

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ  
ATIKSULARININ ARITIMI**

**Burcu ERGENE**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

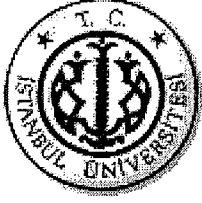
**Çevre Mühendisliği Programı**

**Danışman**

**Prof. Dr. Nilgün BALKAYA**

**Haziran, 2013**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ  
ATIKSULARININ ARITIMI**

**Burcu ERGENE**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Mühendisliği Programı**

  
**Danışman**

**Prof. Dr. Nilgün BALKAYA**

**Haziran, 2013**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 25/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

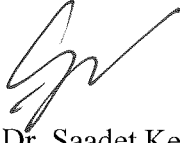
Tez Jürisi



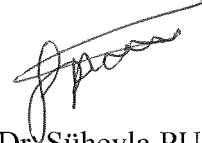
Prof. Dr. Nilgün BALKAYA  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



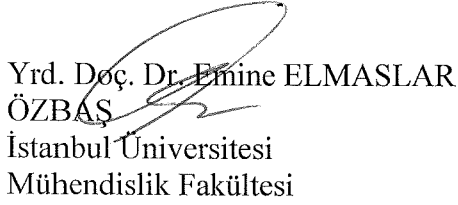
Prof. Dr. Semiha ARAYICI  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Saadet Kevser  
PABUCCUOĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Süheyla PURA  
ERGİN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Emine ELMASLAR  
ÖZBAŞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleri ile benden destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nilgün BALKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda kullanmış olduğum çay fabrikası üretim artıklarının temininde yardımcı olan Rize İl Çevre Müdürlüğü'nden Sayın Hızır Osman ASLIYÜKSEK ile galvanik atıksuyun temini ve sentetik atıksuyun içerisindeki metal konsantrasyonlarının belirlenmesinde gerekli ön analiz desteği için İntergalvano firmasından Sayın Mustafa SUCUKA ve Sayın Timur KARAKAYA'ya teşekkür ederim. Tez çalışmamda numune analizlerim için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'ni kullandığım Haliç Çevre Laboratuvarı'na, Sayın Genel Müdür Erkan KARAHASANOĞLU'na ve cihazda analizleri gerçekleştiren analiz personelleri Sayın Emel ÇAĞLAR, Sayın Kadir DAMAR, Sayın Yağmur YILMAZ ve Sayın Didem YOLSAL'a teşekkürlerimi sunarım. Çay fabrikası üretim artıklarının tanecik boyutlarına ayrılmasında İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Arş. Gör. Melisa DEMİREL'e, SEM fotoğraflarının çekilmesinde ve EDS analizlerinin yapılmasında İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Yard. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e, Sayın Vedat SARIBOĞA'ya, Sayın Hasan ÖZDEMİR'e, adsorbanların FT-IR analizlerinin yapılmasında İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Savaş GÜRDAL'a, deneysel çalışmalarda kullanılan adsorpsiyon öncesi ve sonrası atıksuların anyon ve katyon analizlerini gerçekleştiren İ.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Yard. Doç. Dr. Serdar AYDIN'a teşekkürlerimi iletirim.

Çalışmam boyunca beni teşvik eden ve benden desteklerini esirgemeyen aileme, eşim Yiğit ERGENE'ye ve sevgili arkadaşım Nazan BÜKER'e teşekkür ederim.

Haziran, 2013

Burcu ERGENE

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ .....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	xi
GİRİŞ .....	1
GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. AĞIR METALLER.....	4
2.1.1. Ağır Metallerin Tanımı.....	6
2.1.1.1. <i>Krom</i> .....	6
2.1.1.2. <i>Bakır</i> .....	7
2.1.1.3. <i>Nikel</i> .....	8
2.1.1.4. <i>Çinko</i> .....	9
2.1.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri .....	10
2.1.2.1. <i>Kimyasal Çöktürme İle Ağır Metal Giderimi</i> .....	10
2.1.2.2. <i>İyon Değiştirme Yöntemi İle Ağır Metal Giderimi</i> .....	10
2.1.2.3. <i>Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi İle Ağır Metal Giderimi</i> .....	11

2.1.2.4. <i>Membran Filtrasyonu İle Ağır Metal Giderimi</i> .....	11
2.1.2.5. <i>Elektrokimyasal Yöntem İle Ağır Metal Giderimi</i> .....	12
2.1.2.6. <i>Adsorpsiyon Yöntemi İle Ağır Metal Giderimi</i> .....	12
2.2. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ TANIMI VE ÖZELLİKLERİ.....	13
2.2.1. Metal Kaplama Endüstrisi Tanımı.....	13
2.2.2. Metal Kaplama İşleminde İzlenen Aşamalar.....	14
2.2.2.1. <i>Polisaj İşlemi</i> .....	14
2.2.2.2. <i>Yüzey Temizleme İşlemi</i> .....	14
2.2.2.3 <i>Elektrolitik ve Kimyasal Parlatma</i> .....	15
2.2.2.4 <i>Banyolarda Kaplama</i> .....	16
2.2.3. Metal Kaplama Atıksularının Özellikleri .....	16
2.2.4. Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı.....	17
2.3. ADSORPSİYON.....	17
2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri .....	18
2.3.1.1. <i>Fiziksel Adsorpsiyon</i> .....	18
2.3.1.2. <i>Kimyasal Adsorpsiyon</i> .....	19
2.3.1.3. <i>İyonik Adsorpsiyon</i> .....	19
2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	20
2.3.2.1. <i>pH</i> .....	20
2.3.2.2. <i>Sıcaklık</i> .....	20
2.3.2.3. <i>Yüzey Alanı</i> .....	20
2.3.2.4. <i>Çözücünün Etkisi</i> .....	20
2.3.2.5. <i>Adsorban ile Etken Madde Arasındaki İlgisi</i> .....	20
2.3.2.6. <i>Yüzey Etkin Maddenin Etkisi</i> .....	21
2.3.2.7. <i>Kullanılan Gazın Basıncı ya da Çözeltinin Derişimi</i> .....	21

2.3.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	21
2.3.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	22
2.3.4.1. Langmiur İzotermi.....	23
2.3.4.2. Freundlich İzotermi.....	24
2.3.4.3. BET İzotermi .....	25
2.3.5. Adsorpsiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi Çalışmaları .....	26
<b>MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>34</b>
3.1. SENTETİK ATIKSU VE GERÇEK ATIKSUYUN ÖZELLİKLERİ.....	35
3.2. ADSORBANIN HAZIRLANMASI .....	36
3.3. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDAN AĞIR METAL GİDERİM ÇALIŞMALARI.....	36
3.3.1. Adsorban Boyutunun Etkisi.....	36
3.3.2. Adsorban Dozajının Etkisi.....	36
3.3.3. Temas Süresinin Etkisi .....	36
3.3.4. pH Etkisi .....	36
3.3.5. Sıcaklığın Etkisi.....	37
3.3.6. Termodinamik Çalışmalar .....	37
3.4. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) VE EDS ANALİZLERİ....	38
3.5. FT-IR ANALİZİ SONUÇLARI.....	38
3.6. B.E.T YÜZEY ALAN ÖLÇÜMÜ .....	38
3.7. KULLANILAN CİHAZ VE EKİPMANLAR.....	38
3.8. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....	39
<b>BULGULAR.....</b>	<b>40</b>
4.1. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDAN AĞIR METAL GİDERİMİ.....	40
4.1.1. Adsorban Boyutunun Etkisi.....	40

4.1.2. Adsorban Dozajının Etkisi.....	42
4.1.3. Temas Süresinin Etkisi .....	44
4.1.4. pH Etkisi .....	45
4.1.5. Sıcaklığın Etkisi.....	47
4.1.6. Adsorpsiyon İzotermleri .....	49
4.1.7. Kinetik Çalışmalar.....	53
4.1.8. Termodinamik Çalışmalar .....	55
4.1.9. Gerçek Atıksu ile Yapılan Çalışmalar .....	56
4.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPİSİ (SEM) VE EDS ANALİZİ SONUÇLARI .....	59
4.3. FT-IR ANALİZİ SONUÇLARI.....	61
4.4. B.E.T YÜZEY ALAN ÖLÇÜMÜ .....	62
<b>TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>77</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Metallerin doğaya yayılımının şematik gösterimi. ....	5
Şekil 2.2: Kaplama prosesinin genel akım şeması. ....	13
Şekil 2.3: Kaplama banyosu kesiti. ....	14
Şekil 2.4: Katı yüzey üzerine, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi. ....	18
Şekil 2.5: Langmiur izotermi. ....	24
Şekil 2.6: Freundlich adsorpsiyon izotermi. ....	25
Şekil 4.1: Adsorban tanecik boyutuna bağlı olarak değişimler. ....	42
Şekil 4.2: Adsorban dozajına bağlı olarak değişimler. ....	43
Şekil 4.3: Adsorban için temas süresine bağlı olarak değişimler. ....	45
Şekil 4.4: Adsorban için pH' ya bağlı olarak değişimler. ....	47
Şekil 4.5: Adsorban için sıcaklığa bağlı olarak değişimler. ....	48
Şekil 4.6: Atık çay ile ağır metal konsantrasyonuna bağlı olarak tekli metal içeren sulu çözeltilerden ağır metal gideriminin (%) ve adsorpsiyon kapasitesinin (mg/g) değişimi. ....	50
Şekil 4.7: Atık çay ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonu için Langmiur izotermi. ....	52
Şekil 4.8: Atık çay ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi. ....	53
Şekil 4.9: Atık çay ile sentetik atıksudan ağır metal adsorpsiyonuna ilişkin yalancı ikinci derece kinetik grafikleri. ....	55
Şekil 4.10: Zamana bağlı olarak ağır metallerin giderim veriminin (%) değişimi. ....	58
Şekil 4.11: Zamana bağlı olarak ağır metallerin adsorpsiyon kapasitelerinin (mg/g) değişimi. ....	58
Şekil 4.12: Atık çaya ait SEM fotoğrafları. ....	60
Şekil 4.13: Atık çaya ait EDS spektrumları. ....	61
Şekil 4.14: Atık çaya ait FT-IR spektrumları. ....	62

## TABLO LİSTESİ

Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> Temel endüstrilerden atılan ağır metallerin sınıflandırılması. ....	5
<b>Tablo 2.2:</b> SKKY Tablo 15.5 Metal Sanayi Deşarj Limit Değerleri.....	6
<b>Tablo 3.1:</b> İstanbul Kıracı' ta metal kaplama tesislerine ait arıtma tesisi giriş suyu (gerçek atıksu) karakterizasyonu .....	35
<b>Tablo 4.1:</b> Adsorban tanecik boyutuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi. ....	41
<b>Tablo 4.2:</b> Adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi. ....	43
<b>Tablo 4.3:</b> Temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.....	44
<b>Tablo 4.4:</b> pH değerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.....	46
<b>Tablo 4.5:</b> Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.....	48
<b>Tablo 4.6:</b> Atık çay ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonuna ait Langmiur, Freundlich ve D-R izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	50
<b>Tablo 4.7:</b> Sentetik atıksudan atık çay ile ağır metal adsorpsiyonuna ait yalancı birinci ve yalancı ikinci derece hız sabitleri ve korelasyon katsayıları. ....	53
<b>Tablo 4.8:</b> Sentetik atıksudan atık çay ile ağır metal adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler. ....	56
<b>Tablo 4.9:</b> Sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması. ....	57
<b>Tablo 4.10:</b> FT-IR Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi. ....	61

## SEMBOL LİSTESİ

<b>b</b>	: Langmiur izotermi sabiti (L/mg)
<b>C<sub>0</sub></b>	: Çözeltinin başlangıç ağır metal konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>ads</sub></b>	: Denge anında adsorplanan ağır metal konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonu (mg/L)
<b>E</b>	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
<b>ΔG</b>	: Gibbs Serbest Enerjisi (J/mol)
<b>ΔH<sub>(ads)</sub></b>	: Adsorpsiyon entalpisi (J/mol)
<b>k</b>	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
<b>Kf</b>	: Freundlich izotermi sabiti
<b>K<sub>c</sub></b>	: Dağılma katsayısı
<b>k<sub>1</sub></b>	: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dakika)
<b>k<sub>2</sub></b>	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
<b>K'</b>	: Adsorpsiyon enerji sabiti (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )
<b>q<sub>e</sub></b>	: Adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
<b>q<sub>max</sub></b>	: Adsorban tarafından adsorbe edilen maksimum madde miktarı (mg/g)
<b>q<sub>t</sub></b>	: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)
<b>m</b>	: Kullanılan çay atığı miktarı (g)
<b>n</b>	: Freundlich izotermi sabiti
<b>R</b>	: Gaz sabiti (8.314 J/ mol K)
<b>ΔS</b>	: Adsorpsiyon entropisi (J.mol/K)
<b>t</b>	: Süre (dakika)
<b>T</b>	: Sıcaklık (K)
<b>V</b>	: Çözeltinin hacmi (mL)

## ÖZET

### METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMI

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, doğal kaynakların kirlenmesi ve canlı hayatına olumsuz etkileri sebebi ile günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle metal kaplama endüstrisi atıksularından ağır metallerin giderimi amacı ile pek çok yöntem denenmektedir. Bu yöntemlerin seçiminde giderim verimliliğinin yüksek olmasının yanı sıra maliyetinin ucuz, uygulanabilirliğinin kolay olmasına dikkat edilmelidir.

Bu çalışmada, metal kaplama endüstrisi atıksularından metal giderimi için adsorpsiyon yöntemi incelenmiştir. Metal kaplama endüstrisi atıksularından metal gideriminde çay fabrikası üretim artıkları (atık çay) adsorban olarak kullanılmıştır.

Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) içeren ağır metal çözeltisinden (sentetik atıksu) Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) giderimine adsorban tanecik boyutu, adsorban dozajı, temas süresi, başlangıç pH ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda FT-IR ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban karakterizasyonu için yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Belirlenen optimum deneysel koşullarda, gerçek atıksu ve sentetik atıksu kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen giderim verimleri birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Atık çay ile sentetik atıksuda optimum deneysel koşullarda (40 g/ L çay üretim artığı, 1 saatlik temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızı) belirlenen Cr (VI) giderim verimi % 56, Cu (II) giderim verimi % 4.8, Zn (II) giderim verimi % 3.7 ve Ni (II) giderim verimi % 1.4' tür. Atık çayın Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) için adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g), sırası ile, 12, 0.4, 0.1, 0.2, mg/g' dir. Gerçek atıksuda optimum koşullarda (40 g/ L atık çay, 1 saatlik temas süresi ve 150 rpm çalkalama hızı) belirlenen Cr (VI) giderim verimi % 55.3, Cu (II) giderim verimi % 29.6, Ni (II) giderim verimi % 14.4 ve Zn (II) giderim verimi % 13.8' dir. Atık çayın, Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) için adsorpsiyon kapasitesi q (mg/g), sırası ile, 13, 4.5, 0.9 ve 1.3' tür.

Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) konsantrasyonlarını içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltide, tekli metal konsantrasyonları için de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu deneysel verilerin Langmiur, Freundlich ve D-R izotermine ve kinetik modellere uygunluğu araştırılmış, termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Atık çay ile Cr (VI) gideriminin Freundlich ve D-R izotermine, Cu (II) gideriminin Langmiur izotermine, Ni (II) gideriminin ise Langmiur, Freundlich ve D-R izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir. Yapılan kinetik hesaplamalar sonucu atık çay ile ağır metal gideriminin yalancı ikinci dereceden modele uygun olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalar sonucu hesaplanan negatif Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) değerleri reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) değerleri ise reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

Metal kaplama atıksuyundan atık çay ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonunun Cr (VI) > Cu (II) > Zn (II) > Ni (II) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

## SUMMARY

### TREATMENT OF METAL PLATING INDUSTRY WASTEWATER

Treatment of wastewater including heavy metal is very important because of polluted of natural sources and negative effect of plant, animal and people life. Therefore different methods are tried to removal of heavy metal in metal plating industries wastewater. It was careful to be high removal efficiency, low cost and easy applicability.

In this study, adsorption method was investigated to removal of metals from metal plating industries. Tea factory production wastes (waste tea) were used for removal of heavy metals in the metal plating industrial wastewater.

Effects of particule size, adsorbate dosage, contact time, initial pH and temperature was searched to removal Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) metals in the heavy metals solution (synthetic wastewater) on the adsorption method. The adsorption mechanism will be discribed with FT-IR analysis at adsorption method. SEM-EDS analysis will be used for the morphologic determinations. The surface area measurement will be made for adsorption characterization. Then removal efficiencies which are detected with kinetic experiments for metal plating industrial wastewater and synthetic wastewater was compared and was discussed each other.

On the experimental optimum conditions (40 g/L for waste tea adsorban, 1 hours for contact time and shaking speed 150 rpm) the removal of heavy metal in synthetic wastewater with waste tea was found for Cr (VI) removal % 56, for Cu (II) removal % 4.8, for Zn (II) removal % 3.7 and for Ni (II) removal % 1.4. Adsorption capacities of waste tea were found for Cr (VI) were 12 mg/g, for Cu (II) were 0.4, for Ni (II) were 0.1 and for Zn (II) were 0.2. On the other hand, at same experimental conditions with synthetic wastewater (40 g/L for waste tea adsorban, 1 hours for contact time and shaking speed 150 rpm) the removal of heavy metal in metal plating wastewater with waste tea was found for Cr (VI) removal % 55.3, for Cu (II) removal % 29.6, for Ni (II) removal % 14.4 and for Zn (II) removal % 13.8. Adsorption capacities of waste tea were found for Cr (VI) were 13 mg/g, for Cu (II) were 4.5, for Ni (II) were 0.9 and for Zn (II) were 1.3.

The removal heavy metal from wastewater in metal plating industrial, which was contained removal single heavy metal and its prepared synthetic wastewater was investigated. Langmiur, Freundlich, D-R isotherms, kinetic models and thermodynamic data were calculated with experiment results. According to the removal of heavy metals from synthetic wastewater with waste tea was determined to fitted Freundlich and D-R isotherm for Cr (VI), Langmiur isotherm for Cu (II), Langmiur, Freundlich and D-R isotherm for Ni (II). Also, removal of multi heavy metals in the synthetic wastewater was fitted pseudo-second order kinetic model. According to results of thermodynamics experiments with waste tea were found Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) was negative and

enthalpy ( $\Delta H$ ) was positive. Therefore, the reaction was determined spontaneous and endothermic.

Removal of heavy metals from wastewater including Cr (VI), Cu (II), Ni (II) and Zn (II) was determined Cr (VI) > Cu (II) > Zn (II) > Ni (II), respectively.

## GİRİŞ

Dünyada ve Türkiye’de sanayileşmenin artması ile birlikte su tüketimi de o oranda artış göstermiştir. Üretim aşamasında tüketilen ve atıksu olarak alıcı ortamlara deşarj edilen suyun karakterizasyonu, her bir endüstri tesisi için farklı parametreler ve sınır değerler bazında değerlendirilmektedir.

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar [2]. Bu atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı olumsuz etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır [1]. Bu sektörlerden biri olan metal kaplama endüstrisi atıksularının alıcı ortama verilmeden önce çeşitli yöntemlerle, ülke mevzuatlarında yer alan sınır değerlerin altına indirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla kimyasal çöktürme, membran prosesler, iyon değiştirme, oksidasyon, adsorpsiyon, elektrokimyasal yöntemler, flotasyon, asit ile uzaklaştırma tekniklerinden faydalanılmaktadır [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Bu yöntemlerin arıtım verimleri ve maliyetleri yapılan bilimsel çalışmalarda ortaya konulmuş olup, metal kaplama endüstrisi atıksuları için arıtım metodu seçiminde önemli rol oynamaktadır. Örneğin bu yöntemlerden kimyasal çöktürmenin dezavantajı çöktürme sonucu aşırı miktarda çamur oluşmasıdır. Arıtma sonucu oluşan arıtma çamurları içinde ağır metal konsantrasyonu yüksek olabilir. Bu tür arıtma çamurlarının tehlikeli atık olmaları kuvvetlidir. Tehlikeli atık çamuru gidermek için ayrı bir bertaraf metodu uygulamak gereklidir ve ekstra maliyet gerektirir [10]. Kimyasal oksidasyon yöntemi de diğer yöntemler gibi etkili bir yöntem olmakla birlikte maliyeti yüksek bir arıtım yöntemidir.

Adsorpsiyon yöntemi ise son günlerde metal kaplama endüstrisi atıksularının arıtılmasında büyük önem kazanmış bir yöntemdir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek

doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Düşük maliyetleri ile adsorpsiyon işleminde dikkat çeken endüstriyel atıklar genellikle çeşitli sanayi dallarında yan ürün olarak oluşurlar [11]. Metal endüstrisi atıksularından metal gideriminde sentetik iyon değiştirici reçine veya aktif karbon yerine alternatif olarak zirai ve gıda endüstrisi atıkları tercih edilmeye başlanmıştır [12].

Bu çalışmada, metal kaplama endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yöntemi ile metal giderimi araştırılmıştır. Metal kaplama endüstrisi atıksularından metal gideriminde çay fabrikası üretim artıkları (atık çay) adsorban olarak kullanılmıştır.

Çay, *Camelia Sinensis* olarak adlandırılan bitkinin çeşitli yöntemlerle kurutulan ve hazırlanan yaprak tomurcuklarının, boğumlarının ve yapraklarının zirai ürünüdür. Çay bitkisi, Malezya' da Cameron Highland, Pahang bölgesinde dağlık bir alanda yetiştirilmektedir [13]. 2000 yılından sonra 10 yıl içerisinde dünya çapında çay üretimi % 38.85 oranında artış göstermiştir. Dünyada en fazla çay üretimi yapan ülke Çin' dir [14]. Çay bitkisi, Türkiye' de ise Karadeniz' de yetişmektedir [15, 16]. Yaklaşık olarak Türkiye' de 150000 ton kuru formda çay üretilmektedir. 100 kg yeşil çay yaprağından üretilen kuru çay miktarı ortalama 22 kg' dır. Bunun yaklaşık 18 kg' ı satılırken diğer 4 kg' ı artık olarak oluşmaktadır [17].

Yüksek kaliteli çay, çay bitkisi filizinin üç üst yaprağının hasat edilmesi ile elde edilmektedir. Çay üreticileri çay yaprağını özel bıçaklarla keserken bazı fazla uzamış 6-7 üst yaprağını içeren odunsu filizler çay harmanına karışmaktadır [15, 16]. Çay üretimi boyunca bu odunsu fazla uzamış filizler çay fabrikalarının arıtılamamakta ve çay artığı olarak ortaya çıkmaktadır. Doğu Karadeniz bölgesindeki çoğu çay fabrikası 30000 ton civarında çay artığı üretmektedir. Çay fabrikası artıkları farklı amaçlar için kullanılmamakta ve kalıntıları ya depo sahalarına ya da Karadeniz' in küçük koylarına deşarj edilmektedir [15, 16].

Çay yapraklarının çözünmeyen hücre duvarları büyük oranda selüloz, hemiselüloz, lignin, yoğun tanin ve yapısal proteinden oluşmaktadır. Diğer bir deyişle, çay yapraklarının toplam kuru maddesinin üçte biri fonksiyonel gruplar içeren yapı taşlarından dolayı atıksulardan ve çözeltilerden metal adsorplamada iyi bir potansiyel etkiye sahiptir. Lignin, tanin ve diğer fenolik bileşikler içersindeki sorumlu gruplar, esasen karboksilat, aromatik karboksilat, fenolik hidroksil ve diğer oksil gruplarıdır. Çayın 1 kg' ı 4410 kcal ısı kapasiteye sahiptir [17].

Metal kaplama atıksuyundan metal giderimine, adsorban tanecik boyutu, adsorban dozajı, temas süresi, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Ağır metal giderim verilerinden adsorpsiyon izotermi, kinetik modeller ve termodinamik incelemeler yapılmıştır. Belirlenen optimum deneysel koşullarda atık çay ile gerçek atıksu ve sentetik atıksu kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu elde edilen giderim verimleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

## GENEL KISIMLAR

### 2.1. AĞIR METALLER

Ağır metaller, fiziksel özellikleri açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ ' ten daha yüksek olan metallerdir [18]. Bu gruba kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) olmak üzere 60' tan fazla metal girmektedir. Bu elementler genel olarak karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde bulunurlar [2].

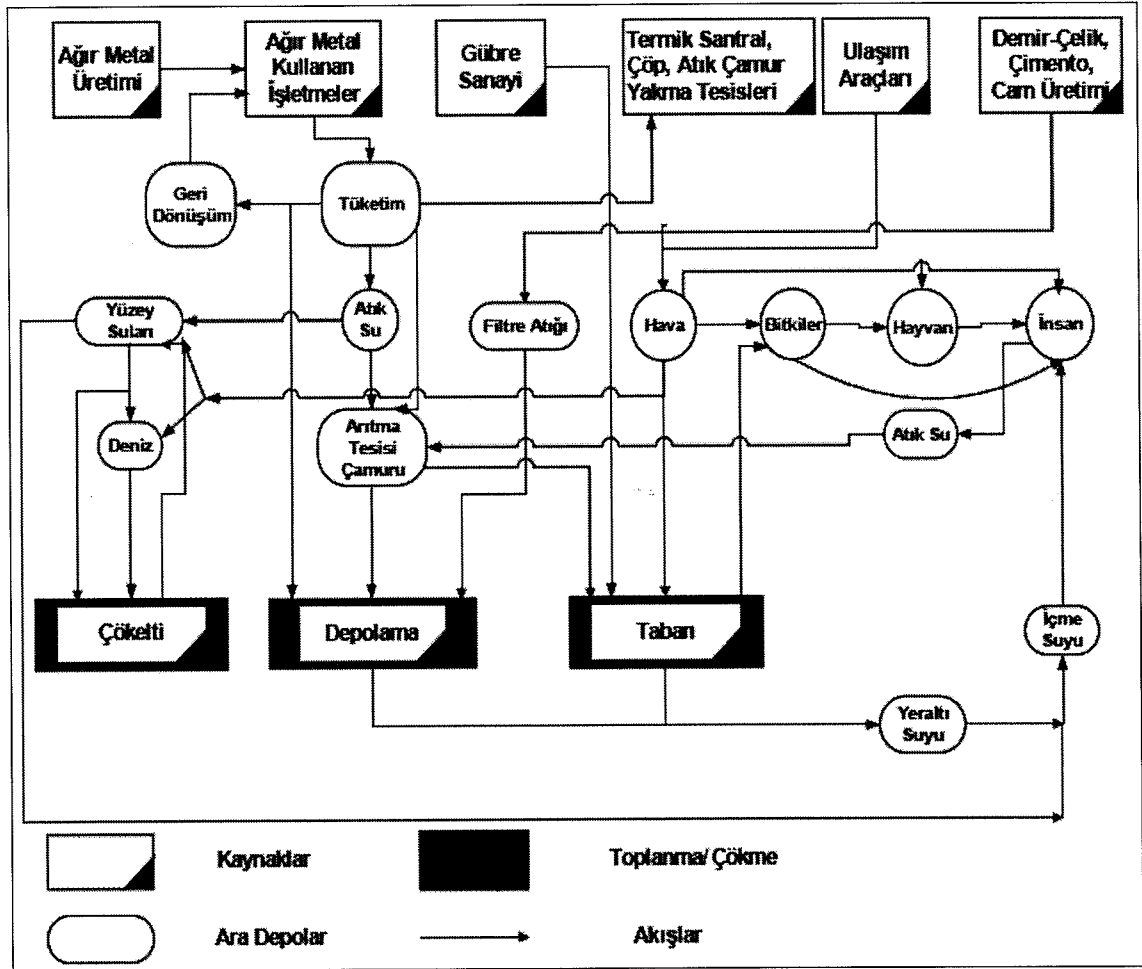
Ağır metaller, doğadaki doğal bulunuşlarından çok insani faaliyetler nedeniyle çevreye yayılım göstermektedir. Ağır metallerin çevreye yayılımında, günlük çalışmalar esnasında kullanımının yanı sıra kazalar da büyük ölçüde etkilidir. Buna örnek olarak 1979 Lengrich'te çimento tesisinden kaynaklanan talyum kaçağı verilebilir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva, 332000 ton kurşun atmosfere karışmaktadır. İnsan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise bu oran selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat) için daha fazladır [2].

Ağır metaller, metal kaplama, otomobil sanayi, boya endüstrisi ve maden sanayi gibi birçok endüstri atıksuyu aracılığı ile alıcı ortama deşarj edilmektedir. Bu ağır metaller pek çok çevre problemine sebep olmaktadır. Özellikle krom, kadmiyum, bakır, nikel ve çinko endüstriyel atıksulara karışarak çevre ve insan sağlığı üzerine olumsuz etki etmektedir. Günümüzde bu metallerin yaratmış olduğu uzun süreli etkiler toplumda farkındalık yaratmaya başlamış ve bu sebeple metallerin atıksulardan giderimi için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [18].

Endüstriyel atıksulardan krom, kadmiyum, bakır, nikel ve çinko gibi ağır metallerin giderimi için çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, elektrodializ, filtrasyon ve ters ozmos gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan ters ozmos, adsorpsiyon ve iyon değişimi metal giderimi için avantajlı yöntemlerdir [18].

Tablo 2.1: Temel endüstrilerden atılan ağır metallerin sınıflandırılması [2].

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+



Şekil 2.1: Metallerin doğaya yayılımının şematik gösterimi [2].

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (S.K.K.Y) Tablo 15.5' e göre metal kaplama endüstrisi atıksuları için belirlenen sınır değerler aşağıda verilmiştir.

**Tablo 2.2:** SKKY Tablo 15.5 Metal Sanayi Deşarj Limit Değerleri [19].

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/l)	100	-
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	125	-
Yağ Ve Gres	(mg/L)	20	-
Nitrit Azotu (NO <sub>2</sub> -N)	(mg/L)	5	-
Aktif Klor	(mg/L)	0.5	-
Toplam Krom	(mg/L)	1	-
Krom (Cr (VI))	(mg/L)	0.5	-
Alüminyum (Al)	(mg/L)	3	-
Florür (F <sup>-</sup> )	(mg/L)	50	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	3	-
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	-	0.2
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	2	-
pH	-	6-9	6-9

### 2.1.1. Ağır Metallerin Tanımı

#### 2.1.1.1. Krom

Krom metali, vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasına etki etmektedir. Her yerde bulunan bir metal olup havada  $>0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ve kirlenmemiş sularda ortalama  $1 \mu\text{g}/\text{L}$  konsantrasyonunda bulunur. Toprakların birçoğunda az miktarda krom (2 - 60 mg/kg) bulunurken, kirlenmemiş toprakların bazılarında bu değer  $4 \text{ g}/\text{kg}$ ' a kadar çıkabilmektedir. Krom ilk kez 1789 da Fransız L. N. Vauquelin tarafından üretilmiştir ve çok renkliliğinden dolayı yunanca renkler anlamına gelen krom olarak adlandırılmıştır. Krom özellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [2].

Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamdaki fiziksel yapısına bağlıdır. Günde ortalama krom alımı (tüm değerliklerde)  $30\text{-}200 \mu\text{g}$ 'dır. Bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi bulunmamaktadır. Yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar düzeydedir. Çözeltideki krom deri tarafından hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbreklere gider ve dışarı atılır [2].

### 2.1.1.2. Bakır

Bakır metali adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latincesinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretimi yapılan bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan' da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır mineralinden yalnızca 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel açıdan önem taşımaktadır [20].

Endüstride bakırın çeşitli alanlarda önemli olmasının nedenleri arasında yüksek miktardaki elektriksel iletkenlik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Endüstride çok sayıda alaşımları kullanılmakta olup, özellikle otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektronik sanayi gibi alanlarda çokça rastlanmaktadır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1' i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimende çöker [20].

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 ile 50 ng/m<sup>3</sup> iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0.15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çöker ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir [20].

Bakır eksikliği, hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar şeklinde kendini gösterir. Bakır, vücut fonksiyonları açısından önemli olduğu kadar saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların da temel bileşenidir. Bakır, birçok enzim ve proteinin yapısında bulunmaktadır. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için izin verilen maksimum konsantrasyon (MAK) ve eşik sınır değeri (TLV), 1 mg/m<sup>3</sup>'tür. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir [20].

### 2.1.1.3. Nikel

Nikelin ilk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bulunuşundan itibaren uzun bir süre nikel içeren alaşımlar piyasada üretilmiştir. 1830 yıllarında "Alman Gümüşü" olarak adlandırılan bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya'da büyük miktarlarda üretilmiştir. Nikel, 1870 yılında çelik alaşımlandırma elementi olarak dikkat çekmiş sonrasında elektrolitik kaplama teknolojisinin büyümesiyle geniş bir alanda kullanım imkanı bulmuştur. Çoğunlukla sülfat ve oksitlerle bileşik halinde bulunan ve yeryüzünde 24. sırada bulunan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0.008'dir [20].

Parlak gümüşümsü sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünen, seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünen, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünmeyen kimyasal bir yapı göstermektedir. Nikelin büyük bir çoğunluğunun, korozyon ve ısı direnci fazla, sertliği ve dayanımı yüksek olduğundan alaşım üretiminde rağbet görmektedir. Nikel, endüstride paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimlerinde yer almaktadır. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır [20].

Nikelin orta seviyede zehirleyici bir özelliği bulunmaktadır. Doğadaki yayılımının yanı sıra insan faaliyetlerine bağlı olarak da doğada rastlanabilmektedir. Nikelin organik ve inorganik formlarını karşılaştırdığımız zaman organik formunun daha zehirli olduğu görülmüştür. Deriyi tahriş eder, kalp-damar sisteminde tahribat yaratır ve kanserojen özellik gösterir. Ancak çevrede nikel ve tuzlarıyla zehirlenme vakalarına çok fazla rastlanmamaktadır. Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların yakılması ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0 - 0.51 µg/sigara) bulunmaktadır. Nikel madenciliği ve nikel ergitme sanayinde çalışan işçilerde mesleki maruziyet belirlenmektedir. Solunabilir boyuttaki nikel tozları için teknik rehberlik konsantrasyonu (TRK), 0.5 mg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir [20].

Nikelin toksikolojik etkileri, kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etki olarak üç sınıfa ayrılır. Nikel bileşikleri için çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; nikel bazında zaman ağırlıklı eşik sınır değer (TWA-8 saat)  $0.015 \text{ mg/m}^3$  iken nikel-karbonil için  $0.007 \text{ mg/m}^3$ 'tür. Metalik nikel için zaman ağırlıklı eşik sınır değer (TWA) değeri  $1 \text{ mg/m}^3$  ve soluma durumunda eşik sınır değer (TLV)  $1.5 \text{ mg/m}^3$ 'tür [20].

#### 2.1.1.4. Çinko

Metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi bulunmamaktadır. M.Ö. 1000 yıllarında Çinlilerin ve 14. yy da Hindistanlıların metalik çinko ürettikleri ileri sürülmektedir. İlk çinko üretimi destilasyonla yapılmış ve işletme 1743' de Bristol' de açılmıştır. En fazla üretilen metallere biri olan çinkonun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu 70 ppm' dir. Çinko kaplamalar çelik yapılarda korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellikleri ile en önemli kullanım alanını oluştururlar. Ayrıca ergime sıcaklıklarının düşük olması sebebi ile kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak da kullanılır [20].

Çinko metali, diğer ağır metallere göre daha düşük zehirliliğe sahiptir. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla olup yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Çinko ve tuzlarından zehirlenme ile çok fazla karşılaşmamaktadır. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı solunursa (MAK sınırı  $5 \text{ mg/m}^3$ ) "Çinko-Ateşi" olarak adlandırılan rahatsızlık görülür ve semptomlar herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur. Çalışma yerlerinde toz olarak havada; izin verilen maksimum konsantrasyon (MAK) sınır değeri  $5 \text{ mg/m}^3$ ; 8 saatlik zaman ağırlıklı eşik sınır değer (TLV-TWA)  $10 \text{ mg/m}^3$ ; çinko oksit dumanı için 8 saatlik zaman ağırlıklı eşik sınır değer (TLV-TWA) ise  $5 \text{ mg/m}^3$  ve 15 dakikalık zaman ağırlıklı eşik sınır değer (TLV-STEL) ise  $10 \text{ mg/m}^3$ 'tür [20].

### 2.1.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Günümüzde endüstriyel atıksulardan ağır metal gideriminde pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin seçiminde, giderim verimleri, ilk yatırım maliyetleri ve işletme maliyetleri göz önünde bulundurulmaktadır. Bu amaçla, yapılan bilimsel çalışmalarla çeşitli endüstriyel atıksulardan ağır metal giderim verimleri araştırılmaktadır.

Ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılan yöntemler, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran yöntemler, elektrokimyasal yöntemler ve adsorpsiyondur.

#### 2.1.2.1. Kimyasal Çöktürme İle Ağır Metal Giderimi

Bu yöntem, metal iyonlarının suda az çözünen tuzları olarak çökmesi olarak adlandırılır. Kimyasal çöktürme yönteminde, ağır metallerin hidroksit ve sülfür iyonları ile tuz oluşturarak dibe çökmesi sağlanır. Bakır, çinko ve nikel gibi ağır metallerin su ve atıksulardan uzaklaştırılması için kireç veya kostik kullanılır. pH 10-11 aralığına getirilmesi ile istenmeyen bu ağır metaller atıksulardan uzaklaştırılır.

Kimyasal çöktürme ile ağır metallerin giderimi hem kolay hem de en ekonomik yollardan biridir. Kimyasal çöktürmenin dezavantajı çöktürme sonucunda aşırı miktarda çamur oluşmasıdır. Arıtma sonrası oluşan arıtma çamurları içinde ağır metal konsantrasyonu yüksek olabilir. Tehlikeli atık çamuru gidermek için ise ayrı bir bertaraf metodu uygulamak gereklidir. Bu durumda çamurun bertarafı için ekstra bir analiz ve bertaraf maliyeti gerekir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değeri yüksek olan ve ağır metal içeren atıksuları arıtmak için öncelikle atıksu içindeki ağır metaller giderilmeli, daha sonra biyolojik arıtma işlemi uygulanmalıdır. Böylece atık içindeki ağır metaller giderildiği için biyolojik arıtma işleminde ağır metalin engelleyici ve arıtma verimliliğini düşürücü özelliği ortadan kaldırılmış olur [10].

#### 2.1.2.2. İyon Değiştirme Yöntemi İle Ağır Metal Giderimi

İyon değiştirme, elektrostatik kuvvetler aracılığıyla iyon değiştiricide yer alan iyonlarla sulu ortamda bulunan metal iyonlarının yer değiştirmesi esasına dayanan ağır metal giderim yöntemidir. İyon değişimi yönteminin atıksuda kullanılmasında, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doyumluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir [21].

Yöntemin avantajları, rejenerasyon ile adsorban kaybının bulunmaması ve rejenerasyonda kullanılan çözücünün iyileştirilerek yeniden kullanılabilme olasılığıdır [21]. Yöntemin dezavantajları arasında ise her bir metal için farklı reçine tiplerinin kullanımının gerekmesi ve pahalı olması yer almaktadır. Bu sebeple atıksulardan ağır metal gideriminde iyon değişimi yöntemi çok fazla tercih edilmemektedir.

#### *2.1.2.3. Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi İle Ağır Metal Giderimi*

Koagülasyon ve flokülasyon ile atık su içindeki çözünür haldeki ağır metaller, çözünür olmayan metal hidroksitler haline dönüştürülür. Daha sonra çözünür olmayan metal hidroksitler yumak haline getirildikten sonra çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılır. En çok kullanılan kimyasallar arasında,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç sayılabilir.

#### *2.1.2.4. Membran Filtrasyonu İle Ağır Metal Giderimi*

Membran filtrasyon yöntemi ile atıksulardan ağır metal gideriminde en çok karşılaşılan yöntemler ters ozmos, elektrodializ ve ultrafiltrasyondur.

Ters osmoz; uçucu olmayan bir maddenin çözeltisi ile çözücü, yalnız çözücüyü geçiren yarı geçirgen bir membran ile ayrıldığında; çözücü, çözelti içine geçerek seyrelme eğilimi göstermektedir. Bu esnada sıvı yükseklikleri arasında fark meydana gelmektedir. Bu yükseklik farkı osmotik basıncın bir göstergesidir. Su seviyesi yüksek (çözelti) tarafa denge basıncından daha büyük bir basınç uygulanırsa çözücü tersine yönde hareket etmeye zorlanır. Bu işleme ters osmoz denir ve yarı geçirgen membran vasıtasıyla bir yanda safsızlıklar diğer tarafta saf çözücü elde edilmiş olur. Ters osmoz delikleri ancak elektron mikroskobu ile görülebilen, iyonik alanda çalışan, yaklaşık 200 molekül ağırlığı üzerindeki tüm organik maddeleri filtre edebilen çok hassas bir filtrasyondur [22]. Bu arıtım yönteminin en önemli dezavantajları; membranın kısa sürede tıkanması, yüksek maliyete sahip olması ve arıtım öncesinde ön işlem gerektirmesi olarak sıralanabilir. Elektrodializ yöntemi, elektrik potansiyelinin etkisiyle sudan inorganik iyonları gideren bir prosestir. Elektrodializ prosesinde iyonları seçici olarak geçiren bir seri membran kullanılmaktadır. Bir membran katyonları geçirip anyonları tutarken, diğer membran anyonları geçirip katyonları tutar. İçersinden elektrik akımının geçtiği birbiri ardına sıralanan membranlarla paralel bölmeler oluşturularak elektrodializ hücreleri oluşturulur. Katyonlar katyon seçici membrandan geçerek kotoda yönelirken anyon seçici membranlar katyonların geçişini

engeller. Karşıt etki anyonlar içinde gözlenir. İyonlar bir hücrede giderilirken diğer hücrede konsantre olurlar [22]. Ters ozmos yönteminde olduğu gibi ön arıtım gerekliliği ve yüksek maliyet yöntemin kullanımını daraltan dezavantajlardır. Ultrafiltrasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlığına sahip çözünmüş maddeleri, mikroorganizmaları ve askıda katı maddeleri sıvıdan uzaklaştıran bir ayırma prosesidir. Bu yöntem safsızlaştırılacak sıvının yüksek hızla membran yüzeyine paralel akımıyla gerçekleşir. Giriş ve çıkış arasındaki basınç farkı nedeniyle akım yönüne dik doğrultuda ayırma işlemi gerçekleşir [22]. Ters osmoz yöntemine göre bu yöntemde daha az basınç uygulanmaktadır. Arıtım sonrası fazla arıtma çamuru oluşturması yöntemin dezavantajları arasında yer almaktadır.

#### 2.1.2.5. Elektrokimyasal Yöntem İle Ağır Metal Giderimi

Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olmasından dolayı atıksu arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi). Özellikle elektrot tipi sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğini belirleyen unsurların başında gelmektedir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, deflorinasyon, ağır metal giderimi, yağ giderimi, organik madde giderimi, askıda katı madde giderimi, renk giderimi, nitrat giderimi, fenol giderimi, arsenik giderimi, poliaromatik organik kirlilik, lignin ve organik kirliliğin gideriminde yaygın olarak kullanılabilir [23].

Avantajları arasında, iyi derecede renk ve koku giderimi, düşük bakım maliyeti ve iş gücü, daha az kimyasal madde kullanımı yer almaktadır. Dezavantajları arasında, elektrot, atık su içindeki çözünmüş maddelerin oksidasyonu sonucu oksitlenebilir. Bunun yanı sıra atıksudaki süspanse maddelerin yüksek iletkenliğe sahip olması istenir ve bazı çalışmalarda çözünebilir maddeler hidroksit şeklinde çökebilir [23].

#### 2.1.2.6. Adsorpsiyon Yöntemi İle Ağır Metal Giderimi

Bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olmasına adsorpsiyon denir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde

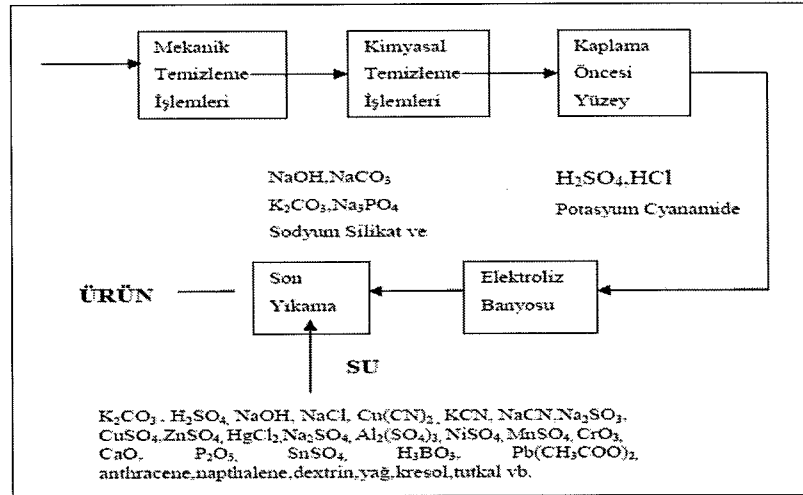
sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir [24].

Adsorpsiyonun diğer metotlara göre en avantajlı yanları düşük maliyeti ve giderim veriminin yüksek olması, kimyasal ve biyolojik çamuru azaltması, ilave nitrüent gerektirmemesi ve metallerin geri kazanılabilme olasılığıdır [24].

## 2.2. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

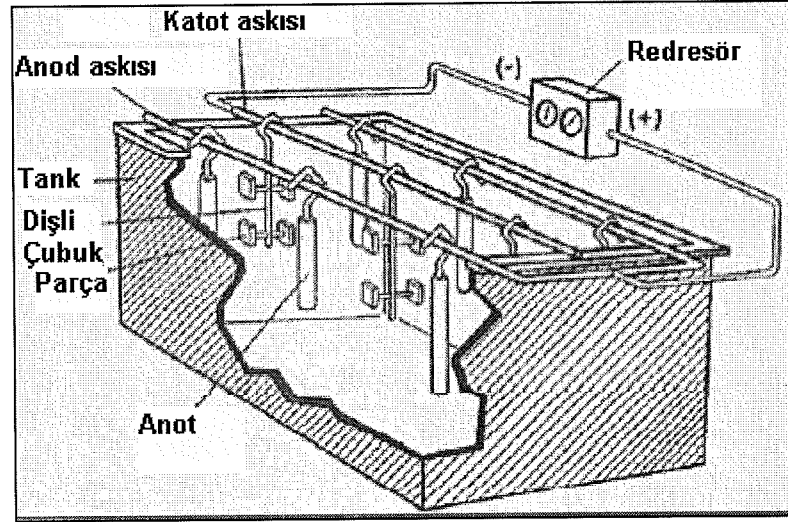
### 2.2.1. Metal Kaplama Endüstrisi Tanımı

Metal yüzeyinin işlenmesi ile endüstrinin pek çok alanında metalleri kullanıma sunan bu sanayi dalı farklı işlem basamaklarından oluşmaktadır. Şekil 2.2.'de genel olarak bir kaplama prosesinin akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.2: Kplama prosesinin genel akım şeması [25].

Bir kplama birimi; bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kplama banyosundan meydana gelir. Ayrıca birtakım araçlara da gereksinim duyulur. Bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için gerekli olan ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli olan araçlardır. Elektriksel araçlar ise, ana güç kaynağından gerekli düşük gerilimi (doğru akım) sağlamak amacıyla bir azaltıcı dönüştürücü (transformer) ve rektifiye edici araçlardır. Bazı hallerde motor jeneratörleri de kullanılmaktadır. Bu arada kplama hücrelerine gerekli gücün istenen oranda verilmesini sağlayacak kontrol sistemlerine gereksinim bulunmaktadır [26].



Şekil 2.3: Kaplama banyosu kesiti [27].

Kaplama sonucunda oluşan metal kristal formundadır, kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Birikimin kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi ve diğeri akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de önemlidir, özellikle sıcaklık, karıştırma ve elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı önemlidir. Anotun kimyasal özelliklerinin yanı sıra katotun yüzey özellikleri de önem taşımaktadır. Bu değişkenlerin kontrolü istenen standartta birikimin elde edilmesini sağlar [28].

### 2.2.2. Metal Kaplama İşleminde İzlenen Aşamalar

Metal kaplama işleminde sırasıyla polisaj, yüzey temizleme, elektrolitik ve kimyasal parlatma ve banyolarda kaplama işlemleri uygulanır [29].

#### 2.2.2.1. Polisaj İşlemi

Polisaj işlemi tek motorlu sistemlerden tam otomatik sürekli sistemlere (band polisajı) geçmiş büyük bir aşama göstermiştir. Zamak, pirinç (sarı) parçaların önce çelik telden fırçalarla çapakları alınır. Ayrıca özel keçe ve özel cilalarla kumaştan veya sisal fırçalarla parlatılmaları sağlanır. Kaplanacak yüzeyler bir ayna parlaklığına getirilir.

#### 2.2.2.2. Yüzey Temizleme İşlemi

Yüzeyi yağ ve cila artıklarından organik yağlardan oluşan kirlilik alkalik sıcak yağlama banyolarında sabunlaştırma ile giderilebilir. Hazır terkipler (ilaçlar) % 5 – 10 oranında suda eritilerek 65 – 70 °C' de 15 – 20 dakika müddet ile işleme tabi tutulurlar. Terkipte

ekseriya “sudkostik, soda, trisodyum fosfat” ile inhibitör veya emülgatör yardımcı kimyasallar bulunur. Bunlar da temel metalin cinsine göre aldamak, sarı pirinç ve demir için değişik oranlardadır. Elektrolitik yağ almada da bu maddelerle birlikte bazı ilave tuzlar kullanılmak suretiyle, normal sıcaklıkta anodik veya katodik çalışılarak birkaç dakika gibi zaman diliminde işleme tabi tutulur. Katotta çıkan hidrojen gazı miktarı anotta çıkan oksijen gazının iki katı olduğundan gazın temizleme etkisi katotta daha fazladır. Mineral yağlar sabunlaşmazlar, bu tür yağlar ultrasonik temizleme ile giderilmelidir. Eskiden triklor etilen veya perklor etilen ile buhar fazında temizleniyor idi. Elektrolitik yolla metal kaplamacılığında sıcak yağ alma, elektrolitik yağ alma ve müteakip işlerin peşpeşe hiç ara verilmeden yapılması gerekir.

Demir ve çelikten imal edilmiş parçaların yüzeyindeki oksit ve pasın giderilmesi için tuz ruhu, sülfürik asit tek başına veya her ikisinin karışımı muhtelif konsantrasyonlarda, maliyetlerinin düşük olması avantajı ile kullanılmakta iseler de dezavantajları daha fazladır. Malzeme sathında pas giderildikten sonra bekleme süreci içerisinde malzeme tekrar paslanabilmektedir. Yüzey tekrar kararmakta, aşınmakta ve bazen de lekeler oluşmaktadır. Pas ve kireç çözücüsü, yüksek kesafeti, etkin pas alıcı ve kireç sökücü özelliğiyle, temel metale etki vermeyen özelliğiyle geniş bir kullanım alanını kapsar. Parça yüzeyinde kaynak ve lehimleme sonucu oluşan pisliklerin giderilmesinde de pas ve kireç sökücü kullanılmaktadır.

### 2.2.2.3 Elektrolitik ve Kimyasal Parlatma

Elektrolitik parlatmada prensip, metal, elektrolitik bir pilde anot olarak kullanılır. Metalin çözünmesi o şekilde olur ki, yüzeydeki pürüzler kalkar ve yüzey düz ve parlak olur. Elektrolitik parlatma işlemi her metal için özel terkiplerde (özel banyolarda) yapılır.

Kimyasal parlatmada dışarıdan bir potansiyel uygulamadan, metali kendisini çözen bir banyoya daldırıp kimyasal çözünmeye uğratarak yüzeyinin düzeltilip parlatılmasıdır. Reaksiyonun yürüyüşü elektrolitik parlatmaya benzer, tek farkı burada iki ayrı elektrot (anot ve katot) olmayıp, anot ve katot olarak oluşmakta ve anodik bölgeler film yardımıyla aşınmaktadır. Yani kısaca yüzeyde oluşan lokal piller olaya yön vermektedir.

#### 2.2.2.4 Banyolarda Kaplama

Polisajı icabeden parçalar polisaj işleminden sonra bekletilmez. Parçaların ciladan oluşan yağlı kirliliği sıcak alkali ve elektrolitik yağ alma işlemlerine tabi tutulur. Parçalar elektrolite daldırılır ve akım verilir, bazı durumlarda da parçalar akım altında asılır. Aksi halde metal yüzeyinde bir oksit tabakası oluşur. Kaplama işleminin aralıksız devam etmesi gereklidir. Birbirini takip eden kaplama banyolarında da parçalar havada bekletilmemelidir. Akım kesilmesi gibi durumlarda ise son kaplanmış veya yarı kaplanmış parçalar bir sonraki yıkama banyosunda bekletilmelidir. En son kaplamadan çıkan parçalar (kaplama işlemi biten parçalar) demineralize sıcak suda 95 °C' de 5 – 10 dakika bekletilir. İşlem tamamlanır.

#### 2.2.3. Metal Kaplama Atıksularının Özellikleri

Metal sanayinde çok çeşitli türde ürün üretilmektedir ve çok sayıda işlem kullanılmaktadır. Bu işlemler esnasında farklı karakterizasyonda ağır metal içeren atıksular ortaya çıkmaktadır. Metal endüstrisi atıkları, metal işleme, metal kaplama ve parça yıkama tesislerinden oluşur. Atık sular genel itibari ile toksik özellikte olup; asitleri, alkalileri, yağları, metalik maddeleri içerir. Metal sanayi atık sularının tipik özellikleri; zehirlilik, düşük organik madde içeriği ve yağ-gres içermeleridir. Metal endüstrisi atık sularında asidite veya alkalinite mevcut olabilmektedir. Siyanür ve krom tuzlarını ve diğer metal tuzlarını içerebilmektedir. Ayrıca solventler ve deterjanlar, boyalar, yağ ve gres de metal işleme endüstrileri atık sularının tipik bileşenleridir.

Metal kaplama işlemlerinde iki tip atık su oluşur. Her birinin kimyasal karakterleri ve hacimleri farklıdır:

- Kesikli kaplama çözeltileri
- Yıkama-çalkalama suları

Metal kaplama tesislerinde oluşan toplam sıvı atıkların hacmi fazla değildir, ancak çok tehlikeli ve toksiklerdir. En önemli toksik bileşenleri metaller, asitler, nikel, kalay ve siyanürlerdir [30].

#### 2.2.4. Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı

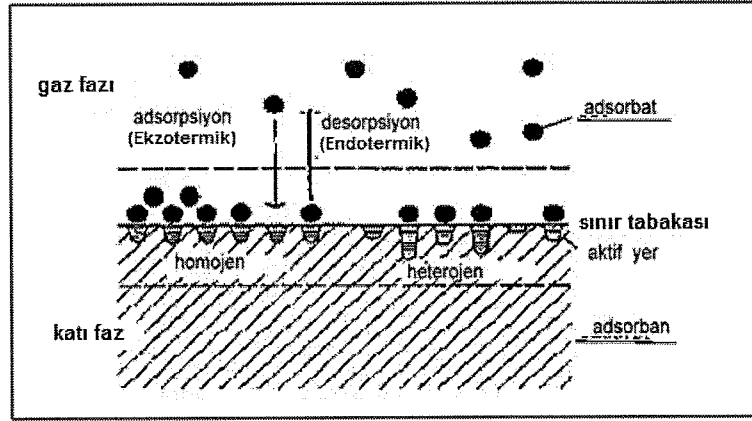
Metal kaplama atıkları toksik metal tuzlarını ve siyanürleri içerir. Siyanür artıkları, hidrojen siyanürün oluşumunu önlemek üzere asitli atıklardan ayrılmalıdır. Siyanür içeren atıklar aynı zamanda nikel siyanürün arıtılmasının güç olması sebebi ile nikel içeren atıklardan ayrılmalıdır. Elektrokaplama endüstrilerinin proses atıksularının ayrı ayrı toplanması ve arıtılması gereklidir. Çünkü farklı işlemlerde farklı amaçlar için kullanılan kimyasalların aynı tankta bir araya gelmesi patlayıcı reaksiyonlara girmelerine ve tehlikeli kimyasalları oluşturmalarına neden olabilir. Güçlü asit ve bazın yan yana gelmesi ile patlayıcı reaksiyonların olması, asitlerin siyanürle reaksiyona girip öldürücü hidrojen siyanürün oluşumuna yol açması ortaya çıkabilecek reaksiyonlara verilebilecek en önemli örneklerdir. Ayrıca proses atıksularının ayrı tanklarda toplanması hem arıtımı kolaylaştırır hem de arıtmada verimini artırır [30].

#### 2.3. ADSORPSİYON

“Adsorpsiyon”, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutulmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen tutulma olayıdır.

Katı örgüsü içindeki iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Gaz, katı faz üzerinde adsorplanırsa basınç, sıvı adsorplanırsa derişim değişir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içinde yayılmasına “absorpsiyon”, adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda meydana gelmesine ya da kısmen yüzey çökmesi oluşmasına “sorpsiyon”, tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “desorpsiyon” denir [31].

Adsorpsiyon, günümüzde birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir [24].



**Şekil 2.4:** Katı yüzey üzerine, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi [32].

Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi  $q_e$  olarak verilir ve birimi de mg/g dır.  $q_e$ 'nin anlamı, g miktar adsorban başına adsorplanan mg miktar adsorbattır. Adsorpsiyon ifadesinin denklemleri:

$$q_e = V \times (C_0 - C_e) / 1000, \quad (2.1)$$

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_0$ : Çözeltinin başlangıç ağır metal konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan ağır metal konsantrasyonu (mg/L)

$V$ : Çözeltinin hacmi (mL)

Adsorpsiyon yönteminde  $q_e$  değeri ne kadar büyük olursa adsorbanın adsorplama kapasitesi de o derece yüksek olacaktır.

Adsorplanan kimyasal ile adsorplayan madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

### 2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

#### 2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki düşük çekim gücü sonucu oluşan adsorpsiyondur. Zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir. İşlem geri dönüşümlü (tersinir) ve çabuktur. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler.

Fiziksel adsorpsiyon beş ara yüzeyden oluşur (Katı-Katı, Sıvı-Sıvı, Sıvı-Gaz, Katı-Sıvı, Katı-Gaz). Bunlardan en önemlisi katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeyidir. Bir gaz molekülünü katıya bağlayan fiziksel kuvvet, yer çekiminden büyük, kimyasal kuvvetten çok daha küçüktür. Fiziksel kuvvetlerin etkin aralığı yaklaşık olarak  $10^{-5}$  cm'dir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yüzeye bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bu sebepten dolayı yüzeyden ayrılması kolaydır ve bu ayrılma diğer bir molekülün yerine geçmesi ile olur. Bu da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farktır. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorplanmış tabaka tek ve çok tabakalı olabilir.

### 2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzeye tutulan parçacıklar, adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşmesi ile yani daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu meydana gelir. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez) ve tek tabakalıdır. Valans bağ çok kuvvetli olduğu için kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak için büyük enerji gerekmektedir. Kimyasal olarak adsorplanmış gaz veya sıvıyı uzaklaştırmak (rejenerasyon) genellikle çok zordur. Bu nedenle sistem çok yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır. Bazen bu, katının hemen hemen erime noktasına kadardır ve eş zamanlı olarak yüksek vakum altında tutulmalıdır. Kimyasal adsorpsiyon Katı-Gaz, Katı-Sıvı ikili sistemlerde görülür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal veya valans kuvvetlerle bağlanmış gaz veya sıvıya “kemisorbe edilmiş” denir. Kimyasal kuvvetlerin etkin aralığı, adsorbe edilen molekülün boyutlarındadır. Örneğin,  $10^{-7}$  cm ise, o zaman yüzeyden bu kadar uzaklıkta kimyasal kuvvetlerin sayısal değeri sıfıra düşer. Yüzey kemisorpsiyonuna uğramış tek molekül tabakasına sahipse bundan sonra sıvı ya da gaz fiziksel olarak adsorbe olur. Bir molekül kimyasal olarak adsorplandığında adsorbanın bir kısmı ile molekülün bir kısmı elektron alışverişi ile birbirine bağlanır.

### 2.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi halindeki sürece ise “iyon değişimi” adı verilir.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

### 2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler aşağıdaki gibidir [33].

#### 2.3.2.1. pH

Eğer katı madde elektriksel yönden yüklü bir iyon veya kolloit bir partikül ise, pH'nın etkisi önemli bir parametredir. Çözeltinin pH'sı adsorbe olan maddenin disosiasyon derecesini etkilemekte ve disosiyasyon olmayan moleküllere göre daha kolay adsorbe olmaktadır. Amfoterik yapıdaki maddeler izoelektrik noktadaki pH'da daha kolay adsorbe olurlar. Elektrolit özellik göstermeyen maddelerin adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmez. Genelde alkali ortamda adsorpsiyonun daha fazla olduğu saptanmıştır.

#### 2.3.2.2. Sıcaklık

Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Düşük sıcaklıkta adsorpsiyon daha fazladır. Bazı sistemlerde ise, sıcaklık artışı adsorpsiyonu da artırır. Eğer adsorpsiyon ısısı düşükse, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi çok önemli değildir.

#### 2.3.2.3. Yüzey Alanı

Adsorban maddenin yüzeyi büyük ise adsorpsiyon da büyük olur.

#### 2.3.2.4. Çözücünün Etkisi

Katı maddelerin kolay çözüldüğü çözücülerde adsorpsiyon daha kolay görülür (tıbbi kömür süspansiyonu tarafından metilen mavisinin adsorpsiyonu, aynı şekilde kil ve metilen mavisi, iyot çözeltisinin karbon üzerine adsorpsiyonu).

#### 2.3.2.5. Adsorban ile Etkin Madde Arasındaki İlgisi

Adsorbanların, çeşitli etkin maddeleri adsorbe etme yetenekleri farklıdır. Örneğin bazı kömürler (tıbbi kömür) distile sudan etkin maddeyi adsorbe ettikleri halde hepsi etmezler. Genel olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha kolay adsorbe olurlar (Molekül büyüdükçe van der Waals kuvveti de artar).

### 2.3.2.6. *Yüzey Etkin Maddenin Etkisi*

Yüzey etkenlik arttıkça adsorbsiyon artar.

### 2.3.2.7. *Kullanılan Gazın Basıncı ya da Çözeltinin Derişimi*

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç artarsa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Ayrıca seyreltik çözeltilerde derişik çözeltilere göre adsorbsiyon daha fazladır.

### 2.3.3. **Adsorpsiyon Kinetiği**

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bir çözeltide bulunan adsorbatın, adsorban tarafından adsorplanması işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk bir kaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söylenebilir [24].

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Yalancı birinci derece Lagergren (1898) eşitliği [24]:

$$\log (q_e - q_t) / q_e = (k \times t) / 2.303 \quad (2.2)$$

Yalancı birinci dereceden reaksiyon hız eşitliği [34]:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.3)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği [24]:

$$t/q_t = t/q_e + 1 / (k_2 \times q_e^2) \quad (2.4)$$

İkinci dereceden hız eşitliği [24]:

$$1 / (q_e - q_t) = 1/q_e + k \times t \quad (2.5)$$

$k_1$ : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dakika)

$k_2$ : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$k$ : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$q_e$ : Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı ( mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ ,  $t/q_t$  ve  $1/(q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile sırası ile  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $k$  değerleri bulunur.

#### 2.3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemlerini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için ön görülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltilde kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm vs.). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdős tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkılarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izoterm, Freundlich ve Langmuir izotermidir [24].

#### 2.3.4.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından ötürü 1932 yılında Nobel alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm eşitliği çıkarılmıştır. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltilerden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe “Langmuir eşitliği” denir.

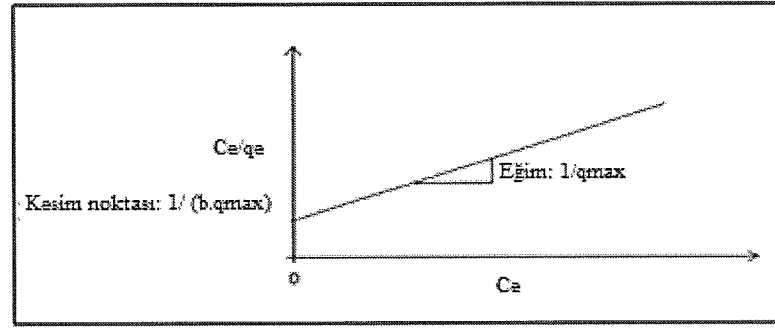
Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Katı yüzeyinde bir adsorbanın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.
- Katı yüzeyi homojendir yani adsorban molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır.
- Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
- Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında da hareket edemezler.

Langmuir (1916) eşitliğini aşağıdaki formda yazabilir [12]:

$$C_e/q_e = 1/(bxq_{max}) + C_e/q_{max} \quad (2.6)$$

Burada  $q_e$  ve  $C_e$ , sıvı fazda adsorplanan metallerin denge konsantrasyonlarıdır.



Şekil 2.5: Langmuir izotermi.

$q_{\max}$  ve  $b$  Langmuir sabitleridir. Bu değerler sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabiti ifade etmekte olup  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$ 'nin çizilmesiyle eğim ve kesim noktasından bulunabilirler [12].

#### 2.3.4.2. Freundlich İzotermi

Langmuir izotermiminin türetilmesinde düşünülen, ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için eşitlik, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından verilmiştir.

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

$q_e$ : Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını gösterir (mg/g)

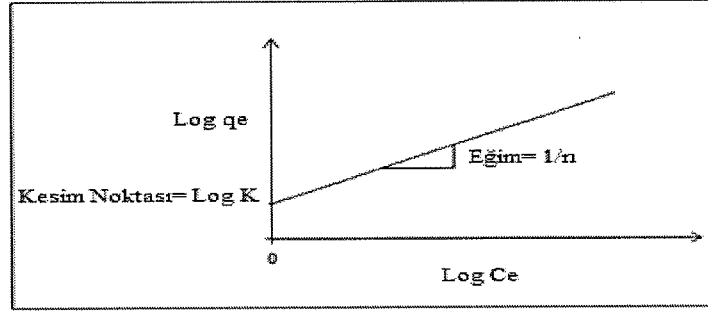
$C_e$ : Çözeltideki adsorbatın denge derişimidir (mg/L)

$K_f$  ve  $n$  sabitleri adsorplayıcı bağ kuvveti ve bağ kuvvetlerinin dağılımıyla ilişkilidir. Freundlich eşitliği maksimum uzaklaştırılan madde miktarını vermez.

$n < 1$  olduğunda bağlanma enerjisi artan yüzey derişimiyle azalır. Bu olay, her biri farklı bağlanma enerjilerine sahip farklı yüzey bölgelerinin varlığı nedeniyledir. Bu farklı yüzey bölgeleri yüzeyde adsorplanan madde derişimi arttıkça, önce en kuvvetli bağlayıcı yerlerde, sonra daha zayıf bağlayıcı yerlerde olacaktır. Bundan dolayı ortalama bağlanma kuvveti azalacaktır.  $n < 1$  olması, adsorpsiyonun tercih edilen bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Bu eşitlikte  $K_f$  ve  $n$  sabitlerinin kolayca belirlenmesi için linearize edildiğinde,

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_e \quad (2.8)$$

haline gelir. Log  $q_e$  ile Log  $C_e$  arasında çizilen grafiğin eğiminden  $1/n$ , kesim değerinden K parametreleri bulunur [31].



Şekil 2.6: Freundlich adsorpsiyon izotermi.

#### 2.3.4.3. BET İzotermi

Branauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklindedir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm uygun olabilmektedir.

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir [24].

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbatın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.

- Sips: Bir molekülün iki bölgeyi de kapsadığı durumlarda.

### 2.3.5. Adsorpsiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi Çalışmaları

Literatür incelemeleri sonucunda, atıksulardan ağır metal gideriminde adsorpsiyon yönteminin sıklıkla kullanıldığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalara örnek olarak aşağıdaki deneysel çalışmalar incelenmiştir:

Ng ve diğ. [14], Cr (VI)' nın çay atıkları üzerindeki adsorpsiyonu için *Trichoderma reesei* selülozlarının sinerjik etkisini incelemiştir. Çalışmada adsorbanın partikül boyut analizi (PDS), X-ray fotoelektron mikroskopisi (XPS), EDX uygulamalı taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX) ve NIR analizleri yapılmıştır. En yüksek Cr (VI) giderimi, 67 °C, 1.5 pH' ta ve 200 mg/L Cr (VI) konsantrasyonunda gözlenmiştir. Çalışma sonucunda sulu çözeltilerden toksik Cr (VI)' nın giderimi için zirai çay atıklarının kullanımının artırılmasının alternatif bir yöntem olabileceği belirlenmiştir.

Malkoç ve Nuhuğlu [15], sulu çözeltilerden çay fabrikası atıklarını kullanarak Ni (II) giderimini incelemişlerdir. Adsorban dozajı, başlangıç metal konsantrasyonu, çözelti pH' sı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyona olan etkisini araştırmışlardır. Ni (II) adsorpsiyonunun denge verileri 25-60 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda Freundlich ve Langmiur izotermine uygun bulunmuştur. Başlangıç pH' sında (pH=4), 25 °C' de Ni (II) alımı 15.26 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik hesaplamalara göre adsorpsiyon kendiğinden gerçekleşmiş olduğu, reaksiyonun endotermik ve tersinmez olduğu belirlenmiştir.

Malkoç ve Nuhuğlu [16], sulu çözeltilerden Cr (VI) gideriminde adsorban olarak çay fabrikasına ait çay atıklarını kullanmışlardır. Çalışmada sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimine pH, Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve adsorban dozajının etkisi incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 2' de gözlenmiş, adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterminden çok Langmiur izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiş, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 60 °C' de 54.65 mg/g olarak bulunmuştur. 400 mg/L başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunda, sıcaklık 25 °C' den 60°C' ye arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin 30 mg/g' dan 39.62 mg/g' a yükseldiği görülmüştür. Reaksiyon kinetiğinin yalancı birinci derece denkleme uygunluk

gösterdiği, kendiliğinden ve endotermik bir reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışma verileri, çay fabrikası atıkları ile Cr (VI) gideriminin çevre dostu ve etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.

Çay ve diğ. [17], çay endüstrisine ait atık çayları sulu çözeltilerden Cd (II) ve Cu (II)'nin tekli ve karışım içeren çözeltilerden giderimini incelemiştir. Çalışmada ağır metal iyonlarının çay atığı ile adsorpsiyonunun büyük çoğunlukla pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozajına bağlı olduğu belirlenmiştir. Cu (II) ve Cd (II) için 1 gr çay atığı kullanımında belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri tekli metal içeren çözelti için sırası ile 8.64 ve 11.29 mg; metal karışımı çözeltisi için 6.65 ve 2.59 mg olarak bulunmuştur. Deneysel veriler Cu (II) ve Cd (II)'nin tekli ve çoklu giderimlerinin Freundlich izotermine uygun olduğunu belirlemiştir. Bulunan sonuçlar, sulu çözeltilerden Cu (II) ve Cd (II) giderimi için çay fabrikası atıklarının kullanımının oldukça ekonomik ve verimli olduğunu göstermiştir.

Çavuş ve Gürdağ [34], tekli metal içeren sulu çözeltilerden ağır metal (Pb (II), Cu (II) ve Cd (II)) gideriminde itaconic asitle 2-(akrilamid)-2-metil-1-propan sülfonik asit kopolimeri ile homopolimer poly[2-(akrilamid)-2-metil-1-propansülfonik asit]'i kullanmışlardır. İyonların poly[2-(akrilamid)-2-metil-1-propansülfonik asit sorpsiyonunda sırası ile giderim verimleri, Pb (II)>Cd (II)>Cu (II), itaconic asitle 2-(akrilamid)-2-metil-1-propan sülfonik asit kopolimeri ile sorpsiyonunda ise Pb (II)>Cu (II)>Cd (II) olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece denkleme kinetiğe uygun bulunmuştur. FT-IR analizleri sonucunda metal adsorplamış polimerlerde metaller ile -SO<sub>2</sub>OH gruplarının kompleks oluşturduğu, ayrıca komplekse -OH gruplarının katılım gösterdiği tespit edilmiştir.

Barakat [35], adsorpsiyonla ağır metal gideriminde farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini çeşitli referans kaynaklar üzerinden değerlendirmiştir. Söz konusu literatürde çeşitli biyosorbentler için adsorpsiyon kapasiteleri, adsorban olarak mısır püskülü ve çeltik kullanıldığında Pb (II) için 456, Cd (II) için 493.7, Zn (II) için 495.9; portakal kabuğu kullanıldığında Ni (II) için 158; hindistan cevizi kabuğu kullanıldığında Cr (VI) için 3.65; pirinç kabuğu kullanıldığında Cd (II) için 2, Cr (VI) için 0.79; işlenmiş pirinç kabuğu kullanıldığında Cr (VI) için 23.4; bacillus- bakteri biyokütlesi

kullanıldığında Pb (II) için 467, Cd (II) için 85.3, Zn (II) için 418, Cu (II) için 381 ve Cr (VI) için 39.9 olarak verilmiştir.

Argun ve diğ. [36], işlenmiş meşe talaşı kullanılarak Cu (II), Ni (II) ve Cr (VI) adsorpsiyonunu incelemiştir. Buna göre, ağır metal içeren çözeltilerden ağır metal gideriminde optimum koşullar 200 rpm, 4 saat ve 25 °C olarak tespit edilmiştir. Maksimum giderim verimleri, Cu (II) için pH 4' te %93, Cr (VI) için pH 3' te %84 ve Ni (II) için pH 8' de % 82 olarak bulunmuştur. Meşe talaşı ile ağır metaller adsorpsiyonunun Langmiur ve D-R izotermi ile, kinetik model olarak da yalancı ikinci derece denklem ile uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Liu ve diğ. [37], kitosan-alüminyum oksit kompozit materyali üzerinde Co (II)' nın adsorpsiyonunun kinetik ve termodinamik çalışma sonuçlarını değerlendirmiştir. Buna göre adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon özelliği göstermekte olduğu ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisinin 14.64 kJ/mol, reaksiyonun ise ekzotermik olduğu belirlenmiştir. Co (II)' nın kitosan-alüminyum oksit kompozit materyali üzerindeki adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygun olduğu bulunmuştur.

Cui ve diğ. [38], kömür madeni drenaj çamurunu adsorban olarak kullanarak Cu (II) ve Zn (II) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik ve kinetik modelleri incelemiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda farklı sıcaklıklarda Cu (II)' nın adsorpsiyon hızı Zn (II)' ya daha yüksek bulunmuştur. Standart entalpi değerinin pozitif değişim gösterdiği, Cu (II) ve Zn (II)' nın kömür madeni drenaj çamuru üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu belirlenmiştir. Çalışmada negatif adsorpsiyon standart serbest enerjisi ve pozitif standart entropinin adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdiği ifade edilmiştir.

Sheha ve El-Zahhar [39], magnetit (demir oksit) içeren kompozit adsorbanlar ve IR120 iyon değişim reçinesi kullanarak atıksulardan Cr (VI) giderimini incelemiştir. Adsorban içindeki demir oksitlerin tanecik kuvvetleri adsorban davranışlarının yanı sıra sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının ayrılmasını kolaylaştırmıştır. Çalışmadaki hız sabitleri, termodinamik denge sabitleri, entropi, entalpi ve serbest enerjisi değerleri

kompozit numunelerdeki Cr (VI)' nin sorpsiyonunun oldukça kompleks bir proses olduğunu göstermiştir. Deneyler sonunda reaksiyonunun ekzotermik bir proses, kinetiğinin ise yalancı ikinci derece kinetiği olduğu tespit edilmiştir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması sorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen bir durum olduğunu belirlemiştir.

Karthikeyan ve diğ. [40], sulu çözeltilerden kauçuk ağacından üretilen toz aktif karbonu ile Cr (VI) giderimini incelemiştir. Çalışmada, temas süresinin, başlangıç konsantrasyonunun, pH' nın ve sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada Cr (VI) gideriminin pH' ya bağlı olduğu ve maksimum giderimin pH 2' de olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığı reaksiyonun endotermik olduğu ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu bulunmuştur. Kauçuk ağacından üretilen aktif karbon ile Cr (VI) gideriminin Freundlich ve Temkin izotermine göre Langmiur izotermine daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Mengistie ve diğ. [41], Militia Ferruginea bitkisi yapraklarından elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Pb (II) giderimini incelemiştir. Buna göre maksimum adsorpsiyon 3 saatlik süre, 4 g adsorban dozajı ile pH 4' te elde edilmiştir. Bu şartlarda Pb (II) giderim verimi % 97.3 olarak bulunmuştur. Reaksiyonunun endotermik olduğu tespit edilmiş, Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Militia Ferruginea bitkisi yapraklarından elde edilen aktif karbon ile Pb (II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygun olduğu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğu belirlenmiştir.

Horsfall ve diğ. [42], cassava köklerinin kabukları ile sulu çözeltilerden Cd (II), Cu (II) ve Zn (II) giderimini incelemiştir. Adsorpsiyon prosesi ekzotermik, adsorpsiyon türü fiziksel adsorpsiyon ve adsorpsiyon hızı yalancı ikinci derece modele uygun bulunmuştur. Tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile Cd (II) için 5.88-26.3, Cu (II) için 33.3-90.9, Zn (II) için 22.2-83.3 olarak belirlenmiştir. Çalışmalar sorpsiyonun hızlı ve stabil olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerjisi negatif olduğundan adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğu sonucuna varılmıştır.

Lee ve diğ. [43], CO<sub>2</sub> bağlı Chlorella sp. HA-1 adsorbantı kullanarak Pb (II), Cu (II), Cd (II) ve Zn (II) giderimini incelemiştirlerdir. Buna göre tekli metal denemelerinde maksimum metal alımlarının Pb (II) için 0.767 mmol, Cd (II) için 0.450 mmol, Cu (II) için 0.334 mmol ve Zn (II) için 0.389 mmol olduğu tespit edilmiştir. Çoklu metal adsorpsiyonunda Cd (II) ve Zn (II)'nin Cu (II) adsorpsiyonunu azaltırken Cu (II), Cd (II) ve Zn (II)'nin Pb (II) adsorpsiyonunu önemli ölçüde inhibe ettiği belirlenmiştir. Cd (II) ve Zn (II) iyonları arasındaki adsorpsiyonun, diğer metal iyonları varlığında azaldığı gözlenmiştir.

Hamidpour ve diğ. [44], doğal zeolit ve bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden Cd (II) ve Pb (II) giderimini incelemiştirlerdir. Çalışmalar sonucunda Cd (II) ve Pb (II)'nin doğal zeolit ve bentonit üzerindeki adsorpsiyonunun tersinir olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının bentonitten zeolite göre daha fazla desorbe olduğu tespit edilmiş, bu durumun zeolitin su ve atıksularda etkili bir adsorbant olduğunu gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çavuş ve diğ. [45], tekli metal içeren sulu çözeltilerden P (AA-co-MAAm) ve (PAA) jelleri kullanılarak oda sıcaklığında tekli Pb (II), Cu (II) ve Cd (II) giderimini incelemiştirlerdir. Polimerlerin karakterizasyonu için P (AA-co-MAAm) veya (PAA)'ya metal iyonlarının adsorbe olmuş ve olmamış durumlarının her ikisi için de FT-IR spektroskopileri çekilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Çalışmada PAA ile ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitelerinin Pb (II) (2.60 mmol g<sup>-1</sup>)>Cu (II) (1.04 mmol g<sup>-1</sup>)>Cd (II) (0.88 mmol g<sup>-1</sup>); P (AA-co-MAAm) ile ağır metal adsorpsiyonunda ise adsorpsiyon kapasitelerinin Pb (II) (1.85 mmol g<sup>-1</sup>)>Cu (II) (0.70 mmol g<sup>-1</sup>)>Cd (II) (0.64 mmol g<sup>-1</sup>) olarak bulunduğu ifade edilmiştir.

Gueu ve diğ. [46], palmye ağacı çekirdeğinin kabukları ve hindistan cevizinden elde edilen aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden Pb (II) giderimini incelemiştirlerdir. Çalışmada adsorpsiyona etki eden başlangıç Pb (II) konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık parametreleri değerlendirilmiştir. Pb (II)'nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği

yalancı birinci derece kinetiğe uygun olduğu belirlenmiştir. İzotermlerden hem Freundlich hem de Langmiur izotermine uygunluk göstermiştir. Kullanılan adsorbanların 60 °C’ deki adsorpsiyon kapasiteleri 4.38 ve 3.77 mg/g olarak bulunmuştur. Termokinetik incelemelerde adsorpsiyonun endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. En yüksek Pb (II) adsorpsiyonu, 60 °C’ de, pH 4’ te ve 100 mg/L Pb (II) başlangıç konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Lv ve diğ. [47], mikroporöz titansilikat ETS-10 üzerinde Pb (II), Cu (II) ve Cd (II) metal iyonlarının ikili ve üçlü çözeltilerinin yarışmalı adsorpsiyonunu incelemiştir. Denge ve kinetik veriler, adsorpsiyonun ikili ve üçlü bileşikler halindeki sistemlerde metal iyonlarının afinitelerine bağlı olarak sırası ile Pb (II)>Cd (II)>Cu (II) olduğunu göstermiştir. ETS-10 tarafından ağır metal adsorpsiyonunun Langmiur izotermine ve kinetik olarak ise yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Anirudhan ve Suchitra [48], hidrotalsit üzerine Cu (II), Zn (II) ve Cd (II)’ nin adsorpsiyonuna ait denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar 100 mg adsorban ve 50 ml Cu (II), Zn (II) ve Cd (II) karışım çözeltileri ile 200 rpm’ de sıcaklık kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. pH etkisi için, 25 ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler ile pH 2-8 arasında çalışılmıştır. İzoterm çalışmaları için 10-400 mg/L aralığında 10 farklı konsantrasyon ile çalışılmıştır. Kinetik çalışmaları için 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu kullanılmıştır. BET yüzey alanı 48.9 m<sup>2</sup>/g ve adsorbanın toplam gözenek hacmi 0.47 mL/g olarak tespit edilmiştir. FT-IR çalışmalarında COO-, OH, HOH ve C=C fonksiyonel gruplarının adsorpsiyondaki davranışları belirlenmiştir. Deneysel veriler, adsorpsiyon seçiciliğinin sırası ile Cu (II)>Zn (II)>Cd (II) olduğunu göstermiştir. Denge izoterm verilerinin Langmiur, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermlerinden hiçbirine uymadığı belirlenmiştir.

Balkaya ve Cesur [49], kireç ile şartlandırma yapılmış fosfojips ile sulu çözeltilerden kadmiyum giderimini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda pH’ nın kritik bir parametre olduğu tespit edilmiştir. pH 9.5-11.5 aralığında maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir. Adsorpsiyon izotermine Freundlich izotermine uymuştur. Kireç ile ön

şartlandırılma yapılmış fosfojipsin kadmiyum gideriminde hem etkili hem de ekonomik bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Balkaya ve Bektaş [50], yün kullanılarak seyreltilmiş sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimini incelemiştir. Çalışmada sorbent dozajının, temas süresinin, pH ve başlangıç metal konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Optimum deneysel koşulların adsorban dozajı için 50 g/ L, pH için 2 ve temas süresi için 20 dk olduğu belirlenmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonunun artması ile adsorplanan Cr (VI) dozajının arttığı tespit edilmiştir.

Malkoç ve Nuhoğlu [51], sabit yataklı kolonda çay atıklarını adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Ni (II) iyonunun giderimini incelemiştir. Çalışmada 5-20 L/dk akış hızları, 50-200 mg/L Ni (II) konsantrasyonları, 10-30 cm yatak yüksekliği, 2-5 pH ve 0.15-0.25 ila 1-3 mm arasında değişen partikül boyutları denenmiştir. Maksimum Ni (II) adsorpsiyonu pH 4' te elde edilmiştir. Tanecik boyutu 1-3 mm' den 0.15-0.25 mm arasına azaldıkça artım hacminde artış gözlenmiştir. En düşük hızda, en iyi verime ulaşılmıştır. Başlangıç Ni (II) konsantrasyonu, 50 mg/L' den 200 mg/L' ye arttıkça adsorpsiyon yatak kapasitesinin 7.31 mg/g' dan 11.17 mg/g' a artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu sistemin sulu çözeltilerden Ni (II) gideriminde başarı ile kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Amarasinghe ve Williams [52], atıksulardan Cu (II) ve Pb (II) giderimi için çay atıklarını kullanmışlardır. Deneylerinde sabit yataklı kolon kullanmışlardır. Deneysel çalışmalarda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5-6 arasında bulunmuştur. Çay atıkları ile Cu (II) ve Pb (II) adsorpsiyonunun, Freundlich ve Langmiur izotermine uygunluk gösterdiği Cu (II) ve Pb (II) için en yüksek metal alımının sırası ile 48 ve 65 mg/g olduğu belirlenmiştir. Pb (II)' nin Cu (II)' ye göre daha yüksek bir afinite gösterdiği ve Cu (II) ile yarışmalı bir adsorpsiyon sergilediği belirlenmiştir. 15-20 dk' lık temas sürelerinde adsorpsiyonun % 90 ve üzerine çıktığı adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı ikince dereceye uyumluluk gösterdiği ve adsorban boyutu küçüldükçe adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.

Razmovski ve Sciban [53], atık çay mantarı ile Cr (VI) ve Cu (II) giderimini incelemişlerdir. Biyosorpsiyona pH, temas suresi ve adsorban dozajının etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Denge alışmalarında, Langmiur, Freundlich, BET ve Temkin izotermi uygulanmıştır. Freundlich, BET ve Temkin izotermi korelasyon katsayıları çok yuksek bulunmuştur. Kinetik alışma verileri hem yalancı birinci derece denkleme hem de Elovich denklemine uygun bulunmuştur.

## MALZEME VE YÖNTEM

Çalışmalarda sırası ile; metal kaplama atıksuyunun ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi, atık çay adsorbanın hazırlanması, tanecik boyutlarına ayrılması, sentetik atıksudan ağır metal giderimine adsorban tanecik boyutunun, dozajının, temas süresinin, başlangıç pH' sınırı ve sıcaklığın etkisinin araştırılması ve optimum giderim koşullarında, gerçek atıksu (elektroliz yolu ile metal kaplama yapan tesis banyolarının arıtma tesisi giriş suyu) ile sentetik atıksu (Cr (VI), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) içeren ağır metal çözeltisi) giderim verimlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalar, en az ikişer defa olmak üzere tekrarlı olarak yürütülmüştür. Deneysel sonuçlarda alınan numuneler, ağız kapalı polietilen tüplerde soğukta muhafaza edilmiş ve Türkak' tan akredite ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığı' ndan yetkili Haliç Çevre Laboratuvarı' nda Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisinde analiz edilmiştir.

Atıksulardan çay atıkları ile ağır metal giderimi ve çay atıklarının ağır metal adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (3.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (3.2)$$

$q_e$ : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_0$ : Atıksu içindeki metallerin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Çay atığı ile giderim yapıldıktan sonra atıksu içindeki metal konsantrasyonu (mg/L)

$V$ : Numune hacmi (L)

$m$ : Kullanılan çay atığı miktarı (g)

### 3.1. SENTETİK ATIKSU VE GERÇEK ATIKSUYUN ÖZELLİKLERİ

Bu çalışmada, deneysel çalışmalarda kullanılacak sentetik atıksuyun ağır metal içeriğini (Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II)) belirlemek amacı ile İstanbul Kıraç' ta elektroliz yolu ile metal kaplama yapan çeşitli tesislere ait atıksu numunesi (arıtma tesisi giriş suyu) alınmıştır. Arıtma tesisi giriş suyunun yaklaşık 900 ppm Cr (VI), 365 ppm Cu (II), 500 ppm Ni (II) ve 200 ppm Zn (II) içerdiği ve pH değerinin 1.5 olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda, arıtma tesisi giriş atıksuyunda yer alan metallerin konsantrasyonlarını temsil edecek şekilde sentetik ağır metal karışım çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla ayrı ayrı 3 g/L konsantrasyonlarında Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) stok çözeltileri hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden metal kaplama banyolarının arıtma tesisi giriş suyunda bulunan metal konsantrasyonlarına seyreltmeler yapılarak ağır metal karışım çözeltileri hazırlanmıştır.

Sentetik atıksularla yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen optimum koşullarda, sentetik atıksu ve gerçek atıksuda aynı deneysel koşullarda karşılaştırmalı olarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalarda kullanılan gerçek atıksuyun (elektroliz yolu ile metal kaplama yapan çeşitli tesislere ait atıksu numunesi) karakterizasyonu Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** İstanbul Kıraç' ta metal kaplama tesislerine ait arıtma tesisi giriş suyu (gerçek atıksu) karakterizasyonu

Parametreler	Sonuç (mg/L)
pH	1.48
Yağ-Gres	<10
AKM	< 15
KOİ	208.1
Krom (VI)	14443.2
Aktif Klor	< 0.1
Florür	2.134
Nitrit	0.00917
Çinko	321.8
Kadmiyum	< 0.15
Alüminyum	< 7.5
Krom	1442.6
Nikel	548
Bakır	430
ZSF	4

### 3.2. ADSORBANIN HAZIRLANMASI

Adsorban olarak Rize' deki bir çay fabrikasından temin edilen üretim artığı çaylar (atık çay) kullanılmıştır. Atık çaylar, kaynama sıcaklığındaki su ile rengi kayboluncaya kadar yıkanıp, destile sudan geçirilmiştir ve etüvde 120 °C' de kuruluğa kadar bekletilmiştir. Daha sonra istenilen tanecik boyutlarının elde edilmesi amacı ile eleklerden elenmiştir.

### 3.3. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDAN AĞIR METAL GİDERİM ÇALIŞMALARI

#### 3.3.1. Adsorban Boyutunun Etkisi

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine adsorban tanecik boyutunun etkisini belirlemek amacı ile 250 ml' lik şilifli erlenlere 2 seri halinde 50' şer ml ağır metal karışım çözeltisi ilave edilmiştir. <0.25 mm, 0.25-0.5 mm, 0.5-0.63 mm, 0.63-0.8 mm, 0.8-2.5 mm ve >2.5 mm tanecik boyutlarındaki atık çaylardan 2'şer gr tartılarak çözeltilerin içine aynı anda ilave edilmiştir ve ağızları kapatılmıştır. Daha sonra erlenler bir karıştırıcıya yerleştirilerek 150 rpm' de 25 °C' de 1 saat çalkalanmıştır.

#### 3.3.2. Adsorban Dozajının Etkisi

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine adsorban dozajının etkisini belirlemek amacı ile 250 ml' lik şilifli erlenlerde 50' şer ml 2 seri halinde hazırlanan karışım çözeltilerine 0.63-0.8 mm tanecik boyutundaki 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ve 3.5 gr adsorban aynı anda ilave edilmiştir ve ağızları kapatılmıştır. Erlenler bir karıştırıcıya yerleştirilerek 150 rpm' de 25 °C' de 1 saat çalkalanmıştır.

#### 3.3.3. Temas Süresinin Etkisi

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine temas süresinin etkisini belirlemek amacı ile 100 ml'lik şilifli erlenlerde 25' şer ml 2 seri halinde hazırlanan karışım çözeltilerine 0.63-0.8 mm tanecik boyutundaki adsorbanlardan 1'er gr eklenmiş ve erlenler bir karıştırıcıya yerleştirilerek 150 rpm' de 25 °C' de 360 dk süresince çalkalanarak farklı zaman aralıklarında numuneler alınmıştır.

#### 3.3.4. pH Etkisi

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine başlangıç çözelti pH'sının etkisini belirlemek amacı ile 100 ml'lik şilifli erlenlerde 25'şer ml 2 seri halinde hazırlanan karışım çözeltilerinin pH değeri NaOH ve HNO<sub>3</sub> ile 1, 2, 3, 4, 5 ve 6'ya ayarlanmıştır. 1. seri çözeltiler, 1 gr 0.63-0.8 mm tanecik boyutundaki adsorbanların ilave edilmesi ile, 2. seri

çözeltiler ise çökelmenin kontrolü için adsorban ilavesi yapılmadan ağızları kapatılarak bir karıştırıcıya yerleştirilmiş ve 150 rpm' de 25 °C' de 1 saat çalkalanmıştır.

### 3.3.5. Sıcaklığın Etkisi

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine sıcaklığın etkisini belirlemek amacı ile 100 ml'lik şilifli erlenlerde 25'şer ml 2 seri halinde hazırlanan karışım çözeltilerine 0.63-0.8 mm tanecik boyutundaki adsorbanlardan 1'er gr eklenerek farklı sıcaklık değerlerinin (25°C- 50°C) ağır metal giderimine etkisi incelenmiştir. Ağız kapalı erlenler, karıştırıcıda 150 rpm'de 1 saat çalkalanmıştır.

### 3.3.6. Termodinamik Çalışmalar

Çay atığı ile ağır metal gideriminde sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneysel çalışma verilerinden yararlanılarak Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), standart entalpi ( $\Delta H$ ) ve standart entropi ( $\Delta S$ ) değerleri hesaplanmıştır.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerinin hesaplanmasında sırasıyla aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_c \quad (3.3)$$

$$\ln K_c = (\Delta S / R) - (\Delta H / (R \times T)) \quad (3.4)$$

$$K_c = C_{ads} / C_e \quad (3.5)$$

Burada;

R: Gaz sabiti (8.314 J/ mol K)

T: Sıcaklık (K)

$C_e$ : Denge anında çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonu (mg/L)

$C_{ads}$ : Denge anında adsorplanan ağır metal konsantrasyonu (mg/L)

$\Delta G$ : Standart Gibbs serbest enerjisi (J.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta H$ : Standart entalpi (J.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta S$ : Standart entropi (J.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri,  $\ln K_c$ ' ye karşı  $1/T$ ' nin grafiğe geçirilmesi ile hesaplanmaktadır.

### **3.4. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU (SEM) VE EDS ANALİZLERİ**

Metal kaplama endüstrisi atık suyundan atık çay ile ağır metal giderimi amacı ile yapılan çalışmalarda, çay üretim artığının morfolojik yapısının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ve EDS analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, atık çayın adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM fotoğrafları elde edilmiştir. Adsorban yüzeyinde tutunan maddelerin belirlenmesi amacı ile SEM fotoğraflarının yanı sıra numunelerinin EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nde bulunan FEI Quanta FEG 450 marka SEM cihazı kullanılmıştır.

### **3.5. FT-IR ANALİZİ SONUÇLARI**

Atık çayın adsorpsiyondan önceki ve sonraki FT-IR analizleri İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nde Perkin Elmer Spectrum One Model FT-IR analiz cihazı ile yapılmıştır.

### **3.6. B.E.T YÜZEY ALAN ÖLÇÜMÜ**

Metal kaplama endüstrisi atık suyundan atık çay ile ağır metal giderim çalışmalarında, adsorbanın yüzey alanı ölçümleri TUBİTAK MAM' da gerçekleştirilmiştir. B.E.T yüzey alanı analizi Quantachrome Instruments marka Nova 4000E model yüzey alanı cihazında yapılmıştır.

Ön hazırlık aşamasında numune; cihazın degas bölümünde 90 °C'de yaklaşık 16 saat azot gazı altında kurutularak analiz edilmiştir.

### **3.7. KULLANILAN CİHAZ VE EKİPMANLAR**

Deneysel çalışmalarda, ağır metal analizleri için Perkin Elmer AAS 800 marka AAS cihazı kullanılmıştır. pH ölçümleri için Hanna pH 213 marka ve model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işlemleri ZHCFENG ZHWY-211B marka inkübatör shaker cihazında yapılmıştır. Tartımlar Shimadzu Libror AEG-220 marka ve model terazide gerçekleştirilmiştir. Ultra saf su, Human UP 900 marka ultra saf su cihazından, saf su Nüve NS 108 marka saf su cihazından temin edilmiştir. Kurutma işlemleri için WT.Thermal Instrument marka etüv kullanılmıştır.

### 3.8. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çalışmada, stok ağır metal çözeltilerinin asitlendirilmesinde saf HNO<sub>3</sub> ve HCl, ağır metal çözeltilerinin hazırlanmasında K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub> ve NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O ve pH ayarlama aşamasında NaOH ve HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar Merck marka olup, analitik safliktadır.

## BULGULAR

Metal kaplama endüstrisi atıksularından ağır metal giderimi ile ilgili çalışmaların sonuçları aşağıdaki bölümlerde sırası ile verilmiştir.

### 4.1. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNDAN AĞIR METAL GİDERİMİ

Bu çalışmada, elektroliz yolu ile metal kaplama yapan tesis banyolarının arıtma tesisi giriş suyunda yer alan ağır metal konsantrasyonlarını temsil edecek şekilde hazırlanan sentetik atıksudan (Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) içeren sulu çözelti) atık çay kullanılarak ağır metal giderimine adsorban tanecik boyutunun, adsorban dozajının, temas süresinin, pH değerinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda pH ayarlaması yapılmamış atıksuyun orijinal pH değerinde gerçekleştirilmiştir. İzoterm, termodinamik ve kinetik modeller üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca sentetik ve gerçek atıksu ile de aynı deneysel koşullar altında kinetik çalışmalar yürütülerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

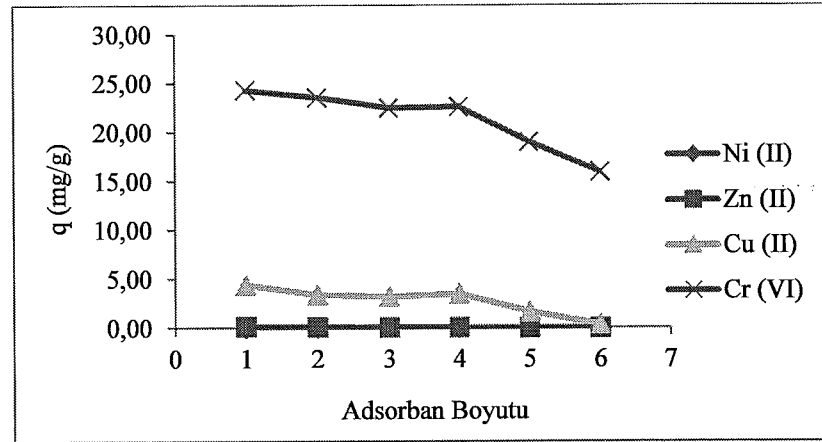
#### 4.1.1. Adsorban Boyutunun Etkisi

Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) giderimine adsorban boyutunun etkisini belirlemek için <0.25 mm, 0.25-0.5 mm, 0.5-0.63 mm, 0.63-0.8 mm, 0.8-2.5 mm ve >2.5 mm tanecik boyutlarındaki atık çay kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı tanecik boyutlarındaki atık çaylara bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve ağır metal giderimleri (%) Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'den de görüleceği üzere giderim verimleri ile adsorpsiyon kapasiteleri doğru orantılı olarak değişim göstermiştir.

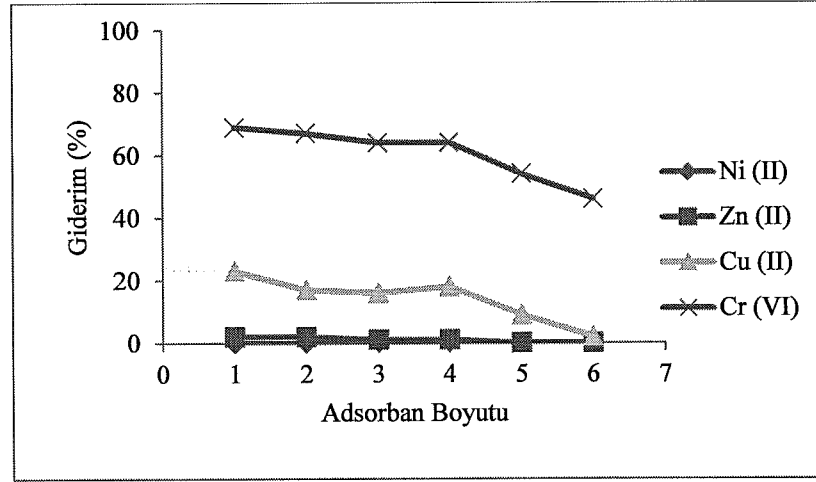
Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) içeren sulu çözeltide deneyler sonucu Ni (II) (%0) gideriminin gerçekleşmediği, Zn (II) (%2) gideriminin <0.25 ve 0.25-0.5 mm tanecik boyut aralığında diğer tanecik boyutlarına nispeten daha yüksek olduğu, Cr (VI) (%69) ve Cu (II) (%23) için en yüksek giderim verimlerine ise <0.25 mm tanecik boyutundaki atık çay ile ulaşıldığı tespit edilmiştir. Optimum atık çay tanecik boyutu 0.63-0.8 mm aralığı olarak belirlenmiş olup bu adsorban tanecik boyutunun kullanımında Cr (VI), Cu (II), Zn (II), ve Ni (II) için giderim verimleri sırasıyla % 64, % 18, % 1 ve % 0' dır.

**Tablo 4.1:** Adsorban tanecik boyutuna bağı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.

		Ni (II)					
(mm)	<0.25	0.25-0.5	0.5-0.63	0.63-0.8	0.8-2.5	>2.5	
q (mg/g)	0	0	0	0	0	0	
Giderim (%)	0	0	0	0	0	0	
		Zn (II)					
(mm)	<0.25	0.25-0.5	0.5-0.63	0.63-0.8	0.8-2.5	>2.5	
q (mg/g)	0.15	0.10	0.05	0.05	0	0	
Giderim (%)	2	2	1	1	0	0	
		Cu (II)					
(mm)	<0.25	0.25-0.5	0.5-0.63	0.63-0.8	0.8-2.5	>2.5	
q (mg/g)	4.40	3.40	3.20	3.50	1.65	0.35	
Giderim (%)	23	17	16	18	9	2	
		Cr (VI)					
(mm)	<0.25	0.25-0.5	0.5-0.63	0.63-0.8	0.8-2.5	>2.5	
q (mg/g)	24.30	23.55	22.50	22.60	19	15.95	
Giderim (%)	69	67	64	64	54	46	



(a)



(b)

**Şekil 4.1:** Adsorban tanecik boyutuna bağlı olarak değişimler.

(a) Adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, (b) Ağır metal gideriminin (%) değişimi.

(1: <0.25 mm, 2: 0.25-0.5 mm, 3: 0.5-0.63 mm, 4: 0.63-0.8 mm, 5: 0.8-2.5 mm, 6: 2.5 mm<) (pH: 2.03, Temas süresi: 60 dk, Çalkalama hızı: 150 rpm)

#### 4.1.2. Adsorban Dozajının Etkisi

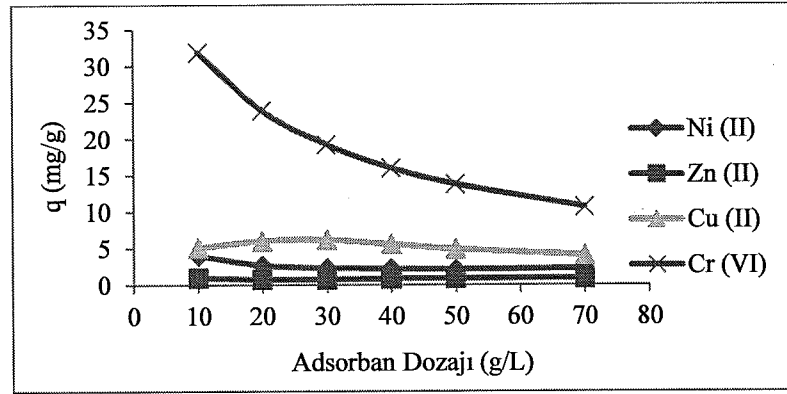
Sentetik atıksudan ağır metal giderimine adsorban dozajının etkisini belirlemek amacıyla 10, 20, 30, 40, 50 ve 70 g/ L' lik adsorban dozajı ile çalışılmıştır. Farklı dozajlardaki adsorbanın ağır metal giderimine etkisi, Şekil 4.2'de verilmiştir.

Sentetik atıksu ile gerçekleştirilen çalışmalarda en yüksek giderim verimi (%) 70 g/ L adsorban dozajında elde edilmiştir. Bu adsorban dozajının kullanımı ile Cu (II) için % 80, Cr (VI) için % 79, Zn (II) için % 46 ve Ni (II) için % 27 giderim verimlerine ulaşılmıştır.

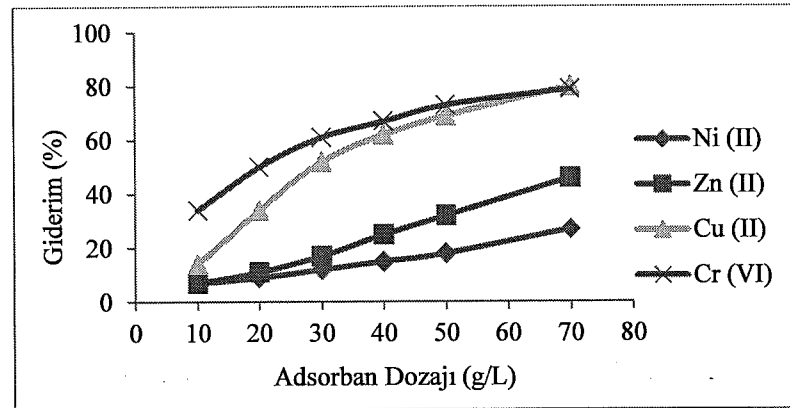
Çalışmanın diğer kısımlarında 40 g/ L atık çay kullanılmasının uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu adsorban dozajının kullanılması ile elde edilen giderim verimleri sırasıyla Cr (VI) için % 67, Cu (II) için % 62, Zn (II) için % 25 ve Ni (II) için % 15 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 4.2:** Adsorban dozajına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.

Ni (II)						
(g)	0.5	1	1.5	2	2.5	3.5
q (mg/g)	4	2.70	2.33	2.23	2.12	2.26
Giderim (%)	7	9	12	15	18	27
Zn (II)						
(g)	0.5	1	1.5	2	2.5	3.5
q (mg/g)	1	0.75	0.77	0.85	0.88	0.90
Giderim (%)	7	11	17	25	32	46
Cu (II)						
(g)	0.5	1	1.5	2	2.5	3.5
q (mg/g)	5.10	6.05	6.20	5.58	4.92	4.07
Giderim (%)	14	34	52	62	69	80
Cr (VI)						
(g)	0.5	1	1.5	2	2.5	3.5
q (mg/g)	31.90	23.95	19.27	16.05	13.82	10.71
Giderim (%)	34	50	61	67	73	79



(a)



(b)

**Şekil 4.2:** Adsorban dozajına bağlı olarak değişimler.

(a) Adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, (b) Ağır metal gideriminin (%) değişimi.  
(pH: 2.03, Temas süresi: 60 dk, Çalkalama hızı: 150 rpm)

#### 4.1.3. Temas Süresinin Etkisi

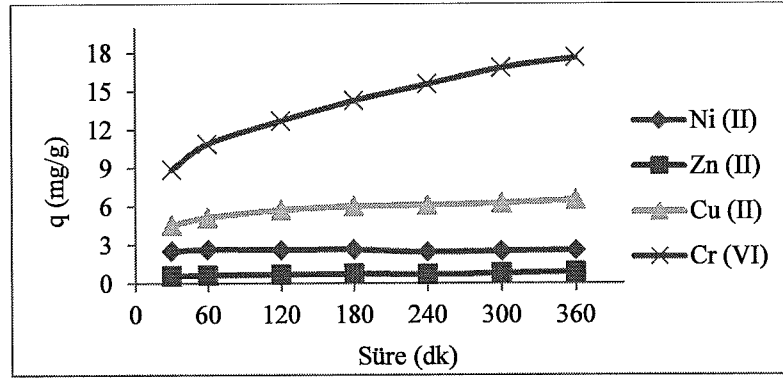
Sentetik atıksudan ağır metal giderimine temas süresinin etkisi Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'den görülebileceği gibi artan temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimlerinin (%) arttığı belirlenmiştir. Ni (II) ve Zn (II) için hem adsorpsiyon kapasitesi hem de giderim verimi (%) 180 dk'ya kadar artış göstermiş olup 240 dk sonunda azalma ve sonrasında tekrar artma gözlenmiştir. Cu (II) ve Cr (VI) ise 360 dk'ya kadar artma göstermiş ve azalan hızlı artış gösteren bir grafik çizmiştir.

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine temas süresinin etkisini tespit etmek amacı ile yapılan çalışmalarda Ni (II) ve Zn (II) için 180 dk sonunda sırası ile % 17.4 ve % 20.2 giderim verimi elde edilmiş, bu dakikadan sonra verimde önemli bir artış gözlenmemiştir. Cr (VI) ve Cu (II) için 360 dk sonunda sırası ile % 75.8 ve % 64.2 giderim verimi elde edilmiştir.

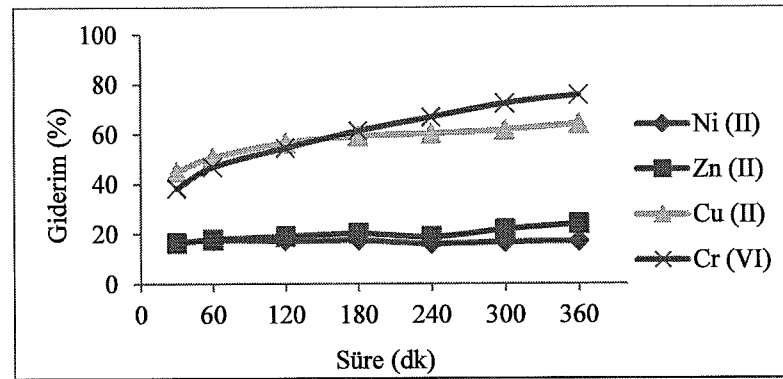
Temas süresi çalışmaları sonucu optimum süre 60 dk olarak kabul edilmiş ve bundan sonraki deneylerde 60 dk temas süresi esas alınmıştır. Bu süre sonunda metal kaplama endüstrisi sentetik atıksuyundan Cu (II), Cr (VI), Zn (II) ve Ni (II) için elde edilen giderim verimleri sırası ile % 50.7, % 46.9, % 17.8 ve % 17.5 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 4.3:** Temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.

		Ni (II)						
(dk)		30	60	120	180	240	300	360
q (mg/g)		2.53	2.65	2.63	2.65	2.45	2.53	2.60
Giderim (%)		16.60	17.50	17.20	17.40	16.10	16.70	17.10
		Zn (II)						
(dk)		30	60	120	180	240	300	360
q (mg/g)		0.6	0.65	0.70	0.75	0.70	0.80	0.90
Giderim (%)		16.40	17.80	19	20.20	18.80	21.80	24.10
		Cu (II)						
(dk)		30	60	120	180	240	300	360
q (mg/g)		4.58	5.15	5.75	6.03	6.13	6.28	6.53
Giderim (%)		45	50.70	56.60	59.30	60.30	61.80	64.20
		Cr (VI)						
(dk)		30	60	120	180	240	300	360
q (mg/g)		8.90	10.90	12.70	14.28	15.55	16.83	17.63
Giderim (%)		38.30	46.90	54.60	61.40	66.90	72.40	75.80



(a)



(b)

**Şekil 4.3:** Adsorban için temas süresine bağlı olarak değişimler.

(a) Adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, (b) Ağır metal gideriminin (%) değişimi.  
(pH: 3.11, Adsorban Dozajı: 40 g/L, Temas süresi: 60 dk, Çalkalama hızı: 150 rpm)

#### 4.1.4. pH Etkisi

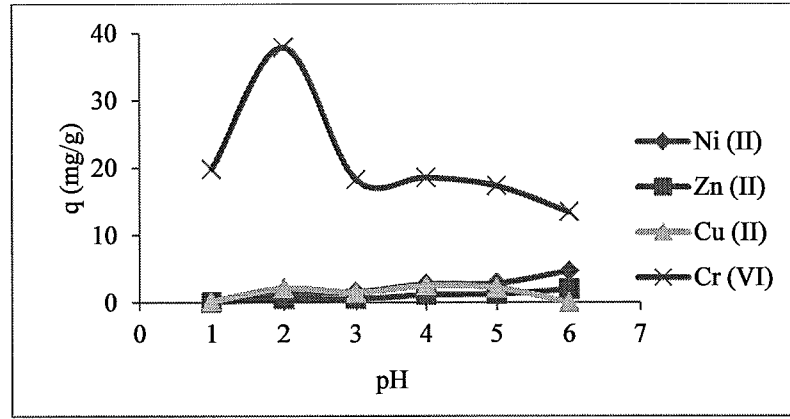
Sentetik atıksudan ağır metal giderimine pH' nın etkisi, pH 1, 2, 3, 4, 5 ve 6' da incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Şekil 4.4' den görülebileceği gibi sentetik atıksuyun başlangıç pH değerleri arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimlerinin (%) arttığı belirlenmiştir. Ni (II) ve Zn (II) için hem adsorpsiyon kapasitesi hem de giderim verimi (%), pH arttıkça artış göstermiş olup, en yüksek giderim verimi pH 6' da gözlenmiştir. pH 6' da Cu (II) için % 100' e ulaşan giderim verimleri elde edilmiştir. Cr (VI) için en iyi giderim veriminin pH 2' de olduğu, pH 2' den sonra giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir.

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine pH' nın etkisini tespit etmek amacı ile yapılan çalışmalarda Ni (II) ve Zn (II) giderimi için pH 6' da sırası ile % 42 ve % 64, Cu (II) için pH 4, 5, 6' da % 100 ve Cr (VI) için pH 2' de % 76 giderim verimi elde edilmiştir.

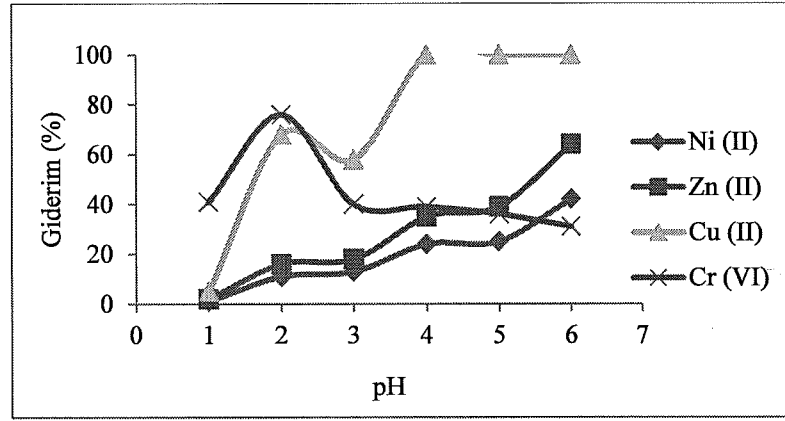
Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda optimum pH değeri olarak çözeltinin gerçek pH değerlerinde (pH 2-3) çalışılması kabul edilmiştir. Bu süre sonunda sentetik atıksudan giderilmesi istenen Cr (VI), Cu (II), Zn (II) ve Ni (II)' in giderim verimleri sırası ile % 76, % 68, % 16 ve % 11 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 4.4:** pH değerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.

		Ni (II)					
pH		1	2	3	4	5	6
q (mg/g)		0.15	1.33	1.58	2.75	2.88	4.70
Giderim (%)		1.28	11	13	24	25	42
		Zn (II)					
pH		1	2	3	4	5	6
q (mg/g)		0.05	0.58	0.58	1.13	1.28	2
Giderim (%)		2	16	18	35	39	64
		Cu (II)					
pH		1	2	3	4	5	6
q (mg/g)		0.18	2.13	1.53	2.53	2.23	0
Giderim (%)		5	68	58	100	100	100
		Cr (VI)					
pH		1	2	3	4	5	6
q (mg/g)		19.85	37.90	18.33	18.58	17.33	13.45
Giderim (%)		41	76	40	39	36	31



(a)



(b)

**Şekil 4.4:** Adsorban için pH' ya bağlı olarak değişimler.  
 (a) Adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, (b) Ağır metal gideriminin (%) değişimi.  
 (Adsorban Dozajı: 40 g/L, Temas süresi: 60 dk, Çalkalama hızı: 150 rpm)

#### 4.1.5. Sıcaklığın Etkisi

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için 25 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C'de adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimlerinin (%) arttığı tespit edilmiştir. Ni (II), Zn (II) ve Cu (II) için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi (%)' ne 30 °C'de, Cr (VI) için ise 50 °C'de ulaşıldığı belirlenmiştir.

Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) içeren sulu çözeltiden ağır metal giderimine sıcaklığın etkisini tespit etmek amacı ile gerçekleştirilen çalışmalarda Cr (VI) için ise 50 °C'de % 85.7; Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) giderimi için 30 °C' de sırası ile % 86, % 29 ve % 22 giderim verimi elde edilmiştir.

Atık çay ile ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta sentetik olarak hazırlanan metal kaplama atıksuyundan Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II)' nun giderim verimleri sırası ile % 83, % 40.8, % 26 ve % 18 olarak belirlenmiştir.

**Tablo 4.5:** Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve ağır metal gideriminin (%) değişimi.

Ni (II)				
(°C)	25	30	40	50
q (mg/g)	3.93	4.43	0.45	1.70
Giderim (%)	26	29	4	14

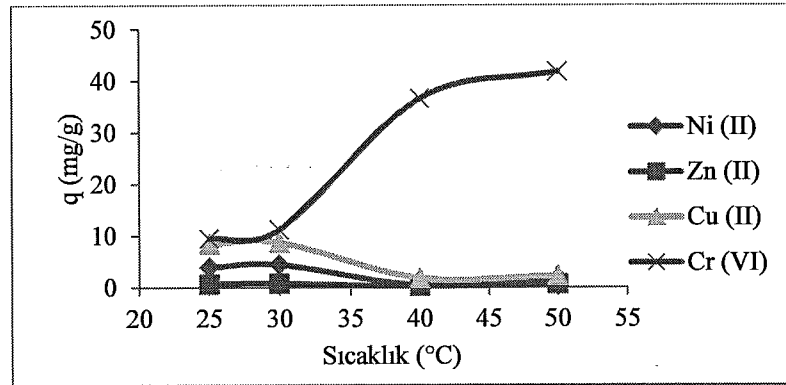
Zn (II)				
(°C)	25	30	40	50
q (mg/g)	0.68	0.80	0.25	0.63
Giderim (%)	18	22	8	18

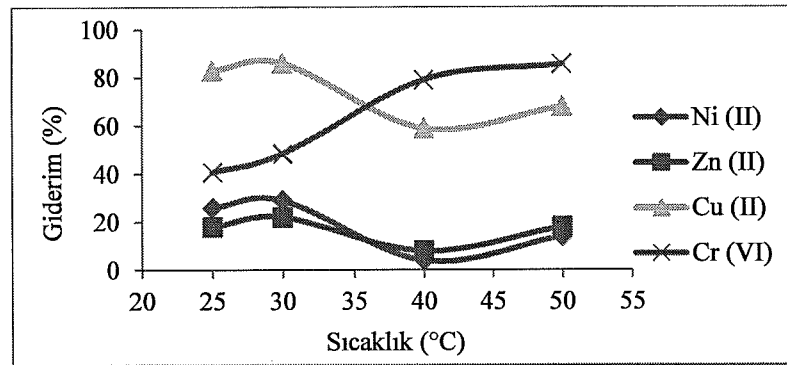
Cu (II)				
(°C)	25	30	40	50
q (mg/g)	8.45	8.73	1.83	2.28
Giderim (%)	83	86	59	68

Cr (VI)				
(°C)	25	30	40	50
q (mg/g)	9.48	11.28	36.58	41.83
Giderim (%)	40.80	48.50	79.20	85.70



(a)



(b)

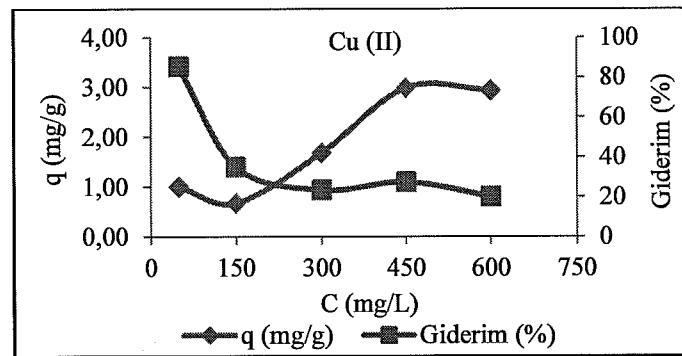
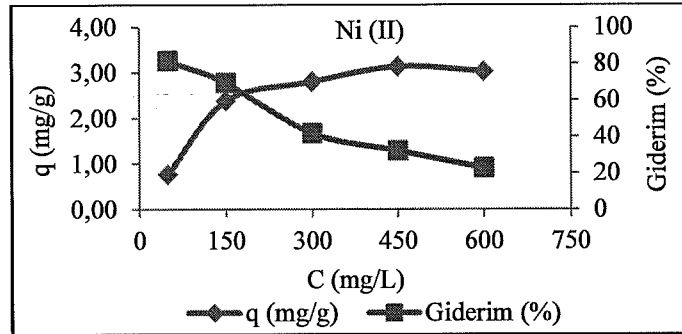
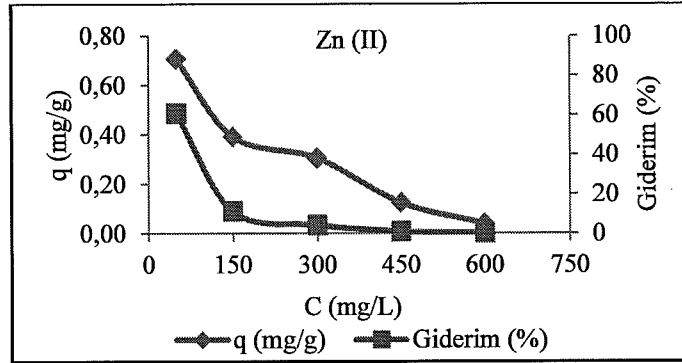
**Şekil 4.5:** Adsorban için sıcaklığa bağlı olarak değişimler.

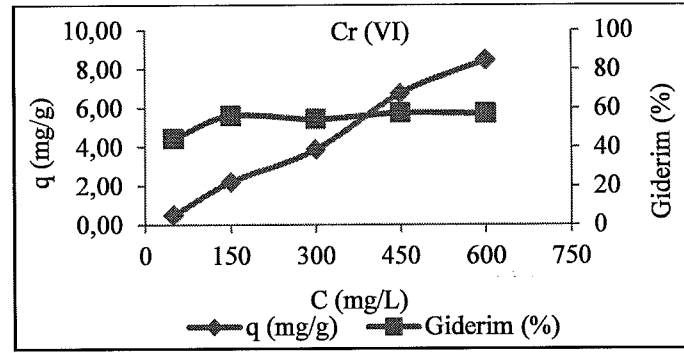
(a) Adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, (b) Ağır metal gideriminin (%) değişimi. (pH: 2.51, Adsorban dozajı: 40 g/L, Temas süresi: 60 dk, Çalkalama hızı: 150 rpm)

#### 4.1.6. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, çözeltilerde kalan adsorbat konsantrasyonu ve adsorban yüzeyinde adsorbe olmuş adsorbat miktarı ile ilgilidir [15].

Atık çay ile sentetik atıksudan tekli Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) giderimine başlangıç metal konsantrasyonunun (50-600 mg/L) etkisi her metal için ayrı olmak üzere incelenmiş ve elde edilen deneysel veriler Şekil 4.6'da gösterilmiştir.





**Şekil 4.6:** Atık çay ile ağır metal konsantrasyonuna bağlı olarak tekli metal içeren sulu çözeltilerden ağır metal gideriminin (%) ve adsorpsiyon kapasitesinin (mg/g) değişimi.

Bu çalışma kapsamında denge verilerinin Freundlich, Langmiur ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine uygunluğu incelenmiştir. Sentetik tekli metal çözeltilerinden adsorban olarak atık çay kullanılarak Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmiur izotermi Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de gösterilmiştir. Freundlich, Langmiur ve D-R izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 4.1' de verilmiştir.

**Tablo 4.6:** Atık çay ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonuna ait Langmiur, Freundlich ve D-R izotermi sabitleri ve korelasyon katsayıları.

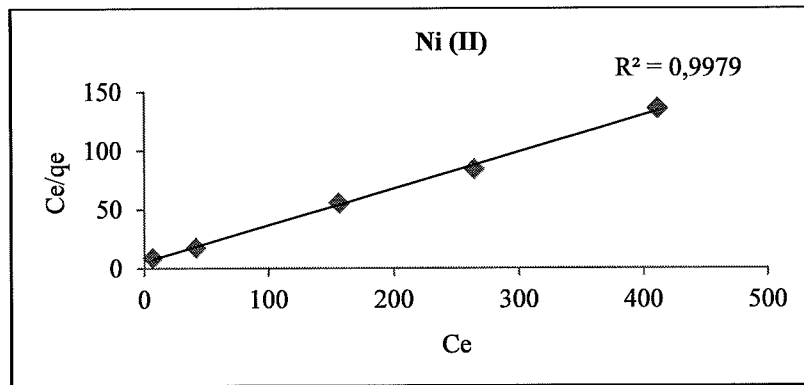
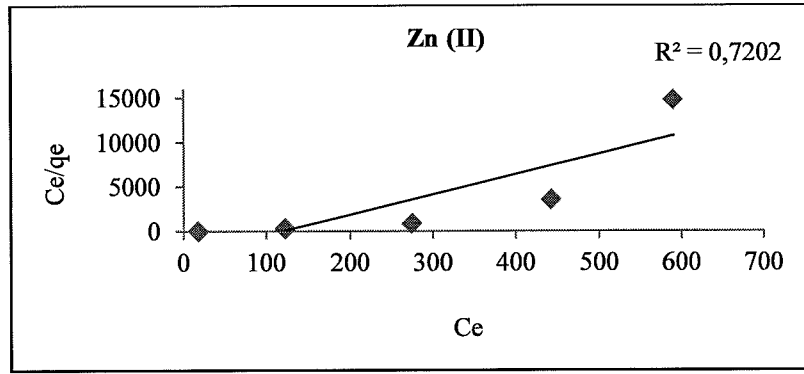
	Langmiur İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi			
	$q_{max}$ (mg/g)	b (L/mg)	R	$K_f$ (mg/g)	n	R	$q_e$ (mg/g)	$K'$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	E (kJ/mol)	R
Cu (II)	3.68	10.23	0.88	0.40	3.39	0.78	1.79	0.0001	70.71	0.41
Ni (II)	3.22	1.72	0.99	0.50	3.02	0.93	2.86	0.001	22.36	0.99
Zn (II)	0.04	-61152	0.85	7.06	-1.47	0.85	0.15	0.008	7.91	0.61
Cr (VI)	-14.93	-2.96	0.73	0.01	0.83	0.99	5.45	0.027	4.30	0.93

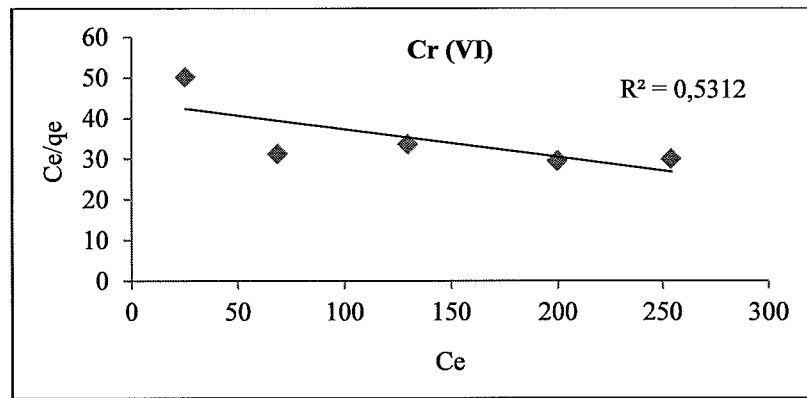
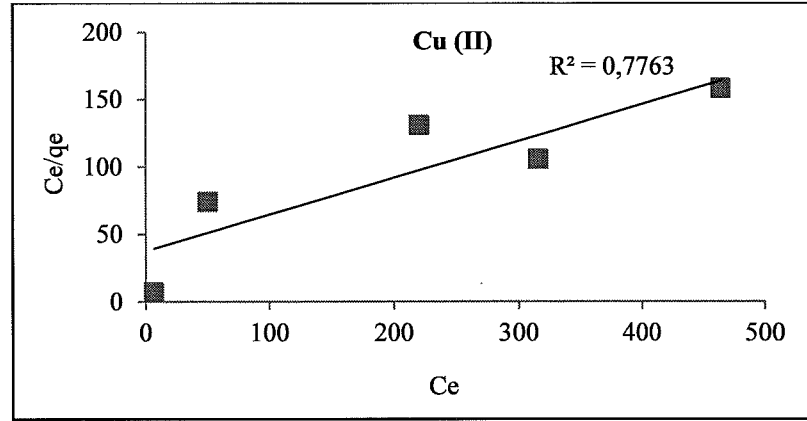
Tablo 4.1' de Langmiur, Freundlich ve D-R izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir. Tablo 4.1' de verilen korelasyon katsayılarından, atık çay ile Cu (II) adsorpsiyonunun Langmiur izotermine, Ni (II) adsorpsiyonunun Langmiur, Freundlich ve D-R izotermine, Cr (VI) adsorpsiyonunun ise Freundlich ve D-R izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Langmuir izotermi açısından, adsorban seçiminde  $q_{max}$  (mg/g) ve b (L/mg) değerlerinin yüksek olması uygundur. Buna göre atık çay ile ağır metal adsorpsiyonunda Cu (II) için  $q_{max}$  değeri 3.68 mg/g ve Ni(II) için 3.22 mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir izotermi için bulunan b sabitleri de adsorbanın heterojenitesi ile ilgilidir [40]. Cu (II) için b sabiti

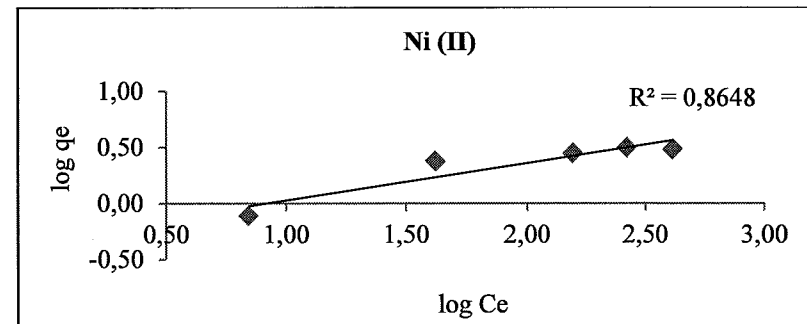
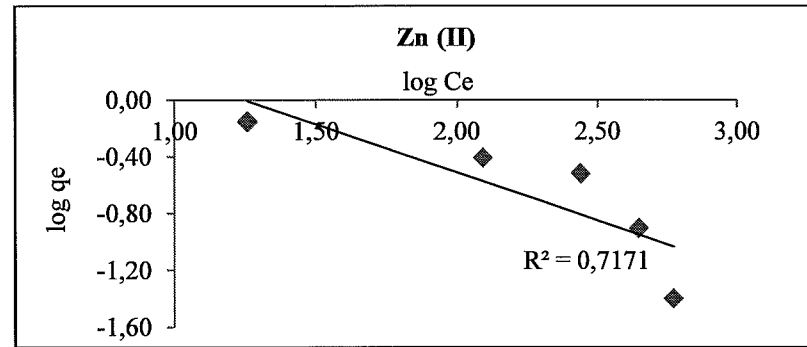
10.23 L/ mg ve Ni (II) için 1.72 L/mg'dır. Bu değerler Zn (II) ve Cr (VI) için elde edilen  $q_{max}$  ve b değerlerine oranla yüksek değerlerdir.

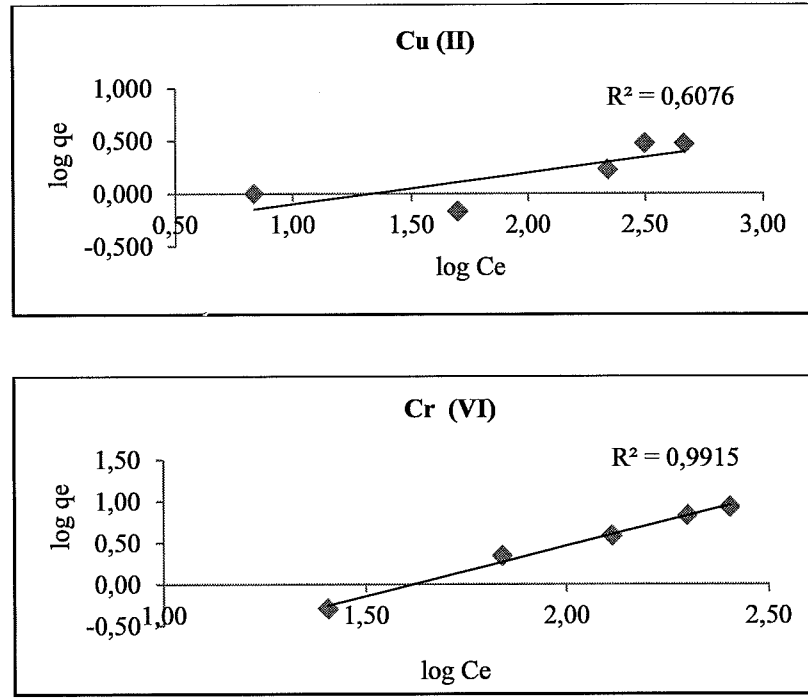
Freundlich eşitliğindeki n parametresi, adsorban yüzeyindeki aktif yerleri, bu doğal adsorbanların düşük enerjili heterojenliği ile açıklar [54]. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyon yoğunluğudur ve değer 1 ile 10 arasında oluşu iyi bir adsorpsiyona işaretir [49]. Eğer n değeri 1'den az ise, kimyasal adsorpsiyon, tam tersi durumda ise fiziksel adsorpsiyon söz konusudur [54]. Tablo 4.1'de her bir metal için n değerleri verilmiştir. Buna göre Cu (II) için 3.39, Ni (II) için 3.02, Cr (VI) için 0.83 ve Zn (II) için -1.47 olarak bulunmuştur. Cu (II) ve Ni (II) ağır metalleri için n değerlerinin 1 ve 10 arasında oluşu atık çay adsorbanına adsorpsiyonlarının istemli ve fiziksel bir süreç olduğunu düşündürmektedir. Öte yandan Zn (II) ve Cr (VI) için bu durum tam tersi olup, adsorpsiyonun istemsiz ve kimyasal bir süreç olduğu ifade edilebilir.





Şekil 4.7: Atık çay ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonu için Langmiur izotermi.





Şekil 4.8: Atık çay ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

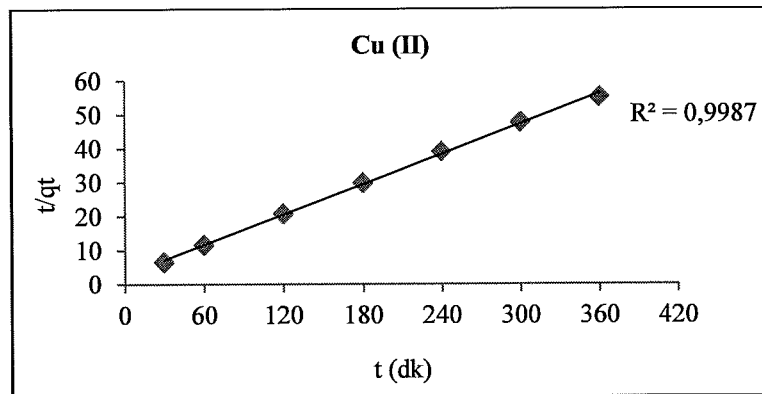
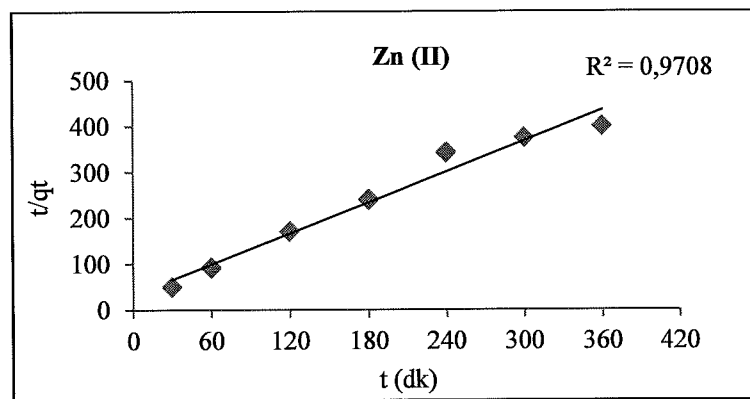
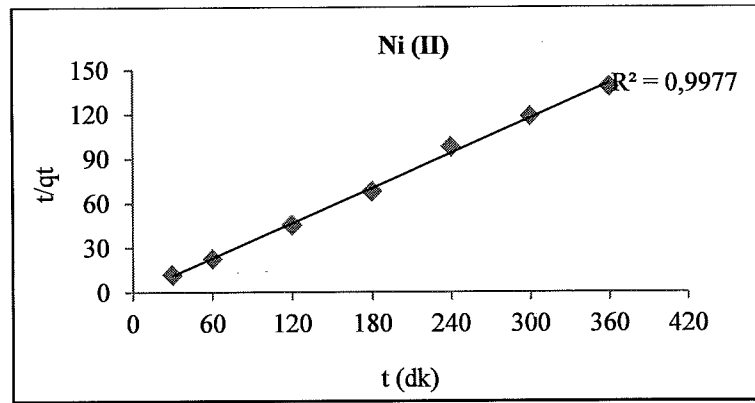
#### 4.1.7. Kinetik Çalışmalar

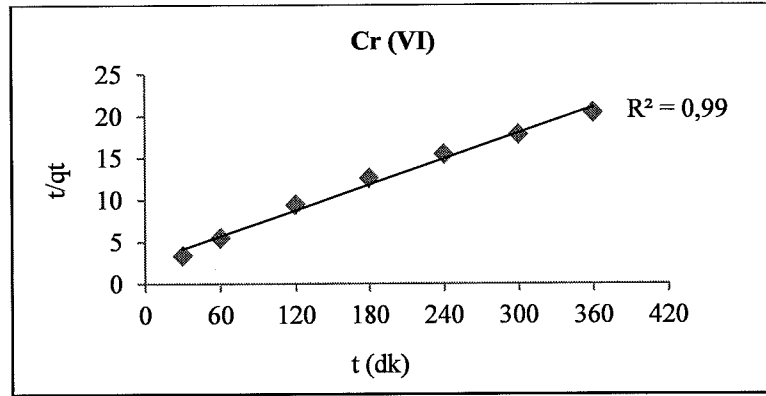
Sentetik atıksudan atık çay ile ağır metal adsorpsiyonu için pseudo (yalancı) birinci derece ve pseudo (yalancı) ikinci derece kinetik modellerinin uyumluluğu araştırılmıştır.

Tablo 4.2’de kinetik modellere ait sabitler ve korelasyon katsayıları verilmiştir. Yalancı ikinci derece için korelasyon katsayıları daha yüksek olduğundan Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) ağır metallerinin atık çay üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetik model ile açıklanmaktadır. Şekil 4.9’da yalancı ikinci derece kinetik modele ait grafikler verilmiştir.

**Tablo 4.7:** Sentetik atıksudan atık çay ile ağır metal adsorpsiyonuna ait yalancı birinci ve yalancı ikinci derece hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
	$q_e$	$k_1$	R	$q_e$	$k_2$	R
Cu (II)	1.390	0.003	0.989	6.757	0.008	0.999
Ni (II)	0.343	0.006	0.550	2.551	-0.311	0.998
Zn (II)	0.605	0.001	0.882	0.894	0.038	0.985
Cr (VI)	2.956	0.003	0.978	19.608	0.001	0.995





**Şekil 4.9:** Atık çay ile sentetik atıksudan ağır metal adsorpsiyonuna ilişkin yalancı ikinci derece kinetik grafikleri.

Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) ağır metallerinin atık çay üzerine adsorpsiyonunun kinetik olarak birkaç aşamadan oluştuğu ifade edilebilir. Çözeltide bulunan ağır metal iyonları adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, yalancı birinci dereceden denklem basamağı ile açıklanmakta olup, çok hızlı gerçekleştiği için genellikle ihmal edilmektedir. Daha sonra, film tabakasına gelen ağır metal iyonları burada durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözenek boşluklarında hareket eder ve adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. Bu durum ise yalancı ikinci dereceden denklem ile ifade edilen ikinci basamaktır. Yapılan çalışmada olduğu gibi, hız belirleyici olan basamaktır. Son basamak ise, parçacık içi difüzyon olayının meydana geldiği basamaktır ve burada adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur. Bu basamak da 1. basamak gibi hızlı olması sebebi ile ihmal edilebilir. Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Çalışmada, 2. basamak hız belirleyici olmuştur. Yalancı ikinci dereceden denklemin hız belirleyici basamak olması, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici basamak olduğu anlamına gelmektedir [13, 39].

#### 4.1.8. Termodinamik Çalışmalar

Termodinamik çalışmalar sonucu elde edilen deneysel verilerden hesaplanan termodinamik parametreler ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$ ) Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi atık çay ile ağır metal adsorpsiyonuna ilişkin Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G$ ) değerleri tüm metaller için negatif, entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri pozitif olarak bulunmuştur.

$\Delta G$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunun,  $\Delta H$ 'nin pozitif değerleri ağır metallerin atık çay üzerine adsorpsiyonun endotermik olduğunun bir göstergesidir.  $\Delta S$ 'nin pozitif değerleri de düzensizliğin artmasının bir göstergesidir. Genellikle zeltide çözünmüş halde bulunan moleküller entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçmek dolayısıyla da katı yzeve birikerek adsorbe olmak isterler [55, 56].

**Tablo 4.8:** Sentetik atıksudan atık çay ile ağır metal adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

	$\Delta G$ (kJ/mol)				$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)
	298 K	303 K	313 K	323 K		
Cu (II)	-11.63	-12.36	-13.11	-14.05	16.04	93.20
Ni (II)	-2.42	-3.45	-3.48	-4.15	14.66	58.31
Zn (II)	-6.92	-7.29	-7.54	-7.88	3.77	36.18
Cr (VI)	-6.84	-7.78	-9.15	-10.78	39.05	154.22

#### 4.1.9. Gerçek Atıksu ile Yapılan alışmalar

Sentetik atıksudan atık çay ile ağır metal giderimi için optimum deneysel koşullar belirlenmiş ve bu deneysel koşullar altında sentetik atıksu ve gerçek atıksudan ağır metal giderim verimlerini karşılaştırmak üzere kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Aynı deneysel koşullarda karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilen bu çalışmalar sonucu elde edilen deneysel veriler Tablo 4.4'te ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.4'ten ve Şekil 4.10'dan görülebileceği gibi gerçek atıksudan, Cr (VI) gideriminin sentetik atıksu ile yaklaşık olarak aynı olduğu; Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) gideriminin ise sentetik atıksuya göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Giderim verimlerinin yanı sıra adsorpsiyon kapasitelerinin de gerçek atıksuda daha yüksek olduğu grlmştir.

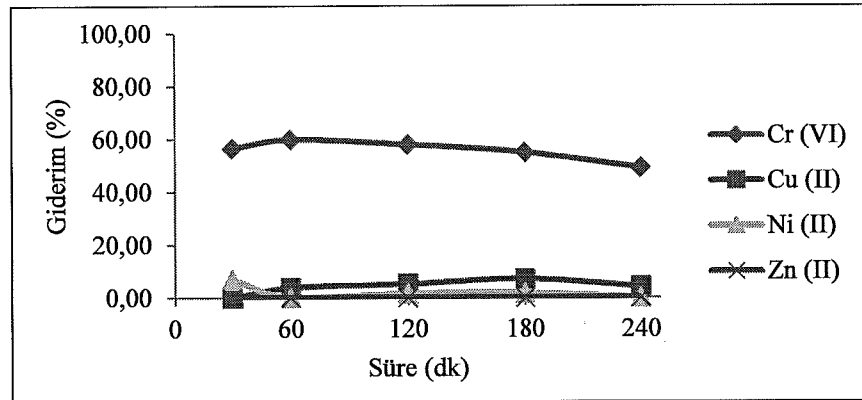
Deneysel esnasında gerçek atıksu ve sentetik atıksuda yarışmalı adsorpsiyon gerçekleştiği dşnlmektedir. Gerçek atıksuda sırası ile giderim verimleri Cr (VI) için % 55.3, Cu (II) için % 29.6, Ni (II) için 14.4 ve Zn (II) için % 13.8' dir. Sulu asidik çözeltide sırası ile giderim verimleri Cr (VI) için % 56, Cu (II) için % 4.8, Zn (II) için % 3.7 ve Ni (II) için % 1.4' dir. Cr (VI) giderim verimlerinin ve adsorpsiyon kapasitesinin

hem gerçek atıksuda hem sentetik atıksuda diğer metallere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

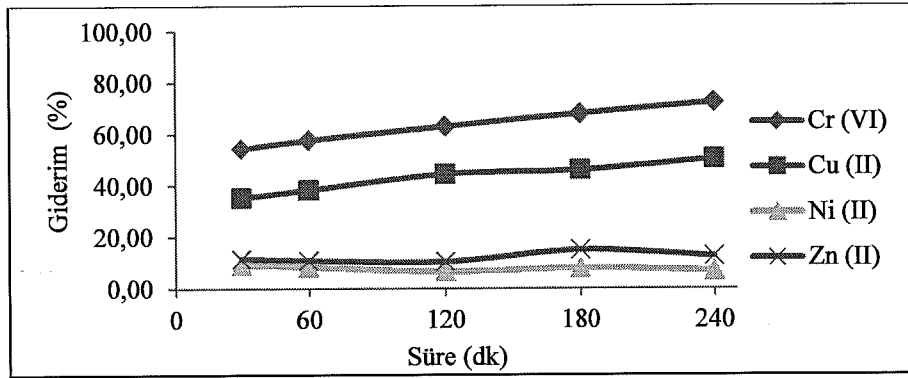
**Tablo 4.9:** Sentetik atıksu ve gerçek atıksu için zamana bağlı olarak giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.

SENTETİK ATIKSU					GERÇEK ATIKSU				
Giderim Verimi (%)					Giderim Verimi (%)				
Süre (dk)	Cr (VI)	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)	Süre (dk)	Cr (VI)	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)
30	56.54	0	6.84	0	30	54.27	35.22	9.15	11.46
60	59.85	3.77	0.07	0	60	57.60	38.30	8.41	10.88
120	57.94	5.19	1.64	0	120	63.01	44.44	6.56	10.43
180	54.94	7.07	1.77	0	180	67.89	46.03	7.97	14.95
240	49.14	4.20	0	0	240	72.38	50.43	6.89	12.60

SENTETİK ATIKSU					GERÇEK ATIKSU				
Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)					Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)				
Süre (dk)	Cr (VI)	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)	Süre (dk)	Cr (VI)	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)
30	14.63	0	0.89	0	30	18.16	3.80	1.25	0.89
60	16.88	0.35	0.01	0	60	19.15	4.09	0.01	0.85
120	15.76	0.47	0.22	0	120	19.76	4.58	0.87	0.79
180	15.39	0.65	0.23	0	180	22.61	4.79	1.07	1.19
240	13.05	0.38	0	0	240	23.21	5.26	0.92	0.96

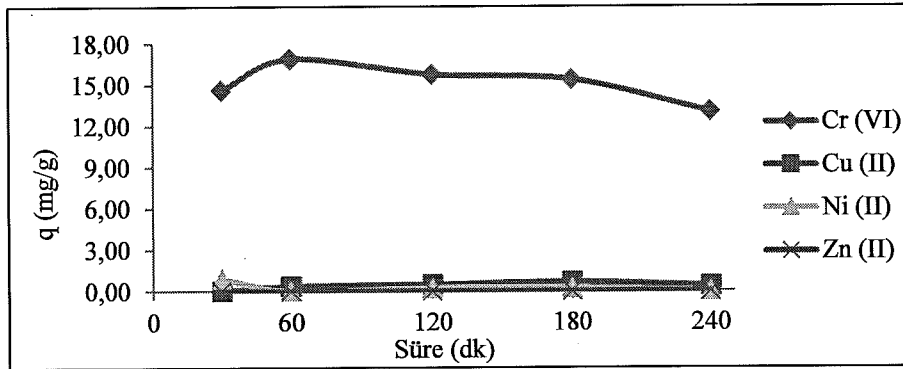


(a)

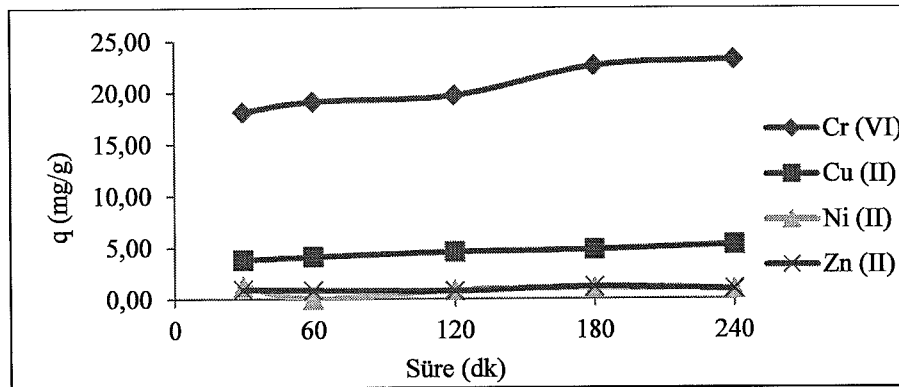


(b)

Şekil 4.10: Zamana bağlı olarak ağır metallerin giderim veriminin (%) değişimi.  
(a) Sentetik atıksu (b) Gerçek atıksu



(a)

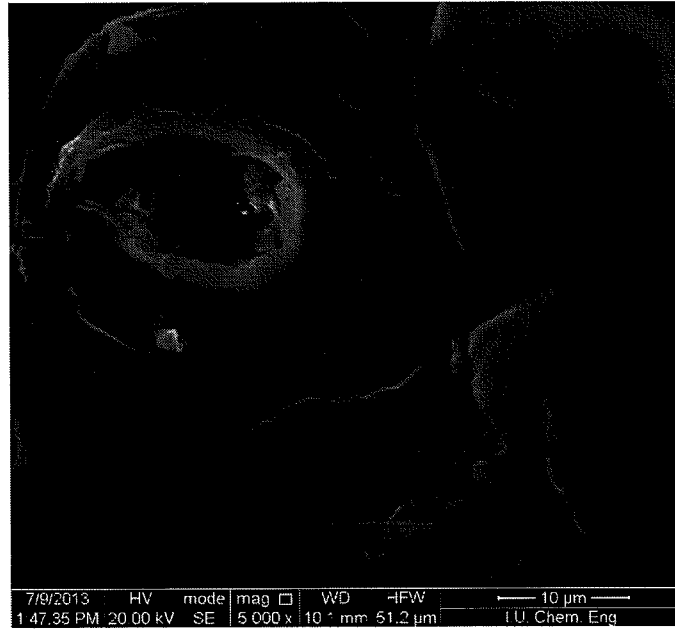


(b)

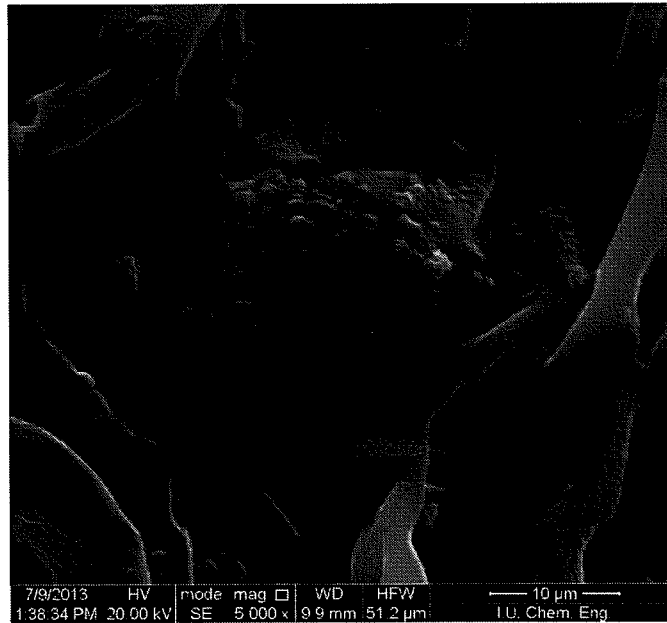
Şekil 4.11: Zamana bağlı olarak ağır metallerin adsorpsiyon kapasitelerinin (mg/g) değişimi.  
(a) Sentetik atıksu (b) Gerçek atıksu

#### 4.2. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPİSİ (SEM) VE EDS ANALİZİ SONUÇLARI

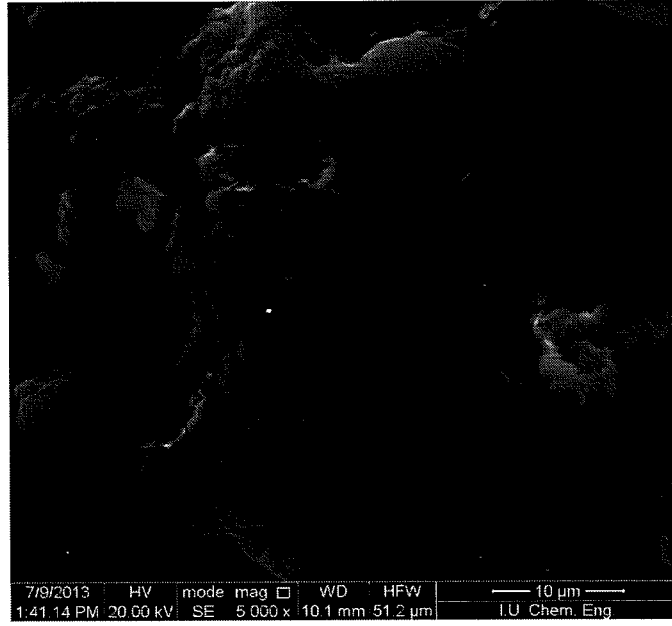
Morfolojik yapının aydınlatılması için ağır metal (Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II)) gideriminde adsorban olarak atık çayın taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile fotoğrafları çekilmiştir. Bu amaç için adsorpsiyodan önce ve adsorpsiyondan sonra (sentetik ve gerçek atıksu için) atık çayın SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Atık çaya ait SEM fotoğrafları Şekil 4.12’de, EDS spektrumları ise Şekil 4.13’te verilmiştir.



(a)



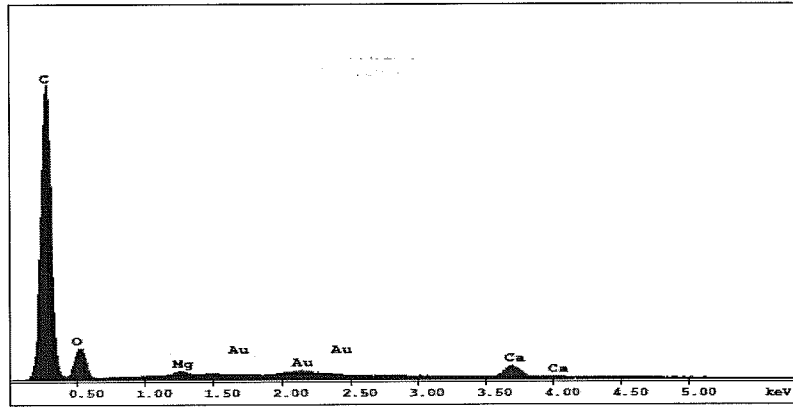
(b)



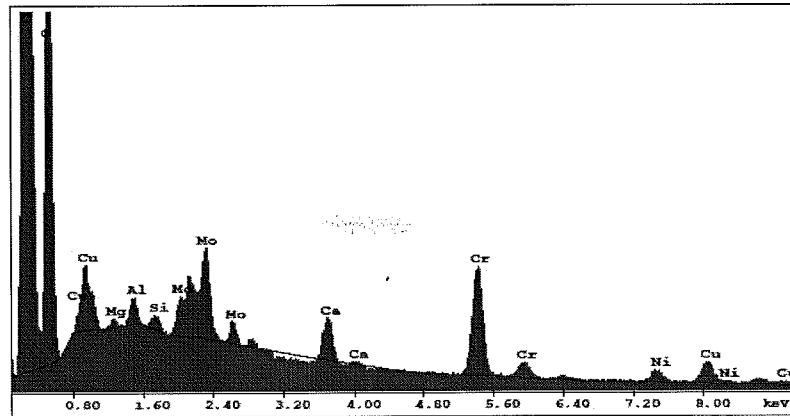
(c)

Şekil 4.12: Atık çaya ait SEM fotoğrafları.

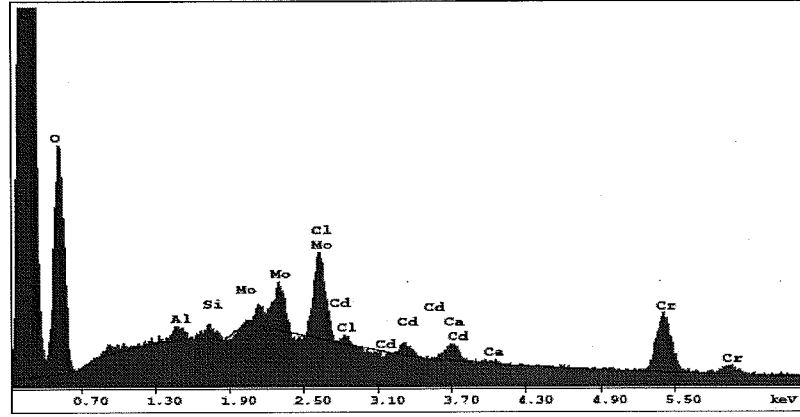
(a) Adsorpsiyondan önce (b) Adsorpsiyondan sonra (gerçek atıksu) (c) Adsorpsiyondan sonra (sentetik çözelti)



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.13: Atık çaya ait EDS spektrumları.

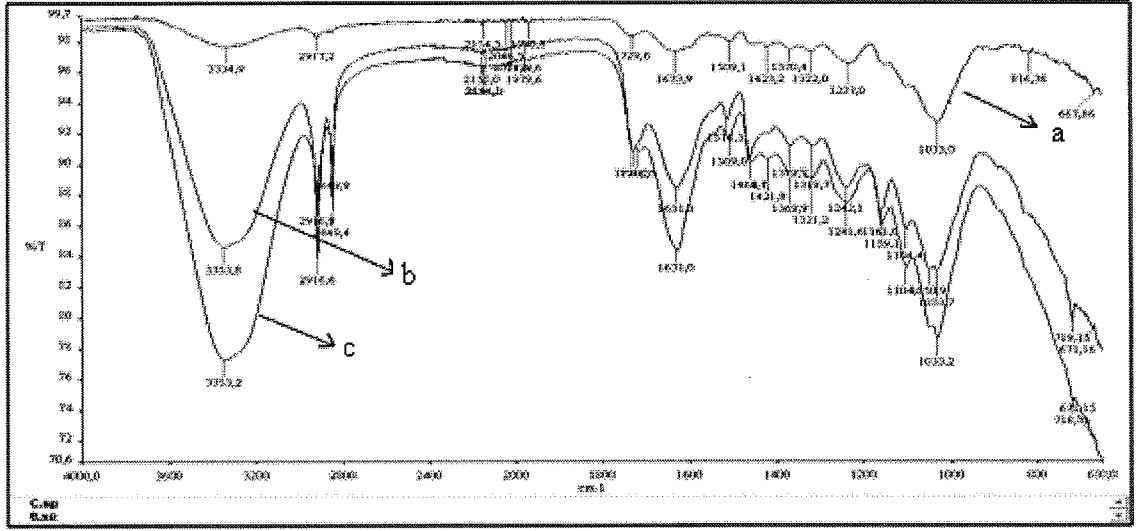
(a) Adsorpsiyondan önce (b) Adsorpsiyondan sonra (gerçek atıksu) (c) Adsorpsiyondan sonra (sentetik çözelti)

### 4.3. FT-IR ANALİZİ SONUÇLARI

Metal kaplama gerçek ve sentetik atıksularından ağır metal gideriminde kullanılan atık çayın giderim çalışmalarından öncesi ve sonraki FT-IR spektrumları incelenmiştir. FT-IR analizleri ile ilgili yapılan çalışmalara göre  $3420\text{ cm}^{-1}$ ' de OH grupları,  $2915\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ ' de C-H grupları,  $1733\text{ cm}^{-1}$ ' de C=H grupları,  $1631\text{ cm}^{-1}$ ' de C=O grupları,  $1141\text{ cm}^{-1}$ ' de C-O grupları,  $1546\text{-}1511\text{ cm}^{-1}$ ' de ikincil amin grupları,  $1232\text{ cm}^{-1}$ ' de  $\text{SO}_3$  grupları olduğu belirlenmiştir [15, 53]. Bu grafiklerde fonksiyonel gruplara göre bulunan pikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.10: FT-IR Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.

Fonksiyonel Grup	Ham Adsorban ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gerçek Atıksuda Metal Adsorplanmış Adsorban ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sentetik Atıksuda Metal Adsorplanmış Adsorban ( $\text{cm}^{-1}$ )
OH grupları	3334.9	3353.8	3353.2
C-H grupları	2917.2	2916.6	2916.9
C=H grupları	1729.6	1730.3	1716.5
C=O grupları	1633.9	1631.3	1631
C-O grupları	1033	1033.7	1033.2
İkincil amin grupları	1509.1	1516.3	1509
$-\text{SO}_3$ grupları	1237	1242.1	1241.6



## TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, metal kaplama atıksularından ağır metal (Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II)) giderimi amaçlanmıştır. Çay fabrikası üretim artığı ile Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonuna adsorban tanecik boyutunun, adsorban dozajının, temas süresinin, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. İzoterm verilerinin Freundlich, Langmiur ve D-R izotermi ile uygunluğu incelenmiş, kinetik veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygulanmış, termodinamik verilerden yararlanılarak Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri hesaplanmıştır. Belirlenen optimum deneysel koşullarda sentetik atıksu ve gerçek atıksu ile de kinetik çalışmalar yürütülerek giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine adsorban boyutunun etkisini değerlendirmek için  $<0.25$  mm, 0.25-0.5 mm, 0.5-0.63 mm, 0.63-0.8 mm, 0.8-2.5 mm ve  $2.5$  mm  $<$  boyutlarındaki atık çay ile çalışılmıştır. En iyi ağır metal gideriminin  $<0.25$  mm boyutundaki atık çay ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan en küçük tane boyutu olan  $<0.25$  mm atık çay ile en yüksek giderim veriminin elde edilmesinin sebebi adsorban boyutu azaldıkça yüzey alanının artması ve daha çok metal adsorbe etmesi ile açıklanabilir [51, 52].

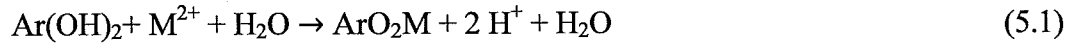
Sentetik atıksudan ağır metal giderimine adsorban dozajının etkisi 10-70 g/L aralığındaki adsorban dozajlarında incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum giderim verimi 40 g/L adsorban ile elde edilmiştir. Sentetik atıksudan sırası ile metal giderim verimleri, Cr (VI) için % 67, Cu (II) için % 62, Zn (II) için % 25 ve Ni (II) için % 15 olarak bulunmuştur. Bu adsorban dozajında adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile Cr (VI) için 16.05 mg/g, Cu (II) için 5.58 mg/g, Ni (II) için 2.23 mg/g ve Zn (II) için 0.85 mg/g olarak belirlenmiştir. Ağır metal giderimine adsorban dozajının etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda adsorban miktarı arttıkça çözültiden ağır metal gideriminin arttığı, adsorpsiyon kapasitelerinin ise azaldığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin giderim veriminin aksine adsorban dozajı arttıkça azalmasının nedeni, adsorban dozajı arttıkça çözültideki iyon konsantrasyonunun

giderek azalması ve bununla orantılı olarak adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmayan alanların oluşması sebebi ile sistemin daha küçük q değerlerinde dengeye ulaşmasıdır [52]. Adsorpsiyon kapasitesini azalışın bir diğer açıklaması daha yüksek sorbent yoğunluklarında karışımın azalması, bağlayıcı yüzeyler arasındaki girişimler veya elektrostatik etkileşimler olabilir [50]. Adsorpsiyon veriminin artmasının sebebi ise, atıksuda bulunan metal iyonlarının bağlanabilecekleri adsorban yüzeylerinin artması olarak açıklanabilir [15].

Sentetik atıksudan ağır metal giderimine temas süresinin etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen çalışmalarda Ni (II) ve Zn (II) için hem adsorpsiyon kapasitesi hem de giderim veriminin (%) 60 dk'dan 180 dk'ya kadar az bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Cu (II) ve Cr (VI) ise 60 dk' dan 360 dk'nın sonuna kadar yavaş bir artış göstermiştir. Temas süresi çalışmalarından hareketle 60 dk'lık süre optimum süre olarak kabul edilmiştir. Bu süre sonunda Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) giderim verimleri % 17.5-50.7 arasında bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitelerinin, q (mg/g) ise 0.65-10.90 mg/g arasında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerine göre ağır metal giderimleri Cr (VI)>Cu (II)>Ni (II)>Zn (II) olarak sıralanmıştır. Aktif karbonla atıksudan Cr (VI) giderimi amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada için temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir [50, 52]. Cu (II) için yapılan bir çalışmada başlangıçta adsorpsiyonun hızlı olduğu sonlara doğru hızın azaldığı tespit edilmiştir. Başlangıçta daha hızlı adsorpsiyon oluşunun sebebi adsorbanın boş yüzeylerinin fazla oluşudur. Daha uzun temas sürelerinde adsorban yüzeyi doygunluğa ulaştığından adsorpsiyon hızı yavaşlamıştır [48]. Cr (VI), Cu (II) ve Ni (II) içeren sulu çözeltilerde yapılan bir çalışmada temas süresinin arttıkça adsorpsiyonun arttığı tespit edilmiştir. Optimum giderim 2 saat sonunda gözlenmekle birlikte dengeye ulaştıktan sonra giderim veriminin %4-10 arasında azaldığı bu durumda adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması ile bağlantılı olduğu açıklanmıştır. Doygunluğa ulaştıktan sonra desorpsiyon meydana geldiği belirlenmiştir [36].

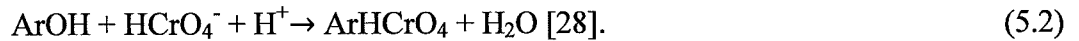
Sentetik atıksudan ağır metal giderimine pH değişiminin etkisi pH 1-6 arasında incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda gerçek atıksuyun pH değeri 2.13 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda Ni (II) ve Zn (II) için hem adsorpsiyon kapasitesinin hem de giderim veriminin pH arttıkça artış gösterdiği, en yüksek giderim

veriminin pH 6'da elde edildiği gözlenmiştir. Cu (II) için en yüksek giderim verimine pH 4-5'de ulaşıldığı belirlenmiştir. pH 6'da ise giderim verimi % 100 bulunmuştur. Bu pH'da, Cu (II) iyonlarının çöktüğü düşünülmektedir. Deneysel çalışmalarda da pH 6'da adsorban ilave edilmemiş çözeltilerde bulanıklığın gözlenmesi, bu durumun bir göstergesidir. Cr (VI) için en iyi giderim veriminin pH 2'de olduğu, pH 2'den sonra giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir. pH<8 olduğu durumlarda Cu ve Ni iyonu çözeltide Cu (II) ve Ni (II) olarak bulunmaktadır [28]. pH>8 olduğu durumda Cu (OH)<sub>2</sub> ve Ni (OH)<sub>2</sub> şeklindedirler [37]. Cu ve Ni, O<sup>2-</sup> iyonları tarafından adsorban üzerindeki aktif yüzeylere yerleşir ve adsorban yüzeyindeki H<sup>+</sup> iyonları çözelti içerisine salınır [36].



Ar burada fonksiyonel grupları, M ise metal iyonlarını ifade etmektedir [36].

pH>6 olduğu bazı çözeltilerde Cr (VI), CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> şeklinde çözeltide bulunmaktadır. pH 2 ile 6 arasında HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> şeklinde dengede bulunmaktadır. pH<1 olduğu durumda H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> formundadır. pH 2'de yüksek protonlanmış sorbent yüzeyleri, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> formundaki Cr (VI)'nın alımını kolaylaştırmaktadır [52]. pH 2' de Cr (VI) için aşağıdaki reaksiyon gözlenmektedir:



Yapılan bir çalışmada, Cu ve Pb giderimi için pH 2-3 arasında adsorpsiyonun daha düşük, 4-5 arasında ise hızla arttığı gözlenmiştir. Bu durum, çözeltide H<sup>+</sup> iyonlarının varlığının ve adsorban yüzeyinin pozitif yüklerle yüklenmesi ile açıklanmıştır. Düşük pH'larda katyonlar, çözeltide aktif bölgeler için hidrojen iyonları ile yarışmaktadır ve bu nedenle adsorpsiyon daha düşüktür. Yüksek pH'larda adsorban yüzeyi katyonların daha yüksek çekimlerinin bir sonucu olarak daha çok negatif yüklüdür. Yüksek pH'larda metaller kompleks haldedir [52]. Atık çay ile Cr (VI) giderimi amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada, pH'nın azalmasının çay fabrikası atıklarının yüzeyindeki pozitif yükleri arttırdığı ve bu nedenle düşük pH'larda Cr (VI)'nın adsorpsiyonunun daha elverişli olduğu ve hidrojen iyonlarının büyük bir miktarı ile biyokütlenin yüzeyindeki karboksil

ve amino gruplarının eşit miktarda olduğu ifade edilmiştir. Adsorban yüzeyi pozitif olarak yüklendikçe negatif sorbat türleri ve adsorban partikülleri arasında elektrostatik etkileşim artmaktadır. Metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır. Tam tersine pH arttıkça adsorban yüzeyi giderek negatif olarak yüklenmektedir [16].

pH ayarlama işleminin endüstride kullanım için ekstra bir maliyet oluşturması sebebi ile deneysel çalışmalar esnasında sentetik atıksuda pH ayarlaması yapılmamış ve çözeltinin orijinal pH'sında çalışılmıştır. Metal kaplama endüstrisi atıksuyundan giderilmesi istenen Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II)'nin giderim verimleri atıksuyun orijinal pH'sında (pH 2.13)'da sırası ile % 11, % 16, % 68 ve % 76 olarak belirlenmiştir. Bu sıralama, yukarıda bahsedilen pH etkilerinin yanı sıra iyonik çaplara da bağlıdır. Çalışılan metallerin iyon çapları Cr (VI) için 58 pm, Ni (II) için 83 pm, Cu (II) için 87 pm, Zn (II) için 88 pm' dir. Cr (VI)'nın hem düşük pH'larda daha iyi adsorplanması hem de iyon çapının küçük olması giderim verimi anlamında avantaj sağlamıştır. Diğer metallerin iyon çapları yaklaşık olarak aynı olup, yarışmalı adsorpsiyon sonucu giderim  $Cr (VI) > Cu (II) > Zn (II) > Ni (II)$  olarak sıralanmıştır.

Metal kaplama endüstrisi atıksularından ağır metal giderimine sıcaklığın etkisi 25-50 °C arasında incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi ve Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) giderim verimlerinin (%) arttığı tespit edilmiştir. Bu durum metal katyonlarının kinetik enerjilerinin yüksek sıcaklıklarda daha yüksek olması ile açıklanabilir [15, 57]. Kinetik enerjisi artan metal iyonlarının adsorban yüzeyi ile etkileşimi yükselmekte ve adsorpsiyon kapasitesi ve verimi artmaktadır [16]. Ni (II), Zn (II) ve Cu (II) için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimlerine (%), 30 °C'de, Cr (VI) için ise 50 °C'de ulaşıldığı belirlenmiştir. Ancak endüstriyel atıksuların sıcaklık değerlerinin yükseltilmesi hem endüstriyel uygulamalarda zor hem de çevresel etkileri açısından zararlıdır. Bu sebeple adsorpsiyon için optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiş, bu sıcaklıkta çözeltideki Zn (II), Ni (II), Cu (II) ve Cr (VI)'nin giderim verimleri ise sırası ile % 18, % 26, % 40.8 ve % 83 olarak belirlenmiştir. Giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin sırası ile  $Cr (VI) > Cu (II) > Ni (II) > Zn (II)$  şeklinde olduğu görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen deneysel verilerin Freundlich, Langmiur ve D-R izotermine uygunluğu tekli metal çözeltileri için incelenmiştir. İzoterm modellerine ait korelasyon katsayıları incelendiğinde atık çay üzerine Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonunda Cr (VI)'nın Freundlich ve D-R izotermine, Cu (II)'nin Langmiur izotermine, Ni (II)'in ise Langmiur, Freundlich ve D-R izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermi açısından bakarsak, adsorban seçiminde  $q_{max}$  (mg/g) ve  $b$  (L/mg) değerlerinin yüksek olması uygundur. Bundan dolayı, atık çayın metal kaplama atıksularından Cu (II) ve Ni (II) giderimi için daha uygun olduğu ifade edilebilir. Freundlich eşitliğindeki "n" parametresinin 1 ile 10 arasında oluşu iyi bir adsorpsiyona işaretler [49]. Eğer "n" değeri 1' den az ise, adsorpsiyon kimyasaldır. Tam tersi durumda fizikseldir denebilir [54]. Ni (II) iyonunun "n" değerinin 1 ve 10 arasında oluşu için atık çay tarafından Ni (II) adsorpsiyonunun istemli ve fiziksel bir süreç olduğu söylenebilir. Öte yandan Cr (VI) için bu durum tam tersi olup, adsorpsiyonun istemsiz ve kimyasal bir süreç olduğu belirlenmiştir. D-R izotermine K' değerinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E, kJ/mol), adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Yapılan çalışmalarda,  $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$  ise adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğu,  $8 \text{ kJmol}^{-1} < E < 16 \text{ kJmol}^{-1}$  olduğunda adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi olduğu ve  $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$  olduğunda ise adsorpsiyon mekanizmasının partikül difüzyonu şeklinde olduğu belirtilmiştir [36, 58]. Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) iyonlarının tekli çözeltilerinden atık çay ile Cr (VI) ve Ni (II) iyonlarının giderimi için D-R izotermi uygun bulunmuş olup, bu iki metal iyonu için hesaplanan E, adsorsiyon enerjisi değerlerinin Cr (VI) için  $8 \text{ kJmol}^{-1}$ ' den küçük, Ni (II) için  $16 \text{ kJmol}^{-1}$ ' den büyük olduğu tespit edilmiştir. Buna göre adsorpsiyon mekanizmasının Ni (II) için fiziksel adsorpsiyon, Cr (VI) için partikül difüzyonu şeklinde olduğu düşünülmektedir.

Kinetik çalışmalarda atık çay ile ağır metal giderimi için elde edilen deneysel verilerle yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik parametreleri belirlenmiştir. Korelasyon katsayısı (R) değerleri ikinci derece için daha yüksek çıkmıştır. Buna göre Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) ağır metallerinin çay atığı üzerine adsorpsiyonunda regresyon katsayıları 0.970- 0.998 arasında değişiklik göstermekte olup, adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden denklemler ile açıklanmaktadır. Yalancı ikinci dereceden

denklemin hız belirleyici basamak olması, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici basamak olduğu anlamına gelmektedir [13, 39].

Termodinamik parameteler mevcut sistemin kendiliğinden oluşup oluşmadığının tespiti için kullanılmaktadır.  $\Delta H$ ' ın pozitif değerleri metal iyonları ve adsorban arasında kuvvetli bir bağlanma olduğunu gösterir ve böyle bir proses endotermiktir. Entropi sistemin düzenli oluşunun bir derecesidir.  $\Delta S$ ' in pozitif değerleri adsorbana doğru metal iyonlarının afinitesinin iyi olduğunu ve adsorban üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu boyunca katı-çözelti etkileşiminde rastgele bir hareketin olduğunu, adsorplanmış metal katyonlarının çevresindeki su moleküllerinin sayısının azaldığını ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecelerinin arttığını göstermektedir [48]. Yapılan deneysel çalışmalarda  $\Delta G$  değerleri tüm metaller için negatif,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri pozitif olarak bulunmuştur.  $\Delta G$ ' nin negatif değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu,  $\Delta H$ 'nin pozitif değerleri ağır metallerin atık çay üzerine adsorpsiyonun endotermik olduğunu bir göstergesidir.  $\Delta S$ 'nin pozitif değerleri de düzensizliğin artmasının bir göstergesidir. Genellikle çözeltide çözünmüş halde bulunan moleküller entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçmek dolayısıyla da katı yüzeye birikerek adsorbe olmak isterler [55,56]. Yapılan çalışmada her bir metal için hesaplanan  $\Delta H < T\Delta S$  olduğundan entropinin etkisinin entalpinin aktivasyonundan daha dikkate değer olduğu gözlenmiştir [48]. Literatürlerde  $\Delta G$  değerleri -8-(-6) kJ/mol ise mekanizmanın iyon değişimi, -12.4-(-10.5) kJ/mol arasında ise metal iyonları ile adsorban arasında elektrostatik bir etkileşim (fiziksel adsorpsiyon) olduğu ve -14.8-(-11.3) kJ/mol arasında ise metal iyonlarına adsorban tarafından yük transferi olacağı ve kompleksleşme görülebileceği belirtilmiştir [59]. Deneysel veriler  $\Delta G$ 'ye göre değerlendirildiğinde Cr (VI), Ni (II) ve Zn (II) için mekanizmanın iyon değişimine, Cu (II) için ise fiziksel adsorpsiyona daha yakın olduğu tespit etmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizleri ile adsorbanın morfolojik yapısındaki değişimler incelenmiştir. SEM fotoğrafları ve EDS analizleri incelendiğinde, atık çayın ham haline göre sentetik atıksu ve gerçek atıksu adsorpsiyonu sonrasındaki yüzeyinin adsorbat molekülleri ile kaplanmış olduğu gözlenmiştir. Sentetik atıksu adsorpsiyonu sonrasında adsorban yüzeyinin çözeltideki adsorbatların iyon çaplarına bağlı olarak tamamen kaplandığı bu sebeple çözeltide yer alan diğer metal

iyonlarının adsorban yüzeyinde tutunum gösteremediği tespit edilmiştir. Gerçek atıksu adsorpsiyonu sonrasında ise adsorban yüzeyinde bölgesel bir tutunum olduğu bu sebeple çözültideki diğer metal iyonlarının adsorban yüzeyine daha iyi metal tutunumu gerçekleştirdiği gözlenmiştir.

Atık çaydaki fonksiyonel gruplar, katyon bağlama niteliğine sahiptir [15, 17, 52, 53]. Yapılan çalışmada adsorpsiyon işlemi uygulanmamış atık çay (ham adsorban) ve sentetik ile gerçek atıksudan ağır metal adsorpsiyon çalışmalarından sonraki atık çaya ait olmak üzere elde edilen FT-IR spektrumlarında, atık çayın OH, C-H, C=H, C=O, C-O, ikincil amin ve SO<sub>3</sub> gruplarını içerdiği tespit edilmiştir.

Atık çayın BET yüzey alanı 0.514 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Atık çayın yüzey alanı, bu tür düşük maliyetli tarımsal atıklarda olduğu gibi granül aktif karbonun yüzey alanı olan 700-1300 m<sup>2</sup>/g ve toz aktif karbonun yüzey alanı olan 800-1800 m<sup>2</sup>/g değerlerinden oldukça küçüktür [49, 60].

Sonuç olarak, atık çay kullanılarak atıksudan ağır metal gideriminin mümkün olduğu, atık çayın atıksudan Cr (VI), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Metal gideriminin yarışmalı bir adsorpsiyon ile gerçekleştiği, daha yüksek miktarda adsorban kullanımı ve uzun temas süreleri ile ve atık çayın modifikasyonu ile giderim veriminin daha da arttırılabileceği ayrıca adsorpsiyon işleminde giderim verimi düşük olan Ni (II) ve Zn (II) iyonlarının giderim verimlerinin ikincil bir arıtım ile daha fazla arttırılabileceği düşünülmektedir.

Adsorpsiyonda kullanılmadan önce tarımsal atıkların bazıları modifikasyondan geçirildikten sonra bazıları ise doğal haliyle kullanılmaktadır [61]. Adsorban olarak kullanılan çay atıklarına maliyeti en az seviyede tutmak amacı ile modifikasyon işlemi uygulanmamıştır. Atık çay gibi tarımsal atıkların adsorpsiyonda kullanılmasının pek çok sebebi vardır. Bunlar düşük maliyet, yüksek verimlilik, kimyasal ve biyolojik çamurun minimizasyonu, ek nitröent gerektirmemesi, biyosorbentlerin rejenerasyonuna imkan vermesi ve metalleri geri kazandırmasıdır [61]. Aktif karbon ve iyon değişimi reçineleri gibi adsorban görevi gören materyallerin yaklaşık maliyetleri ton başına US \$2000 ve US \$4000' dir. Türkiye'de ise ton başına fiyatı yaklaşık US \$1500' dür [50].

Deneylerde kullanılan atık çayın maliyeti ise yalnızca taşıma masrafıdır. Atık ayın atıksulardan metal gideriminde kullanılmasının hem maliyet hem de verimlilik açısından avantajlı olduğu düşünölmektedir.

## KAYNAKLAR

1. MALKOÇ, E. ve NUHOĞLU, Y., 2007, Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında prina ile Ni (II) giderimi: metal konsantrasyonu ve akış debisinin etkisi, 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji*, 24-27 Ekim 2007 İzmir. 646-652.
2. KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., GÜVEN, A., TİMUR S., 2004, *Metallerin çevresel etkileri-1* [online], 136, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf) [Ziyaret Tarihi: 9 Nisan 2009].
3. KADIRVELU, K., NAMASIVAYAM, C., 2003, Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research*, 7, 471-478.
4. AMER, S. I., 1998, *Treating metal finishing wastewater* [online], Aquachem Inc., Environmental Technologies, <http://aquachem-inc.com/Treating%20Metal%20Finishing%20Wastewater.pdf> [Ziyaret Tarihi: 4 Ocak 2012].
5. MAZUMDER, D., GHOSH, D., BANDYOPADHYAY, P., 2011, Treatment of electroplating wastewater by adsorption technique, *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 3 (2), 101-110.
6. SRISUWAN, G., THONGCHAI, P., 2002, Removal of heavy metals from electroplating wastewater by membrane, *Songklanakarın J. Sci. Technol.*, 24, 965-976.
7. EİD, M., OMAR, A. M. A., DESSOUKİ, A. M., 2005, Recovery of chromium ions from electroplating wastewater by flotation, gamma irradiation and adsorption onto hydrogels, *8th Arab International Conference On Polymer Science & Technology*, 27 – 30 November 2005, Cairo-Sharm El-Shiekh, EGYPT. 1-18.
8. BARBOOTİ, M. M., AGEENA, N. A., TOOMA, M. A., 2008, Removal of chromium from electroplating wastewater by simple chemical treatment and ion exchange, *Eng& Tech.*, 26 (11), 1-9.
9. FERNANDES, S., CAVACO, S. A., QUİNA, M. J. and GANDO-FERREİRA, L. M., 2007, Selective separation of chromium (III) from electroplating effluents by ion-exchange processes, *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, 16-20 September 2007, Copenhagen. 1-10.
10. ÖZTÜRK, M., 2009, *Ağır metallerin çöktürerek bertarafı*, [www.mozturk.com](http://www.mozturk.com) web sitesi yayınları [Ziyaret Tarihi: 4 Ocak 2013].

11. VELİ, S., ALYÜZ, B., 2005, Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 95-105.
12. YÜKSEL, O., TAYLAN, S., Arslan, A., 2007, Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin zirai atıklarla adsorbsiyonu, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji*, 24-27 Ekim 2007 İzmir. 663-668.
13. NASUHA, N., HAMEED, B. H., DIN, A. T. M., 2010, Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 126-132.
14. NG, I., WU, X., YANG, X., XIE, Y., LU, Y., CHEN, C., 2013, Synergistic effect of trichoderma reesei cellulases on agricultural teawaste for adsorption of heavy metal Cr (VI), *Bioresource Technology*, 1-5.
15. MALKOÇ, E., NUHOĞLU, Y., 2005, Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 120-128.
16. MALKOÇ, E., NUHOĞLU, Y., 2007, Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies, *Separation and Purification Technology*, 54, 291-298.
17. CAY, S., UYANIK, A., ÖZAŞIK, A., 2004, Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, 38, 273-280.
18. BAZRAFŞAN, E., MAHVI, A. H., NASERI, S., MESDAGHINIA A. R., 2008, Performance evaluation of electrocoagulation process for removal of chromium (VI) from synthetic chromium solutions using iron and aluminum electrodes, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 32, 59 - 66.
19. ÇEVRE ve ŞEHİRCİLİK BAKANLIĞI, 2004, Su Kalite Kontrolü Yönetmeliği, *Resmi Gazete*, 31.12.2004, 25687.
20. KARTAL, G., GÜVEN, A., KAHVECİOĞLU, Ö., TİMUR, S., *Metallerin çevresel etkileri- II* [online], 137, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137\\_4651.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf) [Ziyaret Tarihi: 9 Nisan 2009].
21. ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R. and NIGAM, P., (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77 (3), 247-255.
22. *Membran Prosesler* [online], [iskazasiz.com/wp-content/uploads/2011/11/MEMBRAN-PROSES1.doc](http://iskazasiz.com/wp-content/uploads/2011/11/MEMBRAN-PROSES1.doc) [Ziyaret Tarihi: 11 Mart 2013].

23. İLHAN, F., KURT, U., APAYDIN, Ö., ARSLANKAYAM, E., GÖNÜLLÜ, T., 2007, Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması, *Türkiye AB Sürecinde Türkiye' de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, 1-16.
24. ÇAKMAK, M. E., 2003, *Adsorpsiyon teorisi* [online], <http://mekremcakmak.com/files/adsor.pdf> [Ziyaret Tarihi: 4 Ocak 2013].
25. DEMİR, A., DEBİK, E., KANAT, G., 2000, *Atıksu arıtımında fiziksel kimyasal ve biyolojik metodlar*, YTÜ Yayın Merkezi, İstanbul.
26. UYANIK, G., 1992, *Fizikokimya*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi.
27. BEADWORKS, 2011, *What is the composition of plated metals?* [online], <http://beadworksphiladelphiablog.com/what-is-the-composition-of-plated-metals/> [Ziyaret Tarihi: 4 Ocak 2013].
28. BERKEM, A. R., 1978, *Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
29. BERK, V., 2004, *Yüzeysel İşlemler Teknolojileri I* [online], <http://www.teknokaplama.com/teknikbilgi/yuzeyislemteknolojileri.pdf> [Ziyaret Tarihi: 4 Ocak 2013].
30. ŞENGÜL, F., 1991, *Endüstriyel atıksuların özellikleri ve arıtılması*, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, İzmir.
31. KURTOĞLU, A. E., 2002, *Sodyum ve potasyumlu iyon değiştiricilerde katyon değişiminin elektrokimyasal yöntemle incelenmesi*, Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programı.
32. UYANIK, A., *Aktif karbon* [online], Ondokuz Mayıs Üniversitesi, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E8572D351204A6037B> [Ziyaret Tarihi: 4 Ocak 2013].
33. ÇELEBİ, N., DEĞİM, T., DEĞİM, Z., *Yüzeylerarası özellikler 13* [online], [http://www.e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern\\_farmasotk/15.pdf](http://www.e-kutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modern_farmasotk/15.pdf) [Ziyaret Tarihi: 4 Ocak 2013].
34. ÇAVUŞ, S., GÜRDAĞ, G., 2008, Competitive heavy metal removal by poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-itaconic acid), *Polymers For Advanced Technologies*, 19, 1209–1217.
35. BARAKAT, M. A., 2011, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361–377.

36. ARGUN, M. E., DURSUN, S., ÖZDEMİR, C., KARATAŞ, M., 2007, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77–85.
37. MA, Z., LIU, S., ZHANG, H., LIU, P., 2011, Kinetics and thermodynamic studies on the adsorption of Co (II) onto chitosan-aluminium oxide composite material, *International Journal of Chemistry*, 3 (4), 116-120.
38. CUI, M., JANG, M., CHO, S.-H., KHIM, J., 2010, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of heavy metals on to a new adsorbent: coal mine drainage sludge, *Environmental Technology*, 31 (11), 1203–1211.
39. SHEHA, R. R., EL-ZAHHAR, A. A., 2008, Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristics in aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 795–803.
40. KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R., 2005, Cr (VI) adsorption from aqueous solution by hevea brasiliensis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 192–199.
41. MENGISTIE, A. A., RAO, T. S., RAO, A. V. P. and SINGANAN, M., 2008, Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions using activated carbon from militia ferruginea plant leaves, *Chemical Society Of Ethiopia*, 22 (3), 349-360.
42. HORSFALL, Jr., M., ABIA, A. A., SPIFF, A. I., 2006, Kinetic studies on the adsorption of Cd (II), Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions by cassava (*manihot sculenta cranz*) tuber bark waste, *Bioresource Technology*, 97, 283–291.
43. LEE, J. Y., KWON, T. S., BAEK, K., YANG, J. W., 2009, Adsorption characteristics of metal ions by CO<sub>2</sub>-fixing *chlorella* sp. HA-1, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 354–358.
44. HAMIDPOUR, M., KALBASI, M., AFYUNI, M., SHARIATMADARI, H., HOLMC, P. E., HANSEN, H. C. B., 2010, Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 686–691.
45. ÇAVUŞ, S., GÜRDAĞ, G., SÖZGENÇ, K., GÜRKAYNAK, M. A., 2009, The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal, *Polym. Adv. Technol.*, 20, 165–172.
46. GUEU, S., YAO, B., ADOUBY, K., ADO, G., 2007, Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4 (1), 11-17.
47. LV, L., HOR, M. P., SU, F., ZHAO, X. S., 2005, Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) ions on microporous titanosilicate ETS-10, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 178–184.

48. ANIRUDHAN, T. S., SUCHITHRA, P. S., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite, *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, 247-259.
49. BALKAYA, N., CESUR, H., 2008, Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum, *Chemical Engineering Journal*, 140, 247-254.
50. BALKAYA, N., BEKTAŞ, N., 2009, Chromium (VI) sorption from dilute aqueous solutions using wool, *Desalination and Water Treatment*, 3, 43-49.
51. MALKOÇ, E., NUHOĞLU, Y., 2006, Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 328-336.
52. AMARASINGHE, B. M. W. P. K., WILLIAMS, R. A., 2007, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.
53. RAZMOVSKI, R., SCIBAN, M., 2008, Biosorption of Cr (VI) and Cu (II) by waste tea fungal biomass, *Ecological Engineering*, 34, 179-186.
54. WU, C. H., 2006, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Material*, 1-8.
55. IQBAL, M. J., ASHIQ, M. N., 2006, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *Journal of Hazardous Materials*, B139:57-66.
56. OFOMAJA, A. E., HO, Y. S., 2007, Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent, *Dyes and Pigments*, 74, 60-66.
57. DEMİRBAŞ, E., DİZGE, N., SULAK M. T., KOBYA, M., 2009, Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 148, 480-487.
58. AKAR, S. T., ALP, T., YILMAZER, D., 2012, Enhanced adsorption of Acid Red 88 by an excellent adsorbent prepared from alunite, *Society of Chemical Industry*, 1-12.
59. CASTRO, I. U., FORTUNY, A., STUBER, F., FABREGAT, A., FONT, J., BENGUA, C., 2012, Heterogenization of copper catalyst for the oxidation of phenol, a common contaminant in industrial wastewater, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 00, 1-10.
60. ESTEVINHO, B. N., RIBEIRO, E., SANTOS, A. A., 2008, A preliminary feasibility study for penta chlorophenol column sorption by almond shell residues, *Chem. Eng. J.*, 136, 188-194.

61. SUD, D., MAHAJAN, G., KAUR M. P., 2008, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions- A review, *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.

## ÖZGEÇMİŞ

Burcu ERGENE, 1984 yılında İstanbul' da doğdu. İlköğretimini 60. Yıl Ataköy İlkokulu' nda, orta öğretimini Hamdullah Suphi Tanrıöver İlköğretim Okulu' nda lise öğretimini ise Ataköy Lisesi (Y.D.A.)' nde tamamladı. 2003 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü' nde lisans eğitimine, Kimya Bölümü' nün ikinci sınıfının bahar yarıyılında Çevre Mühendisliği Bölümü'nde çift anadal programına başladı. 2007 yılında Kimya Bölümü' nden ikincilikle, 2008 yılında da Çevre Mühendisliği Bölümü' nden mezun oldu. Kimya Bölümü bitirme tezi konusu Kanser, Çevre Mühendisliği bitirme tezi konusu Çay Adsorbantı ile Tekstil atıksularından Boyarmadde Giderimidir.

2008 yılı Nisan ayından itibaren Haliç Çevre Laboratuvarı' nda çalışıyor. Firmada, raportör, deney personeli, ölçüm sorumlusu olarak çalıştıktan sonra şuan Laboratuvar Müdürü olarak görev almaktadır.

**Burcu ERGENE**