

1. GİRİŞ

1.1. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

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

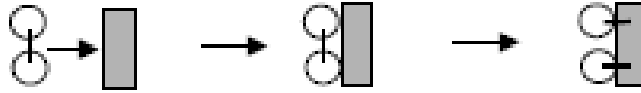
Yani $\Delta G < 0$ ve $\Delta S < 0$ olacağından

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

denklemini gereğince adsorpsiyon entalpisini ΔH daima negatiftir. Yani adsorpsiyon ısı veren bir olaydır.

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

Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alış verişine bağlıdır (Sarıkaya, 1977).



Fiziksel sorpsiyon

Kimyasal sorpsiyon

Şekil 1.1 Fiziksel ve kimyasal sorpsiyon

Çizelge 1.1 Fiziksel / Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Adsorpsiyon ısı / kJmol⁻¹	20 - 40 sıvılaşma ısı	> 80 hacim- faz kimyasal reaksiyonları
Adsorpsiyon hızı (273K'de)	hızlı	yavaş
Sıcaklığa Bağlılığı (T artışı)	Azalma	Artma
Desorpsiyon	Kolay- düşük basınçta veya artan sıcaklıkta	Zor- yüksek sıcaklıkta bağlarını kırmak ister
Spesifikliği	Spesifik olamayan	Oldukça spesifik
Tek-tabaka kapsamı	koşullara bağımlı olarak tekli veya çoklu tabakalar	Tek-tabaka

1.1.1. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

Toprak ve toprak bileşenleri üzerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, parametrelerin bir değişikliği ile etkilenir, en önemli olanlar: pH, ilgilenilen metal iyonun tipi ve evrensel gelişimi, ağır metal rekabeti, toprak bileşimi ve yaşlanma (değişme) dir. Bu faktörlerin etkisi ayrı ayrı tartışılmıştır.

1.1.1.1. pH'nın rolü

Toprak pH 'sı, toprak yüzey-kimyası ve metal-çözeltiyi etkileyen en önemli parametredir. Ağır metal adsorpsiyonunun (örneğin killer üzerine), çözelti pH'sına bağılılığı eskiden farkına varılmıştır. Negatif yüklü yüzey yerlerinin sayısı pH ile artar. Genellikle düşük pH değerlerde ağır metal adsorpsiyonu küçüktür. Bu durumda adsorpsiyon, bağıl olarak küçük bir pH aralığı üzerinde (bu pH aralığı, pH-adsorpsiyon ayrıtı olarak bakılır) sıfır yakınında tam adsorpsiyona yakın olara, orta pH'larda artar. Yüksek pH değerlerinde metal iyonları tamamıyla çıkarılır. Temel olarak Al-, Fe- ve Si-oksitleri içeren, bir tortu bileşimi üzerine Cd, Cu ve Zn adsorpsiyonunun pH'a bağılılığını göstermektedir. Bakırın %50'si pH=4,1 de adsorplandı ve Cu adsorpsiyon eğrisinin eğimi Cd veya Zn eğimlerinden daha diktir. Çeşitli ağır metallerin toprak-hüyük asit üzerine adsorpsiyonunu gösterir. Cd ve Zn 'nın %50'si pH 4.8-4.9 aralığında adsorplandı.

Genellikle, oksit ve hüyük bileşenli toprak üzerine ağır metal adsorpsiyonu, pH ile adsorpsiyon artışını karakterize eden, metal-gibi adsorpsiyon temel trendi takip eder. pH, oksit mineralleri üzerinde katyon ve anyon adsorpsiyonunu tayin eden birincil değişkendir.

1.1.1.2. Metal iyonun rolü

Genellikle metal seçiciliğinin tutarlı yasaları, reaktif yüzey gurupların kimyasal doğası, adsorpsiyon derecesi (yani, yüze tutunan/yüze tutan oranı), adsorpsiyonun ölçüldüğü pH, adsorpsiyonun ölçüldüğü bağlanma yerleri için diğer katyonlarla rekabetin şiddetini belirleyen çözeltinin iyonik şiddeti ve serbest metallerle kompleks oluşturabilen çözünür ligantların mevcudiyeti gibi faktörlerin herhangi bir sayısına bağlı olanlar gibi verilmez.

Bütün bu değişkenler metal adsorpsiyon izotermelerini değiştirebilir. İkinci plan elektrolitlerde tek değerlikli metal rekabeti, ağır metallerin adsorpsiyonu üzerine bağlı olarak az etkisi olmasına rağmen Ca iyonlarının mevcudiyeti Fe oksit adsorpsiyonunu önler .

Öncelik veya ilgi, bir seçicilik veya dağılma katsayısı (K_d) ile ölçülür. Adsorpsiyon artışıyla bu seçiciliğin azalması, hem toprak bileşenleri olarak killer ve hem de saf mineral üzerindeki metal adsorpsiyonu için gözlemlendi.

1.1.1.3. Toprak tipinin rolü

Toprak tipi ve bileşimi ağır metallerin alıkonulması için çok önemli rol oynar. Genelde, ağır metal adsorpsiyonu için iri-taneli topraklar, küçük taneli topraklardan daha az eğilim gösterdi. Küçük taneli toprak fraksiyonu, kil mineralleri, demir ve mangan oksitler, humik asitler ve diğerleri gibi büyük yüzey reaktiviteleri ve büyük yüzey alanlar ile beraber toprak tanecikleri içerir ve artırılmış adsorpsiyon özellikleri gösterir. Killer, metal oksihidroksitler kadar spesifik adsorpsiyon ve katyon değiştirme ile ağır metallerin etkili bir şekilde uzaklaştırılma kabiliyetine göre bilinir. Toprak organik maddeler, çoğunlukla yüzey kompleksleşme, iyon değiştirme ve yüzey çöktürme ile ağır metallerin tutunma kabiliyetini artırması ile sonuçlanan, yüksek KDK değerleri ve bir çok sayıda, değişik fonksiyonel gurupları sergiler. X-ışını adsorpsiyon spektroskopisi ve ESR çalışmaları, Pb, Cu ve Zn toprak humik asitle iç-küre kompleksleri oluşturduğunu gösterdi. Eskime de, ağır metalın alıkoyması için önemli bir rol oynamalı, zamanın bir fonksiyonu olarak kararlı yüzey kaplamalar oluşana kadar ve eskimiş topraklar üzerindeki ağır metal alıkoyması çok tersinmez bir karakter kazanır (Arnolds ve ark., 2004).

1.1.2. Katyon değiştirme kapasitesi

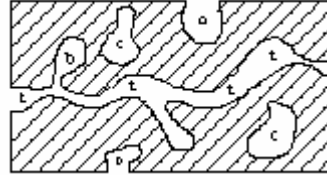
İyon değişimi adsorbsiyon işleminin bir çeşididir. Bu işlem anyon –katyon değişimi şeklinde yapılmaktadır. KDK (katyon değiştirme kapasitesi) toprak verimliliğinin önemli bir göstergesidir. Çünkü, toprağın üç önemli bitki besinini sağlama yeteneğini gösterir. Bu besinler: Ca, Mg, Kd'ur. Katyon konsantrasyonu 1kg toprak başına düşen cmol pozitif yüküdür. Katyonlar, pozitif ve negatif yükler arasındaki elektriksel ilgi sonucu kolloide bağlanırlar.

Beş değişken katyonun yapılan toprak testlerinin sonucun da KDK yüzdeleri yaklaşık olarak şöyle bulunmuştur: kalsiyum 65–80%, magnezyum 10–15%, potasyum 1–5%, sodyum 0–1% ve alüminyum 0%. Toprak pH' ısı KDK için önemlidir. Çünkü pH artıkça yani daha az asidik oldukça kolloiddeki negatif yük sayısı artar, buna bağlı olarak da KDK artar. Kil, kimyasal yapısından dolayı katyonları tutmasında büyük bir kapasiteye sahiptir ancak KDK kilin cinsine göre değişir. Çikolata (chocolate) toprakta ve siyah yassı alüvyonlu momtmorillonit kilde en yüksektir. Oldukça havalandırılmış kaolinit de ise en alt düzeydedir. Düşük KDK organik madde eklenmesiyle geliştirilebilir (Çinku ve Bilge, 2001).

1.1.3. Adsorplayıcılarda gözeneklilik

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

- 1) Mikro (çok küçük gözenek): Bunların yarıçapları 15Å'dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.
- 2) Yarı Mikro (küçük) gözenekler: Bu gözeneklerin yarı çapı 15-150 Å arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.
- 3) Makro (büyük) gözenekler : Yarı çapları 150 Å'dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.



- a- açık gözenekler
- k- kapalı gözenekler
- t- nakliye gözenekleri
- b- çıkamaz gözenekler

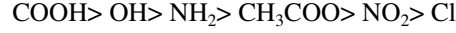
Şekil 1. 2. Katılarda Gözeneklilik

Adsorpsiyon çeşitli faktörlerden etkilenir. Adsorbanın kimyasal yapısı ve aktivite derecesi çok önemlidir. Adsorpsiyon kromatografisi hareketli fazda çözünmüş halde bulunan madde ile adsorbanın yüzeyinde tutunmuş olan maddelerin molekülleri arasında bir dengenin sağlanması esasına göre işler.

Ayırma birbirine karşı olan kuvvetlerin etkilenmesi sonucu meydana gelir. Bunlar hareketli fazdaki sürükleyici kuvvet ile hareketsiz fazdaki tutucu kuvvettir. Ayrılmada fazlara bağlı faktörler yanında ayrılması istenen maddelere bağlı faktörler de önemlidir (karışımındaki maddelerin konsantrasyonu ve polaritesi gibi). Maddelerin polariteleri hem hareketli fazdaki sürüklenme hızını, hem de adsorban yüzeyinde tutunma derecesini tayin eder.

Genel kural olarak polar maddeler polar çözücülerde, apolar maddeler ise apolar çözücülerde iyi sürüklenir. Bir molekülün polaritesi yapısında bulunan fonksiyonel grupların cinsi, sayısı ve pozisyonuna bağlıdır. Cl, NH₂ ve OH grupları polariteyi artırır, CH₂ ise azaltır.

Adsorptivite genellikle şu sırayı takip eder:



İdeal bir adsorban şöyle olmalıdır:

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

En çok kullanılan adsorbanlar şunlardır:

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

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

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

Alumina içinde taşıdığı su oranına göre 5 dereceye ayrılır:

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

1.2. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etkisi yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Söz konusu elementlerin çoğunluğu ağır metal grubuna girmektedir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdukları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, ve silikat, mineralleri şeklinde bulunmaktadır.

Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Atık suyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir.

Sulama sularında izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik konsantrasyonları Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı'na tebliğ edilmiştir. Çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar.

Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların artırılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Mangan ve demir, ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar. Demir oksit, demir hidroksit ve iki değerlikli demir bileşikleri fazla zararlı değildir. Kirlenmiş sulardaki kurşun konsantrasyonu 0.1 mg/l'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Belirli konsantrasyonlarda çinko, sulardaki mikro florayı olumsuz yönde etkilemektedir. Bakır ve nikel, çinkonun zehir etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/l düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir. Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüten organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çökelir (Sawyer ve McCarty, 1978).

1.3. Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri

1.3.1. Kimyasal çöktürme

Bazı ağır metaller, çeşitli inorganik iyonlar ve fosforun çöktürülmesi genellikle alümin, kireç yada demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır.

1.3.2. İyon değiştirme

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir prosestir.

1.3.3. Ultrafiltrasyon

Çözünmüş ve kollidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prosesleridir.

1.3.4. Hiperfiltrasyon(ters ozmoz)

Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir.

1.3.5. Elektrodializ

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

1.4. Çalışılan Metaller Hakkında Bilgi

1.4.1. Bakır

Özellikleri

Sembolü: Cu

Atom Numarası: 29

Atom Ağırlığı: 63.5

Renk: Kırmızı, turuncu

Kristal yap ısı:



Elektrik ve ısı iletkenliğinin kızıl kralı olan; bakır; tarihte ilk kez İ.Ö. 4000 yılı dolaylarında kalayla birlikte eritilerek bronz yapmakta kullanılırdı. Bronzun kullanımı, taş ve kemikten yapılmış silah ve araçların modasını geçirdi. Bakır, en sık rastlanan metallerden biridir. Çoğunlukla geniş yataklar oluşturan ince maden damarlarında derişik halde bulunur. Bakır ailesinin en önemli mineralleri sülfür filizleridir: *kalkozit*(Cu_2S), ve *kalkopirit*($CuFeS_2$). Bakır, altın, gümüş ve platin gibi değerli metallerle de çoğunlukla bir arada bulunur; bunlar bakırın arıtılmasında açığa çıkar. Bakır ailesinin güzel mineralleri arasında *malakit* ve *azurit* vardır. Bunlar, hidrotermal kökenli yumrular halinde bulunurlar ve tabakalara kesildikleri zaman ilgi çekici görünümler verirler.

Kullanım Alanları

Bakır yumuşak, dövülgen ve çekilgen bir metaldir. Billur örgüsündeki elektronların hareketliliği, bu metali çok iyi bir ısı ve elektrik iletkeni yapar. Vakumda kolayca buharlaştığından, kızılötesi ışınları yansıtan aynaların yapımında çok işe yarar. Bakır, her oranda altınla, katı çözeltiler oluşturur ve altınla birlikte, yalnızca altından yapılmış bir maddeden daha dayanıklı alaşımlar yapmakta kullanılır. Bakırın iki önemli alaşım ailesinin önemli uygulama alanları vardır. Kalayla alaşımı sonucu oluşan bronzlar; sert, kırılgen, kolayca eriyen ve bir çok mekanik kullanımı olan maddelerdir. Özellikle çeliğin üstünde hareket ettirildiğinde sürtünme katsayısı düşük olduğundan, çelik millerin üstünde dönen mil yataklarının yapımında kullanılır.

1.4.2. Kadmiyum

Özellikleri

Sembolü: Cd

Atom Numarası: 48

Atom Ağırlığı: 112.4

Renk: Gümüşü



Kadmiyum yer kabuğunda oldukça ender rastlanan bir metaldir. Hemen her zaman öteki elementlerin filizleriyle bir arada bulunur. Herhangi bir ticari önemi olan tek kadmiyum minerali, kadmiyum sülfür yani *greenockittir* (CdS). Kadmiyumun tarihçesi, eskilerin bakırla alaşım yapmada kullandıkları çinkonunkiyle yakından bağlantılıdır. Bununla birlikte çinko kullanılmadan önce filizlerden hiç ayrılmazdı. Böylece, kadmiyum dahil, tüm katışıklar işlenmiş ürünün kapsamına girmiş olurdu. Geçmişin bu garipliği, kadmiyumun kimyasının binlerce yıl saklı kalmasına yol açmıştır. 1817 yılında Alman kimyager-mineralog Friedrich Strohmeyer, çinko karbonatla bazı gözlemler yaptı. Demire özgü bir kimyasal tepkimede karbonat, sarı bir madde oluşturdu. Ancak, yapılan incelemeler buna yol açan şeyin ne demir, ne de çinko olduğunu gösteriyordu. Gerçekte Strohmeyer, tepkimeleri bazı durumlarda demire benzeyen yeni bir element bulmuştu. Buluşunu çinko karbonatla yapılan çalışma sonucu gerçekleştigiinden, eski Yunancada kalaminin (çinko karbonat) karşılığı olan *kadmeia*'dan esinlenerek kadmiyum adının vermiştir.

Kullanım alanları

Kadmiyum sülfür parlak renkli bir bileşiktir ve kadmiyum sarısı da denen portakal sarısı boya maddelerinin temelini oluşturur. 100 atmosfer basınçta 1700°C kadar ısıtılırsa, sülfür ayrışmadan erir. Erimiş maddenin dikkatlice soğutulması, berraklığı aşırı kalınlıkta ötürü azalmış ve kırılma indisi elmasınkinden yüksek billurlar oluşmasına yol açar. Kadmiyum sülfür billurları yarı iletkenler ve elektrik akımını doğrulayabilirler. Kadmiyum sülfat (CdSO₄) belirli göz hastalıklarının tedavisinde kullanılan başka bir bileşiktir.

Elektronikte bu bileşik, elektromotif kuvvet standardı olarak kullanılan Weston pilleri yapmakta kullanılır. Ayrıca, kadmiyum alaşım yada arı olarak kaplamacılıkta da kullanılır. Demir, pastan, yüzeyi elektroliz yoluyla ince bir kadmiyum tabakasıyla örtülerek korunur. Fakat bu işlemden önce demirin yağının dikkatle giderilmesi ve temizlenmesi gerekir.

1.5 Killerin Genel Yapısı

1.5.1. Kil minerallerinin yapısını

Kil minerallerinin yapısını, özelliklerini, oluşumunu ve özdeşliğini aktarmadan önce fillosilikat genel yapısına ihtiyacımız vardır.

1.5.1.1. Fillosilikatlar(tabakalı silikatlar)

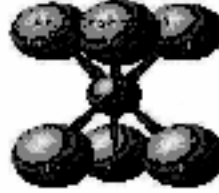
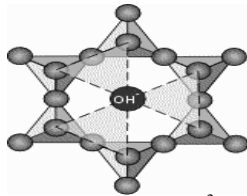
Fillosilikatlar yada tabakalı silikatlar mika, klorit, serpenit, talk ve diğer kil minerallerini içeren minerallerin önemli bir grubudur

Fillosilikatların temel yapısı; sayısız tabakaların dışında bulunan SiO_4^{-4} tetrahedral'ın altı üyeli halkalara bağlanmasıyla oluşmuştur. Her bir tetrahedral'ın 4 oksijeninin üçü başka bir tetrahedral ile paylaşılır.

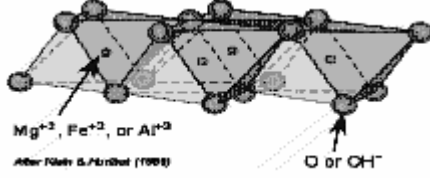


Fillosilikatların birçoğu altı üyeli halkanın merkezine yerleşmiş hidroksil iyonu, OH^- , içerir. Böylece, bu grupla $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})^{-3}$ yapısı oluşur.

Diğer katyonlar SiO_4 tabakalarına bağlandığı zaman, oksijenleri ve oktahedral koordinasyondaki diğer katyonlara bağlı (OH) iyonlarını paylaşırlar. Katyon tabakasındaki bu yapılar; genellikle Fe^{+2} , Mg^{+2} veya Al^{+3} ,dur. Tetrahedral tabakaya bağlanabilen oktahedral grupların yüzeyi üçgen olur.



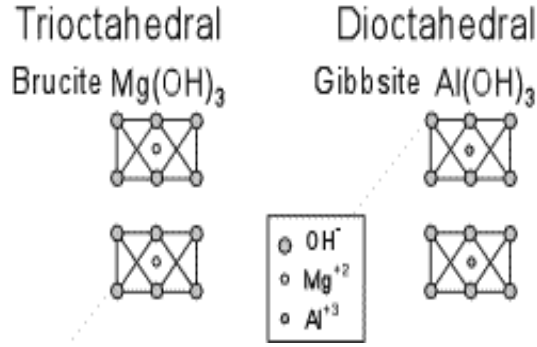
Hem; Al^{+3} gibi, +3 iyonlu katyonlar içeren Gibsit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, hem de; Mg^{+2} veya Fe^{+2} gibi, +2 iyonlu katyonları içeren Brusit'in $[\text{Mg}(\text{OH})_3]$ yapısı oktahedral tabakalı yapılardır. Brusitin yapısındaki bütün oktahedral alanlar OH^{-1} anyonuyla işgal edilmiştir. Gibsitin yapısında ise her üçüncü katyon alanları boştur ve hepsi OH^{-1} anyonudur.



Tabakalı silikatların iki grubu yanda verilmektedir.

- 1- Her bir O ve OH iyonu Mg^{+2} ve Fe^{+2} gibi, üç tane iki değerlikli katyonla çevrelenmiş **trioktahedral** tabakalı silikatlar,
- 2- Her bir O ve OH iyonu Al^{+3} gibi, iki tane üç değerlikli katyonla çevrelenmiş **dioktahedral** tabakalı silikatlar,

Çeşitli tabakalı silikatların yapısını brusit'in ve gibsit'in yapısına benzeterek inşa edebilebilir.



Trioctahedral fillosilikatlarda; katyon olarak Mg^{+2} iyonunu kabullenmiş, *gibsit* benzeri oktahedral tabakaların yapısı temel alınmıştır.

Dioctahedral fillosilikatlarda ise; katyon olarak Al^{+3} iyonunu kabullenmiş, *brusit* benzeri oktahedral

tabakaların yapısı temel alınmıştır.

Brusit ve gibsitin dışında ; lazardit, kaolinit, pudra, profilin, filogibit, muskovit, clintonit, margarit, klorit ve en önemli yapılardan biri olarak vermiculit gibi killeri de bulunmaktadır (Nelson, 2003).

1.5.2. Kil minerallerinin belirlenmesi

Killerin tanınmasında son senelerde geliştirilen yeni yöntem ve tekniklerin yanında başlıca tanıma vasıtaları şunlardır:

1.5.2.1. X ışınları difraksiyonu.

Çabuk netice veren hassas bir metot olduğundan en çok başvurulmuş vasıta. Bu yöntemle kil içindeki kil mineralleri ve kuars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddeler de tespit edilebilir.

1.5.2.2. Diferansiyel termik analiz (DTA)

Bir madde içinde bulunan termik değişimlerin tespiti esasına dayanır. Kil malzemesi 1000 dereceye kadar düzenli olarak artan bir ısıyla ısıtılır. Isınma esnasında meydana gelen buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon değişimi, bozulma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları veya şebeke yapısının sebep olduğu termal reaksiyonlar ve malzemede bulunan diğer elemanlara bağlı reaksiyonlar kaydedilir.

1.5.2.3. Elektron mikrografları

Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun bunların tayinine yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu tespit edilmiştir. Meselâ, kaolinitlerin heksagonal şekli, alfa sepiolitlerin lifi şekilleri gibi. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımıyla kil mineralinin cinsi tayin edilmektedir.

1.5.2.4. Petrografik mikroskop

Çok fazla başvurulmaz fakat önemli bir yardımcı alettir.

1.5.2.5. Boyama deneyleri

Kaolinit gibi bazı kil minerallerinin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve bu sebeple boyama deneylerinde az veya hiç renk vermedikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında montmorillonit gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip minerallerin benzidin ile güzel renk reaksiyonları verdiği ispatlanmıştır.

1.6. Çalışılan Killer Hakkında Bilgi

Aşağıdaki çizelge çalışılan killerin kimyasal sonuçlarını verir.

Çizelge 1.1 Kullanılan kil minerallerinin kimyasal analizi

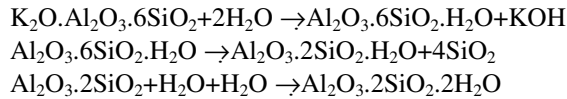
Bileşenler	Reşadiye kaolini (% Ağırlıkça)	Kütahya bentoniti (% Ağırlıkça)
SiO ₂	45,90	71,60
Al ₂ O ₃	37,55	13,15
Fe ₂ O ₃	0,56	0,66
TiO ₂	0,66	0,07
CaO	0,59	2,23
MgO	0,17	2,79
Na ₂ O	0,21	0,26
K ₂ O	0,53	0,36
kk ^a	13,65	8,45
Diğerleri	0,18	0,43

a: 1000°C’de kızdırma kaybı

1.6.1. Kaolin

Kaolin ham maddesini oluşturan en önemli mineral Kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄) olup alüminyum hidro-silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killer yer almaktadır. Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar Kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır.

Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al₂O₃ içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur.



Özellikle kağıt dolguda Avrupa kaolinle birlikte kalsit te kullanmaktadır. Kuşe-kaplama kağıtta da benzer durum söz konusu olup, özellikle kuşe kağıtta kaolinin kalite bakımından avantaj ve üstünlüğü vardır.

1.6.2. Bentonit

Başlangıçta Wyoming'de (USA) Ford-Benton yakınlarında bulunmuştur. Kolloidal özellik gösteren, plastisitesi yüksek olan bir kil çeşididir. Amerika'da Bentonit adı verilmiştir.

Daha sonra Fransa'nın Montmorillon bölgesinde de aynı kil bulunduğu Montmorillonit adı verilmiştir. Bentonitle birlikte kuvars, mika, feldspat, pirit ve diğer bazı mineraller bulunur. Kil minerallerinin bir çeşidi olan bentonitin genel kimyasal formülü;



Kimyasal özelliklerine göre iki gruba ayrılır:

- a) Sodyum Bentoniti: Genelde ağırlıklı olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti şeklinde işlenir ve kullanılır.
- b) Kalsiyum Bentoniti: Özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır.

Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran sodyum bentonitinde 8-10 kata kadar ulaşmaktadır.

Rengi beyaz, gri, pembe, yeşil olabilir.

Kullanım alanları ise başlıca;

Döküm kumu ve paketleme, sondajlarda, gıda sanayisinde;

- Berraklaştırma (bira, şarap, meyve suları)
- Ağartma işlemlerinde (yağ sektöründe)

kağıt, lastik, gübre sanayisinde, yangın söndürücülerde, boya, ilaç ve seramik sanayisinde ve katalizör olarak kullanılır (Heyding ve ark., 1960).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

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

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

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

Genel olarak kullanılan adsorpsiyon izoterm denklemleri; Ca-doyurulmuş kaolinitin, montmorillonitin ve her iki kilin orjinalleri üzerindeki kurşun ve kadmiyumun sorpsiyon verileriyle uyumunu belirtmişlerdir (Altın ve ark. 1997).

Langmuir-Freundlich, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich, yarışmalı Langmuir ve bu kilin bazı modifiye formları deneysel verilerle uyumunu göstermişlerdir ve bu uyumu karşılaştırmışlardır. Langmuir ve Freund-temel izotermelerinin ayarlanabilir parametrelerini doğrusal olmayan en küçük kareler analiziyle tahmin etmişlerdir. Sorpsiyon metodu boyunca tekli ve çoklu desorpsiyon iyonlarının her ikisi için de yüzeyin heterojen olarak etkilenebilmesine izin veren bu iki izoterm uygulaması çalışmışlardır. Sonuç olarak, Redlich-Petersen, Toth, orjinal ve Dubinin-Radushkevich modifiye formlarının izotermeleri; işlenmemiş ve Ca-doyurulmuş killerin her ikisi için düşük ve yüksek konsantrasyon aralığında daha kuvvetli olduğunu, eğitimdeki değişimin kadmiyum adsorpsiyonu için gözlemlenirken, Ca-doyurulmuş kil için yarışmalı-Langmuir adsorpsiyon izotermeleri kurşun adsorpsiyonuyla yüksek oranda uyumunu açıklamışlardır.

Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonuna karşılık pH grafikleri sergilenmiştir. Kil ve metalik iyon ne olursa olsun, asidik şartlarda sorblanmış kesimin sabit kaldığını ve kısa pH dağılımında tutuşu oldukça artış gösterir. Sözü edilen kısa pH dağılımları: BSAB (bir teknik ticari bentonittir, %80 oranında Na-montmorillonit içerir) üzerinde Pb 2+ için $5.5 < \text{pH} < 6.5$, SWy-2 üzerinde Pb 2+ için $6 < \text{pH} < 7$, ve iki kil üzerindeki Cd2+ için $8 < \text{pH} < 9$. Asidik şartlardaki düşük sorpsiyon, proton ve metalik katyonlar arasındaki çekişmeyle açıklanabilir. Kurşun ve kadmiyum sorpsiyonu arasındaki farklılıklar, sorpsiyonun artmaya başladığı pH değerini ve maksimum adsorpsiyondaki pH değerini etkiler. Sonuç olarak, çökelme olgusunu ihmal etmek amacıyla, sabitlerde uyum sağlamak için sadece bu pH değerleri altındaki deneysel veriler göz önünde bulundurulmuştur.

İyon değişimi, sorpsiyonun temel olgusu olarak görülüyor ama düşük pH değerlerinde, protonlarla olan çekişme çok önemlidir. Kil ne olursa olsun, kurşun tutumu kadmiyum tutumundan daha fazla olduğu bulunmuştur (Barbier ve ark., 2000).

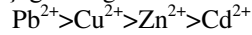
Mervette ve ark. (2002), Na-montmorillonit kili üzerine Cu iyon değiştirme kinetiği 20, 30 ve 40°C ta, su, metanol ve etanolda araştırmışlardır. Termodinamik aktivasyon parametrelerini hesaplamışlardır. Sulu çözeltide, her iki alkolden de daha düşük hızları ve daha yüksek aktivasyon enerjilerini (E_a) gözlemişlerdir. E_a değerleri, suda 20,88 kJmol⁻¹ dan, etanolda 9,20 kJmol⁻¹ 'a değişirken, 20°C' ta hız sabiti (k) suda 0,111 ppm⁻¹s⁻¹ den, etanolda 0,205 ppm⁻¹s⁻¹ 'a değiştiğini göstermişlerdir. Adsorpsiyon prosesini etkileyen temel faktör, çözücülerin molar aktivasyon enerjilerindeki farklılıktan dolayı, adsorplanan Cu katyonlarının, ilk bakışta alkollerin sudakilerden daha büyük mobilitesi olduğunu açıklamışlardır.

Belirlenmiş izokinetik sıcaklıklarda reaksiyonun entalpi-kontrollü olduğunu, çözücü ve kil yüzeyi arasındaki etkileşmenin önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir.

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 belirlemiştir. Sonuçta ise, Na-montmorillonit' in toplam kapasitesinin çalışılan tüm metalleri oldukça iyi tuttuğunu ispatlamışlardır. Killeri metallerin adsorplama sırasının ise Mn < veya = Pb < veya = Cd < veya = Zn < Ni < Cu < Cr olduğunu göstermişlerdir.

Nijerya'nın Delta eyallerindeki Ubulu-ukwu'dan elde edilmiş kaolin 200 µg mL⁻¹ sülfat ve fosfat anyonlarıyla değiştirilerek, sırasıyla sülfatla ve fosfatla değiştirilmiş tutucu maddelere dönüştürülmüştür. Dört metal iyonun(Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) adsorpsiyonu metal iyon konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır.

Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ metalleri; ortalama 93.28%, 80.94%, 68.99%, ve 61.44% tutunma kapasitesi gösterir. Çeşitli madde tutucular için metal iyonların büyüklük sırası aşağıdaki gibidir:



Desorpsiyon çalışmaları; fosfatla değiştirilmiş madde tutucuların metal iyonları daha fazla tuttuğu gözlemlenmiştir. Bunu ise sülfatla değiştirilmiş kil ve değiştirilmemiş kil takip etmektedir. (Adebowale ve Unuabonah, 2004).

Brald (2004), topraklarda Cd, Cr, Pb, Cu, Mn, Zn ve Co 'ın bireysel davranışlarını açıkladı. Cd adsorpsiyonu, topraklarda kadmiyumla sorpsiyon yerleri için yarışan veya Cd'u topraklardan desorbe edebilen iki değerlikli Ca ve Zn gibi rekabet eden katyonların varlığıyla kuvvelice etkilendiğini tespit etmiştir. Topraklarda Cr'un adsorpsiyon ve çöktürme davranışı, katı ve sulu ortam arasındaki bölümlenme işlemlerinin çoğunu kontrol eden, redoks potansiyeli, yükseltgenme hali, pH, toprak mineralleri, rekabet eden iyonlar, kompleksleşme etmenleri ve diğerleri gibi faktörlerin bir çeşidi ile kontrol etmiştir. Cr(VI) için en kuvvetli ilgiyi Fe oksitler ve bunu takiben Al₂O₃, kaolin ve montmorillonit gösterdiği tespit etmiştir. Cr(III), Fe ve Mn oksitler ve kil mineralleri ile hızlıca ve özel olarak adsorplamıştır.

Cr(III)'un adsorpsiyonu, pH ve toprak organik maddelerin içeriği ile artarken, rekabet eden katyonların veya çözeltide çözünmeyen organik ligantların varlığıyla azaldığını göstermiştir. Pb'un topraklar ve kil mineralleri üzerindeki adsorpsiyonu, konsantrasyonların geniş bir aralığı üzerinde ya Langmuir ya da Freundlich izotermine uyduğu bulmuştur. Topraklardaki karbonat içeriği, Pb davranışını kontrol etmede önemli bir rol oynar, Cu, toprak organik madde için kuvvetli bir ilgi gösterir, topraklarda Cu için en önemli çöktürücüler, Fe ve Mn oksitler, toprak organik madde, sülfidler ve karbonatlardır, toprak çözeltide Cu, birincil olarak çözünür organiklerle kompleksleşmiş bir formda bulunur, Mn kil mineralleri tarafında kuvvetlice adsorplanır ve Mn adsorpsiyonu pH'ın artışıyla arttığını bulmuştur. Kalkerli topraklarda, CaCO_3 'e kemisorpsiyon ve müteakiben MnCO_3 'ün çökmesi önemli bir alıkoyma mekanizmasıdır. Zn, kil mineralleri tarafında kolaylıkla adsorplarken, Zn, çoğunlukla, karbonatlar tarafında adsorpsiyonu, Zn hidroksitlerin veya karbonatların çökmesi veya çözünmez kalsiyum zinkatin oluşumuna bağlı olarak bulunmaz. Co, toprakta Co için önemli bir çöktürücü olduğu görülmüş, sulu Fe ve Mn oksitlerde biriktiğini bulmuştur.

Deneyimizin ikinci aşamasında ki katyon değiştirme kapasiteleri hakkında ise pH etkisi ve iyonik kuvvetin etkisinin önemi açıklanmıştır.

Gillman (1998), çoklu yüzeyli katıların pH=4-6, iyonik kuvvetin=0.003-0.05 aralığında katyon değiştirme kapasitesini hesaplamıştır. Sonuçta, değişken yüklü katılar için elektrolit iyonik kuvvette makul değişimlerin katyon değişimi üzerindeki etkisi pH değerlerindeki değişimin etkisi kadar olduğunu bulmuştur.

Chi,ve Eggleton (1999) yayınlarında, değişebilir katyonlar daha sık, minerallerin kenarlarındaki bazal (OH) yüzeylerinde görüldüğünü ifade etmiştir. Kaolinitin katyon değiştirme kapasitesi pH değerine ve parçacık boyutuna oldukça bağlı olduğunu ve bazal yüzeylerde ortaya çıkan hidroksillerin sulu çözeltide iyonize edildiğini açıklamışlardır. Kenarlardaki negatif yüklerin ve açığa çıkan bazal hidroksillerin miktarı pH'ya ve diğer iyonların miktarına bağlı olduğunu ve bunun da daha yüksek KDK değerlerini verdiğini açıklamışlardır.

Barbier ve ark. (2000), yaptıkları araştırmalar sonucu; negatif yüklü durumda olan bentonit kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorpladığını belirtmişlerdir. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunur, zayıf elektriksel kuvvetle tutulduğunu ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebildiğini açıklamışlardır. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilediğini bulmuşlardır. Kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki etkileşimde etkin olan parametrelerden birisi pH olduğunu ve düşük pH değerleri ağır metallerin kil mineralleri üzerinde adsorplanma seviyesini azalttığını açıklamışlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

1. Unicam 926 model alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi
2. Etüv
3. Elektronik terazi
4. Termostatlı karıştırıcı
5. Magnetik karıştırıcı
6. Santrifüj
7. Elek
8. Cam malzeme olarak; erlen, beher, pipet, mezür, balon joje, büret
9. pH metre

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Killerin yüzeylerini değiştirmek için H_2SO_4 ve NaOH kullanıldı.

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ve $CdCl_2 \cdot H_2O$ ağır metallerinin farklı konsantrasyondaki çözeltileri kullanıldı.

Kasyon değiştirme kapasitesini hesaplamak için metilen mavisi ve sülfürik asit kullanıldı.

3.1.3. Adsorbanlar

Yüzeyi değiştirilmiş bentonit ve kaolin killeri kullanıldı.

3.2. Yöntem

Bentonit ve kaolin 250ml, 3N'lik H_2SO_4 ve 3N'lik NaOH ile 5'er saat kaynatılarak yüzeyleri değiştirildi. Yüzeyleri değiştirilmiş bu killerin pH'ları saf su ile yıkanarak $pH = 6 - 7.5$ aralığında sabitlendi. Sonra her bir kil 200-400 mesh aralığındaki elekten geçirilerek tanecik boyutu küçültüldü. 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 70 mg/L konsantrasyonlarından hazırlanan metal çözeltileri; 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarında orijinal, asitli ve bazlı kil numuneleriyle belli zaman aralıklarında 3 saat çalkalandı. Bu süre sonlarında her bir numunenin atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde ölçümü yapıldı.

Deneyin ikinci aşamasında her bir kilin pH değeri sabit tutularak katyon değiştirme kapasitesi hesaplandı. Bu metod metilen mavisinin tanecikler üzerinde adsorpsiyonuna dayanmaktadır. 1g kil örneği 150 ml saf su ile homojen bir şekilde karıştırıldı. Süspansiyonun pH'ı H_2SO_4 eklenerek 3.8 arasına ayarlandı. Bu süspansiyon üzerine 0.01N metilen mavisi çözeltisinden 2'er ml eklenerek 2dk karıştırıcı ile karıştırıldı. Cam bir çubuk yardımıyla süzgeç kağıdına süspansiyondan bir damla damlatıldı. Açık mavi hale arandı.

$$KDK = E \cdot V / W$$

KDK: meg/100g kil

V: Harcanan metilen mavisi miktarı, ml

E: Metilen mavisinin derişimi (0.01N)

W: Alınan kil miktarı, g

4. BULGULAR

4. 1. Katyon Değişirme Kapasitesi

Bu metod metilen mavisinin tanecikler üzerinde adsorpsiyonuna dayanmaktadır. 1g kil örneği 150 ml saf su ile homojen bir şekilde karıştırıldı. Süspansiyonun pH'ı H_2SO_4 eklenerek 3.8 arasına ayarlandı. Bu süspansiyon üzerine 0.01N metilen mavisi çözeltisinden 2'şer ml eklenerek 2dk karıştırıcı ile karıştırıldı. Cam bir çubuk yardımıyla süzgeç kağıdına süspansiyondan bir damla damlatıldı. Açık mavi hal arandı. Aşağıdaki ml 'lerde en iyi sonuç gözlemlendi.

Orjinal kaolin: 19ml (orj. pH = 6,62 pH = 3,36)
 Bazlı kaolin: 18ml (orj. pH = 8,00 pH = 3,39)
 Asitli kaolin : 15ml (org. pH = 4,56 pH = 3,38)

Orjinal bentonit: 60ml (orj. pH = 6,30 pH = 3,38)
 Bazlı bentonit: 44ml (orj. pH = 8,03 pH = 3,38)
 Asitli bentonit: 35ml (orj. pH = 5,36 pH = 3,38)

$$KDK = E \cdot V / W \quad (4.1)$$

KDK: meg/100g kil

V: Harcanan metilen mavisi hacmi, ml

E: Metilen mavisinin derişimi (0.01N)

W: Alınan kil miktarı, g. (4.1) formülüne göre değerler hesaplandı.

Çizelge 4.1. Çalışılan killerin katyon değişirme kapasiteleri

	E	V	w	Sonuç (KDK)
Orjinal kaolin	0,01	19	1	0,19
Bazlı Kaolin	0,01	18	1	0,18
Asitli kaolin	0,01	15	1	0,15
Orjinal Bentonit	0,01	60	1	0,60
Bazlı bentonit	0,01	44	1	0,44
Asitli Bentonit	0,01	35	1	0,35

4. 2. Tutunan Madde Miktarı ve Yüzdesi

Kil gramı başına herhangi bir t zamanında adsorplanan ağır metal miktarı q_t (mg/g kil), aşağıdaki gibi bir kütle denkliği bağıntısından hesaplandı.

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{W} \quad (4.2)$$

Burada C_0 (mg/L) ve C_t (mg/L) sırayla başlangıç ve herhangi bir t zamanındaki ağır metal konsantrasyonudur. V çözeltinin hacmi (mL) ve W (g) kullanılan kilin kütlesidir. Tutunma yüzdeleri ise;

$$\% \text{ Tutunma} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.3)$$

bağıntısında hesaplanmıştır. Farklı sıcaklık ve farklı başlangıç derişiminde ağır metallerin orijinal, asitli ve bazlı killer üzerinde tutunan madde miktarı ve tutunma yüzdeleri çizelge 4.2-4.5 te verilmiştir

Bakır ve kadmiyum için hazırladığımız konsantrasyonlar atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu konsantrasyonlar farklı olarak okundu. Örneğin Cu ve Cd için hazırlanan derişimler sıra ile 10, 30, 50 ve 70 mg/L iken; atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu değerler Cu için sırayla 7.60, 23.31, 40.65 ve 45.38 mg/L ve Cd için sırayla 8.37, 13.01, 15.98 ve 15.78 mg/L olduğu görüldü. Hesaplamalarda bu elde edilen değerler kullanıldı.

Çizelge 4.2. Değişik sıcaklık ve değişik başlangıç konsantrasyonlarda Cu'nın orijinal, asitli ve bazlı bentonit kili üzerinde dengede tutunan miktar ve adsorpsiyon yüzdesi

25°C			35°C			45°C		
C ₀	Q _e	Ad	C ₀	Q _e	Ad	C ₀	Q _e	Ad
(mgL ⁻¹)	(mgg ⁻¹)	(%)	(mgL ⁻¹)	(mgg ⁻¹)	(%)	(mgL ⁻¹)	(mgg ⁻¹)	(%)
Orijinal								
7,607	7,536	99,1	7,607	7,580	99,6	7,607	7,570	99,5
23,316	23,240	99,7	23,316	23,290	99,9	23,316	23,130	99,2
40,651	40,450	99,5	40,651	40,490	99,6	40,651	40,450	99,5
45,386	44,890	98,9	45,386	45,310	99,8	45,386	45,210	99,6
H ₂ SO ₄								
7,607	7,570	99,5	7,607	7,560	99,4	7,607	7,510	98,7
23,316	20,920	89,7	23,316	21,320	91,4	23,316	21,180	90,8
40,651	17,160	42,2	40,651	29,370	72,2	40,651	28,350	69,7
45,386	19,170	42,2	45,386	25,250	55,6	45,386	0,000	0,0
NaOH								
7,607	7,490	98,5	7,607	7,540	99,1	7,607	7,550	99,3
23,316	23,100	99,1	23,316	23,220	99,6	23,316	23,190	99,5
40,651	40,370	99,3	40,651	40,440	99,5	40,651	40,430	99,5
45,386	45,200	99,6	45,386	45,180	99,5	45,386	45,180	99,5

Çizelge 4.3. Değişik sıcaklık ve değişik başlangıç konsantrasyonlarda Cu'nun orijinal, asitli ve bazlı kaolin kili üzerinde dengedeki tutunan miktar ve adsorpsiyon yüzdesi

25°C			35°C			45°C		
C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)
Orijinal								
7,61	7,48	98,3	7,61	7,53	98,9	7,61	7,54	99,1
23,32	23,03	98,8	23,32	23,10	99,1	23,32	23,16	99,3
40,65	37,61	92,5	40,65	35,96	88,5	40,65	38,27	94,1
45,39	40,79	89,9	45,39	41,07	90,5	45,39	42,16	92,9
H ₂ SO ₄								
7,61	7,60	99,9	7,61	7,53	98,9	7,61	7,57	99,5
23,32	23,22	99,6	23,32	22,98	98,5	23,32	23,13	99,2
40,65	35,04	86,2	40,65	37,78	92,9	40,65	31,50	77,5
45,39	25,11	55,3	45,39	45,11	99,4	45,39	29,68	65,4
NaOH								
7,61	7,55	99,2	7,61	7,54	99,2	7,61	7,54	99,2
23,32	23,31	100,0	23,32	23,29	99,9	23,32	23,26	99,8
40,65	40,62	99,9	40,65	40,62	99,9	40,65	40,59	99,8
45,39	45,36	99,9	45,39	45,33	99,9	45,39	40,59	89,4

Çizelge 4.4. Değişik sıcaklık ve değişik başlangıç konsantrasyonlarda Cd'nin orijinal, asitli ve bazlı bentonit kili üzerinde dengedeki tutunan miktar ve adsorpsiyon yüzdesi

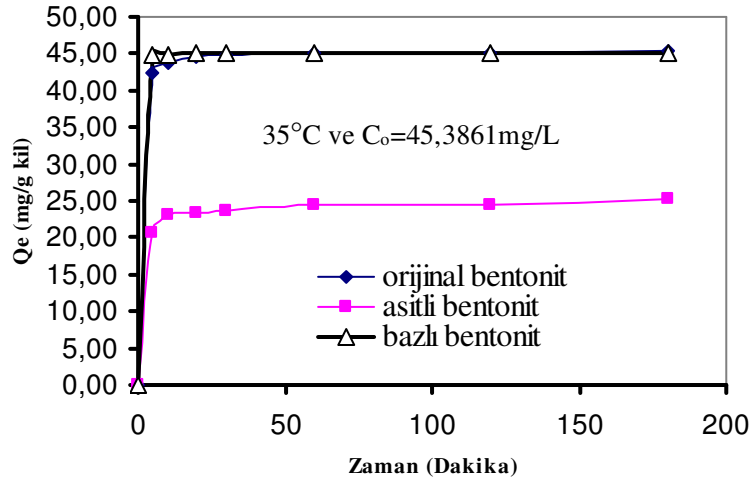
25°C			35°C			45°C		
C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)
Orijinal								
8,37	8,05	96,2	8,37	8,06	96,2	8,37	8,30	99,2
13,02	11,90	91,4	13,02	12,02	92,3	13,02	11,62	89,3
15,99	14,51	90,7	15,99	13,29	83,1	15,99	12,99	81,2
16,78	15,49	92,3	16,78	12,98	77,3	16,78	14,83	88,4
H ₂ SO ₄								
8,37	8,31	99,3	8,37	8,33	99,5	8,37	8,34	99,6
13,02	12,45	95,7	13,02	12,79	98,3	13,02	12,28	94,3
15,99	8,87	55,5	15,99	8,32	52,1	15,99	13,41	83,8
16,78	7,71	45,9	16,78	10,62	63,3	16,78	7,56	45,0
NaOH								
8,37	8,05	96,2	8,37	8,12	97,0	8,37	8,36	99,9
13,02	11,90	91,4	13,02	13,01	99,9	13,02	12,98	99,7
15,99	14,51	90,7	15,99	15,92	99,6	15,99	15,96	99,9
16,78	15,49	92,3	16,78	16,45	98,0	16,78	16,77	99,9

Çizelge 4.5. Değişik sıcaklık ve değişik başlangıç konsantrasyonlarda Cd'nin orijinal, asitli ve bazlı kaolin kili üzerinde dengedeki tutunan miktar ve adsorpsiyon yüzdesi

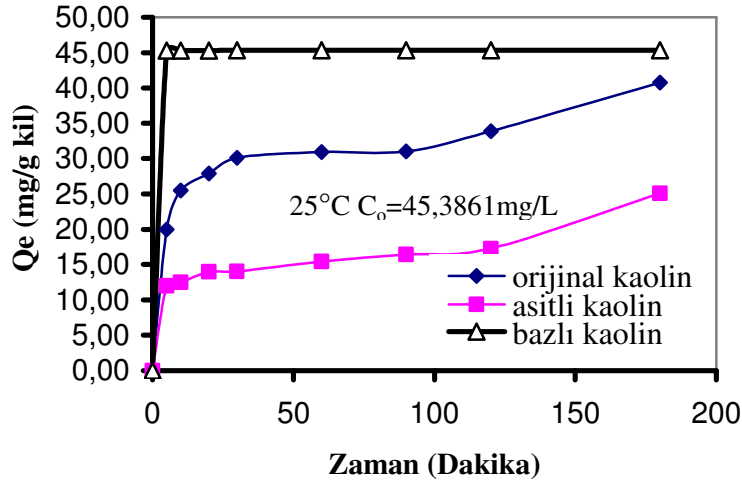
25°C			35°C			45°C		
C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)	C ₀ (mgL ⁻¹)	Q _e (mgg ⁻¹)	Ad (%)
Orijinal								
8,37	8,04	96,0	8,37	7,93	94,7	8,37	7,98	95,3
13,02	10,70	82,2	13,02	12,33	94,7	13,02	10,99	84,4
15,99	11,69	73,1	15,99	14,86	92,9	15,99	12,82	80,2
16,78	10,57	63,0	16,78	11,05	65,9	16,78	6,88	41,0
H ₂ SO ₄								
8,37	8,35	99,7	8,37	7,65	91,4	8,37	7,75	92,5
13,02	7,15	54,9	13,02	7,35	56,4	13,02	5,70	43,8
15,99	3,11	19,5	15,99	10,82	67,7	15,99	1,59	9,9
16,78	2,87	17,1	16,78	6,06	36,1	16,78	2,04	12,2
NaOH								
8,37	8,34	99,6	8,37	8,36	99,9	8,37	8,36	99,9
13,02	12,98	99,7	13,02	12,98	99,7	13,02	12,97	99,6
15,99	15,93	99,6	15,99	15,88	99,3	15,99	15,89	99,4
16,78	16,72	99,6	16,78	16,72	99,6	16,78	16,69	99,5

4. 3. Adsorbanın Etkisi

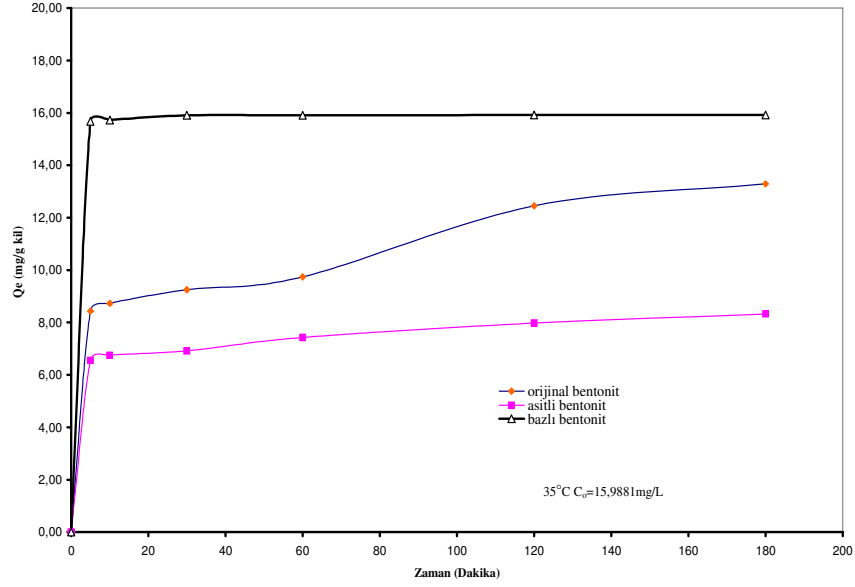
Aşağıdaki şekiller (4.1-4.4) farklı sıcaklık ve başlangıç derişimlerinde bakırın ve kadmiyumun, orijinal, asitli ve bazlı killer üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimini göstermektedir.



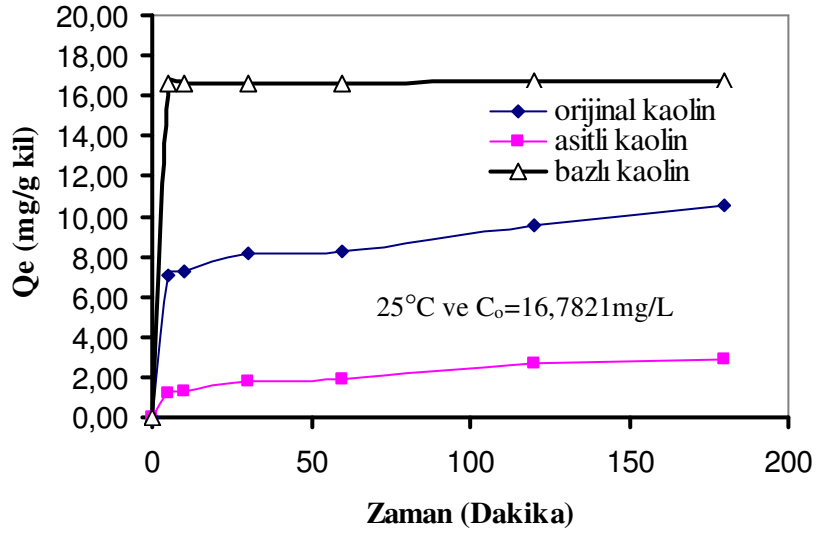
Şekil 4.1. 35°C'ta ve $C_0=45,3861\text{mg/L}$ başlangıç derişiminde bakırın orijinal, asitli ve bazlı bentonit üzerindeki adsorpsiyonu.



Şekil 4.2. 25°C'ta ve $C_0=45,3861\text{mg/L}$ başlangıç derişiminde bakırın orijinal, asitli ve bazlı kaolin üzerindeki adsorpsiyonu.



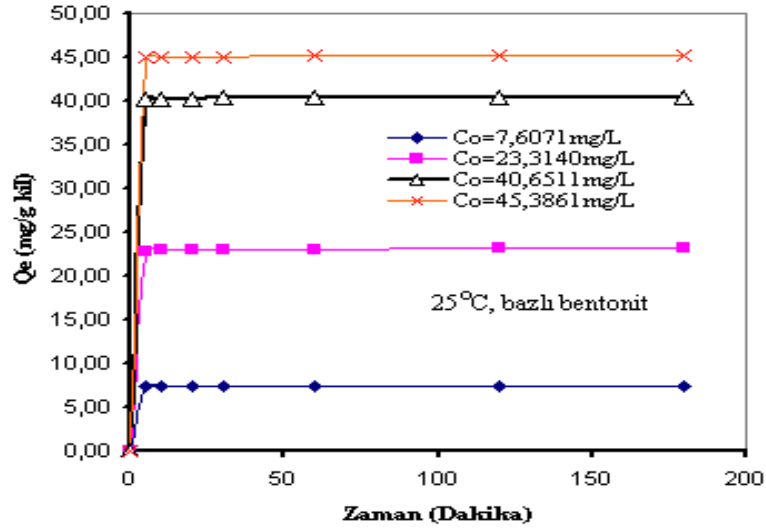
Şekil 4.3. 35°C 'ta ve $C_0=15,9881\text{mg/L}$ başlangıç derişiminde kadmiyumun orijinal, asitli ve bazlı bentonit üzerindeki adsorpsiyonu.



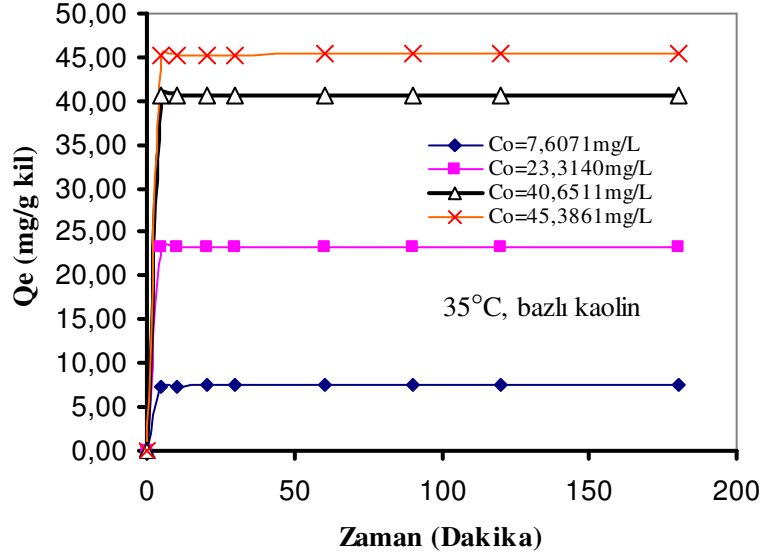
Şekil 4.4. 25°C 'ta ve $C_0=16,7821\text{mg/L}$ başlangıç derişiminde kadmiyumun orijinal, asitli ve bazlı kaolin üzerindeki adsorpsiyonu

4. 4 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

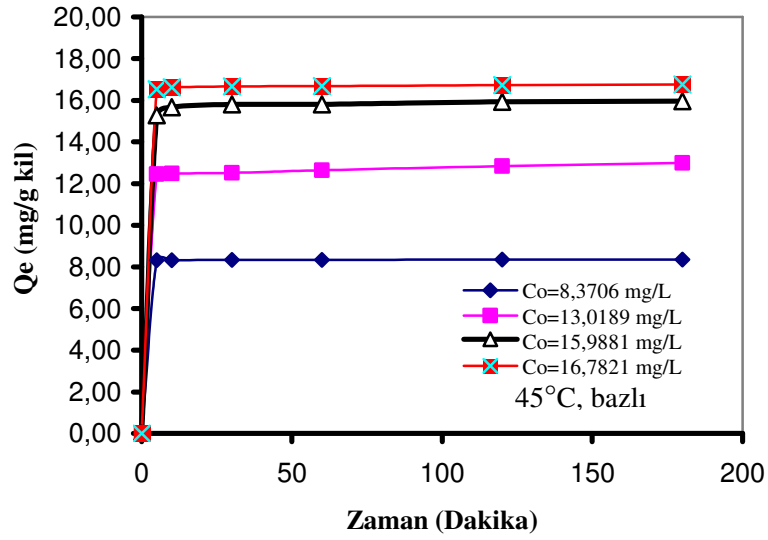
Maksimum adsorpsiyon denge zamanını bulmak için farklı başlangıç konsantrasyonlardaki ağır metallerin killer üzerindeki adsorpsiyonu, temas süresinin bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Herhangi bir zamandaki her gram kil başına adsorplanan ağır metal miktarına q_t (mg/g kil) karşı temas süresinin grafikleri şekiller 4.5 -4.8 'de görülmektedir.



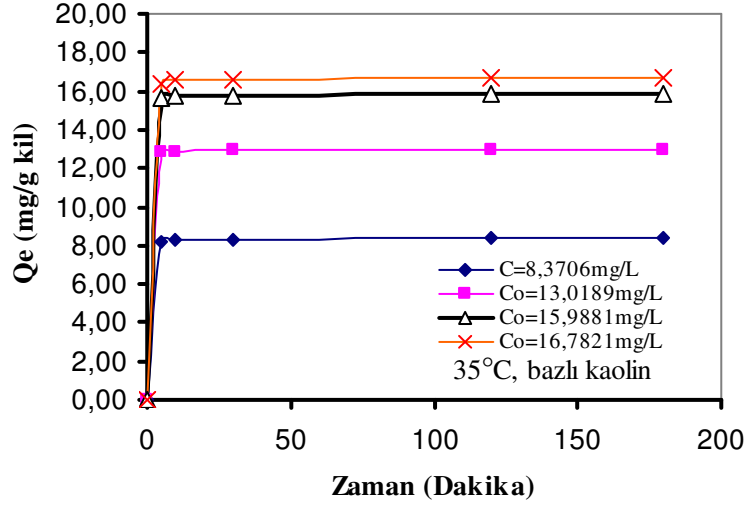
Şekil 4.5. 25°C 'ta farklı başlangıç konsantrasyonlarında bakırın bazlı bentonit üzerinde tutunan miktarının adsorpsiyon zamanı ile değişimi.



Şekil 4.6. 35°C 'ta farklı başlangıç konsantrasyonlarında bakırın bazlı kaolin üzerinde tutunan miktarının adsorpsiyon zamanı ile değişimi.



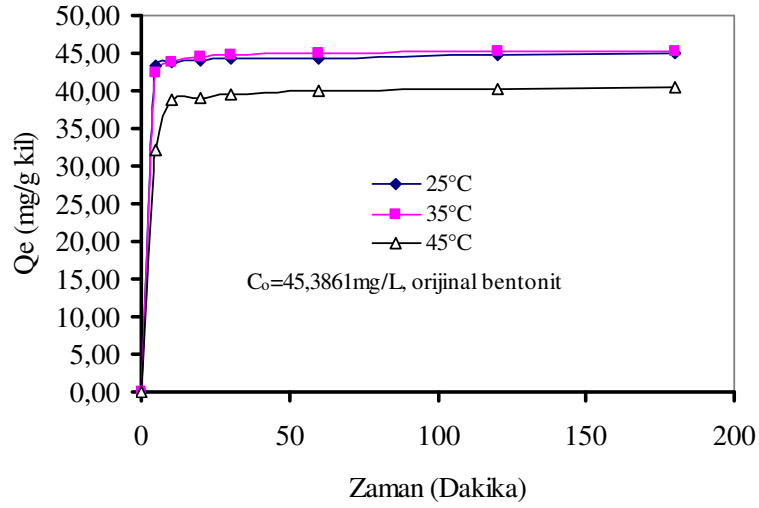
Şekil 4.7. 45°C 'ta farklı başlangıç konsantrasyonlarında kadmiyumun bazlı bentonit üzerinde tutunan miktarının adsorpsiyon zamanı ile değişimi.



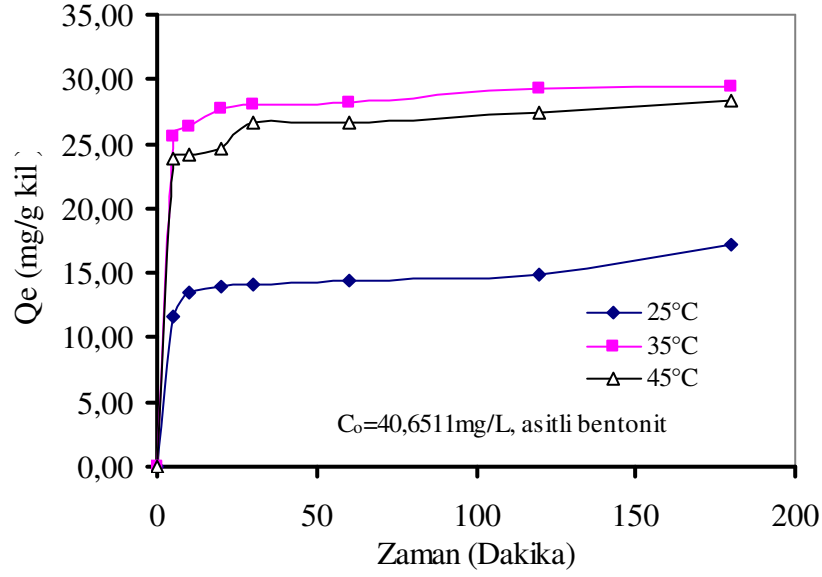
Şekil 4.8. 35°C 'ta farklı başlangıç konsantrasyonlarında kadmiyumun bazlı kaolin üzerinde tutunan miktarının adsorpsiyon zamanı ile değişimi.

4. 5. Sıcaklığın Etkisi

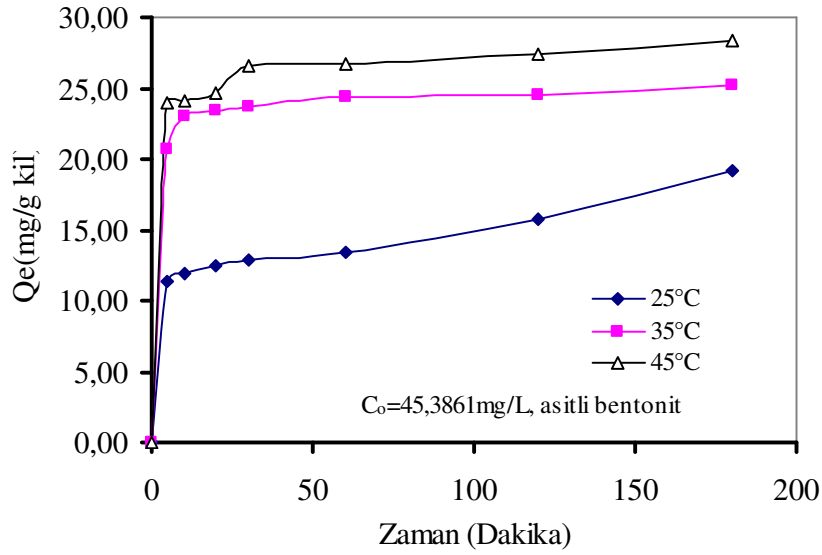
Şekiller 4.9-4.16 farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon yoğunluğuna karşı (q_e) zaman grafiğini göstermektedir.



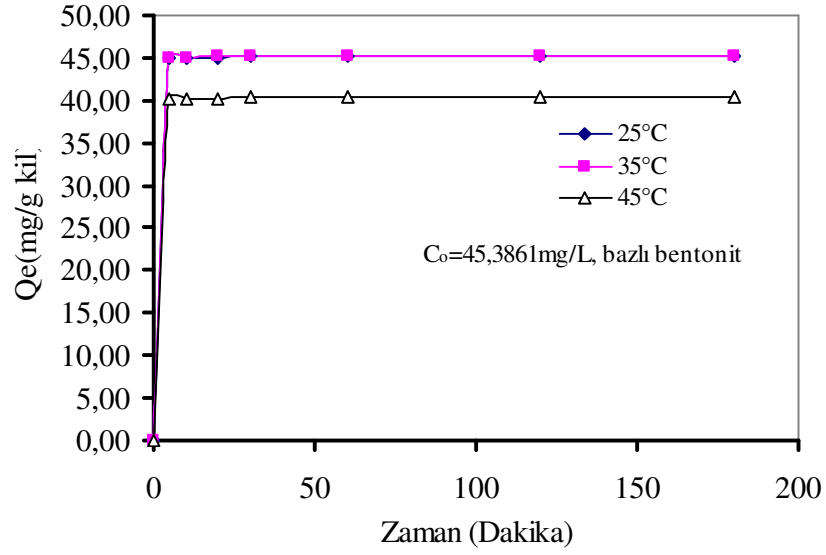
Şekil 4.9. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_0=45,6511/L$ başlangıç konsantrasyonundaki bakırın orijinal bentonit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.



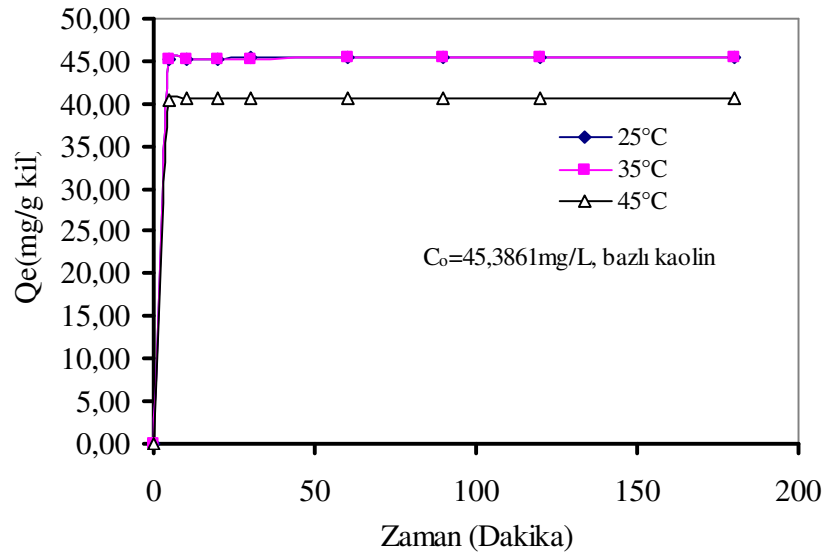
Şekil 4.10. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_0=40,6511\text{mg/L}$ başlangıç konsantrasyonundaki bakırın asitli bentonit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.



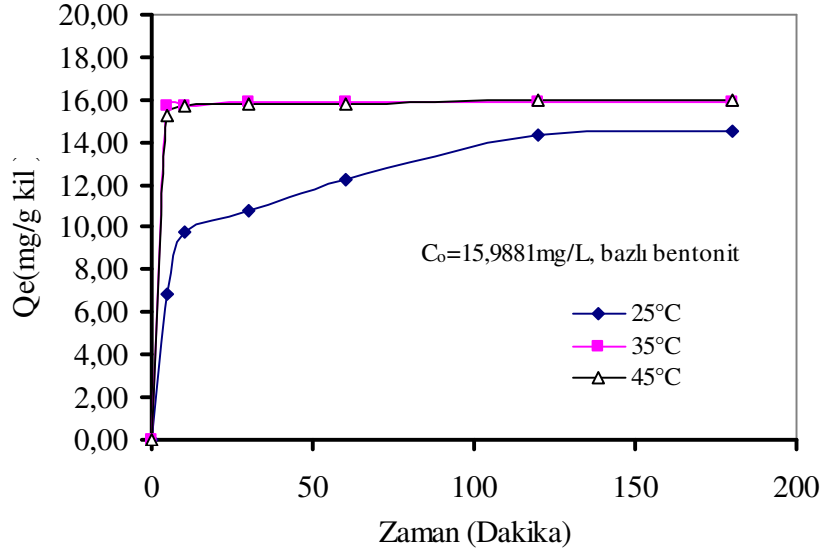
Şekil 4.11. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_0=45,3861\text{mg/L}$ başlangıç konsantrasyonundaki bakırın asitli bentonit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.



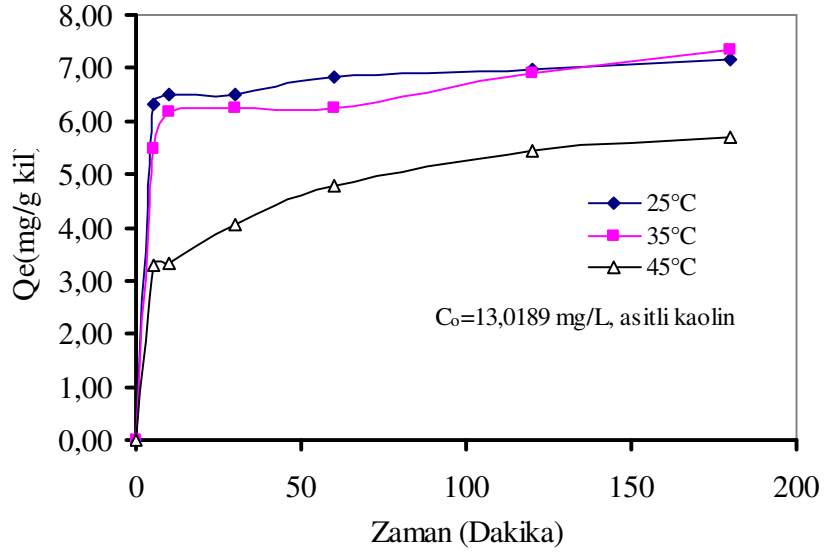
Şekil 4.12. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_o=45,3861/L$ başlangıç konsantrasyonundaki bakırın bazlı bentonit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.



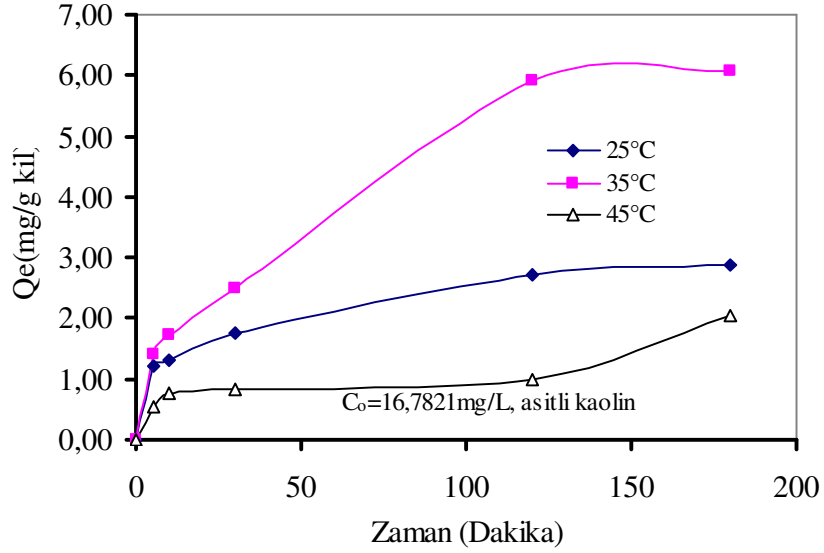
Şekil 4.13. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_o=45,3861mg/L$ başlangıç konsantrasyonundaki bakırın bazlı kaolin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.



Şekil 4.14. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_0=15,9881 \text{ mg/L}$ başlangıç konsantrasyonundaki kadmiyumun bazlı bentonit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.



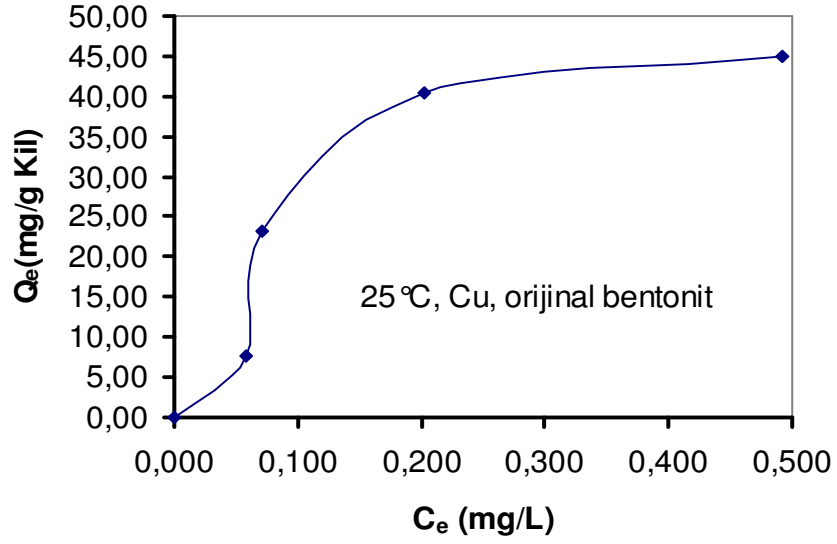
Şekil 4.15. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_0=13,0189 \text{ mg/L}$ başlangıç konsantrasyonundaki kadmiyumun asitli kaolin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.



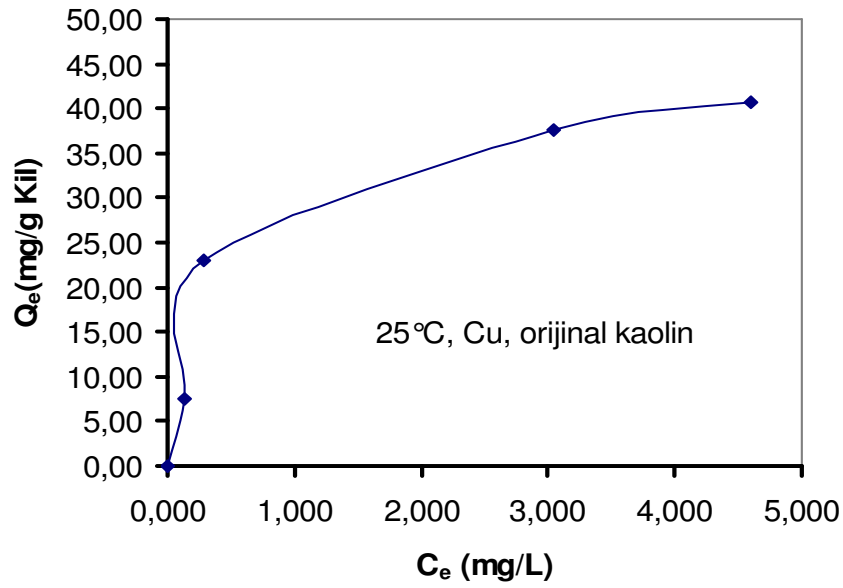
Şekil 4.16. Sıcaklığın ve temas süresinin $C_o=16,7821\text{mg/L}$ başlangıç konsantrasyonundaki kadmiyumun asitli kaolin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.

4. 6. Denge Adsorpsiyon İzotermi

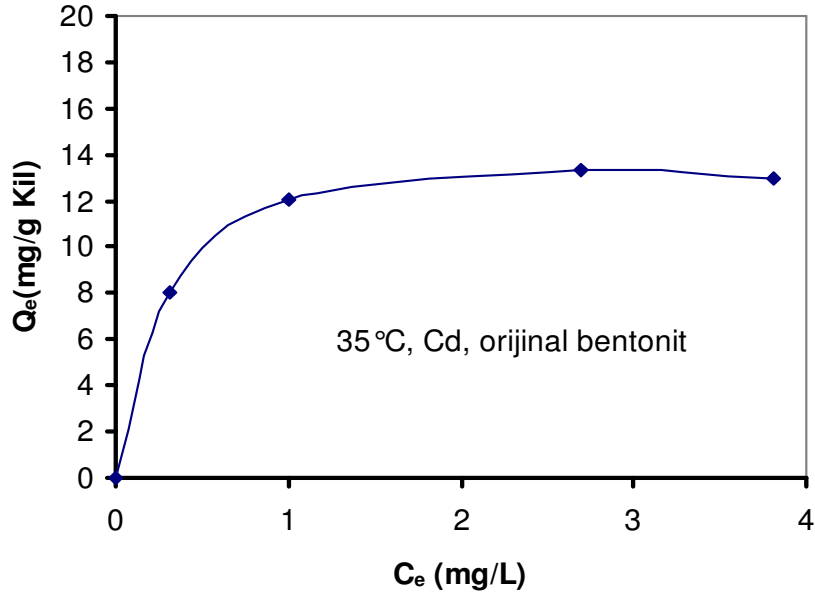
Yaygın olarak adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, adsorpsiyon sistemlerinin kurulması için temel gereçlerdir. Şekil 4.17-4.20 farklı sıcaklıkta ve farklı killer üzerindeki Cu ve Cd'nın deneysel denge verilerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi bütün izotermi pozitif, düzgün ve konsantrasyon eksenine göre konkavdır. Yani kilin denge konsantrasyonunun artmasıyla, tutunma miktarı artmaktadır.



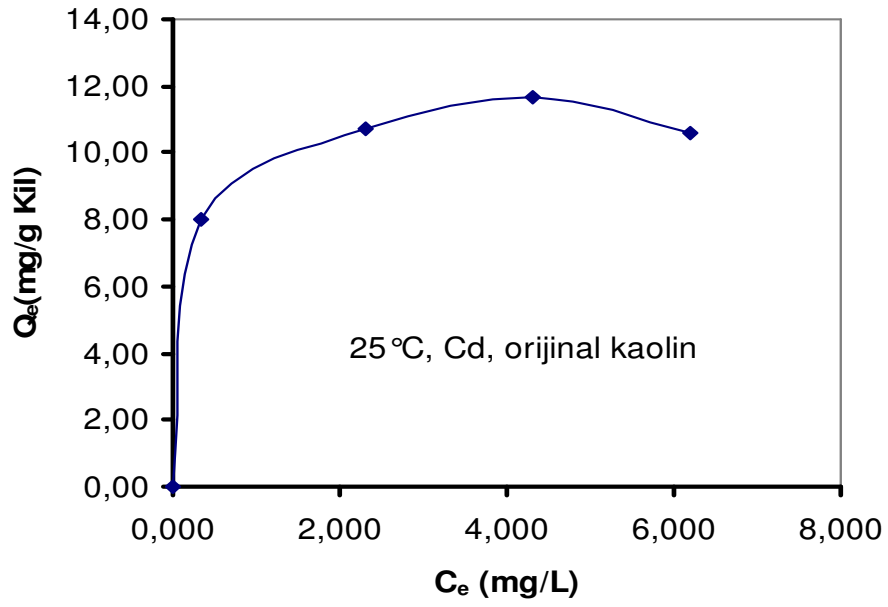
Şekil 4.17. 25°C için orijinal bentonit kili üzerinde bakırın denge adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.18. 25°C için orijinal kaolin kili üzerinde bakırın denge adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.19. 35°C için orijinal bentonit kili üzerinde kadmiyumun denge adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.20. 25°C için orijinal kaolin kili üzerinde kadmiyumun denge adsorpsiyon izotermi.

4. 7. Langmuir İzotermi

Doygun tek tabakalı eğri şu ifade ile gösterilebilir.

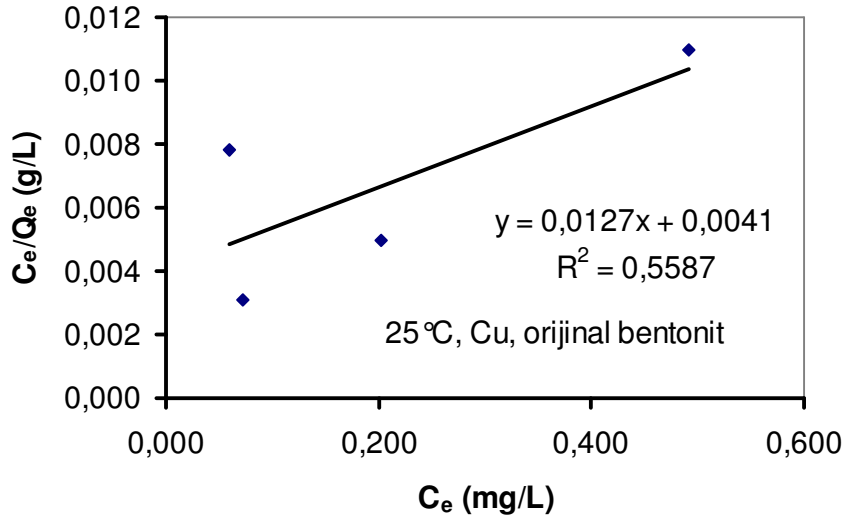
$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \quad (4.4)$$

Bu ifadenin bir doğrusal formu;

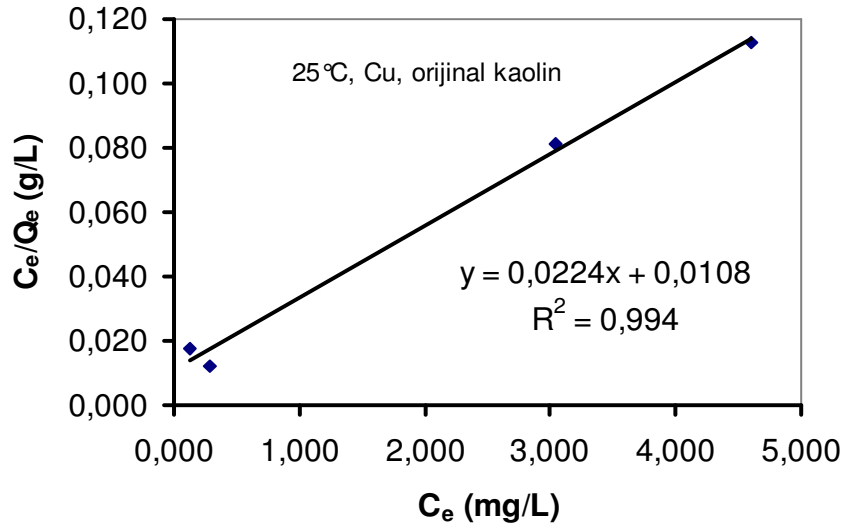
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{1}{Q} C_e \quad (4.5)$$

biçimlerindedir. Bu eşitlikte; Q (mg/g kil) ağır metalin yüksek denge konsantrasyonunda (C_e) yüzey bağlarında komple bir tek tabaka oluşturmak için kilin birim kütlesi başına maksimum ağır metal miktarını gösterir. q_e (mg/g kil) dengede her gram kil başına adsorplanan ağır metal miktarı ve b (L/mg) bağlanma yerlerinin afinitesiyle ilgili Langmuir sabitidir. Q 'nun değeri, adsorpsiyon veriminin karşılaştırılmasına yardımcı olur ve adsorban yüzeyi ağır metal molekülleri ile tamamen kaplandığında, adsorpsiyon kapasitesinin pratik bir limitini gösterir.

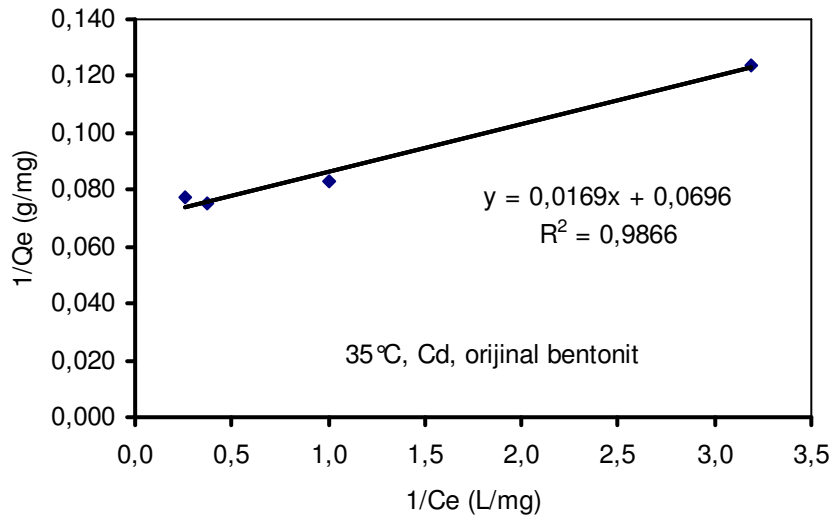
Yani Q maksimum adsorpsiyon kapasitesi (tek tabaka kapasitesi) ve b ise adsorpsiyonun bağlanma enerjisi ile ilgilidir. Bu modelden elde edilen C_e/q_e 'ye karşı C_e 'nin bir lineer grafiği Şekiller 4.21-4.24'te görülmektedir. Q ve b 'nin değerleri, farklı sıcaklıklardaki, farklı düzgün doğruların eğim ve kaymalarından hesaplandı. Çizelgeler 4.6-4.9 bu hesaplamaların sonuçlarını göstermektedir.



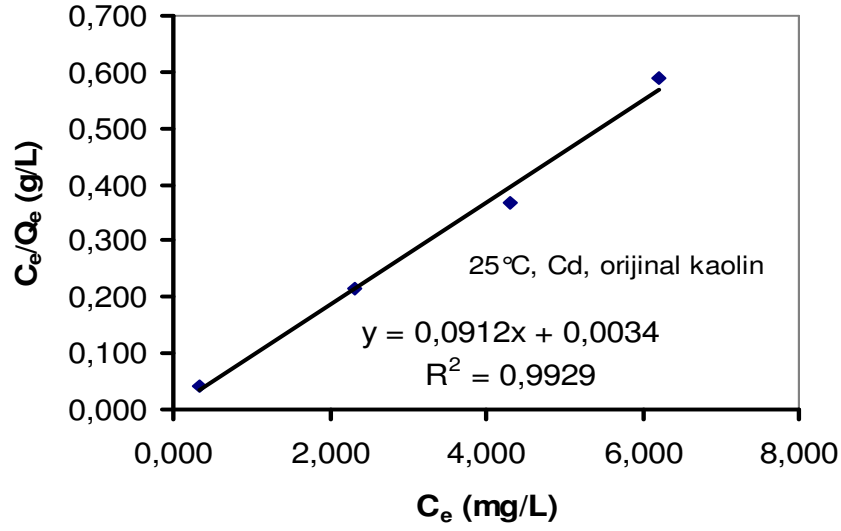
Şekil 4.21. Orijinal bentonit üzerindeki Cu'nun doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi (25°C ve 125rpm).



Şekil 4.22. Orijinal kaolin üzerindeki Cu'nun doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi (25°C ve 125rpm).



Şekil 4.23. Orijinal bentonit üzerindeki Cd'nun doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi (35°C ve 125rpm).



Şekil 4.24. Orijinal kaolin üzerindeki Cd'nun doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi.(25°C ve 125rpm).

4. 8. Freundlich İzotermi

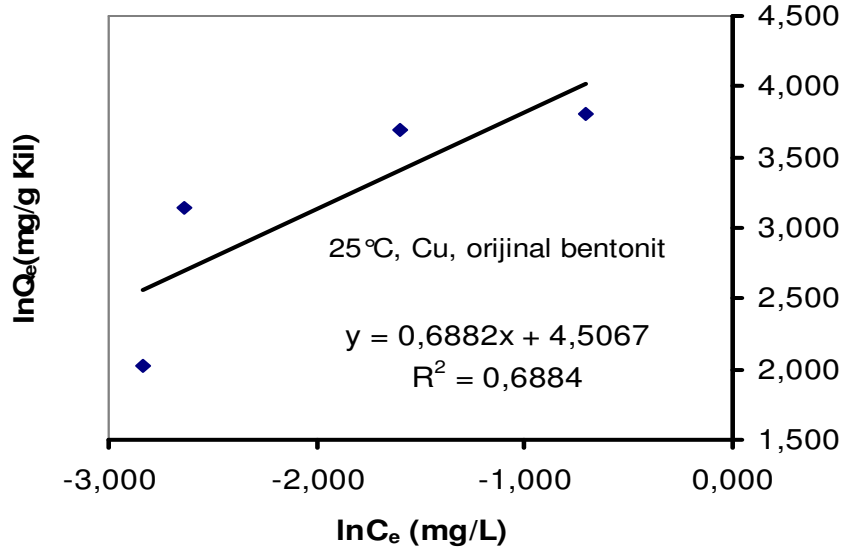
Freundlich eşitliği şu şekilde verilir.

$$q_e = Q_f C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

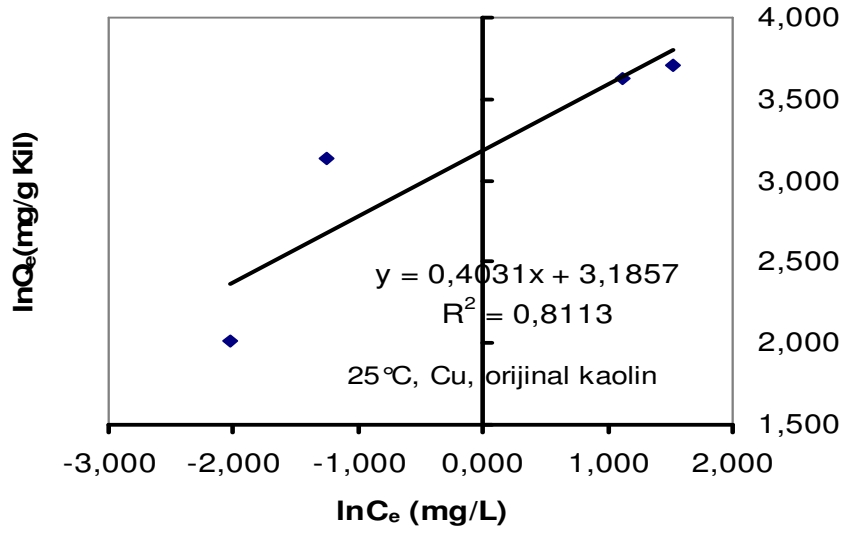
Burada Q_f kabaca adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi ve $1/n$ adsorpsiyon şiddetidir. Freundlich ifadesinin bir lineer formu (Eşitlik 4.7) Q_f ve $1/n$ sabitlerini verecektir.

$$\ln q_e = \ln Q_f + 1/n \cdot \ln C_e \quad (4.7)$$

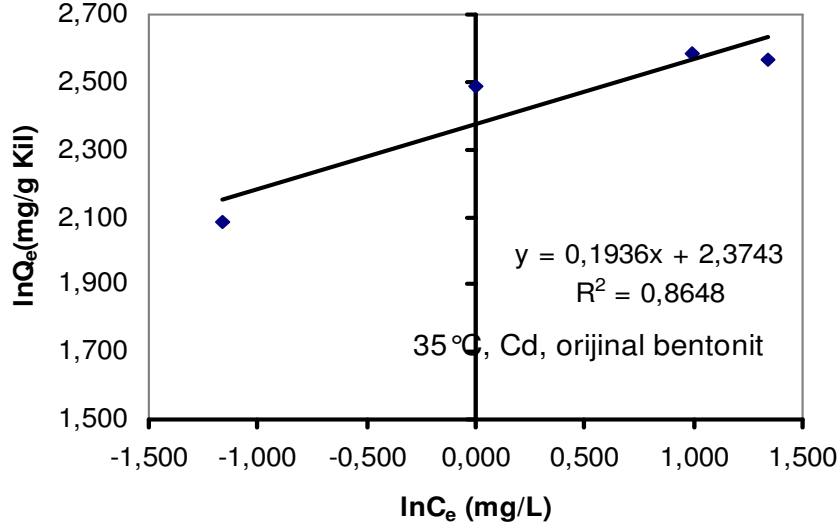
Bu yüzden Q_f ve $1/n$, $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ lineer grafiğinden elde edilebilir. Bu değerler Çizelgeler 4.6-4.9'da sunulmuştur ve Freundlich eşitliği izotermi Şekiller 4.25-4.28'de görülmektedir. $1/n$ üssünün büyüklüğü adsorpsiyonun geçerliliğinin bir göstergesidir. $n > 1$ değerinin elde edilmesi adsorpsiyonun geçerli olduğunu göstermektedir.



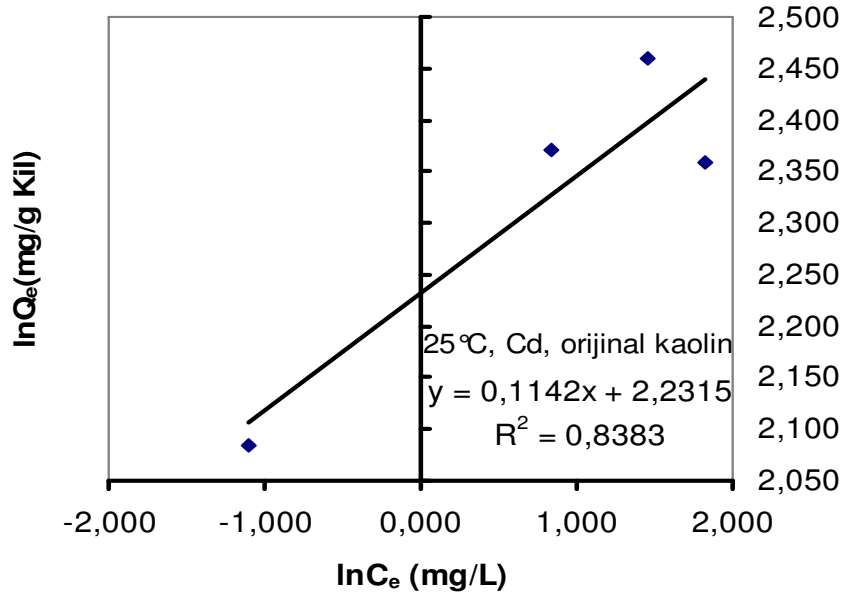
Şekil 4.25. Orijinal bentonit üzerindeki Cu'nın doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi (25°C ve 125rpm).



Şekil 4.26. Orijinal kaolin üzerindeki Cu'nın doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi (25°C ve 125rpm).



Şekil 4.27. Orijinal bentonit üzerindeki Cd'nin doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi (25°C ve 125rpm).



Şekil 4.28. Orijinal kaolin üzerindeki Cd'nin doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon İzotermi (25°C ve 125rpm).

Çizelge 4.6. Orijinal bentonit üzerindeki bakırın adsorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklarda elde edilen Langmuir ve Freundlich Sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich		
	Q^o (mgg^{-1})	b (L/mg)	R^2	Q_f (mg/g kil)	n	R^2
25	78,476	3,125	0,559	90,576	1,453	0,688
35	91,600	5,926	0,297	241,125	1,230	0,671
45	914,203	0,204	0,002	192,241	0,988	0,864

Çizelge 4.7. Orijinal kaolin üzerindeki bakırın adsorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklarda elde edilen Langmuir ve Freundlich Sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich		
	Q^o (mgg^{-1})	b (L/mg)	R^2	Q_f (mg/g kil)	n	R^2
25	44,603	2,085	0,994	24,177	2,481	0,811
35	40,197	4,114	0,988	24,561	3,004	0,804
45	44,310	3,964	0,995	29,052	2,722	0,816

Çizelge 4.8. Orijinal bentonit üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklarda elde edilen Langmuir ve Freundlich Sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich		
	Q^o (mgg^{-1})	b (L/mg)	R^2	Q_f (mg/g kil)	n	R^2
25	19,268	2,057	0,914	12,565	2,492	0,918
35	13,770	5,731	0,998	10,741	5,164	0,865
45	13,532	17,513	0,981	11,894	7,403	0,863

Çizelge 4.9 Orijinal kaolin üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonunun çeşitli sıcaklıklarda elde edilen Langmuir ve Freundlich Sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir			Freundlich		
	Q^o (mgg ⁻¹)	b (L/mg)	R^2	Q_f (mg/g kil)	n	R^2
25	10,970	26,972	0,993	9,312	8,757	0,838
35	11,010	-18,576	0,994	11,125	14,842	0,081
45	6,557	-1,376	0,978	9,496	-63,802	0,005

4. 9. Adsorpsiyon Dinamiği

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için yalancı birinci merteye adsorpsiyon ve yalancı ikinci merteye adsorpsiyon modelleri dinamik deneysel verileri test etmek için kullanıldı. Lagergren'in doğrusallaştırılmış birinci merteye hız ifadesi

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.8)$$

şeklinde verilir.

Burada q_e ve q_t (mg/g) sırayla dengede ve t zamanında ağır metallerin kil üzerinde tutunan miktarı ve k_1 birinci merteye adsorpsiyon hız sabitidir. Birinci-merteye hız sabiti ($k_{1,ad}$) ve dengede tutunan miktar ($q_{e, hesap}$) değerleri çalışılan tüm başlangıç konsantrasyonlarda (şekiller 4.30, 4.33, 4.36 ve 4.39) ve tüm sıcaklıklarda (şekiller 4.29, 4.32, 4.35 ve 4.38) doğrusallaştırılmış yalancı birinci-merteye modelinin grafiklerinden ilk 180 dak. için ve her bir ağır metal için elde edildi. Birinci-merteye ($k_{1,ad}$) ve $q_{e, hesap}$ değerleri korelasyon katsayılarıyla birlikte çizelgeler 4.10-4.13'de görülmektedir.

Birçok durumda birinci merteye Lagergren eşitliği bütün temas zamanı aralığında iyi bir uyum göstermedi ve bu genellikle adsorpsiyon prosesinin başlangıç basamağı üzerine uygulanabilir (McKay and Ho, 1999a).

İkinci merteye kinetik model (McKay ve Ho, 1999b), şu şekilde ifade edilir.

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e).t \quad (4.9)$$

ve

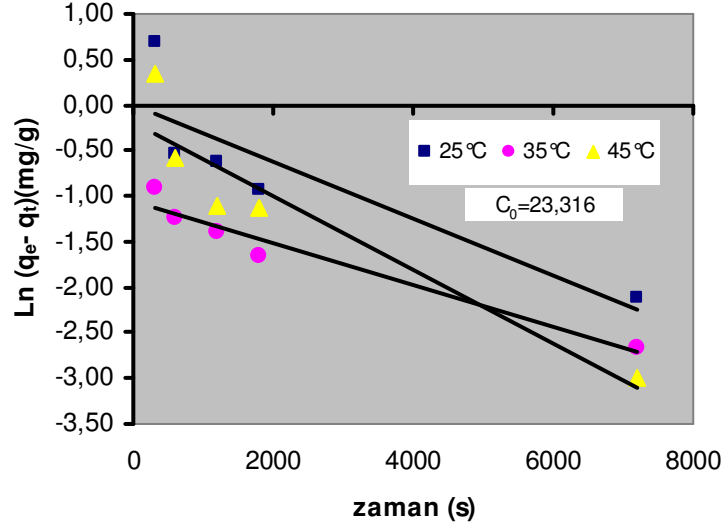
$$h_i = k_2 q_e^2 \quad (4.10)$$

Burada k_2 (mgg⁻¹s⁻¹) ikinci merteye adsorpsiyon hız sabiti ve h_i (gmg⁻¹s⁻¹) başlangıç adsorpsiyon hızıdır.

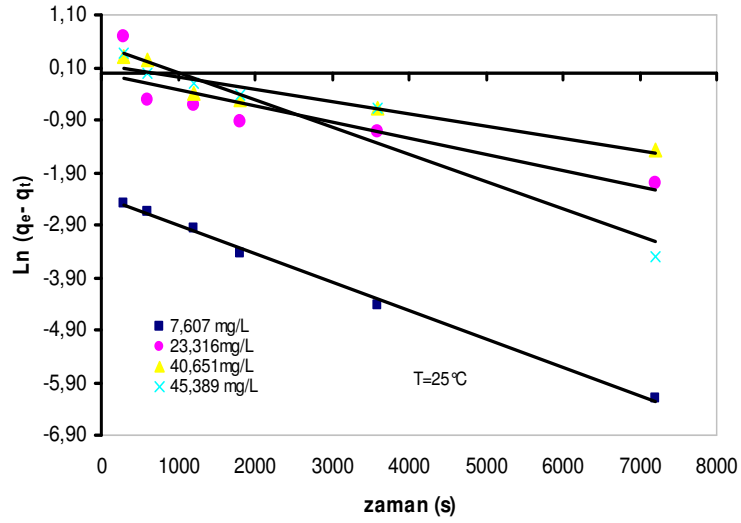
Eşitlik 4.9'nun kullanılmasıyla farklı sıcaklıklarda ve sabit bir başlangıç konsantrasyonunda t/q_t 'ye karşı t grafiğinin (Şekiller 4.31, 4.35, 4.37 ve 4.40) eğim ve kaymalarından ikinci-mertebe adsorpsiyon hız sabiti ($k_{2,ad}$) ve q_e değerleri elde edildi. Hesaplanan ve deneysel q_e ile $k_{2,ad}$ parametrelerinin değerleri ve korelasyon katsayıları da çizelgeler 4.10-4.13'de görülmektedir.

Çizelge 4.10. Değişik sıcaklık ve değişik başlangıç konsantrasyonlarda bakırın bentonit üzerindeki adsorpsiyon birinci merteye ve ikinci merteye hız sabitler, hesaplanan ve deneysel Q_{de} değerlerinin karşılaştırılması

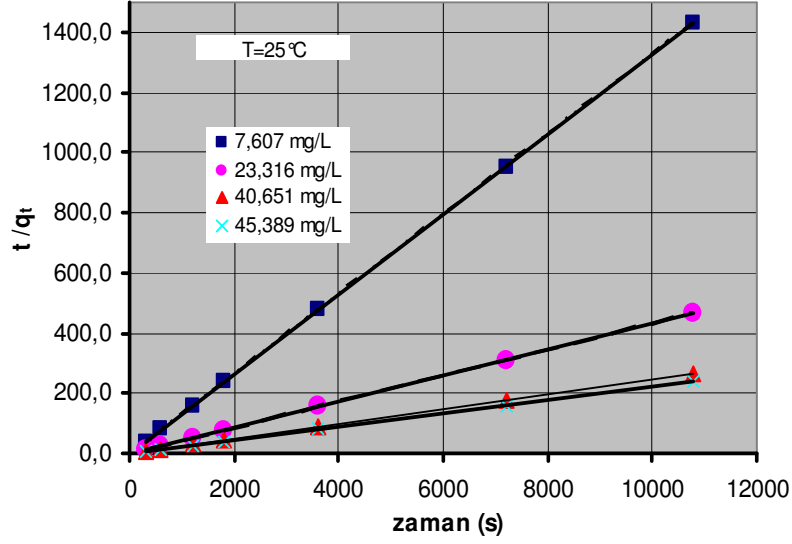
C_o (mg/L)	$Q_{de,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^4$ (s ⁻¹)	$Q_{de,hsp}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^3$ (gmg ⁻¹ s ⁻¹)	$Q_{de,hsp}$ (mg/g)	R^2
T(25°C)							
7,607	7,552	5,434	0,094	0,997	19,263	7,557	1,000
23,316	23,240	3,093	0,988	0,771	1,305	23,274	1,000
40,651	40,450	2,378	0,100	0,893	0,975	40,472	1,000
45,389	44,890	5,218	1,707	0,941	0,957	44,968	1,000
T(35°C)							
7,607	7,581	6,402	0,100	0,955	20,789	7,586	1,000
23,316	23,280	2,240	0,348	0,946	3,155	23,286	1,000
40,651	40,490	2,013	0,345	0,936	3,154	40,492	1,000
45,389	45,310	3,831	1,652	0,819	0,920	45,378	1,000
T(45°C)							
7,607	7,570	3,971	0,320	0,949	5,123	7,584	1,000
23,316	23,130	4,026	0,816	0,884	2,051	23,166	1,000
40,651	40,450	4,462	3,336	0,795	0,465	40,634	1,000
45,389	45,214	3,414	2,523	0,942	0,593	45,316	1,000



Şekil 4.29. Orijinal bentonit üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki yalancı-birinci mertebe eşitliğinin grafiği.



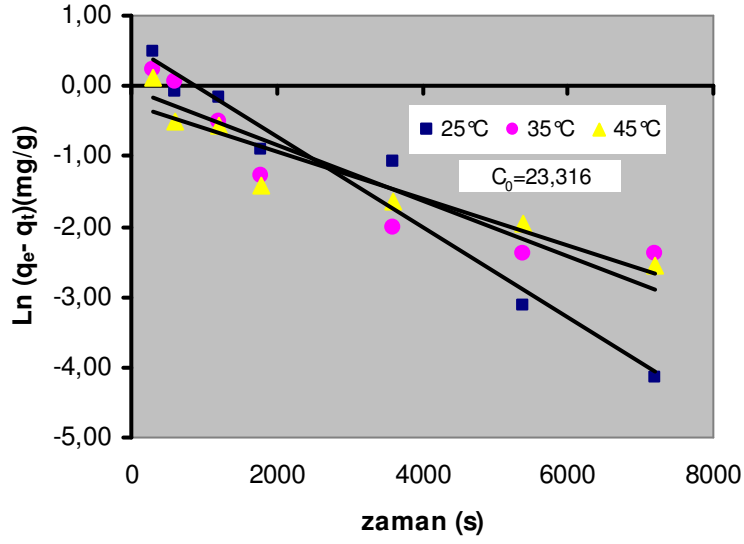
Şekil 4.30. Orijinal bentonit üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç konsantrasyonundaki yalancı-birinci mertebe eşitliğinin grafiği.



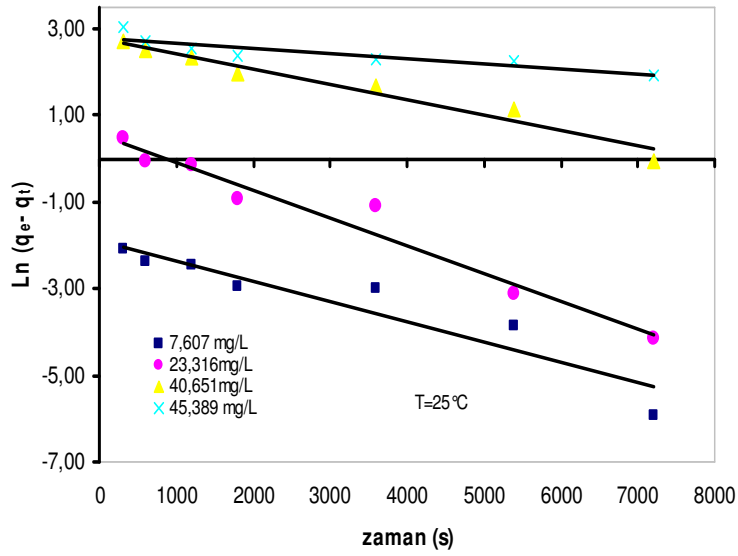
Şekil 4.31. Orijinal bentonit üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç derişimlerdeki yalancı-ikinci mertebe eşitliğinin grafiğı.

Çizelge 4.11. Değışik sıcaklık ve değışik başlangıç konsantrasyonlarda bakırın kaolin üzerindeki adsorpsiyon birinci mertebe ve ikinci mertebe hız q sabitleri , hesaplanan ve deneysel Q_{de} değıerlerinin karşılaştırılması

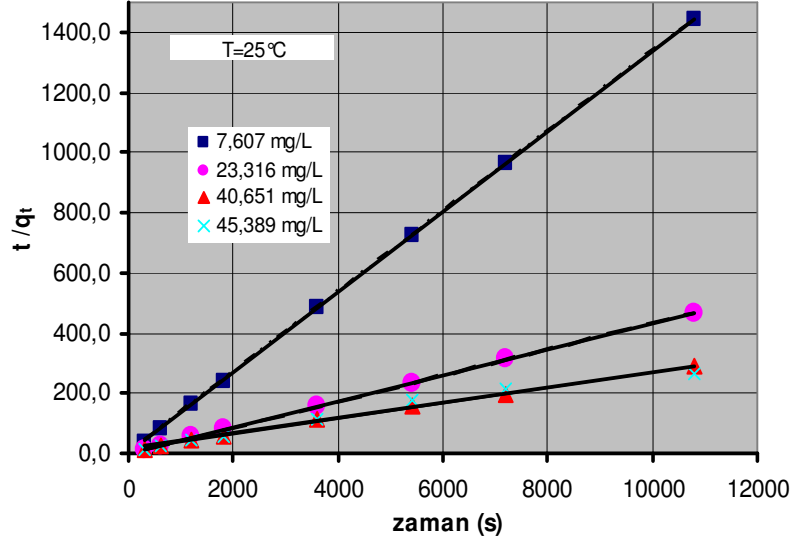
C_o (mg/L)	$Q_{de.den}$ (mg/g)	$k_{1.ad} \times 10^4$ (s ⁻¹)	$Q_{de.hsp}$ (mg/g)	R^2	$k_{2.ad} \times 10^3$ (gmg ⁻¹ s ⁻¹)	$Q_{de.hsp}$ (mg/g)	R^2
T(25°C)							
7,607	7,475	4,683	0,151	0,881	9,979	7,481	1,000
23,316	23,029	6,408	1,741	0,962	1,139	23,110	1,000
40,651	37,610	3,567	0,168	0,963	0,058	38,631	0,998
45,389	40,786	1,211	16,490	0,800	0,037	39,901	0,976
T(35°C)							
7,607	7,525	3,107	0,168	0,815	7,784	7,529	1,000
23,316	23,103	3,962	0,958	0,849	1,534	23,143	1,000
40,651	35,959	1,511	8,159	0,835	0,098	35,639	0,996
45,389	41,074	4,371	23,048	0,938	0,039	42,930	0,994
T(45°C)							
7,607	7,540	2,302	0,219	0,949	4,892	7,541	1,000
23,316	23,160	3,348	0,775	0,885	1,716	23,184	1,000
40,651	38,270	4,329	7,817	0,893	0,169	38,683	1,000
45,389	42,156	3,982	16,355	0,961	0,064	43,235	0,999



Şekil 4.32. Orijinal kaolin üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki yalancı birinci mertebe eşitliğinin grafiği.



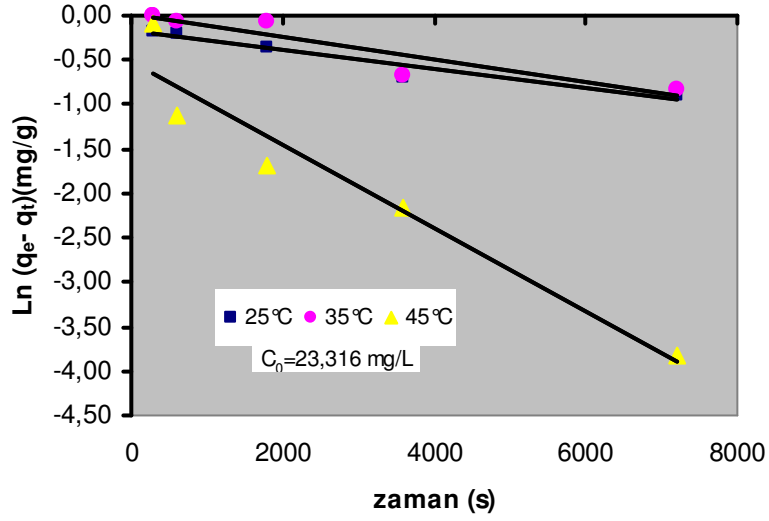
Şekil 4.33. Orijinal kaolin üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç konsantrasyonundaki yalancı-birinci mertebe eşitliğinin grafiği.



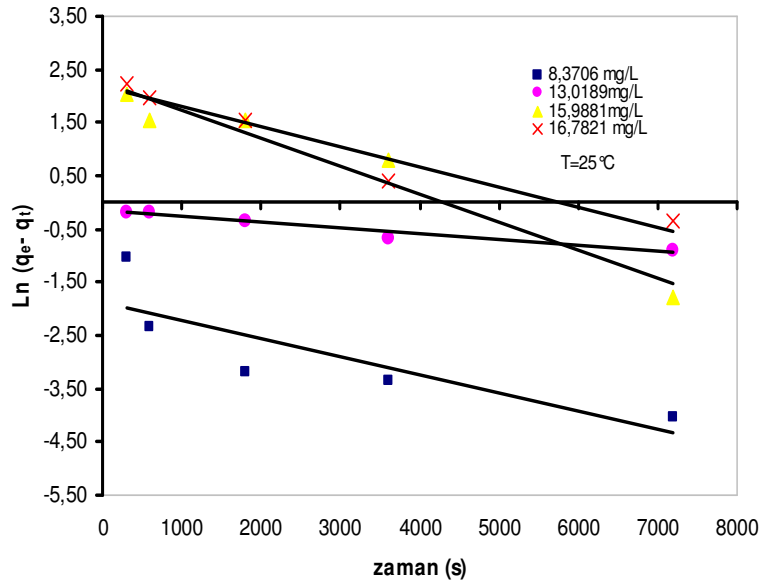
Şekil 4.34. Orijinal kaolin üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç derişimlerdeki yalancı-ikinci merteye eşitliğinin grafiğı.

Çizelge 4.12. Değışik sıcaklık ve değışik başlangıç konsantrasyonlarda kadmiyumun bentonit üzerindeki adsorpsiyon birinci merteye ve ikinci merteye hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel Q_{de} değıerlerinin karşılaştırılması

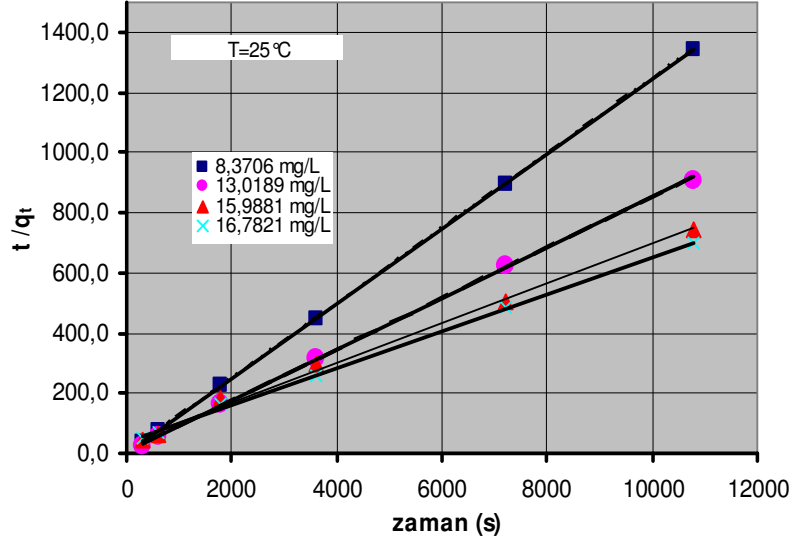
C_o (mg/L)	$Q_{de,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^4$ (s^{-1})	$Q_{de,hsp}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^3$ ($gmg^{-1}s^{-1}$)	$Q_{de,hsp}$ (mg/g)	R^2
T(25°C)							
8,371	8,049	3,410	0,155	0,700	9,547	8,054	1,000
13,020	11,900	1,085	0,845	0,944	0,961	11,866	0,999
15,988	14,506	5,257	0,072	0,950	0,109	15,252	0,996
45,389	15,487	3,752	8,768	0,953	0,096	16,284	0,999
T(35°C)							
8,371	8,057	1,804	0,072	0,886	13,848	8,057	1,000
13,020	12,022	1,285	1,020	0,867	0,818	11,998	0,999
15,988	13,290	2,465	5,937	0,904	0,112	13,695	0,987
45,389	12,976	1,295	5,875	0,840	0,104	12,923	0,976
T(45°C)							
8,371	8,301	7,043	0,519	0,801	3,113	8,337	1,000
13,020	11,621	4,687	0,600	0,928	2,923	11,647	1,000
15,988	12,989	1,751	5,555	0,818	0,118	13,157	0,987
45,389	14,830	2,592	10,603	0,998	0,048	16,072	0,984



Şekil 4.35. Orijinal bentonit üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki yalancı-birinci mertebe eşitliğinin grafiği.



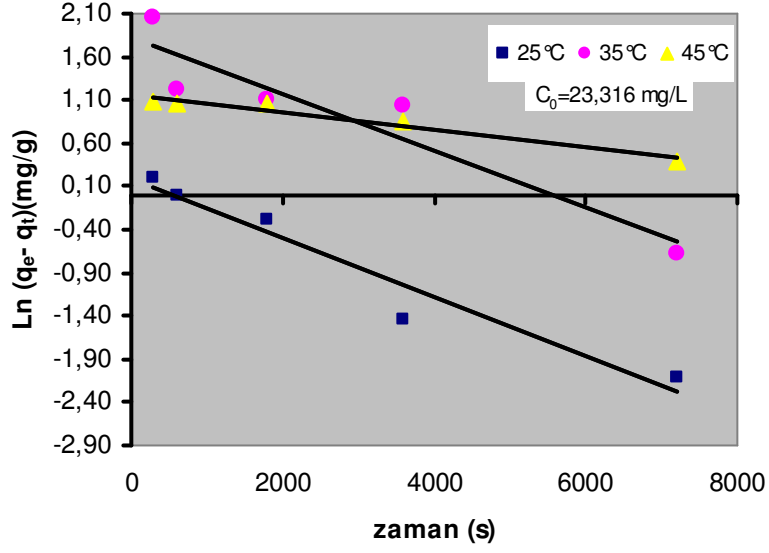
Şekil 4.36. Orijinal bentonit üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç konsantrasyonundaki yalancı-birinci mertebe eşitliğinin grafiği.



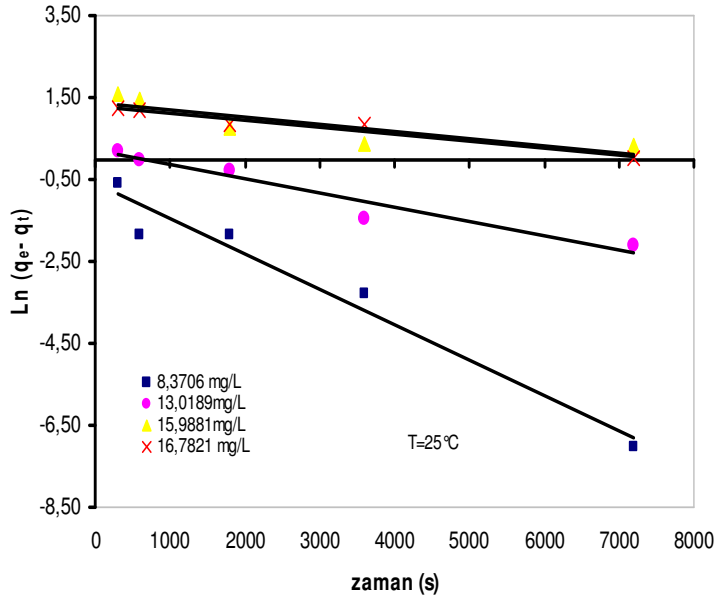
Şekil 4.37. Orijinal bentonit üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç derişimlerdeki yalancı-ikinci mertebe eşitliğinin grafiğı.

Çizelge 4.13. Değışik sıcaklık ve değışik başlangıç konsantrasyonlarda kadmiyumun kaolin üzerindeki adsorpsiyon birinci mertebe ve ikinci mertebe hız sabitleri, hesaplanan ve deneysel Q_{de} değıerlerinin karşılaştırılması

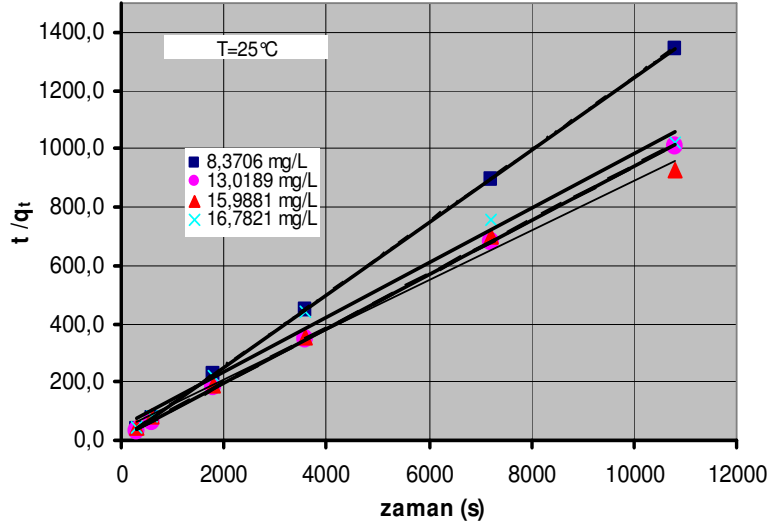
C_o (mg/L)	$Q_{de,den}$ (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^4$ (s^{-1})	$Q_{de,hsp}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^3$ ($gmg^{-1}s^{-1}$)	$Q_{de,hsp}$ (mg/g)	R^2
T(25°C)							
8,371	8,037	8,601	0,549	0,963	5,093	8,056	1,000
13,020	10,705	3,447	1,218	0,948	1,065	10,759	1,000
15,988	11,691	1,771	0,393	0,733	0,210	11,698	0,994
45,389	10,572	1,708	3,669	0,951	0,189	10,663	0,991
T(35°C)							
8,371	7,927	2,603	0,393	0,527	3,101	7,934	1,000
13,020	12,332	3,304	6,287	0,881	0,121	12,857	0,993
15,988	14,859	2,593	4,716	0,834	0,202	15,058	0,999
45,389	11,053	3,183	5,755	0,975	0,141	11,535	0,994
T(45°C)							
8,371	7,980	2,744	0,105	0,991	11,205	7,984	1,000
13,020	10,992	1,022	3,190	0,958	0,190	10,931	0,988
15,988	12,816	1,303	7,201	0,813	0,055	13,219	0,922
45,389	6,885	0,714	0,791	0,899	0,900	6,827	0,998



Şekil 4.38. Orijinal kaolin üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıktaki yalancı-birinci mertebe eşitliğinin grafiği.



Şekil 4.39. Orijinal kaolin üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç konsantrasyonundaki yalancı-birinci mertebe eşitliğinin grafiği



Şekil 4.40. Orijinal kaolin üzerindeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin farklı başlangıç derişimlerdeki yalancı ikinci mertbe eşitliğinin grafiğı.

4. 10. Aktivasyon Parametreleri

Çizelgeler 4.10-4.13 'de listelenen değişik sıcaklıklardaki hız sabitleri ($k_{2,ad}$ ve $k_{1,ad}$) Arrhenius eşitliği ile ağır metalin kil üzerindeki adsorpsiyonun aktivasyon enerjisini elde etmek için kullanıldı. Yalancı ikinci-mertebe reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti ($k_{2,ad}$) sıcaklığın tersine bağlı olarak bir Arrhenius bağıntısını gösterir. Bu ilişki şu şekilde gösterilebilir.

$$k_{2,ad} = k_o \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right) \quad (4.11)$$

Burada $k_{2,ad}$ adsorpsiyon hız sabiti, k_o ($\text{mgg}^{-1}\text{s}^{-1}$) sıcaklıktan bağımsız faktörü ve E_{ad} (J/mol) adsorpsiyon için aktivasyon enerjisidir. k_o ve E_{ad} değerleri $\ln k_{2,ad}$ 'ya karşı $1/T$ grafiklerinin eğim ve kaymalarından hesaplandı. Şekillerde (şekiller 4.41, 4.43, 4.45 ve 4.47) gösterildiği gibi her bir ağır metalle ilgili aktivasyon enerjisi, lineer doğrularının eğimlerinden elde edildi. Ve bu sonuçlar korelasyon katsayılarıyla birlikte çizelgeler 4.14-4.17 'de verilmiştir.

Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (E_{ad}) ve desorpsiyon aktivasyon enerjisi (E_{de}) arasındaki ilişki aşağıdaki ifade ile açıklanır.

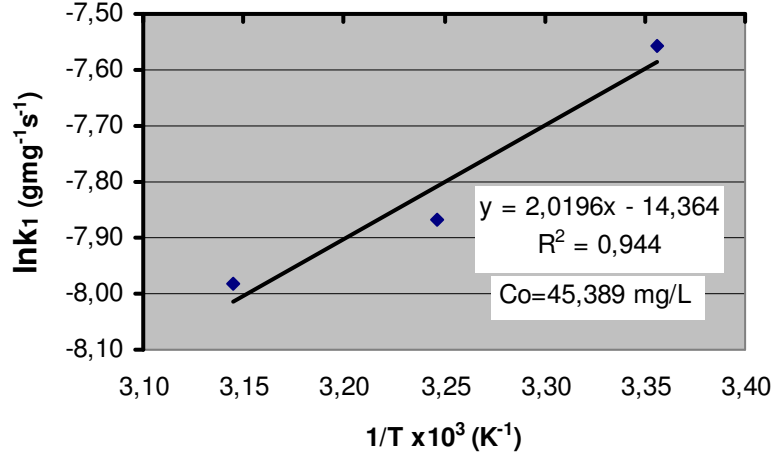
$$\Delta H^\circ = E_{ad} - E_{de} \quad (4.12)$$

Aktivasyonun serbest enerjisi (ΔG°), Entalpi (ΔH°) ve Entropisi (ΔS°)'de aşağıdaki Eyring eşitliği kullanılarak hesaplandı.

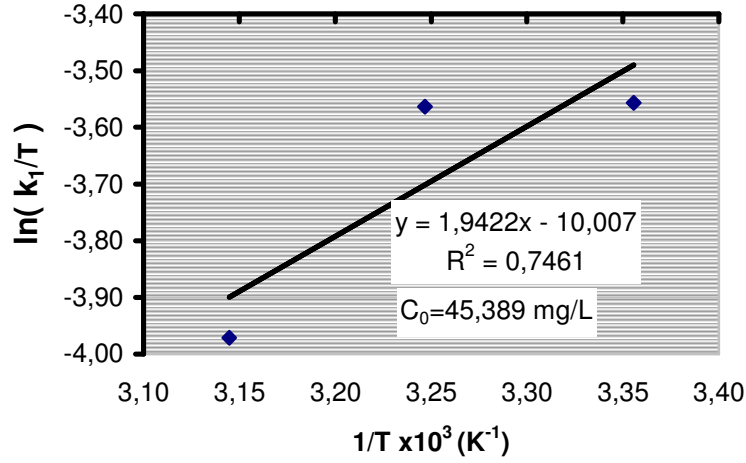
$$\ln(k/T) = \ln(k_b/h) + \Delta S^\circ/R + \Delta H^\circ/RT \quad (4.13)$$

Burada k_b ve h sırayla Boltzman ve Planck sabitini göstermektedir. Aktivasyon entalpisi (ΔH°) ve aktivasyon entropisi (ΔS°), Çizelgeler 4.15-4.17 'te listelendiği gibi $\ln(k_i/T)$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiklerinin (Şekiller 4.42, 4.44, 4.46 ve 4.48) eğim $[\Delta H^\circ/R]$ ve kaymalarından $[\ln(k_b/h) + \Delta S^\circ/R]$ hesaplandı. Çizelgeler 4.14-4.17'de görülen korelasyon katsayıları eğim ve kaymaya ilişkin korelasyon katsayılarıdır. Gibbs aktivasyon enerjisi $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ şeklinde aktivasyon entalpisi ve entropisi cinsinden gösterilebilir.

298, 308 ve 318 K'de tüm ağır metal başlangıç konsantrasyonu için ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) eşitliği kullanılarak değiştirilmiş kiler için, (ΔG°) 'nin değerleri hesaplandı ve bu sonuçlar da çizelgeler 4.14 -4.17'de verilmiştir.



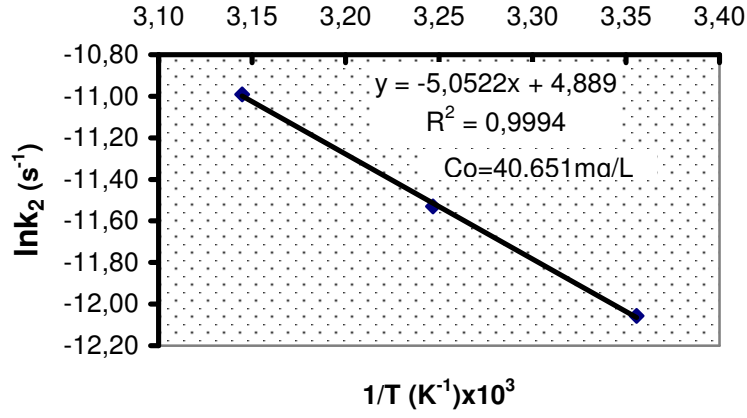
Şekil 4. 41. Orijinal bentonit üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği.



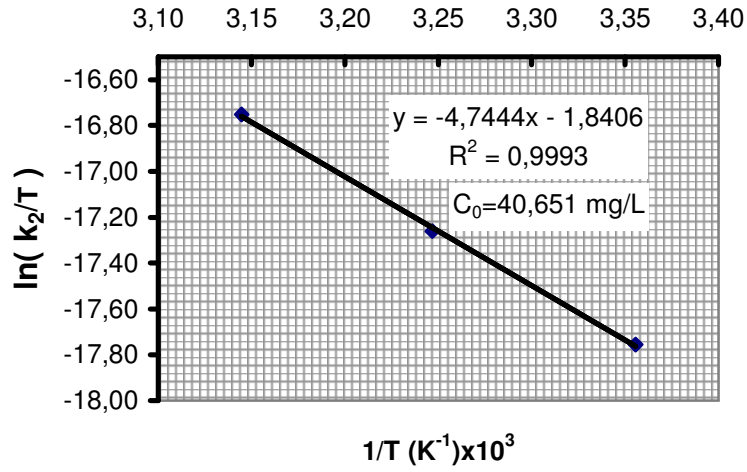
Şekil 4.42. Orijinal bentonit üzerindeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin $\ln(k_1/T)$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.

Çizelge 4.14. Orijinal bentonit üzerine bakırın adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon Parametreleri

C_0 (mg/L)	Sıcaklık (°C)	$k_{1,ad} \times 10^4$ (gm g ⁻¹ s ⁻¹)	E_{ad} (kJ/mol)	R^2	$\Delta H^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S^\#$ (J/mol K)	$\Delta G^\#$ (kJ/mol)	R^2
45,389	25	5,22					85,05	
	35	3,83	-16,79	0,944	-16,15	-280,74	89,26	0,746
	45	3,41					93,47	



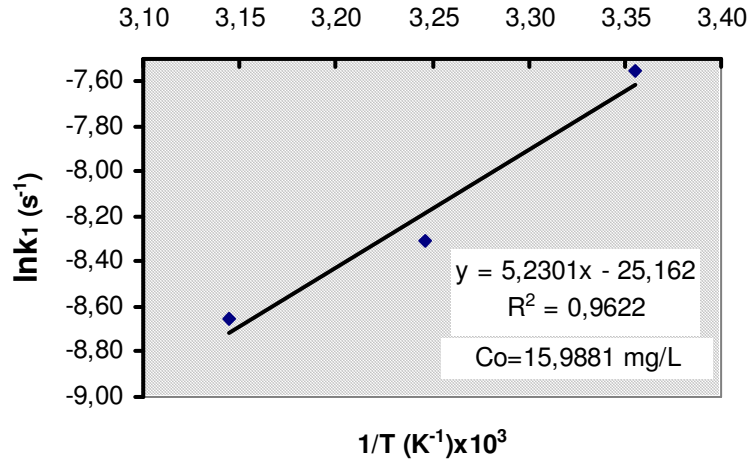
Şekil 4.43. Orijinal kaolinin üzerinde bakırın adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği.



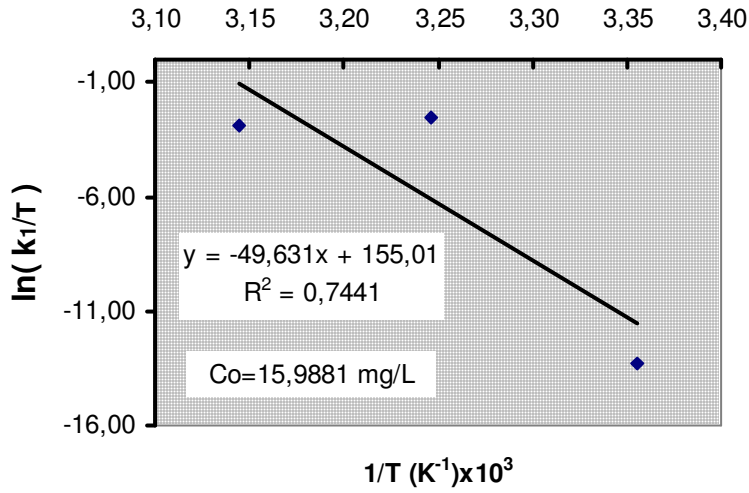
Şekil 4.44. Orijinal kaolin üzerinde bakırın adsorpsiyonuna ilişkin $\ln(k_2/T)$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.

Çizelge 4.15. Orijinal kaolin üzerine bakırın adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon Parametreleri

C_0 (mg/L)	Sıcaklık (°C)	$k_{2,ad} \times 10^3$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{ad} (kJ/mol)	R^2	$\Delta H^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S^\#$ (J/mol K)	$\Delta G^\#$ (kJ/mol)	R^2
40,650	25	0,06					23,98	
	35	0,10	42,00	0,999	-39,45	-212,85	26,11	0,999
	45	0,17					28,24	



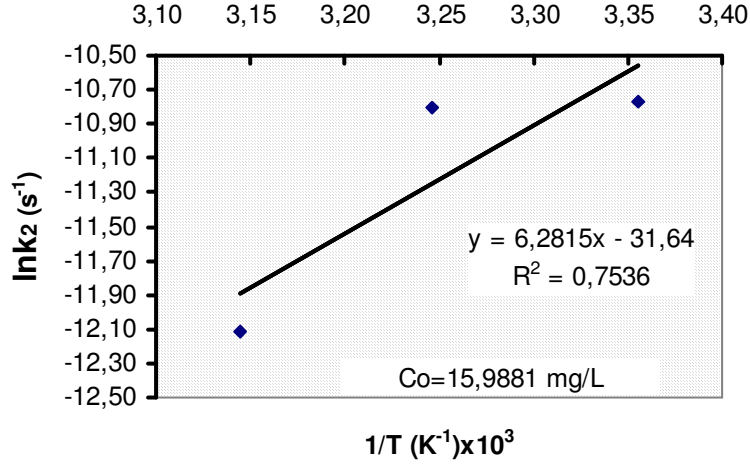
Şekil 4.45. Orijinal bentonit üzerinde kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği.



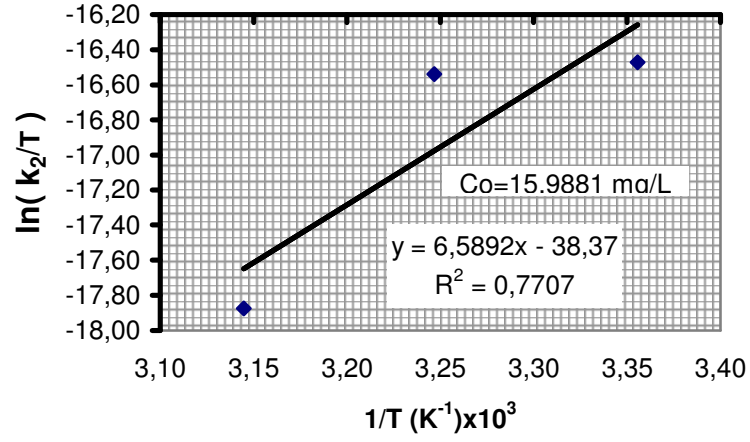
Şekil 4.46. Orijinal bentonit üzerinde kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin $\ln(k_1/T)$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.

Çizelge 4.16. Orijinal bentonit üzerine kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon parametreleri

C_o (mg/L)	Sıcaklık (°C)	$k_{1,ad} \times 10^4$ ($gmg^{-1}s^{-1}$)	E_{ad} (kJ/mol)	R^2	$\Delta H^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S^\#$ (J/mol K)	$\Delta G^\#$ (kJ/mol)	R^2
15,9881	25	5,26					-737,82	
	35	2,47	-43,48	0,962	-412,63	1091,24	-759,65	0,744
	45	1,75					-759,65	



Şekil 4.47. Orijinal kaolin üzerinde kadmiyumun adsopsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği.



Şekil 4.48. Orijinal kaolin üzerinde kadmiyumun adsopsiyonuna ilişkin $\ln(k_2/T)$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.

Çizelge 4.17. Orijinal kaolin üzerine kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon parametreleri

C_o (mg/L)	Sıcaklık (°C)	$k_{2,ad} \times 10^3$ (gm ⁻¹ s ⁻¹)	E_{ad} (kJ/mol)	R^2	$\Delta H^\#$ (kJ/mol)	$\Delta S^\#$ (J/mol K)	$\Delta G^\#$ (kJ/mol)	R^2
15,9881	25	0,21					208,71	
	35	0,20	-52,22	0,754	54,78	-516,55	213,88	0,771
	45	0,05					219,05	

4. 11. Termodinamik parametreler

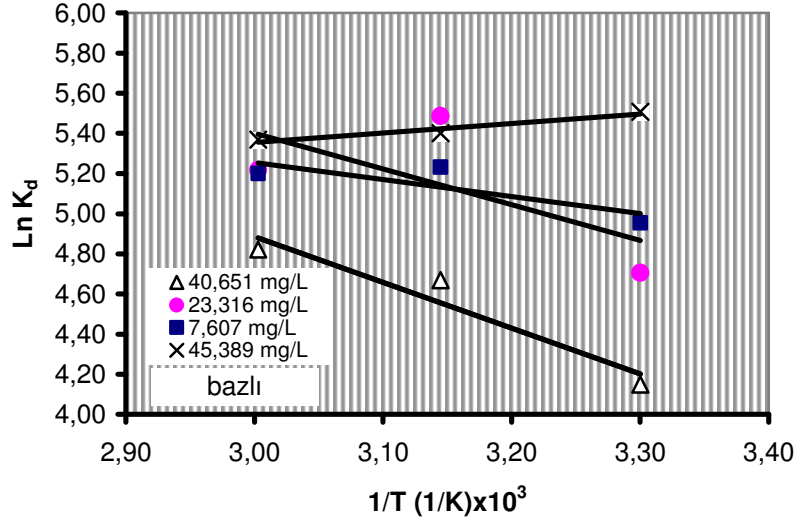
Serbest enerji (ΔG°), Entalpi (ΔH°) ve Entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerdeki bir değişme aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edildi (Catena ve Bright, 1989; Namasivayam ve Yamuna, 1995).

$$K_d = C_{Ac} / C_e \quad (4.14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4.15)$$

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (4.16)$$

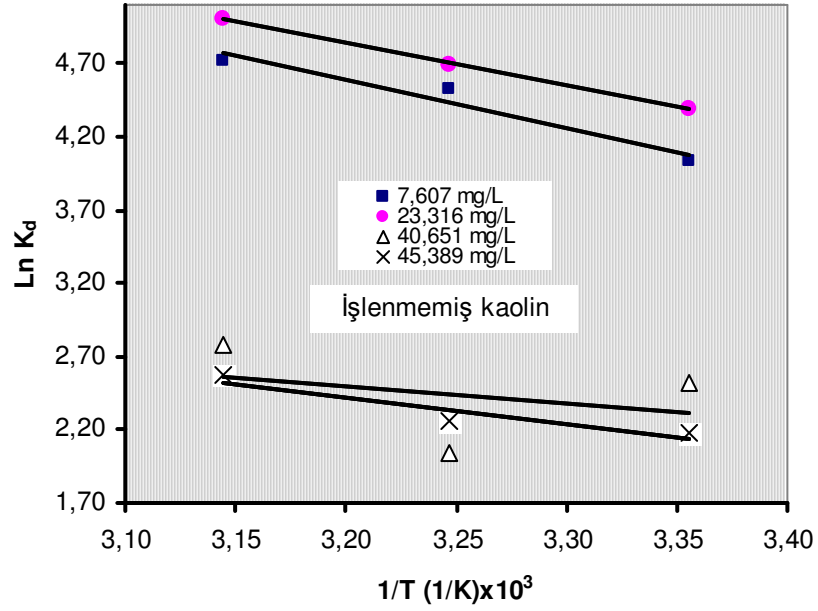
Burada K_d denge sabiti, C_{Ac} (mg/L) dengedeki çözeltinin litresi başına kil üzerine adsorplanan ağır metal miktarı, C_e (mg/L) ağır metal çözeltisindeki denge konsantrasyonu, $T(K)$ çözelti sıcaklığı, R gaz sabitidir. ΔH° ve ΔS° , $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ Van't Hoff grafiklerinin (Şekiller 4.49-4.52) eğim ve kaymasından hesaplandı. Sonuçlar çizelgeler 4.18-4.21'de listelenmiştir. (çizelgeler 4.10-4.13 'deki yalancı ikinci-mertebe modelinin $q_{e,hsp}$ 'i, C_{Ac} 'nin hesaplanmasında kullanıldı hesaplamalarda K_d , $K_d = Q_e / C_e$ bağıntısından yararlanarak elde edilmiştir.



Şekil 4.49 Bazlı bentonit üzerindeki farklı başlangıç derişimlerdeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiğı.

Çizelge 4.18 Bazlı bentonit üzerine bakırın adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

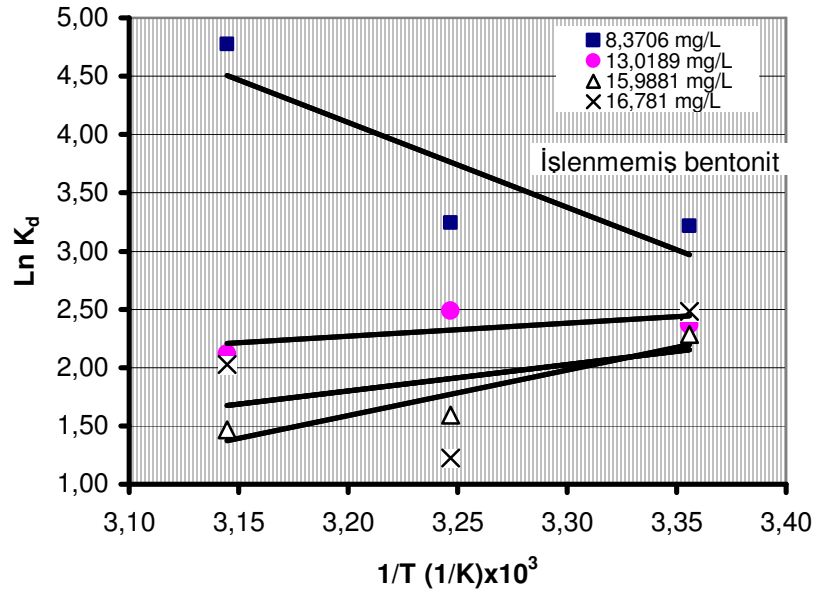
C_o (mg/L)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)
7,607	26,62	124,27	-11,7
23,316	20,63	109,73	-13,2
40,651	9,81	74,50	-13,1
45,389	-5,47	27,33	-13,9



Şekil 4.50. Orijinal kaolin üzerindeki farklı başlangıç derişimlerdeki bakırın adsorpsiyonuna ilişkin $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiğı.

Çizelge 4.19. Orijinal kaolin üzerine bakırın adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreleri

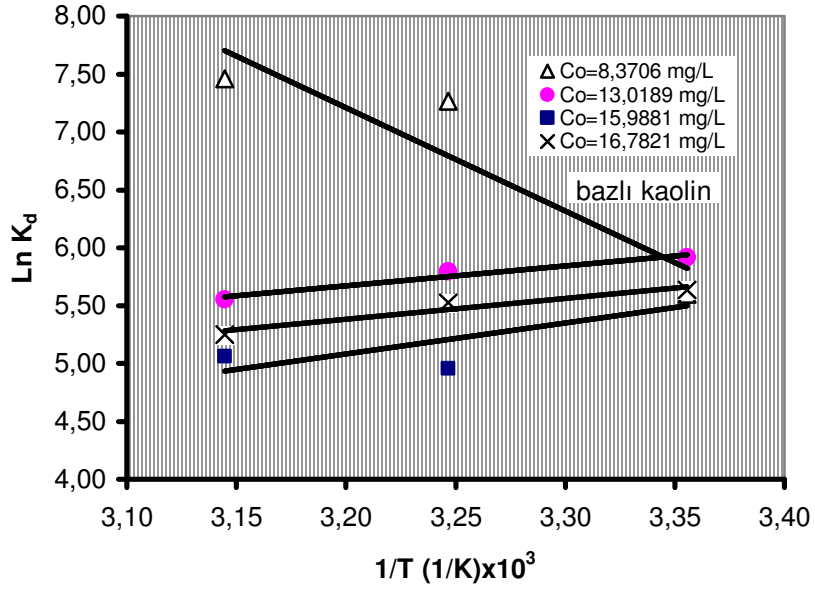
C_o (mg/L)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)
7,607	27,1	124,8	-11,4
23,316	24,3	118,0	-12,1
40,651	9,9	52,3	-6,3
45,389	15,1	68,5	-6,0



Şekil 4.51 Orijinal bentonit üzerindeki farklı başlangıç derişimlerdeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiğı.

Çizelge 4.20 Orijinal bentonit üzerine kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

C_o (mg/L)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)
8,371	60,6	228,1	-9,6
13,020	-9,5	-11,4	-5,9
15,988	-32,4	-90,3	-4,5
16,782	-18,8	-45,0	-4,9



Şekil 4.52 Bazlı kaolin üzerindeki farklı başlangıç derişimlerdeki kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiğı.

Çizelge 4.21 Bazlı kaolin üzerine kadmiyumun adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

C_o (mg/L)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)
8,371	48,5	210,8	-16,4
13,020	-14,4	1,2	-14,7
15,988	-22,3	-29,0	-13,3
16,782	-15,2	-3,8	-14,0

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Her bir kilin katyon değiştirme kapasitelerine bakıldığında orjinal kaolinin 0.19, orjinal bentonitin 0.60 olduğu görüldü ve sırasıyla bazla ve asitle işlenmiş killerin katyon değiştirme kapasitelerinin azaldığı görüldü.

Çizelge 4.2– 4.5’de bakırın ve kadmiyumun orjinal ve işlenmiş killere 25°C, 35°C ve 45°C’ deki muamelesi sonucu ortaya çıkan tutunan miktarları (Q_e) ve adsorpsiyon yüzdeleri incelendi. Bazı sıcaklık ve konsantrasyonlarda adsorpsiyonun % 100’e yakın olduğu görüldü. Bu sonuçlar incelendiğinde asitli kilin adsorplama kapasitesi en azdır. Bazlı kil ve orjinal killere de ise sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak farklılık göstermektedir.

Şekil 4.1- 4.4 farklı sıcaklık ve başlangıç derişimlerinde bakırın ve kadmiyumun, orijinal, asitli ve bazlı killere üzerindeki adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimini göstermektedir. 35°C’ de bakırın bazlı ve orjinal bentonitle adsorpsiyonu, kadmiyumun bazlı bentonitle adsorpsiyonu ve 25°C’ de bakırın bazlı kaolinle adsorpsiyonu, kadmiyumun bazlı kaoline adsorpsiyonunun da maksimum adsorpsiyon gözlemlendi. En az adsorpsiyon ise 25°C’ de kadmiyumun asitli adsorpsiyonunda görüldü.

Farklı konsantrasyonlarda ağır metallerin killere etkileşimi, temas süresinin bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Herhangi bir zamandaki her gram kil başına adsorplanan ağır metal miktarına q_t (mg/g kil) karşı temas süresinin grafikleri şekiller 4.5-4.8’de görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde ise en yüksek değerleri 25°C’de 45.38mg/L’lik bakır konsantrasyonunun bazlı bentonit üzerine adsorpsiyonu ile 35°C’ deki 45.38mg/L’lik bakır konsantrasyonunun bazlı kaolin üzerine adsorpsiyonu verdi. Bunun sonucunun da ise; adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyona bağlı olduğu ve ağır metallerin başlangıç konsantrasyonu ile arttığı görüldü.

Herbir kil için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklığında ağır metal adsorpsiyonu çalışıldı. Şekiller 4.9-4.16 adsorpsiyon yoğunluğuna karşı (q_t) zaman grafiğini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde bazı deneyler için sıcaklığın artışıyla bazı killerin adsorplama kapasitelerinin arttığı (şekil 4.11 ve 4.14), bazılarında da sıcaklığın artışıyla azaldığı (şekil 4.9, 4.12, 4.15 ve 4.16) görülmektedir. Bakır ve kadmiyumun düşük başlangıç konsantrasyonlarında (Cu için $C_0=7,6071\text{mg/L}$ ve $C_0=23,314\text{mg/L}$ ve Cd için $C_0=8,3706\text{mg/L}$ ve $C_0=13,0198\text{mg/L}$ Şekil 4.15. hariç) sıcaklığın artışıyla adsorpsiyonda bir değişiklik gözlenmedi. Sıcaklıkla killerin denge adsorpsiyonunun artışı, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ispatlar. Adsorpsiyonun da bazı sıcaklıklarda artması bazı sıcaklıklarda azalması ise, sadece fiziksel adsorpsiyonun yanında kimyasal adsorpsiyonunda olduğunu göstermektedir (Arnolds ve ark., 2004).

Şekil 4.17 - 4.20 farklı sıcaklıkta ve farklı killere üzerindeki Cu ve Cd’nın deneysel denge verilerini göstermektedir. Yaygın olarak adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, adsorpsiyon sistemlerinin kurulması için temel gereçlerdir. Şekilde (şekil 4.17 - 4.20) görüldüğü gibi bütün izotermi pozitif, düzgün ve konsantrasyon eksenine göre konkavdır. Yani ağır metalin denge konsantrasyonunun artmasıyla, tutunma miktarı artmaktadır.

Klasik adsorpsiyon modelleri (Langmuir, Freundlich) sabit bir sıcaklıkta çözeltideki ağır metal molekülleri (C_e) ile kil üzerinde adsorplanan metal molekülleri(Q_e) arasındaki dengeyi açıklamakta kullanılırlar.

Denge verilerinin analizi, tasarlanan amaç için kullanılabilen ve sonuçları doğru olarak temsil eden bir eşitliği geliştirmek için önemlidir. Bir çok izoterm eşitlikleri adsorpsiyon sisteminin denge modellemesi için kullanılmaktadır. Dengedeki adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sisteminin kurulmasında önemlidir ve adsorban ile çözünen arasındaki etkileşme biçiminin açıklanmasında temel teşkil etmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi diğer birçok gerçek sorpsiyon proseslerine başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Chiou ve Li, 2002; Choy ve ark., 1999). Langmuir teorisinin temel varsayımı; sorpsiyon adsorbanlardaki özel homojen yerlerde gerçekleşir. Yani her bir metal adsorban yüzeylerindeki bir yeri işgal eder; bu yerlerde daha fazla adsorplama meydana gelmez. Böylece teorik olarak bir doygunluk değerine varılır. Bunun dışında bir sorpsiyon meydana gelmez (Chairart ve ark., 2005).

Langmuir ifadenin bir doğrusal formu;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_b} + \frac{1}{Q} C_e$$

biçimindedir. Burada q_e (mg/g kömür) dengede her gram kil başına adsorplanan ağır metal miktarı ve b (L/mg) bağlanma yerlerin afinitesiyle ilgili Langmuir sabitidir. Q 'nun değeri, adsorpsiyon verimini karşılaştırmada yardımcı olur ve yüzeyi ağır metal molekülleri ile tamamıyla kaplandığında, adsorpsiyon kapasitesinin pratik bir limitini gösterir. Yani Q maksimum adsorpsiyon kapasitesi (tek tabaka kapasitesi) ve b ise adsorpsiyon bağlanma enerjisi ile ilgilidir. Bu modelden elde edilen C_e/q_e 'ye karşı: C_e 'nin bir lineer grafiği (veya $1/Q$ 'ya karşı $1/C_e$ lineer grafiği ile) Şekil 4.21., 4.22. , 4.23. ve 4.24.'de görülmektedir. Q ve b 'nin değerleri değişik sıcaklıkları gösteren değişik düzgün doğruların eğim ve kaymalarından hesaplandı.

Değerleri adsorbanın afinitesi ve yüzey özelliklerini ifade eden adsorpsiyon sabitleri (Q ve b), farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) her bir ağır metal için nonlineer regresyon analizi ile elde edildi ve çizelgeler 4.6-4.9' da korelasyon katsayılarıyla birlikte verilmektedir.

Langmuir sabiti (Q) , dengede tek tabaka doygunluğunu veya her bir ağır metal için kilin toplam kapasitesini göstermektedir. Ölçülen Q 'nın bütün değerleri sıcaklığa bağlı olarak metalden metale farklılık gösterdi. Çizelgeler 4.6-4.9 incelendiğinde 45°C' de orjinal bentonit üzerine bakırın tutunması 914,203 mg/L gibi maksimum bir değer verirken, 45°C'de orjinal kaolin üzerine kadmiyumun tutunması 6,557 mg/L'lik bir minimum değer verdi. Ancak bu maksimum değerin korelasyon katsayısı çok düşük olduğundan (0,002) anlamlı değildir.

Diğer monokomponent Langmuir sabiti (b), adsorpsiyonun serbest enerjisiyle, ΔG ilgilidir; ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) ve ağır metallerin bağlanması için kilin afinitesini gösterir. Onun değeri, adsorbanın yarısı doygunluğa vardığında konsantrasyonun tersidir (veya $Q/2$ 'nin ağır metal miktarı bağlanır).

Yüksek bir b değeri yüksek bir afiniteyi gösterir. Daha yüksek b değerleri ağır metalin killere daha kuvvetli bağlandığını gösterir. Buna göre en kuvvetli bağlanma 25°C'de orjinal kaolin üzerine kadmiyumun bağlanmasıdır (çizelge 4.9).

Freundlich izotermi, sorpsiyon değişikliğinden dolayı yüzeyin tamamıyla kaplamasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji ile değişen

heterojen yüzey enerjinin özel bir durumudur. Freundlich eşitliği şu şekilde verilebilir;

$$\ln q_e = \ln Q_f + (1/n) \ln C_e$$

Burada Q_f kabaca adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi ve $1/n$ adsorpsiyon şiddetidir. Bu Freundlich denklemi kullanarak, Q_f ve $1/n$ sabitleri, $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ lineer grafiklerinden elde edildi. Bu modelden elde edilen bir lineer grafik Şekil 4.25 -4.28' de görülmektedir. Q_f ve $1/n$ 'nin değerleri değişik sıcaklıkları gösteren değişik düzgün doğruların eğim ve kaymalarından hesaplandı. Q_f ve $1/n$, farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) her bir ağır metal için nonlineer regresyon analizi ile elde edildi ve çizelgeler 4.6 - 4.9'da korelasyon katsayılarıyla birlikte verilmektedir. $1/n$ üssünün büyüklüğü adsorpsiyonun geçerliliğinin bir göstergesidir. n 'nin 1'den büyük olması geçerli adsorpsiyon koşullarını vermektedir.

Freundlich sabitlerinden biri olan Q_f adsorpsiyon kapasitesinin bağlı bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. Diğer Freundlich sabiti olan n adsorpsiyon şiddeti ile ilgilidir. Çizelgeler 4.6 - 4.9 'dan ölçülen Q_f 'nın bütün değerleri ağır metallerin killerin adsorptiv özelliklerine bağlı olarak kolay tutunmayı ve sıcaklığa bağlı olarak ağır metallerin sorpsiyon kapasiteleri arasında anlamlı bir farklılık gösterdi (Çizelgeler 4.6-4.9). Freundlich sabiti (n) genellikle $n>1$ olduğunda (0,988 ve - 63,802 değerleri hariç) elverişli adsorpsiyonu gösterir (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002). Genellikle Freundlich sabiti Q_f kuvvetli adsorplama bakımından bütün adsorbentler için kayda değer bulundu. Çizelgelere bakıldığında en yüksek N değeri, 35°C'de orjinal kaolin üzerine kadmiyumun adsorpsiyonuyla elde edilen 14.842'dir (çizelge 4.9).

Eşitlik 4.8' un kullanılmasıyla değişik başlangıç konsantrasyonlarda ve sabit bir sıcaklıkta $\ln(q_e - q_i)$ 'ye karşı t grafiklerinin (şekiller 4.30, 4.33, 4.36 ve 4.39) eğim ve kaymalarından birinci mertebeye hız sabiti ($k_{1,ad}$) ve q_e değerleri elde edildi. Bu sonuçların bir karşılaştırması korelasyon katsayılarıyla birlikte çizelgeler 4.10-4.13'de görülmektedir. Aynı nicelikler farklı üç sıcaklıkta ve sabit bir başlangıç konsantrasyonunda çizilen şekiller 4.29, 4.32, 4.35 ve 4.38'in eğim ve kaymalarında da elde edilebilir.

Eşitlik 4.9' un kullanılmasıyla farklı sıcaklıklarda ve sabit bir başlangıç konsantrasyonunda t/q_t 'ye karşı t grafiğinin (Şekiller 4.31, 4.34, 4.37 ve 4.40) eğim ve kaymalarından ikinci-mertebe adsorpsiyon hız sabiti ($k_{2,ad}$) ve q_e değerleri de elde edildi. Hesaplanan ve deneysel q_e ile $k_{2,ad}$ parametrelerinin değerleri ve korelasyon katsayıları da çizelgeler 4.11-4.13'de görülmektedir. Bu çizelgeler görüleceği gibi değişik sıcaklık ve değişik konsantrasyonlarda yalancı-birinci mertebeye için elde edilen korelasyon katsayıları çok düşüktür; ve hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri de uyuşmamaktadır.

Yalancı-ikinci mertebeye adsorpsiyon modeli için korelasyon katsayısı (R^2) gayet büyük değere sahiptir (en düşük $R^2>0,922$) ve onun hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi $q_{e,hesap}$ deneysel verilerle ($q_{e,den}$) iyi uyuşmaktadır. Bu da yalancı-ikinci mertebeye adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir; ve ağır metal adsorpsiyon işleminin tüm hızının kimyasal adsorpsiyon işlemi ile kontrol edildiği görülmektedir (Chiou ve Li, 2004).

Bunlarda adsorpsiyon prosesinin bir birinci-mertebe reaksiyonu olmadığı ve ikinci-mertebe bir reaksiyonla iyi bir şekilde açıklanabileceğini göstermektedir.

Çizelgeler 4.10 - 4.13 'de listelenen değişik sıcaklıklardaki hız sabitleri ($k_{2,ad}$ ve $k_{1,ad}$) Arrhenius eşitliği ile ağır metallerin kil üzerindeki adsorpsiyonun aktivasyon enerjisini elde etmek için kullanıldı. Yalancı ikinci-mertebe (veya yalancı birinci-mertebe) reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti ($k_{2,ad}$ veya $k_{1,ad}$) sıcaklığın tersine bağlı olarak bir Arrhenius bağıntısını gösterir. Bu ilişki şu şekilde gösterilebilir.

$$k_{2,ad} = k_0 \exp -(E_{Ad} / RT)$$

Burada $k_{2,ad}$ adsorpsiyon hız sabiti, k_0 ($\text{mgg}^{-1}\text{s}^{-1}$) sıcaklıktan bağımsız faktörü ve E_{ad} (J/mol) adsorpsiyon için aktivasyon enerjisidir. k_0 ve E_{ad} değerleri $\ln k_{i,ad}$ 'ya karşı $1/T$ grafiklerinin eğim ve kaymalarından hesaplandı. Şekillerde (Şekiller 4.41, 4.43, 4.45 ve 4.47) gösterildiği gibi her bir ağır metallerle ilgili aktivasyon enerjisi, lineer doğrularının eğimlerinden elde edildi. Orijinal kaolin bakırla adsorpsiyonunda $\text{Co}=40,650\text{mg/L}$ için 42.0 kJ/mol ve orijinal kaolin kadmiyum adsorpsiyonunda $\text{Co}=15.98\text{mg/L}$ için $-52,22$ kJ/mol bulunmuştur. Bu sonuçlar korelasyon katsayılarıyla birlikte çizelgeler 4.15, 4.17' de verilmiştir. Düşük aktivasyon enerjisi değeri adsorpsiyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Aktivasyonun serbest enerjisi $\Delta G^\#$, entalpi $\Delta H^\#$ ve entropisi $\Delta S^\#$ 'de aşağıdaki Eyring eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$\ln(k/T) = \ln(k_b/h) + \Delta S^\# / R + \Delta H^\# / RT$$

Burada k_b ve h sırayla Boltzman ve Planck sabitini göstermektedir. Aktivasyon entalpi ($\Delta H^\#$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\#$), çizelgeler 4.14 - 4.17 'de listendiği gibi $\ln(k_{i,ad}/T)$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiklerinin (şekiller 4.42, 4.44, 4.46 ve 4.48) eğim $[\Delta H^\# / R]$ ve kaymalarından $[\ln(k_b/h) + \Delta S^\# / R]$ hesaplandı. Sonuçlar çizelgeler 4.14- 4.17' de verilmiştir; bu çizelgelerde sırayla görülen korelasyon katsayıları sırayla Arrhenius ve Eyring (eşitlik 4.11 ve 4.13'un) eşitliklerin eğim ve kaymaya ilişkin korelasyon katsayılarıdır. Gibbs aktivasyon enerjisi $\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$ şeklinde aktivasyon entalpi ve entropisi cinsinden gösterilebilir. Çizelgeler 4.14 - 4.17' de gösterilen ağır metalin kil üzerindeki aktivasyon entalpi ($\Delta H^\#$) ve gözlenen aktivasyon enerjisi (E_{ad}), çözeltideki reaksiyonun aktif kompleks teorisinden hesaplanan ($E_a = \Delta H^\# + RT$) değeriyle uyum göstermemektedir.

298, 308 ve 318 K'de tüm ağır metal başlangıç konsantrasyonu için ($\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$) eşitliğini kullanılarak, $\Delta G^\#$ 'nın değerleri hesaplandı ve bu sonuçlar da çizelgeler 4.14 - 4.17 'de verilmiştir. Negatif entropi ($\Delta S^\#$) değeri ağır metaller ile kil arasındaki etkileşmeyi yansıtmaktadır.

Serbest enerji (ΔG°), Entalpi (ΔH°) ve Entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerdeki bir değişme aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edildi (Catena ve Bright, 1989; Namasivayam ve Yamuna, 1995).

$$K_d = C_{Ae}/C_e, \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_d, \quad \ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT),$$

Burada K_d denge sabiti, C_{Ae} (mmol/L) dengedeki çözeltinin Litresi başına kil üzerine adsorplanan ağır metal miktarı, C_e (mmol/L) ağır metalin çözeltideki denge konsantrasyonu, $T(K)$ çözelti sıcaklığı, R gaz sabitidir. ΔH° ve ΔS° , $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ Van't Hoff grafiklerinin (Şekiller 4.49;4.52) eğim ve kaymasından hesaplandı. Sonuçlar çizelgeler 4.18;4.21 'de listelenmiştir. ΔG° 'nin negatif değerleri ağır metallerin killer üzerindeki adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun egzotermik bir proses olduğunu göstermektedir. ΔS° 'ın negatif değeri metallerin killer üzerindeki adsorpsiyonu sırasında katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin azalmasına bağlanmaktadır. Çizelgeler 4.18;4.21 'de görüleceği gibi bazı termodinamik nicelikler pozitif çıkmıştır. ΔG° ve ΔH° değerlerinden pozitif olma temelinde, ağır metallerin killer üzerindeki adsorpsiyonun tersi kendiliğinden ve endotermik bir prosesi göstermektedir. Standart entropi değişimi ΔS° 'nin bazı derişimlerde pozitif çıkmıştır. Normal olarak gazların adsorpsiyonu bir katı yüzeyinde gaz moleküllerinin düzgün sıralanmaların dolayı entropide bir azalmaya neden olur. Bununla beraber, çözeltiden düzgün olmayan bir kil yüzeyine karmaşık adsorpsiyon sistem için aynı olmadığı söylenebilir

Bu çalışma; bazı ağı metallerin killer üzerindeki adsorpsiyon kinetiğini ve aktivasyon parametrelerini incelemektedir. Adsorpsiyon kinetiği ağır metalin başlangıç konsantrasyonu sıcaklık ve kilin asit ve bazla muamelesine göre araştırıldı. Aşağıdaki sonuçlar elde edildi. Adsorpsiyon mekanizması, ağır metaller ve killer arasında elektrostatik etkileşme olduğunu göstermektedir. Dinamiksel veriler ikinci mertebeye birinci mertebeden daha iyi kinetik modelle uyuma gösterdi.

Serbest enerji (ΔG°), Entalpi (ΔH°), Entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, Arrhenius ve Eyring eşitlikleri kullanılarak aktivasyon enerjisi gibi aktivasyon parametresi hesaplandı. ΔG° ve ΔH° değerlerinden negatif olma temelinde, ağır metallerin killer üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden ve egzotermik bir procestir. Tüm kil adsorbanları için her bir termodinamik parametrelerin değerleri dar bir aralıktadır.

İkinci aşmada katyon değıştirme kapasitelerinin değerleri bulundu. Her kilden 1g alınarak H_2SO_4 ile pH'sı 3.38'e sabitlenerek 0.01N'lik metilen mavisiyle dönüm noktalarına bakıldı. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilediği bulundu (Barbier ve ark., 2000). En yüksek KDK değeri orjinal bentonitte (0.60), en düşük KDK değeri ise asitli kaolinde (0.15) görüldü.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Conca, R., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini C., 2003. The use of mosses as environmental metal pollution indicators. *Chemosphere*. **Volume 50**, Issue 3, 333-342.
- Abollino, O., Aceto, M., Conca, R., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini C., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*. **Volume 37**, Issue 7, 1619-1627.
- Adebowale, K. O., Unuabonah I. E., Olu-Owolabi, B. I., 2004. *Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin*, Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan—Nigeria.
- Altın, O., Özbelge, H.Ö., Doğu, T., 1997. *Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal–Clay Mineral Interactions*. Department of Chemical Engineering, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey.
- Arnolds, H., Symonds, J. P. R., King, D., A. 2004. Femtosecond Pump/Probe Spectroscopy of CO on Ru{10 $\bar{1}$ 0} from Experimental and Theoretical Perspectives. *J. Phys. Chem. B*, **108** (38), 14311 -14315.
- Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the Montmorillonite :water interface. *Physicochemical Engineering Aspects* **166**, 153–159.
- Bates, T.F., 1962. *Clays, Clay Min., 9th Conference*. South Wales, 315-328.
- Bradl, H., B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*. **Volume 27**. 1-18.
- Catena, G. C., Bright, F. V., 1989. Thermodynamic study on the effects of B-cyclodextrin inekson with anilino-naphthalene *Sulfonates*. *And. Chem.* **61**:905-909.
- Chairart, M., Rattanaphani, S., Bremner, J. B., Rattanaphani, V., 2005. An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk. *Dyes and Pigments*. **64**:231-241.
- Chi, M., Eggleton, R. A., 1999. Cation exchange of kaolinite. *Clays minerals*. **V.47**.
- Chu, M., S., Li, H., Y., 2002. Equilibrium and kinetic models adsorption of reovite dye on cyross-linked chitosan beads. *Journal Hazardous Naterials*. **B:93** 248-292.
- Choy Keith K. H., McKay G., Porter J. F., 1999. Sorption of alid dyes from effluents using activated carbon. *Resources conservation and Recycling*, **27**:57-71.
- Çinku, K., Bilge, Y., 2001. Bentonit ve Aktivasyon Yöntemleri. *10.Ulusal Kil Sempozyumu*, 19-22 Eylül 2001, Konya.
- Dökmeci, İ., 1988. *Toksikoloji, Akut Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi*, Fatih Gençlik Vakfı Matbaa İşletmesi, İstanbul:336-354.
- Ghosh, D., Bhattacharyya, K. G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, **20**:295-300.
- Gillman, G.P., 1998. Effects of pH and ionic strength on the cation exchange capacity of soils with variable charge. *Australian Journal of Soil Research* **19**(1) 93 – 96.

- Girifits P.J.F., Thomas, J.D.R., 1978. *Calculation in Advanced Physical Chemistry. Sec.Edition*, Edward Arnold Ltd. London. 119-127 s.
- Granguist, W.T., Amero, R.C., 1948. Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies Attapulgit. **J.Am. Chem. Soc.**, **70**: 3265-3270.
- Gregg, S.J., Sing K. S. W., 1982. *Adsorption, surface area and porosity, 2ed*, Academic Press, London.
- Gressimov Kiselev, A., Lebedev, V., Eremin, E., Panchenov, E., 1974. Shlygin Physical Chemistry. *Mir Publishers, Moscow*. 65-73.
- Grim, R. E., 1953. *Clay mineralogy.*, McGraw-Hill, 384 p. New York.
- Grim R. E., 1968. *Clay Mineralog.* 2nd edition. McGraw-Hill Book Company, New York 34.
- Helios, E., Calmano, W., Breeger, A., 1995. *Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study*. Applied Clay Science, Volume 9, Issue 5, 369-381.
- Heyding, R.D., Ironside, R., Norris A.R. and Pryslazniuk, R.Y., 1960. *Can.J.Chem.* **38**, 1003 – 1016.
- Kipling, J. J., 1965. *Adsorption from solutions of non-elektrolytes*. Academic Pres London, England.
- Mervette B., Sadek, O. M, Assaad, F., 2002. Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. *Journal of Colloid and Interface Scienc.* **259**, 223–227.
- Namasivayam, C., Yamuna, R. T., 1995. Adsorption of direct red 129 by biopas residual slurry: equilibrium and rate processes. *Environ. Pollut.*, **89**:1-7.
- Nelson, S. A., 2003. *Weathering and Clay Minerals*, Earth Materials, Tulane University.
- Orhun, O., 1965. *Yurdumuzda bulunan önemli kaolin ve killerin diferansiyel termik analizleri*, Kimya Mühendisleri Odası Yayım.
- Roehl K. E.; Czurda, K., 1998. Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. *Applied Clay Science, Volume 12*, Issue 5, 387-402.
- Sarıkaya, Y., 1977. *Kuram ve uygulamalarla Fizikokimya-1* Ankara Üni. Fen fakültesi, Ankara.
- Sarıkaya, Y., Aybar, S., 1978. *Communications*. Fac. Sci. Uni., Ankara. 33-39 s.
- Sawyer, C. N., McCarty P. L., 1978. *Chemistry For Environmental Engineering. 3rd Ed.*, McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L, 1991. *Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse. 3. ed.*, McGraw-Hill, Inc. Singapure: 756-759.