

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KURŞUN İYONLARININ KESİKLİ ADSORPSİYON PROSESİ İLE
GİDERİMİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİYLE OPTİMİZASYONU**

Havva TÜRKYILMAZ

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel YILDIZ YİĞİTARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2011**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Kurşun.....	3
2.1.1. Kurşunun Kullanım Alanları ve Endüstrideki Önemi.....	5
2.1.2. Kurşunun Çevreye Olan Etkileri.....	6
2.1.2.1. Kurşun Kirliliğinin Yoğun Olarak Görüldüğü Bölgeler.....	7
2.1.3. Kurşun ve Sağlık.....	8
2.1.3.1. Kurşunun Vücuda Alınma Yolları	9
2.1.3.2. Kurşunun İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri.....	11
2.1.4. Kurşunun Giderim Yöntemleri.....	12
2.1.4.1. Adsorpsiyon İle Kurşun Giderimi.....	13
2.2. Adsorpsiyon.....	15
2.2.1. Giriş.....	15
2.2.2. Adsorbentler ve Özellikleri.....	15
2.2.2.1. Adsorbent Çeşitleri.....	16
2.2.3. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	16
2.2.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	17
2.2.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	18
2.2.3.3. İyonik Adsorpsiyon.....	19
2.2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	19
2.2.4.1. Tanecik Boyutu.....	19
2.2.4.2. pH.....	19
2.2.4.3. Sıcaklık.....	20

2.2.4.4. Nem.....	21
2.2.4.5. İyon Etkisi.....	21
2.2.4.6. Modifikasyon.....	21
2.2.4.7. Çalkalama Hızı	22
2.2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	22
2.2.5.1. İki Parametrelili İzotermi.....	23
2.2.5.2. Üç Parametrelili İzotermi.....	29
2.2.5.3. İzoterm Verilerinin Kullanımı.....	29
2.2.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	30
2.2.6.1. İntegral Yöntemi.....	32
2.2.6.2. Kinetik Modeller.....	33
2.2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	34
2.2.7.1. Gibbs Serbest Enerjisi.....	34
2.3. Zeolitler.....	37
2.3.1. Tarihçe.....	37
2.3.2. Tanımı ve Oluşumu.....	38
2.3.3. Zeolitlerin Özellikleri.....	39
2.3.3.1. Kristal Yapı.....	39
2.3.3.2. Fiziksel Özellikler.....	40
2.3.3.3. Fizikokimyasal Özellikler.....	41
2.3.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	42
2.3.5. Mordenit.....	45
2.4. Cevap Yüzey Yöntemi.....	45
2.4.1. Box Behnken Dizaynı.....	47
2.5. Literatür Özeti.....	49
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	51
3.1. Materyal.....	51
3.2. Yöntem.....	52
3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri.....	52
3.2.2. Cevap Yüzeylerinin Oluşturulması.....	52
3.2.3. Optimizasyon.....	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	56

4.1. Cevap Yüzeyleri ve Kontur Grafikleri.....	56
4.2. Optimizasyon.....	67
4.3. Adsorpsiyon İzoterm Verileri.....	73
4.3.1. Langmuir izotermi.....	73
4.3.2. Freundlich izotermi.....	74
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	75
4.4.1. İntegral yöntemi.....	75
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	78
5. SONUÇ.....	82
6. KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KURŞUN İYONLARININ KESİKLİ ADSORPSİYON PROSESİ İLE GİDERİMİNİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİYLE OPTİMİZASYONU

Havva TÜRKYILMAZ

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sibel YİĞİTARSLAN YILDIZ

Bu çalışmada, düşük konsantrasyonlarda zehirleyici özelliği olan kurşunun, mordenit kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon prosesi ile gideriminin optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve iyon değiştirici mordenit zeolitinin sulu çözeltilerden kurşun iyonlarını uzaklaştırma kapasitesinin belirlenmesi üzerinde çalışılmıştır. Deneysel çalışmada 1.6-2.0 mm boyutundaki zeolit kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. Optimizasyon, kesikli deney düzeneğinde, farklı adsorpsiyon süreleri, farklı kurşun konsantrasyonları ve sıcaklıklarda çalışılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda 87.15 dk bekleme süresinde, 10.0mg/L konsantrasyonda ve 49.91⁰C sıcaklıkta kurşun giderme verimi %84.0085 olmuştur. Kurşun adsorpsiyonu deneysel sonuçlarına, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Toth izotermi uygulanarak değerlendirilmiştir. Kurşun adsorpsiyon verileri en iyi Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir. Çalışma kapsamında kurşunun zeolitle adsorpsiyonu için kinetik çalışmalar ayrı yapılmış ve kurşun adsorpsiyonunun ‘4.4’ derece reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: kurşun; adsorpsiyon; mordenit; optimizasyon; izoterm; kinetik

2011, 87sayfa

ABSTRACT

MS. Thesis

OPTIMIZATION OF REMOVAL OF LEAD IONS BY BATCH ADSORPTION PROCESS WITH RESPONSE SURFACE METHODOGY

Havva TÜRKYILMAZ

**Suleyman Demirel University
Graduated School of Applied and Natural Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sibel YILDIZ YİĞİTARSLAN

In this research, the optimization of removal of lead which is toxic or poisonous at low concentrations from aqueous solutions by adsorption process using mordenite was realized, and the determination of the lead ion removal capacity of ion-exchangeable mordenite type zeolite was studied. 1.6-2.0 mm sized zeolites were used in the experiments and lead removal yields were determined. Optimization was obtained by working with batch experimental conditions under different adsorption time durations, different mixing rates, different lead concentrations, and different temperatures. At the end of the experimental study, 84.0085 % lead removal was obtained at 49.91⁰C temperature in 87.15 minute when the lead concentration was 10.0 mg/L. Experimental results were evaluated by applying Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, and Toth isotherms. It was found that lead adsorption data were best suitable to the Freundlich isotherm. In the concept of the research, kinetic investigations were also realized for the adsorption of lead by zeolite and it was found that reaction kinetic was '4.4' st-order.

Keywords: lead; adsorption; mordenite; optimization; isotherm; kinetic

2011, 87pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma da bilgi ve tecrübesi ile beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Sibel YILDIZ YİĞİTARSLAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında beni yalnız bırakmayan; maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Hatice TÜRKYILMAZ' a, babam Mustafa TÜRKYILMAZ' a, kardeşlerim Kadriye TÜRKYILMAZ ve Burak TÜRKYILMAZ' a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Bilgisayar Sistemleri Öğretmeni Mustafa Emin TAYFUR, Serhat KAYGISIZ, Burcu Bengi ÜNAL, Kimyager Neşe DUMAN, Çevre Mühendisi Gülizar KURTOĞLU AKKAYA, Tekstil Mühendisi Ezgi AKAR' a teşekkür ederim.

2635-YL-11 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Havva TÜRKYILMAZ

ISPARTA, 2011

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. A.B.D.'de atmosfer atılan kurşun kaynakları.....	7
Şekil 2.2. Çeşitli kaynaklardan kurşunun vücuda alınma yolları.....	10
Şekil 2.3. Çeşitli kaynaklardan çocuklara kurşun bulaşma yolları.....	10
Şekil 2.4. Çocuklar ve erişkinlerde kurşunun sağlık üzerine etkileri.....	11
Şekil 2.5. Fiziksel biçimde adsorbe olmuş tanecikler.....	17
Şekil 2.6. Sıcaklıkla adsorbentin yüzey alanının değişimi.....	20
Şekil 2.7. Adsorplanma miktarının sıcaklıkla değişimi.....	20
Şekil 2.8. Adsorplanma miktarına iyonların etkisi.....	21
Şekil 2.9. Adsorpsiyon işlemine modifikasyonun etkisi.....	21
Şekil 2.10. Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı.....	23
Şekil 2.11. Langmuir izotermi.....	25
Şekil 2.12. Freundlich izotermi.....	26
Şekil 2.13. BET izotermi.....	27
Şekil 2.14. Adsorpsiyon Mekanizması.....	31
Şekil 2.15. Kütlenin ortamsal entropi değişimi.....	36
Şekil 2.16. Zeolit kristal yapılarında yapı üniteleri.....	40
Şekil 2.17. Beklenen verimin (η), sıcaklık (x_1) ve basınçla (x_2) değişimini gösteren üç-boyutlu cevap yüzeyi (a) ve kontur çizimleri (b).....	46
Şekil 2.18. Box-Behnken dizayn sınırları.....	48
Şekil 4.1. Sıcaklık-Süre parametrelerine ait kontur grafiği.....	64
Şekil 4.2. Sıcaklık-Derişim parametrelerine ait kontur grafiği.....	64
Şekil 4.3. Süre-Derişim parametrelerine ait kontur grafiği.....	65
Şekil 4.4. Sıcaklık-Süre parametrelerine ait cevap yüzeyi.....	65
Şekil 4.5. Sıcaklık-Derişim parametrelerine ait cevap yüzeyi.....	66
Şekil 4.6. Süre-Derişim parametrelerine ait cevap yüzeyi.....	66
Şekil 4.7. Deneylerden elde edilen sonuçların Langmuir izotermine uyarlanmış hali.....	73
Şekil 4.8. Deneylerden elde edilen sonuçların Freundlich izotermine uyarlanmış hali.....	74
Şekil 4.9. Birinci dereceden varsayım grafiği.....	76
Şekil 4.10. İkinci dereceden varsayım grafiği.....	77

Şekil 4.11. C_A - t grafiği.....	78
Şekil 4.12. Reaksiyon derecesinin hesaplanması.....	78
Şekil 4.13. 293,15 °K için K_c^0 Sabitinin Bulunması.....	80
Şekil 4.14. 308,15 °K için K_c^0 Sabitinin Bulunması.....	80
Şekil 4.15. 323,15 °K için K_c^0 Sabitinin Bulunması.....	81
Şekil 4.16. ΔH^0 ve ΔS^0 'nin Bulunması.....	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kurşunun fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Kurşun'un atom özellikleri.....	4
Çizelge 2.3. Dünya metal kurşun kullanım alanları.....	6
Çizelge 2.4. Adsorbsiyon bağlantılı tipik çevresel konular.....	13
Çizelge 2.5. Endüstrilerde kullanılan temel adsorban tipleri.....	14
Çizelge 2.6. Doğal zeolitlerin oluşumları.....	39
Çizelge 2.7. Zeolitlerin fiziksel özellikleri.....	40
Çizelge 2.8. Bazı zeolit türleri ve özellikleri.....	41
Çizelge 2.9. Bazı zeolit minerallerinin iyon değiştirme özellikleri.....	42
Çizelge 2.10. Üç değişkenli Box-Behnken Dizaynı.....	48
Çizelge 2.11. Literatürde ağır metallerin adsorpsiyonuna ilişkin araştırmalar....	50
Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenlerin deneysel sıralamaları ve seviyesi.....	53
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan Box_Behnken dizaynının deneysel tasarımı..	53
Çizelge 4.1. Design Expert programına girilen veriler.....	56
Çizelge 4.2. Design Expert programı tarafından önerilen fonksiyonlara ait istatistiksel parametreler.....	57
Çizelge 4.3. Lineer fonksiyona ait parametreler ve istatistiksel veriler.....	58
Çizelge 4.4. İkinci derece polinom fonksiyonuna (Quadratic Model) ait parametreler ve istatistiksel veriler.....	59
Çizelge 4.5. İndirgenmiş kübik fonksiyona ait parametreler ve model eşitlikleri.	61
Çizelge 4.6. En seyreltik kurşun çözeltisi için yazılım programı çözümleri.....	68
Çizelge 4.7. Daha az seyreltik kurşun çözeltisi için yazılım programı çözümleri.	69
Çizelge 4.8. Az derişik kurşun çözeltisi için yazılım programı çözümleri.....	69
Çizelge 4.9. Daha derişik kurşun çözeltisi için yazılım programı çözümleri.....	70
Çizelge 4.10. En derişik kurşun çözeltisi için yazılım programı çözümleri.....	70
Çizelge 4.11. En yüksek verim (R) değerini içeren her bir çözelti türüne ait çözümler.....	71
Çizelge 4.12. Langmuir izoterm katsayıları.....	74
Çizelge 4.13. Freundlich izoterm katsayıları.....	75
Çizelge 4.14. Zamanla kurşun konsantrasyonunun değişimi.....	75

Çizelge 4.15. Kesirsel yaşam metodu verileri.....	78
Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklardaki Gibbs Serbest Enerjilerinin karşılaştırılması	79

SİMGELER DİZİNİ

q_e	Denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g)
C_0	Adsorplanan maddenin veya kirleticinin (adsorban) başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
V	Kullanılan çözeltinin hacmi (L)
m	Çözeltideki adsorbanın miktarı (mg veya g)
x	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
a	Adsorplayan ve adsorplanan arasındaki yatkınlık ile ilgili Langmuir sabiti
b	İşletme şartlarında sorbentin tutabileceği maksimum madde miktarını veren Langmuir izoterm sabiti (mg/g)
C	Denge halinde çözeltideki adsorbent konsantrasyonu(mg/L)
k_F	Freundlich izotermi sabiti
n	Freundlich izotermi sabiti
C_s	Çözeltide adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mg/L)
A	BET sabiti
X_m	Birinci tabakayı tam olarak oluşturmak için gerekli adsorbe olan madde miktarı (mg/g)
X	Tutulan madde konsantrasyonunu (mg/l)
X_m^*	Adsorplayan maddenin maksimum sorpsiyon kapasitesini (mg/g)
β	Sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit
ε	Polayni potansiyeli
Q_0	Adsorpsiyon öncesi adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı
Q_1	Adsorpsiyon sonrası adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı
W	Adsorban miktarını (g)
C_t	Her temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)
k_t	Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman-1)
q_t	t zamanında birim adsorbent üzerine adsorplanan miktar (mg/g)
t	Zaman (dk)
k_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk ^{0.5})
$k_{1,ad}$	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)

q_{eq}	Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
k	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
C_{ep}	Hesaplanan, işlem sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L),
M_s	Kullanılan adsorban kütlesi (g),
ΔG	Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/mol)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
K_c	Denge sabiti
C_a	Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

1. GİRİŞ

Metaller çevrede ve canlılarda birikme özelliği göstermeleri ve toksik yapıları nedeniyle önemli çevre kirleticileri arasında yer almaktadırlar. Bu yüzden metallerin su ortamından giderimine günümüzde oldukça önem verilmekte ve çeşitli araştırmalara konu olmaktadır.

Çeşitli işlemlerden sonra çevreye karışan metaller, havada, suda ve toprakta birikebilmekte ve hava hareketleri ile çok uzak mesafelere kadar taşınabilmektedirler. Bu metaller, besin zincirinde birikerek canlılara geçmeleri ve onlara zarar vermeleri nedeniyle endişe kaynağı olmaktadır. Çok düşük konsantrasyonlardaki ağır metallerin bile canlılarda akut ve kronik etkilere neden olduğu bilinmektedir. Kurşun ise, hem çevre hem de canlılar açısından en toksik metallerden biri olarak bilinmektedir.

Kurşun; pil üretimi, petrol endüstrisi, boya sanayi, fotoğrafçılık, matbaa, metal üretimi ve kaplama, akü imalatı gibi sanayilerin atık sularında bulunur. Örneğin boya fabrikası atık sularında EPA (Environmental Protection Agency) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre 20 mg/L derişimler de, DCP (Data Collection Portfolio) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre 4,3 mg/L derişimler de kurşuna rastlanabilmektedir (Anonymous, 1979; Şengül, 1989).

Kurşun gideriminde metal giderme yöntemleri arasında yer alan kimyasal çöktürme, ters osmoz, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değiştirme gibi ileri teknolojiler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de çok sık kullanılan etkili bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli bir şekilde kullanılabilmesi için adsorbent olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır.

Adsorpsiyonda en yaygın kullanılan ve etkin bir adsorbent olan aktif karbonun pahalı oluşu, araştırmacıları aktif karbona alternatif ucuz başka adsorbentler bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla, onun yerine ucuz, doğada bol olarak mevcut olan materyallerin ya da çeşitli endüstriyel atıkların kullanımı yoluna gidilmektedir.

Günümüze kadar çeşitli araştırmacılar bu özelliklere sahip birçok materyali adsorbent olarak denemiş ve halen denemektedir. Doğada bol bulunan, maliyeti düşük, etkin, temin edilmesi kolay, doğal bir adsorbent olan zeolit ise çeşitli metalleri adsorplama yetisi kanıtlanmış bir adsorbenttir.

Tezin amacı kurşunun doğada bol bulunan mordenit ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon prosesinin optimizasyonunu gerçekleştirmektir. Proses parametreleri ayrı ayrı incelenerek optimizasyon sağlandıktan sonra, verimi değerlendirilecektir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin izoterm testlerine uygunluğu araştırılarak adsorpsiyonun kinetik ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kurşun

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

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

Erime noktası düşük, korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığına ve atom ağırlığına sahip kurşun, çeşitli alaşımları meydana getirme özelliğine de sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine (1 ton/in²) sahip olması sebebiyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım alanı sınırlıdır. Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı metaldir ve bunun yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir.

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

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/tondur. Doğal olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Bu

mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur. Kurşun'un fiziksel özellikleri Çizelge 2.1.'de kurşunun atom özellikleri Çizelge 2.2.' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kurşunun fiziksel özellikleri (Wikipedia, 2011)

Maddenin hali	Katı	Erime ısısı	4,77 kJ/mol
Yoğunluk	11,34 g/cm ³	Buharlaşma ısısı	179,5 kJ/mol
Sıvı haldeki yoğunluğu	10,66 g/cm ³	Isı kapasitesi	26,650 (25 °C) J/(mol·K)
Ergime noktası	600,61 °K	Kaynama noktası	2022 °K
	242,4 °C		1749 °C
	621,43 °F		3180 °F
Elektrik direnci	208 nΩ·m (20°C'de)	Ses hızı	1190 m/s (20°C'de)
Isıl iletkenlik	35,3 W/(m·K)	Mohs sertliği	1,5
Isıl genleşme	28,9 µm/(m·K) (25°C'de)	Brinell sertliği	38,3 MPa

Çizelge 2.2. Kurşun'un atom özellikleri (Wikipedia, 2011)

Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik	Atom yarıçapı	180 pm
Yükseltgenme seviyeleri	(4+), (2+)	Atom yarıçapı (hes.)	154 pm
	Amfoter oksit		
Elektronegatifliği	2,33 Pauling ölçeği	Van der Waals yarıçapı	202 pm
İyonlaşma enerjisi	715,6 kJ/mol	Kovalent yarıçapı	147 pm

Kurşun cevherinden, kurşun konsantresinden, kurşun-çinko toplu konsantresinden metal kurşun elde edilmesinde iki temel yöntemin kullanıldığı bilinmektedir. Bunlar pirometalurjik yöntemler ve hidrometalurjik yöntemlerdir. Pirometalurjik yöntem ısı yoluyla madenlerin eritilerek elde edilmesi yöntemidir. Madenlerin bir çözelti ile

karıştırılarak (leaching) bünyesindeki yabancı maddelerin önemli bir kısmının giderilmesi ile daha yüksek tenörlü konsantre üretimi hidrometalurjik yöntemlerin temelini oluşturur.

2.1.1. Kurşunun kullanım alanları ve endüstrideki önemi

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

Kurşun ve ürünlerinin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- a) Karayolu Taşıtları ve Makine İmalat Sanayi: Akümülatör ve otomobil üretiminde, çeşitli makine ve cihaz üretiminde,
- b) İnşaat: Kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi olan kurşun yünü yapımında,
- c) Harp Sanayi: Mermi çekirdeği, muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,
- d) Haberleşme Sanayi: Kabloların kaplanmasında,
- e) Ambalaj Sanayi: Paket mühürü kurşunu, muhtelif ambalaj malzemesi imalatında,
- f) Matbaacılık: Matbaa harfleri imalatında ve kalıp yapımında,
- g) Kimya Sanayi: Kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, üstübeç, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde,
- h) Diğer Kullanım Alanları: Aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, anot olarak, av saçması, renkli televizyon tüplerinin yapımında kullanılır.

Kurşunun diğer kullanım alanları ise metal üretimi, pil üretimi, madencilik ve mineral, petrol rafinerisi, çimento üretimi, termik santraller, cam üretimi, seramik,

fotoğrafçılık, tekstil, elektrik-elektronik ve otomotiv endüstrilerinin faaliyetleri, lastik üretimi gibi endüstrilerdir (Yüce, 1998).

Çizelge 2.3.' de, çeşitli kaynaklardan derlenen, son beş yıllık ortalama değerleriyle Dünya kurşun tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya metal kurşun kullanım alanları (Anonim, 1998)

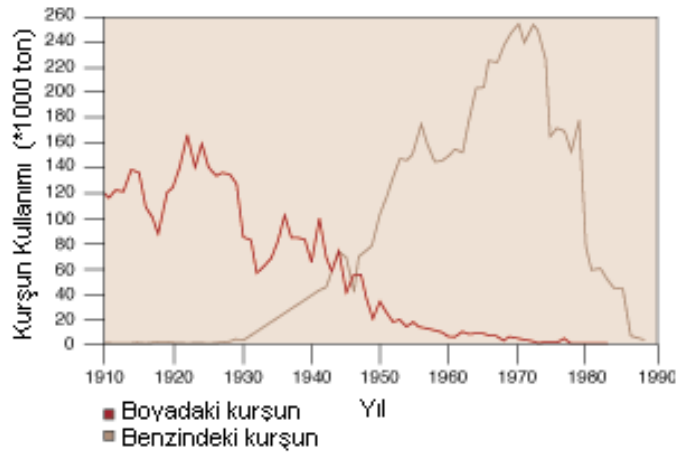
Dünya Metal Kurşun Kullanım Alanları	
Kullanım Alanı	Tüketim Oranı (%)
Akü İmali	60
Kablo İzolasyonu	5,5
Hadde ve Diğer ürünler	8
Mühimmat	2,5
Alaşımlar	4
Kimyasal maddeler ve pigmentler	13
Benzin katkısı	3
Diğer	4
T o p l a m	100

2.1.2. Kurşunun çevreye olan etkileri

Kurşun, hava, toprak yoluyla; solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özellikleri olan bir metaldir. Özellikle havaya karışan kurşunun, kandaki kurşun seviyesini arttırdığı bilinmektedir.

Kurşun, doğada çok az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir elementtir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine verilmektedir. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır.

Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/l, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/l, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında ise 120-150 mg/l organik ve 66-85 mg/l inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır (Anonim, 2000). Şekil 2.1. 'de ise A.B.D. de yapılan bir araştırmanın sonuçları verilmiştir.



Şekil 2.1. A.B.D.'de atmosfer atılan kurşun kaynakları (Öztürk, 2004)

1910'lu yıllarda A.B.D' de atmosferdeki kurşunun ana kaynağı, boyaların kullanımı sonucunda oluşmuştur. Kurşunun sağlık üzerindeki zararlı etkileri anlaşıncı 1940'lı yıllardan itibaren boyalara kurşun katılmamaya başlanmıştır. Özellikle 1950'li yıllardan itibaren A.B.D.'de kurşunlu benzinlerden atmosfere bırakılan kurşun miktarı artmaya başlamış ve 1960 ile 1985 yılları arasında kurşunlu benzinlerden atmosfere atılan kurşun maksimum seviyeye ulaşmıştır (Şekil 2.1.).

2.1.2.1. Kurşun kirliliğinin yoğun olarak görüldüğü bölgeler

Genelde uçucu ve çapları $2.5 \mu\text{m}$ 'nin altında olan mikro partikül kurşun bileşikler, yedi ila otuz gün gibi uzun bir süre atmosferde kalabilirler. Atmosfer koşullarına bağlı olarak kaynaktan çok uzun mesafelere kolayca taşınabilirler. Kurşun

konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgeler, cadde/sokaklar, petrol istasyonları, kapalı otoparklar, tamir bakım atölyeleri, gişeler ve geçitlerdir.

Caddelerin etrafına yüksek binaların inşa edilmesi ile caddeler hava hareketleri azaltılan koridorlara dönüştürülmüştür. Dolayısıyla trafiğin yoğun olduğu cadde ve yollarda, yol ve cadde kenarındaki parklarda, alışveriş yerlerinde, iş merkezlerinde, konutlarda ve konaklama yerlerinde kurşun konsantrasyonu çok yüksektir. Şehir içi bölgelerde kurşunlu benzin kullanımından dolayı atmosferdeki kurşun konsantrasyonunun $2.5 - 6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değiştiği belirlenmiştir (Öztürk, 2004). Atmosferdeki kurşun miktarı, benzindeki kurşun miktarının azalmasıyla doğru orantılı olarak önemli miktarda azalmıştır.

Kurşun ve kurşun bileşikleri rüzgâr yönüne ve hızına bağlı olarak güzergâh çevresinde (200 m' ye kadar) yayılırlar ve daha sonra toprak ve bitkiler üzerine çökerler. Toprakta kurşun için müsaade edilen maksimum değer 100 mg/kg-kuru toprak olarak saptanmıştır (Öztürk, 2004). İstanbul'da yapılan bir çalışmaya göre, trafiğin yoğun olduğu bir bölgede hâkim rüzgâr yönünde olan toprağın şevlerindeki kurşun konsantrasyonunun 200-550 mg/kg-kuru toprak arasında olduğu belirlenmiştir (Öztürk, 2004). Kurşunsuz benzin kullanılmadığı sürece otoyol çevresinde hayvanlar kesinlikle otlatılmamalıdır ve bu otlar insan ve hayvan yiyeceği olarak kesinlikle kullanılmamalıdır.

2.1.3. Kurşun ve sağlık

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunan, kolay işlenebilir metal olması nedeniyle endüstride oldukça geniş kullanım alanlarına sahip olan ve bu nedenle endüstrileşmiş toplumlarda insan sağlığını tehdit eden zehirleyici bir elementtir. Hipokrat yazıtlarından gördüğümüz kadarıyla inorganik kurşunun toksik etkileri çok eski çağlarda bile bir sağlık sorunu olarak ortaya çıktığı bilinmektedir. Kurşun toksik etkilerine rağmen günümüzde gereksinimle birlikte kullanımı giderek artmakta olan bir metaldir.

Kurşun zehirlenmesi (plumbizm), kentlerde yaşayanlarda ve kurşun kullanılan endüstri dallarında çalışan kişilerde görülür. Yaygın olması nedeniyle, kırsal bölgede yaşayan insanlarda bile su ve besin yoluyla günde birkaç yüz mikrogram kurşun alımı olmaktadır (Kara, 2002). Kurşunun toksik etkilerine toplumdaki her kesim aynı derecede duyarlı değildir ve süt çocukları, gebe kadınlar ve kurşunla yoğun teması olan meslek grupları en duyarlı kesimdir. Çocuklarda kurşuna maruziyette en önemli kaynak kurşunlu benzinler ve kurşunlu boyalardır. Erişkinlerdeki kurşun zehirlenmesinin %95'inin mesleksen kökenli olduğu belirlenmiştir.

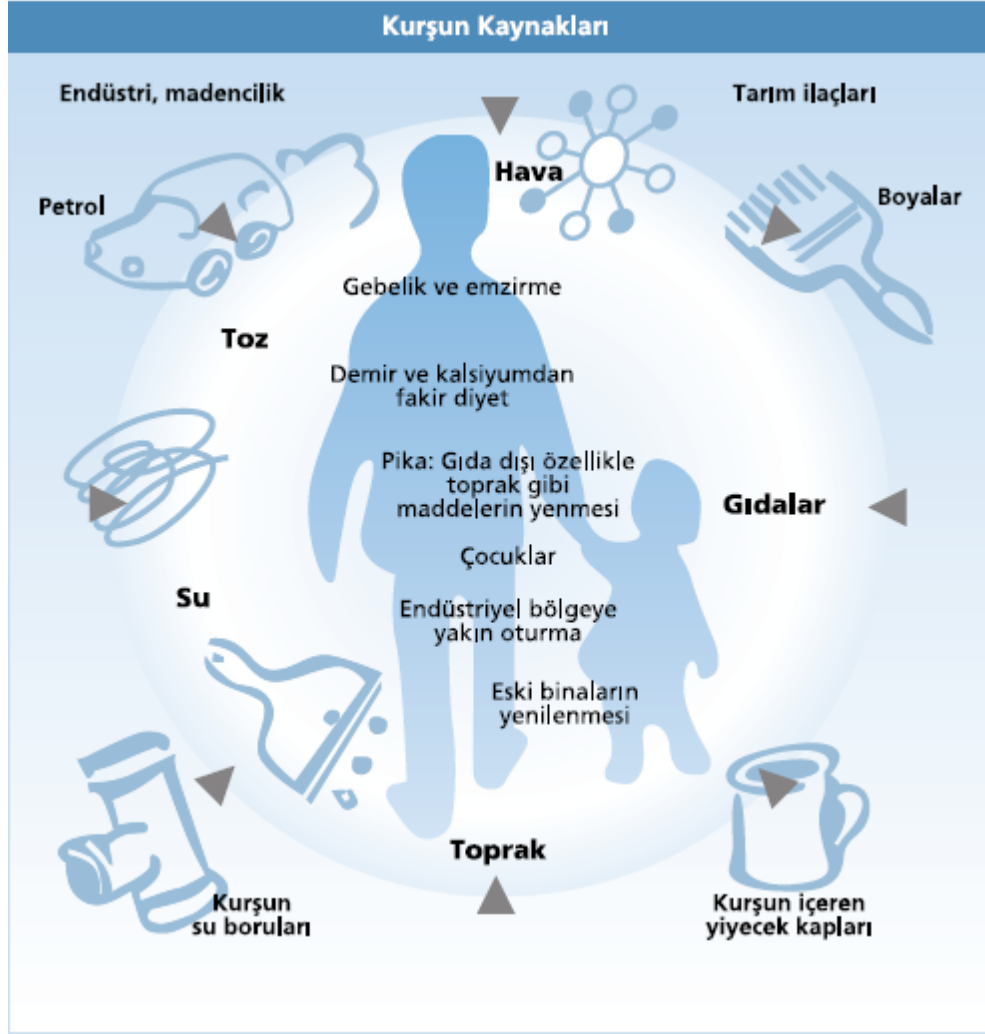
2.1.3.1. Kurşunun vücuda alınma yolları

Kurşun, başlıca hava (benzin, sigara vb), su, yiyecek ve içecekler (anne sütü), toz, toprak, ilaçlar ve kozmetik ürünler ve deri ile temas gibi yollarla bulaşır. Çeşitli kaynaklardan kurşunun vücuda alınma yolları Şekil 2.2.' de, çeşitli kaynaklardan çocuklara kurşun bulaşma yolları Şekil 2.3.' de gösterilmiştir.

Solunum: Kurşunun en önemli vücuda alınma yoludur. Buhar ve dumanının solunmasıyla kurşun, akciğerler aracılığıyla kana karışır. Ev içi havasındaki kurşun konsantrasyonu, kurşunlu boyaların kullanılması ve sigara içicilerinin varlığı ile artmaktadır. Yine ev içi havasındaki kurşun miktarı dışarıdaki hava ile de yüksek ilişkilidir.

Sindirim: Kurşun toprakta bulunur ve topraktan yiyecek ürünlerinin yetişmesi sırasında taşınır. İçme sularının kurşunla kirlenmesinin ana kaynağı su boruları ve taşıma tankerleridir. Ayrıca yiyeceklerin saklandığı, kurşun lehimli konserve kutuları, seramik tabaklar, kristal züccaciye malzemeleri gibi kaynaklardan da kurşun vücudumuza alınmaktadır.

Deriden Emilim: Daha çok organik kurşun bileşikleri için geçerli bir alınma yoludur. Boyalara katılan kurşun oksit ve kurşun karbonat bileşiklerinin, işçilere temas yoluyla geçtiği tespit edilmiştir (Anonim, 2003).



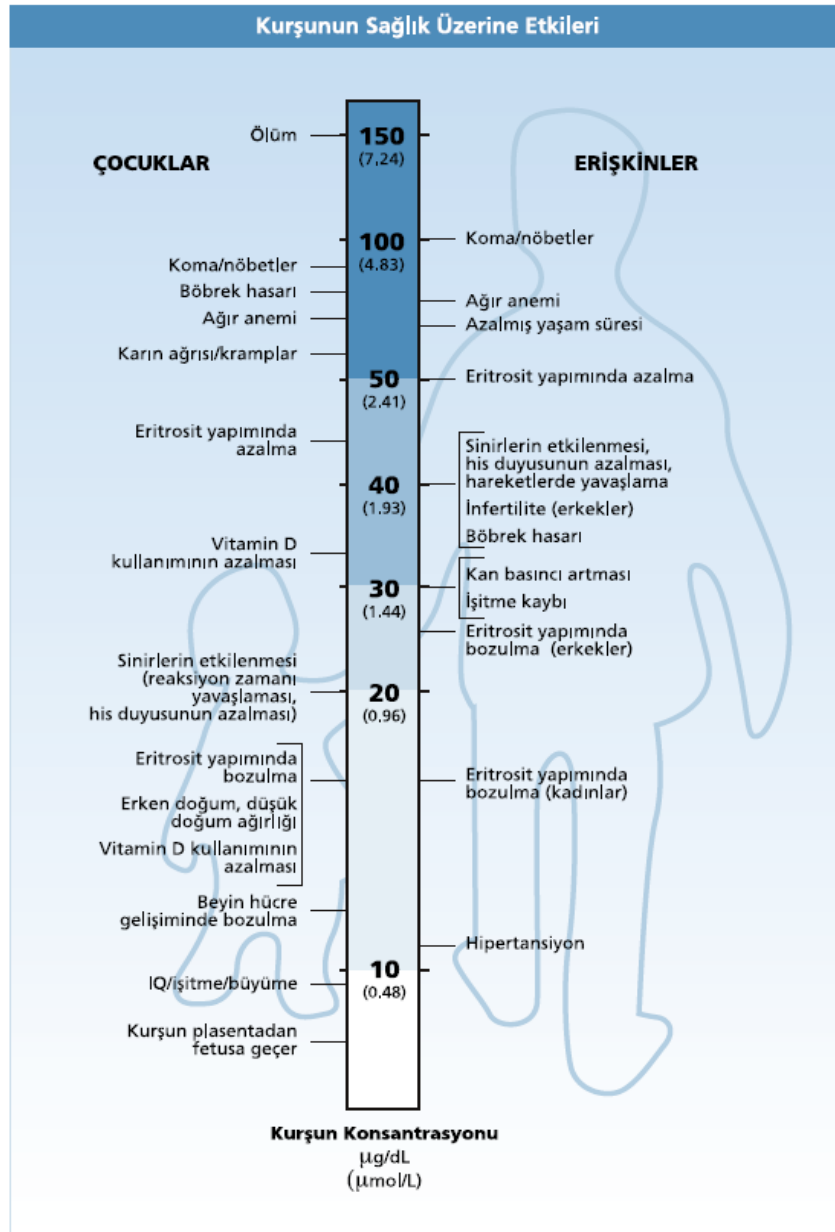
Şekil 2.2. Çeşitli kaynaklardan kurşunun vücuda alınma yolları (Anonim, 2003)



Şekil 2.3. Çeşitli kaynaklardan çocuklara kurşun bulaşma yolları (Anonim, 2003)

2.1.3.2. Kurşunun insan sağlığı üzerindeki etkileri

Kurşunun klinik önemi, kan ve sinir hücreleri üzerindeki etkileridir. Düşük dozlarda kurşun alımında oluşacak akut etkiler çoğunlukla fark edilmeyebilir. Yüksek miktarda ve tekrarlanarak alınan kurşun ise, ağızda metalik tat, karın ağrısı, kusma, sinirlerin etkilenmesi, his azalması, kafa içi basınç artışı, koma, solunum durması ve hatta ölüme kadar uzayan sonuçlar doğurabilir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Çocuklar ve erişkinlerde kurşunun sağlık üzerine etkileri (Anonim, 2003)

2.1.4. Kurşunun giderim yöntemleri

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

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

Atık sulardan kurşun gideriminde kullanılan metotlar, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektro-diyaliz, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyondur (Peters, 1996). Bu yöntemlerin uygulanmasındaki zorluklar ve ekonomik olmamaları gibi nedenlerden dolayı, çevreye duyarlı, ucuz materyallerin adsorbent olarak kullanıldığı sistemlere ihtiyaç duyulmuştur. Adsorpsiyon uygun ve etkili bir yöntemdir.

Çelik endüstrisinin yan ürünü olan maden eritme ocağı çamuru, zeytin fabrikalarında üretim sırasında ortaya çıkan katı atık, termik santral uçucu külü, fosfocips ve yün gibi materyaller çeşitli araştırmacılar tarafından atık sudan kurşun giderimi için denenmiş ve etkin kurşun gideriminin mümkün olabileceği belirlenmiştir (Balkaya ve Cesur, 2002). Ayrıca; mordenit olarak da bilinen zeolit, yüksek ağır metal tutma kapasitesi nedeniyle uygun bir adsorbent olarak kullanılabilir (Helios, 1985; Brigatti et al., 2000; Rytwo et al., 2002; Kara vd., 2003; Ağım, 2003).

2.1.4.1. Adsorpsiyon ile kurşun giderimi

İnsanlar tarafından gerçekleştirilen en küçük bir faaliyet doğal çevre ile doğrudan bağlantılıdır. Teknolojik gelişim ile insan çevresi temel bileşenleri arasındaki

dengeyi korumak için, yeraltı ve yerüstü su kaynakları, toprak ve hava yapısının sürekliliğini ve gelişimini sağlamak adına itici güç olacak uygun teknolojiler kullanılmalıdır. Çizelge 2.4.' de bu teknolojilerden biri olan adsorpsiyonun kullanıldığı çevre konuları belirtilmiştir.

Çizelge 2.4. Adsorpsiyon bağlantılı tipik çevresel konular (Dabrowski, 2001)

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

Çizelge 2.4.'de de görüldüğü gibi adsorpsiyon atık su arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmasının yanı sıra, arıtılmış atık suların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri, geleneksel atık su arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir (Ho and McKay, 1999; Dakiky et al., 2002).

Endüstride şu anda kullanılan ticari adsorbent çeşitlerinin birçoğu Çizelge 2.5.'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.5. Endüstrilerde kullanılan temel adsorbent tipleri (Dabrowski, 2001)

Karbon Adsorbentler	Mineral Adsorbentler	Diğer Adsorbentler
Aktif karbon Aktif karbon lifi Mezokarbon Mikrotaneler Karbonlu nanometaryeller	Zeolit Silika jel Aktif alüminyumoksit Metal oksitler Metal hidroksitler Kil mineralleri İnorganik maddeler Nanomateriyaller	Sentetik polimer Kompozit adsorbentler: (kompleks mineral-karbon, Zn, Ca içerikli) Karışık sorbentler

Bazı sanayi kollarından kaynaklanan atık sularda bulunan en önemli kirletici içerik kurşundur. Kurşunun bazı özelliklerinden dolayı geleneksel atık su arıtım sistemleri ile uzaklaştırılmasında bazı sorunlarla karşılaşmıştır. Kurşun kullanan endüstrilerde en geniş ve verimli fiziksel metot, aktif karbon adsorpsiyonudur, ancak prosesin maliyeti çok yüksektir. Bundan dolayı birçok araştırmacı aktif karbona alternatif adsorbent çeşitleri bulmak ve adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için, ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya çalışmaktadırlar.

2.2. Adsorpsiyon

2.2.1. Giriş

Adsorpsiyon; bir maddenin diğ er bir madde yüzeyinde artması veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması, ya da başka bir şekilde ifade edilirse moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birle mesidir. Adsorpsiyon havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılan bir işlemdir.

Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde, özellikle biyokimyasal süreçler yardımı ile arıtımı hiç gerçekleşmeyen ya da çok zor gerçekleşen kirletici parametrelerin arıtımında alternatif bir proses olarak değer kazanmıştır.

Adsorpsiyon kirleticilerin faz değişimini gerektirir, partiküllerin parçalanmasına veya  ekil değiştirmesine gerek yoktur. Bu yöntem, özellikle sıvı faz adsorpsiyonu (bir çözeltide bulunan bir maddenin adsorbent tarafından seçici olarak adsorpsiyonu), askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Wong et al., 2004). Adsorpsiyonun yüksek hacimlerdeki atık sularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olması, bu yöntemin tercih edilme sebebi olmaktadır (Aksu ve Akpınar, 2001).

2.2.2. Adsorbentler ve  zellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olarak tanımlanan spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorpsiyon işleminde adsorplayan katıya adsorbent denilmektedir. Diğer bir anlamıyla tutan maddedir. Adsorbentlerin genel özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Zehirsiz olmalı,
- Çevre için zararsız olmalı,
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı,
- Adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmalı,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalı,
- Suda çözünmemeli,
- Kolayca geri kazanılabilmeli,
- Bilimsel olarak kullanımı kabul edilmiş olmalı.

2.2.2.1. Adsorbent çeşitleri

Adsorbentler doğal ve yapay adsorbentler olmak üzere ikiye ayrılır. Yapay adsorbentler de tarımsal adsorbentler ve endüstriyel adsorbentler olmak üzere ikiye ayrılır.

1) Doğal adsorbentler: Kolay elde edilebilen maddelerdir. Ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorbent türüdür. Maliyeti azdır, bu yüzden daha çok tercih edilirler. Çok fazla atık çıkarmazlar, bu nedenle çevreye zararı azdır. Ancak her materyale uygulanamazlar. Doğal adsorbentlere kitosan, zeolit, kil, selüloz örnek verilebilir.

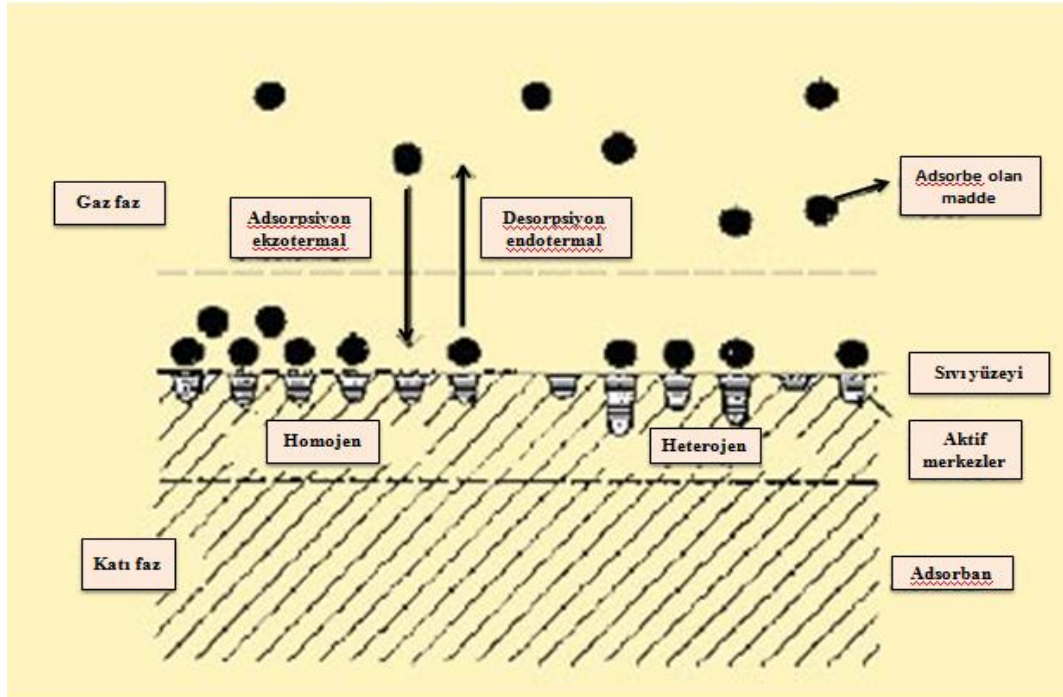
2) Yapay adsorbentler: Fabrikalarda üretilen maddelerdir; dolayısıyla istenilen özellikte oluşturulabilirler. Üretimleri zor, maliyetleri yüksektir. Zehirli veya sağlığa zararlı olabilirler. Yapay adsorbentlere aktif karbon, silikajeller, moleküler elekler (yapay zeolit), bazı özel seramikler örnek verilebilir.

2.2.3. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır. Bu üç tür adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyonun gerçekleştiği sistemlerde birlikte veya ard arda görülebilir (Pattersen et al., 1970).

2.2.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorplanmış moleküller adsorbentin yüzeyine Van der Waals çekim kuvvetleri ile veya moleküller arası çekim kuvvetleriyle bağlanırlar. Polar ve polar olmayan yüzeylerde adsorpsiyon işlemi meydana gelebilir. Fiziksel adsorpsiyon işlemindeki moleküller arası çekim kuvveti, kimyasal adsorpsiyon işlemindeki kuvvete göre çok daha zayıf oluşur. Moleküller adsorplayan maddenin yüzeyine tek katlı veya çok katlı tabaka halinde tutunurlar. Adsorpsiyon dengesi tersinir ve çabuk gerçekleşir. Hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyon beş tip ara yüzeyden oluşabilir. Bu ara yüzeyler; katı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı, katı-gaz'dır. Ara yüzeylerden katı-gaz ve katı-sıvı en önemli yüzeylerdir. Bir gaz bir katının yüzeyinde tutunuyorsa ve bu olay bir fiziksel adsorpsiyon ise, gazın fiziksel tutunma kuvveti, yerçekimi kuvvetinden büyük ancak kimyasal bağ kuvvetinden oldukça küçüktür. Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli konumlara bağlanmaz. Fiziksel adsorpsiyonda; taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır. Yüzeyden ayrılma işlemi diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile olur. Bu olay fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmada temel farkı oluşturur.



Şekil 2.5. Fiziksel biçimde adsorbe olmuş tanecikler

Polar Yüzeylerde Adsorpsiyon: Bazı moleküllerde elektronların atom etrafındaki dağılışı asimetriktir. Yani molekülün bir ucu negatif, bir ucu pozitif ise bu tür moleküllere polar moleküller denir. Yüzeyi polar olan katı adsorbent ile polar bir sıvı veya gaz adsorbat arasındaki çekim, pozitif ve negatif yükler arasındaki çekim kuvvetlerine dayanır. Polar bir yüzeye sıvının adsorpsiyonu, sıvı içerisindeki taneciklerin yüklenme durumundan kolaylıkla etkilenebilir. Bazı iyonlar (hidrojen iyonları, hidroksi iyonları, tuzlardan gelen iyonlar) yüzeyde adsorplanır ve sıvının adsorplanan miktarının değişmesine neden olur.

Polar Olmayan Yüzeylerde Adsorpsiyon: Bazı moleküllerde de elektronlar atom etrafında simetrik olarak dağılır. Bu tür moleküller kutupsuzdur ve apolar molekül denir. Petrol apolar maddelere bir örnektir. Apolar maddeler arasındaki çekim kuvveti elektrik yükleri farkının olmamasından dolayı kolaylıkla açıklanması zordur. Fakat adsorpsiyon mekanizmasının belli bir zaman diliminde tamamlanması gerçeği ile açıklanabilir. Başka bir deyişle belli bir zaman aralığında, molekülün her bir kısmının pozitif ve negatif olarak değişmesinden dolayı apolar fiziksel adsorpsiyon mekanizması gerçekleşmektedir.

Bu açıklamalara göre polar yapılar ve apolar adsorpsiyon sistemleri seçimli davranır. Dolayısıyla en iyi adsorpsiyon verimini, aynı türden olan adsorbent-adsorbat ikili sistemleri verir. Örneğin; elektrik yükünün benzer yapıda olması, endüstride, ayırma veya saflaştırma işlemleri açısından verimliliği artırarak büyük yarar sağlar (Pattersen et al., 1970).

2.2.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşur. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetlidir ve açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal olarak adsorplanmış molekülü (katı, sıvı, gaz) yüzeyden ayırmak genellikle çok zordur. Bunun için büyük enerjiye, çok yüksek sıcaklığa (bazen katının hemen, hemen erime

noktasına kadar) ihtiyaç duyulur ve adsorbentin deformasyonu ile sonuçlanabilir. Çünkü adsorbentin bir kısmı ile molekülün bir kısmı elektron alışverişi ile birbirine bağlanır. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle tersinmez ve düşük gaz basınçlarında gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, daha çok katı-gaz, katı-sıvı ikili sistemlerde görülen bir olaydır (Pattersen et al., 1970).

2.2.3.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması ile gerçekleşir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. İyonların eş yüklü olduğu kabul edilirse daha küçük olan yüzeyde tutunur.

2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

2.2.4.1. Tanecik boyutu

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, yüzey alanı arttıkça adsorplama kapasitesi de artar. Genellikle partikül boyutunun küçülmeside adsorpsiyonu artırır. Çünkü partikül boyutunun küçülmesiyle daha fazla temas yüzeyi oluşacak ve daha fazla adsorpsiyon meydana gelecektir. Adsorbentin gözenek genişliğinin büyük olması da, adsorbat moleküllerinin gözeneklere kolayca nüfus etmesini sağlar ve böylece adsorpsiyon daha kolay meydana gelir. Çok sık gözenekli yüzeylerde ise adsorpsiyon işlemi zorlaşır.

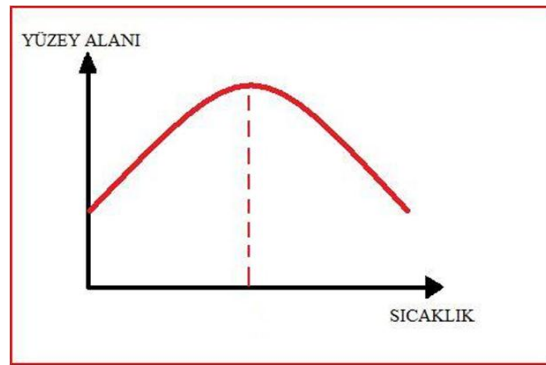
2.2.4.2. pH

Çözelti pH'sı, adsorbent ve adsorbatın kimyasını etkileyen önemli bir faktördür. Genellikle asidik pH'larda adsorbent yüzeyi pozitif yüklendiğinden yüzey negatif yüklü iyonların, yüksek pH'larda ise yüzey negatif yüklendiğinden, pozitif yüklü iyonlar için yüzey daha uygun hale gelmektedir.

Ayrıca, adsorbat moleküllerinin duyarlı olduğu pH aralıklarından dolayı maksimum adsorpsiyonun elde edileceği pH'ın belirlenmesi önemlidir.

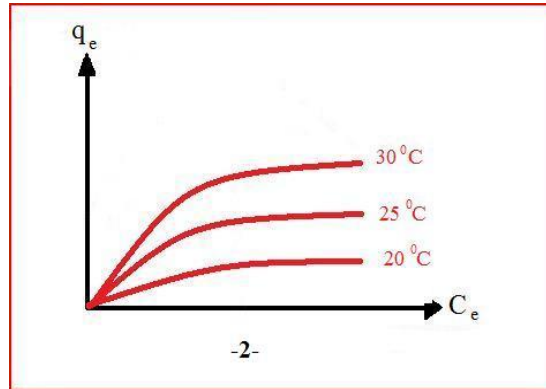
2.2.4.3. Sıcaklık

Genellikle sıcaklığın artması ile yüzey alanı arttığı için adsorpsiyon artar. Ancak 300⁰C ve üzeri sıcaklıklarda çoğunlukla adsorbentin yapısında meydana gelen bozunmalar sonucu adsorpsiyon sıcaklıkla artmaz ve hatta azalabilir (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Sıcaklıkla adsorbentin yüzey alanının değişimi

Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre sıcaklık artışı ile adsorpsiyonda değişim gözlenir. Sıcaklık artmasıyla (Şekil 2.7.), yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbentin gözeneklerine doğru difüzyonunda artma meydana gelir (Wang and Li, 2008).



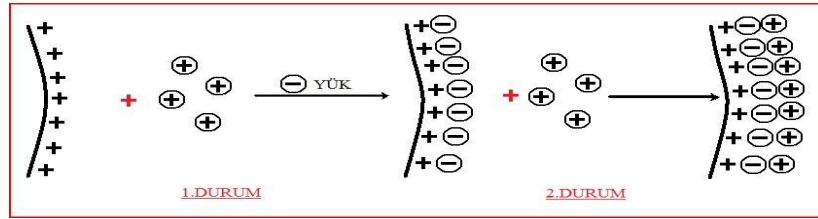
Şekil 2.7. Adsorplanma miktarının sıcaklıkla değişimi

2.2.4.4. Nem

Adsorbent yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleridir. Yüzey alanını azalttıkları için adsorpsiyonu da azaltırlar.

2.2.4.5. İyon etkisi

Ortamda adsorbattan farklı iyonlar bulunduğunda adsorbent ve adsorbatın ikisi de pozitif yüklü olduğundan (Şekil 2.8.), adsorpsiyon olayı ya çok az olur ya da hiç olmaz. Ortama eklenen negatif yüklü iyonlar ile adsorbentin yüzeyi negatif hale getirilirse (1. Durum) adsorpsiyon gerçekleşir (2. Durum).



Şekil 2.8. Adsorplanma miktarına iyonların etkisi

2.2.4.6. Modifikasyon

Adsorbent yüzeyine farklı türler bağlayarak (örneğin surfaktan molekülleri) adsorbent yüzeyinin yapısını değiştirme işlemidir (Şekil 2.9.). Bu işlem sonucu adsorpsiyon arttırılabilir veya azaltılabilir.



Şekil 2.9. Adsorpsiyon işlemine modifikasyonun etkisi

2.2.4.7. Çalkalama hızı

Çalkalama hızı arttıkça adsorbent ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından dolayı adsorpsiyon hızı artar ve bir süre sonra dengeye ulaşır.

2.2.5 Adsorpsiyon izotermi

Bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartları matematiksel olarak, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Başka bir ifade ile izoterm, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi temsil eder. Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyon olduklarından dolayı, adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra çözelti konsantrasyonunda ve adsorplama kapasitesinin miktarında bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında ve modellerin oluşturulmasında denge izotermi çok önemli bir faktördür. Bir adsorbent kapasitesinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılır (Seader and Herley, 1998).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2.1)$$

Burada q_e ; denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonunu (mg/g), C_0 ; adsorplanan maddenin veya kirleticinin (adsorbat) başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), m ; çözeltideki adsorbatın miktarını (g), C_e ; denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L), V ; kullanılan çözeltinin hacmini (L) göstermektedir.

Su ve atık suların arıtılmasında, ortamda bulunan kirleticilerin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için adsorpsiyon izotermi yaygın olarak kullanılır. Bir adsorbent, özellikleri bilinen su ve atık sudaki kullanımının ekonomik olup olmayacağı, arıtım verimi ve adsorbent kirlenme ömrünün ne kadar olacağı hakkında bilgi adsorpsiyon izoterminden elde edilir.

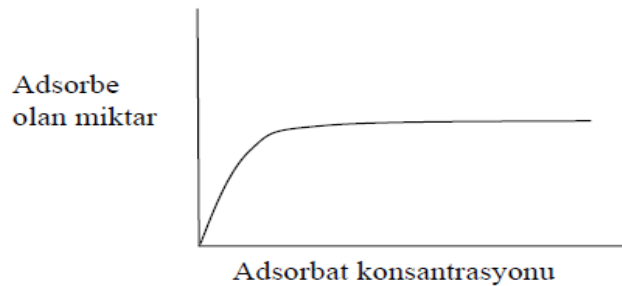
Belli şarttaki izotermeler bir modele uyarken, başka şartlarda aynı modele uymamaktadır; dolayısıyla genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Zamanla birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Kullanılan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilse de günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan izotermeler Langmuir ve Freundlich denklemleridir (Aksu vd., 1999; Aksu ve Yener, 2001; Ng et al., 2003; Wong et al., 2004).

2.2.5.1. İki parametrelili izotermeler

A) Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbentin yüzeyinde adsorbatı tutmak için alıcı noktaların olduğunu, her alıcı noktanın ise sadece bir molekülü adsorplayarak, yüzeyinde bir molekül kalınlığında tek tabaka oluşacağını kabul eder. Ayrıca, tüm yüzey alanı adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular. Yüzeyde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmaz. Adsorpsiyon işleminin hangi tür (fiziksel ya da kimyasal) olduğunu açıklamakta Langmuir izotermi diğer izotermelere göre daha iyi sonuç verir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon işlemi, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak doğrusal bir şekilde artar. Maksimum doyma noktasına erişildiğinde, yüzeyde tek tabaka oluşmaktadır ve yüzeyde tutunan madde miktarında herhangi bir değişiklik gözlenmez (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Maksimum doyma noktasında yüzeye tutunan madde miktarı

Adsorpsiyon hızı, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ve adsorbentin üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile orantılı olarak artar. Desorplama işleminin hızı ise yüzey üzerindeki adsorplanmış molekül sayısı ile orantılıdır.

Langmuir bu izotermi önerirken bazı kabullerde bulunmuştur.

- Adsorpsiyon enerjisi tüm yüzey boyunca uniform kalır ve tüm yüzey aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir.
- Adsorbatlar arasında herhangi bir etkileşim ve ya rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon işleminin gerçekleşme mekanizması aynıdır ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıda olduğu kabul edilir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerinde tek moleküler tabaka halindedir, daha büyük tabakalaşma olamaz (Smith, 1981).

Yukarıda belirtilen kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği ortaya koymuştur:

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C}{(1 + a \cdot C)} \quad (2.2)$$

Burada b: işletme şartlarında sorbentin tutabileceği maksimum madde miktarını veren Langmuir izoterm sabitini (mg/g), a; adsorplayan ve adsorplanan arasındaki yatkınlık ile ilgili Langmuir sabitini, C; adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l), x; adsorbe olan madde miktarını (mg veya g), m; adsorplayan maddenin miktarını (mg veya g) göstermektedir. a değerinin yüksek olması, adsorbentin ve adsorbatın yatkınlığının daha artması anlamına gelmektedir.

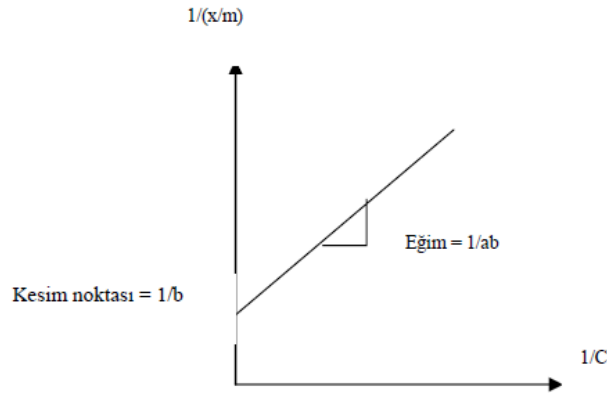
Langmuir eşitliği aşağıdaki gibi de düzenlenebilir;

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{(1 + a \cdot C)}{a \cdot b \cdot C} \quad (2.3)$$

veya

$$\frac{1}{(x/m)} = \frac{1}{b} + \frac{1}{a*b*C} \quad (2.4)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon süreci Langmuir izotermine uygunluk gösteriyorsa $1/(x/m)$ değerine karşılık $1/C$ değeri grafiğe geçirildiğinde Şekil 2.11.'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesme noktası, a ve b sabit değerlerini verir (Benefield et al.,1982).



Şekil 2.11. Langmuir izotermi (Benefield et al.,1982)

B) Freundlich izotermi

Adsorpsiyon prosesini ifade etmek için Freundlich ampirik bir eşitlik oluşturmuştur. Freundlich bir adsorplayıcı maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarını heterojen kabul etmiştir yani adsorbent çeşitli türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşur. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde formüle edilir:

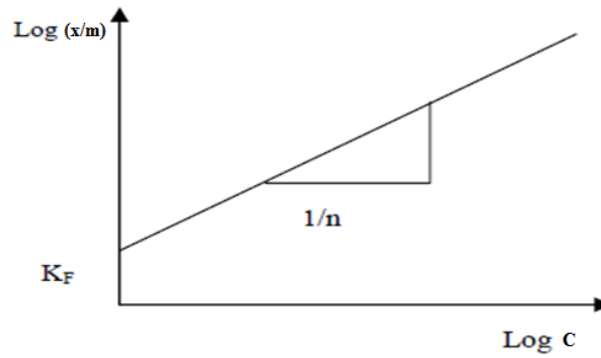
$$\frac{x}{m} = K_F * C^{1/n} \quad (2.5)$$

Eşitlikte x; adsorbe olan madde miktarını (mg veya g), m; adsorplayan maddenin miktarını (mg veya g), K_F ve n; Freundlich izotermi sabitlerini, C; denge halinde çözültideki adsorbat konsantrasyonunu (mg/l veya mol/L) belirtmektedir.

Eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınır, Freundlich eşitliği aşağıdaki biçimde ifade edilir:

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (2.6)$$

Böylece, $\log (x/m)$ değerlerine karşı $\log C$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, eğer izoterm grafiği Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 2.12.'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada n ve K_F sabitleri doğrunun eğimi ve eksenini kesme noktalarıdır (Benefield et al., 1982). $n > 1$ ise adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.12. Freundlich izotermi (Benefield et al.,1982)

C) Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermi

BET eşitliği, 1938 yılında geliştirilmiştir. BET izotermine göre moleküller, adsorptan maddenin yüzeyinde birden fazla tabaka oluştururlar. BET eşitliği, Langmuir eşitliğinde olduğu gibi adsorbent yüzeyini üniform kabul eder. Bir alanda gerçekleşen adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyonu etkilemez. Buna ek olarak adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakada olduğu kabul edilmektedir. Fakat

adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi, ilave olarak yeni tabakaların oluşmasına olanak sağlamaktadır. BET denge eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

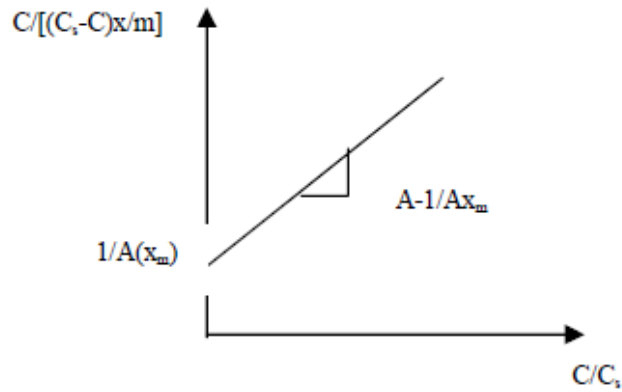
$$\frac{x}{m} = \frac{A \cdot C \cdot X_m}{(C_s - C)[1 + (A - 1) \cdot C / C_s]} \quad (2.7)$$

Eşitlikte x ; adsorbe olan madde miktarını (mg veya g), m ; adsorplayan maddenin miktarını (mg veya g), A ; çözelti ve adsorplayan madde yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden BET sabitini, C ; denge halindeki çözeltide adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/l veya mol/l), X_m ; birinci tabakayı tam olarak oluşturmak için gerekli adsorbe olan madde miktarını (mg/g veya mol/g), C_s ; çözeltideki adsorplanan maddenin doyum konsantrasyonunu (mg/l veya mol/l) göstermektedir.

(2.7) eşitliği aşağıdaki gibi yeniden düzenlenirse:

$$\frac{C}{[(C_s - C)(x/m)]} = \left[\frac{1}{AX_m} \right] - \left[\frac{A-1}{AX_m} \right] \quad (2.8)$$

C/C_s değerlerine karşılık $C/[(C_s - C)(x/m)]$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 2.13.'de görüldüğü gibi eğimi $A-1/AX_m$ ve kesme noktası $1/AX_m$ olan bir doğru elde edilir (Benefield et al., 1982).



Şekil 2.13. BET izotermi (Benefield et al., 1982)

Yukarıda anlatılan üç izotermin (Langmuir, Freundlich ve BET) tamamı su ve atık su uygulamalarında adsorpsiyon süreçlerini incelemeye kullanılmaktadır. Karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich eşitliği diğer eşitliklere göre en iyi uygunluk gösteren eşitliklerdir. Uygulamalarda en uygun olan izoterme karar verirken, grafiğe geçirilen veriler üzerinde en iyi doğruyu veren eşitlik seçilmektedir (Benfield et al., 1982).

D) Dubinin – Radushkevich izotermi

Dubinin ve Radushkevich izotermi, Langmuir ve Freundlich eşitliklerine göre daha genel bir izotermdir. Bu izotermin diğer izotermilerden ayıran en önemli özellik; sabit bir bağlama potansiyelinin olmaması veya enerjinin homojen dağıldığını esas almamasıdır. Bu izotermde adsorptan madde üzerindeki tutulma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımı şeklinde olduğu esas alınır. İyonik türler, ilk önce enerji olarak en uygun alanlara tutunurlar ve çok tabakalı adsorpsiyon da bu tutunan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izoterminin aşağıdaki eşitlikteki gibi ifade edilmektedir:

$$\ln X = \ln X_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.9)$$

Burada X; tutulan madde konsantrasyonunu (mg/l), X_m ; adsorptan maddenin maksimum sorpsiyon kapasitesini (mg/g), β ; sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti, ε ; Polayni potansiyelini belirtmektedir.

Polayni potansiyeli (ε), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.10)$$

Burada R; gaz sabiti (8,3144 kJ/mol), T; Mutlak sıcaklık (K)'tır.

Eğer X 'e karşı ε^2 grafiğe geçirildiğinde; maksimum tutma kapasitesi X_m ve tutulma enerjisi E_s (kJ/mol) grafiği kesen nokta ve doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanabilir (2.11). Grafik üzerinde bir doğru elde edilirse, bu durum adsorplayan maddenin uygun ve tutma bölgelerinin enerjisinin az olduğunu göstergesidir.

$$E_s = -2\beta^{-1/2} \quad (2.11)$$

Eğer sorpsiyon enerjisi 8-16 kJ/mol aralığında bulunur ise, bu proseste iyon değişimi çok fazla gerçekleşiyor olabilir.

2.2.5.2. Üç parametrelizotermiler

Bu izotermiler; Redlich–Petersan izotermi, Toth izotermi, Sips izotermi, Unilan & Radke – Prausnitz izotermileridir. Üç parametrelizotermiler grafik olarak çözümlenemezler. Non-lineer regresyon yoluyla bilgisayar yazılımları (MATLAB programı gibi) kullanarak belirlenebilir.

Toth izotermi örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için kullanılırken, Sips izotermi bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda kullanılır (Ho, 2003).

2.2.5.3. İzoterm verilerinin kullanımı

Tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında, adsorpsiyon izotermi sıklıkla kullanılmaktadır. Sisteme giren ve çıkan maddelere göre kütle denkliği yazılabilir:

$$V(C_0 - C_1) = W(Q_1 - Q_0) = WQ_1 \quad (2.12)$$

Burada V ; çözeltinin hacmi (L), C_0 ; adsorpsiyon çözeltide çözünmüş olan adsorbat miktarını (g/l), C_1 ; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat (g/l), W ; adsorbent

miktarını (g), Q_0 ; adsorpsiyon öncesi adsorbent üzerine adsorplanmış adsorbat miktarını ($Q_0 = 0$) [g (adsorbat) / g(adsorbent)], Q_1 ; adsorpsiyon sonrası adsorbent üzerine adsorplanmış adsorbat miktarını (q_e) (g/g) göstermektedir.

Eşitlik düzenlenip, q_e yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin q_e değeri yazılırsa; eşitlik (2.13) elde edilir.

$$W/V = (C_0 - C_1)/q_e = (C_0 - C_1)/[(abC_1)/(1 + aC_1)] = (C_0 - C_1)/[K_F C_1^{1/n}] \quad (2.13)$$

Yukarıdaki eşitlik kullanılarak belirli bir hacimdeki (V) atık suda bulunan kirleticinin, istenilen derişime düşürülmesi için gerekli adsorbent miktarı hesaplanabilir. Bu veriler ön bir tahminde bulunulmasına yardımcı olarak tasarım yapılmasında kolaylık sağlar.

2.2.6. Adsorpsiyon kinetiğı

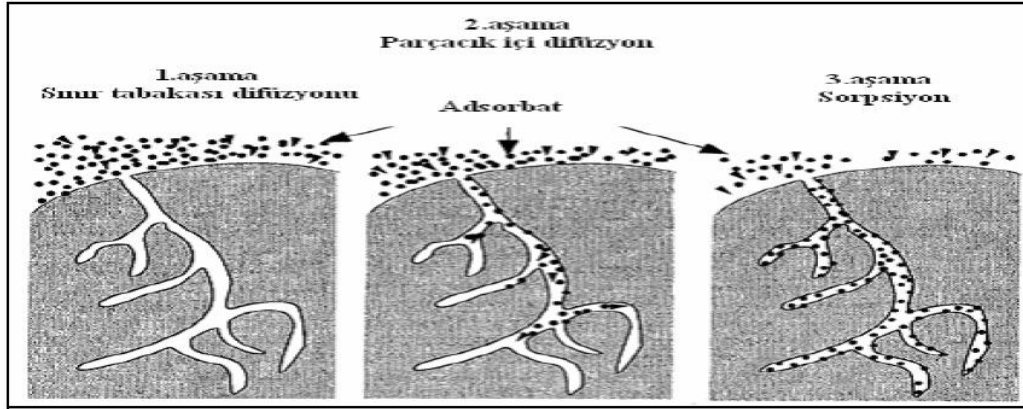
Bir çözeltide adsorpsiyon işlemi (adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması) dört temel basamakla gerçekleşmektedir (Şekil 2.14.). Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi ile, adsorbat ile adsorbentin temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması, adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi açısından önem taşır (Ho and McKay, 1999).

1. Film tabakası difüzyonu: Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbatın, adsorbenti kapsayan bir film tabakasına doğru difüze olması işlemidir. Bu basamakta akışkan karıştırılırsa, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olacağından yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve adsorpsiyon hızı artar. Bundan dolayı bu basamak çoğunlukla ihmal edilir.

2. Sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru hareket eder.

3. Parçacık içi difüzyon: Adsorbat, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon: Son basamak sorpsiyondur ve adsorbatın adsorbentin gözenek yüzeyinde tutunması işleminin gerçekleştiği basamaktır.



Şekil 2.14. Adsorpsiyon Mekanizması (Anonim, 2006)

Adsorpsiyon mekanizmasının işleyişinde bazı sınır koşulları vardır. Eğer adsorbentin bulunduğu faz durgun ise yani karıştırma işlemi yok ise, birinci basamak en yavaş, dolayısıyla da adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse (karıştırılırsa), yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Son basamak normal koşullarda ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiğinden ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek ihmal edilebileceğinden; sınır koşullarını ikinci ve üçüncü basamakların belirleyeceği öngörülebilir (Chu and Chen, 2002; Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskin vd., 2003).

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonu, geri kalan kısmında ise parçacık içi difüzyon meydana geldiği için, parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamak olduğu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003).

Sınır tabakası difüzyonunun etkisini araştırmak için $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana (ilk 5-10 dk'lık kısım için) karşı grafiği çizilir. Oluşan eğrinin doğrusallığı ne kadar 1'e yakınsa sınır tabakası difüzyonunun o kadar önemli olduğu söylenebilir.

$$-k_t = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (2.14)$$

C_t : Her temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L),

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L),

k_t : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman-1).

Adsorpsiyon işleminde parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması ise q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek belirlenir. Eğim hız sabitini verecektir (Waranusantigul et al., 2003).

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (2.15)$$

q_t : t zamanında birim adsorbent üzerine adsorplanan miktar (mg/g)

t: Zaman (dk)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk^{0.5})

Kimyasal adsorpsiyon olması durumunda kimyasal tepkimenin kinetiği de bazen sınırlayıcı olabilir. Kinetik, integral yöntemi kullanılarak belirlenebilir.

2.2.6.1. İntegral yöntemi

Bu yöntemde reaksiyonun derecesi, deney sonuçlarından yararlanılarak bulunur. Deney sırasında, başlangıçtan itibaren geçen süreler ve bu sürelerdeki derişimler ölçülmektedir. Her denkleme göre deneysel sonuçlar kullanılarak sırasıyla sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden varsayımlar yapılarak grafikler çizilir. Hangi grafik doğru veriyorsa reaksiyon o derecedendir. Grafikte doğru elde edilememesi durumunda kesirsel yaşam metoduna geçilir.

Kesirsel yaşam metodunda zamana karşı derişim grafiği çizilir. Veriler üzerinden geçen en iyi eğri çizilir. Rastgele kesirsel yaşam sayısı seçilir. Seçilen herhangi üç C_{A0} değeri için çizilen grafikten t_F değerleri okunur. Daha sonra $\log t_F$ 'ye karşı $\log C_{A0}$ grafiğe geçirilir. Doğrunun eğiminden tepkimenin gerçek derecesi hesaplanır.

2.2.6.2. Kinetik modeller

Birçok kinetik model, adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği reaksiyon derecelerini belirlemede kullanılmaktadır. Birinci dereceden reaksiyon denklemi, genel olarak kullanılan ve Lagergren tarafından geliştirilen kinetik modeldir (Ho and Wang, 2004). Reaksiyon denklemi:

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (2.16)$$

q_e : Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (2.17)$$

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

q_e : Dengede adsorbe edilen 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 'ye karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle $k_{1,ad}$ ve k değerleri hesaplanır. Grafikler üzerinden değerlendirmeler yapılarak, adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur. Denge

çalışmalarıyla bulunan izoterm katsayılarıyla, adsorbent kapasitesi ortaya konmaktadır.

Birçok durumda denge kapasitesi bilinemediğinden dolayı Ho ve Wang yalancı ikinci dereceden reaksiyon eşitliğinden elde ettikleri katsayıları kullanarak yalancı izotermi ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uyması durumunda, etkili adsorpsiyon kapasitesi ve başlangıç sorpsiyon hızı rahatlıkla hesaplanabilmektedir. İkinci derece hız eşitliğinden elde edilen q_{eq} değeri kullanılarak aşağıdaki eşitlikten C_{ep} hesaplanır.

$$C_{ep} = C_0 - \frac{q_{eq} M_s}{V} \quad (2.18)$$

C_{ep} : Hesaplanan, işlem sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L),

q_{eq} : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g),

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L),

M_s : kullanılan adsorbent kütlesi (g),

V : deney toplam hacmi (L).

q_{eq} ve C_{ep} hesaplanması sonucu elde edilen izotermi yalancı izotermi olarak adlandırılmaktadır.

2.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği

2.2.7.1. Gibbs serbest enerjisi

Kimyasal reaksiyonlar sırasında, reaktantlar ve ürünlerin entalpilerinde (H), entropilerinde (S), serbest enerjilerinde (G) değişimler gerçekleşir. Entalpi (H), enerji ile ilişkili bir durum fonksiyonudur. Kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon sisteminin ısı içeriğini tanımlar.



H_1

H_2

$$H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.19)$$

Entalpi değışikliğı (ΔH), çevreden alınan veya çevreye verilen ısı miktarıdır.



H_1

H_2

$$\begin{aligned} H_2 - H_1 &= \Delta H \\ \Delta H &= \Delta E + \Delta(PV) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Bir kimyasal reaksiyon sırasında çevreye ısı yayılıyorsa, ΔH negatif (–) ve reaksiyon ekzotermik; çevreden ısı alınıyorsa, ΔH pozitif (+) ve reaksiyon endotermik reaksiyondur.

Entropi (S), kimyasal bir sistemin bileşenlerinin düzensizliğidir. Sistemin düzensizliğinde herhangi bir değışiklik entropi değışikliğı (ΔS) olarak ifade edilir.

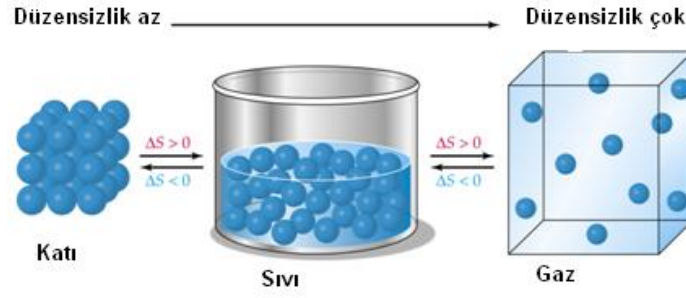


S_1

S_2

$$S_2 - S_1 = \Delta S \quad (2.21)$$

Sistemin düzensizliğinin artması (düzenliliğın azalması) durumunda ΔS 'nin değeri pozitif (+), aksi halde ΔS 'nin değeri negatiftir (–) (Şekil 2.15.). Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiğı için entropi azalır.



Şekil 2.15. Kütlenin ortamsal entropi değişimi

Serbest enerji (G), sistemin iş yapmak için kullanılabilir enerjisidir. Sistemin serbest enerjisinde değişiklik bir iş yapılmasıyla birlikte olur. Bu iş kimyasal iş veya kimyasal enerji şeklinde olabilir. Serbest enerji değişikliği ΔG sembolü ile ifade edilir.



$$G_2 - G_1 = \Delta G \quad (2.22)$$

T mutlak sıcaklığı (K) gösterirken serbest enerji ise entalpi (H) ve entropinin (S) bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.23)$$

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c hesaplanır. (Dakiky et al., 2002; Nollet et al., 2002; Aksu, 2002).

$$K_c = \frac{c_a}{c_e} \quad (2.24)$$

K_c : Denge sabiti,

C_a : Adsorbent tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L),

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L).

Eşitlik (2.24) yardımı ile bulunan K_c ' nin başlangıç madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik (2.25)' de yerine yazılarak adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky et al., 2002; Nollet et al., 2002).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (2.25)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} * \frac{1}{T} \quad (2.26)$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Eşitlik (2.26) kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle de oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır.

2.3. Zeolitler

2.3.1. Tarihçe

İsveç'li mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronsted doğal zeolit mineralini, ilk defa 1756 yılında Lappmark bölgesindeki bakır madeninde bulmuştur. Bu yeni mineral ismini; ısıtıldığı zaman köpürerek küçük parçalara ayrılmasından dolayı, eski Yunancada *kaynayan taş* anlamına gelen zeolitten almıştır (Hanson, 1995). Volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl ve ya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşan zeolitlere iki asır boyunca aksesuar mineralleri gözüyle bakılmıştır. Kristal yapılarının ve bazı kimyasal özelliklerinin

belirlenmesiyle, yirminci yüzyılın başlarında, zeolitler adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan alışmalar sonucunda, suyu uçurulmuş zeolitlerin, kendi kanal çaplarından daha küçük boyutlu molekülleri adsorplayabildikleri tespit edilmiş ve bu özelliği nedeniyle zeolitler, *moleküler elekler* olarak adlandırılmıştır.

Genellikle mordenit ve şabazit türü zeolitler üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin, seçimli yüzey soğurma için uygunluğu ortaya konmuş ve önemli endüstriyel uygulama alanları belirlenmiştir (etinel, 1993).

Tortul kayaçlar içinde ticari olarak kullanılabilecek ilk doğal zeolit yatakları, yer bilimcileri tarafından 1958 yılında yapılan çalışmalar sonucu bulunmuştur (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992). Bu güne kadar yapılan çalışmalarda 150 zeolit türü sentezlenmiştir. Bunu takip eden yıllarda devam eden aramalar sonucu birçok yeni zeolit yatakları ortaya çıkarılmış ve bunların hepsinin daha önceleri bozunmuş tf veya camsılığını kaybetmiş riyalit olduğu tanımlanmıştır (Yücel ve ulfaz, 1984). Günümüzde X-ışınları tekniğinin, gölsel ve denizel volkanosedimanter kayaçlara uygulanmasıyla başta A.B.D., Japonya, italya, Yeni Zelanda olmak üzere Yugoslavya, Bulgaristan ve Türkiye'de de saf ve zengin zeolit minerali yatakları tespit edilmiştir.

2.3.2. Tanımı ve oluşumu

Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları zeolit mineralleridir. Son yıllara kadar, çoğu zeolit oluşumlarının volkanik kayaçların boşluklarında oluştuğu biliniyordu fakat son yıllarda düşük dereceli metamorfik ve üçüncü zaman tortul kayaçlarının, önemli mineralleri olduğu anlaşılmıştır.

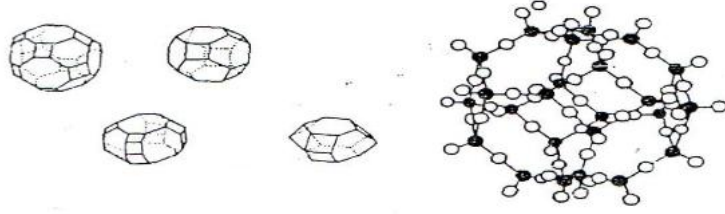
Cizelge 2.6. Doğal zeolitlerin oluşumları (Köktürk, 1995)

OLUŞUM TİPİ	ISI (°C)	CİNSİ
Derin deniz çökeltileri	4-50	Flipsit, Klinoptilolit, Analsim
Bozunma		Flipsit, Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve tuzlu göller	20-50	Gismondin, Fojasit, Gonardit, Natrolit, Analsim
Süzülen yeraltı suları (bazik tefra)		Hölandit
Süzülen yeraltı suları (asidik tefra)		Filipsit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ gömülme diyajenizi (Düşük ısıli hidrotermal)	25-100	Skolesit, Hölandit, Stilbit
Deniz gömülme diyajenizi (Orta ısıli hidrotermal)	100	Lamondit, Analsim
Düşük metamorfizma Primer mağmatik	200	Warakit, Yugovaratit, Analsim

2.3.3. Zeolitlerin özellikleri

2.3.3.1. Kristal yapı

Zeolitler, SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısından meydana gelmektedirler. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olmasından dolayı silisyum ve alüminyum iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur. Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu birincil yapı üniteleri zeolitlerin kristal yapısının temel ögesidir. Bunların birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrlili poliederler oluşur (Şekil 2.16.). Bu yapıların üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti meydana gelir. Bu yapılar arasında yer alan mikro gözenekler, mikro pencereler ile birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri veya kanalları meydana getirirler. Bu gözenek ve kanallardan dolayı zeolit minerallerinin yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu boşluk kanallarının oluşturduğu toplam boşluk miktarı, toplam hacminin %20 ile %50 si arasında değişmektedir.



Şekil 2.16. Zeolit kristal yapılarında yapı üniteleri (Çelik, 2005)

Zeolitlerin genel yapısal formülleri: $X[(M^+, M^{++}) \cdot (AlO_2)] \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ olarak yazılabilir. Burada

M^+ : Na^+ veya K^+ gibi tek değerli bir katyon,

M^{++} : Ca^{++} , Mg^{++} ve Ba^{++} gibi iki değerli bir katyonu temsil etmektedir.

2.3.3.2. Fiziksel özellikler

Doğal zeolitlerin sahip olduğu fiziksel özellikler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.7. Zeolitlerin fiziksel özellikleri (Çelik, 2005)

YAPI	Işınal, iğnemsil ve lifsi
GÖRÜNÜM	Tebeşir görünümünde, hafif yumuşak tabakalı
RENK	Sarımsı kahverengi, açık yeşil
GÖZENEK BOYUTLARI	4-8 °A
GÖZENEK HACMİ	%15-50
YOĞUNLUK	2.0-2.4 g/cm ³
SERTLİK	3.5-5.5

Endüstriyel alanda kullanılan bazı zeolit türleri ve özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

Çizelge 2.8. Bazı zeolit türleri ve özellikleri (Çelik, 2005)

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu(°A)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Mol Oranı
Doğal Zeolitler		
Mordenit	(6.7x7.0)	8.2-10
Şabazit	(3.6x3.7)	3.2-6.0
Eriyonit	(3.6x5.2)	5.8-7.4
Klinoptilolit	(4.4x7.2)(4.1x4.7)	8.5-10.5
Yapay Zeolitler		
KA	3	2.0
NaA (Kristal yapıları	4	2.0
CaA aynıdır)	5	2.0
X (Kristal yapıları	7.4	
Y aynıdır)	7.4	
Mordenit (Zeolan)	(6.7x7.0)	10
ZSM	(5.4x5.6)	30
Omega	?	6.8

2.3.3.3. Fizikokimyasal özellikler

Zeolit minerallerin fizikokimyasal özelliklerinin en önemlileri adsorpsiyon, yüksek iç yüzey alanı, iyon değiştirme, dehidrasyon olarak sayılabilir. Bu özellikler her zeolit minerali için farklılıklar gösterir ve bu özellikler zeolitin iskelet yapısı ile kanal veya boşluk sistemlerinin birleşimi sonucu oluşmuştur. Ticari ve endüstriyel uygulamalarda da zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Bazı zeolit grubu minerallerinin iyon değiştirme özellikleri Çizelge 2.9.'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Bazı zeolit minerallerinin iyon değiştirme özellikleri (Çelik, 2005)

MİNERAL	KİMYASAL BİRLEŐİM	İYON DEĞİŞTİRME ÖZELLİĞİ (meq/g)
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.54
Lavmonit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{46}\text{O}_{108}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.25
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5.26
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.29
Flipst	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.87
Eriyonit	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3.12
Şabazit	$(\text{Ca}, \text{Na})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	3.81
Klinoptilolit	$(\text{K}_4\text{Na}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.54

Zeolit ile adsorpsiyon olayı bir yüzey tutunmasından çok mikro gözeneklerin doldurulması işlemidir. Adsorpsiyon işlemi kontrol eden mikro gözeneklerin toplam alanı, birkaç yüz m^2/g mertebesindedir. Zeolitler kuru ağırlıklarının %30'una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplama kapasitesine sahiptirler (Çetinel, 1993).

2.3.4. Zeolitlerin kullanım alanları

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birden fazlasının kullanıldığı alanlar:

- Kirlilik Kontrolü,
- Enerji,
- Tarım-Hayvancılık,
- Maden-Metalürji
- Diğer Alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

1) Kirlilik kontrolü

Zeolitler iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

a- Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar, zeolitlerle atık sudan adsorplanarak, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle daha çok klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

b- Atık Suların Temizlenmesi

Şehir ve endüstri tesislerinden kaynaklanan atık sularda bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum) ve metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmektedirler. Bu atıklar, bırakıldıkları ortamlardaki suların gerek temiz su gerekse de kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{++}) zeolitler tarafından kolaylıkla tutularak ortamdan uzaklaştırılabilir.

c- Baca Gazlarının Temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan atık gazlar (CO_2 , SO_2 ve diğer kirletici gazlar) zeolitlerin adsorplayıcı özelliği kullanılarak filtrelenebilir. Bu alanda mordenit ve klinoptilolit çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Pala, 2006).

d- Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde uygulanmaktadır.

e- Oksijen Üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasında, su ve hava kirliliğinin faktörü büyüktür. Böyle durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden

faydalanılarak, bu ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden de özellikle mordenit, klinoptilolit ve şabazitten yararlanılmaktadır.

2) Tarım ve Hayvancılık

Zeolitli tüfler gübrelerin kötü kokusunun giderilmesi, içeriğinin kontrol edilmesi ve asitlik volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ayrıca,

- Gübreleme ve Toprak Hazırlanmasında,
- Tarımsal Mücadelede,
- Toprak Kirliliğinin Kontrolünde,
- Besicilikte,
- Organik Atıkların Muamelesinde ve
- Su Kültürü uygulamalarında da zeolitlere başvurulmaktadır.

3) Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, petrol ve kömür yanında, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sırasında (kömürden enerji eldesi, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisinden faydalanma, petrol ürünlerinin üretimi) doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır.

4) Madencilik ve Metalürji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalürjik faaliyetlerden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak artırılabilir. Ayrıca pirometalürji

sanayinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

5) Diğer Kullanım Alanları

- Kâğıt Endüstrisinde,
- İnşaat,
- Sağlık,
- Deterjan Sektöründe de zeolitler kullanılmaktadır.

2.3.5. Mordenit

Zeolit grubu mineralleri 23 değişik yapı ortaya koyar. Bunların bir kısmı da mordenit ve erionit gibi lifsi yapıları zeolitlerdir. Zeolit minerallerinin pek çoğu iğnemsiz, ısınsal ve lifsi yapı özelliğine sahiptirler. Mordenit de ısınsal lifsi yapı özelliğine sahiptir. Kimyasal formülü $\text{Ag}_{84}\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 'dır. (Köktüric, 1995). Yaklaşık %28- 30 boşluk oranına sahiptir. Katyonları ise Ag^+ veya Na^+ 'dır.

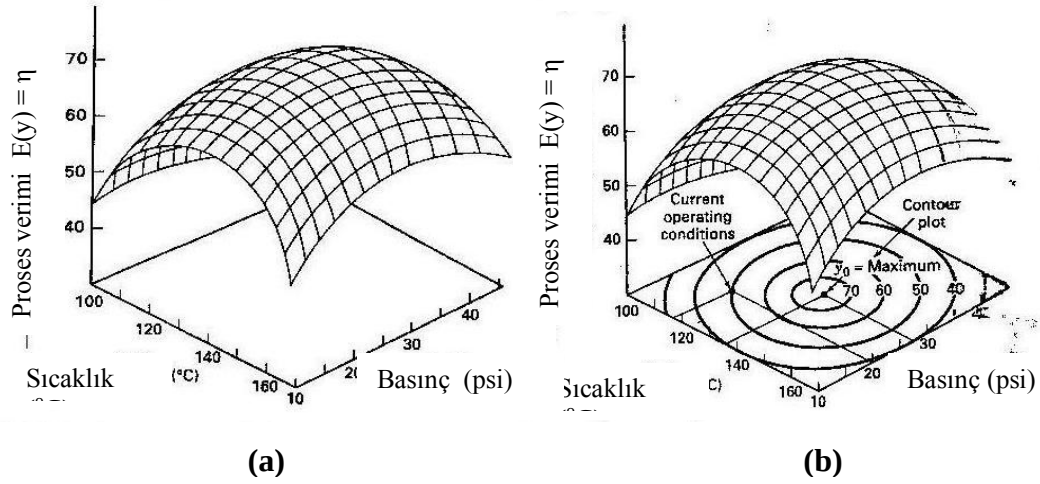
2.4. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap yüzey yöntemi bir cevabın birçok değişkenle değiştiği ve amacın bu cevabı optimize etmek olduğu herhangi bir problemin analiz ve modellenmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Örneğin; bir prosesin verimi sıcaklık ve basınç ile değişiyorsa cevap yüzey yönteminde verim bu bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak yazılıp,

$$\text{Proses verimi (y)} = f[\text{sıcaklık (x}_1\text{) ve basınç (x}_2\text{)}]$$

$$\underbrace{E(y)}_{\text{Cevap yüzeyi}} = \underbrace{\eta}_{\text{bağımsız değişkenler}} + \underbrace{\varepsilon}_{\text{hata veya gürültü}}$$

optimizasyon üretilen bu bağıntı üzerinden gerçekleştirilir. Optimizasyon sonucunda Şekil 2.17.'de görülen kontur grafiği ve cevap yüzeyleri elde edilir.



Şekil 2.17. Beklenen verimin (η), sıcaklık (x_1) ve basınçla (x_2) değişimini gösteren üç-boyutlu cevap yüzeyi (a) ve kontur çizimleri (b)

Cevap yüzey yöntemi iki basamaktan oluşur; birinci basamakta cevabın değişkenlere bağlı fonksiyonu birinci dereceden bir polinom ile ifade edilir:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.27)$$

Box-Behnken dizaynına göre belirlenen koşullarda deneyler yapılarak elde edilen cevaplar en küçük kareler yöntemi ile polinoma uygulanır. Bu basamakta amaç optimuma en yakın bölgeyi belirlemektir.

Daha sonra optimuma yakın olarak belirlenen bölge dikkate alınarak cevabın değişkenlere bağlı fonksiyonu için ikinci dereceden bir polinom türetilir:

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.28)$$

Yine Box-Behnken dizaynına uygun şekilde belirlenen koşullarda deneyler gerçekleştirildikten sonra polinomun katsayıları en küçük kareler yöntemi ile belirlenir. Bu polinomun doğruluğu istatistiksel analizlerle test edildikten sonra bilgisayar yazılım programı kullanılarak cevap yüzeyi ve kontur grafikleri çizilir.

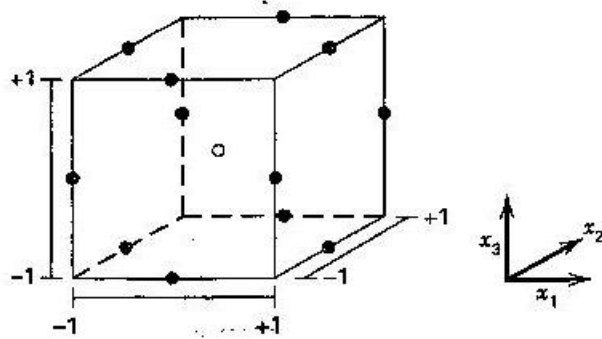
Cevap yüzey yöntemi prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşim olup olmadığını, varsa hangi etkileşimin daha baskın olduğunu, prosesin hangi optimizasyon parametresine daha duyarlı olduğunu belirleyebilen ve bu avantajlarından dolayı da sıklıkla her alanda (gıdadan, ayırma proseslerine, uçak dizaynına kadar hemen her prosesinde) kullanılabilen bir istatistiksel yöntemdir. En önemli avantajlarından biri de belirlenen optimum koşulların endüstriye uygulanabilirliğinin olmaması durumunda, endüstride bu koşullara en yakın durumun uygulanması sonucunda elde edilecek proses verimini ek deneyler yaparak doğrulanmasına gerek kalmaksızın gösterebilmesidir. Yöntem Box-Behnken dizaynıyla beraber kullanıldığında prosesin döndürülebilirliği de sağlandığından, sistemdeki varyansın da sabit kalması sağlanabilmektedir. Bu yöntem üç bağımsız değişkenle çalışılabilen bir yöntemdir.

2.4.1. Box Behnken dizaynı

Box-Behnken dizaynı bütün noktaların yarıçapı $\sqrt{2}$ olan bir küre üzerinde olduğu küresel bir dizayndır (Şekil 2.18.). Kübik bölge her bir değişkenin alt ve üst sınırları tarafından oluşturulur. Küpün içindeki noktalar, prosesin fiziksel kısıtlamalarından dolayı uygulanması imkânsız veya çok yüksek maliyetli olan faktör-seviye kombinasyonlarını ifade ettiğinde avantajlı bir yöntemdir.

Bu dizayn oluşturulurken bağımsız değişkenlerin belirlenen bir noktası merkez seçilir ve bu nokta dizaynda 0 noktasını temsil eder. Bu değerden eşit uzaklıkta (+5 ve -5 veya +10 ve -10 aralığı) bulunan noktalar ise +1 ve -1 değerleri ile belirtilir

(Şekil 2.18.). Sistemin döndürülebilir olması için de genellikle üç veya beş tane deney merkez noktasında gerçekleştirilir. Bu deneylere merkez deneyleri adı verilir.



Şekil 2.18. Box-Behnken dizayn sınırları

Bu dizayn cevap yüzey yöntemiyle birlikte kullanılacaksa, genel prosedür cevap yüzey yönteminin ilk aşamasında belirlenen üç parametrenin optimum bölgesini üreten değerlerinin merkez nokta olarak seçilmesi ve deneyi yapan kişinin öngörüsüne bağlı olarak aralığı belirlemesidir. Sonuçta cevap yüzey yönteminde kullanılabilecek üç değişkenli ve üç merkez deneyli bir Box-Behnken dizaynı Çizelge 2.10.'daki gibi elde edilecektir.

Çizelge 2.10. Üç değişkenli Box-Behnken Dizaynı

x_1	x_2	x_3	Deney sayısı
-1	-1	0	1
+1	-1	0	1
-1	+1	0	1
+1	+1	0	1
-1	0	-1	1
+1	0	-1	1
-1	0	+1	1
+1	0	+1	1
0	-1	-1	1
0	+1	-1	1
0	-1	+1	1
0	+1	+1	1
0	0	0	3

2.5. Literatür Özeti

Zeolitlerin maliyetleri düşük ve adsorplama kapasiteleri yüksek olduğu için; birçok araştırmacının dikkatini çekmiş ve araştırmalarına konu olmuştur. Çeşitli zeolit taşlarıyla yapılan adsorpsiyon çalışmalarının birkaçı aşağıda özetlenmiştir.

Oymak ve ark., kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun izoterm ve kinetik analizini incelemiştir. 2 gr zeolitle 298 ⁰K’ de 60 dk’ lık temas süresi sonucunda 100– 400 mg/L kurşun konsantrasyonunda %98 giderim elde etmişlerdir. İzoterm denklikleri Freundlich izotermi ile uyum göstermiştir. Kurşunun zeolitle adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu bulmuşlardır.

Wang ve ark., (2007) sulu çözeltilerden mordenit ile kurşun giderilmesinde sıcaklığın etkisini, kinetik modellenmesini çalışmışlardır. 0,25 gr mordenit, 323 ⁰K, 60 dk’ lık temas süresi, 0– 100 mg/L kurşun konsantrasyonunda ve pH 6’ da çalışmışlardır. ‘Pratik uygulanabilirlik için verimlidir’ sonucuna varmışlardır. İzoterm denklikleri Dubinin- Radushkevitch izotermi ile uyum göstermiştir. Kurşunun zeolitle adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetik modele, difüzyonu ise Elovich denkliğine uyduğunu bulmuşlardır.

Beyazıt ve ark., (2003) Türkiye- Amasya zeolitleri kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun ve çinko giderilmesini çalışmışlardır. %35 mordenit ile %45 klinoptiloliti karıştırmışlardır. Başlangıç kurşun ve çinko konsantrasyonları 22 mg/L’ dir. İlk beş dk’da Pb giderilmesinde %98 verim Zn giderilmesinde ise %90 giderim elde etmişlerdir.

Dai ve ark., (2002) mordenit ile kurşun giderimini incelemiştir. 0,5- 1 gr mordenit ile 300 dk’ da 298 ⁰K’ de, pH 3’ te %70- 98 arası verim elde etmişlerdir.

Çizelge 2.11. Literatürde ağır metallerin adsorpsiyonuna ilişkin araştırmalar

MAKALE ADI	Temas Süresi	Sıcaklık	Adsorbant Dozu	Başlangıç Konsantrasyonu	İzoterm	pH	Kinetik	Entalpi Değişimi	Entropi Değişimi	Verim
Kurşunun Zeolitle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi (Oymak, İ. Ve ark)	60 dk	298 °K	2 gr zeolit	100-400 mg/l Pb	Freundlich	4	Yalancı 2. derece	-	-	98%
Effect of Temperature on the Pb (2) Removal from Single Aqueous Solutions by a Locally Natural Mordenite: Equilibrium and Kinetic Modeling (Wang, X., ve ark. – 2007)	60 dk	323 °K	0.25 gr mordenit	0-100 mg/l Pb	Dubinin-Radushkevitch	6	Yalancı 2. Derece, Parabolik Difüzyon, Elovich Denkliği	-38.67 kJ/mol	-18.4 kJ/mol	Pratik uygulanabilirlik için çok iyi
Removal of Lead(2) by Mordenites (S.Dai, ve ark 2002)	300 dk	298 °K	0.5-1 gr mordenit	3 ppm-200ppm Pb	-	3	-	-	-	98 - 70%
Copper Adsorption on Calcium Alginate Beads: Equilibrium pH-Related Models (Veglio, F. Ve ark 2002)	240 dk	295 °K	5 - 10 ml (alginat boncukları)/ 100ml	0-60 mg/g Cu	Langmuir , Freundlich	4	-	-	-	50 - 58%
Removal of Lead and Zinc Ions from Aqueous Solution Using Amasya Zeolites from Turkey (Beyazıt, N., ve ark., 2003)	5 dk- Pb 5dk - Zn	-	%35 mordenit- %45 clinoptilolite	22 mg/l Pb ve Zn	Langmuir	-	-	-	-	98 - 90%

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında laboratuvarında kullanılan başlıca deney cihazları, ekipmanları ve yapılan analizler aşağıda kısaca anlatılmıştır:

Mordenit: Çalışmada kullanılan mordenit çalışmanın ana materyalidir. Mordenit SIGMA-ALDRICH'den temin edilmiştir. Mordenit taneciklerinin boyutu 1.6-2.0 mm arasındadır. Bu malzeme adsorplayıcı olarak kullanılmıştır.

Kurşun: Kurşun çözeltileri, saf su kullanılarak katı kurşunun seyreltilmesiyle oluşturulmuştur. Bu çözeltiler 10, 1005, 2000 mg/l olarak hazırlanmıştır.

Erlen: Adsorpsiyon işlemlerinin kesikli prosesle gerçekleştirildiği ortamı oluşturan materyallerdir.

Balon joje: Gerekli çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Mezür: Çözelti hazırlama işlemlerinde hacim belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

Karıştırma çubukları: Çözeltiler oluşturulurken karıştırma işleminde kullanılmıştır.

Termometre: Çözeltinin sıcaklığının ölçülmesinde kullanılmıştır.

Huni: Süzme işlemleri gerçekleştirilirken kullanılmıştır.

Numune kapları: Analize gönderilecek numunelerin saklanmasında kullanılmıştır.

Hassas terazi: Numunelerin tartılmasında kullanılmıştır.

Çalkalamalı su banyosu (Memmert WNB7-45): Hazırlanan çözeltilerin belli bir sıcaklık ve karıştırma hızı eşliğinde adsorpsiyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi için kullanılmıştır.

Filtre kâğıtları (Macherey-Nagel 110 mm): Adsorpsiyon sonrasında zeolitlerin ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

İnductively Coupled plasma (ICP): İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma yöntemi katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı-niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir. Bu çalışmada sulu çözeltide kalan kurşun miktarının ölçülmesi için kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Adsorpsiyon deneyleri

Başlangıçtaki kurşun iyonu derişimi; adsorpsiyon sıcaklığı ve süresinin kurşun giderimi üzerine etkisini belirlemek için on beş adet kesikli adsorpsiyon deneyi 0,5 g mordenit kullanılarak 200 devir/dakika karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerin her birinde içinde 100 ml kurşun (II) çözeltisi bulunan erlenler kullanılmıştır. Belirlenen sıcaklıkta adsorpsiyon için belirlenen süre tamamlandığında çözelti 0.25 µm filtre kâğıdı ile süzölmüş, süzölen örneklere kalan kurşun iyonu ICP-OES cihazı kullanılarak ölçölmüştür. Mordenitle giderilen metal miktarı eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R = \frac{P_a - P_e}{P_a} * 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte R; giderilen kurşun miktarını (%), P_o; metalin başlangıçtaki derişimini (mg/L) ve P_e; metalin adsorpsiyon sonrasındaki derişimini (mg/L) göstermektedir.

3.2.2. Cevap yüzeylerinin oluşturulması

Yapılan çalışmada cevap yüzeylerinin oluşturulması için yazılım programı (Design Expert 8.0.5_Statease Inc.) kullanılmıştır. Belirlenen bağımsız değişkenler ve seviyeleri (Çizelge 3.1.) kullanılarak hazırlanan üç parametrelili, üç seviyeli, üç merkez deneyli Box_behnken dizaynı (Çizelge 3.2.) yazılım programına girilmiştir.

Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenlerin deneysel sıralamaları ve seviyesi

Bağımsız Değişkenler	Sıralama ve Seviyeleri		
	-1	0	1
Adsorpsiyon süresi, minimum(dk) (X ₁)	30	75	120
Adsorpsiyon sıcaklığı, °C (X ₂)	20	35	50
Başlangıçtaki kurşun iyon konsantrasyonu, mg/L (X ₃)	10	1000	2000

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan Box_Behnken dizaynının deneysel tasarım

Çalışma numaraları	Bağımsız değişkenler					
	Kodlanan değerler			Gerçek değerler		
1	-1	0	1	30	35	10
2	0	1	-1	75	50	10
3	1	0	-1	120	35	10
4	0	1	1	75	50	2000
5	0	0	0	75	35	1005
6	-1	1	0	30	50	1005
7	0	0	0	75	35	1005
8	1	0	1	120	35	2000
9	1	-1	0	120	20	1005
10	0	0	0	75	35	1005
11	0	-1	-1	75	20	10
12	1	1	0	120	50	1005
13	-1	-1	0	30	20	1005
14	-1	0	1	30	35	2000
15	0	-1	1	75	20	2000

Daha sonra yazılım programına verileri istatistiksel analizi yaptırılarak hangi fonksiyonun önerildiği belirlenmiştir. Bu belirleme yapılırken; her bir fonksiyon için ‘Sequential Model Sum of Squares (Type I)’ ve ‘Lack of fit’ testleri yapılmış ve her bir fonksiyon için standart sapma (standart deviation), R^2 (R_squared), ayarlanmış R^2 (adjusted R_squared) ve öngörülen R^2 (predicted R_squared) değerleri

hesaplatılmıştır. Yazılım programı bu değerleri karşılaştırarak önerilen fonksiyonu kendisi belirtmektedir.

Bir sonraki aşamada ise önerilen fonksiyonların hangisinin en iyi modelleme yaptığı ANOVA tabloları ayrı ayrı oluşturulup karşılaştırılarak belirlenmiştir. En iyi modelleme yapan fonksiyon seçilirken;

- model; ‘significant’
- Lack of fit; ‘insignificant’
- bütün model terimleri; ‘Values of (Prob>F)<0.05’,
- R_squared; ≈ 1 ,
- Adjusted R_squared; ≈ 1 ,
- Predicted R_squared; ≈ 1 ,
- Adjusted R_squared; $\approx$ Predicted R_squared,
- Coefficient of variation (C.V. %); minimum

kriterlerinin tamamını en iyi şekilde karşılayan fonksiyon seçilmiştir.

Sistemi en iyi modelleyen fonksiyon belirlendikten sonra, üç boyutlu cevap yüzeyleri ve kontur grafikleri, yazılım programının ilgili butonu aracılığıyla oluşturulmuştur.

3.2.3. Optimizasyon

Design Expert üç farklı optimizasyon gerçekleştirebilen bir yazılım programıdır; ‘Numerical optimization’, ‘Graphical optimization’ ve ‘Point Prediction’. Optimizasyonun amacı; istenilen cevabın elde edilmesini sağlayacak parametrelerin kesin değerlerini belirlemektir. Yapılan çalışmada sayısal optimizasyon (numerical optimization) kullanılmıştır. Optimizasyon kriterleri olarak;

- Adsorption time: ‘in range’
- Adsorption temperature: ‘in range’
- Lead removal: ‘maximize’

Seçilmiş ve seyreltik ve derişik kurşun çözeltilerindeki farklı optimum noktaları belirlemek için de

- Initial lead ion concentration: target = 10, 100, 500, 1000 ve 2000 belirlenerek çözümler istenmiştir. En iyi çözüm belirlenirken de verilen çözümler içinde en yüksek verimi sağlayan ve istenirliği 1' e (desirability = 1) en yakın olan üç çözüm seçilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Cevap Yüzeyleri ve Kontur Grafikleri

Materyal ve yöntem kısmında aktarılan bilgiler doğrultusunda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen verimler Box Behnken dizaynına uygun şekilde Design Expert yazılım programına Çizelge 4.1.'de verilen haliyle girilmiştir.

Çizelge 4.1. Design Expert programına girilen veriler

		Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Cevap 1
Std	Çalışmalar	A:zaman dakika(dk)	B: sıcaklık derece $^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$: konsantrasyon mg/L	Verim (R) (%)
5	1	30,00	35,00	10,00	55,8
10	2	75,00	50,00	10,00	83,5
6	3	120,00	35,00	10,00	71,4
12	4	75,00	50,00	2000,00	49,35
13	5	75,00	35,00	1005,00	48,498
3	6	30,00	50,00	1005,00	47,19
14	7	75,00	35,00	1005,00	48,373
8	8	120,00	35,00	2000,00	48,9
2	9	120,00	20,00	1005,00	44,53
15	10	75,00	35,00	1005,00	48,385
9	11	75,00	20,00	10,00	45,2
4	12	120,00	50,00	1005,00	49,93
1	13	30,00	20,00	1005,00	42,915
7	14	30,00	35,00	2000,00	47,7
11	15	75,00	20,00	2000,00	44,8

Girilen veriler programa analiz ettirilerek her bir fonksiyon için istatistiksel parametreler hesaplatılmıştır. Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi; kübik ya da daha yüksek dereceli polinomlarda 'alias' gözlenmektedir. Kullanılan diğer fonksiyonlar; 'Lack of Fit', 'Adjusted R_squared', 'Predicted R_squared' değerleri açısından karşılaştırıldığında Doğrusal (linear) veya Doğrusal-ortalama (Linear vs. Mean)

fonksiyonları önerilmekte ve eklenen terimlerin önemli olduğu, modelde ‘alias’ içermeyen yüksek dereceli fonksiyonların da denenmesi belirtilmektedir.

Çizelge 4.2. Design Expert programı tarafından önerilen fonksiyonlara ait istatistiksel parametreler

Response 1 R Transform: None

*** WARNING: The Cubic Model and higher are Aliased! ***

Summary (detailed tables shown below)

Source	Sequential p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	
Linear	0.0302	< 0.0001	0.4166	0.0377	Suggested
2FI	0.1941	< 0.0001	0.5407	-0.3162	
Quadratic	0.1294	< 0.0001	0.7413	-0.4783	
Cubic	< 0.0001		1.0000		Aliased

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Mean vs Total	40193.81	1	40193.81		
Linear vs Mean	931.37	3	310.46	4.33	0.0302 Suggested
2FI vs Linear	336.92	3	112.31	1.99	0.1941
Quadratic vs 2FI	292.49	3	97.50	3.07	0.1294
Cubic vs Quadratic	158.88	3	52.96	11134.81	< 0.0001 Aliased
Residual	9.513E-003	2	4.756E-003		
Total	41913.48	15	2794.23		

"Sequential Model Sum of Squares [Type I]": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	788.29	9	87.59	18415.04	< 0.0001	Suggested
2FI	451.37	6	75.23	15816.48	< 0.0001	
Quadratic	158.88	3	52.96	11134.81	< 0.0001	
Cubic	0.000	0				Aliased
Pure Error	9.513E-003	2	4.756E-003			

Model Summary Statistics

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	8.47	0.5416	0.4166	0.0377	1654.83	Suggested
2FI	7.51	0.7375	0.5407	-0.3162	2263.44	
Quadratic	5.64	0.9076	0.7413	-0.4783	2542.14	
Cubic	0.069	1.0000	1.0000		+	Aliased

+ Case(s) with leverage of 1.0000: PRESS statistic not defined

Dolayısıyla fonksiyon doğrusal olarak seçilip, yazılım programına ANOVA tablosu oluşturması istenmiş ve Çizelge 4.3.’teki bilgiler elde edilmiştir. Görüldüğü gibi önerilen model ‘significant’(geçerli), fakat ‘Lack of Fit’(uygunsuzluk) de ‘significant’(geçerli) bulunmuştur. R^2 değerleri 1.0’ den oldukça uzak, model terimlerinden sadece ‘concentration’ istatistiksel olarak geçerlidir. Bu nedenlerden dolayı ‘linear function’(doğrusal fonksiyon) sistemi modelleyen bir fonksiyon değildir.

Çizelge 4.3. Lineer fonksiyona ait parametreler ve istatistiksel veriler

Response	1	R				
ANOVA for Response Surface Linear Model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	931.37	3	310.46	4.33	0.0302	
significant						
A-Time	55.94	1	55.94	0.78	0.3959	
B-Temperature	344.86	1	344.86	4.81	0.0506	
C-concentration	530.57	1	530.57	7.40	0.0199	
Residual	788.30	11	71.66			
Lack of Fit	788.29	9	87.59	18415.04	< 0.0001	
significant						
Pure Error	9.513E-003	2	4.756E-003			
Cor Total	1719.67	14				
Std. Dev.	8.47			R-Squared	0.5416	
Mean	51.76			Adj R-Squared	0.4166	
C.V. %	16.35			Pred R-Squared	0.0377	
PRESS	1654.83			Adeq Precision	6.730	
Coefficient	Estimate	Standard	95% CI	95% CI		VIF
Factor		df	Error	Low	High	
Intercept	51.76	1	2.19	46.95	56.58	1.00
A-Time	2.64	1	2.99	-3.94	9.23	1.00
B-Temperature	6.57	1	2.99	-0.022	13.15	1.00
C-concentration	-8.14	1	2.99	-14.73	-1.56	1.00

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 R &= \\
 +51.76 & \\
 +2.64 & * A \\
 +6.57 & * B \\
 -8.14 & * C
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 R &= \\
 +40.26325 & \\
 +0.058764 & * \text{Time} \\
 +0.43771 & * \text{Temperature} \\
 -8.18467E-003 & * \text{concentration}
 \end{aligned}$$

Yazılım programı tarafından önerilen diğer bir model yüksek dereceli fonksiyonların denenmesidir. Bu yüzden ikinci dereceden polinom (Quadratic Model) önerilerek elde edilen ANOVA tablosu Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Quadratic Model istatistiksel anlamda geçerli 'R_squared' ve 'Adjusted R_squared' değerleri 1'e ve birbirlerine çok daha yakın olmasına rağmen, 'Lack of Fit' geçerli ve modeldeki bazı terimler (süre; süre*sıcaklık; süre*derişim; süre²) halen geçersizdir. Dolayısıyla bütün terimlerin 'geçerli' olması 'Lack of Fit' değerinin 'geçersiz' hale gelmesi ve 'predicted R_squared' değerini 1.0'e yaklaştırmak için, kübik polinomda 'alias' oluştuğundan 'indirgenmiş kübik model' denemesi yapılmıştır.

Çizelge 4.4. İkinci derece polinom fonksiyonuna (Quadratic Model) ait parametreler ve istatistiksel veriler

Response 1 R ANOVA for Response Surface Quadratic Model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	1560.78	9	173.42	5.46	0.0381
significant					
A-Time	55.94	1	55.94	1.76	0.2419
B-Temperature	344.86	1	344.86	10.85	0.0216
C-concentration	530.57	1	530.57	16.70	0.0095
AB0.32	1	0.32	9.957E-003	0.9244	
AC51.84	1	51.84	1.63	0.2576	
BC284.77	1	284.77	8.96	0.0303	
A ² 3.84	1	3.84	0.12	0.7422	
B ² 5.84	1	5.84	0.18	0.6860	
C ² 270.00	1	270.00	8.50	0.0332	
Residual	158.89	5	31.78		
Lack of Fit	158.88	3	52.96	11134.81	< 0.0001
significant					
Pure Error	9.513E-003	2	4.756E-003		
Cor Total	1719.67	14			
Std. Dev.	5.64			R-Squared	0.9076
Mean	51.76			Adj R-Squared	0.7413
C.V. %	10.89			Pred R-Squared	-0.4783
PRESS	2542.14			Adeq Precision	9.048

Çizelge 4.4. (devam)

Coefficient						
Factor	Estimate	Standard df	95% CI Error	95% CI Low	High	VIF
Intercept	48.42	1	3.25	40.05	56.79	
A-Time	2.64	1	1.99	-2.48	7.77	1.00
B-Temperature	6.57	1	1.99	1.44	11.69	1.00
C-concentration	-8.14	1	1.99	-13.27	-3.02	1.00
AB0.28	1	2.82	-6.96	7.53	1.00	
AC-3.60	1	2.82	-10.85	3.65	1.00	
BC-8.44	1	2.82	-15.68	-1.19	1.00	
A²-1.02	1	2.93	-8.56	6.52	1.01	
B²-1.26	1	2.93	-8.80	6.28	1.01	
C²8.55	1	2.93	1.01	16.09	1.01	

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 R &= \\
 +48.42 & \\
 +2.64 & * A \\
 +6.57 & * B \\
 -8.14 & * C \\
 +0.28 & * A * B \\
 -3.60 & * A * C \\
 -8.44 & * B * C \\
 -1.02 & * A^2 \\
 -1.26 & * B^2 \\
 +8.55 & * C^2
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 R &= \\
 +11.10993 & \\
 +0.20054 & * \text{Time} \\
 +1.36582 & * \text{Temperature} \\
 +2.70635\text{E-}004 & * \text{concentration} \\
 +4.16667\text{E-}004 & * \text{Time} * \text{Temperature} \\
 -8.04020\text{E-}005 & * \text{Time} * \text{concentration} \\
 -5.65327\text{E-}004 & * \text{Temperature} * \text{concentration} \\
 -5.03683\text{E-}004 & * \text{Time}^2 \\
 -5.58870\text{E-}003 & * \text{Temperature}^2 \\
 +8.63745\text{E-}006 & * \text{concentration}^2
 \end{aligned}$$

İndirgenmiş kübik modelde önce ‘cubic model’ seçilmiş ve oluşturulan ANOVA tablosundaki veriler kullanılarak, hiyerarşiyi bozmadan, 1’e ve birbirlerine en yakın R^2 değerini veren, ‘Lack of Fit’ in önemsiz (insignificant) olduğu, ‘coefficient of variation’ en az olduğu koşulları üreten terimler araştırılmıştır. Bu koşulları sağlayan terimler ($X_1^2X_2$, $X_1^2X_3$ ve $X_1X_2^2$) modele eklendiğinde elde edilen ANOVA tablosu ve model eşitliği Çizelge 4.5.’te verilmektedir. Dolayısıyla sistemi modelleyen fonksiyon;

$$Y = 48.42 + 4.20x_1 + 10.71x_2 - 8.64x_3 + 0.28x_1x_2 - 3.60x_1x_3 - 8.44x_2x_3 - 1.02x_1^2 - 1.26x_2^2 + 8.55x_3^2 - 8.29x_1^2x_2 + 0.99x_1^2x_3 - 3.11x_1x_2^2$$

Çizelge 4.5. İndirgenmiş kübik fonksiyona ait parametreler ve model eşitlikleri

Response	1	R			
ANOVA for Response Surface Reduced Cubic Model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	1719.66	12	143.30	30129.29	< 0.0001
significant					
A-Time	70.56	1	70.56	14834.96	< 0.0001
B-Temperature	459.03	1	459.03	96509.35	< 0.0001
C-concentration	298.43	1	298.43	62742.79	< 0.0001
AB0.32	1	0.32	66.52	0.0147	
AC51.84	1	51.84	10899.15	< 0.0001	
BC284.77	1	284.77	59870.83	< 0.0001	
A ² 3.84	1	3.84	807.59	0.0012	
B ² 5.84	1	5.84	1227.48	0.0008	
C ² 270.00	1	270.00	56766.10	< 0.0001	
A ² B137.57	1	137.57	28924.08	< 0.0001	
A ² C1.95	1	1.95	410.05	0.0024	
AB ² 19.36	1	19.36	4070.31	0.0002	
Pure Error	9.513E-003	2	4.756E-003		
Cor Total	1719.67	14			
Std. Dev.	0.069			R-Squared	1.0000
Mean	51.76			Adj R-Squared	1.0000
C.V. %	0.13			Pred R-Squared	N/A
PRESS	N/A			Adeq Precision	632.126

Çizelge 4.5.(devamı)

Coefficient Factor	Estimate	Standard df	95% CI Error	95% CI Low	High	VIF
Intercept	48.42	1	0.040	48.25	48.59	
A-Time	4.20	1	0.034	4.05	4.35	2.00
B-Temperature	10.71	1	0.034	10.56	10.86	2.00
C-concentration	-8.64	1	0.034	-8.79	-8.49	2.00
AB0.28	1	0.034	0.13	0.43	1.00	
AC-3.60	1	0.034	-3.75	-3.45	1.00	
BC-8.44	1	0.034	-8.59	-8.29	1.00	
A ² -1.02	1	0.036	-1.17	-0.87	1.01	
B ² -1.26	1	0.036	-1.41	-1.10	1.01	
C ² 8.55	1	0.036	8.40	8.71	1.01	
A ² B-8.29	1	0.049	-8.50	-8.08	2.00	
A ² C0.99	1	0.049	0.78	1.20	2.00	
AB ² -3.11	1	0.049	-3.32	-2.90	2.00	

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 R &= \\
 +48.42 & \\
 +4.20 & * A \\
 +10.71 & * B \\
 -8.64 & * C \\
 +0.28 & * A * B \\
 -3.60 & * A * C \\
 -8.44 & * B * C \\
 -1.02 & * A^2 \\
 -1.26 & * B^2 \\
 +8.55 & * C^2 \\
 -8.29 & * A^2 * B \\
 +0.99 & * A^2 * C \\
 -3.11 & * A * B^2
 \end{aligned}$$

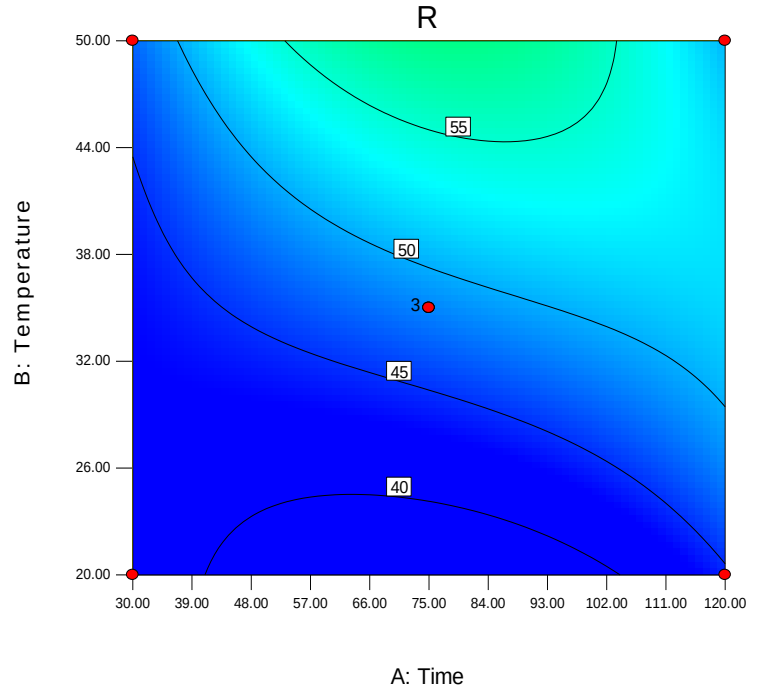
Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 R &= \\
 +78.55676 & \\
 -1.50092 & * \text{Time} \\
 -1.50684 & * \text{Temperature} \\
 +2.53124\text{E-}003 & * \text{concentration} \\
 +0.062883 & * \text{Time} * \text{Temperature} \\
 -1.53918\text{E-}004 & * \text{Time} * \text{concentration} \\
 -5.65327\text{E-}004 & * \text{Temperature} * \text{concentration} \\
 +8.56035\text{E-}003 & * \text{Time}^2 \\
 +0.017458 & * \text{Temperature}^2 \\
 +8.63745\text{E-}006 & * \text{concentration}^2 \\
 -2.73045\text{E-}004 & * \text{Time}^2 * \text{Temperature} \\
 +4.90105\text{E-}007 & * \text{Time}^2 * \text{concentration} \\
 -3.07284\text{E-}004 & * \text{Time} * \text{Temperature}^2
 \end{aligned}$$

Fonksiyonda Y; adsorpsiyon verimini (%), X_1 ; adsorpsiyon süresini (dak), X_2 ; adsorpsiyon sıcaklığını ($^{\circ}\text{C}$), X_3 ; başlangıçtaki kurşun iyon derişimini (mg/l) göstermektedir. Her bir parametrenin önem derecesi, o parametreye ait Çizelge 4.5'te verilen 'F-Value' ve 'p_Value' değerlerinden belirlenmiştir. 'F-Values' arttıkça 'p-Values' azaldıkça parametrenin verim üzerindeki önemi de artar. Dolayısıyla adsorpsiyon verimi en çok sıcaklık ve başlangıçtaki iyon derişiminden etkilenmektedir. Ayrıca modeldeki bütün terimlerin 'prob>F<0.05' kriterini sağlaması, bütün terimlerin istatistiksel olarak geçerli olduğu anlamını taşımaktadır. Başka bir deyişle bu üretilen fonksiyon, sistemi tam olarak modellemektedir.

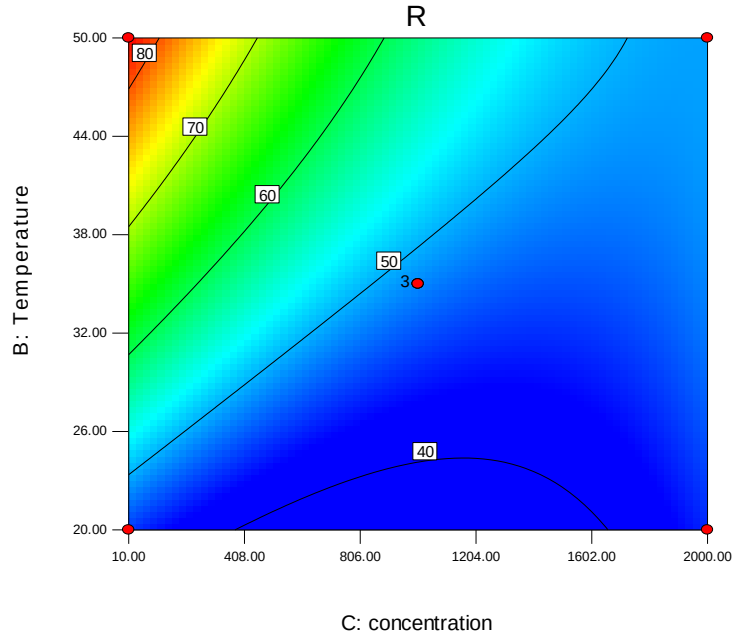
Sistemi modelleyen fonksiyon ve yazılım programı aracılığıyla adsorpsiyona belirlenen parametrelerin etkisini ifade eden kontur grafikleri ve cevap yüzeyleri elde edilmiştir. Şekil 4.1.'de mordenit tarafından adsorplanan 1005 mg/L kurşun çözeltisinin sıcaklığa karşı süre parametresinin derişimini gösteren kontur grafiğı verilmiştir. Grafiğı göre; sıcaklık sabit tutulup adsorpsiyon süresi artırıldığında verim artış gözlenmiştir. Şekil 4.2.'de de 75 dk'lık adsorpsiyon süresinde sıcaklık-derişim parametrelerine ait kontur grafiğı verilmiştir. Grafiğı göre; sıcaklık sabit tutulduğunda kurşun konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir. Şekil 4.3.'te ise, 35 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta süre-derişim parametrelerine ait kontur grafiğı verilmiştir. Grafiğı göre; adsorpsiyon süresi sabit tutulduğunda kurşun konsantrasyonu arttıkça yine verimin düştüğü gözlenmiştir. Şekil 4.4., 4.5., 4.6., 4.7.'de de sırasıyla aynı parametreleri içeren üç boyutlu cevap yüzeyleri verilmiştir. ANOVA tablosundan da görüldüğü gibi iyon derişimi arttıkça verim düşmekte, sıcaklık arttıkça ve iyon derişimi azaldıkça artmaktadır. Adsorpsiyon süresinin etkisi diğer ana parametrelerinki kadar etkili değildir. En yüksek birleşik etki sıcaklık-derişim ikilisinde gözlenmektedir.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 R
 ● Design Points
 83.5
 42.915
 X1 = A: Time
 X2 = B: Temperature
 Actual Factor
 C: concentration = 1005.00



Şekil 4.1. Sıcaklık-Süre parametrelerine ait kontur grafiği

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 R
 ● Design Points
 83.5
 42.915
 X1 = C: concentration
 X2 = B: Temperature
 Actual Factor
 A: Time = 75.00



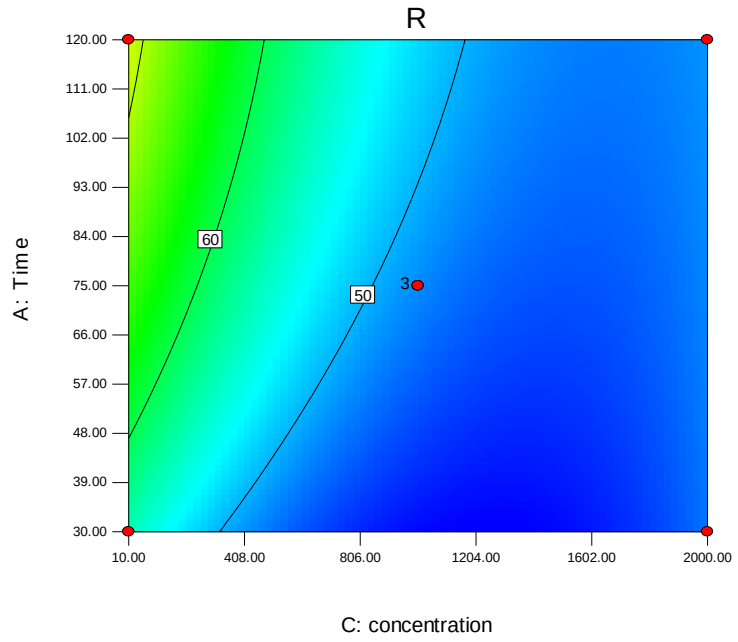
Şekil 4.2. Sıcaklık-Derişim parametrelerine ait kontur grafiği

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

R
● Design Points
83.5
42.915

X1 = C: concentration
X2 = A: Time

Actual Factor
B: Temperature = 35.00



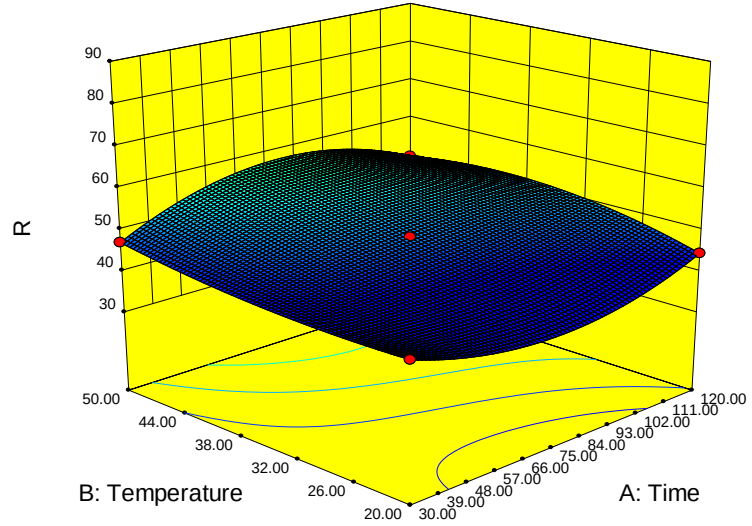
Şekil 4.3. Süre-Derişim parametrelerine ait kontur grafiği

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

R
● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value
83.5
42.915

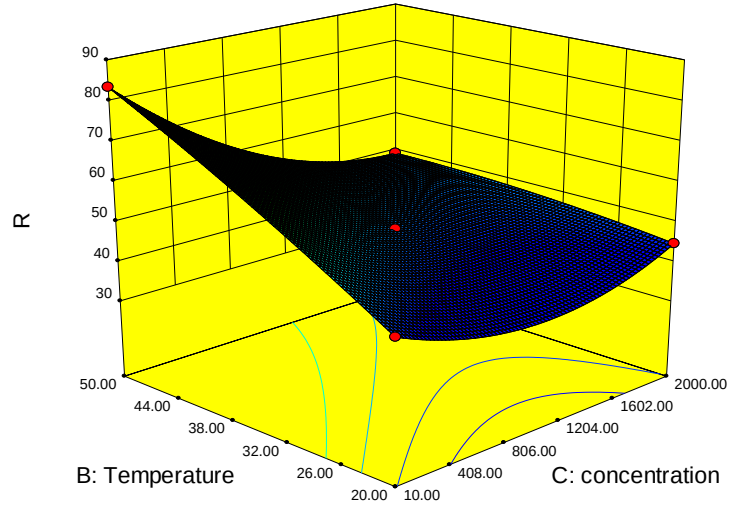
X1 = A: Time
X2 = B: Temperature

Actual Factor
C: concentration = 1005.00



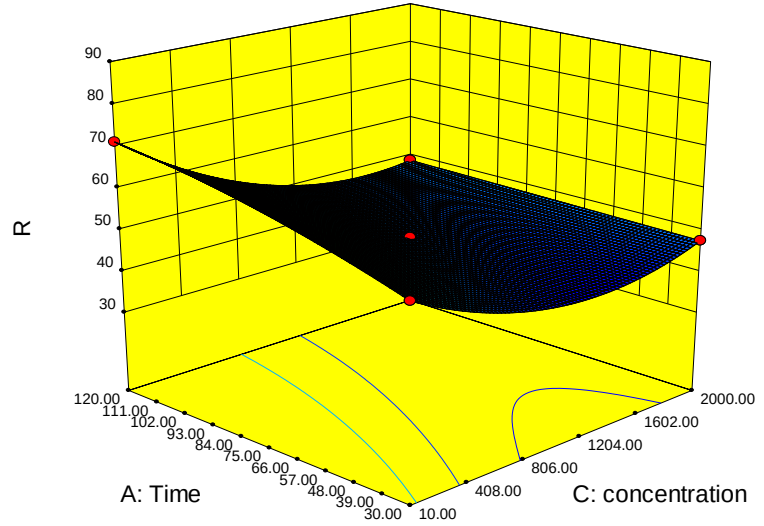
Şekil 4.4. Sıcaklık-Süre parametrelerine ait cevap yüzeyi

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 R
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 83.5
 42.915
 X1 = C: concentration
 X2 = B: Temperature
 Actual Factor
 A: Time = 75.00



Şekil 4.5. Sıcaklık-Derişim parametrelerine ait cevap yüzeyi

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 R
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 83.5
 42.915
 X1 = C: concentration
 X2 = A: Time
 Actual Factor
 B: Temperature = 35.00



Şekil 4.6. Süre-Derişim parametrelerine ait cevap yüzeyi

4.2. Optimizasyon

Optimizasyon için daha öncede belirtildiği gibi sayısal optimizasyon kullanılmıştır. Materyal ve Yöntem kısmında belirtilen optimizasyon kriterleri bilgisayar programına girilmiştir. Mordenit'in seyreltik ve derişik kurşun çözeltilerinde kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla başlangıçtaki kurşun derişimi için farklı 'target' değerleri seçilmiştir. Yazılım programının target=10, 100, 500, 1000 ve 2000 değerleri için bulduğu çözümler Çizelge 4.6., 4.7., 4.8., 4.9., 4.10.'da verilmiştir.

En seyreltik kurşun çözeltisi için yazılım programı 33 tane (Çizelge 4.6.), daha az seyreltik çözelti için 14 tane (Çizelge 4.7.), az derişik çözelti için 10 tane (Çizelge 4.8.), daha derişik çözelti için 13 tane (Çizelge 4.9.) ve en derişik çözelti için de 16 tane (Çizelge 4.10.) çözüm bulunmuştur. Bu çözümlerin içerisinde en yüksek 'desirability' ve en yüksek verim (R) değerini içeren her bir çözelti türüne ait üç çözüm Çizelge 4.11'de özetlemiştir.

Çizelge 4.6. En seyreltik kurşun çözültisi için yazılım programı çözümleri

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Time	is in range	30	120	1	1	3
B:Temperature	is in range	20	50	1	1	3
C:concentration	is target = 10.00		10	2000	1	1 3
R	maximize	42.915	83.5	1.03722	1	3

Solutions

Number	Time	Temperature	concentration	R	Desirability	Selected
1	75.00	50.00	10.00	83.5	1.000	
2	89.47	49.68	10.00	83.7369	1.000	
3	81.71	49.77	10.00	83.7726	1.000	
4	75.56	49.97	10.00	83.5292	1.000	
5	87.15	49.91	10.00	84.0085	1.000	
6	84.47	49.49	10.00	83.5727	1.000	
7	78.52	49.89	10.00	83.712	1.000	
8	91.42	49.62	10.00	83.6041	1.000	
9	90.13	49.95	10.00	83.9651	1.000	
10	89.91	49.69	10.00	83.7294	1.000	
11	93.14	49.80	10.00	83.6527	1.000	
12	89.47	49.92	10.00	83.9585	1.000	
13	79.05	49.83	10.00	83.6836	1.000	
14	73.54	50.00	10.00	83.3279	0.998	
15	79.40	50.00	21.19	83.5	0.997	
16	66.06	50.00	10.00	82.1068	0.982	
17	110.39	50.00	10.00	81.0372	0.968	
18	59.40	50.00	10.00	80.5383	0.961	
19	115.23	50.00	10.00	79.7092	0.950	
20	115.61	50.00	10.00	79.5964	0.949	
21	102.99	50.00	69.84	80.4688	0.946	
22	108.23	45.92	10.00	79.1909	0.943	
23	78.38	50.00	99.29	80.7933	0.943	
24	107.74	45.51	10.00	78.9743	0.941	
25	94.20	44.65	10.00	78.9245	0.940	
26	87.57	44.83	10.00	78.8972	0.939	
27	119.23	44.38	10.00	76.7839	0.910	
28	120.00	27.47	10.00	64.7083	0.724	
29	87.18	50.00	493.26	69.0701	0.693	
30	120.00	20.64	10.00	56.7395	0.572	
31	30.00	20.00	1617.41	48.8549	0.162	
32	30.00	20.00	1632.25	49.0786	0.162	
33	30.00	20.14	1594.64	48.4579	0.161	

33 Solutions found

Çizelge 4.7. Daha az seyreltik kurşun çözeltileri için yazılım programı çözümleri

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Time	is in range	30	120	1	1	3
B:Temperature	is in range	20	50	1	1	3
C:concentration	is target =	100.00	10	2000	1	1 3
R	maximize	42.915	83.5	1.03722	1	3

Solutions					
Number	Time	Temperature	concentration	R	Desirability
1	85.21	50.00	100.00	81.0066	0.968
2	86.93	50.00	100.00	80.992	0.967
3	80.36	50.00	100.00	80.8867	0.966
4	83.55	50.00	102.25	80.9171	0.966
5	80.89	49.70	100.00	80.6117	0.962
6	88.55	50.00	116.06	80.4104	0.956
7	78.87	50.00	117.71	80.2188	0.953
8	110.83	50.00	100.00	77.7032	0.923
9	57.67	50.00	100.00	77.1765	0.916
10	56.84	50.00	100.00	76.9411	0.913
11	118.76	50.00	100.00	75.3393	0.890
12	30.00	20.00	1617.11	48.8504	0.166
13	30.00	20.00	1631.08	49.0614	0.166
14	30.00	20.14	1594.64	48.4579	0.164

14 Solutions found

Çizelge 4.8. Az derişik kurşun çözeltileri için yazılım programı çözümleri

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Time	is in range	30	120	1	1	3
B:Temperature	is in range	20	50	1	1	3
C:concentration	is target =	500.00	10	2000	1	1 3
R	maximize	42.915	83.5	1.03722	1	3

Solutions					
Number	Time	Temperature	concentration	R	Desirability
1	82.30	50.00	500.00	69.003	0.795
2	82.82	50.00	500.00	69.0019	0.795
3	81.78	50.00	500.05	69.0002	0.795
4	84.11	50.00	500.00	68.9878	0.795
5	61.91	50.00	500.00	66.9828	0.763
6	113.78	44.59	500.00	63.2637	0.699
7	109.51	50.00	761.96	58.6596	0.556
8	30.00	20.00	1617.11	48.8504	0.186
9	30.00	20.00	1632.25	49.0786	0.186
10	30.00	20.14	1594.64	48.4579	0.185

10 Solutions found

Çizelge 4.9. Daha derişik kurşun çöztisi için yazılım programı çözümleri

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Time	is in range	30	120	1	1	3
B:Temperature	is in range	20	50	1	1	3
C:concentration	is target =	1000.00	10	2000	1	1 3
R	maximize	42.915	83.5	1.03722	1	3

Solutions					
Number	Time	Temperature	concentration	R	Desirability
1	79.48	50.00	863.08	60.5769	0.603
2	79.85	50.00	862.45	60.5889	0.603
3	79.15	50.00	869.20	60.4547	0.603
4	78.69	50.00	854.25	60.7504	0.603
5	78.89	50.00	888.02	60.084	0.603
6	80.68	50.00	900.43	59.8332	0.602
7	80.85	50.00	814.48	61.5637	0.602
8	81.83	50.00	799.10	61.8751	0.602
9	30.00	20.00	1617.11	48.8504	0.228
10	30.00	20.00	1632.25	49.0786	0.228
11	30.00	20.14	1594.64	48.4579	0.227
12	30.00	20.18	1621.60	48.8382	0.227
13	30.00	20.29	1589.03	48.3122	0.225

13 Solutions found

Çizelge 4.10. En derişik kurşun çöztisi için yazılım programı çözümleri

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Time	is in range	30	120	1	1	3
B:Temperature	is in range	20	50	1	1	3
C:concentration	is target =	2000.00	10	2000	1	1 3
R	maximize	42.915	83.5	1.03722	1	3

Solutions					
Number	Time	Temperature	concentration	R	Desirability
1	30.00	20.00	2000.00	55.8529	0.553
2	30.84	20.00	2000.00	55.4959	0.545
3	30.00	20.00	1974.27	55.3037	0.537
4	120.00	25.22	2000.00	50.7837	0.427
5	120.00	25.39	2000.00	50.7826	0.427
6	120.00	25.75	2000.00	50.7767	0.427
7	79.45	50.00	863.46	60.5693	0.425
8	79.65	50.00	853.68	60.7653	0.425
9	80.46	50.00	866.01	60.5139	0.425
10	80.17	50.00	831.19	61.2217	0.425
11	77.59	50.00	879.04	60.2462	0.425
12	69.02	50.00	2000.00	49.4993	0.389
13	69.45	50.00	2000.00	49.4984	0.389
14	69.23	49.78	2000.00	49.4931	0.389
15	75.00	48.58	2000.00	49.3615	0.385
16	97.15	36.07	2000.00	48.6345	0.362

16 Solutions found

Çizelge 4.11. En yüksek verim (R) değerini içeren her bir çözelti türüne ait çözümler

NO	KRİTER	ÇÖZÜM	İSTENEBİLİRLİK
1	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	87,15 49,91 84,0085 10,0	1,000
2	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	90,13 49,95 83,9651 10,0	1,000
3	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	89,42 49,92 83,9585 10,0	1,000
4	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	85,21 50,00 81,0066 100,0	0,968
5	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	86,93 50,00 80,992 100,0	0,967
6	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	83,55 50,00 80,9171 100,0	0,966
7	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	82,30 50,00 69,003 500,00	0,795

4.11. (devam)

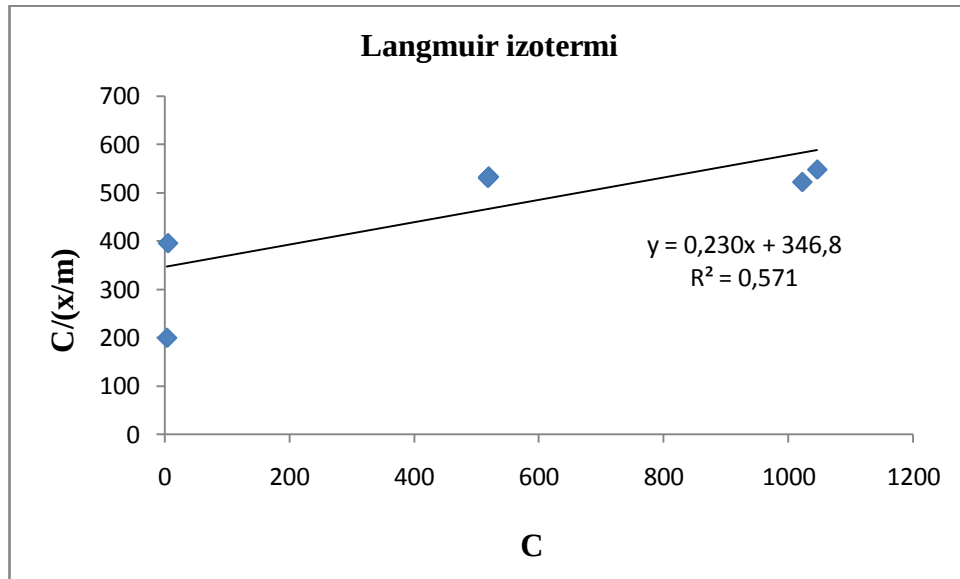
8	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	82,82 50,00 69,0019 500,00	0,795
9	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	81,78 50,00 69,0002 500,05	0,795
10	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	81,83 50,00 61,8751 799,10	0,602
11	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	80,85 50,00 61,5637 814,48	0,602
12	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	78,69 50,00 60,7504 854,25	0,603
13	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	30,00 20,00 55,8529 2000,00	0,553
14	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	30,84 20,00 55,4959 2000,00	0,545
15	Adsorpsiyon Süresi (dk) Adsorpsiyon Sıcaklığı (°C) Kurşun giderimi (%) Başlangıçtaki kurşun derişimi (mg/L)	30,00 20,00 55,3037 1974,27	0,537

4.3. Adsorpsiyon İzoterm Verileri

Bir zeolit çeşidi olan mordenitin, sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının giderilmesi üzerinde Langmuir, Freundlich, BET, D-R izotermlerine uygunluk durumu incelenmiştir. Uygunluğun hangi izoterm üzerinde olduğuna karar verirken korelasyon katsayılarının sonuçlarına göre değerlendirme yapılmıştır. Uygunluğun ölçüsü ise korelasyon katsayısının bire yakınlığıdır. Korelasyon katsayısı bire yaklaştıkça uygunluğun artmakta olduğu bilinmektedir (Chio ve Li, 2002; Başıbüyük ve Forster, 2003).

4.3.1. Langmuir izotermi

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler yardımıyla Langmuir izotermi incelenmiş ve izoterm katsayıları hesaplanmıştır. Denge derişimi (C_e) ve dengede birim adsorbent kütlesine adsorplanan kurşun miktarı (q_e) değerleri kullanılarak sonuçların Langmuir izotermine uygunluğu incelenmiştir. Langmuir izoterm grafiği Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Hesaplanan Langmuir izoterm modelinin sabitleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Deneylerden elde edilen sonuçların Langmuir izotermine uyarlanmış hali

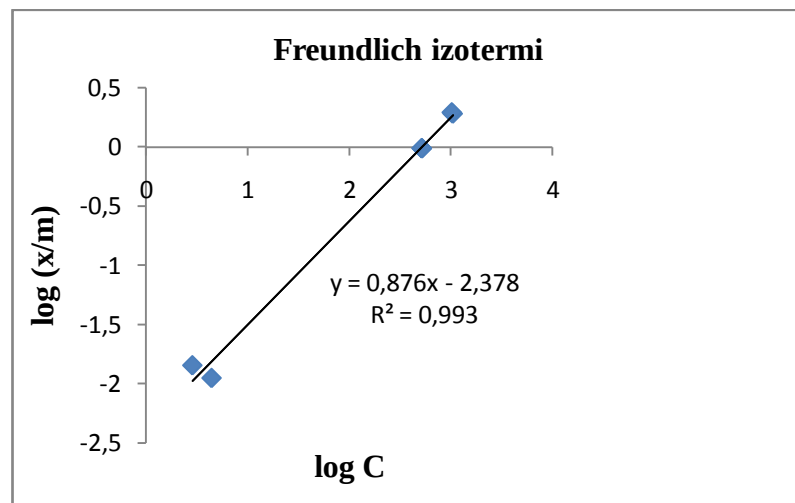
Çizelge 4.12. Langmuir izoterm katsayıları

Adsorbent	Adsorbat	Langmuir İzotermi		
		a	b	R ²
Mordenit	Kurşun İyonları	0,0006	4,387	0,571

Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen veriler incelendiğinde düşük korelasyon katsayısı (0,571) nedeniyle adsorpsiyon Langmuir izoterm modeline uyum sağlamamıştır. Bu durum adsorpsiyonun, tek tabaka adsorpsiyon olmadığını ve yüzeylerin homojen olmadığını göstermektedir.

4.3.2. Freundlich izotermi

Mordenitin sulu çözeltilerden kurşunu adsorplamasında elverişliliğinden bahsetmek için Freundlich izotermine uygunluğuna ve n katsayısına da bakılmalıdır. Freundlich izoterm grafiği Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilen ve diğer bazı çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılabilmesi amacıyla Freundlich izoterm katsayıları ise Çizelge 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Deneylerden elde edilen sonuçların Freundlich izotermine uyarlanmış hali

Çizelge 4.13. Freundlich izoterm katsayıları

Adsorbent	Adsorbat	Freundlich izotermi		
		Kf	n	R ²
Mordenit	Kurşun İyonları	0,0041	1,141	0,993

Adsorpsiyon işleminde korelasyon katsayısının bire çok yakın olması Freundlich izoterm modeline uygun olduğunu göstermiştir. Kurşun gideriminde sistemin Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi kurşun adsorpsiyonu için yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin görev aldığını göstermektedir. Sistemde n değerinin (Çizelge 4.13) birden büyük olması adsorplanabilirliğin iyi olduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm modeline iyi uyum olmasının sebebi çalışılan konsantrasyon aralığında Freundlich eşitliğine göre konsantrasyon arttıkça adsorplayıcının adsorpsiyon kapasitesinin de artmasıdır.

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

4.4.1. İntegral yöntemi

Deney sonuçlarından yararlanılarak reaksiyonun derecesini bulmak için integral yöntemi kullanılmıştır. Sabit hacimli, kesikli bir reaktörde, 20 °C’de, 1005 mg kurşun derişiminin zamanla değişimi ölçülmüştür. İntegral yönteminin deneysel sonuçlara uygulanması ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.14’ de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Zamanla kurşun konsantrasyonunun değişimi

Zaman (s)	0	1800	7200
Derişim (mg/L)	1005	573,7	557,5

Çizelge 4.14.'de verilen değerler için ilk önce sıfırıncı dereceden varsayım yapılmıştır. Denklik;

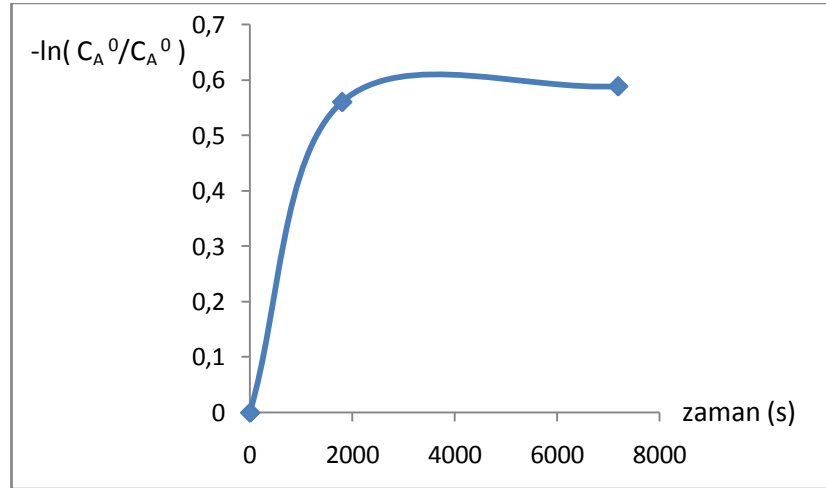
$$-r_A = k * C_A^0 \quad (4.1)$$

Denklikte derişim zamanla değişmediği için sıfırıncı dereceden denkleme uyum sağlanamamıştır.

İkinci olarak denkliğin birinci dereceden olabileceği varsayımı yapılmıştır. Denklik;

$$-r_A = k * C_A^1 \quad (4.2)$$

$-\ln(C_A/C_A^0)$ ' a karşılık t (zaman) grafiği çizilmiştir.

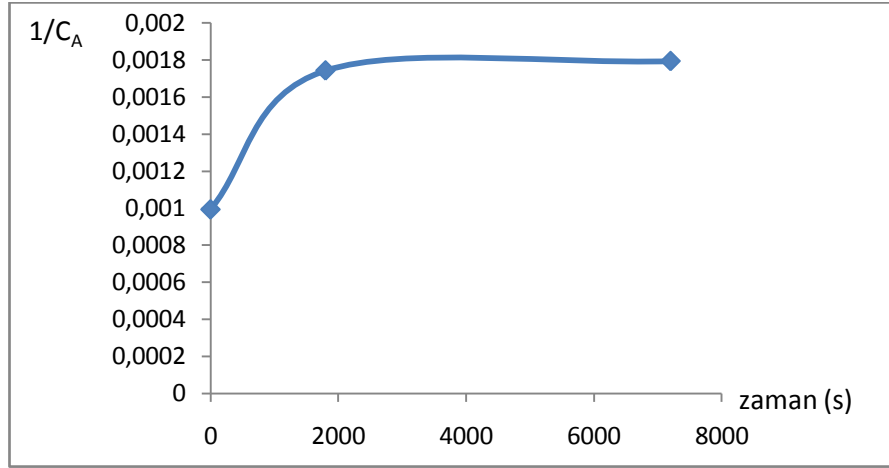


Şekil 4.9. Birinci dereceden varsayım grafiği

Şekil 4.9.'dan da görüldüğü gibi denklem birinci dereceden değildir. Bu yüzden ikinci dereceden denklem varsayımına geçilmiştir. Denklik; C_A^0

$$-r_A = k * C_A^2 \quad (4.3)$$

$1/C_A$ 'ya karşı t grafiği çizilmiştir.



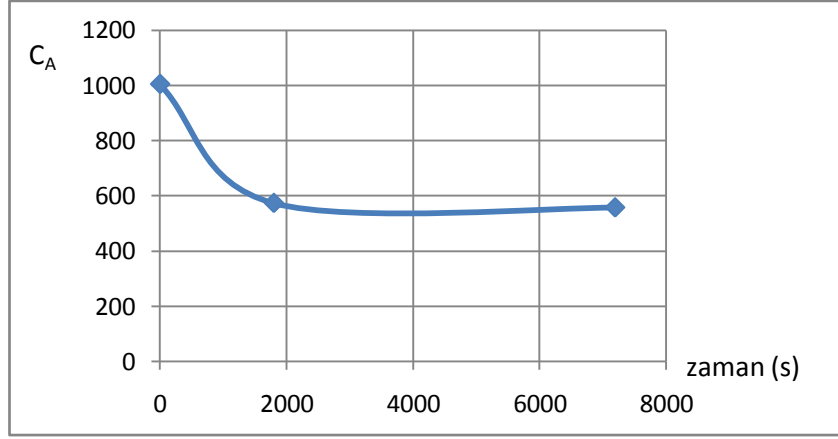
Şekil 4.10. İkinci dereceden varsayım grafiği

Şekil 4.10.'dan görüldüğü gibi bir doğru elde edilememiştir ve denklem ikinci dereceden de değildir. Denklem sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceden varsayımların hiç birine uyum sağlamamıştır. Denklemin derecesinin bulmak için kesirsel yaşam metoduna geçilmiştir.

Kesirsel yaşam metodun da F değeri %80 olarak seçilmiştir. Bu durumda eşitlik;

$$t_F = \frac{(0,8)^{1-n} - 1}{k(n-1)} * C_{A0}^{1-n} \quad (4.4)$$

olmuştur. Öncelikle C_A - t grafiği çizilip verilerden geçen en önemli eğri çizilmiştir ve eğri kullanılarak Çizelge 2.15. doldurulmuştur.

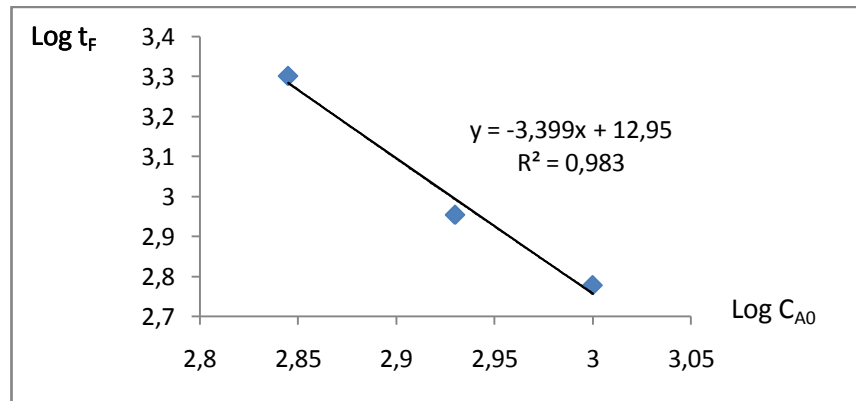


Şekil 4.11. C_A - t grafiği

Çizelge 4.15. Kesirsel yaşam metodu verileri

C_{A0}	C_A	t_F	$\text{Log } t_F$	$\text{Log } C_{A0}$
1000	800	600	2,778	3
850	680	900	2,954	2,93
700	560	2000	3,301	2,845

Son olarakta $\text{Log } t_F$ ye karşı $\text{Log } C_{A0}$ grafiği çizilip doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi bulunmuştur.



Şekil 4.12. Reaksiyon derecesinin hesaplanması

Reaksiyon derecesi (n) 20 °C’de, 1005 mg başlangıç kurşun derişimi için ‘4.39’ olarak bulunmuştur. Bulunan değerler denklemde yerine konulduğunda hız sabiti k $3,75 \cdot 10^{-14}$ bulunmuştur.

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemini termodinamiksel yönden incelemek, işlemin uygulanabilirliği açısından önemlidir. İşlemin Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelmesini işaret etmektedir (Aksu, 2002; Ho, 2003).

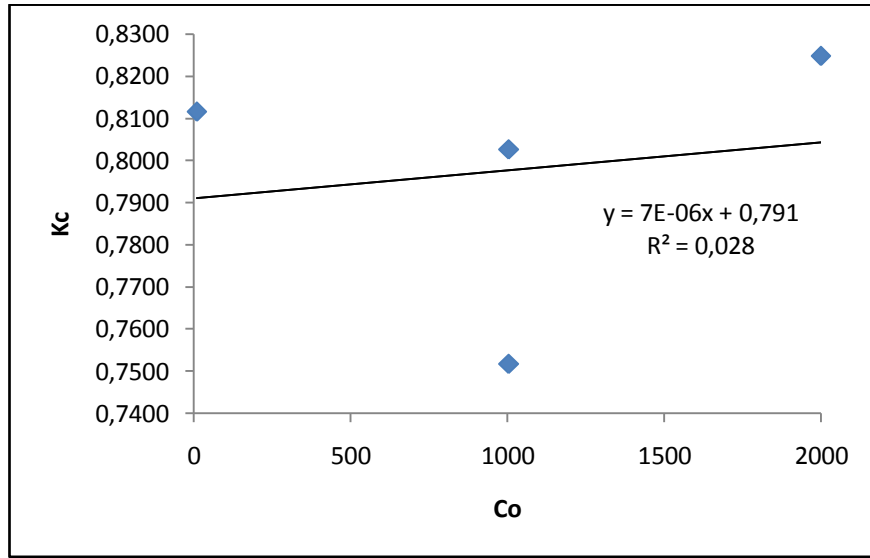
Eşitlik 2.24 yardımıyla elde edilen Kc denge sabiti değerlerinin başlangıç kurşun konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun (Şekil 4.13-15) kesim noktası Kc^0 değerini verecektir. Bulunan bu Kc^0 değeri eşitlikte yerine konulduğunda Gibbs serbest enerjileri bulunur. Aşağıda Çizelge 4.16.’da bu çalışmada elde edilen Gibbs serbest enerjileri verilmiştir.

Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklardaki Gibbs Serbest Enerjilerinin karşılaştırılması

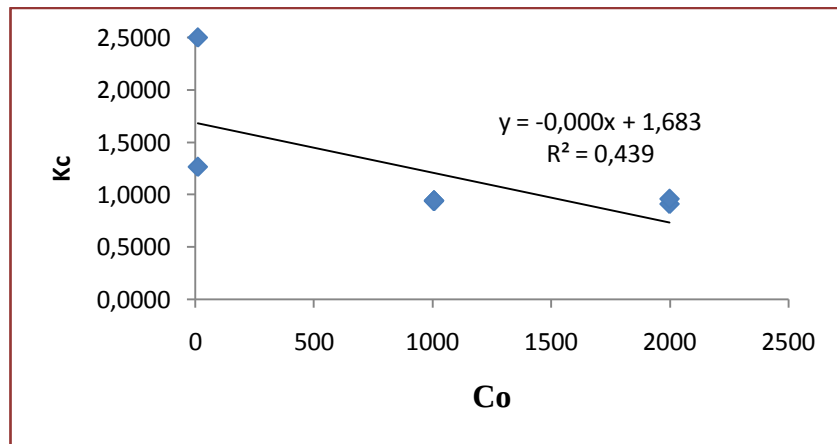
Adsorbent	Adsorbat	T (Sıcaklık K)	Kc^0	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0	ΔH^0
Mordenit	Kurşun iyonları	293,15	0,791	571,4374	15,91	-4737
		308,15	1,683	-1333,6995		
		323,15	3,55	-3403,87		

Bu çalışma için bulunan Gibbs serbest enerjileri Çizelge 4.16.’dan da görüldüğü gibi 293,15 K için pozitif, 308,15 K, 323,15 K için ise negatif bulunmuştur. Bu durum 308,15 K, 323,15 K’deki adsorplama işleminin sisteme dışarıdan hiçbir enerji eklemesi olmadan çok yavaş fakat kendiliğinden olduğunu göstermektedir. 293,15 K için ise adsorplanma işleminin kendiliğinden olmadığını, adsorpsiyon işlemi için dışarıdan enerjiye ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

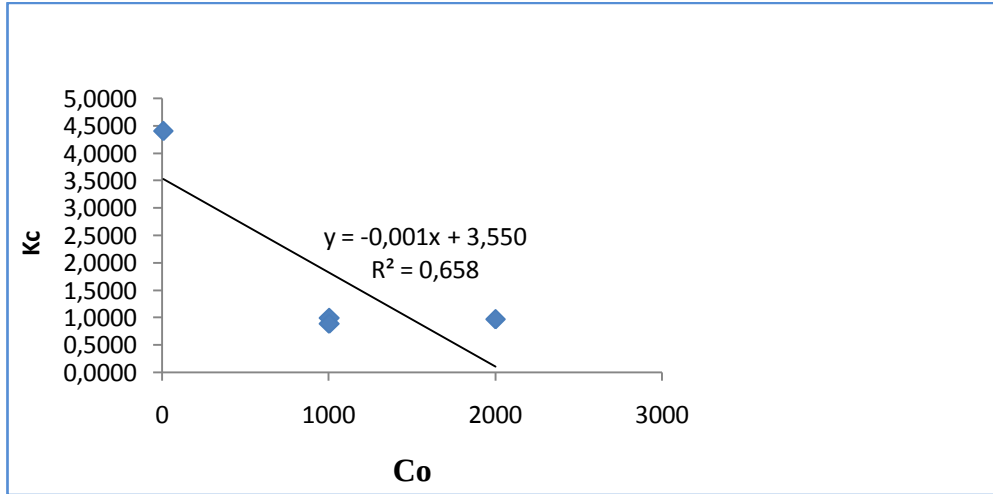
Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri eşitlik 2.26 kullanılarak elde edilmiştir. ΔH^0 ve ΔS^0 bulunurken $\ln K_C^0$ a karşılık $1/T$ grafiği çizilmiş; eğimi ve kesim noktasından bu değerler elde edilmiştir. Negatif ΔH^0 değeri adsorpsiyonun ekzotermik olarak meydana geldiğine, pozitif ΔS^0 değeri ise adsorbent yüzeyinde bazı yapısal değişimlerin olabileceğine işaret etmektedir.



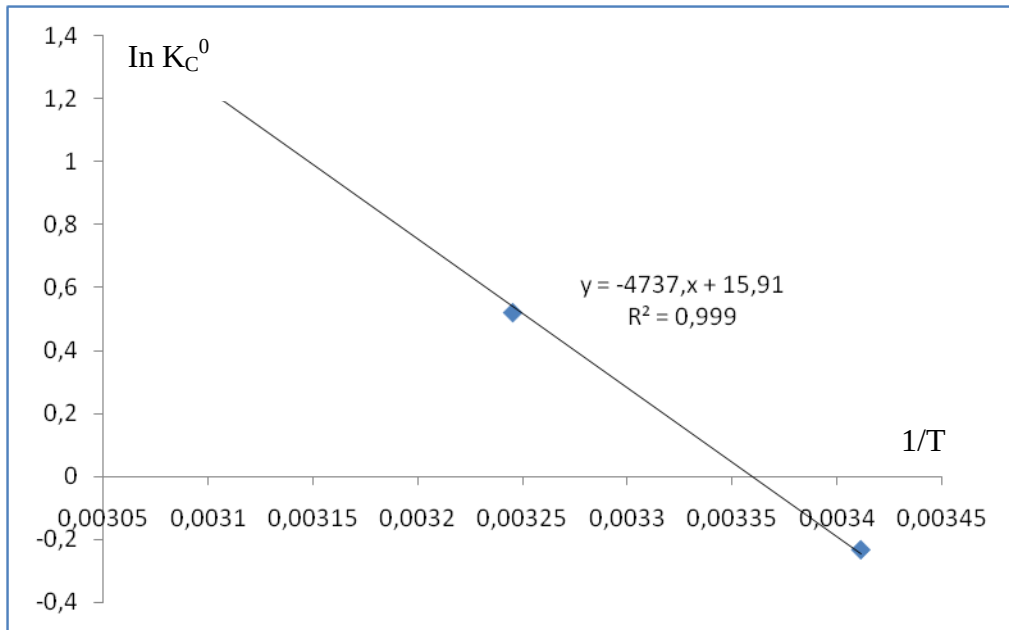
Şekil 4.13. 293,15 °K için K_C^0 Sabitinin Bulunması



Şekil 4.14. 308,15 °K için K_C^0 Sabitinin Bulunması



Şekil 4.15. 323,15 °K için K_c^0 Sabitinin Bulunması



Şekil 4.16. ΔH^0 ve ΔS^0 'nin Bulunması

5. SONUÇ

Bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- Bu çalışmada; kesikli sistemde doğal bir taş olan zeolitin bir türü olan mordenitin sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarını adsorplama kapasitesi incelenmiş olup mordenitin etkin bir adsorbent olduğu görülmüştür.
- Kesikli sistemde adsorpsiyonun üzerine temas süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun başlangıç kurşun konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklıktan etkilendiği görülmüştür.
- Kesikli sistemde maksimum adsorpsiyonun % 84 olduğu bulunmuştur.
- Kurşun iyonlarının mordenit tarafından adsorpsiyonu, Freundlich izotermine ($K_F = 0,0041$; $n = 1,141$; $R^2 = 0.993$); Langmuir izotermine ($a = 0,0006$; $b = 4,387$; $R^2 = 0,571$) göre daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.
- 20 °C’de, 1005 mg başlangıç kurşun derişimi için adsorpsiyon hızının ‘4.4.’ derceden hız denkleminde uyum sağladığı görülmüştür.
- Üç sıcaklıkta da termodinamik açıdan incelendiğinde 35 °C ve 50 °C de Gibbs serbest enerjileri negatif olarak bulunmuştur. Bunun sonucu olarak her iki adsorpsiyon işleminin de kendiliğinden gerçekleştiği saptanmıştır.

Yukarıdaki sonuçlar ışığında mordenitin kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabileceği sonucuna varılabilir.

Bu çalışma sonucunda, aşağıdaki önerilerin geliştirilmesi durumunda daha gelişmiş sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir:

- Daha yüksek sıcaklık, mordenitin modifiye edilerek kullanılması ve karıştırma hızı etkilerinin incelenmesi,

- Kurşun iyonlarının yüksek konsantrasyonlarında dahi giderim veriminin yüksek olabileceği sistemlerin incelenmesi,
- Mordenitin daha ayrıntılı olarak yapısının incelenmesi ve farklı zeolit çeşitlerinin adsorpsiyon işleminde alternatif olabilirliğinin incelenmesi,
- Kurşun iyonlarının atık sulardan mordenitle giderim veriminin incelenmesi,
- Mordenitle giderimde farklı ağır metallerin kullanımının incelenmesi.

6. KAYNAKLAR

- Ağım, B., 2003. Atık sulardan Kurşun Gideriminde Sepiyolitın Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A., Demircan, Z., 1999. Biosorption of Iron (III)-Cyanide Complex Anions To *Rhizopus Arrhizus*: Application of Adsorption Isotherms. Process Biochem., 34, 483-491.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. Waste Management, 21, 695-702.
- Aksu, Z. ve Akpınar, D., 2001. Competitive Biosorption of Phenol and Chromium(VI) from Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering Journal, 7, 183-193.
- Aksu, Z., 2002. Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of The Batch Biosorption of Nickel (II) Ions Onto *Chlorella Vulgaris*. Process Biochemistry, 38, 89-99.
- Anonim, 1998. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği (İMİB), Türkiye Kurşun Envanteri.
- Anonim, 2000. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demirdışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Dpt: 2537- Öik: 553, Ankara.
- Anonim, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu. Dpt: 2628 - Öik: 639, Ankara.
- Anonim, 2003. Kurşun Zehirlenmesi. Centro Laboratuvarları, Akredite Laboratuvar.
- Anonymous, 1979. Development Document For Effluent Guidelines And Standarts For The Paint Formulating, Epa-440/1-79/049-B, Usa.
- Anonymous, 2006. Aerosol & Particulate Research Laboratuvar.
- Balkaya, N., Cesur, H., 2002. Fosfojips Kullanılarak Kurşun Giderimi. Çevre Koruma Ve Araştırma Vakfı, 11(42), 27-29.
- Basıbuyuk, M., Forster, C., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of Basic Dye on to Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38, 1311-1316.
- Benefield, L., Judkins, J., Weand, B., 1982. Process Chemistry For Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall.

- Brigatti Mf., Lugli C., Poppi L., 2000. Kinetics Of Heavy Metal Removal And Recovery in Sepiolite, Appl Clay Sci, 16, 45-57.
- Çelik, N., 2005. Doğal Zeolitlerin Bakır Gideriminde Kullanılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Çetinel, G., 1993. Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit. Maden Tetkik Arama, Fizibilite Etüd Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, 1-31, Ankara.
- Chu, H., Chen, K., 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes From Wastewater By Biomass. Process Bio, 37, 595- 600.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorption- From Theory to Practise Advances in Colloid and Interface Science. 93, 135-224.
- Dakıky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer’eb, M., 2002. Selective Adsorption Of Chromium (VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. Advances In Environ. Res, 6, 533-540.
- Hanson, A., 1995. Natural Zeolites. Industrial Minerals, Many Merits, Meagre Markets, 339, 40-55.
- Helios, R., 1985. Sorption of Ni, Zn and Cd on Sepiolite, Clay Miner, 20, 525-527.
- Ho, Y., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. Process Biochem, 34, 451-465.
- Ho, Y., 2003. Removal of Copper Ions From Aqueous Solution By Tree Fern. Water Research, 37, 2323-2330.
- Ho, Y., Wang, C., 2004. Pseudo-Isotherms For The Sorption Of Cadmium Ion Onto Tree Fern. Process Biochem, 39, 759-763.
- Kara M., Yuzer H., Sabah E., Çelik M., 2003, Adsorption of Cobalt From Aqueous Solutions Onto Sepiolite, Water Research, 37, 224-232.
- Keskinkan, O., Göksu, M., Yüceer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (Myriophyllum Spicatum). Process Biochem, 39(2), 179-183.
- Köktürk, U., Yılmaz, H., Baykal, A., 1995. Bigadiç Zeolitlerinde X-Işını Mikroprob Cihazı ile Belirlenen Kanserojen Lifsi Yapılaşmalar. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bornova, İzmir.
- Ng, Y., Mckay, W., 2003. Equilibrium Studies For The Sorption of Lead From Effluents Using Chitosan. Chemosphere, 52, 1021-1030.

- Öztürk, M., 2004. Kurşunlu Benzin Tüketimi ve Kurşunun Etkileri. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Pala, A., 2006. Doğal Zeolitlerin Atıksuda Kurşun Gideriminde Kullanılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 74s, Konya.
- Pattersen S., Murray H., 1970, Clays, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, 185-200.
- Peters R., 1996. Industrial Wastewater Heavy Metal Removal, Crc Press.
- Rytwo G., Tropp D., Serban C., 2002. Adsorption of Diquat, Paraquat And Methyl Green on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations, Appl Clay Sci, 20, 273-282.
- Sariiz, K., Nuhoğlu, İ., 1992. Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği. Anadolu Üniversitesi, Yayın No. 636, Eskişehir.
- Seader J., Herley, 1998. Separation Process Principles, John Wiley&Sons, New York.
- Smith, J., (1981). Chemical Engineering Kinetics. Mcgraw-Hill. London.
- Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atık Suların Özellikleri ve Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, Yayın No: Mmf/Çev-89, İzmir.
- Yüce, A., 1998. Türkiye Kurşun Envanteri, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.
- Yücel, H., Çulfaz, A., 1984. Doğal ve Yapay Zeolitlerin Kullanım Alanları. ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, Cilt 3, Sayı 10, 1-20. Ankara.
- Wang, Xs., He, L., Hu, Hq., Wang J., 2008. Effet of Removal From Single Aqueous Solutions By A Locally Natural Mordenite: Equilibrium and Kinetic Modelling, Seperation Science and Technology, 43, 908-922.
- Waranusantıgul, P., Pokethıtyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E., 2003. Kinetics of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (Spirodela Polyrhiza). Environmental Pollution, 125, 385- 392.
- Wong, Y., Szeto, Y., Cheung, W., Mckay, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes on Chitosan –Equeilibrium Isotherm Analyses. Process Biochem, 39, 693-702.
- Wikipedia, 2011. İnternet Sitesi. <http://Tr.Wikipedia.Org/Wiki/Kur%C5%9fun>. Erişim Tarihi: 01.05.2011.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Havva TÜRKYILMAZ

Doğum Yeri ve Yılı: Eskişehir – 01/10/1988

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Hoca Ahmet Yesevi Lisesi (2002-2005)

Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi (2005-2009)

Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi (2010-devam ediyor)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Porsuk İş Sağlığı ve Güvenliği Çevre
Müşavirlik(2010)