel, sulu ortamlardan arıtılması çok zor olan bir ağır metaldir.

Toksik özelliğe sahip olduğu için serbest bir radikal olarak davranarak DNA'yı oksitler ve mutasyona sebep olur. Bu özellikleri nedeniyle sulu ortamlardan uzaklaştırılması gereken nikel iyonları, aynı zamanda sahip oldukları teknolojik önem nedeniyle de geri kazanılması zorunlu olan bir ağır metaldir (Çokadar ve ark., 2003).

Bu tür ağır metaller, bilinen klasik arıtım süreçleri ile yeterli düzeyde arıtilamamakta, etkili bir arıtım ise ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstriyel kuruluşun önemli bir sorunu olan ağır metallerin gideriminde; ekonomik yönden ucuz, pratik ve uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik bilimsel araştırmalar yapılmaktadır.

Alıcı ortamlardan kurşun ve nikel gideriminde metal giderme yöntemleri arasında yer alan kimyasal çöktürme, ters osmoz, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değiştirme gibi ileri teknolojiler kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon, ayırma işlemleri arasında önemli yer tutmaktadır. Adsorpsiyon, gaz, buhar ve sıvıların adsorban adı verilen katı maddelerin kapiler yüzeylerinde toplanmasıdır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbondur. Ağır metal adsorpsiyonunda olumlu neticeler alınacak başka adsorbanlar üzerinde de çalışılmaktadır. Ağır metaller, sulu çözeltilerden çeşitli adsorbanlar kullanılarak uzaklaştırılabilirler. Bu amaçla; aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, kil mineralleri vb. gibi çeşitli adsorbanlar kullanılabilir. Çok düşük derişimlerde

uygulanabilirliği, çok az miktarda tortu oluşumu, kullanılan adsorbanın geri kazanımı ve düşük maliyeti bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Bu işlem, suda ve havada kirliliği en aza indirebilmek adına global bir önem taşımaktadır.

Adsorpsiyon yöntemi, kullanılan adsorbanın ucuz ve bol miktarlarda bulunabilmesi, hızlı sonuç vermesi, tekrarlanabilirliği ve kolay uygulanabilirliği ile en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Ancak, bu yöntemin verimli bir şekilde kullanılabilmesi için adsorban olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır.

En çok kullanılan adsorban aktif karbon olmasına karşın, aktif karbonun ekonomik yönden pahalı olması ve geri kazanımındaki zorluklar, araştırmacıları yeni, ucuz, doğal ve yerel adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu tür adsorbanların bir türü olan killer (bentonit, sepiyolit, zeolit, illit vb.) bu amaçla sıklıkla kullanılmaktadır (Türkyılmaz, 2011).

Bu çalışmada kurşun ve nikel ağır metallerinin giderimi için doğal killerden olan montmorollinit ve tuğla yapımında kullanılan İslahiye kilinin adsorpsiyon özelliğinden yararlanılmıştır. Kil malzemelerinin adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; bölgede bol bulunan, ucuz ve kolay elde edilebilir materyallerden faydalanarak sulardan adsorpsiyon ile kurşun ve nikel giderimini araştırmaktır. Bu bağlamda, en iyi adsorban dozunu ve çalkalama süresini belirleyerek, belirlenen bu miktarlara göre adsorpsiyon izotermelerini çıkarmak hedeflenmiştir. Ayrıca, kurşun ve nikel adsorpsiyonu üzerinde pH ve sıcaklık etkisini belirlemeye yönelik çalışmaların yürütülmesi de amaçlanmıştır.

1.1. Ağır metaller ve etkileri

Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunabilmektedirler (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

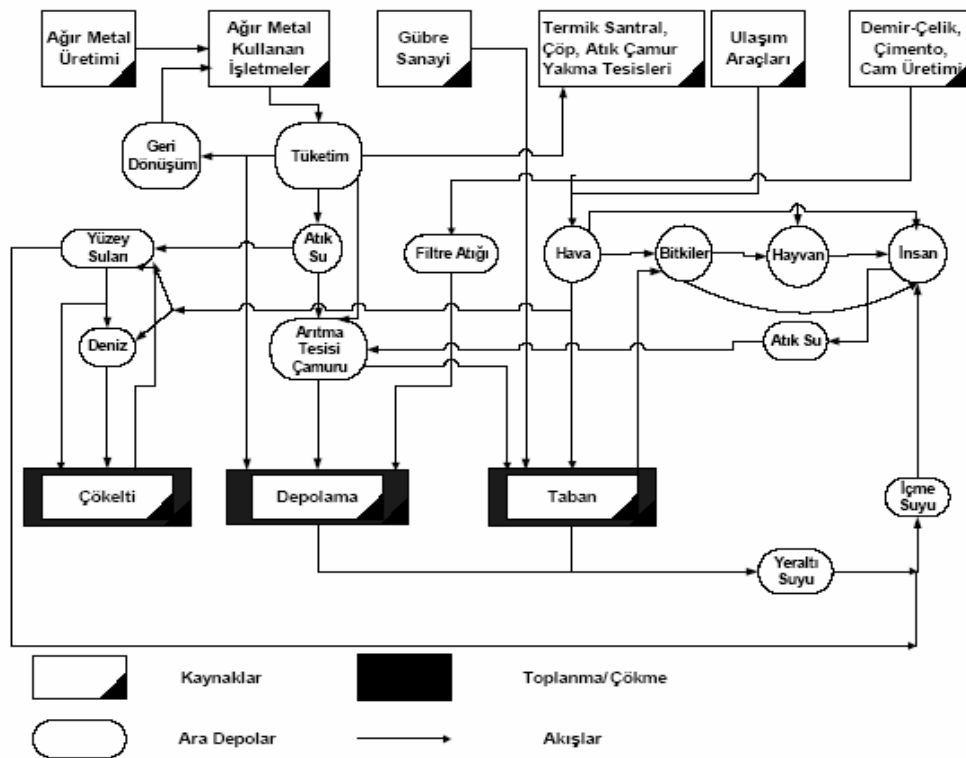
Düzensiz şehirleşme, kontrolsüz nüfus artışı ve endüstrinin plansız gelişmesi sonucunda açığa çıkan ve kirliliğe neden olan maddelere *atık* denir. Bu atıklar, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik özellikleri olan, girdikleri ortamın özelliklerini bozarak değişime uğratan katı, sıvı, gaz halindeki maddeler olarak tanımlanır. Sınıflandırılmaları ne olursa olsun, aralarında solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılamayarak girdiği ortamda birikerek uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmemeleri için kesin önlem alınması gereken atıklar ise tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir (Filiz, 2007).

Çeşitli endüstrilerden ve belediyelerden gelen atık suların içinde bulunan metaller su ve toprak kirliliğinin başlıca nedenleridir. Zehirleyici özelliklerine rağmen ağır metaller taşıdıkları teknolojik önem nedeni ile endüstride geniş ölçüde kullanılırlar. Ağır metal kirliliği içeren atık sular genellikle maden endüstrileri, metal endüstrileri ve sanayi kuruluşlarında kullanılırlar (Bishop, 2002).

Metaller canlıların yaşam süresinde önemli roller üstlenirler. İnsanlar için ağır metaller küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin sodyum, potasyum, kalsiyum, demir, bakır, selenyum ve çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için etkileşim gereklidirler. Redoks tepkimelerinde kullanılırlar, elektrostatik interaksyonlarda molekülleri stabilize ederler, enzimlerin yapısal bileşeni olarak

görev alırlar ve osmotik basıncın düzenlenmesinde etkilidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler. Örneğin ağır metal bulaşmış içme suyundan (kurşun borular), emisyon kaynaklarına yakın ortamın hava konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklı ağır metal zehirlenmeleri oluşabilmektedir (Muter and ark., 2001).

Ağır metaller, endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan atık sularında, çöp sızıntı sularında ve maden sahalarından yağmur vs. nedenleri ile sızan sularda bulunur. Bu sular göl, nehir, yeraltı suları gibi alıcı ortamlara karışır ve sedimentlerde birikir. Dolayısıyla deşarj noktasından kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden korurlar. Metalik kirlilik, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle parçalanamamaktadır. Ancak metal bileşikleri bulundukları ortamlarda diğer metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler. Bu dönüşme esnasında ise, bazen bir metalin zehirli ya da suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir. Şekil 1.1’de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1 Farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı

Atıksularda bulunabilecek ağır metaller, organik bileşikler gibi biyolojik olarak bozundurulamazlar. Bazı ağır metallerin yaygın kullanımları onların atıksu içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Çeşitli endüstrilerin atık sularında bünyesinde yüksek miktarda bulunan bu ağır metaller “öncelikli kirleticiler” listelerinde yer almaktadır. Özellikle kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrileri atık ve atıksularında ağır metal konsantrasyonları yüksektir (Filiz, 2007).

Çizelge 1.1. Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler

Endüstri Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Metal Alaşımı	■		■	■	■	■			■		■	■	■	■		■			■
Bateri ve Pil Üretimi		■						■	■		■	■		■					■
Tarım	■							■	■						■	■			
Seramik ve Cam Üretimi	■			■							■	■		■			■		
Kimya, İlaç, Dişçilik	■		■		■	■		■		■		■	■	■	■			■	■
Kaplama			■		■	■				■		■			■				■
Elektronik Cihaz Üretimi		■						■					■						
Gübre	■		■		■			■	■		■	■							■
Fosil Yakıt Yakımı	■		■					■				■	■	■					
Madencilik	■	■	■		■	■		■	■		■	■	■	■		■	■		■
Boya ve Pigment	■		■	■	■	■					■	■	■	■		■			■
Petrol Rafinasyonu	■			■	■	■					■	■						■	■
Makine						■	■					■							
Plastik Üretimi			■									■							
Kağıt Üretimi					■	■		■				■							
Tekstil	■				■	■													

Ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdıkları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyobirikim) de söz konusudur. Biyobirikim, zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanması, metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır (Freedinan, 1995).

Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metallerin, biyolojik reaksiyonlara katıldıkları için organizma yapısında belirli bir miktarda bulunmaları gereklidir ve düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Yaşamsal olmayan ağır metaller ise düşük konsantrasyonlarda bile çeşitli sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı, alınan organizmaya göre değişir. Örneğin nikel bitkiler için zararlı iken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin konsantrasyonu, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı) bağlı olarak değişir (Siegel, 2002).

Su ekosisteminde ağır metaller midyelerin, istiridyelerin, karideslerin, ıstakozların ve balıkların vücutlarında birikebilmektedirler. Balıklar üzerindeki toksik etkileri solungaçlarda çökelme, kan ve dokularda birikme şeklinde ortaya çıkmaktadır. Su mikroorganizmaları da ağır metallere karşı çok hassastırlar. Tuzlu su organizmaları ağır metallere karşı tatlı su mikroorganizmalarından daha dayanıklı olarak bilinmektedirler.

Ağır metaller ekosistem boyunca taşınmaları esnasında insan vücuduna da tozların solunması, kirlenmiş içme sularının ve su canlılarının tüketilmesi, toprakla doğrudan temas, hayvansal gıdaların ve bitkisel gıdaların tüketilmesi gibi değişik yollarla girebilmektedirler (Argun ve ark., 2005). Ancak en önemli bulaşma şekli besin zinciri yoluyla olmaktadır. Ağır metallerce zengin besinler insan vücudundaki ağır metal konsantrasyonlarını oldukça artırabilmektedirler. Bu besinlerin başlıcaları şunlardır; karaciğer, mantarlar, deniz kabukluları, midye, ıstakoz, kakao tozu ve deniz yosunlarıdır (Köysüren ve ark., 2013).

Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri,

enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur (Siegel, 2002).

1.1.1. Kurşun

Ağır metaller arasında yer alan kurşun, kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Mısırlılar M.Ö. 3000 yılında bulmuştur. Mısır'da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli kullanım alanlarının olduğu saptanmıştır. Finikeliler, Kıbrıs, Sardunya ve İspanya'da kurşun madenleri işletmişlerdir.

Türkiye'de kurşun üretimi milattan öncesine uzanmaktadır. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni, Balıkesir'de bulunan Balya-Karaaydın madenidir. Birçok bölgede bulunan kurşun yatakları tarih boyunca kurşun ve gümüş üretimi için işletilmiştir. Kurşun insanoğlunun kullandığı ilk metallere bir tanesidir. Kurşun metalinin görünüşü Şekil 1.2. 'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Kurşun metali

Erime noktası düşük, korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığına ve atom ağırlığına sahip kurşun, çeşitli alaşımları meydana

getirme özelliğine de sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine (1 ton/in²) sahip olması sebebiyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım alanı sınırlıdır. Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı metaldir ve bunun yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir.

Kurşun, PbO, Pb₂O₃, PbO₄, PbO₂ ve Pb₂O olmak üzere beş çeşit oksit oluşturur. Bunlardan en dayanıklısı PbO' dur. Kurşun cevherinden birincil (primer) kurşun elde edilirken, bunun yanında hurda dönüşümlerinden ikincil (sekonder) kurşun üretilmektedir. Kurşun madeni eritilip sıvı durumuna getirildikten sonra rafine edilen rafine kurşunun değişik kullanım alanları olduğu gibi, kurşun bazlı ve katkılı çeşitli alaşımların üretiminde de kullanılmaktadır. Kurşun, sanayinin vazgeçemediği beş temel metal arasındadır ve çinkodan sonra, beşinci sırada yer almaktadır.

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12.5 g/ton'dur. Doğal olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur. Kurşun'un fiziksel özellikleri (Çizelge 1.2) ve atom özellikleri (Çizelge 1.3) farklı farklıdır.

Çizelge 1.2. Kurşunun fiziksel özellikleri

Maddenin Hali	Katı	Erime Isısı	4.77 KJ/mol
Yoğunluk	11.34 g/cm ³	Buharlaşıma ısısı	179.5 KJ/mol
Sıvı haldeki yoğunluğu	10.66 g/cm ³	Isı kapasitesi	26.650 (25 °C) J/(mol.K)
Ergime noktası	600.61 °K		2022 °K
	242.4 °C	Kaynama noktası	1749 °C
	621.43 °F		3180 °C
Elektrik direnci	208 nΩ.m (20°C'de)	Ses hızı	1190 m/s (20°C'de)
Isıl iletkenlik	35.3 W/(m.K)	Mohs sertliği	1.5
Isıl genleşme	28.9 μm/(m.K)	Brinell sertliği	38.3 MPa

Çizelge 1.3. Kurşun'un atom özellikleri

Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik	Atom yarıçapı	180 pm
Yükseltgenme seviyeleri	(4+),(2+)	Atom yarıçapı (hes.)	154 pm
	Amfoter oksit		
Elektronegatiflik	2.33 Pauling ölçeği	Van der Waals yarıçapı	202 pm
İyonlaşma enerjisi	715.6 Kj/mol	Kovalent yarıçapı	147 pm

Kurşun cevherinden, kurşun konsantresinden, kurşun-çinko toplu konsantresinden metal kurşun elde edilmesinde iki temel yöntemin kullanıldığı bilinmektedir. Bunlar pirometalurjik yöntemler ve hidrometalurjik yöntemlerdir. Pirometalurjik yöntem ısı yoluyla madenlerin eritilerek elde edilmesi yöntemidir. Madenlerin bir çözelti ile karıştırılarak (leaching) bünyesindeki yabancı maddelerin önemli bir kısmının giderilmesi ile daha yüksek tenörlü konsantre üretimi hidrometalurjik yöntemlerin temelini oluşturur (Türkyılmaz, 2011).

1.1.1.1. Kurşunun kullanım alanları

Değişik fiziksel ve kimyasal kombinasyonlarıyla kurşun, endüstride birçok alanda kullanılmaktadır ve kurşun madenciliği dünya çapında önemli bir sanayi koludur. Metaller arasında korozyona en dayanıklı olması yanında yumuşak olması, işlenme kolaylığı, yüksek özgül ağırlığı, yüksek kaynama noktası, düşük erime noktası, aşınmaya karşı direnci, enerji absorpsiyonu, ve kısa dalga ışınları geçirmeme özellikleri ona birçok kullanım alanında üstün bir yer yaratmaktadır. Son yıllarda kurşun yerine çeşitli malzemeler kullanılmaya başlanmış olmasına rağmen yine de halen sanayinin önemli bir girdisini oluşturmaktadır (Anonim, 2001).

Kurşun ve ürünlerinin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Karayolu taşıtları ve makine imalat sanayi: Akümülatör ve otomobil üretiminde, çeşitli makine ve cihaz üretiminde,
- İnşaat: Kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi olan kurşun yünü yapımında,

- Harp sanayi: Mermi çekirdeği, muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,
- Haberleşme sanayi: Kabloların kaplanması,
- Ambalaj sanayi: Paket mühürlü kurşunu, muhtelif ambalaj malzemesi imalatında,
- Matbaacılık: Matbaa harfleri imalatında ve kalıp yapımında,
- Kimya sanayi: Kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, üstübeç, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde,
- Diğer kullanım alanları: Aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, anot olarak, av saçması, renkli televizyon tüplerinin yapımında kullanılır.

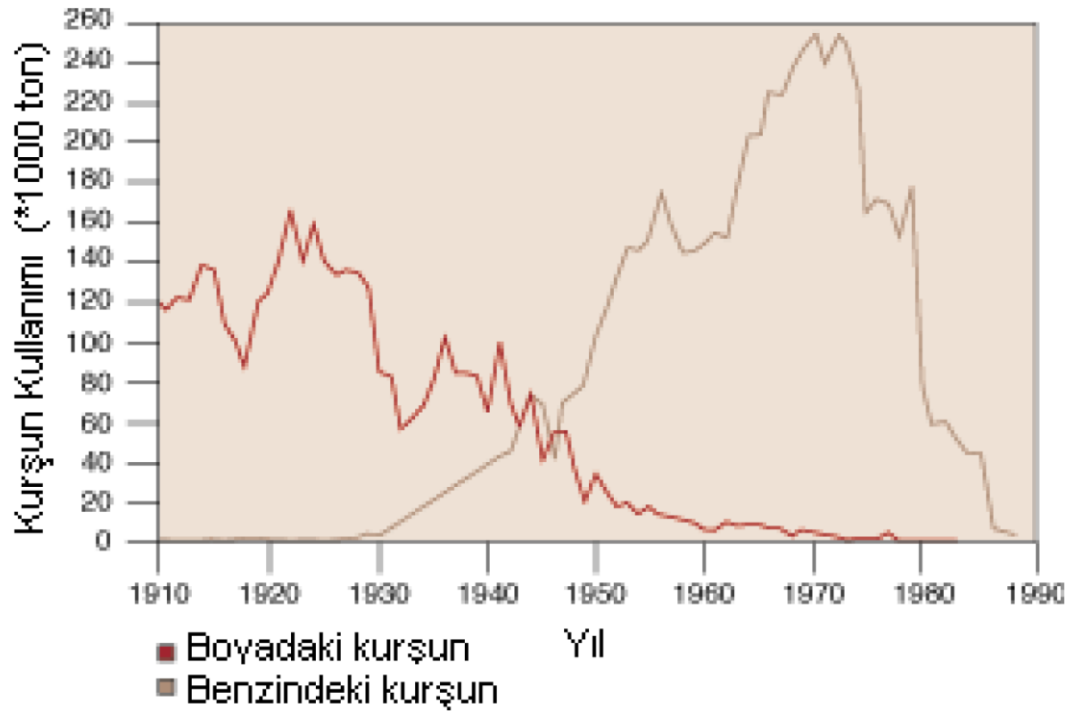
Kurşunun diğer kullanım alanları ise metal üretimi, pil üretimi, madencilik ve mineral, petrol rafinerisi, çimento üretimi, termik santraller, cam üretimi, seramik, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik-elektronik ve otomotiv endüstrilerinin faaliyetleri, lastik üretimi gibi endüstrilerdir (Yüce, 1998).

1.1.1.2. Kurşunun çevreye olan etkileri

Kurşun, hava, toprak yoluyla; solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özellikleri olan bir metaldir. Özellikle havaya karışan kurşunun, kandaki kurşun seviyesini arttırdığı bilinmektedir. Kurşun, doğada çok az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir elementtir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine verilmektedir. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır.

Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5.66 mg/L, asidik maden

drenajlarında 0.02-2.5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında ise 120-150 mg/L organik ve 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır (Öztürk, 2004).



Şekil 1.3. A.B.D.'de atmosfere atılan kurşun kaynakları

1910'lu yıllarda A.B.D' de atmosferdeki kurşunun ana kaynağı, boyaların kullanımı sonucunda oluşmuştur. Kurşunun sağlık üzerindeki zararlı etkileri anlaşılınca 1940'lı yıllardan itibaren boyalara kurşun katılmamaya başlanmıştır. Özellikle 1950'li yıllardan itibaren A.B.D.'de kurşunlu benzinlerden atmosfere bırakılan kurşun miktarı artmaya başlamış ve 1960 ile 1985 yılları arasında kurşunlu benzinlerden atmosfere atılan kurşun, maksimum seviyeye ulaşmıştır (Şekil 1.3).

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunan, kolay işlenebilir metal olması nedeniyle endüstride oldukça geniş kullanım alanlarına sahip olan ve bu nedenle endüstrileşmiş toplumlarda insan sağlığını tehdit eden zehirleyici bir elementtir. Hipokrat yazıtlarından görüldüğü gibi inorganik kurşunun toksik etkileri çok eski çağlarda bile bir sağlık sorunu olarak ortaya çıktığı bilinmektedir. Kurşun toksik

etkilerine rağmen günümüzde gereksinimle birlikte kullanımı giderek artmakta olan bir metaldir.

Kurşun zehirlenmesi (plumbizm), kentlerde yaşayanlarda ve kurşun kullanılan endüstri dallarında çalışan kişilerde görülür. Yaygın olması nedeniyle, kırsal bölgede yaşayan insanlarda bile su ve besin yoluyla günde birkaç yüz mikrogram kurşun alımı olmaktadır (Kara, 2003). Kurşunun toksik etkilerine toplumdaki her kesim aynı derecede duyarlı değildir ve süt çocukları, gebe kadınlar ve kurşunla yoğun teması olan meslek grupları en duyarlı kesimdir. Çocuklarda kurşuna maruziyette en önemli kaynak kurşunlu benzinler ve kurşunlu boyalardır. Erişkinlerdeki kurşun zehirlenmesinin % 95'inin mesleksen kökenli olduğu belirlenmiştir.

Kurşunun klinik önemi, kan ve sinir hücreleri üzerindeki etkileridir. Düşük dozlarda kurşun alımında oluşacak akut etkiler çoğunlukla fark edilmeyebilir. Yüksek miktarda ve tekrarlanarak alınan kurşun ise, ağızda metalik tat, karın ağrısı, kusma, sinirlerin etkilenmesi, his azalması, kafa içi basınç artışı, koma, solunum durması ve hatta ölüme kadar uzayan sonuçlar doğurabilir (Türkyılmaz, 2011).

1.1.1.3. Kurşunun giderim yöntemleri

Endüstriyel tesislerin faaliyetleri sonucu meydana gelen atık sular içindeki kadmiyum, krom (VI), cıva ve kurşun gibi birçok ağır metal, çevre üzerinde çok toksik etkiye sahiptir. Bu tür ağır metalleri içeren atık sular arıtılmadan göl, dere, kanalizasyon gibi alıcı ortamlara deşarj edildiğinde;

- Evsel atık su arıtma tesisinin verimliliği düşer,
- Evsel atık su arıtma tesisi arıtma çamurunda ağır metal konsantrasyonu sınır değerlerin üzerine çıkar. Bu tür arıtma çamurlarının tehlikeli atık sınıfına girmesi kuvvetli bir olasılıktır. Bu tür ağır metallerin çevreye ve evsel atık su arıtma tesislerine zarar vermemesi için ve arıtma çamurlarının tehlikeli atık olmaması için atık su içindeki ağır metallerin mutlaka önceden arıtılması gereklidir.

Atık sulardan kurşun gideriminde kullanılan metotlar, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektro-diyaliz, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyondur. Bu yöntemlerin uygulanmasındaki zorluklar ve ekonomik olmamaları gibi nedenlerden dolayı, çevreye duyarlı, ucuz materyallerin adsorban olarak kullanıldığı sistemlere ihtiyaç duyulmuştur (Türkyılmaz, 2011).

Adsorpsiyon uygun ve etkili bir yöntemdir. Çelik endüstrisinin yan ürünü olan maden eritme ocağı çamuru, zeytin fabrikalarında üretim sırasında ortaya çıkan katı atık, termik santral uçucu külü, fosfocips ve yün gibi materyaller çeşitli araştırmacılar tarafından atık sudan kurşun giderimi için denenmiş ve etkin kurşun gideriminin mümkün olabileceği belirlenmiştir. Ayrıca mordenit olarak da bilinen zeolit, yüksek ağır metal tutma kapasitesi nedeniyle uygun bir adsorban olarak kullanılabilir (Balkaya ve ark., 2002).

1.1.1.4. Adsorpsiyon ile kurşun giderimi

İnsanlar tarafından gerçekleştirilen en küçük bir faaliyet doğal çevre ile doğrudan bağlantılıdır. Teknolojik gelişim ile insan çevresi temel bileşenleri arasındaki dengeyi korumak için, yeraltı ve yerüstü su kaynakları, toprak ve hava yapısının sürekliliğini ve gelişimini sağlamak adına itici güç olacak uygun teknolojiler (Çizelge 1.4.) kullanılmalıdır.

Çizelge 1.4. Adsorpsiyon bağlantılı tipik çevresel konular

Bölgesel Çevre Sorunları	
Baca gazı arıtımı	SO _x , NO _x ve civa emisyonlarının uzaklaştırılması
Çözülmüş madde giderimi	Uçucu organik bileşiklerin çevre ortamından uzaklaştırılması
Atık su arıtımı	Organikler, azot ve fosfat giderimi, atık sulardan besi maddesi uzaklaştırılması veya giderimi
İçme suyu arıtımı	İçme suyu arıtımı, ileri atık su arıtımı
Kurutucu nemsizleştirme teknolojileri	İç hava kalitesi geliştirilmesi, hava kirleticilerinin uzaklaştırılması ve kurutucular tarafından direkt olarak mikroorganizmaların adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması ya da öldürülmesi
Global Çevre Sorunları	
Global tehlike kontrolü	Sera etkisi yaratan gazların (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O) emisyon kontrolü
Ozon tabakasının boşalması	Ozon tabakasını zayıflatan emisyonların kontrolü çerçevesinde kloroflorokarbon gazlarının iyileştirilmesi.

Çizelge 1.4.'da da görüldüğü gibi adsorpsiyon atık su arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmasının yanı sıra, arıtılmış atık suların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri, geleneksel atık su arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir. Endüstride şu anda kullanılan ticari adsorban çeşitlerinin birçoğu (Çizelge 1.5.) mevcuttur.

Çizelge 1.5. Endüstrilerde kullanılan temel adsorban tipleri

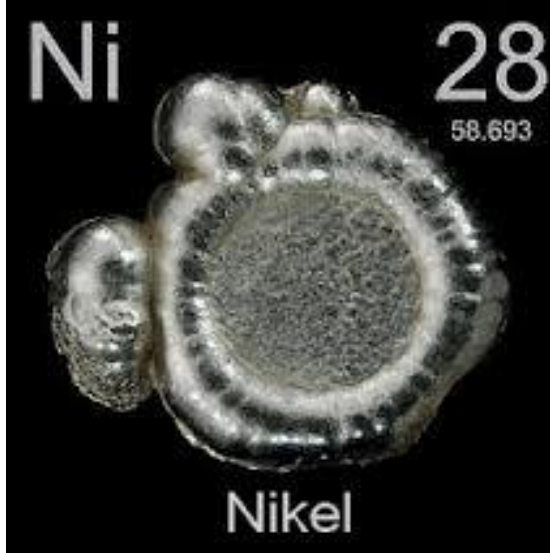
Karbon Adsorbanlar	Mineral Adsorbanlar	Diğer Adsorbanlar
Aktif Karbon	Zeolit	
Aktif Karbon Lifi	Silika Jel	
Karbonlu nanomateriyeller	Aktif Aluminyumoksit	
Mezokarbon Mikrotaneler	Metal Oksitler	Sentetik Polimerler
	Metal Hidroksitler	Kompozit
	Kil Mineralleri	Adsorbanlar
	İnorganik Maddeler	Karışık Sorbanlar
	Nanomateriyaller	

Kurşun gideriminde metal giderme yöntemleri arasında yer alan kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Kurşunun bazı özelliklerinden dolayı geleneksel atık su arıtım sistemleri ile uzaklaştırılmasında bazı sorunlarla karşılaşmıştır. Kurşun kullanan endüstrilerde en geniş ve verimli fiziksel metot, aktif karbon adsorpsiyonudur, ancak prosesin maliyeti çok yüksektir. Bundan dolayı birçok araştırmacı aktif karbona alternatif adsorban çeşitleri bulmak ve adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için, ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar (Türkyılmaz, 2011).

Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır. Adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanılan ve etkin bir adsorban olan aktif karbonun pahalı oluşu, araştırmacıları aktif karbona alternatif ucuz başka adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla ucuz, doğada bol olarak mevcut olan materyallerin, çeşitli endüstriyel atıkların kullanımı yoluna gidilmektedir. Günümüze kadar çeşitli araştırmacılar tarafından bu özelliklere sahip çok sayıda materyal adsorban olarak denenmiş ve halen denenmektedir. Kurşun gideriminde de çok sayıda doğal materyalin yanı sıra endüstriyel atığın adsorban olarak kullanılabilirliği çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Balkaya ve ark., 2002).

1.1.2. Nikel

1751’ de Cronsted tarafından bulunan ve adlandırılan nikel, yer kabuğunda doğal olarak bulunan 24. elementtir. Nikel, sert, gümüşümsü, ağır bir metal olduğu Şekil 1.4.’de verilmiştir.



Şekil 1.4. Nikel metali

Çizelge 1.6. Nikelin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Atomik numarası	28
Atomik kütlesi	58.71 g/mol
Yükseltgenme basamağı	2 (nadiren 1.3.4)
Yoğunluğu	8.90 g/cm ³ (20°C)
Elektronegatifliği	1.8
Kaynama noktası	2730 °C
Erime noktası	1455 °C
İyonik yarıçapı	0.069 nm(+2); 0.06 nm(+3)
Doğal izotopları	58 (%67.76); 60 (%26.16); 61 (%1.25); 62 (%3.66); 64 (%1.16)
Yapay izotopları	56; 57; 59; 63; 65; 67
Renk	Koyu gri (toz veya kristal)
Elektriksel öz direnci	6.844 mΩ/cm (20°C)

Nikelin, klor, kükürt ve oksijenle yapmış olduğu bileşiklerin çoğu, suda kolaylıkla çözünür ve karakteristik olarak yeşil renktedir. Nikel, sulu ortamda Ni^{+2} halinde bulunmaktadır. Nikel ve oluşturduğu bileşikler, karakteristik koku ve tada sahip değildir (Demiralay, 2007).

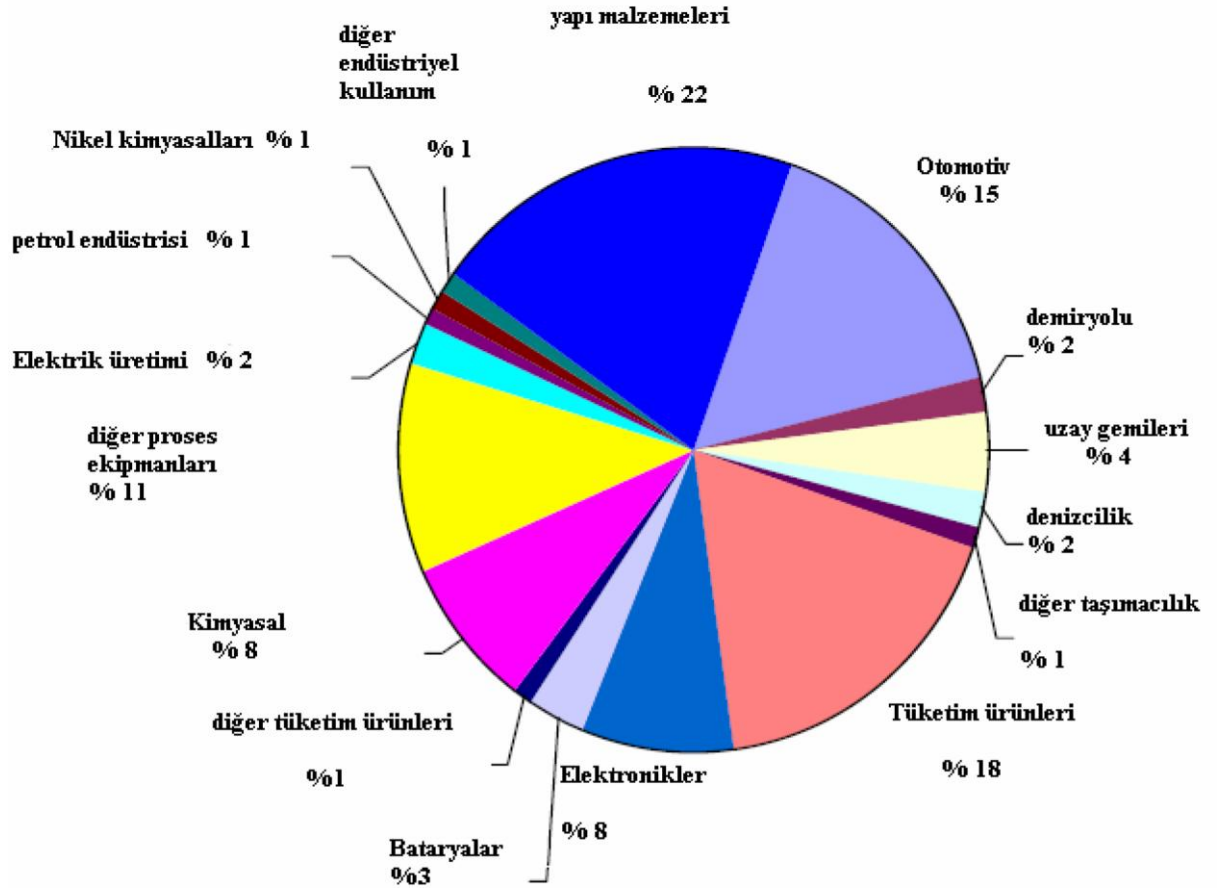
Nikel, çevrede çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. Gümüşümsü beyaz renkli sert bir metaldir. Nikel bileşikleri kolay çözünmezler. Suda çözünebilir tuzları; klorür, sülfat ve nitrattır. İnsanlık, nikeli birçok farklı uygulamalar için kullanır. Nikelin en yaygın uygulaması; paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriği olarak kullanılmasıdır. Nikel, mücevherat gibi metal ürünlerde genelde bulunur. Nikel ve belirli nikel bileşenleri ciddi anlamda kanserojen olarak kabul edilen malzemeler listesinde bulunmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel bileşenlerini grup 1'de (insanlarda kansere yol açtığına dair yeterli kanıt bulunan), nikeli grup 2B'de (insanlarda kansere yol açma olasılığı bulunan) listelemiştir.

Nikel yer kabuğundaki belli başlı elementlerden olup, yüz yıla yakın bir süredir endüstride kullanılmaktadır. Doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar (lateritik kökenli) şeklinde bulunur. En önemli nikel mineralleri olarak, nikelin ($NiAs$), kloantit ($NiAs_2$), pentlandit $[(Fe,Ni)S]$, millerit (NiS), annabergit $[(Ni)_3(AsO_4)28H_2O]$ belirtilebilir. Dünyadaki en önemli nikel yatakları Kanada, Yeni Kalendonya, Küba, ABD, Avustralya, Endonezya ve Eski Sovyetler Birliği'nde bulunmaktadır. Sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallere biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanları olan bir metaldir. Ticari olarak saf olan (% 99.5) dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikelin endüstri bakımından geniş ve önemli kullanım alanları vardır. Bunun nedeni nikelin sahip olduğu iyi mekanik ve fiziksel özelliklerin yanı sıra korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençtir. Birçok ticari şekilde bulunan nikel kolaylıkla soğuk ve sıcak işlenebilir, kaynak edilebilir ve tornadan geçirilebilir, yüksek sıcaklıklarda mukavemetini ve sıfırın altındaki sıcaklıklarda ise mukavemetini mükemmel derecede korur. İşlenmiş nikel, mekanik özelliklerinin çoğu bakımından yumuşak çeliğe benzer fakat çeliğin aksine

korozyona karşı yüksek bir mukavemet gösterir. Nikelin korozyona karşı dayanıklı bir metal olarak en fazla göze çarpan özelliklerinden biri de alüminyumun aksine alkalilerin etkisine karşın tam bir mukavemete sahip olmasıdır. Nikel yüksek sıcaklıklarda kırılgan hale gelmez. Soğukta ferromanyetik olan nikel 370 °C’de bu özelliğini kaybeder. Tel ve levha haline getirilebilir. Toz halindeki nikel önemli bir indirgeme katalizörüdür. Örneğin sıvı yağların katılaştırılmasında bu özelliğinden yararlanılır (Yerlikaya, 2008).

1.1.2.1. Nikelin kullanım alanları

Endüstride nikel, nikel arıtma tesisleri, elektrokaplama, paslanmaz çelik ve nikel kadmiyum pillerin üretiminde yer almaktadır.



Şekil 1.5. Nikelin kullanım alanları

Saf nikel, elektron tüplerinde ve kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Demir, bakır, krom ve çinko gibi bazı metallerle alaşım oluşturabilir. Demir ve krom alaşımı içeren paslanmaz çelik, % 35 oranında nikel içermektedir (Demiralay, 2007).

Kimya endüstrisinde; nikel alaşımları olarak metal korozyonuna maruz yerlerde, kostik solüsyonların taşınması ve muhafazasında, petrol endüstrisinde, fabrikasyon ürünlerde; çatal, bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer birçok ev ve hastane aletlerinin yapımında, uçak ve gemi endüstrisinde; nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında, ayrıca uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak; Motorlu araçlar ve parçalarında; elektrikli makineler ve parçalarında; yapı malzemelerine, sıvı ve katı yağlarda hidrojenasyonu sağlamak üzere; batarya ve yakıt hücrelerinde ve seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak kullanılır (Yerlikaya, 2008).

1.1.2.2. Nikelin çevreye olan etkileri

Nikel bileşikleri insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etki yaratmaktadır. Bunlar arasında nikelin deri ile temas ederek alerjiye neden olması insan vücudunun verdiği en yaygın tepkilerden biridir. Nikel gibi metallerle doğrudan temas sonucu vücutta meydana gelen kızarıklık ve lekeler egzama türü hastalıklara sebep olur. Nikel içeren küpeler, kulak memelerinde kızarıklık yaparlar. Nikel içeren çorap jartiyeri, pantolon askısı, bel kemeri de aynı şekilde vücutta küçük lekelenmeler ve kızarıklıklara neden olurlar.

Nikel insanlara sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikerek kronik etkiler ortaya çıkarır. Bunların basında, akciğer fibrozisleri, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları gelir (Akgöl, 2006). Nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan çalışmalar mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksek olduğuna dikkat çekmektedir.

Nikel ve bileşiklerinin kemirgenler üzerinde yapılan araştırmalarda çeşitli kanserlere yol açtığı ve canlı bünyesinde kansere yol açan çevresel etmenler arasında sayılabileceği belirlenmiştir. Bu mekanizmayı açıklamak için çeşitli hücrel çözümler önerilmiştir. Bunlardan biri, bir geçiş elementi olan nikelin içerdiği eslenmemiş elektronları nedeniyle serbest radikal olarak davrandığıdır. Serbest radikal hücre içinde oluştuğunda, biyomolekülleri (özellikle lipidleri) oksitler. Bu durum hücrenin ölmesine ya da hasara uğramasına neden olur. Serbest radikallerin çoğu enzimler tarafından uzaklaştırılabildiği gibi bazı proteinler tarafından da ortamdan soyutlanabilir. Serbest radikaller DNA'yı oksitleyerek, DNA üzerinde promutajenik zararlar ortaya çıkarır. Bu maddeler kanserin gelişimindeki mutasyonlarda rol oynar. Bu durum nikel gibi geçiş metallerinin neden kanserojen olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca nikelin yaşlanmaya da neden olduğu bilinmektedir.

Atık sulardaki ağır metallerin, arıtım sonrası BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) ve KOI (Kimyasal oksijen ihtiyacı) değerleri üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan araştırmaların sonuçları metal toksisitesinin, gümüş, cıva, bakır, krom, nikel, kurşun ve çinko sırasına göre olduğunu göstermiştir (Atalay, 2007).

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

Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0 - 0.51 µg/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki maruziyet görülmektedir. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır.

Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan nikel, belli bir doz aşımında (0.18-5 ppm) zehirleyici olmaktadır. Nikel hem altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı olduğu gibi hem de bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım eldesini mümkün kılan önemli bir alaşım elementidir. Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar. Solunabilir boyuttaki nikel tozları için TRK değeri 0.5 mg/m^3 olarak belirlenmiştir. (Kartal ve ark., 2004).

1.1.2.3. Nikelin giderim yöntemleri

Atıksularda Ni^{+2} iyonlarının gideriminde bu yöntemlerden kimyasal çöktürme, ağır metallerin güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Ni^{+2} iyonlarının sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan bu tür atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çöktürme gerçekleştirilebilir. Bu yöntem verimli olması, düşük maliyet ve kolay uygulanması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak çöktürme koagülasyon sistemlerinde, ağır metal içeren çamurun ikinci bir kirliliğe sebep olması çevresel açıdan bir eksikliktir. Daha ileri arıtım için membran prosesleri, filtrasyon, iyon değişimi ve karbon adsorpsiyonu vb. yöntemler önerilmektedir (Atalay, 2007).

Atık sulardan Ni^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması için aktif karbon adsorpsiyonu, filtrasyon ile çöktürme ve nikel karbonat şeklinde kristallendirme gibi çeşitli yöntemler denenmiştir (Demiralay, 2007). Ancak, nötralleştirme, filtreleme, nikel karbonat şeklinde kristallendirme yöntemlerinde istenilen sulu ortam miktarının düşük olması, işletme maliyetinin yüksek olması, düşük derişimlerde istenilen sonucun alınamaması ve çoklu metal iyonu içeren ortamlarda seçiciliğin kontrol edilememesi gibi nedenlerle yerine adsorpsiyon yöntemine bırakmıştır (Atalay, 2007).

Adsorpsiyon, son yıllarda ağır metallerin uzaklaştırılması için etkili, ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olmuştur. Polimerik sorbanler, taşıyıcı inorganik matriks (aluminyum oksit, silika, aktif karbon, cam) veya polimerik yapılara (polistiren, selüloz, polimaleik anhidrit, polimetilmetakrilat) polietilenimin, iminodiasetik asit, metakroil amidohistidin gibi çeşitli ligandlar bağlanarak hazırlanmakta ve bunların adsorpsiyon davranışları araştırılmaktadır (Demiralay, 2007)

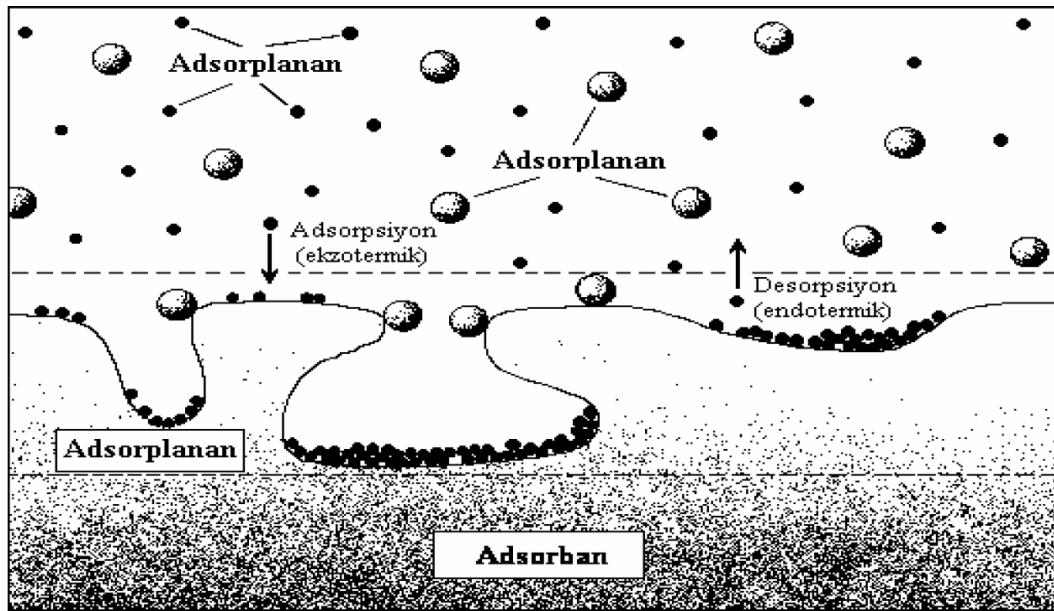
1.1.2.4. Adsorpsiyon ile nikel giderimi

Atık suların arıtılmasında adsorpsiyon metodu hem ucuz hem de etkili bir metot olarak göze çarpmakta ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, çevre mühendisliğinde kullanılan önemli bir arıtım tekniğidir ve endüstriyel atık suların arıtılmalarında birçok uygulama alanlarına sahip olan bir prosestir. Ancak, Adsorpsiyon yönteminde kullanılacak adsorban maddenin etkili ve ekonomik olması arzu edilmektedir (Tümsek ve ark., 2010).

Nikel gideriminde adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanlar farklılık göstermektedir. Nikel gideriminde de çok sayıda doğal materyalin yanı sıra endüstriyel atığın (bor endüstrisi vb.) adsorban olarak kullanılabilirliği ve farklı minerallerin (sepiyolit vb.) de adsorban olarak kullanıldığı çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Balkaya ve ark., 2002).

1.2. Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (Yıldız, 1995). Katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına da desorpsiyon denir (Sarıkaya, 2004). Adsorpsiyon, fiziksel ve / veya kimyasal bir süreçtir. Gaz, sıvı karışımları veya çözeltilerin bileşenlerin ara yüzünde biriktirilir. Bu birikim bir fazlar arası bileşenleri bir ayırım sağlar (Hızal, 2006). Adsorplanan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki katıya da adsorban adı verilir (Atkins, 2001).



Şekil 1.6. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi

Adsorpsiyonun büyüklüğü sıcaklığa, adsorplanan maddenin tabiatına, bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna (adsorplanan gaz ise basıncına), adsorbe eden maddenin (adsorbanın) tabiatına ve yüzey genişliğine bağlıdır. Adsorpsiyonda özellikle adsorbanın yüzey genişliği çok önemlidir. Bunun için katı haldeki adsorbanın mümkün olduğu kadar yüzeyini genişletmek amacıyla katı taneciklerin boyutu küçültülür (Yıldız, 1995).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon entropisi ΔS değeri de daima eksi işaretlidir.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (1.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisi ΔH daima eksi işaretlidir, yani ekzotermiktir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon ısısının ekzotermik

yani ısı salan tepkime olmasından dolayı adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Bunun sonucu sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli ölçüde azaltır.

1.2.1. Adsorpsiyonun mekanizması

Adsorpsiyon olayını açıklarken temel olarak iki itici güçten bahsedilebilir. Bunlar;

- Adsorbatın çözelti ile etkileşimi,
- Adsorbatın adsorban ile etkileşimidir.

Adsorbatın çözelti ile etkileşimi, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde önemli bir itici güç, sulu çözeltide bulunan adsorbatın hidrofilik (su seven) veya hidrofobik (su sevmeyen) özellikte olması ile ilgilidir. Hidrofilik karakterdeki maddeler, ara yüzeye transfer olarak adsorbe olma eğilimi göstermezler. Yani bu maddelerin adsorpsiyonu daha zor gerçekleşir. Bu tip maddeler suyu sevdikleri için sulu çözeltide kalma eğilimi gösterirler. Buna karşılık hidrofobik maddeler suyu sevmedikleri için katı yüzeyine transfer olma eğilimi gösterirler.

Adsorbatın adsorban ile etkileşimi, adsorbatın adsorban ile etkileşimi adsorpsiyonun gerçekleşmesinde çok önemli bir rol oynar. Bu mekanizmada temel olarak üç tür adsorpsiyon olduğu bilinmektedir:

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- İyonik adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşimlerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyona, Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir (Teker, 1991).

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol’ dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktifleşmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon egzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküller kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir. Çizelge 1.7’ de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

Çizelge 1.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözülmüş katılar	Bazı kaymasal reaktif maddeler, çözülmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

İyonik adsorpsiyon, seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Yörükoğlu, 2000).

1.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

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

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

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Tuz etkisi: Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktırlar. Ayrıca temas süresi, adsorban miktarı ve kirletici konsantrasyonu gibi parametreler de adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendirler (Bilgiç, 2013).

1.2.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

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

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler. Arıtılmadan tesisten çıkan bu gibi maddelerle alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,

- Nitro ve kloro bileşikler gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon amacı ile kullanılır.

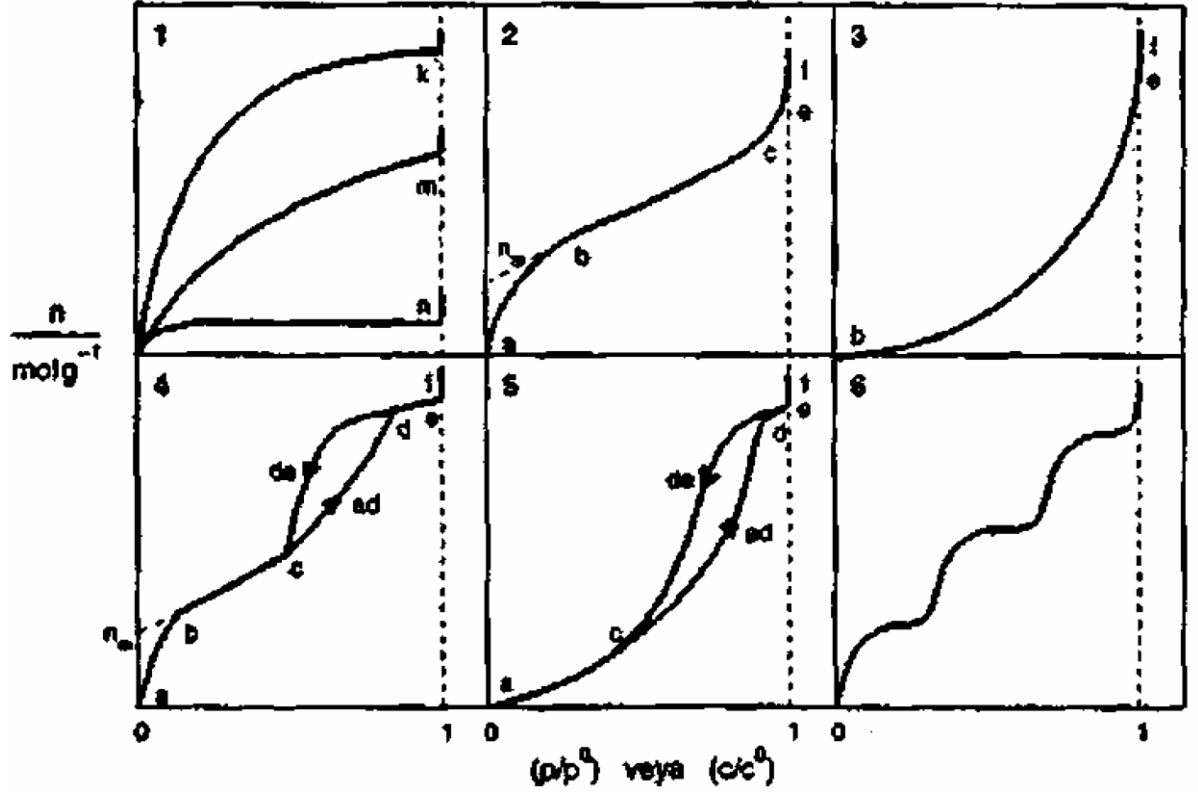
Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır ve adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimi, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarına karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir (Arslan, 2009). Adsorpsiyon denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir.

1.2.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorbsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir.

Deneyisel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi şematik olarak çizilen (Şekil 1.7.) 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözeltiler için de geçerlidir. Şekilde verilen p/p° bağıl denge basıncını, c/c° ise bağıl denge derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Burada p° doymuş buharın basıncını, c° ise doymuş çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü vermektedir. Aynı izotermi p/p° yerine p denge basıncını ve c/c° yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir.

Şekildeki $p/p^\circ=1$ ya da $c/c^\circ=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış olur.



Şekil 1.7. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

1) Monomoleküler yani tek tabaka olan kimyasal adsorbsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Mikrogözenekli katılardaki adsorbsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomerik olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomerik olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Çözeltilerin adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak çıkmaktadır.

2) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir, izotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, be parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır, izotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır.

3) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidisinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

4) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir, izotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, be parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve cd parçası boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadırlar. Bu izotermden de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir, izotermin aç parçası boyunca tek tabakalı yada çok tabakalı olarak kaplanma ve cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

6) Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzerler. Gaz fazından ve çözeltiden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları denel yoldan belirlenerek sıra ile,

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(p) \text{ yada } n/\text{mol g}^{-1} = f(p/p^\circ)$$

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ yada } n/\text{mol g}^{-1} = f(c/c^\circ)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki p denge basıncını, p° adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, p/p° değeri 0 ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözeltiden adsorpsiyon sırasındaki denge derişimini, c° ise aynı çözeltinin doymuluk derişimini göstermektedir. Gaz adsorpsiyonundan p izotermi çizilebildiği halde buhar adsorpsiyonunda $n-p$ izotermi yanında $n-p/p^\circ$ izotermi de çizilebilmektedir (Şahin, 2006).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar da, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson izotermi olmak üzere başlıca üç matematiksel model bulunmaktadır. Bu izoterm gerçekte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmişlerdir. Bu izoterm modelleri dışında, Temkin, Clausius- Clapeyron, modifiye Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi de bulunmaktadır.

1.2.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

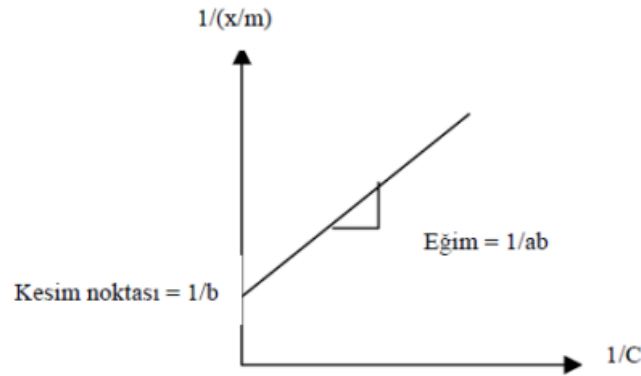
Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$\frac{1}{x/m} = \frac{(1+ac)}{abc} \quad (1.2)$$

veya

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \quad (1.3)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izoterminde uyuyorsa $1/(x/m)$ değerine karşı $1/c$ değerleri noktalandığında Şekil 1.8' teki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da a ve b sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 1.8. Langmuir izoterminin grafiksel olarak gösterilişi

Langmuir izoterminin için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,

- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981).

1.2.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$x/m = KC^{1/n} \quad (1.4)$$

x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)

K = Freundlich izotermi sabiti

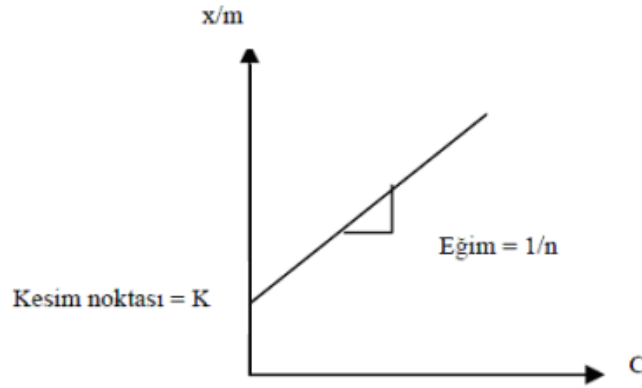
C = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

n = Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınır, denklem;

$$\log (x/m) = \log K + (1/n) \log C \quad (1.5)$$

şekline girer. Böylece, $\log (x/m)$ 'e karşı $\log C$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa bir Şekil 1.9'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve K sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir. Eksenler logaritmik ölçektedir.



Şekil 1.9. Freundlich izoterminin grafiksel olarak gösterilişi

Freundlich denkleminin yüksek basınçlarda veya yüksek derişimlerde doğru sonuç vermediği bilinmektedir. Freundlich izoterm teorisinde çözelti derişimleri değıştikçe adsorbanın bilinen kütlesi üzerinde adsorplanan iyon ya da molekül miktarının, ilgili iyon ya da molekülün çözeltideki derişimine oranının değışeceği öngörülmektedir (Brown ve ark., 2000).

1.2.3.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorban yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{x}{m} = \frac{AC_{xm}}{(C_s - C)[1 + (A - 1)C/C_s]}$$

x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)

A = Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

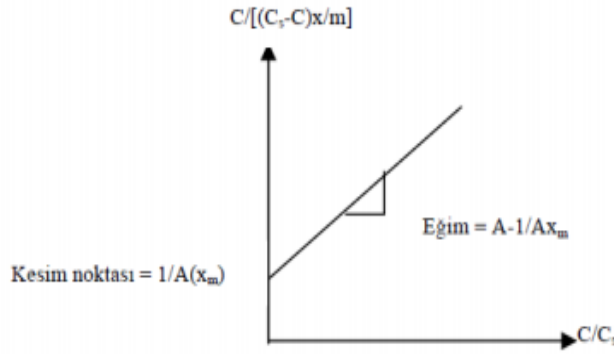
x_m = Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)

C_s = Çözeltideki adsorbanın doygunluk konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

Denklem yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x/m]} = \left[\frac{1}{Ax_m} \right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m} \right]$$

elde edilir. Buradan hareketle C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s - C)x/m]$ değerleri noktalandığında aşağıda Şekil 1.10'da görüldüğü gibi eğimi $A-1/Ax_m$ olan ve kesim noktası $1/A(X_m)$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.10. B.E.T izoterminin grafiksel olarak gösterilişi

Langmuir, Freundlich ve BET izotermelerinin tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır. Genelde, Langmuir ve BET denklemleri karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemindeki kadar iyi uygulanamazlar. Böylece Freundlich denkleminin Çevre Mühendisliği'ndeki uygulamaları daha geniş yer bulmaktadır. Uygulamada ise hangi izoterm uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir (Şahin, 2013).

1.3. Adsorban Malzemeler

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az veya çok adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler. Adsorpsiyon

yeteneği yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jel, metal oksitler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir (Sarıkaya, 2004).

Adsorpsiyon yeteneği yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluklar, oyuklar, kanallar ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilmektedir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişim göstermektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm boyutundan büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbanın gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorpsiyon yeteneği bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

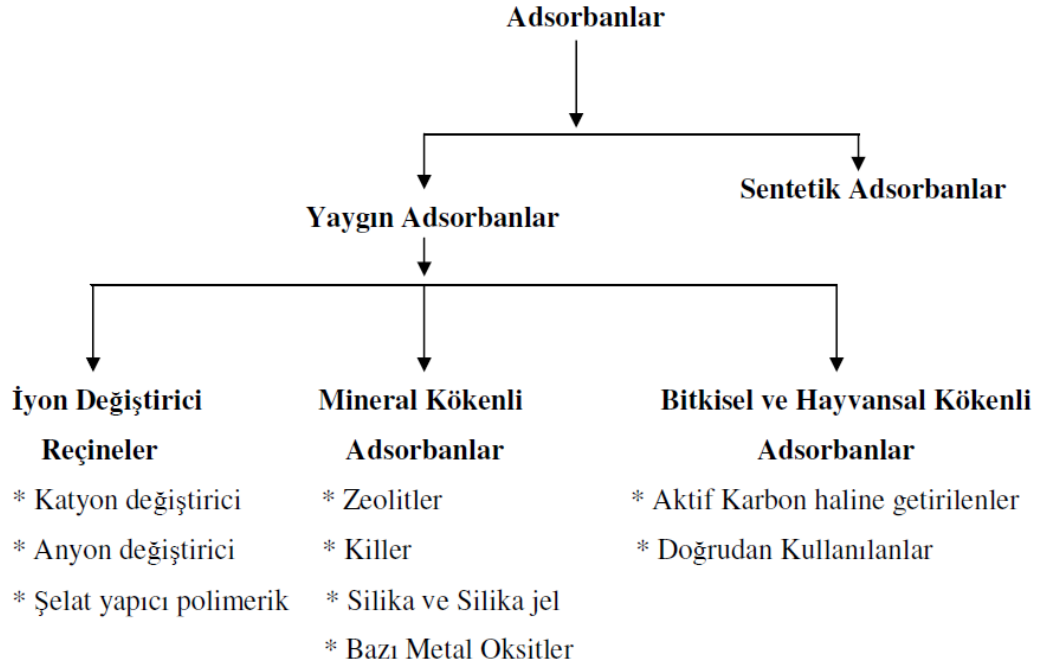
Aktif karbon, inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar (Babel ve ark., 2003).

Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler.

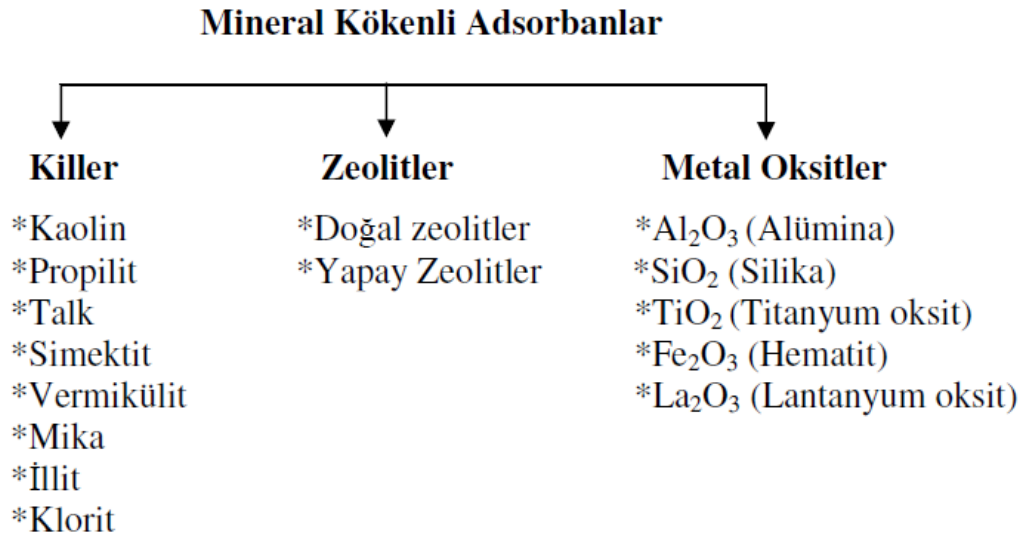
Adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbanlardan bir tanesi de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil,

önemli inorganik bileşiklerdendir. Sorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkiler (Alyüz ve ark., 2005).

İyon ve moleküllerin çeşitli adsorbanlar üzerinde genel tutunma mekanizmaları çoğunlukla birbirine benzemekle birlikte, adsorbanların doğası ve kimyasal yapıları etkin adsorpsiyon mekanizmasının tipini belirleyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işlemlerinde, kullanılan adsorbanın yeterli seçiciliğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek bir ömre sahip olması gibi özellikleri içermesi tercih edilmektedir (Qadeer ve Hanif, 1993). Literatürde çok çeşitli adsorbanlar mevcut olup, adsorpsiyona dayalı yöntemlerde kullanılan adsorbanları yaygın adsorbanlar, sentetik (yapay) adsorbanlar ve modifiye edilmiş adsorbanlar olmak üzere üç ana başlık altında incelemek mümkündür. Şekil 1.11’de adsorbanların, Şekil 1.12’de ise mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Adsorbanların sınıflandırılması



Şekil 1.12. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması

1.3.1. Doğal kil mineralleri

Kil, taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 4 μ veya daha küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türüdür. Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda biraraya gelmesiyle de killer oluşur. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmezler. Gerçek bileşimleri asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte, bu formüller Si/Al oranının ve su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağl miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil;

iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killeri çarpıcı şekilde benzer özellikler gösterebilirler. Sadece kimyasal analizler killeri tanımlamasında çok az yardımcıdır ve bu yüzden ayrıntılı yapı analizi gereklidir.

Kil mineralleri çok küçük taneli olduğundan basit laboratuvar mikroskopları kristal morfolojisi çalışmaları için yetersizdir. Killeri hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla yapılır. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilmekte, kimyasal bileşimleri tam olarak aydınlatılabilmekte ve kil minerallerinin bir sınıflandırması yapılabilmektedir (Yücel, 1992).

Kil mineral bileşimi, kil olmayan mineral bileşimi, organik maddeler, yer değiştirebilen iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması ve doku gibi faktörler killeri özelliklerini etkiler. Kili meydana getiren kil mineralinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin özelliklerine etkisi yönünden son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir etki oluşturur. Her kil çeşidinin özellikleri bunların yapı ve bileşimine bağlıdır.

Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Örneğin, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killeri zararlı maddelerdir. Kuvars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kağıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir. Organik maddeler killeri içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarında adsorbe edilmiş durumda olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı bile geniş ölçüde boya etkisi yapabilir.

Kil malzemesinde çözünebilen tuzların ve yer değiştiren iyonların varlığı büyük ölçüde killeri kullanım alanlarını etkiler. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar, fakat bazı endüstriyel uygulamalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları istenir. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pışme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime

uğratabilir. Kil malzemesinin özellikleri bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilen iyonların varlığı ile açıklanabilir.

Doku yapısı da kil malzemesinin özelliklerine etki eden önemli bir faktördür. Killerde tanelerin tanelerle olan ilişkisi şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışına, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kağıt, kaplamada ve dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılışındaki bir değişiklik kilin özelliklerine etki eder (Öncü, 2006).

- **Kil minerallerinin kullanım alanları**

Killer ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle endüstride ve eczacılıkta pek çok kullanım alanları mevcuttur. Özellikle kaolinler, smektitler, paligorskit ve sepiolit endüstride ve eczacılıkta yaygın olarak kullanılan başlıca minerallerdir. Döküm sanayinde döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırmaları, petrol arama çalışmalarında sondaj çamurunun yapımında kullanılmaları, gıda endüstrisinde meyve suları ve sıvı yağların ağartılmasında kullanılmaları sayılabilir. Bunlara ilaveten çimentoların dayanım özelliklerini arttırmaları, seramik sanayinde seramik hamurunun plastik özelliklerini geliştirirler, kağıt endüstrisinde kağıt hamurundaki yağ ve reçine gibi maddelerin topaklanmasını engellerler, boyalarda ve mürekkeplerde yayılma yeteneğini geliştirirler. ilaç ve kozmetik sanayinde etki ve dolgu maddesi olarak, tarımda gübre yapımında ve zirai mücadelede taşıyıcı adsorban olarak kullanılırlar (Çağlar, 2003)

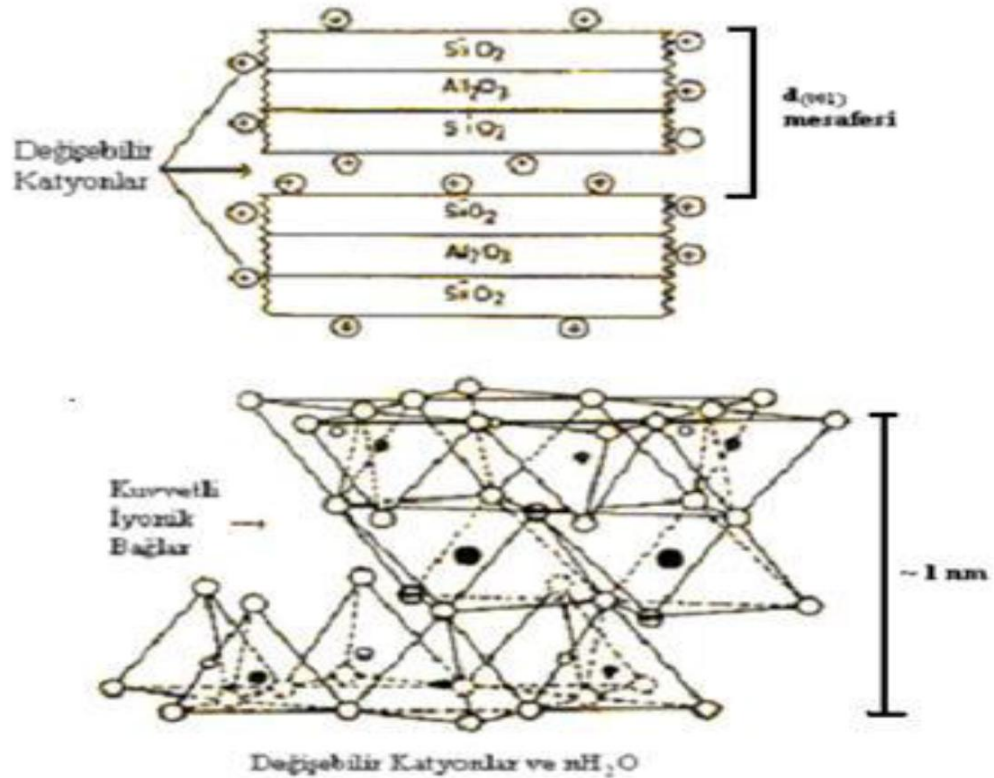
- **Killerin adsorban olarak kullanılması**

Killerin adsorpsiyon özellikleri silikat minerallerinin yapısında bulunan negatif yükten kaynaklanır. Yüksek yüzey alanına ($800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip killerin adsorpsiyon kapasitesi de oldukça yüksektir. Örneğin, montmorillonit kili, en küçük kristal yapıya, en büyük yüzey alanına, en yüksek katyon değiştirme kapasitesine ve en büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Smektit grubundan olan bentonit, düşük maliyetli ve bolluğu nedeniyle atık sulardan ağır metal giderilmesinde faydalanan

güçlü bir adsorbandır. Buna ilaveten sepiolitin, sulara bulunan nitrat kirliliğinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca killer adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla modifiye edilebilirler (Akkurt ve ark., 2002). Adsorpsiyon özelliklerine sahip olan killer, petrol, yağ ve mumlardan (parafinlerden) renklendirici maddelerin uzaklaştırılmasında, benzinden yapışkanların uzaklaştırılmasında ve benzinin renksizleştirilmesinde kullanılmaktadır (Kuşçu, 2001).

1.3.1.1. Montmorillonit Kili

$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4$ genel formülüyle gösterilen doğal montmorillonit kristali alttan ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gibsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gibsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonitin birim hücre yapısı Şekil 1.13'de gösterilmektedir (Erdem, 2004).



Şekil 1.13. Montmorillonitin kristal yapısının, şematik gösterimi ve birim hücre yapısı

Montmorillonit ismi, hidrate olabilen kil mineralleri grubunu belirtmek için kullanılır. Son yıllarda bu grubu ifade etmek üzere "smektitin" kullanılması benimsenmiştir (Sağlam, 1994). Bu yüzden smektitin minerolojik analizi oldukça önemlidir. Smektit minerali iki alt gruba ayrılır: trioktahedral ve dioktahedral. Smektit (montmorillonit) grubu içine giren mineraller aşağıda verilmiştir. Bu mineraller, yapı bakımından montmorillonite benzemekle beraber, kimyasal yapı bakımından ayrıcalık gösterirler.

Dioktahedral smektit: Montmorillonit, biedelit, nontronit

Trioktahedral smektit Hektorit ,saponit

- **Montmorillonit üzerinde katyon adsorpsiyonu**

Çeşitli katyonlar özellikle kil taneciklerinin yüzeyinde, çözeltideki diğer katyonlarla yer değiştirebilecek şekilde tutulurlar. Bu olaya katyon adsorpsiyonu denir.

- Kil taneciklerinin katyonları adsorbe gücü
- Kolloidal taneciklerin elektrik yüküne
- Kilin tipine
- Adsorbe edilen katyon cinsine bağlıdır.

Katyon adsorpsiyonu, esas itibariyle killerin sahip oldukları elektronegatif yüklerden ileri gelmektedir. Bu negatif yükler, dengelenmek amacıyla çözeltide bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coulomb yasasına göre kendi üzerlerine çekerler. Böylece katyon, kil taneciğinin yüzeyinde tutunmuş olur. Ekvivalent katyonlar arasında hidrate yarıçapı küçük olanlar, büyük olanlara göre daha kuvvetli tutulurlar.

Örneğin; iyonik yarıçapı daha büyük ($1,65\text{\AA}$) olsa da, yarı çapı daha küçük ($0,78\text{\AA}$) olan Cs^+ , iyonik yarıçapı daha küçük ($0,78\text{\AA}$) olmakla beraber, hidrate yarıçapı çok daha büyük ($10,13\text{\AA}$) olan Li^+ 'dan daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Adsorpsiyon gücü, katyonların büyüklüğünün yanı sıra onların elektrik yük

değerlerine de (valanslarına) bağlıdır. Genellikle monovalent katyonlar kil tarafından en zayıf olarak adsorbe edilmekte, katyonun elektrik yük değeri arttıkça, adsorbe edilmesi de daha kuvvetli olmaktadır. Kil tarafından adsorplanmış olan katyonların, kil yüzeyinden ayrılarak diğer katyonlarla yer değiştirmesi de öncelikle katyonun elektrik yük değerine bağlıdır. Elektrik yük değeri (valans) arttıkça, adsorplarına güçlerinin artısına paralel olarak, daha zor bırakırlar.

Bir katyonun elektriksel alan şiddeti, katyonun değeri ile doğru, yarıçapı ile ters orantılıdır. Elektriksel alan şiddeti yüksek olan bir katyonun su moleküllerini adsorbe etme gücü de yüksektir. Buna göre değeri aynı olan katyonlardan, iyonik yarıçapı küçük olanlar büyük olanlara kıyasla daha fazla su molekülü adsorbe ederler ve daha büyük bir hidrate yarıçapa sahip olurlar (Başak, 2006)

- **Montmorillonit üzerinde katyon değiştirme**

Kil taneciklerinin yüzeyinde adsorbe edilmiş katyonlarla, çözeltideki katyonlar arasında iki yönlü aktif dinamik bir denge vardır. Süspansiyonun katyon statüsü değiştikçe, çözeltideki katyonlar, yeni bir denge oluşuncaya dek, adsorbe edilmiş katyonlarla yer değiştirirler. Kil tanecikleri tarafından adsorbe edilen katyonlara değişebilen katyonlar; 100 g kilin veya toprağın adsorbe edebildiği miliekivalent cinsinden toplam katyon miktarına da katyon değiştirme kapasitesi denilmektedir.

Katyon değiştirmenin mekanizması şöyle açıklanabilir: kil tanecikleri tarafından adsorplanmış katyonlar, süspansiyonda hareketsiz durmayıp, Brown hareketi yapmaları nedeniyle sürekli titreşirler ve bazen kil yüzeyinden oldukça fazla uzaklaşırlar. Bu sırada süspansiyona ilave edilen bir elektrolitin katyonu veya çözeltide mevcut başka bir katyon araya girerek kil taneciği tarafından çekilir. Böylece süspansiyonda bulunan çözülebilir formdaki katyon adsorbe edilmiş olurken, titreşme sırasında yüzeyden uzaklaşan katyon çözeltiye geçer (Başak, 2006).

1.3.1.2. Ham tuğla kili

Pişmiş toprak malzemeler gerek ucuz, gerekse temininin ve yapıda kullanımının kolay olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler içerisinde ise en başta tuğla gelmektedir. Son yıllarda hızla gelişen sanayi kollarından olan tuğla imalatı da Türkiye ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Tuğla ham maddesi kil olan ve en çok inşaat sektöründe kullanılan malzemeler üretilmektedir. Tuğla suya, dona ve ateşe karşı oldukça dayanıklı olduğundan yapı malzemesi olarak kullanılan temel bir maddedir. Tuğla, dünya tarihinde imalatı yapılan ilk yapı malzemesidir (Levent, 2012).

Tuğla ve Kiremit üretiminde kullanılan kiler, doğada genellikle rutubetli ve plastik bir kıvamda, bazen kuru ve toz haline getirilebilir bir şekilde, bazen de kaya menşeli olarak bulunur ve çıkarılır. Dolayısıyla doğadan elde edilen ve üretim tesislerine getirilen kil, gerek boyut olarak gerekse bileşim olarak uygun özelliklere sahip olması için bir dizi ön hazırlıktan geçmesi gerekmektedir (Web 1).

Kil minerali içeren, belli ölçüde suyla karıştırıldığında plastik çamur haline gelen, şekillenme özelliğine sahip ve 900–1000 °C’de pişirildiğinde, çatlamadan sertleşebilen bütün topraklar, tuğla hammaddesi olarak kabul edilir. Tuğla toprağı genellikle illit, az miktarda montmorillonit, kaolinit, kuvarz, demir mineralleri, az miktarda organik maddeler ve suda çözülebilen tuzlar ihtiva ederler. Kil minerallerinin en önemli özelliğı belirli oranda su ile (% 25–35) karıştırıldığında plastik hale gelmesi, şekillenebilmesi ve kurutulup pişirildikten sonra dayanıklı bir malzeme yeteneğinin olmasıdır. Kil içinde bulunan silisli, demirli ve alkali bileşikler plastikliğini ve ateşe dayanma yeteneğini azaltırlar (Köktürk, 2002).

Tuğla-kiremit imaline elverişli topraklar kumlu kil olarak adlandırılabilir. Seramik kilerinden farkları bunların demir, silis ve karbonat bakımından daha zengin olmalarıdır. Bu topraklar kil, çorak, mil, silt, lem, balçık gibi isimler altında da tanınırlar. Bu toprakların içinde kuvars, montmorillonit, kaolinit, kalsit, limonit, hidromika, serisit, illit ve klorit gibi mineraller bulunur. Toprakların bir kısmı ise amorf yapıdaki kilerden oluşur. Kireçtaşı parçaları, jips, organik maddeler ve iri

kayaç artıkları kaliteyi bozan unsurlardır. Tuğla, tarih öncesi çağlardan beri Mezopotamya ve Nil Vadisi gibi yapı taşı bulunmayan aluviyal ovalarda ikame malzemesi olarak önem kazanmıştır (Web 2).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tekir (2006), bazı ağır metal iyonlarının fındık zurufundan aktif karbon kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi üzerinde çalışmıştır. Pb^{+2} adsorpsiyonunda optimum pH olarak 6.7 bulmuş, optimum temas süresini 40–60 dakika tespit etmiştir. Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doz miktarı arttıkça adsorplanan miktarının arttığı görülmüş, değişik konsantrasyonlardaki Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelendiğinde, 100 ppm lik bir çözeltideki Pb^{+2} nin %90.70 lik kısmının adsorplandığını tespit edilmiştir. Kurşun (II) iyonuna ait adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanarak izoterm sabitleri hesaplanmış ve Pb (II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir.

Kesraoui ve Kavannagh (1993), yaptıkları bir çalışmada iki doğal zeolit çeşidi olan klinoplitolit ve chabazite'in karışık metaller içeren (Pb, Cd, Zn, Cr, Ni ve Co) atıksuların arıtımında giderim performanslarını değerlendirmişlerdir. Bu çalışmaya göre klinoplitolit ve chabazite kullanılarak giderme veriminin % 99'lara ulaştığı tespit edilmiştir.

Singh ve ark. (2001), fosforlu killerin ortamlardaki Pb, Cd, ve Zn ağır metallerinin immobilizasyonu üzerine çalışmışlar ve bu ağır metallerin adsorplanmasında $Pb > Cd > Zn$ sıralamasının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Desorpsiyon işleminde ise tam tersi bir sıralama $Zn > Cd > Pb$ olduğu rapor edilmiştir.

Şahin (2007), yaptığı bir çalışmada alünit minerali kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması üzerinde çalışmış, pH 5.0'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi, 1.6 g/L adsorban derişiminde % 85.43 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesine 30 dk.'da ulaşılmış olup, sıcaklık arttıkça alunitin adsorpsiyon kapasitesi artmış ve kursun(II) iyonlarının adsorpsiyonunun endotermik

olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile yorumlanmış, Kalsine alunite kursun(II) adsorpsiyonunun, Langmuir izoterm modeline daha fazla uygunluk gösterdiği bulunmuştur.

Yerlikaya (2008), atıksulardan nikel ve kurşun iyonlarının bor endüstrisi atığı üzerinde adsorpsiyon ile batch metoduna göre giderilebilirliğini çalışmıştır. Her iki metal için izoterm modeli olarak Langmuir izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25 °C sıcaklıkta nikel (II) ve kursun (II) için sırasıyla 69.13 mg/g, (pH 7.0) ve 73.15 mg/g (pH 6.0) olarak bulunmuştur. Nikel (II) ve kursun (II) iyonlarının adsorpsiyonunun 90 dk içinde dengeye ulaştığı tespit edilmiştir.

Rengaraj ve ark. (2002), IRN77 katyon değiştirici reçinelerle, Cr(III), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Adsorpsiyon üzerinde derişimin, pH' ın ve zamanın etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca Freundlich adsorpsiyon izotermi hesaplamışlardır. Sonuç olarak, kullanılan reçinenin etkili bir adsorban olduğunu ve bu metal iyonlarının % 95' ten fazlasının sulardan uzaklaştırılabileceğini belirtmişlerdir.

Abollino ve ark. (2003), Na-montmorillonit üzerine yedi metalin (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) adsorpsiyonuyla; pH'nın fonksiyonu, ligantların varlığı, farklı kararlılıktaki metallerin kompleks yapılarını çalışmışlardır. Na-montmorillonit'in toplam kapasitesine karşı bu metalleri (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) belirlemiştir. Sonuçta ise, Na-montmorillonit'in çalışılan tüm metalleri oldukça iyi adsorbe ettiğini ispatlamışlardır. Killerin metalleri adsorplama sırasının ise $Mn < veya = Pb < veya = Cd < veya = Zn < Ni < Cu < Cr$ olduğunu göstermişlerdir.

Freibach ve Hadar (2004), yaptıkları çalışmada montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesini kaolinitten daha yüksek bulmuşlardır. Araştırmacılar bu durumun montmorillonitin yüzey alanının kaolinite göre daha yüksek olmasından dolayı olduğunu belirtmişlerdir.

Alyüz (2005), atıksu arıtmak için kullanılan adsorbanlarla çalışmışlar; aktif karbonun yüksek maliyetli olmasından dolayı kil, zeolit ve kitosanın metal bağlama kapasitelerinin yüksek oluşundan dolayı aktif karbona alternatif olabileceğini belirtmişlerdir.

Akbal (2005), toz pomza kullanarak sulu çözeltilerden bazik boyaların adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Metilen mavisinin pomzayla adsorpsiyonu Batch adsorpsiyon tekniğiyle incelenmiştir. Ayrıca adsorban miktarı, zaman, derişim gibi parametrelerin etkileri de deneysel olarak araştırılmıştır. Sonuç olarak, zamanın ve adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon artmış; bazik boya derişiminin artmasıyla da adsorpsiyon yavaşlamıştır. Freundlich adsorpsiyon izotermi de hesaplamıştır. Adsorpsiyon kinetiği, ikinci mertebeden reaksiyon modeliyle açıklanmıştır.

Çokadar ve ark. (2003), Nikel (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmada, Ni (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi, olaya etki eden bazı parametreler ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Nikelin GAK adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha iyi uyduğu gösterilmiştir GAK ile nikel adsopsiyon olayında; metal giriş konsantrasyonu, pH, temas süresi ve ligantlar önemli parametreler olmuştur. İlk 6 saat temas süresinin önemli kısmını teşkil etmiş, 8 saatte denge haline ulaşılmıştır. Optimum pH 7 olarak belirlenmiştir. Granül aktif karbonun (GAK), sulu ortamlardaki ve endüstriyel atıksulardaki nikelin ve benzer ağır metallerin giderilmesinde başarı ile kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Malandrino ve ark. (2006), tarafından yapılan çalışmada vermikulit kili ile mangan, kadmiyum, nikel, çinko, bakır ve kurşun giderimi incelenmiştir. Ağır metallerin adsorpsiyon eğilimi $Mn > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb$ şeklinde gerçekleşmiştir.

Zamzow ve Eichbaum, klinoptilolit kullanarak atıksulardan çeşitli ağır metallerin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada iyon değiştirme

yükleme değerleri Pb^{+2} ve Cr^{+3} için sırasıyla 1.60 mg/g ve 0 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışılan ağır metal serileri için seçicilik sırası $Pb^{+2} > Cd_{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Cr^{+3} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$ şeklinde tayin edilmiştir.

Çevik ve ark. (2008), doğal bentonit minerallerinin nikeli adsorplama kabiliyetini karakterize etmek istemiştir. Nikel iyonunun potansiyel adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich denklemleri uygulanarak değerlendirmiş, adsorpsiyonun hızlı olduğu ve kısa sürede dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Adsorplama kapasitesinin başlangıç nikel konsantrasyonuna, bentonit miktarına, sıcaklığa ve temas süresine bağlı olarak değişimi irdelenmiştir. Sonuçta sulu çözeltilerden metal iyonu giderimi ve geri kazanımında bentonitin uygun bir adsorplayıcı materyal olduğu belirlenmiştir.

Dönmez (2006), kurşunun fosfat kayası, perlit ve klinoptilolit tarafından adsorpsiyonunu araştırmıştır. Yaptığı çalışma üç aşamadan oluşmuştur: İlk aşamada adsorpsiyona etki eden temel faktörler incelenmiştir. İkinci aşamada tüm adsorban maddeler CH_3COOH , H_3PO_4 , $NaOH$, KCl ve $CaCO_3$ 'ın farklı molariteleri ile muamele edilmiş klinoptilolit ve fosfat kayası için % 90'ı geçen adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Özellikle $CaCO_3$ ile muamele edilen tüm maddeler için % 99.5'a varan adsorpsiyon verimlerinin olduğunu belirtilmiştir. Üçüncü aşamada ise tüm adsorban maddeler ısı aktivasyon işlemine tabi tutulmuş, klinoptilolit için 800 °C'de aktive etme işlemi sonucunda % 99.6 civarında, fosfat kayası için 600 °C'de aktive etme işlemi sonucunda % 95.9 civarında adsorpsiyon verimlerine ulaşıldığı ifade edilmiştir.

Özcan (2010), doğal bentonitin kurşun iyonları üzerinde adsorpsiyon yeteneğini araştırmıştır. Adsorpsiyon için en uygun pH değeri 5.5 civarında bulmuş, derişim arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmıştır. Adsorpsiyon 40 dk'da dengeye ulaştığını, sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı da arttığını bulmuştur.

Tümsek ve ark. (2012), kil minerallerinden bentonit, sepiyolit ve zeolit kullanılarak nikel iyonlarının sulu çözeltiden giderimini belirlemiştir. Adsorpsiyona çözelti pH değeri ve sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler

Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre analiz edilmiştir. Doğal killer ağır metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için ucuz ve bol bulunan alternatif bir adsorban olarak kullanılabildiğini bulmuştur.

Bilgiç (2013), bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killer üzerinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan çalışmada denge süresine 1 saat sonunda ulaştığını, bakır ve çinko adsorpsiyonu, adsorban dozunun ve pH'ın artmasıyla yükseldiğini bulmuştur. Bakır ve çinko adsorpsiyonu hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile iyi uyum sağladığını belirlemiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin Cu^{+2} giderimi % 98, Zn^{+2} giderimi % 97; boksitin ise Cu^{+2} ve Zn^{+2} giderimi % 99 olarak bulmuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

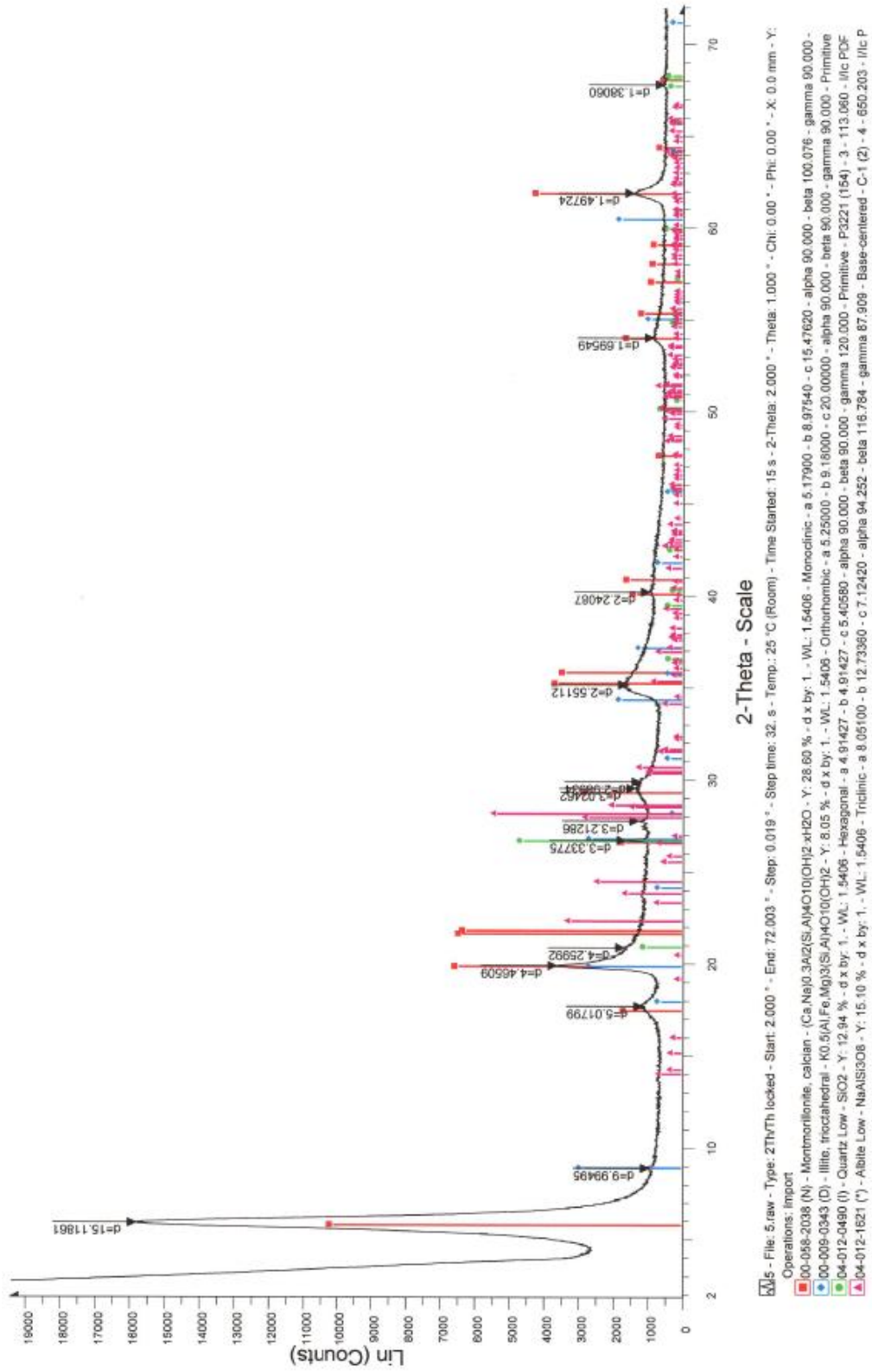
3.1. Adsorbanlar

3.1.1. Montmorillonit kili

Montmorillonit kili, Kanada Saskatchewan Üniversitesi'nde safsızlıklarından arındırılmış ve Çevre Mühendisliği laboratuvarlarına getirilmiştir. Montmorillonit kilinin kimyasal kompozisyonu ve X-ray kırınım grafiği sırasıyla Çizelge 3.1. ve Şekil 3.1''de sunulmuştur. Montmorillonit genel görünümü de Şekil 3.2'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan montmorillonitin kimyasal kompozisyonu

Montmorillonit	
İçerik	Konsant. %
SiO₂	58.416
Al₂O₃	17.165
Fe₂O₃	1.542
MgO	6.193
CaO	3.019
Na₂O	0.068
K₂O	0.188
TiO₂	0.232
P₂O₅	0.015
MnO	0.074
Cr₂O₃	-
LOI	13.090
Toplam	% 100



Şekil 3.1. Montmorillonit kiline ait X-Ray kırınım grafiği



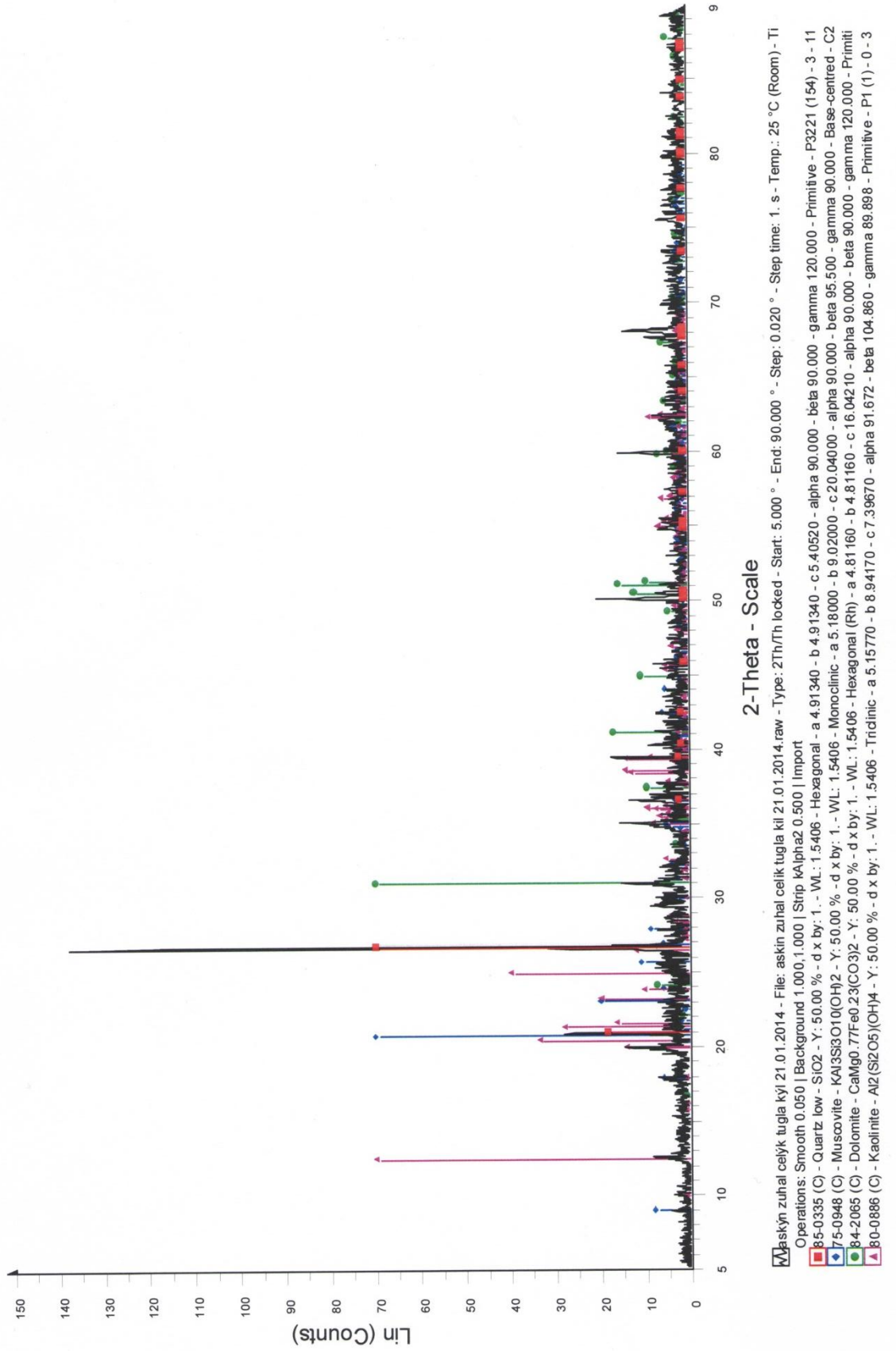
Şekil 3.2. Montmorillonit kili

3.1.2. İslahiye tuğla kili

Gaziantep ili İslahiye ilçesi Türkbahçe Köyü'nde faaliyet gösteren İstuk Tuğla Kiremit San. ve Tic. A.Ş. tarafından tuğla imalatı sırasında hammadde olarak kullanılmak üzere aynı adreste bulunan Kil Ocağı'ndan çıkarılmaktadır. İslahiye tuğla kilinin kimyasal kompozisyonu ve X-ray kırınım grafiği sırasıyla Çizelge 3.2 ve Şekil 3.3'de sunulmuştur. İslahiye tuğla kili genel görünümü de Şekil 3.4'te yer almaktadır.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan İslahiye tuğla kilinin kimyasal kompozisyonu

İslahiye Tuğla Kili	
İçerik	Konsant. %
SiO ₂	51.96
Al ₂ O ₃	22.08
Fe ₂ O ₃	10.65
MgO	2.60
CaO	6.90
Na ₂ O	0.46
K ₂ O	2.97
TiO ₂	2.68
Toplam	100



Şekil 3.3. İslahiye tuğla kiline ait X-Ray kırınım grafiği



Şekil 3.4. İslahiye tuğla kili

3.2. Pb ve Ni Çözeltileri

Pb ve Ni çözeltilerini hazırlamak için (100 mg/L), $Pb(NO_3)_2$ bileşiğinden 0.16 g; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinden 0.5 g alınarak 1 L saf suda çözünmüş ve 1 er L lik Pb ve Ni çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon testleri Batch metoduna göre yürütülmüştür. İşlemler sırasında 50 mL'lik polipropilen tüpler kullanılmıştır. Adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır:

$$n = (C_o - C_t) \cdot 100 / C_o$$

$$Q = (C_o - C_t) \cdot V / C_m$$

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

n: (%) giderim (adsorpsiyon) verimi

C_o : (mg/L) başlangıç metal konsantrasyonu

C_t : (mg/L) çözeltideki metal konsantrasyonu

V: Çözelti hacmi (1 L)

C_m : (g) adsorban (kil) miktarı

3.3.1. Kullanılan cihaz ve malzemeler

Kullanılan cihaz ve malzemelerin isimleri ve bunlara ait resimler Şekil 3.5. de sunulmuştur.



Rotina 380 santrifüj



Incubator ES-20 (otomatik çalkalayıcı)



Laboratuvar



Hassas terazi



Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon(ICP)

Pb(NO₃)₂ bileşiği

Ni(NO₃)₂.6H₂O bileşiği

Laboratuvar çalışmaları



Laboratuvar çalışmaları



Laboratuvar çalışmaları

Şekil 3.5. Malzemeler, cihazlar ve laboratuvar çalışmasına ait resimler

3.3.2. Zaman çalışması

Dönüm noktası ya da çalkalama süresinin etkisini belirleme çalışmalarında (kinetik çalışmaları) adsorban dozu tüm adsorbanlar için 10 g/L olarak seçilmiştir. Montmorillonit ve İslahiye tuğla kili ile yapılan kinetik çalışmalarda 25 ml çözelti ile çalışılmıştır (0.25 g adsorban/25 mL çözelti). Öncelikle dengeye ulaşma sürelerinin tahmini için kinetik testler yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında Pb ve Ni başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L 'dir. Çalkalama süreleri 10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 2 saat, 4 saat, 8 saat, 24 saat olarak belirlenmiştir. Her saat için 1 numune, 1 blank, 1 kontrol olmak üzere (blank kurşun ve nikel içermeyen, kontrol kil içermeyen çözeltiler olarak kullanılmıştır) 2 paralelli çalışılmıştır. Çalkalama

işlemleri 150 rpm ayarlı ES-20 markalı çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığında ve doğal pH değerlerinde çalışılmıştır. Çalkalama sonrasında çözelti 8000 rpm ayarlı Rotina 380 santrifüje konulup katı ve sıvı faz ayrılmıştır. Üst sıvıda - Pb ve Ni analizleri Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon marka ICP cihazında yapılmıştır.

3.3.3. Adsorban madde miktarı çalışması

Pb ve Ni gideriminde adsorban dozunun etkisini belirlemek için 100 mg/L Pb ve Ni başlangıç konsantrasyonları kabul edilmiştir. Ancak deneyler sırasında hataları elimine etmek için başlangıç standart metal çözeltileri de analize gönderilmiştir. 100 mg/L veya varsayılan diğer başlangıç konsantrasyonlarından farklı durumlar için ICP de okunan son değerler başlangıç konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir. Araştırma bulgularında başlangıç konsantrasyonları her bir deney için ayrıca belirtilmiştir. Her iki kil tipi için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri esas alınmıştır. Her kil tipi için; 1, 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25 ve 30 g/L şeklinde farklı adsorban dozları denenmiştir. Ortam sıcaklığı 25 °C olup, doğal pH (Ni+montmorillonit için pH:6.68, Ni+İslahiye tuğla kili için pH:6.86; Pb+montmorillonit için pH: 6.51, Pb+İslahiye tuğla kili için pH: 6.83) değerlerinde çalışılmıştır.

3.3.4. Konsantrasyon çalışması

$Pb(NO_3)_2$ ve $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiklerinden hazırlanan stok 100 mg/L lik Pb ve Ni çözeltileri farklı konsantrasyonlarda seyreltilmiş, her kil için en uygun adsorban miktarı ve çalkalama süresi dikkate alınarak Pb ve Ni adsorpsiyonundaki değişimler incelenmiştir.

3.3.5. pH çalışması

Adsorpsiyon üzerinde pH nın etkisini belirlemek için 100 mg/L Pb ve Ni başlangıç konsantrasyonunda çalışılmış; her iki kil tipi için kinetik testlerin

sonucunda elde edilen çalkalama süreleri esas alınmış ve adsorban dozu çalışmasında da her iki ağır metal için elde edilen optimum dozlar seçilmiştir. Çalışmada pH aralıkları olarak 3, 5, 7, 9, 11 değerleri seçilmiş, Pb ve Ni iyonlarının İslahiye tuğla kili ve montmorillonit üzerindeki adsorpsiyon yüzdeleri incelenmiştir.

3.3.6. Sıcaklık çalışması

Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisini belirlemek için 100 mg/L Pb ve Ni başlangıç konsantrasyonunda çalışılmış, her iki kil tipi için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri esas alınmış ve adsorban dozu çalışmasında da her iki ağır metal için elde edilen optimum dozlar seçilmiştir. Çalışmada numuneler 2 paralelli olacak şekilde hazırlanmıştır. Analizlerde 25°C, 30°C, 40°C gibi dar sıcaklık aralıklarında çalkalama yapılmış; Pb ve Ni iyonlarının İslahiye tuğla kili ve montmorillonit üzerindeki adsorpsiyon yüzdeleri incelenmiştir.

3.4. Örneklem ve Analiz

Tüm çözeltilerin 8000 rpm ayarlı santrifüjde katı sıvı ayrımı yapılmış ve üst sıvıda metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Pb ve Ni analizleri Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon marka ICP cihazında yapılmıştır.

3.5. Veri Analizi

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre yapılmıştır:

$$(C_e/C_s) = (1/Q_0 \cdot b) + (C_e/Q_0)$$

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) \cdot \log C_e$$

Bu denklemlerde b değeri Langmuir sabiti, Q_0 adsorbe edilebilecek olan maksimum Pb ve Ni miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru

belirttiği için, doğrunun eğimi $1/Q_0$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/Q_0 \cdot b$ değerini vermektedir. K_f ve $1/n_f$ deneysel Freundlich sabitleri, C_s (mg/g) kile adsorbe olan miktar, C_e (mg/mL) ise çözeltideki Pb ve Ni miktarı olarak verilmiştir. Denklem $\log C_e$ ve $\log C_s$ arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, $\log K_f$ değerini verecektir.

4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. Adsorpsiyonda Çalkalama Süresinin Etkisi

Süreye bağlı olarak yapılan çalışmaların sonucunda Çizelge 4.1. Çizelge 4.2. ve Şekil 4.1 ve Şekil 4.3.'de görüldüğü üzere; Pb iyonları her iki adsorban üzerinde ilk 20 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. 20 dk sonunda Pb iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası olarak 20 dk kabul edilmiştir. Ancak Pb iyonlarının tuğla kili üzerinde 40 dk'ya kadar adsorbe olmaya devam ettiği gözlemlenmiş olup, 40 dk sonunda dönüm noktasına ulaştığı için Pb iyonlarının tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre 40 dk olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Pb iyonları yaklaşık % 97.74, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık % 98.65 oranında adsorbe olmuştur.

Ni iyonlarının ise montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunda çalkalama süresinin artması, adsorpsiyon eğilimini pek fazla etkilememiştir. Ancak ilk 10 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi gözlenmiş, en fazla 20 dk sonunda en yüksek değişim elde edilmiştir. 20 dakikadan sonra ise adsorpsiyon değerlerinde çok fazla değişme olmamıştır. Bu sebeple Ni iyonlarının montmorillonit üzerinde çalkalama süresi 20 dk olarak kabul edilmiştir. Ni iyonlarının tuğla kili üzerinde çalkalama süresi 4 saate kadar % 40 değerlerinde değişim göstermiş ancak 4 saatin sonunda adsorpsiyon kapasitesi yükselmiştir. Ni iyonlarının tuğla kili üzerinde 4 saatten sonra dönüm noktasına ulaştığı için Ni iyonlarının adsorbe olması için geçen süre 4 saat olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Ni iyonlarının yaklaşık % 75.30'unun, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık % 45.89'unun adsorbe olduğu Şekil 4.2 ve Şekil 4.4.'de de sırasıyla gösterilmiştir.

Ayrıca Çizelge 4.1. Çizelge 4.2. 'de gösterildiği gibi 24 saatlik çalkalama süresinin sonunda çok fazla bir değişme olmadığı için, Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te 24 saatlik denge zamanına yer verilmemiştir.

Çalkalama süresi arttıkça adsorban ve adsorplanan metallerin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır. Kil yüzeyler arasındaki boşluklar başlangıçta metal iyonları tarafından hızlı doldurulmaktadır. Adsorpsiyon süreci devam ettikçe boşluklar ve molekül bağları azaldığı için yer bulmada güçlükler meydana gelmekte, dolayısıyla adsorpsiyonda giderek azalma olmaktadır. Her iki metal için, dönüm noktasına ulaşıldıktan sonra adsorpsiyon olayının yavaş hızlarda devam ettiği görülmektedir

Hızlı adsorpsiyonun ilk aşamalarındaki yerleşme oranı ile karşılaştırıldığında, uzun süreli davranışta yerleşen iyon miktarının oldukça düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Görüldüğü üzere hem kurşun hem de nikel iyonlarının adsorbe olması için geçen süre veya çalkalama süreleri adsorbana göre değişim göstermektedir. Genellikle gözenekli ortamlarda adsorpsiyon, başlangıçta hızlı; bunu takiben belirli bir denge anına kadar daha yavaş hızlarla karakterize edilir. Başlangıç reaksiyonları adsorban yüzeyine kirletici difüzyonu ile ilişkilidir. Bunun aksine, daha yavaş reaksiyonlar adsorbanın mikro gözenekleri içine veya dışına doğru partikül difüzyonu ile bağlantılıdır (Bernardin, 1976).

Dönmez (2006), yaptığı çalışmada doğal kil minerallerinden olan fosfat kayası, klinoptilolit ve perlit ile atıksulardan Pb^{+2} iyonlarının 1 g/L adsorban miktarlarında, 100 mg/L başlangıç Pb^{+2} çözeltisi konsantrasyonunda adsorpsiyonunu incelemiş, en uygun çalkalama süresini her üç kil minerali için 15 dk belirlemiştir. Yerlikaya (2008), yaptığı çalışmada bor endüstri atığı tarafından nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş, bu iki ağır metalin adsorban tarafından taşınmasını 90 dk içinde dengeye ulaştığını gözlemlemiştir. Özcan (2010), yaptığı çalışmada, doğal bentonit ile atıksudan Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş ve adsorpsiyonun 40 dk'da dengeye ulaştığını tespit etmiştir. Çokadar ve ark. (2003), yapmış olduğu çalışmada, granül aktif karbonu (GAK) adsorban olarak kullanarak sulardan Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış ve adsorpsiyonun ilk 6 saat temas süresinin önemli kısmını teşkil etmekte olduğunu görüp, 8 saatte denge haline ulaştığını gözlemlemiştir. Tümsek ve ark. (2012), yapmış oldukları bir çalışmada doğal kil minerallerinden bentonit, sepiyolit ve zeolit kullanılarak nikel iyonlarının

sulu çözeltiden adsorpsiyonunu incelemiş, adsorpsiyonunun dengeye gelmesi için 3 saatlik bir sürenin yeterli olduğunu tespit etmiştir. Bilgiç (2013), yaptığı çalışmada Cu ve Zn iyonlarının montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemiş, adsorpsiyonunun dengeye gelmesi için 1 saatlik bir sürenin yeterli olduğunu tespit etmiştir.

Çizelge 4.1’de montmorillonit kili üzerinde, Çizelge 4.2’de tuğla kili üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ de montmorillonit üzerinde zamana bağlı adsorbe edilen Pb ve Ni yüzdeleri; Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de ise zamana bağlı olarak tuğla kili üzerinde adsorbe edilen Pb ve Ni yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Montmorillonit kili üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması

Çalkalama süresi	Çözeltideki konsantrasyon (mg/L)		Adsorplanan konsantrasyon (mg/L)		% Adsorpsiyon		Birim g montmorillonit tarafından adsorplanan miktar (mg/g)	
	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni
10 dk	3.49	22.69	70.09	69.60	95.26	75.41	9.53	7.54
20 dk	1.66	22.80	71.92	69.49	97.74	75.30	9.78	7.53
40 dk	1.69	22.83	71.89	69.46	97.70	75.26	9.77	7.53
1 saat	1.8	22.76	71.78	69.54	97.55	75.34	9.76	7.53
2 saat	1.65	22.71	71.93	69.59	97.76	75.40	9.78	7.54
4 saat	1.75	22.70	71.83	69.60	97.62	75.41	9.76	7.54
6 saat	1.65	21.50	71.93	70.79	97.76	76.70	9.78	7.67
24 saat	1.35	20.95	72.23	71.35	98.17	77.31	9.82	7.73

Başlangıç Pb konsantrasyonu: 73.58 mg/L, başlangıç Ni konsantrasyonu: 92.29 mg/L

Doğal pH değerleri: Pb+montmorillonit için pH:6.51, Ni+montmorillonit için pH: 6.68

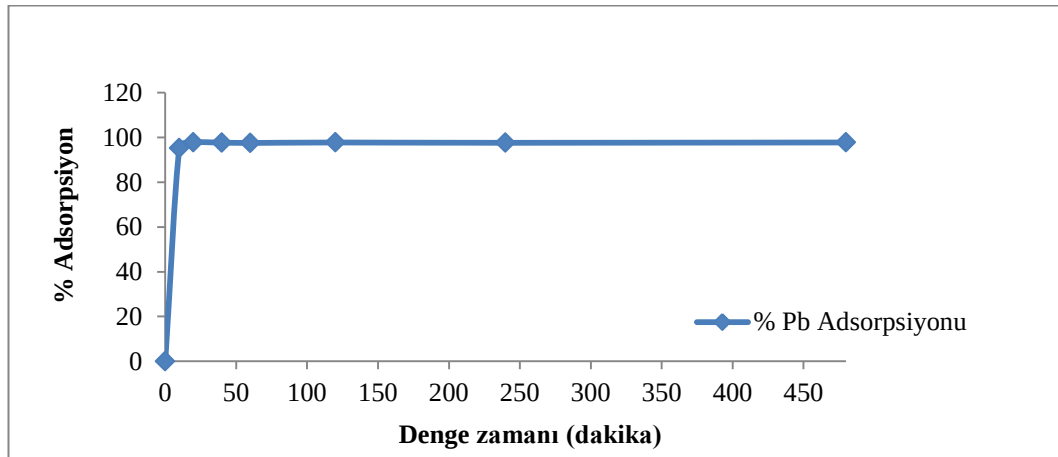
Adsorban dozu: 10 g/L

Çizelge 4.2. Tuğla kili üzerinde zamana bağlı adsorpsiyon çalışması

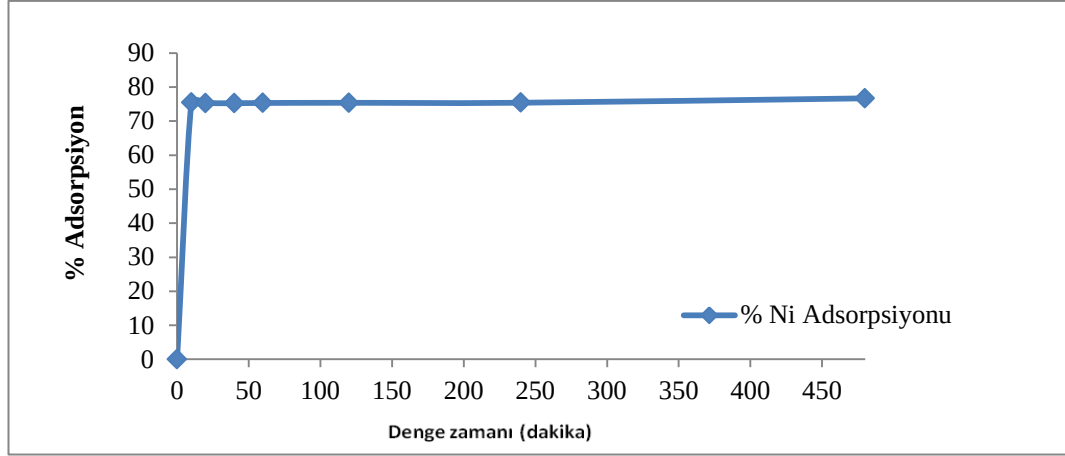
Çalkalama süresi	Çözeltildeki konsantrasyon (mg/L)		Adsorplanan konsantrasyon (mg/L)		% Adsorpsiyon		Birim g tuğla kili tarafından adsorplanan miktar (mg/g)	
	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni
10 dk	2.18	57.84	65.76	39.32	96.79	40.47	9.68	4.05
20 dk	1.63	57.20	66.31	39.97	97.60	41.13	9.78	4.11
40 dk	0.92	58.22	67.02	38.95	98.65	40.08	9.77	4.01
1 saat	0.71	56.51	67.23	40.76	98.95	41.95	9.76	4.20
2 saat	0.45	55.49	67.49	41.68	99.34	42.89	9.78	4.29
4 saat	0.36	52.58	67.58	44.59	99.47	45.89	9.76	4.59
6 saat	0.38	49.19	67.56	47.97	99.44	49.37	9.78	4.94
24 saat	0.34	46.32	67.60	50.84	99.50	52.33	9.82	5.23

Başlangıç Pb konsantrasyonu: 67.94 mg/L, başlangıç Ni konsantrasyonu: 97.16 mg/L

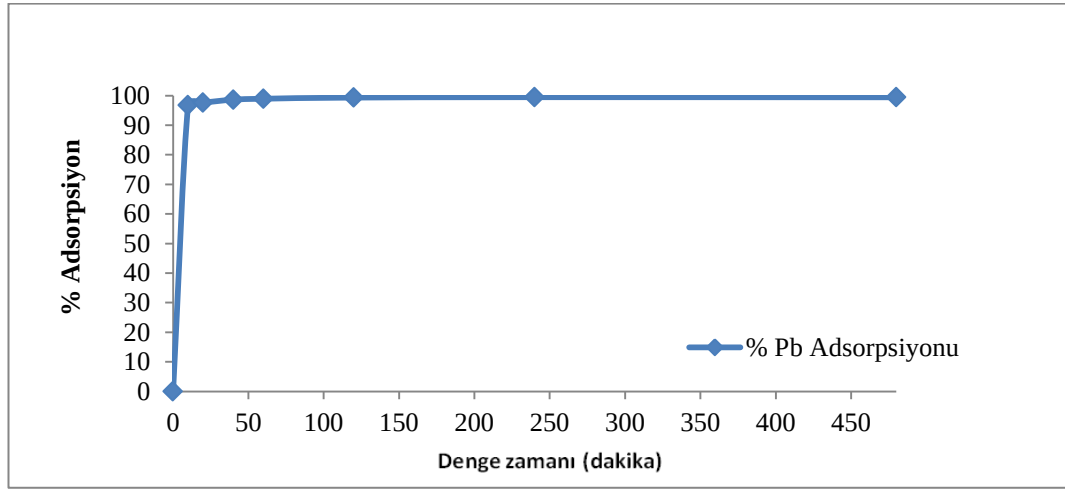
Doğal pH değerleri: Pb+tuğla kili için pH:6.83, Ni+tuğla kili için pH: 6.86; Adsorban dozu: 10 g/L



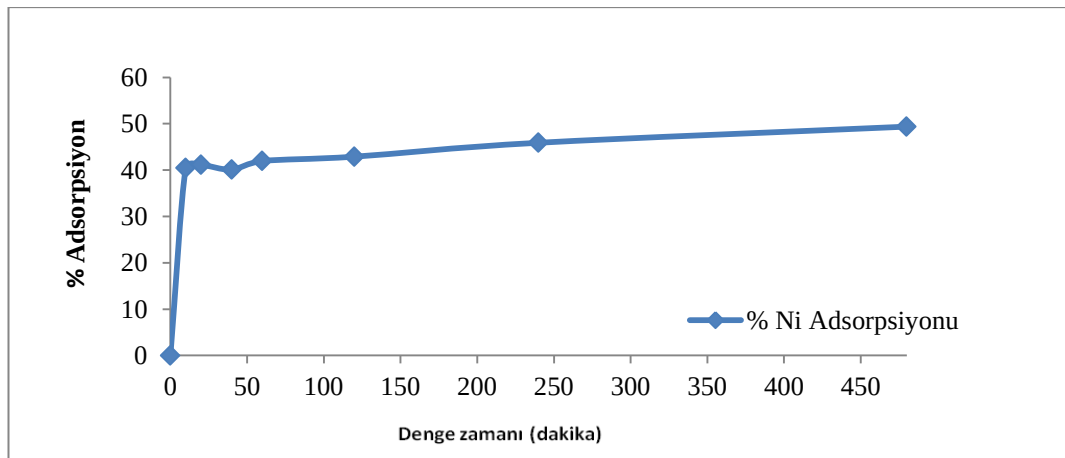
Şekil 4.1. Montmorillonit üzerinde zamana bağlı Pb adsorpsiyon değerleri



Şekil 4.2. Montmorillonit üzerinde zamana bağlı Ni adsorpsiyon değerleri



Şekil 4.3. Tuğla kili üzerinde zamana bağlı Pb adsorpsiyon değerleri



Şekil 4.4. Tuğla kili üzerinde zamana bağlı Ni adsorpsiyon değerleri

4.2. Adsorpsiyonda Adsorban Miktarının Etkisi

Çözeltide kalan ve adsorbe edilen Pb ve Ni konsantrasyonları ve adsorpsiyon yüzdeleri montmorillonit ve tuğla kili için sırasıyla Çizelge 4.3. ve 4.4. te görüldüğü gibi; Pb ve Ni başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 103.2 mg/L ve 92.29 mg/L olarak çalışılmıştır. Şekil 4.5. ve Şekil 4.6’da izlendiği üzere % adsorpsiyon değerleri her iki adsorban için artan miktarlarla birlikte belirli oranlarda artmıştır. Bu durum adsorban konsantrasyonunun artması ile birlikte adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir. Ancak, belirli bir değerden sonra bir dönüm noktasına ulaşılmıştır. Montmorillonit üzerinde Pb adsorpsiyonu adsorban miktarı arttıkça yükselmiş ancak 10 g/L adsorban miktarında % 98.12 adsorpsiyon düzeyinde iken daha sonra pek fazla değişim olmamıştır. En yüksek adsorpsiyon düzeyi olan % 99.91 değeri 30 g/L adsorban miktarında tespit edilmiş ancak bu miktarın ekonomik olmayacağı düşünülerek 10 g/L adsorban dozu kabul edilmiştir. Montmorillonit üzerinde Ni adsorpsiyonunda ise adsorpsiyon miktarı arttıkça düzenli olarak Ni adsorpsiyonundaki artış sürekli devam etmiştir. Bu nedenle montmorillonit üzerinde Ni adsorpsiyonu için dönüm noktası pek belirgin olmadığı için en uygun adsorban miktarı % 84.03 adsorpsiyon verimini veren 15 g/L değeri kabul edilmiştir. Aşağıdaki Çizelge 4.3’de çalışmalarımızda kullanılan optimum adsorban dozları verilmiştir.

Tuğla kili üzerinde Pb adsorpsiyonu ise adsorban miktarı arttıkça yükselmiş ancak 10 g/L adsorban miktarında %99.56 adsorpsiyon düzeyinde iken daha sonra pek fazla değişim olmadığı Çizelge 4.4. ve Şekil 4.5. de gösterilmiştir. Bu nedenle tuğla kili üzerinde Pb adsorpsiyonunda adsorban miktarı montmorillonit kili gibi 10 g/L olarak kabul edilmiştir. Aynı şekilde tuğla kili üzerinde Ni adsorpsiyonunu da incelediğimizde adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi de artmış ancak 30 g/L adsorban dozundan sonra dönüm noktasına ulaştığı görülmüştür. Bu nedenle tuğla kili üzerinde Ni adsorpsiyonunda dönüm noktasına ulaşılan ve % 61.04 adsorpsiyon verimini veren 30 g/L adsorban miktarı kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörlerden birisi de adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri olup; bunlar arasında parçacık büyüklüğü

(yüzey alanı), gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı, adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri olarak sıralanabilir (Dönmez, 2006).

Kullanılan adsorban madde miktarı arttıkça optimum adsorpsiyon süresi için adsorpsiyon veriminde artma gözlenmiştir. Hem montmorillonitin hem de tuğla kilinin düşük miktarlarında adsorpsiyon verimi düşükken miktarda artış olması durumunda bir anda adsorpsiyon veriminde de yüksek artış gözlemlenmiştir. Ancak nikel adsorpsiyonunda tuğla kili için pek fazla bir verimliliğin gözlemlenmediği % 80.22 değerinde kaldığı Şekil 4.4.'de gösterilmiştir. Bu durumun nedeni montmorillonitin yüzey alanının tuğla kilinin yüzey alanından daha büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çevik ve ark. (2008), doğal bentonit minerallerinin nikel iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerinde çalışmış, optimum bentonit miktarını 0.6 g/L olarak belirlemiştir. Dönmez (2006), yaptığı çalışmada doğal kil minerallerinden olan fosfat kayası, klinoptilolit ve perlit ile atıksulardan Pb^{+2} iyonlarının, 100 mg/L başlangıç Pb^{+2} çözeltisi konsantrasyonunda ve 15 dk çalkalama süresinde adsorpsiyonunu incelemiş, en uygun adsorban miktarını her üç adsorban için 2 g/L olarak bulmuştur. Yerlikaya (2008), yaptığı çalışmada bor endüstri atığı tarafından nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş, en uygun adsorban miktarını 2 g/L olarak belirlemiştir. Şahin (2006), yaptığı çalışmada gri Erzurum kilinin adsorpladığı Pb(II) iyonları için karıştırma süresi 10 dk olan ve % 70.03 adsorpsiyon verimliliğini veren en uygun adsorban miktarını 1 g/L olarak bulmuştur. Aynı şekilde kahverengi Erzurum kilinin adsorpladığı Pb(II) iyonları için karıştırma süresi 30 dk olan ve % 93.85 adsorpsiyon verimliliğini veren en uygun adsorban miktarını 5 g/L olarak bulmuştur. Şahin (2007) ise yapmış olduğu çalışmada kalsine alunit ile sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış, maksimum adsorpsiyon verimi % 85.43 değerini veren adsorban miktarını 1.6 g/L olarak belirlemiştir. Bilgiç (2013), yaptığı çalışmada Cu ve Zn iyonlarının montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemiş, maksimum adsorpsiyon verimi % 70 değerini veren adsorban miktarını 10 g/L olarak belirlemiştir.

Çizelge 4.3’de montmorillonit kili miktarına, Çizelge 4.4’de ise tuğla kili miktarına bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’ da montmorillonit miktarına bağlı olarak adsorbe edilen Pb ve Ni yüzdeleri; Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de tuğla kili miktarına bağlı olarak adsorbe edilen Pb ve Ni yüzdeleri ve Şekil 4.9. ‘da ise tüm adsorban miktarları için adsorbe edilen Pb ve Ni yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Montmorillonit kili miktarlarına göre Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması

Montmo. dozu (g/L)	Başlangıç Pb (mg/L)	Başlangıç Ni (mg/L)	Çözültideki Pb (mg/L)	Çözültideki Ni (mg/L)	Adsorbe edilen Pb (mg/L)	Adsorbe edilen Ni (mg/L)	% adsorp. Pb	% adsorp. Ni
1	103.2	92.29	34.91	68.93	68.29	23.36	66.17	25.31
2	103.2	92.29	18.76	58.14	84.44	34.16	81.82	37.01
5	103.2	92.29	5.90	36.02	97.30	56.28	94.28	60.98
7	103.2	92.29	3.63	29.57	99.57	62.72	96.48	67.96
10	103.2	92.29	1.93	20.88	101.27	71.42	98.12	77.38
15	103.2	92.29	0.67	14.74	102.53	77.56	99.35	84.03
20	103.2	92.29	0.47	11.96	102.73	80.33	99.54	87.04
25	103.2	92.29	0.12	10.00	103.08	82.29	99.88	89.16
30	103.2	92.29	0.09	8.47	103.11	83.83	99.91	90.83

Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Pb+montmorillonit için pH:6.51, Ni+montmorillonit için pH: 6.68;
çalkalama süresi: 20 dk

Çizelge 4.4. Tuğla kili miktarlarına göre Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması

Tuğla kili dozu (g/L)	Başlangıç Pb (mg/L)	Başlangıç Ni (mg/L)	Çözültideki Pb (mg/L)	Çözültideki Ni (mg/L)	Adsorbe edilen Pb (mg/L)	Adsorbe edilen Ni (mg/L)	% adsorp. Pb	% adsorp. Ni
1	103.2	92.29	69.81	87.63	33.39	4.66	32.35	5.05
2	103.2	92.29	47.46	82.02	55.74	10.21	54.01	11.06
5	103.2	92.29	8.04	61.66	95.16	30.63	92.21	33.19

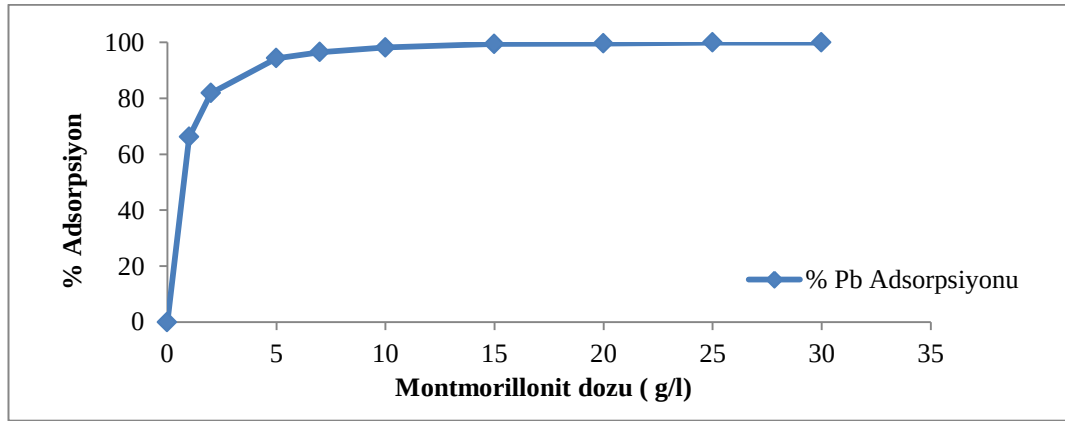
Çizelge 4.4.'ün devamı

7	103.2	92.29	1.89	59.52	101.31	32.77	98.17	35.51
10	103.2	92.29	0.45	48.34	102.75	43.95	99.56	47.62
15	103.2	92.29	0.14	35.96	103.06	56.33	99.86	61.04
20	103.2	92.29	0.05	27.66	103.15	64.63	99.95	70.03
25	103.2	92.29	0.05	21.95	103.15	70.34	99.95	76.22
30	103.2	92.29	0.05	18.26	103.15	74.03	99.95	80.22

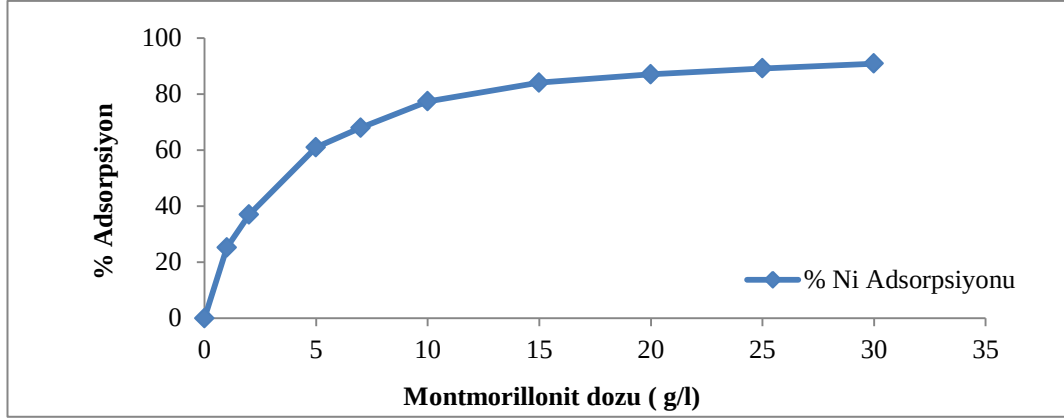
Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Pb+tuğla kili için pH:6.83, Ni+tuğla kili için pH: 6.86; çalkalama süresi: Pb+tuğla kili için 40 dk, Ni+tuğla kili için 4 saat

Çizelge 4.5. Pb ve Ni adsorpsiyonunda optimum adsorban dozajları

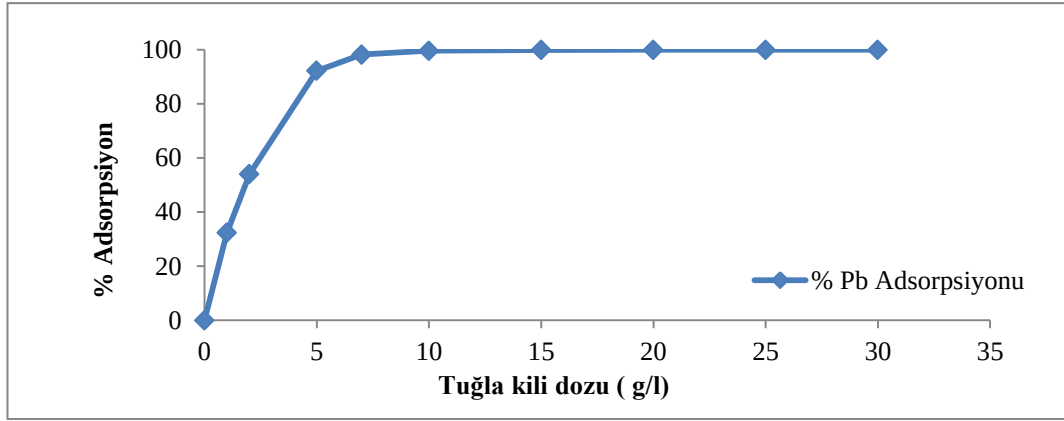
Adsorpsiyon Çalışması	Optimum adsorban dozaj
Montmorillonit + Ni	15 g/L
Montmorillonit + Pb	10 g/L
Tuğla kili + Ni	30 g/L
Tuğla kili + Pb	10 g/L



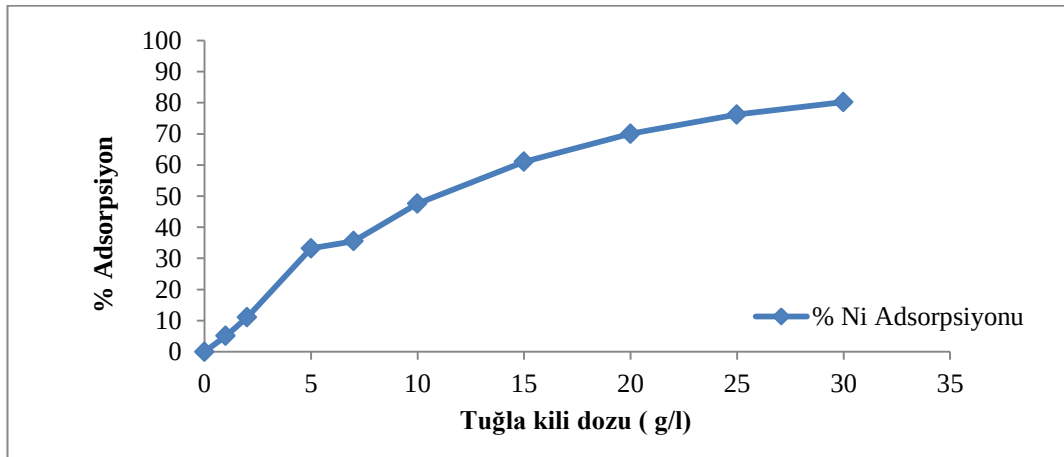
Şekil 4.5. Montmorillonit dozuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri



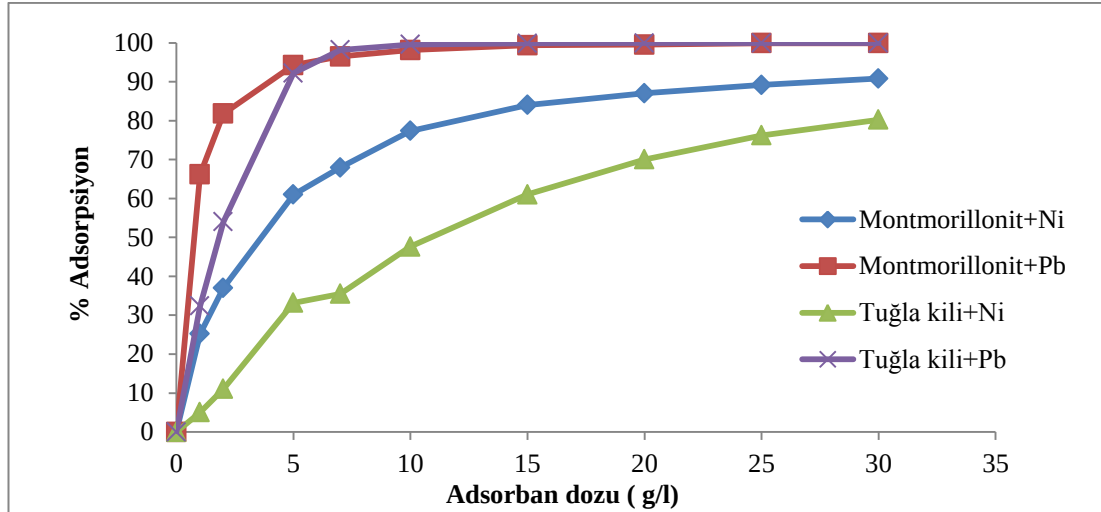
Şekil 4.6. Montmorillonit dozuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri



Şekil 4.7. Tuğla kili dozuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri



Şekil 4.8. Tuğla kili dozuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri



Şekil 4.9. Adsorban dozlarına bağlı olarak Pb ve Ni adsorpsiyon değerleri

4.3. Adsorpsiyonda Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç Pb ve Ni konsantrasyonları seyreltilerek yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonucunda Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, ve Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 'de görüldüğü üzere 10 g/L montmorillonit miktarı üzerinde en uygun çalkalama süresi olan 20 dk boyunca Pb adsorpsiyonu için başlangıç metal konsantrasyonları arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı buna bağla olarak adsorpsiyon verimin de yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni düşük konsantrasyonlarda adsorban yüzeyindeki aktif noktaların tamamının adsorbat molekülleri tarafından işgal edilmemiş olması ve artan adsorbat konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki boş aktif noktalarda adsorpsiyonun gerçekleşmesidir (Dönmez 2006). Ancak 90.58 mg/L başlangıç Pb konsantrasyonundan sonra artan derişimlerde adsorpsiyon verimliliğinin düşmeye başladığı Şekil 4.11 de de görülmektedir. Bunun nedeni ise derişim arttıkça adsorban üzerindeki boş aktif noktaların belli bir noktadan sonra doygunluğa ulaştığı ve Pb^{+2} iyonlarının adsorbe olmayıp ortamda kaldığı anlaşılmaktadır. Aynı şekilde 15 g/L montmorillonit miktarı üzerinde en uygun çalkalama süresi olan 20 dk boyunca Ni adsorpsiyonu için başlangıç metal konsantrasyonları arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı buna bağla olarak adsorpsiyon verimin de yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak 22.43 mg/L başlangıç Ni konsantrasyonundan sonra artan

derişimlerde adsorpsiyon verimliliğinin düşmeye başladığı Şekil 4.13’de de görülmektedir.

10 g/L tuğla kili üzerinde en uygun çalkalama süresi olan 40 dk süresince Pb adsorpsiyonu için başlangıç metal konsantrasyonları arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı buna bağlı olarak adsorpsiyon verimin de yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak 90.58 mg/L başlangıç Pb konsantrasyonundan sonra artan derişimlerde adsorpsiyon verimliliğinin düşmeye başladığı Şekil 4.15 de de görülmektedir. Benzer durum Ni adsorpsiyonunda da görülmüş olup 22.43 mg/L başlangıç Ni konsantrasyonundan sonra artan derişimlerde adsorpsiyon verimliliğinin düşmeye başladığı analiz edilmiştir.

Adsorpsiyonda başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi incelenerek elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.6’da montmorillonit üzerinde başlangıç Pb ve Ni konsantrasyonlarına, Çizelge 4.7’de ise tuğla kili üzerinde başlangıç Pb ve Ni konsantrasyonlarına bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’de adsorbanlar üzerinde metal adsorpsiyon değerlerinin daha net incelenmesi açısından düşük ve yüksek konsantrasyonlar ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.6. Montmorillonit kili üzerinde başlangıç konsantrasyonlarını bağlı olarak Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması

Başlangıç Pb (mg/L)	Başlangıç Ni mg/L	Çözeltideki Pb mg/L	Çözeltideki Ni mg/L	Adsorbe edilen Pb mg/L	Adsorbe edilen Ni mg/L	% adsorp Pb	% adsorp Ni
0.69	0.39	0.098	0.30	0.59	0.09	85.80	23.08
0.73	1.45	0.05	0.50	0.68	0.95	93.15	65.52
0.74	2.68	0.05	0.50	0.69	2.18	93.24	81.34
3.61	4.71	0.09	0.50	3.52	4.21	97.51	89.38
5.73	7.22	0.192	0.50	5.18	6.72	96.42	93.07

Çizelge 4.6. 'nın devamı

8.94	13.10	0.05	0.82	8.89	12.28	99.44	93.74
16.26	17.33	0.397	0.37	15.86	16.96	97.56	97.86
22.77	22.43	0.188	0.87	22.58	21.56	99.17	96.12
34.78	36.06	0.05	2.51	34.73	33.55	99.86	93.04
43.90	41.95	0.402	2.80	43.50	39.15	99.08	93.33
48.29	45.97	0.05	4.13	48.24	41.84	99.90	91.02
45.12	55.74	0.266	5.47	44.85	50.27	99.41	90.19
66.29	60.33	0.451	5.70	65.84	54.63	99.32	90.55
15.67	65.43	0.185	7.32	15.49	58.11	98.82	88.81
79.31	72.50	0.872	7.63	78.44	64.87	98.90	89.48
84.23	81.24	1.228	11.06	83.00	70.18	98.54	86.39
85.98	84.77	0.957	12.71	85.02	72.06	98.89	85.00
90.58	90.66	2.42	12.96	88.16	77.70	97.33	85.70
195.50	259.80	5.78	45.31	189.72	214.49	97.04	82.56
278.40	357.10	19.17	118.70	259.23	238.40	93.11	66.76
449.60	573.80	87.34	246.30	362.26	327.50	80.57	57.08

Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Pb+montmorillonit için pH:6.51, Ni+montmorillonit için pH: 6.68; çalkalama süresi: 20 dk, adsorban miktarı: montmorillonit+Pb için 10 g/L, montmorillonit+Ni için 15 g/L

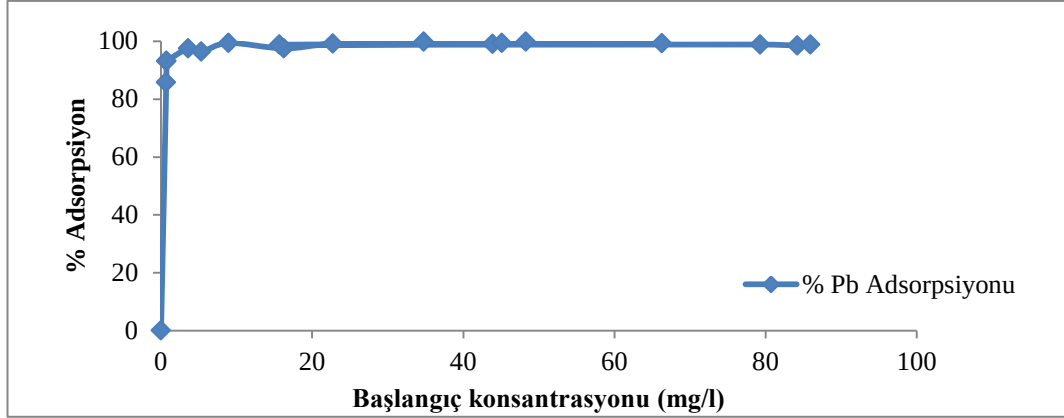
Çizelge 4.7. Tuğla kili üzerinde başlangıç konsantrasyonlarını bağlı olarak Pb ve Ni adsorpsiyon çalışması

Başlangıç Pb (mg/L)	Başlangıç Ni (mg/L)	Çözültideki Pb (mg/L)	Çözültideki Ni (mg/L)	Adsorbe edilen Pb (mg/L)	Adsorbe edilen Ni (mg/L)	% adsorp Pb	% adsorp Ni
0.69	0.39	0.657	0.30	0.03	0.09	4.78	23.08
0.73	1.45	0.503	0.50	0.23	0.95	31.10	65.52
0.74	2.68	0.05	0.50	0.69	2.18	93.24	81.34
3.61	4.71	0.05	0.50	3.56	4.21	98.61	89.38

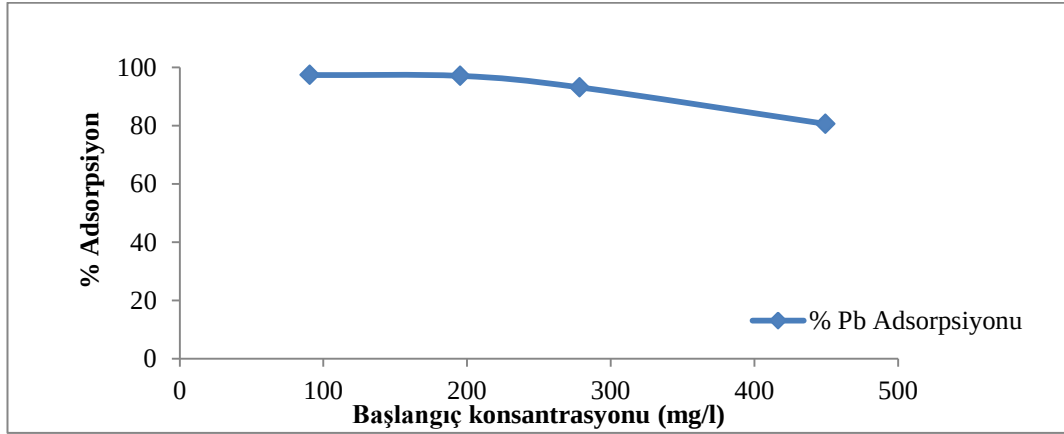
Çizelge 4.7.'nin devamı

5.73	7.22	0.05	0.50	5.32	6.72	99.07	93.07
8.94	13.10	0.05	0.50	8.89	12.60	99.44	96.18
16.26	17.33	0.05	0.50	16.21	16.83	99.69	97.11
22.77	22.43	0.096	0.50	22.67	21.93	99.58	97.77
34.78	36.06	0.14	1.54	34.64	34.52	99.60	95.73
43.90	41.95	0.05	2.67	43.85	39.28	99.89	93.64
48.29	45.97	0.05	3.10	48.24	42.87	99.90	93.26
45.12	55.74	0.05	5.73	45.07	50.01	99.89	89.72
66.29	60.33	0.05	7.45	66.24	52.88	99.92	87.65
15.67	65.43	0.171	8.44	15.50	56.99	98.91	87.10
79.31	72.50	0.05	11.66	79.26	60.84	99.94	83.92
84.23	81.24	0.208	14.55	84.02	66.69	99.75	82.09
85.98	84.77	0.371	16.16	85.61	68.61	99.57	80.94
90.58	90.66	0.355	20.61	90.23	70.05	99.61	77.27
195.50	259.80	36.56	73.6	158.94	96.90	81.30	56.83
278.40	357.10	68.14	134	210.26	113.00	75.52	45.75
449.60	573.80	192.5	264.6	257.10	173.60	57.18	39.62

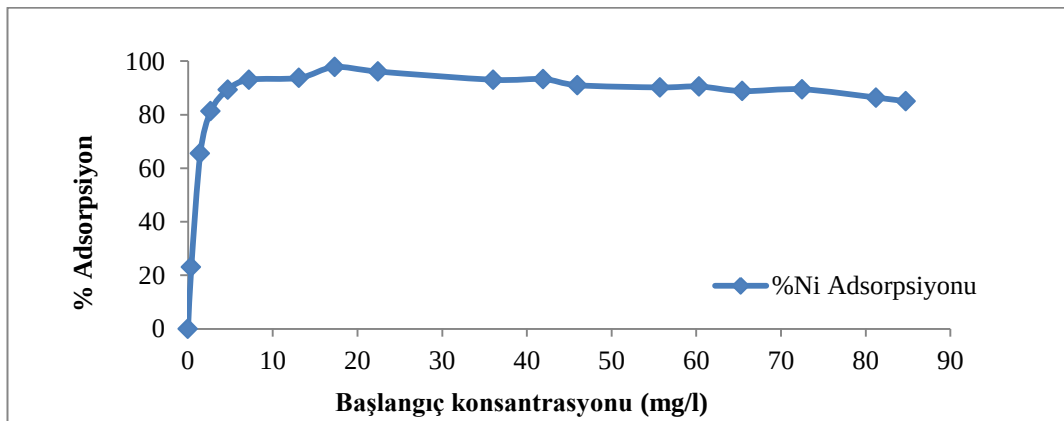
Ortam sıcaklığı 25 °C, doğal pH: Pb+tuğla kili için pH:6.83, Ni+tuğla kili için pH: 6.86; çalkalama süresi: Pb+tuğla kili için 40 dk, Ni+tuğla kili için 4 saat; adsorban miktarı: Pb+tuğla kili için 10 g/L, Ni+tuğla kili için 30 g/L



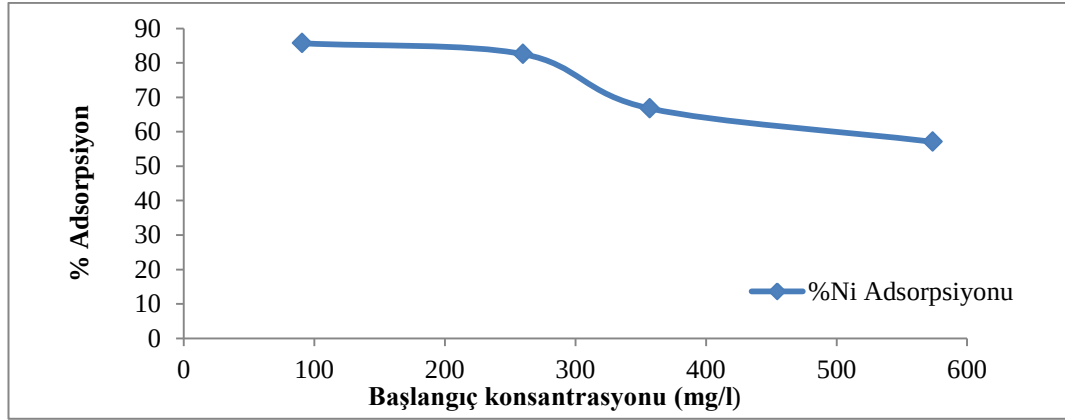
Şekil 4.10. Montmorillonit üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (0 - 100 mg/L arası)



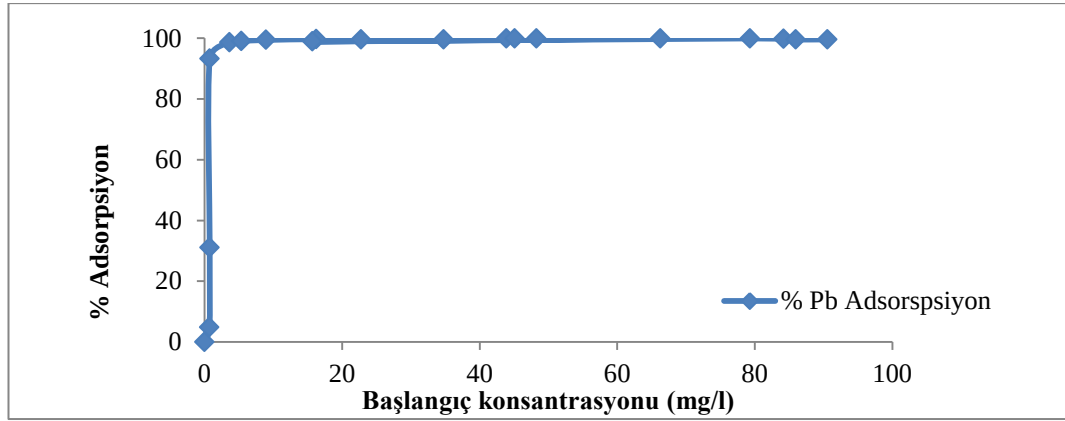
Şekil 4.11. Montmorillonit üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (100-500 mg/L arası)



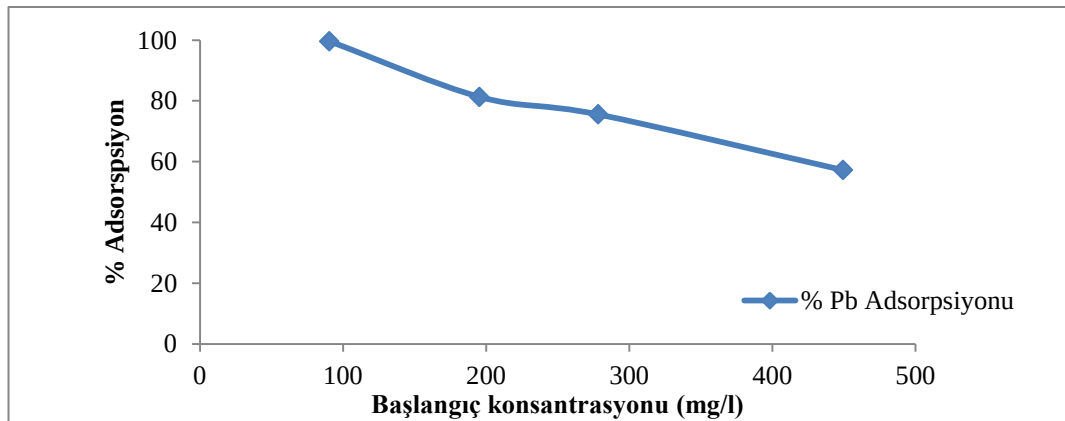
Şekil 4.12. Montmorillonit üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (0-100 mg/L arası)



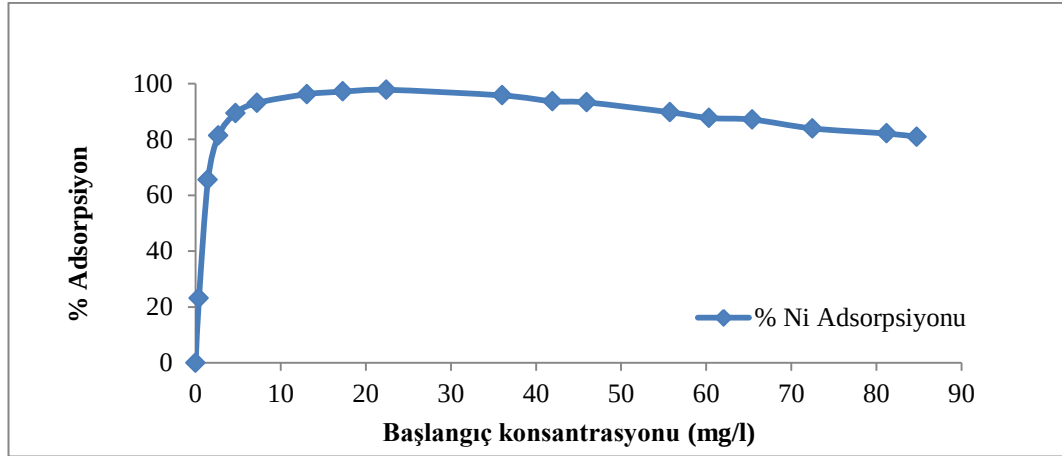
Şekil 4.13. Montmorillonit üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (100-500 mg/L arası)



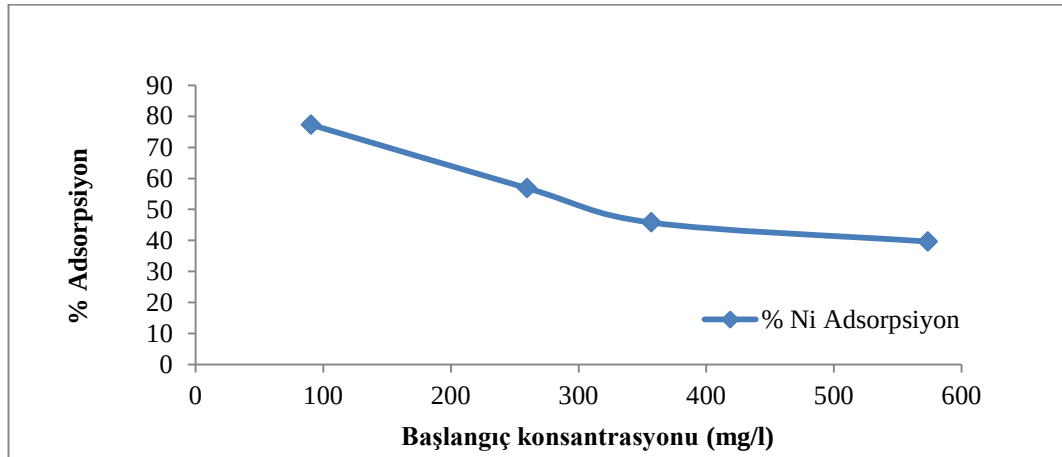
Şekil 4.14. Tuğla kili üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (0 - 100 mg/L arası)



Şekil 4.15. Tuğla kili üzerinde başlangıç Pb konsantrasyonuna bağlı Pb adsorpsiyon değerleri (100-500 mg/L arası)



Şekil 4.16. Tuğla kili üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (0 - 100 mg/L arası)



Şekil 4.17. Tuğla kili üzerinde başlangıç Ni konsantrasyonuna bağlı Ni adsorpsiyon değerleri (100- 500 mg/L arası)

4.4. Adsorpsiyonda pH Değişiminin Etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorblama olayının meydana geldiği çözeltinin pH değeri adsorblama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorblama işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorblama işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler (Karakaya, 2008).

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir. pH parametresinin etkisi, adsorblayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorblanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Tchobanoglous, 1991).

Yerlikaya (2008), yaptığı çalışmada bor endüstri atığı üzerinde kurşun ve nikel iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun pH değerini sırasıyla 6 ve 7 olarak belirlemiştir. Çokadar ve ark. (2003), yapmış olduğu çalışmada, granül aktif karbonu (GAK) adsorban olarak kullanarak sulardan Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltinin pH 5 değerinde en yüksek olduğunu bulmuştur. Tümsek ve ark. (2012), yapmış oldukları bir çalışmada doğal kil minerallerinden bentonit, sepiyolit ve zeolit kullanılarak nikel iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunu incelenmiş, en fazla nikel gideriminin pH 5 değerinde gerçekleştiğini belirlemiştir. Dönmez (2006), yaptığı çalışmada doğal kil minerallerinden olan fosfat kayası, klinoptilolit ve perlit ile atıksulardan Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış, sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı ve pH 9'da maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiğini bulmuştur. Bilgiç (2013), yaptığı çalışmada Cu ve Zn iyonlarının montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemiş, sulu çözeltilerden Cu ve Zn iyonunun adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı ve pH 11'de maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiğini bulmuştur.

Çalışmamızda, düşük pH değerlerinde her iki adsorban için Pb adsorpsiyonu gayet yüksek sonuçlar verdiği ve pH değerinin Pb adsorpsiyon verimini pek değiştirmedığı Çizelge 4.8. ve Şekil 4.18'de görülmektedir. Bu sebeple Pb adsorpsiyon çalışmasında pH etkisi tam olarak gözlemlenememiştir. Bunun nedeninin optimum çalkalama süresi ve adsorban dozu şartlarında elde edilen yüksek

adsorpsiyon yüzdeleri olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon değerleri değişen pH aralıklarında çok yüksek bulunmuştur. Ancak, her iki adsorban için Ni adsorpsiyonunda pH etkisi beklenildiği gibi gerçekleşmiş olup, Ni iyonlarının adsorpsiyonu pH artışından büyük oranda etkilenmiştir. pH değeri 3'den 11'e yükselirken, montmorillonit için Ni adsorpsiyon yüzdesinin % 70.24'den % 99.59'a, tuğla kili üzerinde ise Ni adsorpsiyonunun % 28.37'dan % 99.59'a yükseldiği, Şekil 4.19'da da görülmektedir. Böylece montmorillonit ve tuğla kili üzerinde yapılan Ni adsorpsiyon çalışmasında en uygun pH değeri her iki adsorban için 9 olarak kabul edilmiştir. Bunun nedeni artan pH ile adsorban yüzeylerinin daha negatif yüklü hale gelmesi ve nikel ile adsorbanların daha kolay etkileşime girebilmesidir. Literatürde minerallerin yapısında bulunan SiO_2 ve Al_2O_3 gibi oksit bileşiklerinin metal iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli rol oynadığı belirtilmektedir. Çünkü asidik pH'da adsorban yüzeyi protonlaşarak aluminol (AlOH^{2+}) ve silanol (SiOH^{2+}) grupları oluşur. Çözeltinin pH'ı artırıldığında AlOH^{2+} ve SiOH^{2+} gruplarının sayısı azalır, bu da adsorpsiyonun artmasına neden olur. Bu durum iyon yüklerinin, adsorban yüzeyindeki elektriksel çekim kuvvetini büyük oranda etkilediğini ve değiştirdiğini ortaya koymaktadır. Her iki adsorban için Ni adsorpsiyonu ile pH değişiminden elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir. (Tunali, 2006).

Çizelge 4.8'de montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Pb, Çizelge 4.9'da montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Ni iyonlarının pH değişimine bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da ise montmorillonit ve tuğla kili üzerinde pH değişimine bağlı olarak adsorbe edilen Pb ve Ni yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Pb adsorpsiyonunda pH etkisi

Pb+montmorillonit*	pH	Çözültide ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 1	3	5.255	101.55	95.08
Örnek 3	5	10.48	96.32	90.19
Örnek 4	7	5.227	101.57	95.11
Örnek 5	9	0.5	106.30	99.53

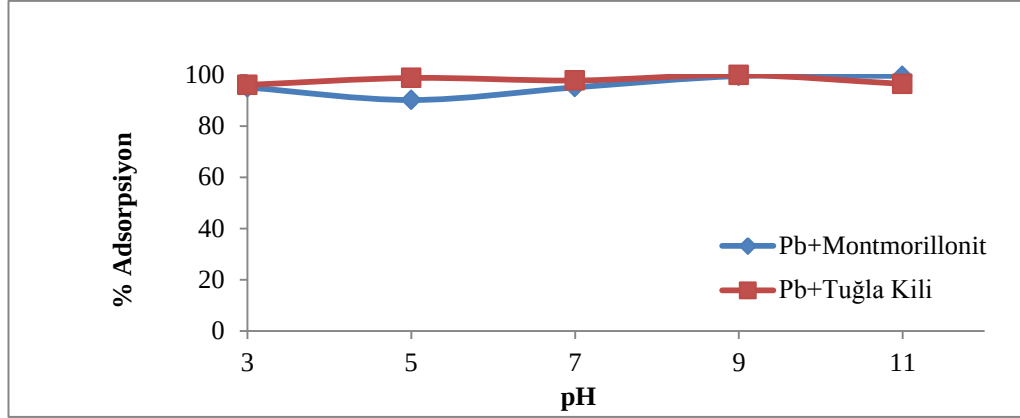
Örnek 6	11	0.423	106.38	99.60
Pb+tuğla kili*	pH	Çözeltilde ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 7	3	4.181	102.62	96.09
Örnek 8	5	1.287	105.51	98.79
Örnek 9	7	2.354	104.45	97.80
Örnek 10	9	0.079	106.72	99.93
Örnek 11	11	3.768	103.03	96.47

*106.8 mg/L Pb başlangıç kons. (0.25 g montmoril.+25 mL Pb çözeltisi kullanıldı) Ortam sıcaklığı 25 °C, adsorban miktarı 10 g/L, çalkalama süresi: Pb+montmorillonit için 20 dk, Pb+tuğla kili için 40 dk.

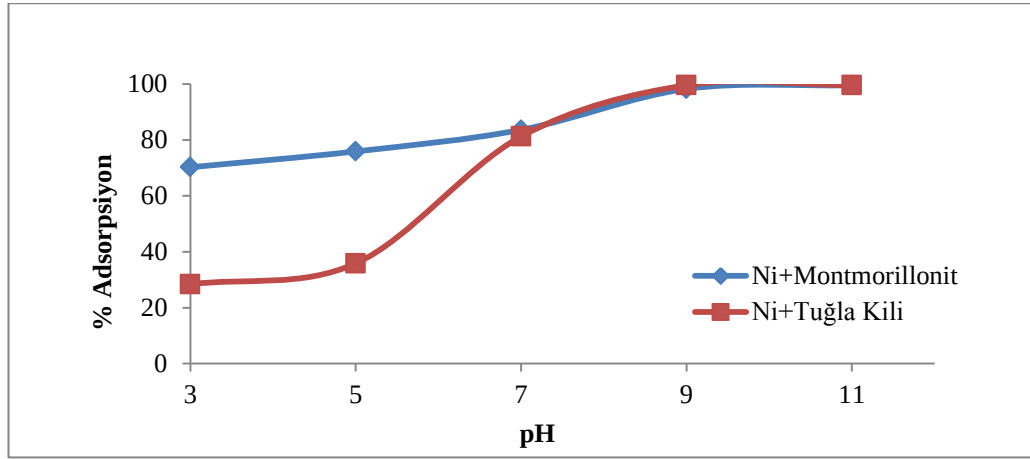
Çizelge 4.9. Ni adsorpsiyonunda pH etkisi

Ni+montmorillonit*	pH	Çözeltilde ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 1	3	36.42	85.92	70.24
Örnek 3	5	29.49	92.91	75.91
Örnek 4	7	20.04	102.36	83.63
Örnek 5	9	2.12	120.28	98.27
Örnek 6	11	0.5	121.90	99.59
Ni+tuğla kili*	pH	Çözeltilde ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp.
Örnek 7	3	87.68	32.42	28.37
Örnek 8	5	78.52	43.88	35.85
Örnek 9	7	22.95	99.45	81.25
Örnek 10	9	0.5	121.90	99.59
Örnek 11	11	0.5	121.90	99.59

*122.4 mg/L Ni başlangıç kons. (0.25 g montmoril.+25 mL Ni çözeltisi kullanıldı) Ortam sıcaklığı 25 °C, adsorban miktarı: Ni+montmorillonit için 15 g/L, Ni+tuğla kili için 30 mg/L çalkalama süresi: Ni+montmorillonit için 20 dk, Ni+tuğla kili için 4 saat.



Şekil 4.18. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Pb adsorpsiyonunun pH ile değişimi

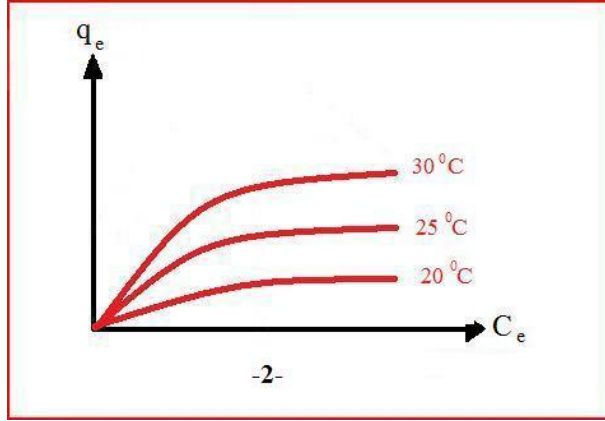


Şekil 4.19. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Ni adsorpsiyonunun pH ile değişimi

4.5. Adsorpsiyonda Sıcaklık Değişiminin Etkisi

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik (ısıveren) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları büyüklüğünde olduğu bilinmektedir.

Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre sıcaklık artışı ile adsorpsiyonda değişim gözlenir. Sıcaklık artmasıyla (Şekil 4.20.), yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonunda artma meydana gelir (Yörükogulları, 2000).



Şekil 4.20. Adsorplanma miktarının sıcaklıkla değişimi

Türkyılmaz (2011), yaptığı çalışmada düşük konsantrasyonlarda zehirleyici özelliği olan kurşunun, mordenit kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon prosesi ile gideriminin optimizasyonunu incelemiş, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığını gözlemlemiş ve en uygun sıcaklık değeri olan 49.91⁰C sıcaklıkta kurşun giderme verimi % 84.0085 olarak bulmuştur. Şahin (2007), yapmış olduğu çalışmada alunit minerali kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasını incelemiş, sıcaklık arttıkça alunitin adsorpsiyon kapasitesi artmış ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunun endotermik olduğunu belirlemiştir. Özcan (2010), yapmış olduğu çalışmada doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun(II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneğini araştırmış ve sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı da arttığını, bu da adsorpsiyon işleminin endotermik bir süreç olduğunu belirlemiştir. Çokadar ve ark. (2003), yapmış olduğu çalışmada, granül aktif karbonu (GAK) adsorban olarak kullanarak sulardan Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış ve Nikel (II) iyonlarının granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ekzotermik olduğunu, sıcaklığın artması adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü, Langmuir izoterminden bulunan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C için 4.128 mg/g iken 45°C için bu değer 2.941 mg/g'a düştüğünü gözlemlemiştir. Çevik ve ark. (2008), doğal bentonit minerallerinin nikel iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerinde çalışmış, bentonitin nikeli adsorplama kapasitesinin sıcaklıkla azaldığını böylece adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu belirlemiştir.

Adsorpsiyon da sıcaklık değişiminin etkisi Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 görüldüğü gibi, düşük sıcaklık değerlerinde her iki adsorban için Pb adsorpsiyonu gayet yüksek sonuçlar verdiği ve sıcaklık değerlerinin yükselmesi ile Pb adsorpsiyon verimini pek değiştirmedeği görülmektedir. Bu sebeple Pb adsorpsiyon çalışmasında sıcaklık değişiminin etkisinden pek söz edilemez. Bunun durumun çalışılan sıcaklık aralığının çok dar olmasından kaynaklandığı (sıcaklık ayarlı çalkalayıcımızın sıcaklık aralıkları çok dar olduğundan) düşünülmektedir. Hem montmorillonit hem de tuğla kili üzerindeki Pb adsorpsiyonunda sıcaklık değişimi ile etkilenmediği, böylece adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik veya endotermik olup olmadığı anlaşılamamaktadır. Aynı şekilde her iki adsorban için Ni adsorpsiyonunda da sıcaklığın etkisi görülememiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10. ve Şekil 4.22' de verilmiştir.

Çizelge 4.10'da montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Pb, Çizelge 4.11'de montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Ni iyonlarının sıcaklık değişimine bağlı adsorpsiyon çalışması sonuçları verilmiştir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de ise montmorillonit ve tuğla kili üzerinde sıcaklık değişimine bağlı olarak adsorbe edilen Pb ve Ni yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Pb adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

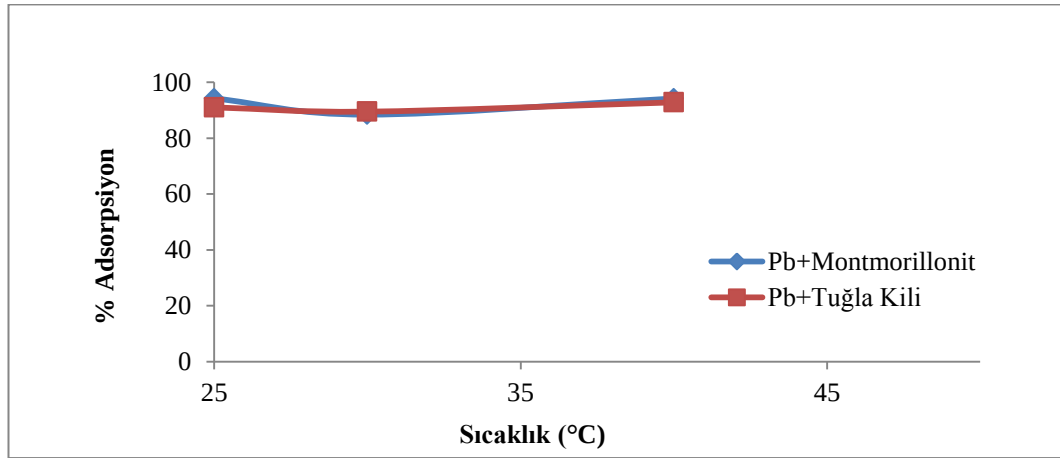
Pb+montmorillonit*	Sıcaklık (°C)	Çözeltide ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 1	25	6.134	100.67	94.26
Örnek 2	30	12.339	94.461	88.45
Örnek 3	40	6.163	100.64	94.23
Pb+tuğla kili*	Sıcaklık (°C)	Çözeltide ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 4	25	9.572	97.228	91.04
Örnek 5	30	11.190	95.610	89.52
Örnek 6	40	7.652	99.148	92.84

*106.8 mg/L Pb başlangıç kons. (0.25 g montmoril.+25 mL Pb çözeltisi kullanıldı) Ortam sıcaklığı 25 °C, adsorban miktarı 10 g/L, çalkalama süresi: Pb+montmorillonit için 20 dk, Pb+tuğla kili için 40 dk.

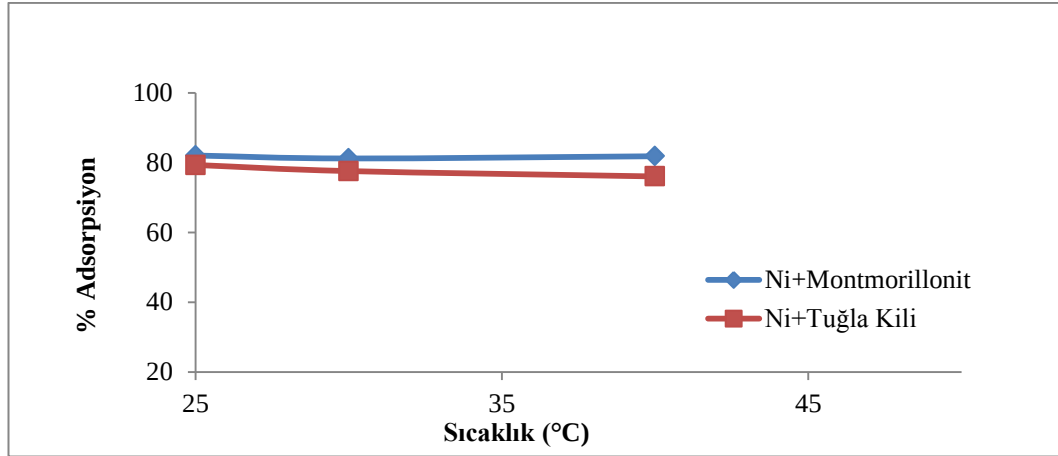
Çizelge 4.11. Ni adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Ni+montmorillonit*	Sıcaklık (°C)	Çözeltide ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 1	25	21.965	100.440	82.05
Örnek 2	30	23.015	99.385	81.20
Örnek 3	40	22.250	100.155	81.83
Ni+tuğla kili*	Sıcaklık (°C)	Çözeltide ölçülen değer (mg/L)	Adsorbe edilen (mg/L)	% adsorp
Örnek 4	25	25.295	97.11	79.33
Örnek 5	30	27.450	94.955	77.58
Örnek 6	40	29.320	93.08	76.05

*122.4 mg/L Ni başlangıç kons. (0.25 g montmoril.+25 mL Ni çözeltisi kullanıldı) Ortam sıcaklığı 25 °C, adsorban miktarı: Ni+montmorillonit için 15 g/L, Ni+tuğla kili için 30 mg/L çalkalama süresi: Ni+montmorillonit için 20 dk, Ni+tuğla kili için 4 saat.



Şekil 4.21. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Pb adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.22. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Ni adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi

4.6. Kurşun ve Nikelin Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon olaylarını açıklamak için geliştirilmiş birçok eşitlikler bulunmaktadır. Bu eşitlikler deneysel çalışmalara dayanmakta ve adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki bağlantıdır. Birçok hallerde ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda bir doygunluğa varılır. Bu durumu açıklamak için değişik izoterm bağıntıları kullanılarak izoterm eğrileri oluşturulmuştur. Özellikle en yaygın kullanılan iki izoterm, Freundlich ve Langmuir izotermidir (Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon izotermlerinin tabiatı üzerinde genel bir anlaşma yoktur. Wieder (1990) organik madde adsorpsiyonunun Langmuir denklemine uyduğunu belirtmiştir. Freundlich denklemine göre teorik olarak adsorpsiyon, konsantrasyon artışıyla artmaktadır. Diğer taraftan Langmuir denklemi, kil yüzeyleri üzerinde organik madde adsorpsiyonunun bir maksimum seviyeye ulaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Tan, 1998). Langmuir eşitliği, kilin sınırsız adsorplama kapasitesine sahip olmadığı ve sonuçta doygun hale geleceğini söylemektedir. Langmuir tipi

eşitliğe uyan humik asit ve bunun gibi organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Inoue ve Wada (1973) ve Tan ve ark. (1975) tarafından da not edilmiştir.

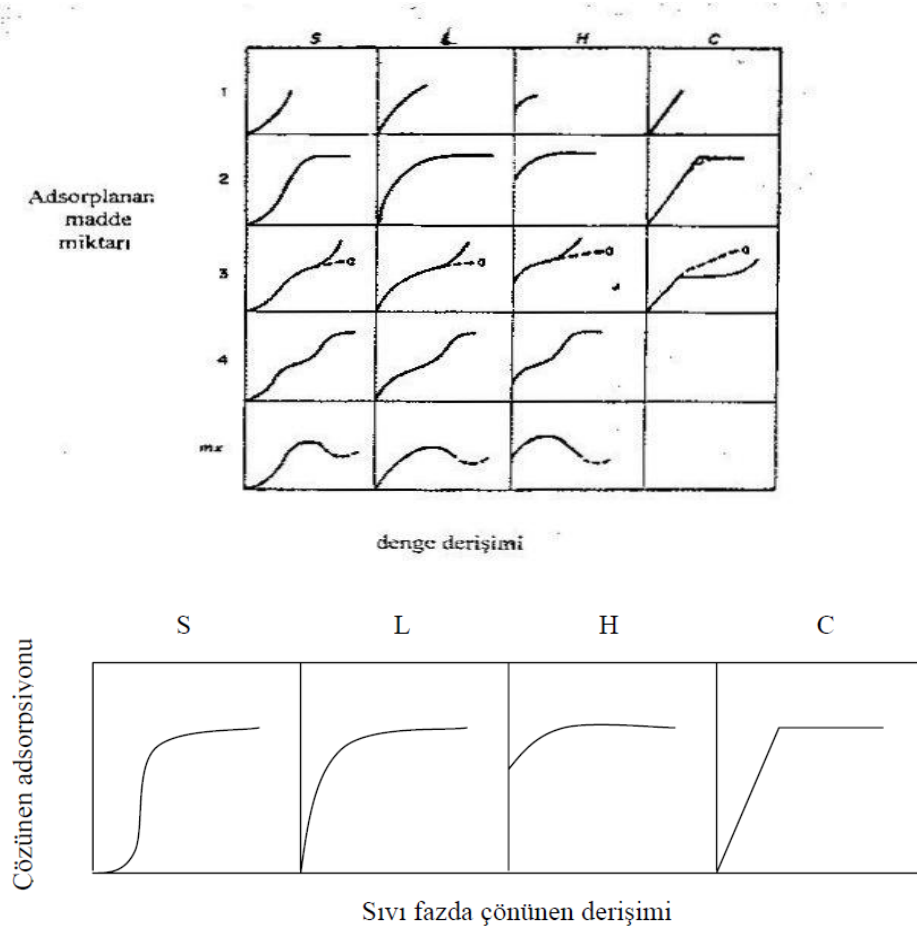
Freundlich eşitliği linearize edilmiş şekilde denklem (4.1) ile ifade edilmektedir. K_f (mL/g) ve $1/n_f$ (birimsiz) deneysel freundlich sabitleri, C_s (µg/g) adsorbe olan metal çözeltisi, C_e (µg/mL) ise çözeltideki metal miktarı olarak verilmiştir. Denklem $\log C_e$ ve $\log C_s$ arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, $\log K_f$ değerini verecektir.

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) * \log C_e \quad (4.1)$$

$$C_e/C_s = 1/Q_0 * b + C_e/Q_0 \quad (4.2)$$

Langmuir eşitliği (denklem 4.2) de linearize edilmiş şekliyle adsorpsiyon verilerini tarif etmek için kullanılmaktadır. Bu denklemde, b Langmuir sabiti, Q_0 (µg/g) adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorban miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi $1/Q_0$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/Q_0 * b$ değerini vermektedir (Masutti, 2003).

Çeşitli adsorpsiyon izotermelerini inceleyen Giles (Giles ve ark., 1960), izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanan bir sınıflandırma oluşturmuştur. Giles sınıflandırmasında 4 tip izoterm mevcuttur ve bunlar L-, S-, H-, C- tipi izotermelerdir. Yüksek derişimler söz konusu ise, alt sınıflardan da bahsedilir. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri Şekil 4.24'de görülmektedir.



Şekil 4.23. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri

S tipi izoterme, çözücünün kuvvetle adsorplandığı, adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu ve adsorplanan moleküllerin tek tabakalı olduğu hallerde rastlanır.

L tipi izoterme (Langmuir tipi izoterm), yüzeydeki merkezlere çözücünden kuvvetli bir rekabet olduğu hallerde rastlanır. H tipi izoterme, adsorbat ile adsorban arasında kuvvetli bir eğilimin olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterm çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde elde edilir ve kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi izoterm ise, çözelti ile adsorban arasında adsorbatın sabit paylaşımını gösterir.

4.4.1. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonunun Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi

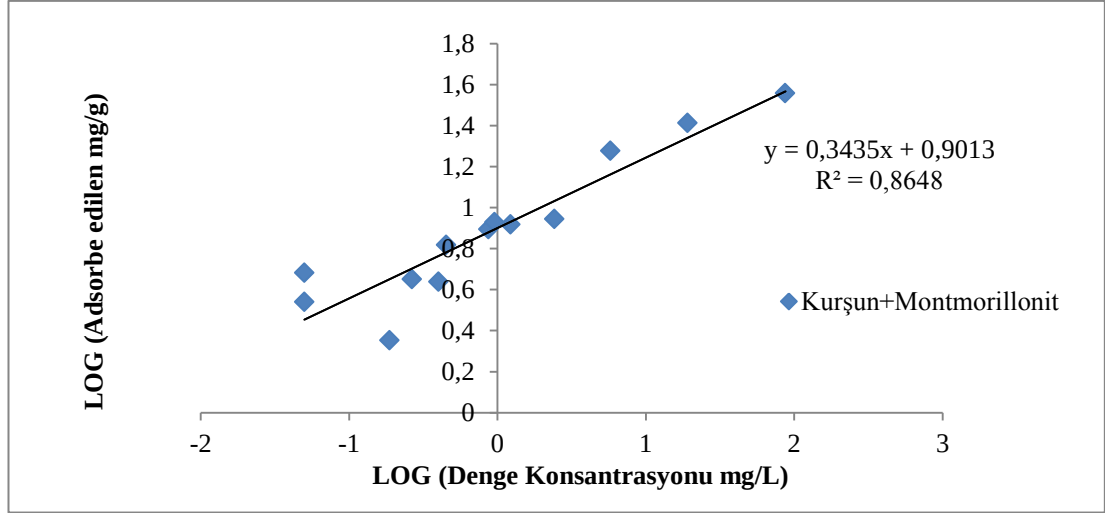
Kurşun ve nikelin, montmorillonit ve tuğla kili üzerindeki adsorpsiyonunda elde edilen Freundlich katsayıları (K_f ve $1/n_f$) ve determinasyon katsayıları (R^2), Çizelge 4.12. de verilmiştir. Freundlich eşitliği ile ifade edilen, montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonu Şekil 4.24., 4.25., 4.26. ve 4.27 üzerinde gösterilmiştir. Nikel adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için Freundlich izoterm eşitliğine uymaktadır ($R^2 > 0.95$).

Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun adsorpsiyonunun $R^2 < 0.95$ olduğu için Freundlich adsorpsiyon eşitliğine uymadığı Çizelge 4.12. de gösterilmiştir. Ancak montmorillonit ve tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uyduğu ve montmorillonit üzerinde nikel adsorpsiyonunun K_f değerinin, tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunun K_f değerinden yüksek bulunmasıyla Ni adsorpsiyonunda montmorillonitin tuğla kiline göre adsorplama kapasitesi daha yüksek olduğu Çizelge 4.12.'de gösterilmiştir. Ayrıca nikel adsorpsiyonunda tüm adsorbanlar için $n > 1$ olması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu ortaya koymaktadır.

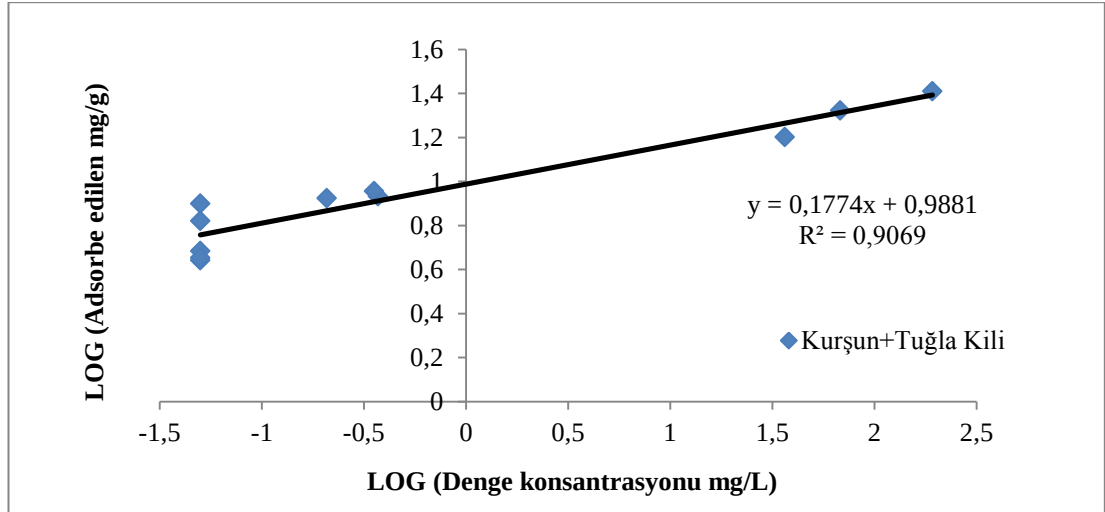
Türkyılmaz (2011), yaptığı çalışmada kurşunun, mordenit kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon prosesi ile gideriminin optimizasyonunu Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Toth izotermi uygulanarak değerlendirilmiş, kurşun adsorpsiyon verileri en iyi Freundlich izotermine uygunluk gösterdiğini bulmuştur. Çevik ve ark. (2008), doğal bentonit minerallerinin nikel iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerinde çalışmış, Freundlich izotermine daha uygun olduğunu tespit etmiştir. K_f değerini; 4.76 olarak bulmuştur. Çokadar ve ark. (2003), yapmış olduğu çalışmada, granül aktif karbonu (GAK) adsorban olarak kullanarak sulardan Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış, Freundlich izotermine uygunluk gösterdiğini bulmuştur. K_f değerini; 1.22 olduğunu belirlemiştir. Bilgiç (2013), yaptığı çalışmada Cu ve Zn iyonlarının montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemiş, Freundlich izotermine uygunluk gösterdiğini bulmuştur.

Çizelge 4.12. Kurşun ve nikelin adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

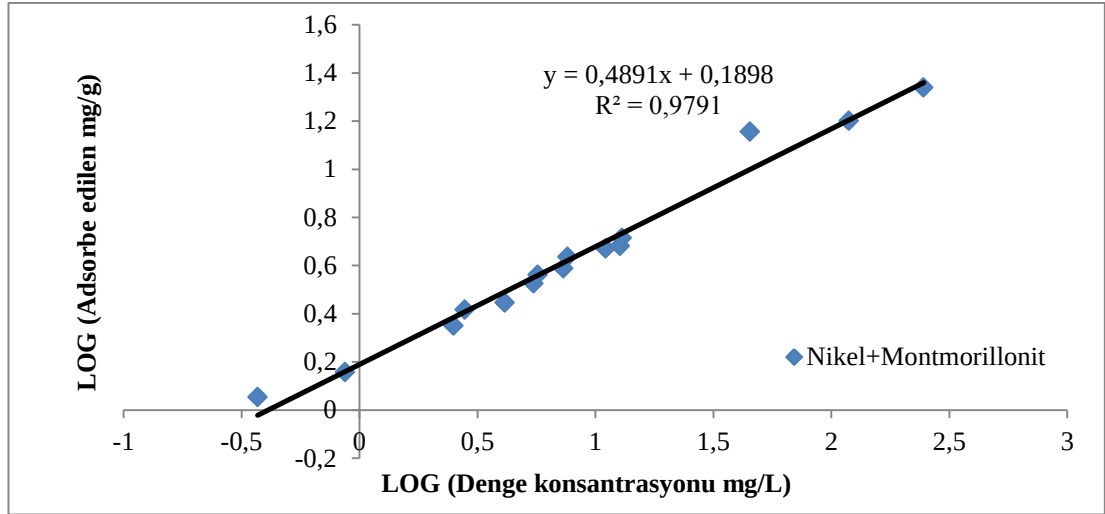
Adsorban	K_f (mg/g)	$\log K_f$ (mL/g)	$1/n_f$	n	R^2
Montmorillonit (Pb)	7.967	0.9013	0.3435	2.911	0.86
Tuğla Kili (Pb)	9.729	0.9881	0.1774	5.637	0.90
Montmorillonit (Ni)	1.548	0.1898	0.4891	2.045	0.97
Tuğla Kili (Ni)	1.029	0.0126	0.2993	3.341	0.98



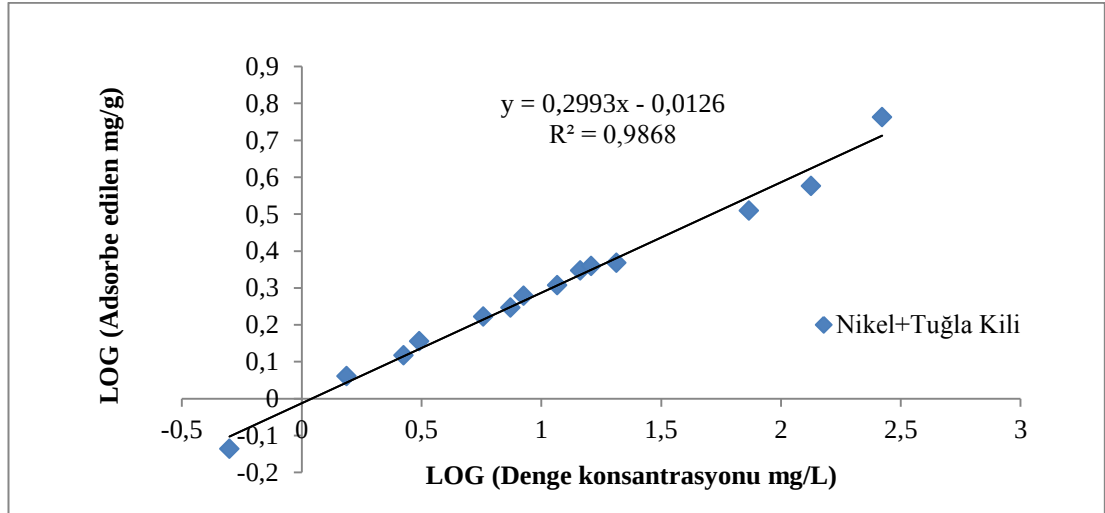
Şekil 4.24. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu



Şekil 4.25. Tuğla kili üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu



Şekil 4.26. Montmorillonit üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyonu



Şekil 4.27. Tuğla kili üzerinde Freundlich eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyonu

4.4.2. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göre değerlendirilmesi

Montmorillonit ve tuğla kili üzerindeki kurşun ve nikel adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir katsayıları (Q_0 ve b) ve determinasyon katsayıları (R^2), Çizelge 4.13. de verilmiştir. Langmuir eşitliği ile ifade edilen, montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikelin adsorpsiyonu şekil 4.28., 4.29., 4.30. ve 4.31. üzerinde gösterilmiştir. Kurşun ve nikel adsorpsiyonu her iki adsorban üzerinde Langmuir izotermine uygunluk sağladığı Çizelge 4.13. de, kil mineralleri üzerinde kurşun ve

nikel adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri ise Çizelge 4.14’de gösterilmektedir ($R^2 > 0.95$).

Montmorillonit üzerinde, kurşun ve nikel adsorpsiyonu Q_0 değeri 37.313 ve 24.938 ile tuğla kilinden daha yüksek bulunarak montmorillonitin kurşun ve nikel adsorplama da tuğla kilinden daha yüksek kapasitede olduğu anlaşılmaktadır.

Kurşun ve nikel adsorpsiyonu her iki adsorban üzerinde Langmuir izotermine uygunluk sağlaması;

- Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonu ideal adsorpsiyon gösteren sistemlerden olduğunu,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleştiğini ve her adsorbe edilen kurşun ve nikel iyonlarının aynı yapıya sahip olduğunu ve adsorpsiyonun derecesinin, yüzey üzerindeki bir mono moleküler tabakadan daha büyük olmadığını göstermektedir.

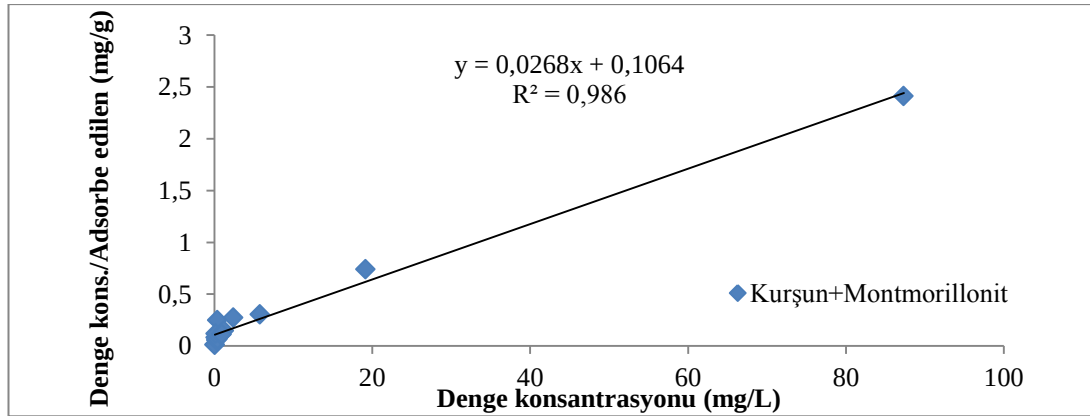
Dönmez (2006), yaptığı çalışmada doğal kil minerallerinden olan fosfat kayası, klinoptilolit ve perlit ile atıksulardan Pb^{+2} iyonlarının 1 g/L adsorban miktarlarında, 100 mg/L başlangıç Pb^{+2} çözeltisi konsantrasyonunda adsorpsiyonunu incelemiş, langmuir izotermine uyduğunu tespit etmiştir. Q_0 değerleri sırasıyla; 0.07, 0.04 ve 6.52 olarak bulmuştur. Tümsek ve ark. (2012), yapmış oldukları bir çalışmada doğal kil minerallerinden bentonit, sepiyolit ve zeolit kullanılarak nikel iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunu incelemiş, killerin adsorpsiyon kapasiteleri zeolit, bentonit ve sepiyolit için sırasıyla 5.471 mg/g, 5.420 mg/g ve 10.186 mg/g olarak bulmuştur. Bilgiç (2013), yaptığı çalışmada Cu ve Zn iyonlarının montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunu incelemiş, Freundlich izoterminde olduğu gibi langmuir izotermine de uyduğunu bulmuştur.

Çizelge 4.13. Kurşun ve nikelin adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

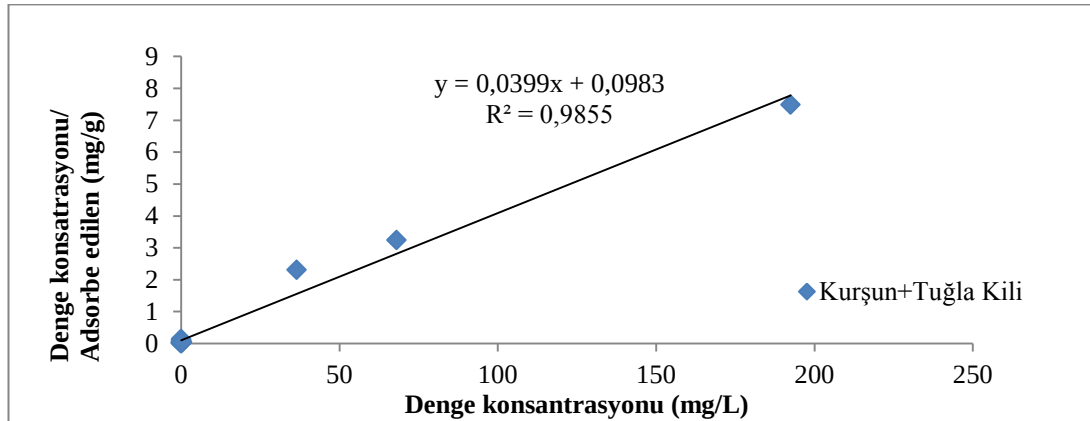
Adsorban	Q_0 (mg/g)	$1/Q_0$ (g/mg)	b (L/mg)	$1/Q_0 \cdot b$ (g/L)	R^2
Montmorillonit (Pb)	37.313	0.0268	0.252	0.1064	0.98
Tuğla Kili (Pb)	25.062	0.0399	7.634	0.0983	0.98
Montmorillonit (Ni)	24.938	0.0401	0.028	1.4469	0.97
Tuğla Kili (Ni)	3.398	0.2943	0.169	1.734	0.97

Çizelge 4.14. Kil mineralleri üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri

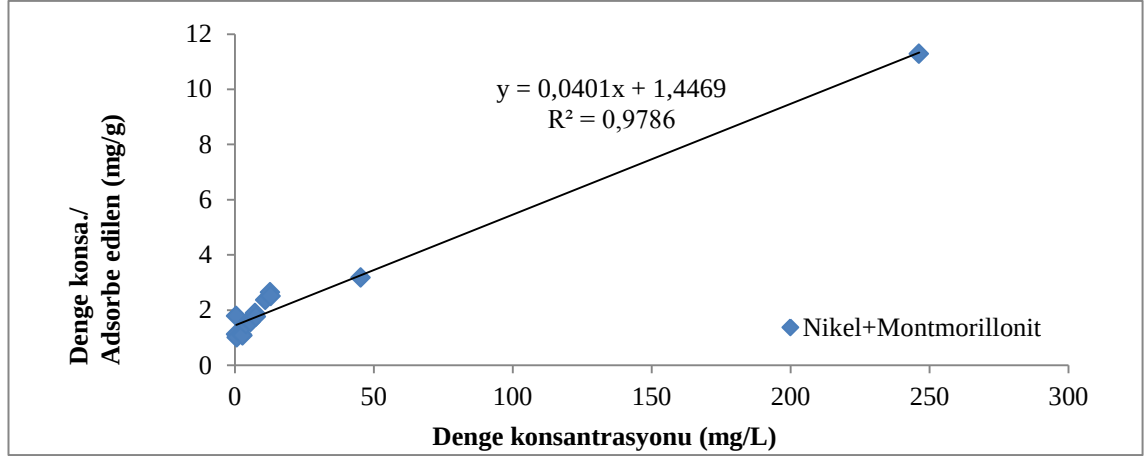
İzoterm Modelleri	Langmuir Parametreleri			Freundlich Parametreleri		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
Montmorillonit (Pb)	37.313	0.252	0.98	7.967	2.911	0.86
Tuğla Kili (Pb)	25.062	7.634	0.98	9.729	5.637	0.90
Montmorillonit (Ni)	24.938	0.028	0.97	1.548	2.045	0.97
Tuğla Kili (Ni)	3.398	0.169	0.97	1.029	3.341	0.98



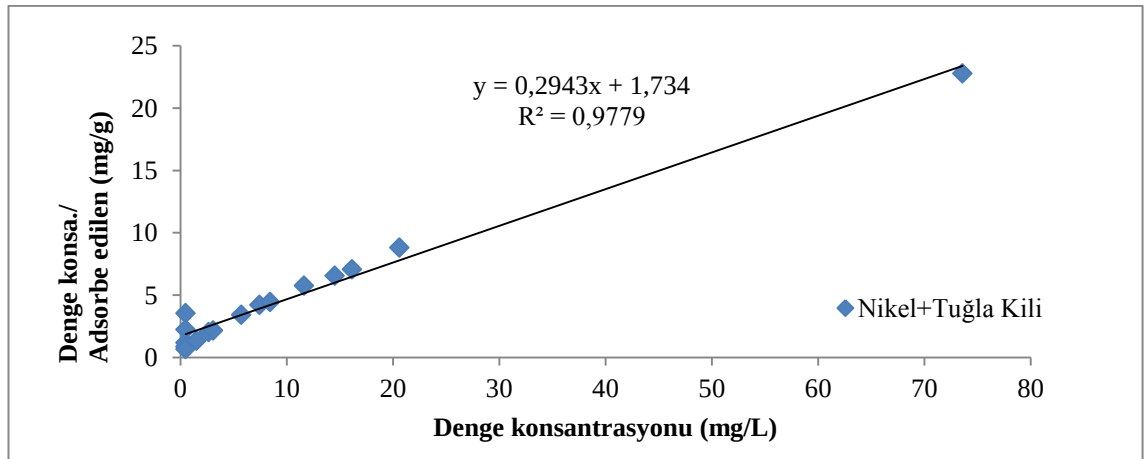
Şekil 4.28. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu



Şekil 4.29. Tuğla kili üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Pb adsorpsiyonu



Şekil 4.30. Montmorillonit üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyonu



Şekil 4.31. Tuğla kili üzerinde Langmuir eşitliği ile ifade edilen Ni adsorpsiyon

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, kurşun ve nikelin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla, düşük maliyetli birer malzeme olan montmorillonit ve tuğla kili kullanılarak en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmeye çalışılmıştır. Buna göre;

Batch denge metoduna göre yapılan çalışmada ilk aşamada dönüm noktası ya da çalkalama süresinin etkisini belirleme çalışmalarında Pb^{+2} iyonları her iki adsorban üzerinde ilk 20 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. 20 dk sonunda Pb^{+2} iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası 20 dk olarak belirlenmiştir. Ancak Pb^{+2} iyonlarının tuğla kili üzerinde 40 dk'ya kadar adsorbe olmaya devam ettiği gözlemlenmiş, 40 dk sonunda dönüm noktasına ulaştığı için Pb^{+2} iyonlarının tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre 40 dk olarak kabul edilmiştir. Ni^{+2} iyonlarının ise montmorillonit üzerinde adsorpsiyonunda ilk 10 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi gözlenmiş, en fazla 20 dk sonunda en yüksek değişim elde edilmiştir. 20 dakikadan sonra ise adsorpsiyon değerlerinde çok fazla değişim olmamıştır. Bu sebeple Ni^{+2} iyonlarının montmorillonit üzerinde çalkalama süresi 20 dk olarak kabul edilmiştir. Ni^{+2} iyonlarının tuğla kili üzerinde 4 saatten sonra dönüm noktasına ulaştığı için Ni^{+2} iyonlarının adsorbe olması için geçen süre 4 saat olarak belirlenmiştir.

Adsorban miktarını belirlemek için yapılan deneylerde ise, montmorillonit üzerinde kurşun adsorpsiyonu adsorban miktarı 10 g/L adsorban dozu olarak belirlenmiştir. Montmorillonit üzerinde nikel adsorpsiyonunda ise adsorpsiyon miktarı arttıkça düzenli olarak nikel adsorpsiyonundaki artış sürekli devam etmiştir. Bu nedenle montmorillonit üzerinde nikel adsorpsiyonu için dönüm noktası pek belirgin olmadığı için en uygun adsorban miktarı % 84.03 adsorpsiyon verimini veren 15 g/L değeri kabul edilmiştir. Tuğla kili üzerinde kurşun adsorpsiyonunda adsorban miktarı montmorillonit kili gibi 10 g/L olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde

tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunu da incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi de artmış ancak 30 g/L adsorban dozundan sonra dönüm noktasına ulaştığı görülmüştür. Bu nedenle tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunda 30 g/L adsorban miktarı kabul edilmiştir. Bu durum adsorban konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir.

Adsorpsiyonda pH'ın etkisini ve en uygun değeri belirlemek için yapılan deneylerde, düşük pH değerlerinde her iki adsorban için kurşun adsorpsiyonu gayet yüksek sonuçlar vermiş ve pH değerinin kurşun adsorpsiyon verimini pek değiştirmemiştir. Bu sebeple kurşun adsorpsiyon çalışmasında pH etkisi tam olarak gözlemlenememiştir. Bunun nedeninin optimum çalkalama süresi ve adsorban dozu şartlarında elde edilen yüksek adsorpsiyon yüzdeleri olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon değerleri değişen pH aralıklarında çok yüksek bulunmuştur. Montmorillonit ve tuğla kili üzerindeki kurşun adsorpsiyonunda pH değişiminin adsorpsiyona etkisinin olmaması durumu literatür ile uyum sağlayamamıştır. Ancak, her iki adsorban için nikel adsorpsiyonunda pH etkisi beklenildiği gibi gerçekleşmiş, nikel iyonlarının adsorpsiyonu pH artışından büyük oranda etkilenmiştir. pH değeri 3'den 11'e yükselirken, montmorillonit için nikel adsorpsiyon yüzdesinin % 70.24'den % 99.59'a, tuğla kili üzerinde ise nikel adsorpsiyonunun % 28.37'dan % 99.59'a yükselmiştir. Böylece montmorillonit ve tuğla kili üzerinde yapılan nikel adsorpsiyon çalışmasında en uygun pH değeri her iki adsorban için 9 olarak kabul edilmiştir. Bunun nedeni artan pH ile adsorban yüzeylerinin daha negatif yüklü hale gelmesi ve nikel ile adsorbanların daha kolay etkileşime girebilmesidir. Metallerin adsorpsiyonlarının yüksek pH'larda daha iyi olması beklenen bir sonuçtur.

Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisini ve en uygun sıcaklık aralığını belirlemek için yapılan analizlerde, düşük sıcaklık değerlerinde her iki adsorban için kurşun adsorpsiyonu gayet yüksek sonuçlar vermiş ve sıcaklık değerlerinin yükselmesi ile kurşun adsorpsiyon verimi pek değişmemiştir. Bu sebeple kurşun adsorpsiyon çalışmasında sıcaklık değişiminin etkisinden pek söz edilemez. Bunun nedeninin çalışılan sıcaklık aralıklarının çok dar olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hem montmorillonit hem de tuğla kili üzerindeki kurşun adsorpsiyonunun sıcaklık

değişiminden etkilenmediği görülmüş olup, böylece adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik veya endotermik olup olmadığı anlaşılamamaktadır. Aynı şekilde her iki adsorban için nikel adsorpsiyonunda da sıcaklığın etkisi görülememiştir.

Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin Pb^{+2} giderimi % 97.74, Ni^{+2} giderimi % 75.30; tuğla kilinin Pb^{+2} giderimi % 98.65, Ni^{+2} giderimi ise % 45.89 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır.

İzoterm çalışmaları adsorpsiyon prosesinin tasarımını belirlemede önemli rol oynar. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde kurşun ve nikel adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Ancak kurşun adsorpsiyonunun her iki adsorban üzerinde Freundlich adsorpsiyon eşitliğine uymadığı, nikel adsorpsiyonunun ise her iki adsorban üzerinde Freundlich izoterm modeline uygunluk sağladığı görülmüştür. Montmorillonit üzerinde Pb^{+2} adsorpsiyonu Q_0 (Langmuir katsayısı) 37.313, Ni^{+2} adsorpsiyonu Kf değeri (Freundlich katsayısı) değeri 1.548; tuğla kili üzerinde Pb^{+2} adsorpsiyonu Q_0 (Langmuir katsayısı) değeri 25.062, Ni^{+2} adsorpsiyonu değeri Kf (Freundlich katsayısı) değeri 1.029 değeri belirlenmiştir. Nikel ve kurşun adsorpsiyonunda montmorillonitin tuğla kiline göre adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

5.2. Öneriler

Montmorillonit ve tuğla kili materyallerinin kurşun ve nikel gideriminde etkin adsorban olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir. Gaziantep iline bağlı İslahiye bölgesinde bol miktarda bulunan tuğla kilinin ve buna benzer çeşitli killerin bol bulunmaları ve maliyetlerinin düşük olması kullanım imkanlarını da uygun hale

getirmektedir. Dolayısıyla, aktif karbon gibi yüksek maliyetli adsorbanlar yerine bu tip killerin yaygınlaştırılması ağır metal giderimi için daha akılcı bir yaklaşım olabilir.

Sulardan ağır metal gideriminde, killere adsorpsiyon proseslerinin geliştirilmesi hem maliyet, hem de verim alma açısından çok faydalı olacaktır. Bu nedenle pilot ölçekli çalışmalar yapılarak arazi şartlarında prosesler test edilebilir. Bu prosesler test edilerek mevcut teknolojilerle kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- ABOLLINO, O., ACETO, M., MALANDRINO, M., SARZANINI C. and MENTASTI, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite, effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37: 1619-1627.
- AKBAL, F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 455-458.
- AKGÖL, S., KUSVURAN, E., KARA, A., ŞENEL, S. ve DENİZLİ, A., 2006. *Jour. Appl. Polym. Sci.* 100: 5056.
- AKKURT, F., ALICILAR, A. ve ŞENDİL, O., 2002. Sularda bulunan nitrati adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması. *Gazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 17(4): 83- 91.
- ALYÜZ, B. ve VELİ, S., 2005. Ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler. *Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Kocaeli, 2005/3.
- ANONİM, 2001. Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, madencilik özel ihtisas komisyonu metal madenler alt komisyonu kurşun-çinko-kadmiyum çalışma grubu raporu. Ankara, Dpt: 2628 - Öik: 639.
- ARSLAN, S., 2009. Bitkisel kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. *Y.T.Ü. Fen Bil. Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- ATALAY, N., 2007. Ni(II) iyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu. *Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, Kırıkkale, s.3-5.
- ATKINS, P. W., 2001. *Physical chemistry*. 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 578s.
- BABEL, S. and KURNIAWAN, T A., 2003. Low- cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water. *J. Hazard, Mater.* 9: 219-243.
- BALKAYA, N. ve CESUR, H., 2002. Fosfojips kullanılarak kurşun giderimi. *Çevre Koruma ve Araştırma Vakfı*, 11(42), s.27-29.
- BAŞAK, İ., 2006. Orijinal ve yüzeyleri çeşitli yöntemlerle değiştirilmiş olan killerin üzerinde birkaç ağır metal adsorpsiyonunun incelenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Van, 103s.

- BERNARDIN, F.E., 1976. Chemical Engineering Deskbook Issue, 77p.
- BİLGİÇ, B., 2013. Bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killere üzerinde adsorpsiyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Şanlıurfa, 12s.
- BİSHOP, P.L., 2002. Pollution prevention: fundamentals and practice. Tsinghua University Press, Beijing.
- BROWN, P.A., GILL, S.A. and ALLEN, S.J., 2000. Review Paper. Metal removal from wastewater using peat. Water Research, 34 (16): 3907-3916.
- BÜTÜN, M., 2006. Sulardaki kurşun iyonunun dolgu kolonda atıktan arıtılması ile adsorpsiyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s.1-4.
- ÇAĞLAR, B., 2003. Çeşitli kaolin-organik molekülleri ara-yüzey kompleksleri. Doktora Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- ÇOKADAR, H., İLERİ R. ve İZGİ B., 2003. Nikel(II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. Ekoloji Çevre Dergisi, 46: 38-42.
- ÇEVİK, T., TOP, S., SEKMAN, E., YAZICI, R. ve BİLGİLİ, S., 2008. Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Bölümü, İstanbul.
- DEMİRALAY, E., 2007. Nikel baskılanmış monolitik kolonlar. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Isparta, s. 5-8.
- DÖNMEZ, R., 2006. Doğal kil mineralleri kullanarak atık sulardan kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- ERDEM, B., 2004. Na-Bentonit ve organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- FIRAT, B., 2007. Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s.1-3.
- FİLİZ, E., 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır

- metal giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 123s.
- FREEDMAN, B., 1995. Environmental ecology, the ecological effects of pollution. Disturbance and Other Stresses, Academic Press, 27s.
- FREIBACH, H. S., HADAR, Y. 2004. Interaction of iron chelating agents with clay minerals. soil science society american journal, 68(2): 470–481.
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H. and NAKHAVA, S. N., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. J. Chem. Soc., 111: 3973-3993.
- HIZAL, D., 2006. Adsorption of olive leaf antioxidants on silk fibroin. İzmir Fen Bilimleri ve Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, s. 24-25.
- KAHVECİOĞLU, Ö., GÜVEN, A. ve TİMUR, S., 2003. Metaller in çevresel etkileri. I. TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, Metalürji Dergisi, 136: 47-53.
- KARA, M., YÜZER, H., SABAH, E. ve ÇELİK, M., 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, Water Research, 37, 224-232.
- KARABULUT, S., KARABAKAN, A., DENİZLİ, A. and YÜRÜM, Y., 2000. Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. Separation and Purification Technology, 18:177-184.
- KARAKAYA, G., 2008. Atık sulardan bakır (II) ve kobalt (III) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, 55s.
- KARTAL, G., GÜVEN, A., KAHVECİOĞLU, Ö. ve TİMUR, S., 2004. Metallerin çevresel etkileri. II. TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, Metalürji Dergisi, 136: 46-51.
- KESRAOUI-OUKI, S., C.R. and PERRY. R., 1993. Effects of Conditioning and treatment of Chabazite anad Clinoptilolite Prior To Lead and Cadmium Removal. Environ. Sci. Technol, 27: 1108-1116.

- KÖKTÜRK, U., 2002. Endüstriyel hammaddeler. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, s. 250-255.
- KÖYSÜREN, N. ve DURSUN, Ş., 2013. Sucul ortamdan ağır metal iyonlarının modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu ile giderimi. Gazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, Ankara, 28 (2): 427-436.
- KUŞÇU, M., 2001. Endüstriyel kayaçlar ve mineraller. Süleyman Demirel Üniversitesi. Yayın No:10, Isparta, 381s.
- LEVENT, M., 2012. Kırmızı çamur katkılı tuğla üretiminin araştırılması. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon.
- MALANDRINO M., ABOLLINO O., GIACOMINO A., ACETO M. and MENTASTI E., 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. Journal of Colloid and Interface Science, 299: 537–546.
- MASUTTI, C. S. M., 2003. Fate of fipronil in soils under sugar cane cultivation from the northeast of brazil sorption and degradation. University Saskatchewan, Department of Soil Science, PhD Thesis, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 20, 22, 25pp.
- MUTER, O., LUBINYA, I., MILLER, D., GRIGORJEVA, L., VENTIYA, E. and RAPOPORT, A., 2001. Cr (VI) sorption by inact and dehydrated Candida utilis cells in the presence of the other metals. Process Biochemistry, 38; 123-131.
- ÖNCÜ, E., 2006. Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu. Anadolu Üni., Fen Bilimleri Enst., Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, s.16-17.
- ÖZCAN, S., 2010. Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği. Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Yunus emre Kampüsü. Eskişehir, s-52.
- ÖZTÜRK, M., 2004. Kurşunlu benzin tüketimi ve kurşunun etkileri. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.

- RENGARAJ, S., YEON, K., KANG, S., LEE, J., KIM, K. and MOON, S., 2002. Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation Exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, B92: 185-198.
- RUTHVEN, D. M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley a 1968. American Elsevier, New York, NY, 289-298.nd Sons, New York.
- SARIKAYA, Y., 2004. Fizikokimya. 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 940s.
- SIEGEL, F., 2002. Environmental geochemistry of potentiall toxic metals. Verlag Berlin Heidelberg, New York, 12s.
- SINGH, S. P., MA, L.Q. and HARRIS, W.G. 2001. Heavy metal interactions with phosphatic clay. *Journal of American Quality*, 30: 1961–1968.
- SMITH, J.M., 1981. Chemical engineering kinetics. Mc Graw-Hill.
- ŞAHİN, A., 2006. Farklı adsorbanların ağır metal iyonlarını tutma kapasitelerinin karşılaştırılması. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- ŞAHİN, E., (2007). Alunit minerali kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- ŞAHİN, Ö., 2013. Killer ile Sulardan Florür Gideriminin Araştırılması. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 93s.
- TEKER, M., 1991. Katı maddelerde adsorbsiyon yolu ile havanın oksijen ve azotunun ayrılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, 52s.
- TÜMSEK, F. ve KARABACAKOĞLU, B., 2012. Nikel (II) iyonunun sulu ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile giderilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 14(2), 1-6s.
- TÜRKYILMAZ, H., 2011. Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 85s.
- ULUPINAR, E., 2007. Kursunun toprakta adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi.

- Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak. s. 1-4.
- YERLİKAYA, E., 2008. Atık sulardan nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, s. 38-40.
- YILDIZ, S., 1995. Fizikokimya. 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya.
- YÖRÜKOĞULLARI, E., 2000. Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Eskişehir, s.23-25.
- YÜCE, A., 1998. Türkiye kurşun envanteri. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul, 28s.
- YÜCEL, Ü., 1992. Zeolitde çözültiden adsorpsiyon. Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- TAN, K. H., 1998. Principles of Soil Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 177-292.
- TAN, K. H., MUDGAL, V. G. and LEONARD, R. A., 1975. Adsorption of poultry litter extracts by soil and clay. Environ.Sci.Technol, 9: 132-135.
- TCHOBANOGLIOUS, G. and BURTON, F.L, 1991. Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse. 3. ed., McGraw-Hill, Inc. Singapure: 756-759.
- TEKİR, O., 2006. Fındık zurufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, 2006.
- QADEER, R. and HANİF, J., 1993. Adsorption of uranium in the presence difference cations on activated charcoal. Journal of The Chemical Society of Pakistan, 15 (4): 227-230.
- WADA, K. and INOUE, T., 1973. adsorption of humified clover extracts by various clays. 9th Int. Cong. Soil Sci., Vol. 3, Adelaide, Australia, 1968. American Elsevier, New York, NY, 289-298.
- WEBER, J. B., 1970. Mechanism of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. Residue Reviews, Vol. 32, F.A.Gunther and J.D Gunther (eds.). Springer-Verlag, New York, NY, pp.90-130.

WIEDER, R.K., 1990. Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. *Water, Air and Soil Pollution*, 53: 391-400.

ZAMZOW M. J., EICHBAUM B.R., 1990. Removal of heavy-metals and other cations from waste water using zeolits, *Sep. Sci. Technol.*, 25, 1555-1569.

Web 1: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Tu%C4%9Fla>

Web 2: <http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/62/tugla-kremit-hammaddesi>

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aşkın Zühal ÇELİK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Gaziantep, 07.07.1990
Telefon : 0543 683 57 90
Fax : -
e-mail : zuhal__0163@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Bayraktar Lisesi, Şehitkamil, Gaziantep	2008
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Mühendislik Fak., Çevre Mühendisliği, Şanlıurfa	2012
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Şanlıurfa	2014