

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

MANGAN OKSİT MİNERALİ
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE
KADMIYUM VE KURŞUN GİDERİMİ

Aylin SÖNMEZAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

MANGAN OKSİT MİNERALİ
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE
KADMIYUM VE KURŞUN GİDERİMİ

Aylin SÖNMEZAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/01/2011 tarih ve 2011-03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/02/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Aylın Sönmezay'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Y.Doç.Dr. M.Salim ÖNCEL

ÜYE

: Prof.Dr. Nilgün BAL KAYA

ÜYE

: Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarihi ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: MANGAN OKSİT MİNERALİ KULLANILARAK, SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE KADMİYUM VE KURŞUN GİDERİMİ.

YAZAR ADI: AYLİN SÖNMEZAY

Ağır metal kirliliği, önemli ve üzerinde durulması gereken çevre sorunlarından biridir. Su ve atık suda bulunan ağır metaller genellikle, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, filtrasyon, ters ozmos ve elektrodializ yöntemleriyle giderilebilir. Ancak bu yöntemler çoğu zaman pahalı ve zaman alıcı olduklarından ucuz ve yeni proseslere ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemi olarak tercih edilmiştir.

Bu çalışmada Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının mangan oksit minerali ile gideriminde adsorbent miktarı, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve bu metallerin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar tespit edilmiştir. Metallerin ikili olarak adsorpsiyonunun etkilerine de bakılmıştır. Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının mangan oksit ile giderimi izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan kinetik model çalışmalarında her ikisi için de deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. İzoterm çalışmalarında prosesin Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak optimum şartlar sağlandıktan sonra mangan oksit minerali, Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: REMOVAL OF CADMIYUM AND LEAD ADSORPTİYON FROM AQUEOUS SOLUTION USING MANGANESE OXİDE.

AUTHOR NAME: AYLİN SÖNMEZAY

Heavy metal pollution is one of the important environmental problems. There are several methods for treating metal contaminant effluent such as chemical precipitation, ion exchange, filtration, reverse osmosis and electrodialysis. However, many of these approaches can be cost effective or difficult for practical use. Adsorption is usually chosen as an advanced treatment method since it is simple, robust and environmental friendly.

In this study, the removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using manganese oxide under different experimental conditions such as adsorbent dosage, temperature and pH was investigated to find out optimum operating conditions. Binary removal of these two metals was also examined. Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions using manganese oxide was investigated using kinetic and isotherm models. Good correlation coefficients were obtained for the pseudo second-order kinetic model showing that the metal uptake process followed the pseudo-second order rate expression. The equilibrium process was well described by the Langmuir isotherm model.

It was found that the natural clay mineral manganese oxide can be used as an adsorbent to remove Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solution.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük emeği geçen ve bu süre zarfında her türlü kolaylığı sağlayan, bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamın başından sonuna kadar tüm aşamalarında gösterdiği yakın ilgi, sabır ve destekten dolayı Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli zamanını ayırarak tez savunmama katılan Prof. Dr. Nilgün BALKAYA'ya teşekkürlerimi sunmak isterim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında yanımda bulunan, karşılaştığımız zorluklarda desteğini ve sabrını eksik etmeyen dostum Belgin ERGÜL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen değerli aileme, özellikle bu tezin hazırlanması sırasında önemli katkıları olan Endüstri Mühendisi Okan GENÇOĞLU'na ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLO DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	2
1.2. Önceki Çalışmalar	3
2. MANGAN OKSİT MİNERALLERİ	9
2.1. Mangan Elementinin Tanımı	9
2.2. Mangan Oksit Minerallerinin Sınıflandırılması	9
2.2.1. Çalışmada Kullanılan Mangan Mineralleri	11
2.2.1.1. Pirolusit	11
2.2.1.2. Psilomelan	12
2.3. Burdur Bölgesindeki Manganez Zuhurları	12
3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBATLAR	14
3.1. Kurşun	14
3.2. Kadmiyum	16
4. ADSORPSİYON	19
4.1. Adsorpsiyon Türleri	20
4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	20
4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon(Kemisorpsiyon)	20
4.1.3. İyonik Adsorpsiyon	21
4.1.4. Biyolojik Adsorpsiyonu	22
4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler	22
4.2.1. Adsorbatın Özellikleri	23

4.2.2. Adsorbentin Özellikleri	23
4.2.3. Ortamın Özellikleri	23
4.2.3.1. Sıcaklık Etkisi	23
4.2.3.2. pH Etkisi	24
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	24
4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	24
4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	26
4.4. Adsorpsiyon Kinetikleri	26
4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	26
4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli	27
4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	28
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	28
5. MATERYAL VE METOD	31
5.1. Cihazlar	31
5.2. Kimyasal Maddeler	31
5.3. Adsorbent	31
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
6.1. Kinetik Çalışmalar	35
6.1.1. Zamanın Etkisinin İncelenmesi	35
6.1.2. Adsorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi	36
6.1.3. pH Değişiminin Etkisinin İncelenmesi	36
6.2. İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar	36
6.3. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları	37
7. SONUÇLAR	38
7.1. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi	38
7.2. Kadmiyum ve Kurşun Adsorpsiyon Kinetikleri	40
7.3. Adsorbent Miktarı	46
7.4. pH'nın Etkisi	48

7.5. İzoterm Çalışmaları	49
7.6. Termodinamik Çalışmalar	54
7.7. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları	57
8. DEĞERLENDİRME	59
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	: Langmuir izoterm inde enerji ile ilgili bir sabit veya net entalpi
C_0	: Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L)
K_F, n	: Freundlich sabiti
Q^0	: Yüzeyde oluşan tek tabaka tamamlandığında adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, mg/g
q_e	: Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, mg/g
R	: Reel gaz sabiti, J/mol K
T	: Sıcaklık, °K
ΔG^0	: Standart serbest enerji, kJ/mol
ΔH^0	: Entalpi değişimi, kJ/mol
ΔS^0	: Entropi değişimi, J/mol
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
rpm	: Karıştırma hızı, devir/dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Pirolusitin XRD Analizi	11
2.2. Psilomelanın XRD Analizi	12
5.1. Mangan Mineralinin SEM Görünümü (a): X250, (b): X8000	32
5.2. Mangan Oksit Mineralinin Görünüşü	33
5.3. Mangan Oksit Mineralinin Elekten Geçirilmiş Görünümü	33
5.4. Mangan Oksit Mineralinin Elenmesinde Kullanılan Elekler	34
7.1.a. Adsorbent ile Kadmiyum Giderimine Temas Süresinin Etkisi	39
7.1.b. Adsorbent ile Kurşun Giderimine Temas Süresinin Etkisi	39
7.2.a. Kadmiyum Gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modele Göre Analizi	41
7.2.b. Kurşun Gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modele Göre Analizi	42
7.3.a. Kadmiyum Gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modele Göre Analizi	43
7.3.b. Kurşun Gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modele Göre Analizi	43
7.4.a. Kadmiyum Gideriminin Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modele Göre Analizi	45
7.4.b. Kurşun Gideriminin Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modele Göre Analizi	45
7.5.a. Kadmiyum için Adsorpsiyonun Adsorbent Konsantrasyonu ile Değişimi	47
7.5.b. Kurşun için Adsorpsiyonun Adsorbent Konsantrasyonu ile Değişimi	47
7.6. pH'a Bağlı Olarak Cd^{+2} Türleri	48
7.7. 50 mg/L Kadmiyum Başlangıç Konsantrasyonu için Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	48
7.8.a. Kadmiyum-Mangan Oksit Mineralleri ile Farklı Sıcaklıklardaki İzoterm Eğrileri	50
7.8.b. Kurşun-Mangan Oksit Mineralleri ile Farklı Sıcaklıklardaki İzoterm Eğrileri	50
7.9.a. Mangan Oksit Minerali için Langmuir İzoterm Grafikleri/Kadmiyum	51
7.9.b. Mangan Oksit Minerali için Langmuir İzoterm Grafikleri/Kurşun	52
7.10.a. Mangan oksit Minerali için Freundlich İzoterm Grafikleri/Kadmiyum	52
7.10.b. Mangan oksit Minerali için Freundlich İzoterm Grafikleri/Kurşun	53
7.11.a. Kadmiyum için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ Arasındaki İlişki	55
7.11.b. Kurşun için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ Arasındaki İlişki	56

7.12.a. 50 mg/l Kadmiyum + 250 mg/l Kurşun Arasındaki Mix. Çalışma	57
7.12.b. 250 mg/l Kurşun + 50 mg/l Kadmiyum Arasındaki Mix. Çalışma	57

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Önemli Manganez Mineralleri	10
7.1 Kinetik Modeller ve Denklemleri	40
7.2 Kadmiyum ve Kurşun Çözeltilerinin Yalancı Birinci Derece Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları	42
7.3 Kadmiyum ve Kurşun Çözeltilerinin Yalancı İkinci Derece Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları	44
7.4 Kadmiyum ve Kurşun Çözeltilerinin Partikül İçi Difüzyon Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları	46
7.5 İzoterm Modelleri ve Denklemleri	51
7.6 Kadmiyum Çözeltisinde Mangan Oksit Minerali için Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	54
7.7 Kurşun Çözeltisinde Mangan Oksit Minerali için Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	54
7.8 Kadmiyum İyonları için Hesaplanan Termodinamik Parametreler	56
7.9 Kurşun İyonları için Hesaplanan Termodinamik Parametreler	56

1. GİRİŞ

İnsanoğlu varoluşundan itibaren doğal çevresini kirletmeye, değiştirmeye ve doğada varolan dengeleri bozmaya başlamıştır. İçinde yaşadığımız yüzyılda ise doğal çevremiz, düzensiz ve denetimsiz gelişen endüstri, nüfusun hızla artması ve aşırı tüketim gibi faktörlerle tahrip olmaktadır. Hayatın temel öğeleri olan hava, su ve toprakta oluşan kirlilik ise insan hayatını ve geleceğini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle doğal su kaynaklarının sulama ve elektrik enerjisi elde etmek için baraj ve göletlerde toplanması, kanalizasyon ve sanayi atık sularının bu kaynaklara arıtma işlemine tabi tutulmadan verilmesi, tarımsal mücadelede kullanılan kimyasal ilaçların çeşitli yollarla bu sulara karışması, suların kirlenmesine ve doğal özelliklerini kaybetmelerine neden olmaktadır. Akarsu ve göllerin kirlenmesi burada yaşayan canlıların yaşamını sınırlandırarak birçok türün yok olmasına veya yok olma tehlikesiyle karşı karşıya gelmesine sebep olmaktadır.

Yaşadığımız çevrede ağır metal seviyelerinin artması, insan sağlığına, doğal kaynaklara ve ekolojik sistemlere önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Taşınabilen ve çözünebilen ağır metal türleri biyolojik olarak parçalanamaz ve canlı organizmalarda birikmeye eğilimlidir. Zehir etkisi gösteren ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zararlı hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Çeşitli ağır metaller; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Zn gibi elementlerdir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla arttırmaktadır.

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır 0,1 mg/m³) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Kurşun birçok ülkede çok geniş kullanım alanına sahiptir. Madencilik ve işleme prosesleri ve elde edilen ürünlerin kullanılması sonucunda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Dolayısıyla kurşun, havada, yiyeceklerde, suda, toprakta, tozlarda mevcuttur. Kurşun, çevrede çoğunlukla inorganik formda bulunur. Her ne kadar daha yüksek düzeylerde de tespit

edilmişse de bunlar çoğunlukla endüstriyel kirlenme sonucunda oluşmuştur ve bazı doğal mekanizmalar seviyeyi kontrol altında tutmaktadır. Pb^{+2} kirliliğine sebep olan sular genel olarak pil fabrikası atık sularından, asidik maden drenajlarından, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularından, kimyasal gübrelerden, benzin, böcek öldürücülerden kaynaklanmaktadır.

En toksik çevresel kirleticilerden olan kadmiyum, düşük konsantrasyonlar da bile biyolojik sistemler üzerinde son derece zararlı bir etkiye sahiptir. Kadmiyum çevre kirliliği görülen denizlerde canlı vücuduna alınarak birikmekte olduğu ve değişik seviyelerde toksik etkiler yarattığı tespit edilmiştir. Kadmiyum insan için mutlak gerekli bir element değildir. Toprakta, bitkilerde ve insan besinlerinde bulunur. Cd^{+2} kirliliğine böcek öldürücülerden, karayollarındaki tozlardan, nikel kadmiyum pillerden, boyalardan, fosfatlı gübrelerden, güç üretimi yapan fabrikalardan ve madencilikten kaynaklanmaktadır.

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir. Adsorpsiyon ile atıksulardan ağır metal iyonlarının giderimi en çok kullanılan yöntemdir. Literatürde sudan ağır metal giderimi için olabilecek beş adsorbent kategorisi tanımlanmıştır. Bunlar doğal ya da sentetik zeolitler, mangan oksit gibi metal oksitler, aktif karbonlar, iyon değiştirici reçineler ve son olarak biosorbentlerdir.

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı, ağır metal içeren atıksulardan kadmiyum ve kurşun giderilmesinde, mangan oksit mineralinin adsorbent olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır.

Deneyisel çalışmalarda elde edilen veriler adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri kullanılarak fonksiyonlara ait parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Ayrıca kurşun ve kadmiyumun birlikte bulunduğu durumların adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve sonuçlar verilmiştir.

1.2. Önceki Çalışmalar

Literatürde özellikle Pb ve Cd giderimine ait birçok çalışma bulunmakla beraber mangan oksitlerin adsorbent olarak kullanımıyla ilgili sınırlı sayıda yayına rastlanılmıştır. Aşağıda çalışma konusu ile ilgili yayınlar kronolojik olarak verilmiştir.

Dong ve ark., 2010 yılında yaptıkları çalışmada MnO_2 yüklü D301 zayıf bazik anyon değiştirici reçineyi adsorbent olarak kullanarak sulu çözeltilerden aynı anda Pb^{+2} ve Cd^{+2} giderimi yapmışlardır. Adsorbent miktarı, pH, adsorpsiyonda bulunan iyonların şiddeti araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar adsorbent miktarının 0,6 g/L'den büyük, pH 5-6 aralığında Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonları aynı zamanda aynı giderimi sağlamışlardır. HPO_4^{-2} iyonu hariç Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve HCO_3^- iyonları yüksek konsantrasyonlarda Pb^{+2} ve Cd^{+2} sulu çözeltiden giderimi üzerindeki etkileri önemsizdir. Mg^{+2} , Ca^{+2} beraberliği Cd^{+2} azalmaya sebep olurken Pb^{+2} üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Pb^{+2} ve Cd^{+2} için adsorpsiyon denge modeli Langmuir İzotermi $R^2 > 0,99$ ile mükemmel tanımlanabilir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pb^{+2} için 80,64 mg/g, Cd^{+2} için 21,45 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yalancı ikinci derece kinetik modeline göre yapılmıştır. MnO_2 yüklü D301 reçine kullanılarak yapılan sulu çözeltiden kurşun ve kadmiyumun aynı anda giderilmesi için etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini söylemişlerdir.

Kul ve Koyuncu, 2010 yılında yaptıkları çalışmada doğal bentonit ve aktive edilmiş bentonit ile Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun, adsorpsiyon kinetiklerini, denge ve termodinamik izotermelerini araştırmışlardır. Yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Deneysel çalışma, yalancı ikinci derece kinetik modelde çok iyi uyum göstermiştir. Aktivasyon enerjisi doğal bentonit ve aktive edilmiş bentonit için 16.5 ve 13.6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich ve Dubinin Reduskevich izoterm

modelleri uygulanmıştır. Termodinamik verilere göre, sorpsiyon işlemi, endotermik reaksiyonlara dayalı, fiziksel mekanizmalar tarafından kontrol edilmekte ve kendiliğinden olmaktadır. Adsorpsiyon entalpisi endotermik olduğu saptanmıştır. Deneysel çalışmanın yalancı ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu bulunmuştur.

Aydın ve ark., 2010 yılında As^{+3} ve As^{+5} iyonlarının modifiye edilmiş beydellit, sepiyolit ve zeolit mineralleri ile gideriminde adsorbent dozajı, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkilerini araştırmışlar ve arseniğin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartları tespit etmişlerdir. Yapılan kinetik model çalışmalarında üç adsorbent için de deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür. İzoterm çalışmalarında prosesin Langmuir izoterm modeline uygunluğu tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelerde ΔH° , ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değeri ise negatif olarak bulunmuştur ve sistemin endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Etçi ve ark., 2008 yılında Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının beydellit ile gideriminde adsorbent dozajı, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkilerini araştırmışlar ve bu metallerin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartları tespit etmişlerdir. Metallerin ikili olarak adsorpsiyonunun etkilerine de bakılmıştır. Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının beydellit ile giderimi izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan kinetik model çalışmalarında her ikisi için de deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. İzoterm çalışmalarında prosesin Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur.

Bahadır ve ark., 2007 yılında yaptıkları çalışmada akü sanayi atıksularında ağırlıklı olarak bulunan Pb^{+2} iyonlarının *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyonu incelenmişlerdir. Akü sanayi atıksuyundaki ortalama Pb^{+2} iyonu konsantrasyonu 3.0 mg/L civarında bulunmuş ve bu değer 0.5 mg/L'nin aşağısına çekilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada, Pb^{+2} iyonlarının *R. arrhizus*'a biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisi kesikli karıştırılmalı bir reaktörde araştırılmıştır. Optimum biyosorpsiyon koşulları, başlangıç pH'sının 4.5, sıcaklığın 30°C ve mikroorganizma konsantrasyonunun 1.0 g/L değerlerinde en yüksek biyosorpsiyon hızları elde

edilmiştir. Pb^{+2} iyonlarının biyokütle ile en iyi giderim verimi elde edildiği pH değeri 4.5'dur. Optimum pH değeri olan 4.5'da mikroorganizmanın adsorblama kapasitesi 2.265 mg/g olarak hesaplanmıştır. Optimum sıcaklık değeri olan 30°C'de mikroorganizmanın adsorblama kapasitesi 2.306 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak R. arrzhius Pb metali gideriminde akü atıksuyunda biosorbent olarak kullanımı iyi ve etkilidir. Türk standartlarına göre akü atıksuyu sınır değeri Pb için 2.00 mg/L'dir. Bu çalışmada arıtmadan sonraki konsantrasyon 0.157 mg/L bulunmuştur.

Zhu ve ark., 2007 yılında yaptıkları çalışmada MnO_2 yüklü D301 zayıf bazik anyon değiştirici reçineyi adsorbent olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cd^{+2} giderimi yapmışlardır. pH, denge izotermi, adsorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyonda bulunan iyonların şiddeti araştırılmıştır. Bulunan sonuçlar alkali ve toprak alkali metal iyonlarının yüksek konsantrasyonlarda birlikte bulunmasıyla sulu çözeltilerden pH 3-8 aralığında MnO_2 yüklü D301 reçinesi kullanılarak Cd^{+2} giderilmesinde etkili olduğu gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cd^{+2} için 77.88 mg/g olarak hesaplanmıştır. Asorbsiyon yalancı ikinci derece kinetik modeline göre yapılmıştır. Bu çalışmada en mükemmel denge modeli Langmuir İzotermi'nde elde edilmiştir.

Feng ve ark., 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada mangan oksit minerallerinin yüzey özelliklerini, morfolojilerini, yapılarını ve bileşenlerini incelemişlerdir. Yüzey özellikleri ve mineral yapıları üzerinde adsorpsiyon ve redoks reaksiyonlarını araştırılmıştır. Sentezlenmiş birnesit, todorokit, kriptomelan ve hausmanitin tek fazlı mineral olduğunu XRD ve TEM analizlerinde tipik morfolojilere sahip olduğunu tespit edilmiştir. Birnesitin ağır metaller (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2}) üzerinde adsorpsiyon kapasitesi yüksekken, hausmanitin adsorpsiyon kapasitesi düşük bulunmuştur. Birnesit, kriptomelan ve todorokit; ağır metallerden Pb^{+2} üzerinde en iyi adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Ağır metallerin hidrasyon eğilimi ve mangan minerallerinin yüzey çeşitliliği adsorpsiyon üzerinde önemli etkilere sahiptir. Mangan oksit mineralleri tarafından Cr^{+3} oksidasyonunun maksimum miktarı birnesit >kriptomelan>todorokit>hausmanit bulunmuştur.

Han ve ark., 2006 yılında yaptıkları çalışmada sabit yataklı kolonlarda manganez oksit kaplı zeolit kullanarak (MOCZ) tekli ve çiftli bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için çalışmışlardır. Bu deneylerde kolonlarda MOCZ kullanılarak sulu çözeltilerde bakır ve kurşun iyonlarını gidermek için partikül çapı, yatak boyu, akın debisi, akın zamanında etkili olan metal konsantrasyonu parametrelerini uygulamışlardır. Sabit yataklı adsorpsiyon sonuçları temas süresinin yatak boyunun artışı ile artmakta, giriş metal konsantrasyonları ile azalmakta, debi oranının artmasıyla azalmakta olduğunu göstermiştir. Thomas adsorpsiyon modelinde bakır ve kurşun iyonlarının kolondaki yatak boyu MOCZ partikül çapı, farklı akış hızı tahmin edilerek bulunan farklı ilk konsantrasyonlar ve proses dizaynı için karakteristik parametreleri belirlemişlerdir. Bu model MOCZ kolonunun dinamik davranışı adsorpsiyon sürecinin tanımlanmasında uygun bulunmuştur. Toplam adsorbent miktarları, denge tutulum, bakır ve kurşunun toplam giderim yüzdeleri ile ilgili atıksu hacimlerinde farklı koşullarda elde edilen eğriler değerlendirilerek belirlenmiştir. Bu sonuçlar MOCZ sulu çözeltisinden bakır ve kurşun iyonlarının etkili şekilde giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Başka ağır metal iyonları eklendiğinde bakır ve kurşun iyonlarının giderimi azalmıştır fakat toplam doygunluk kapasitesi MOCZ bakır ve kurşun iyonları için önemli ölçüde azalma göstermemiştir.

Agrawal and Sahu, 2006 yılında yaptıkları çalışmada manganez kalıntı nodülü üzerinde sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonunun denge ve kinetik çalışmaları için temas süresi, pH, karışım içerisinde başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık, adsorbent miktarı gibi çeşitli parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Kadmiyumum adsorpsiyonu çözelti içerisindeki metallerin konsantrasyonunun artması ile artış göstermiştir. Manganez kalıntı nodülü içerisindeki manganez ve demir iyonlarının bulunması kadmiyumun uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynamıştır. Langmuir ve Freundlich İzotermi pH 2-6 aralığında ve 200 mg/L kadmiyum için hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model denklemleri için uygulanmıştır. Kütle transfer çalışması reaksiyon oranlarının bulunması için yapılmıştır. Gibbs serbest enerji standardı (ΔG°), standart entalpi (ΔH°), ve standart entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler Van't Hoff denlemi ile hesaplanmıştır. Bu deneyler sonucunda

manganez kalıntı nodülü adsorbenti üzerindeki kadmiyum adsorpsiyonu spontane ve ekzotermik olduğu bulunmuştur. Kadmiyum için adsorpsiyon kapasitesi 19.8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullar altında kadmiyum seviyesi 100 mg/L'den limit değerlerinden daha düşük seviyeye düştüğü bulunmuştur. Bu oran 200 mg/L'den 2 mg/L'ye düşmüş böylece adsorpsiyon yöntemiyle kadmiyum giderimden sonra atık su güvenle arazi veya kanalizasyon üzerine bertaraf edilebilir.

Han ve ark., 2006 yılında yaptıkları çalışmada mangan oksit kaplı kum (MOCS) ile sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının karakterizasyonu ve dayanıklılık özelliklerini incelemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray kırınım spektrosu (XRD) ve BET analizleri kaplı tabakanın yüzey özelliklerinin incelenmesi için kullanılmıştır. X-ray (EDAX) ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) MOCS yüzeyinde metal iyonlarının enerji dağılımların analizlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri; pH, adsorbent miktarı, iyon gücü, temas süresi ve sıcaklık olarak incelenmiştir. MOCS ile Cu^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu sulu çözeltinin pH'sını azaltmıştır. Cu^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu sonucu sıcaklık artışı görülmüştür. Ayrıca Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının giderim verimleri adsorbent miktarını arttır, iyonik güç azalır. Yalancı birinci derece kinetik, yalancı ikinci derece kinetik modelleri, partikül içi difüzyon modeli, elovich eşitlik modelleri kinetik ve sabit verileri tanımlamak için kullanılmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeli MOCS ile Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyon davranışlarının açıklanmasında en iyi kinetik model seçilmiştir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi (Ea) olarak tespit edilmiştir ve sırasıyla Cu^{+2} 4.98 kJ/mol, Pb^{+2} 2.10 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Das and Jana, 2006 yılında yaptıkları çalışmada yıkanır nodül manganez yatakları kullanılarak sulu çözeltilerden bazı iki değerlikli ağır metallerinin (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2}) adsorpsiyon yöntemi ile giderimi için çalışmışlardır. Bu çalışmada pH, ilk metal iyon konsantrasyonları, toplam adsorbent miktarları, mevcut iyonlar, ısıt işlem etkileri incelenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonu pH artışı ile doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Aynı koşullar altında adsorpsiyon kapasitesi $\text{Cd}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{Pb}^{+2}$ artmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin birinci dereceden oranı ifade eden ve deneysel adsorpsiyon dengesinin verileri hem Langmuir hem de Freundlich İzoterm modellerinde oldukça iyi bulunmuştur. Deneysel sonuçlar gösteriyor ki

atıksulardan ağır metal giderimi için yıkanabilir nodül manganez yatakları yararlı bir adsorbent olarak düşünülebileceğini ortaya koymuştur.

Yabe and Oliveria, 2001 yılında yaptıkları çalışmada kum, silika, kömür ve alumina gibi katı adsorbentler kullanarak ön işlem uygulamadan sulu çözeltilerden ağır metal giderimi için çalışmışlardır. Kurşun, akümülatör fabrikası atık suyunda büyük oranda bulunan bir ağır metaldir. Adsorpsiyon prosesinden sonra Cd^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} konsantrasyonları gibi Pb^{+2} konsantrasyonunun da mevcut konsantrasyonlarının altına düştüğü görülmüştür. Alumina kullanılarak giderim oranları yaklaşık olarak; Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Mn^{+2} için % 20-30, Cr^{+3} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} için % 80'in üzerinde sonuçlar bulunmuştur.

2. MANGAN OKSİT MİNERALLERİ

2.1. Mangan Elementinin Tanımı

Atom ağırlığı 54.94, atom numarası 25 olan Mangan (Mn)'nin üç önemli iyonu bulunmaktadır. Bunlar; Mn^{+2} , Mn^{+3} ve Mn^{+4} 'dür. En yaygın iyonu Mn^{+2} olarak bilinmektedir. Yüzeysel ortam koşullarında Ca^{+2} iyonuna benzer özellikler ve dağılımlar gösterirken, derin ortam koşullarında Fe^{+2} iyonuna benzer. Mangan, magmanın kristallenmesi sırasında Fe^{+2} iyonu ile birlikte bazik minerallerin yapısına girmekte ve özellikle amfibol grubu minerallerin ve biyotitlerin yapısında zenginleşmektedir [Krauskopf, 1979; Rose et al., 1979].

Manganın zenginleşme faktörü, çeşitli kayaç türlerinde ve ortamlarda bulunan konsatrasyonlar aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Ultramafik kayaçlarda	1040 ppm
Mafik kayaçlarda	1500 ppm
Granitik kayaçlarda	390 ppm
Kireçtaşlarında	1100 ppm
Şeyllerde	850 ppm
Toprakta	320 ppm
Bitki külü	6700 ppm
Akarsular	15 ppb
Deniz suyunda	50 ppb

2.2. Mangan Oksit Minerallerinin Sınıflandırılması

Manganez zuhurlarında MnO içerikleri %1.13 ile % 55.61 arasında değişir. Ortalama olarak ise % 23.60 MnO , % 30.51 Fe_2O_3 ve % 10.07 SiO_2 içerir. Sahadaki manganez zuhurlarının Ba, Sr, As, Zn, Pb ve Sb iz element içeriklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre manganez cevherleşmelerinde Ba

oranı 4465-361909 ppm arasında değişmekte olup ortalama 49355 ppm'dir. Sr oranı ise 97-8798 ppm arasında değerler gösterir ve ortalama 1321 ppm'dir. Manganez zuhurlarının damar şeklinde epijenetik yataklanması, iz element içeriklerinin yüksekliği ve Ba>Sr olması cevherleşmenin hidrotermal kökenli olduğunu destekler niteliktedir [Roy, 1968].

Doğada bileşiminde manganez bulunan 300'den fazla mineral vardır. Bu minerallerden başlıcaları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Önemli Manganez Mineralleri

Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	Renk	Mn %	Sertlik	Yoğunluk ton/m ³
Pirolüsit	MnO ₂	Çelik grisi-siyah	63,2	6-7	5
Ramsdellit	MnO ₂	Koyu gri-siyah	63	3	4,7
Polianit	MnO ₂	Siyah-çelik grisi	-	6-6,5	5
Manganit	Mn ₂ O ₃ H ₂ O	Siyah-çelik grisi	62	4	4,3
Kriptomelan	KMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik grisi	45-60	5-6	4,3
Psilomelan	BaMn ₉ O ₁₈ 2H ₂ O	Siyah-koyu gri	35-60	5-6	4,4-4,7
Hausmanit	Mn ₃ O ₄	Kahverengi-siyah	72	4,8	4,7-5
Braunit	3Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	Kahverengi-siyah	50-60	6-6,5	4,7-4,9
Bixbit	(Mn,Fe) ₂ O ₃	Siyah	30-40	6	5
Jakopsit	MnFe ₂ O ₄	Siyah	24	6	4,8
Hollandit	BaMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik grisi	24	6	4,5-5
Koronadit	PbMn ₈ O ₁₆	Siyah-çelik grisi	24	5,2-5,6	4,5-5
Rodokrosit	MnCO ₃	Kırmızı,pembe,kahve	48	3,5-4,5	3,3-3,6
Rodonit	MnSiO ₃	Pembe	42	5,5-6,5	3,4-3,6
Alabandit	MnS	Demir siyahı	Değişken(63,2)	3,5-4	3,95
Wad	Değişik	Siyah-esmer siyah	Değişken(63,2)	5-6	3-4,28

Kaynak: VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu

Yüzeysel koşullarda oluşan manganez mineralleri; Pirolusit, Polianit, Psilomelan, Hollandit, Kriptomelan, Braunit, Manganit başlıcalarıdır.

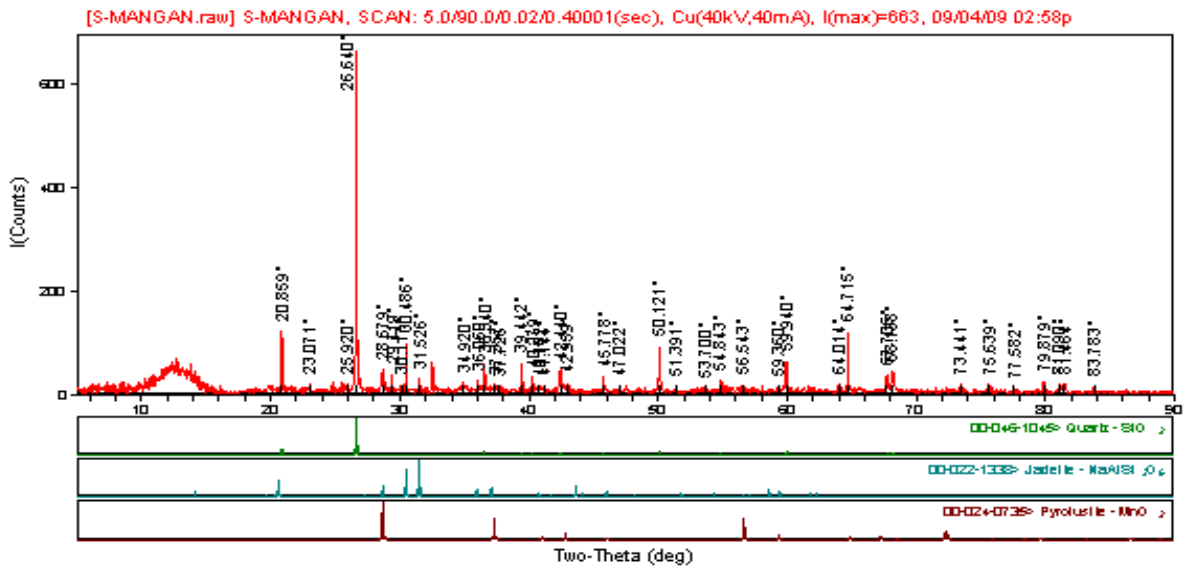
2.2.1. Çalışmada Kullanılan Mangan Mineralleri

Bu çalışmada kullanılan mangan mineralleri ülkemizin orta kesiminde yer alan Burdur yöresindeki Mangan zuhurlarından alınmıştır. Burdur bölgesindeki başlıca mangan mineralleri pirolusit ve psilomelandir.

2.2.1.1. Pirolusit

Kimyasal bileşimi, MnO_2 olan pirolusit mineralinin kristal sistemi tetragonal yapı göstermektedir. Kristal biçimi, prizmatik kristalli, masif, kompakt, lifsi ve dendritik doku gösterir. Sertliği 2-6 (masif), 6-6.5 (kristal); özgül ağırlığı 4.5 – 7.9 dur. Koyu çelik grisi-siyah renklerinde olup, şeffaflık bakımından opaktır. Çizgi rengi siyah olan pirolusitin parlaklığı metaliktir. Rengi, masif olduğunda yumuşaklığı, dendritik dokusu ayırıcı özelliklerindendir. Oksidasyon koşulları altında oluşan, ikincil kökenli yaygın bir mangan mineralidir. Çok sık derinlikteki denizel kökenli sedimanlar içerisinde veya deniz tabanındaki kuvars damarlarında nodüler şekilli oluşabilir [<http://www.mta.gov.tr>].

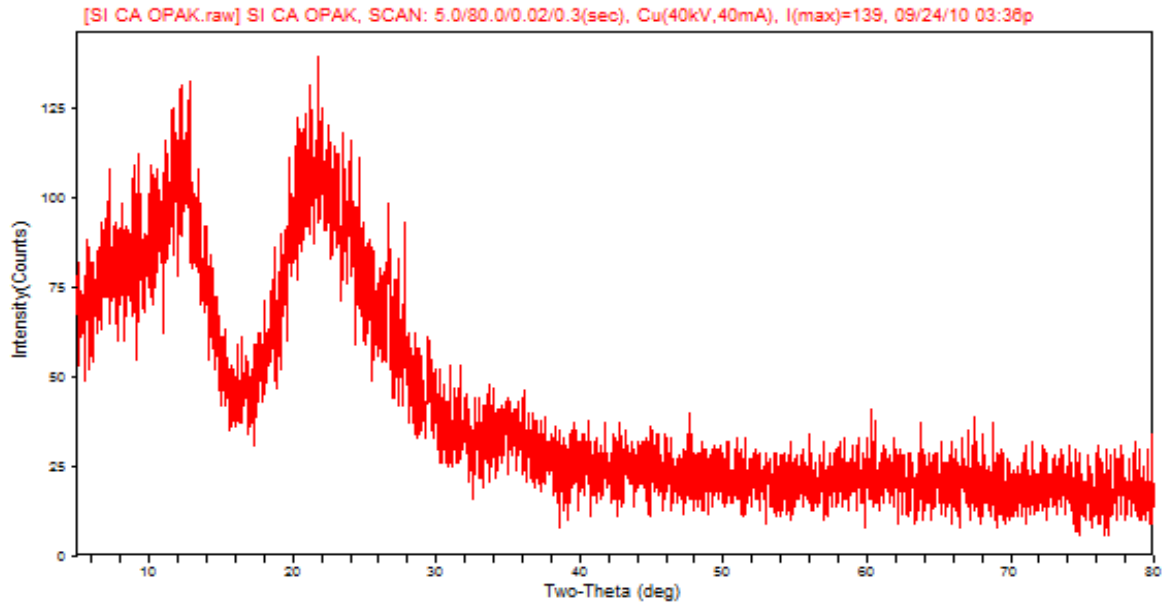
Çalışmada kullanılan örneklerde Pirolusit mineralojik (XRD) analizlerde tipik difraktogramlarını vermiştir. Örneklerde eser miktarda jadeit ve kuvars minerallerine de rastlanmıştır.



Şekil 2.1 Pirolusitin XRD Analizi

2.2.1.2. Psilomelan

Kimyasal bileşimi, $BaMn+2Mn+48O_{16}(OH)_4$ olan psilomelan monoklinik kristal sistemine sahiptir. Masif; dallanmış, sarkıtlar şeklinde ve konsantrik bantlar halinde, böbreğimsi şekilli kristal biçimindedir. Sertliği 5-6; özgül ağırlığı 6.45'tir. Siyah-çelik grisi renginde olup, şeffaflık bakımından opaktır. Çizgi rengi kahverengimsi siyah-siyah olan psilomelanın parlaklığı yarımetaliktir. Yüksek sertliği ile diğer mangan minerallerinden ayrılabilir. Mangan karbonatlar ve silikatların atmosferik koşullar altında bozunması ile ikincil olarak oluşur. Kuvars damarlarında, pirolusit ve limonit ile birlikte bulunur Psilomelanın zayıf kristal özellikleri amorf yakın bir yapı göstermesi nedeniyle X Ray D çalışmalarında difraktogramlarına rastlanmamıştır [<http://www.mta.gov.tr>].



Şekil 2.2 Psilomelanın XRD Analizi

2.3. Burdur Bölgesindeki Manganez Zuhurları

Burdur bölgesinde hali hazırda bilinen manganez yatakları bölgenin hemen hemen her yerine dağılmış olan küçük rezervli yataklardır. Bunları aşağıdaki şekilde kısaca özetleyebiliriz.

Kestel demir-manganez cevherleşmesi, Triyas-Jura yaşlı Dutedere kireçtaşı içerisinde yer alır. Cevherleşme düzensiz görünümlü olup, birbirini ağsal olarak kesen limonit, hematit ve manganez damarcıklarından oluşmaktadır. Limonit ve hematit cevheri toprağımsı yapıdadır. Hematit tabana doğru daha iri kütleler halindedir. Mangan damarları, hematit ve limonite göre daha sert ve yer yer bazik yapıdadır. Zuhurda kovuklu, çok kırık ve çatlaklı, breşleşmiş, kırmızımsı kahve, siyah, sarımsı kahve ve sarı renk karmaşası gözlenmektedir.

İncirdere-Üçgözler demir-manganez cevherleşmesi, Triyas-Jura yaşlı Dutedere Kireçtaşı içerisinde yer alır. Cevherleşmenin tabanında ayrılmış özellikte ofiyolit, tavanında ise kireçtaşı ve limonitleşmeye rastlanılmaktadır. Manganez cevherleşmesi bazik yapıda olup yer yer ağsal yapıda gözlenmektedir.

İncirdere-Soğanlıdere demir-manganez cevherleşmesi, Triyas-Jura yaşlı Dutedere kireçtaşı içerisinde yer alır. Cevherleşme ağsal şekilde gelişmiştir. Limonit ve hematit cevherlerinin yoğun gözlendiği bir zuhurdur. Yer yer içerisinde daha çok sarımsı kahve renkli (kızıl kahve) cevher bulunur. Tabanda kil silt karışımı bir malzeme gözlenmektedir. Tavanında ise kireçtaşı gözlenmektedir. Cevherleşme ağsal şekilde gelişmiştir. Zuhurda ayrıca daha önceden açılmış iki adet galeri mevcuttur. Limonit, hematit ve manganez birbirini kesen damarlar şeklinde gözlenmektedir.

Ambarcık demir-manganez cevherleşmesi, manganez cevherinin yan kayacı kireçtaşı ve radyolarit'tir. Cevherleşme ağsal olarak gelişmiştir [Başarı, 1980; Biçen 1975 a; Biçen 1975 b].

3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBATLAR

Bu çalışmada adsorpsiyon prosesinde Pb^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonları seçilmiştir. Aşağıda kurşun ve kadmiyum metalleri ile ilgili genel özellikler açıklanmıştır.

3.1 Kurşun

Kurşun metali metalik gri renkte olup, yumuşaktır. Metalik parlaklığa sahiptir. Atom numarası 82 ve kütle numarası 207.19'dur. Korozyona karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir. Özgül ağırlığı 11.4 gr/cm^3 'tür [Bradl, 2005].

Kurşun, yaklaşık 16 mg/kg konsantrasyonla yer kabuğunun doğal bir bileşenidir. Kurşun belirli sayıda mineralin içerisinde bulunur, bunlardan birisi galenit (PbS)'dür. Galenit, kübik yapıdaki kristallere sahip, parlak ve metal görünümünde bir mineraldir. Bazı kurşun mineralleri Seruzit ($PbCO_3$), Anglezit ($PbSO_4$), Krokite ($PbCrO_4$) sayılabilir [Baykurt, 1979].

Kurşun birçok ülkede çok geniş kullanım alanına sahiptir. Boru, boya, akü vb. sanayi dallarında kullanılmaktadır. Madencilik, işleme prosesleri ve elde edilen ürünlerin kullanılması sonucunda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Dolayısıyla kurşun, havada, yiyeceklerde, suda, toprakta, tozlarda mevcuttur. Kurşun, çevrede çoğunlukla inorganik formda bulunur. Fakat kurşunlu benzin kullanımından ve metil kurşun bileşiklerini meydana getirmek için kullanılan doğal alkinasyon proseslerinden az miktarda organik kurşun ortaya çıkmaktadır. Her ne kadar daha yüksek düzeylerde de tespit edilmişse de bunlar çoğunlukla endüstriyel kirlenme sonucunda oluşmuştur ve bazı doğal mekanizmalar seviyeyi kontrol altında tutmaktadır [Harrison and Johnson, 1985].

Toprakta hareketsiz halde bağlandığından, en üst toprak tabakalarında birikir. Biriken kurşun bileşikler karbonat, fosfat ve sülfat gibi çok zor çözünen bileşiklere dönüşmektedir. Yüksek derecede kurşun birikimi olan bitkilerden, besin zinciri ile diğer canlılara geçen kurşun, zehir etkisi yapabilmektedir. Bazı bitkilerin kurşun birikimine karşı toleransı yüksektir. Örneğin turp bitkisi, toprak üstü organlarında 136 ppm, yumrularında 498 ppm kurşun biriktirdiği halde zarar görmeden gelişebilmektedir. İnsanların katı besin maddeleriyle aldığı günlük kurşun miktarının 600 mikrogramı geçmemesi gerektiği bildirilmektedir [Çepel, 1997].

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikler (Kurşuntetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımda önemli rol oynar (227.250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayını azalmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayını devam etmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı Kuzey Amerika'dadır ve yıllık tüketim 1.300.000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600.000 ton seviyelerine ulaşır [Evers and Schlipköter, 1995].

Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımları ile sperm sayısı ve morfolojisinde sınırlanır. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır. Belirtilen standarttan fazlası böbrek ve beyin faaliyet bozukluklarına neden olmaktadır [Samsunlu, 1999].

Kurşun endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Özellikle petrol endüstrisi, akümülatör, otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama,

kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, muhtelif ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında, kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, anot olarak ve av saçması yapımında, pillerin, boyaların, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır [Patterson et al., 1977].

3.2. Kadmiyum

Kadmiyum, kimyasal simgesi Cd olan gümüş beyazlığında, elektrik, seramik, pil ve akü sanayisinde kullanılan yumuşakça, kanserojen toksik bir ağır metal elementtir. Atom numarası 48, atom ağırlığı 112.40, erime noktası 320 °C, Özgül ağırlığı 8.6 gr/cm³'tür [Bradl, 2005].

Kadmiyum insan için mutlak gerekli bir element değildir. Toprakta, bitkilerde ve besinlerde bulunur. Kadmiyum; çevreye, maden işletmelerinden, pil, boya ve plastik sanayinden, taşıt araçlarından, demir ürünleri ve kaplama sanayinden yayılır. Ayrıca mineral gübrelerden, pestisitlerden, arıtma ve çamurlarından da kaynaklanabilir. Standartlarında belirtilen miktarlar aşılsa, yüksek kan basınçlarına ve böbrek bozukluklarına sebep olur [Samsunlu, 1999].

Kadmiyum doğada sarı renkli grinokin (CdS) minerali şeklinde, çinko filizi ile birlikte bulunur. Metalik kadmiyum korozyona dayanıklı olduğundan geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Alaşım, kaplama, cila, boya gibi maddelerin yapımında sıklıkla kullanılır.

En toksik çevresel kirleticilerden olan kadmiyum, düşük konsantrasyonlar da bile biyolojik sistemler üzerinde son derece zararlı bir etkiye sahiptir. Kadmiyum çevre kirliliği görülen denizlerde canlı vücuduna alınarak birikmekte olduğu ve değişik seviyelerde toksik etkiler yarattığı tespit edilmiştir. Gökkuşağı alabalığında

kadmiyum birikimi ve biyolojik etkilerini araştırmışlardır. Bu araştırma sonucunda kadmiyumun alabalıkların en fazla karaciğer, böbrek ve solungaçlarında biriktiği tespit edilmiştir [Ho et al., 2002].

Kadmiyum en çok yer kabuğunda bulunur. Her zaman çinko ile kombinasyon halinde bulunur. Kadmiyum ayrıca endüstrilerde çinko, kurşun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz yan ürünüdür. Daha sonra doğaya başlıca toprak yolu ile girmektedir. Çünkü kadmiyum gübre ve pestisitlerde bulunmaktadır. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek alımı başlıca gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin gıdalar, insan vücudunda kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı örneklerdendir [Ho et al., 2002].

İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşıır, oradan da kan yoluyla vücudun diğeri kısımlarına taşınır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Diğeri yüksek miktarlarda maruz kalmalar tehlikeli atık bölgelerine veya kadmiyumu hava ile serbest bırakan fabrikalara yakın yerlerde yaşayan insanlarda ve metal rafinasyon endüstrisinde çalışan insanlarda görölmektedir. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, ciddi olarak akciğerlere zarar verebilir. Hatta bu ölüme bile neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Orada, kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek, böbreklere taşınır. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, elzem proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Gıdalardan gelen kadmiyum toksisitesi nadirdir ve sadece çevresel kirlenmeden sonra veya kadmiyum miktarı yüksek gıdaların kronik alımından sonra meydana gelmektedir.

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yükleme söz konusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük moleküllü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açmaz ve etki tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitilmesi de önemli etkilerdir. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1993) kadmiyum 1. sınıf kansorejendir. Kadmiyumun topraktaki tipik yoğunluğu 0.5 kg/ha dan azdır. Atıksu ile sulama yapılacaksa sınır değer 5-20 kg/ha alınmalıdır. Sürekli olarak süperfosfatla gübrelenen topraklarda zehir etkisi yapacak kadar birikebilmektedir [Çepel, 1997].

4. ADSORPSİYON

Uygulama alanına bağılı olarak farklı şekillerde tarif edilebilen adsorpsiyon genel olarak, absorpsiyon olayından farklı olarak bir maddenin diğer bir maddenin yüzeyinde tutulması olayı olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle; adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin adsorbent adı verilen maddelerin kapiler yüzeylerinde toplanmasıdır.

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna "pozitif" azalması halinde ise "negatif adsorpsiyon" denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir. Adsorpsiyon, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerden meydana gelebilir. Çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir [Berkem ve Baykurt, 1986].

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenecek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır [Berkem ve Baykurt, 1984].

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların uzaklaştırılması) ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğeri gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi, çözünmüş nemin uzaklaştırılması adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece

birkaçıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgulu kolonlar kullanılabilmektedir [Murathan, 1994].

4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen farklı adsorpsiyon çeşitleri tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon genel anlamda Fiziksel, Kimyasal, İyonik ve Biyolojik olarak çeşitlendirilmektedir.

4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, poröz bir katının kapillerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorbant gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir [Yang, 2003].

4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorbent arasında

kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorbent üzerine gaz fazından gelen adsorbant, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır [Rutven, 1984].

4.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardı ardına görülür. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır. Metal iyonlarının sulu çözeltiden biyokütle tarafından uzaklaştırılmasına "Biyosorpsiyon" denir. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: Birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise; metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir [Do, 1998].

Mikroorganizmaların gözenekli cam ve silika jel gibi katı bir destek tarafından tutulmasına "immobilizasyon" denir. İmmobilize mikroorganizmaların kullanım süresi serbest hücrelere göre daha uzundur. Ayrıca, immobilize mikroorganizmaların aktivitesi ve spesifikliği de serbest hücrelere göre daha üstündür. Bu nedenle, son zamanlarda yapılan eser element tayini çalışmaları immobilize mikroorganizmalar üzerine yoğunlaşmıştır.

Bazı mikroorganizmaların sulu çözültiden metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur. Suda yaşayan alg, bakteri ve maya türü gibi pek çok mikroorganizmanın ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlenmiştir [Hıdıroğlu, 2003].

4.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert maddenin üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama esnasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı sağlamaktadırlar.

Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorbent, çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle beraber olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır [Şengül ve Müezzinoğlu, 1995].

4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorbent maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir [Tanyolaç ve Çelebi, 1992].

4.2.1. Adsorbatın Özellikleri

- a. Parçacık büyüklüğü (Yüzey alanı)
- b. Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- c. Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri

4.2.2. Adsorbentin Özellikleri

- a. Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- b. Moleküler büyüklüğü
- c. Moleküler yapısı
- d. Sıvı içindeki değişimi

4.2.3. Ortamın Özellikleri

- a. Sıcaklık
- b. pH
- c. Zaman
- d. Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler

4.2.3.1. Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun da tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterde olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilmektedir [Şengül ve Müezzinoğlu, 1995].

4.2.3.2. pH Etkisi

Ortam pH'ı birçok sebepten dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasiteleri farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha ziyade düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir [Şengül ve Müezzinoğlu, 1995].

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir [Seader and Herley, 1988].

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir [Aksu ve ark., 1993].

4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi, yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbent ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar. Daha açık olarak her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını kabul ederek oluşan tabakanın bir molekül

kalınlığında bir tabaka olacağını söyler. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbent konsantrasyonunun artışı ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbent miktarı sabitlenir. Langmuir izotermine adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir [Langmuir,1918].

Langmuir ifadesi Eşitlik 4.1’ de verilmiştir.

$$C_e / q_e = (1/Q^0 b) + (1/Q^0)C_e \quad (4.1);$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

b : Adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

Q^0 : Adsorbentin maximum adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla Q^0 ve b sabitlerinin değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik.4.2) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder .

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.2);$$

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

R_L Değerleri ve İzoterm Tiplerine göre; $R_L > 1$ Elverişli Olmayan, $R_L = 1$ Lineer, $0 < R_L < 1$ Elverişli, $R_L = 0$ Tersinmez olabilir.

4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz [Freundlich,1906].

Freundlich denklemi Eşitlik 4.3'te verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4.3);$$

Burada K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (4.3) eşitliğinin logaritması alınır ve (4.4) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (4.4);$$

$\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve ordinatı kestiği nokta ise $\log K_F$ 'yi verir. “ n ” değerinin 1'den küçük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.

4.4. Adsorpsiyon Kinetikleri

4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir [Lagergren, 1898].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.5);$$

(4.5) eşitliğinin integrali alındığında ise, eşitlik (4.6)'a dönüşür.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.6);$$

Bu eşitlikte q_e ve q_t değerleri denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi ifade etmektedir (mg/g). k_1 ise; hız sabitidir (1/dak).

4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Yalancı ikinci dereceden kimyasal sorpsiyon kinetik modeli, aşağıdaki gibi ifade edilir [Ho, 2004; Ho and McKay, 1999].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.7);$$

Bu eşitlik ise sınır değerlerle birlikte integre edildiğinde eşitlik (4.8)'e ulaşılır.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (4.8);$$

İntegre edilmiş olan bu eşitlikteki k_2 ; yalancı ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.min). Eşitlik (4.8)'in lineer duruma getirilmesi ile, (4.9) ve (4.10) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.9);$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4.10);$$

En son eşitlikteki h ise; başlangıç sorpsiyon hızını ifade etmektedir (mg/g.min).

4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir [Weber and Morris, 1963].

Genel olarak başlangıç hızı eşitlik (4.11) ile gösterilir.

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (4.11);$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirildiğinde ise eşitlik (4.12) elde edilir.

$$q_t = k_t t^{1/2} \quad (4.12);$$

Bu eşitlikteki k_{int} ; partikül içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir (mg/g.dak^{1/2}).

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve ΔH° ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS° ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini

ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir [Smith and Van Ness, 1987].

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerinin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsopluyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi ΔG° ile ifade edilir.

Negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve reaksiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.13);$$

ΔG° : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değeri denge sabiti olan K_c ile Eşitlik 4.14 yardımı ile hesaplanır. Daha sonra $\ln K_c$ Eşitlik 4.15 ile $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir R = Gaz sabiti (8,314 J/mol K) [Lui, 2006; Lui, 2009].

$$\Delta G^o = -RT \ln K_c \quad (4.14);$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (4.15);$$

5. MATERİYAL VE METOD

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz, kimyasal madde ile kullanılan yöntemler verilecektir.

5.1. Cihazlar

Deneylerde kadmiyum ve kurşun iyonlarının konsantrasyonlarının tayin edilmesinde ICP cihazı kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, GFL 1068 marka mekanik karıştırıcılar kullanılarak yapılmıştır.

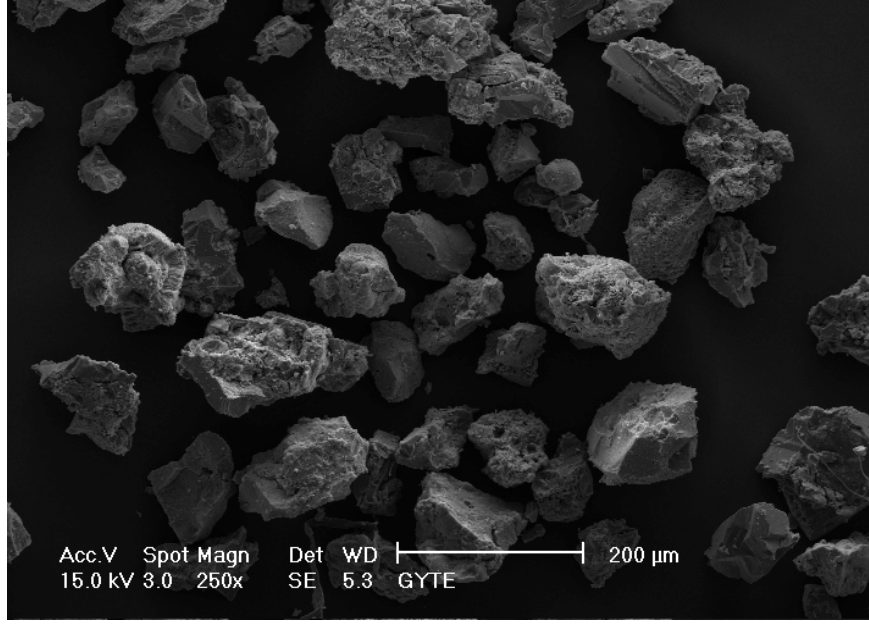
Kullanılan adsorbentin mineralojik tayininde GYTE Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

5.2. Kimyasal Maddeler

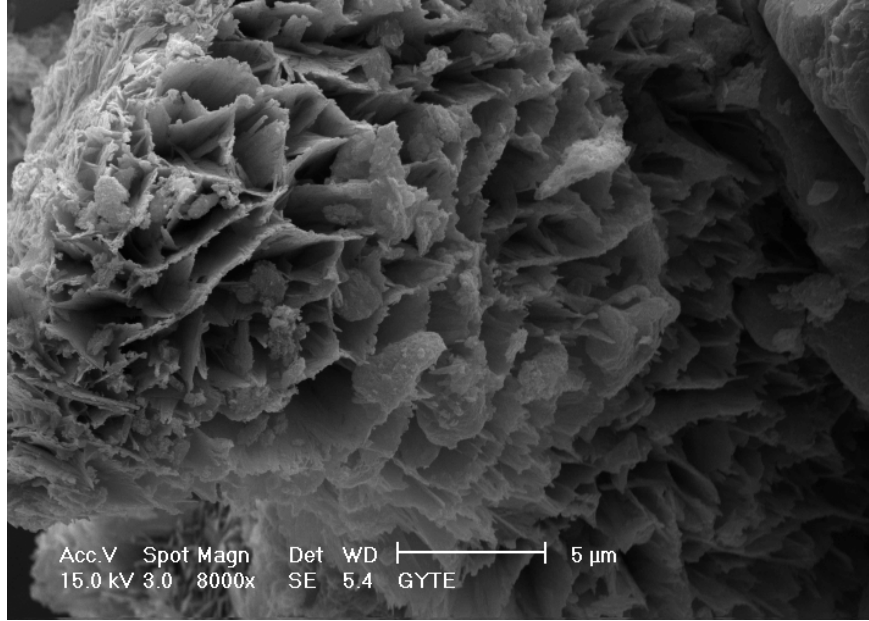
Bu çalışmada Cd^{+2} (kadmiyum) iyonları için $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ve Pb^{+2} (kurşun) iyonları için ise $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tuzları kullanılmıştır. Kullanılan bu metal tuzlar ve diğer kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan cam malzemeler ve tartım cihazı kalibrasyonlu ve sertifikalıdır. Kullanılan saf su $18.2 \mu\text{s}$ iletkenliğine sahip olup Mili Q marka cihazla temin edilmiştir.

5.3. Adsorbentler

Bu çalışmada kullanılan mangan mineralleri ülkemizin orta kesiminde yer alan Burdur yöresindeki Mangan zuhurlarından alınmıştır. Burdur bölgesindeki başlıca mangan mineralleri pirolusit ve psilomelandır. Bu çalışma çerçevesinde alınan mangan minerallerinde mineralojik analizler, elektron mikroskobu (SEM) ile yapı ve doku analizleri yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.1 Mangan Mineralinin SEM Görünümü (a): X250, (b): X8000



Şekil 5.2 Mangan Oksit Mineralinin Görünüşü



Şekil 5.3 Mangan Oksit Mineralinin Elekten Geçirilmiş Görünümü



Şekil 5.4 Mangan Oksit Mineralinin Elenmesinde Kullanılan Elekler

Mineraller porselen kapta kırıldıktan sonra ASTM standart elekleri kullanılarak elenmiş ve $>1,18\text{mm}$, $1,18\text{mm}-0,425\text{mm}$, $0,425\text{mm}-0,18$ ve $<0,18\text{mm}$ tanecik boyutunda ayrıştırılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kinetik ve izoterm çalışmaları için kadmiyum ve kurşun çözeltileri hazırlanmıştır.

Stok kadmiyum çözeltisi için; kadmiyum klorür ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak 1000 mg Cd^{+2}/L kullanılarak çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mg Cd^{+2}/L 'lik kadmiyum çözeltisi hazırlanmıştır.

Stok kurşun çözeltisi için; kurşun II nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak 1000 mg Pb^{+2}/L kullanılarak çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2500 mg Pb^{+2}/L 'lik kurşun çözeltisi hazırlanmıştır.

6.1. Kinetik Çalışmalar

Kinetik deneyler denge zamanın, pH ve adsorbent miktarının belirlenmesi için yapılmıştır. Deneyler 300 rpm hızında çalışabilen çalkalayıcı yardımı (GFL 1068 marka) ile yapılmıştır. Daha öncesinde hazırlanan stok kadmiyum ve kurşun çözeltilerinden 50'şer mL'lik erlenlere konmuş ve içerisine ayrı ayrı 1g mangan oksit minerali eklenmiştir.

6.1.1. Zamanın Etkisinin İncelenmesi

Her bir zaman değeri için ayrı hazırlanan stok kadmiyum ve kurşun çözeltilerinden 50'şer mL'lik erlenlere konmuş ve içerisine ayrı ayrı 1g mangan oksit minerali eklenmiş ve çalkalayıcıya yerleştirilmiştir (300 rpm). Deney süreleri kadmiyum için; 1 – 360 dakika kurşun için; 1 – 180 dakika olarak belirlenmiştir. Her bir deney süresi sonunda çalkalayıcıdan alınan numuneler, santrifüj ile

berraklaştırılıp ICP ile ölçümler yapılmış ve deneyin sonuçları değerlendirilmiştir. Sıcaklık 25°C olarak sabit tutulmuştur.

6.1.2 Adsorbent Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Kadmiyum ve kurşun ağır metalleri için aynı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmış, her bir adsorbent minerali için ayrı ayrı 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 gram adsorbent tartılıp erlenlere eklenmiştir. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj işlemiyle berraklaştırıldıktan sonra, ICP ile ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Bir önceki deneysel çalışmada denge zamanı 120 dak olarak belirlendiğinden, 25°C, 300 rpm, 1,18 mm-0,425 mm tane çapı ve çözeltilerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

6.1.3. pH Değişiminin Etkisinin İncelenmesi

Kadmiyum çözeltisi hazırlanarak, adsorbent eklendikten sonra deneyler yapılmıştır. Deneylerde pH değerleri 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10 olacak şekilde ayarlanmış, 120 dakikalık çalkalama süresinden sonra numuneler alınmış, santrifüjlenmiş ICP ile ölçümler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar 25°C, 300 rpm, 1g ve 18 mm-0,425 mm tane çapı ile gerçekleştirilmiştir.

6.2. İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar

Deneyler farklı sabit sıcaklıklarda 298, 308 ve 318°K (25, 35 ve 45 °C) yapılmıştır. Stok hazırlanan çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mg Cd⁺²/L'lik kadmiyum ve 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2500 mg Pb⁺²/L'lik kurşun çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere (50 mL) her birine 1g mangan oksit minerali eklenmiştir. Numuneler 120 dakika 300 rpm sabit hızla çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj işlemiyle berraklaştırıldıktan sonra, ICP ile ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

6.3. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Mangan oksit minerali ile kurşun ve kadmiyum giderimin birbirlerine göre etkilenmeleri izlemek için 250 mg/L Pb^{+2} ile 50 mg/L Cd^{+2} içeren karışım hazırlanmış, 25°C, 300 rpm, pH=7'da, 1gr mangan oksit miktarı ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

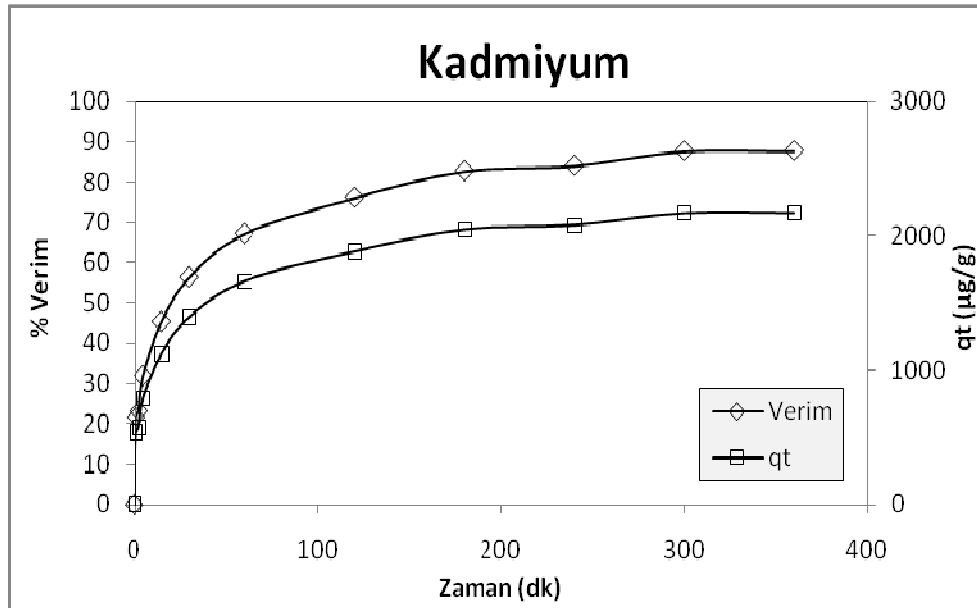
7. SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi yapılacaktır.

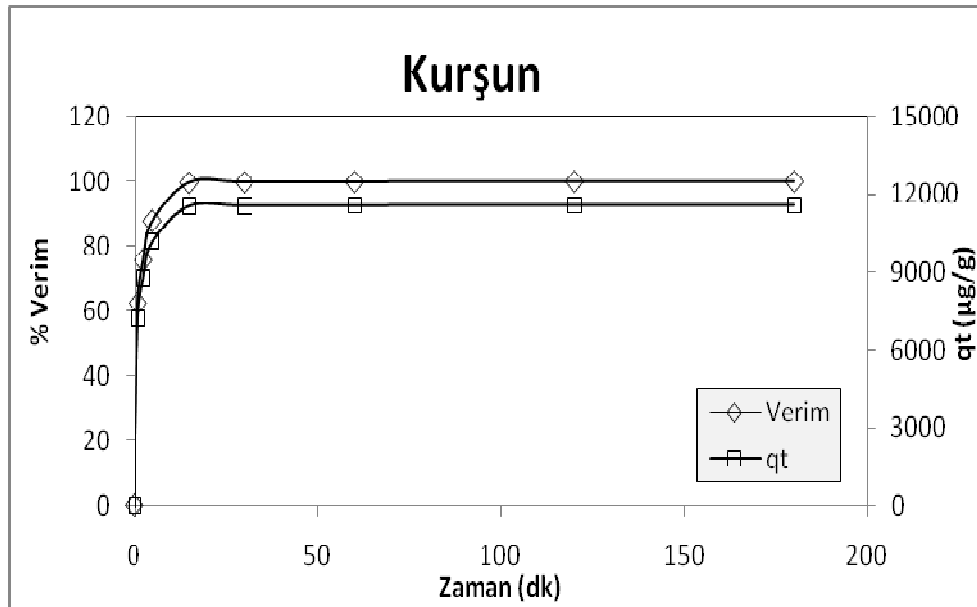
7.1. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbana ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorban karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir.

Bu çalışmada da belirlenen adsorbentler ile sulu çözeltilerden kadmiyum ve kurşun iyonlarının giderimi üzerine temas süresinin etkisi incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L Cd^{+2} ve 250 mg/L Pb^{+2} için qt ve % giderim verimleri, sırasıyla şekillerde verilmiştir (Şekil 7.1 a-b).



Şekil 7.1 (a). Adsorbent ile kadmiyum iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (50 mg/L, 25°C, 300 rpm, 1g)



Şekil 7.1 (b). Adsorbent ile kurşun iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (250 mg/L, 25°C, 300 rpm, 1g)

Şekil 7.1 (a)'da görüldüğü gibi adsorbent minerali ile sulu çözeltide kadmiyum giderimi ilk 200 dakikada artarak dengeye ulaşmıştır. Denge zamanı 120 dakika olarak seçilmiştir. Kesikli sistemde yapılan bu çalışma bir sonraki bölümde kinetik modelde değerlendirilecektir.

Şekil 7.1 (b)'de görüldüğü gibi adsorbent minerali ile sulu çözeltide kurşun giderimi ilk dakikalardan itibaren hızla gerçekleşmiş ve kısa süre içerisinde (30 dakika) yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu da minerallerin kurşun iyonu adsorplamasının çok hızlı olduğunu göstermektedir. Kesikli sistemde yapılan bu çalışmalar bir sonraki bölümde kinetik modellerle değerlendirilecektir. Denge zamanı kadmiyum iyonu ile paralellik göstermesi için 120 dakika olarak seçilmiştir.

7.2. Kadmiyum ve Kurşun Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetikleri sulu çözelti içerisinde çözünmüş maddenin adsorbent madde tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Bu çalışma 50 mg/L Cd^{+2} ve 250 mg/L Pb^{+2} iyonlarını içeren çözeltiler içerisine 1g adsorbent koyularak ve 300 rpm ve 25°C de 120 dakika karıştırılarak yapılmıştır.

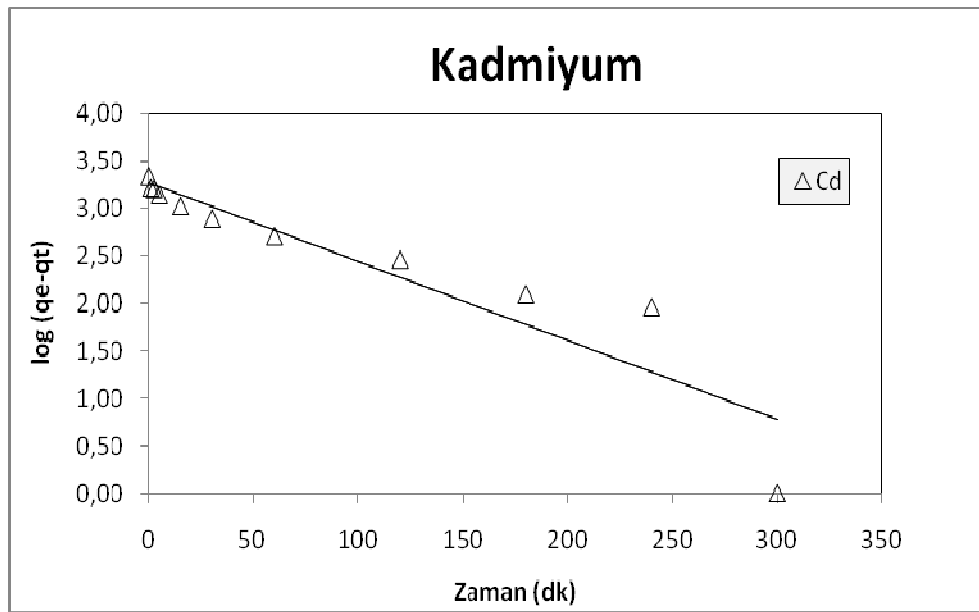
Çalışmada yaygın olarak kullanılan yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Sıvı fazdan katı faza çözünenin (adsorbentin) adsorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu göz önüne alınarak kinetik modeller uygulanmıştır. Partikül içi difüzyon model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu belirlemek için kullanılmıştır. Kullanılan kinetik modeller Bölüm 4' de açıklanmış ve özet olarak da Tablo 7.1' de verilmiştir.

Tablo 7.1 Kinetik Modeller ve Denklemleri

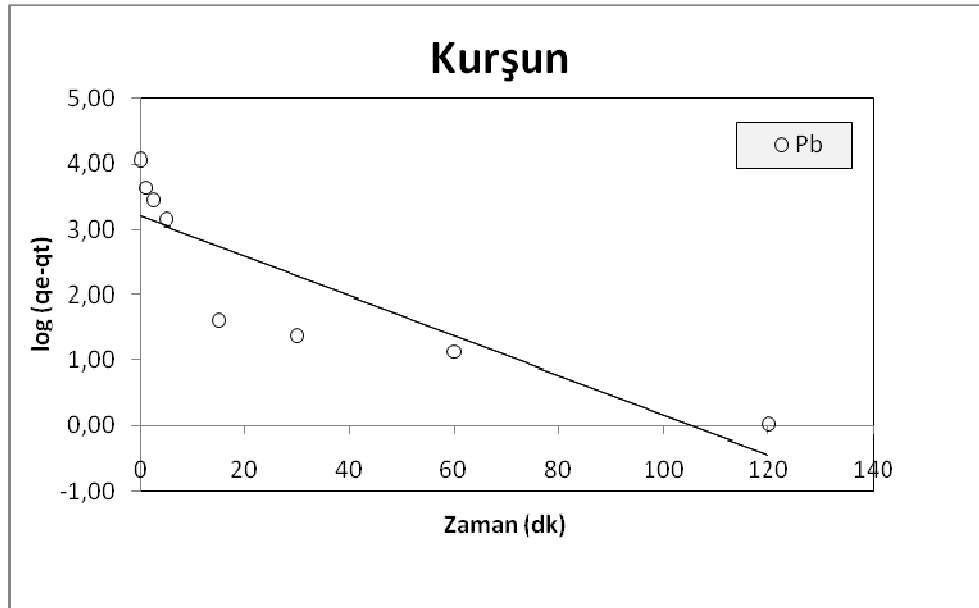
Model Adı	Denklemleri
<i>Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli</i>	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$ (4.6)
<i>Yalancı İkinci Derece Kinetik Model</i>	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ $h = k_2 q_e^2$ (4.9,4.10)
<i>Partikül İçi Difüzyon Model</i>	$q_t = k_i t^{1/2}$ (4.12)

Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir. Bu eşitliklerde k_1 ve q_e yalancı birinci derece kinetik modelinin sabitleridir. Bu sabitler $\log(q_e - q_t)$ karşı t (dakika) grafiğinin lineer eşitliğinden yararlanılarak bulunur. Aşağıdaki grafiklerde (Şekil 7.2 a-b) kadmiyum ve kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi verilmiştir. Elde edilen kinetik sabitler Tablo 7.2’de verilmiştir. (Kadmiyum $R^2=0.8633$, Kurşun $R^2=0.766$)



Şekil 7.2 (a) Kadmiyum gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi (50 mg/L, 300 rpm, 25°C, 120 dak)



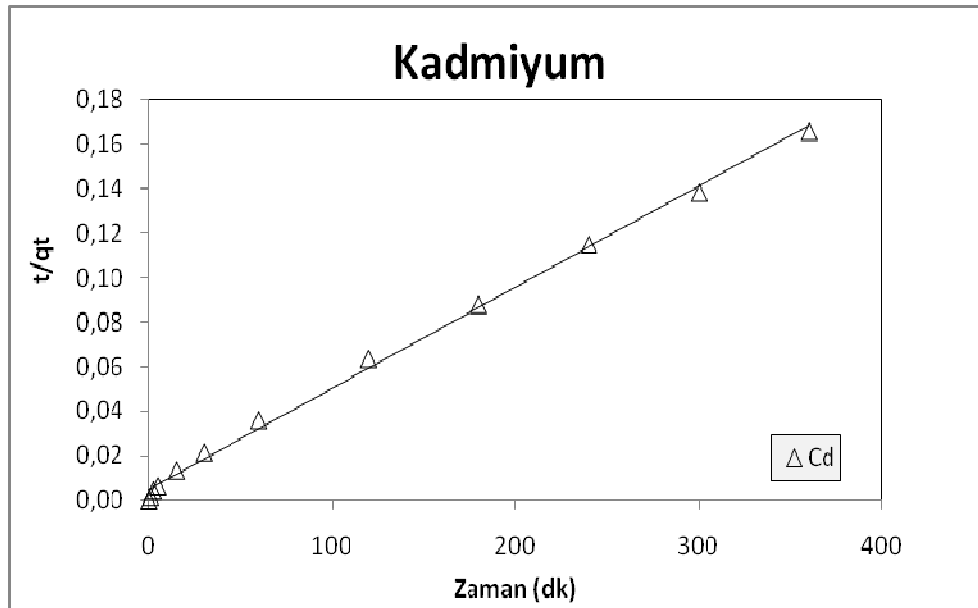
Şekil 7.2 (b) Kurşun gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi (250 mg/L, 300 rpm, 25°C, 120 dak)

Tablo 7.2 Kadmiyum ve Kurşun Çözeltilerinin Yalancı Birinci Derece Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.

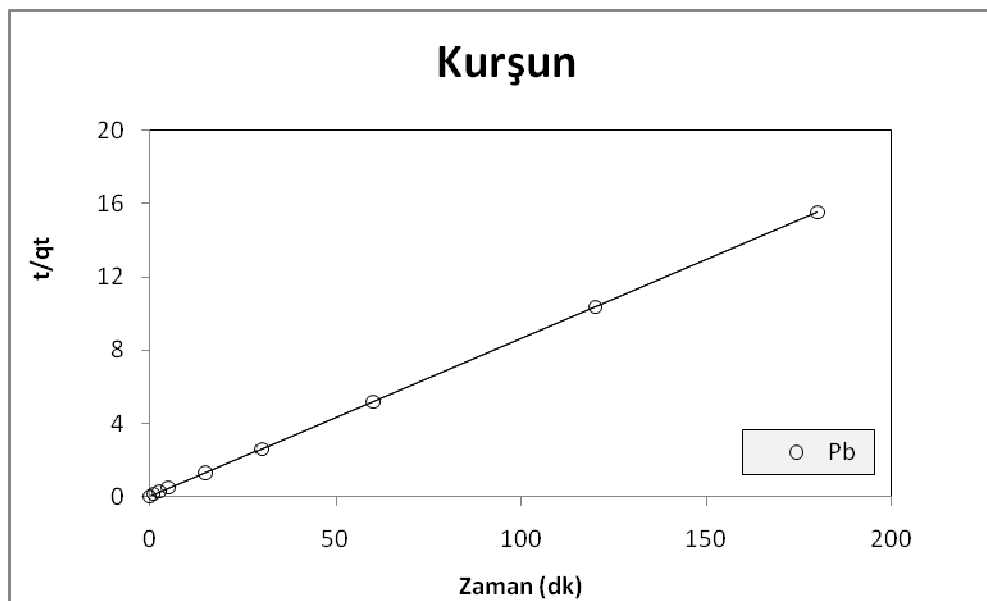
	Kadmiyum			Kurşun		
	Yalancı Birinci Derece			Yalancı Birinci Derece		
	k_1	q_e	R^2	k_1	q_e	R^2
MnO ₂	0.0191	1843.32	0.8633	0.0070	1550.96	0.766

Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir. Bu eşitliklerde k_2 , q_e ve h yalancı ikinci derece kinetik modelinin sabitleridir. Bu sabitler t/q_t karşı t (dakika) grafiğinin lineer eşitliğinde yararlanılarak bulunur. Aşağıdaki grafiklerde (Şekil 7.3 a-b) kadmiyum ve kurşun gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi verilmiştir. Elde edilen kinetik sabitler Tablo 7.3’de gösterilmiştir. (Kadmiyum $R^2=0.9973$, Kurşun $R^2=1$)



Şekil 7.3 (a) Kadmiyum gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi (50 mg/L, 300 rpm, 25°C de, 120 dak)



Şekil 7.3 (b) Kurşun gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi (250 mg/L, 300 rpm, 25°C de, 120 dak)

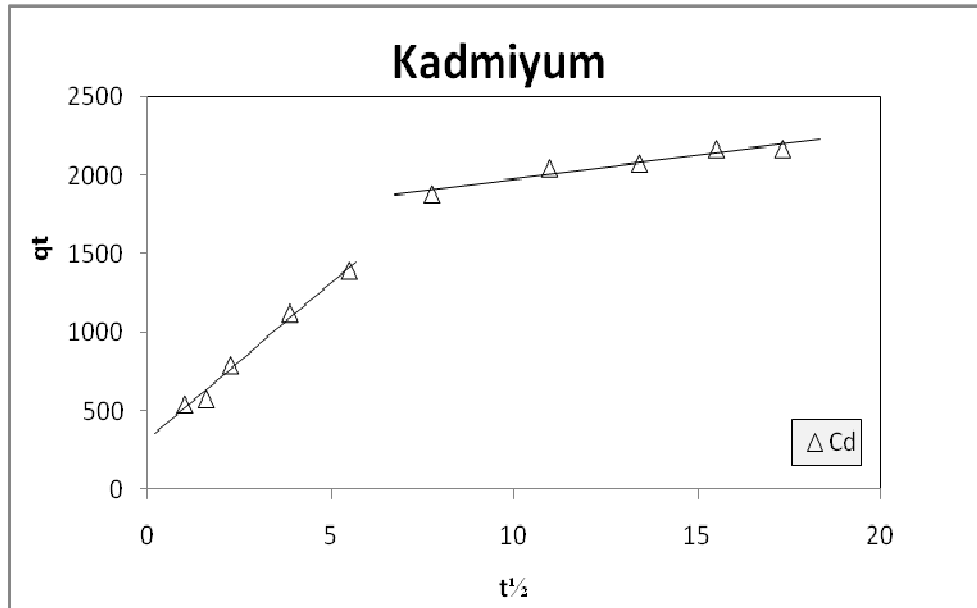
Tablo 7.3 Kadmiyum ve Kurşun Çözeltilerinin Yalancı İkinci Derece Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.

	Kadmiyum				Kurşun			
	Yalancı İkinci Derece				Yalancı İkinci Derece			
	k_2'	q_e	H	R^2	k_2'	q_e	h	R^2
MnO ₂	0.0001	2000.0	200.0	0.9973	0.2240	11,614	30.211	1

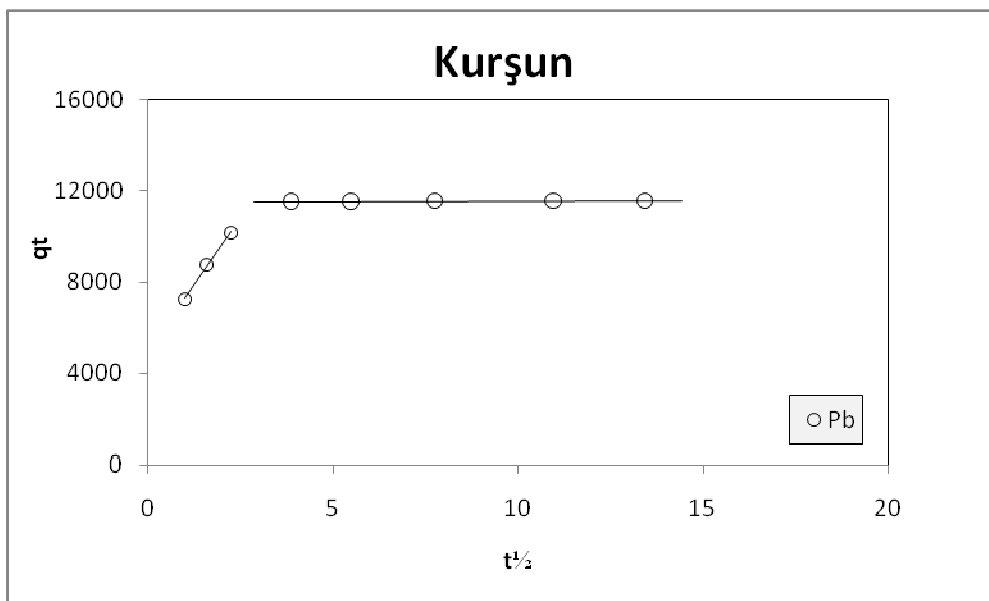
Kinetik deneylerde elde edilen grafiklerden kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve Tablo 7.2 ve 7.3’de verilmiştir. Bu regresyon katsayıları hesaplandığında kadmiyum ve kurşun için deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelline uyduğu görülmüştür.

Partikül İçi Difüzyon Model

Bu model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak için kullanılır. Partikül içi difüzyon katsayılarını belirlemek için geliştirilmiştir. Kullanılan eşitlikteki k_i partikül içi difüzyon model sabitidir. Bu sabit q_t karşı $t^{1/2}$ grafiğinin lineer eşitliğinde yararlanılarak bulunur. Aşağıdaki grafiklerde (Şekil 7.4 a-b) kadmiyum ve kurşun gideriminin partikül içi difüzyon modeline göre analizi verilmiştir. Elde edilen kinetik sabitler Tablo 7.4’de gösterilmiştir. (Kadmiyum $R^2=0.9892-0.9327$, Kurşun $R^2=0.9966-0.8911$)



Şekil 7.4 (a) Kadmiyum gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi (50 mg/L, 300 rpm, 25°C de, 120 dak)



Şekil 7.4 (b) Kurşun gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi (250 mg/L, 300 rpm, 25°C de, 120 dak)

Tablo 7.4 Kadmiyum ve Kurşun Çözeltilerinin Partikül İçi Difüzyon Modeli ve Korelasyon Katsayıları.

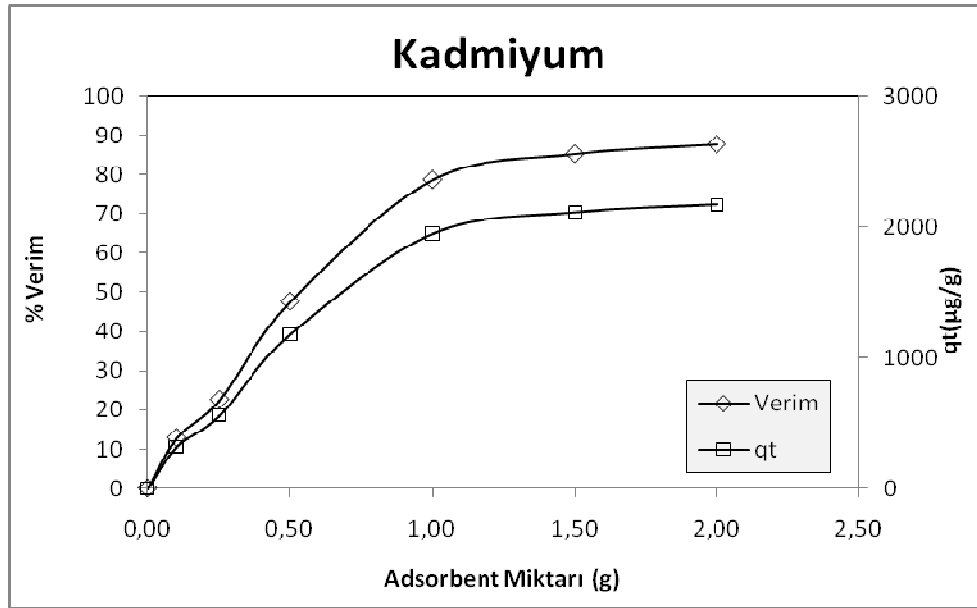
	Kadmiyum				Kurşun			
	Partikül İçi Difüzyon				Partikül İçi Difüzyon			
	k_{i1}	R^2	k_{i2}	R^2	k_{i1}	R^2	k_{i2}	R^2
MnO ₂	200.42	0.9892	30.263	0.9327	2368.9	0.9966	4.144	0.8911

(Şekil 7.4 a-b) adsorpsiyon prosesinin film veya por difüzyonun nasıl bir etkiye sahip olduğunu bulmak için partikül içi difüzyon modelinden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasında baskın proses genellikle bu etkilerin biriyle veya her ikisinin kombinasyonlarıyla etkili olabilmektedir. Bazı durumlarda film difüzyonu sadece adsorpsiyonun ilk anlarında etkili olmakta daha sonra por difüzyonu etkin hale geçebilmektedir. (Şekil 7.4 a-b)'de görüldüğü üzere her iki grafikte de iki ayrı lineer kısım bulunmaktadır. Bu durum kadmiyum ve kurşun adsorpsiyonunda ilk anda film difüzyonundan daha sonra da por difüzyonun etkisini göstermektedir. Grafik denkleminin kesişme noktası bize tabaka kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Eğim ise adsorpsiyonun hızı ile orantılıdır. Düşük eğim adsorpsiyonun yavaş olduğunu gösterir. (Şekil 7.4 a-b)'den kolayca anlaşılabileceği gibi grafiklerin birinci parçasının daha yüksek bir eğime sahip olması adsorpsiyonun hızla gerçekleştiğini göstermektedir. Grafiklerin hiçbirinin orijinden geçmemesi intra-partikül modelinin, hızı doğrudan kontrol etmediğini göstermektedir.

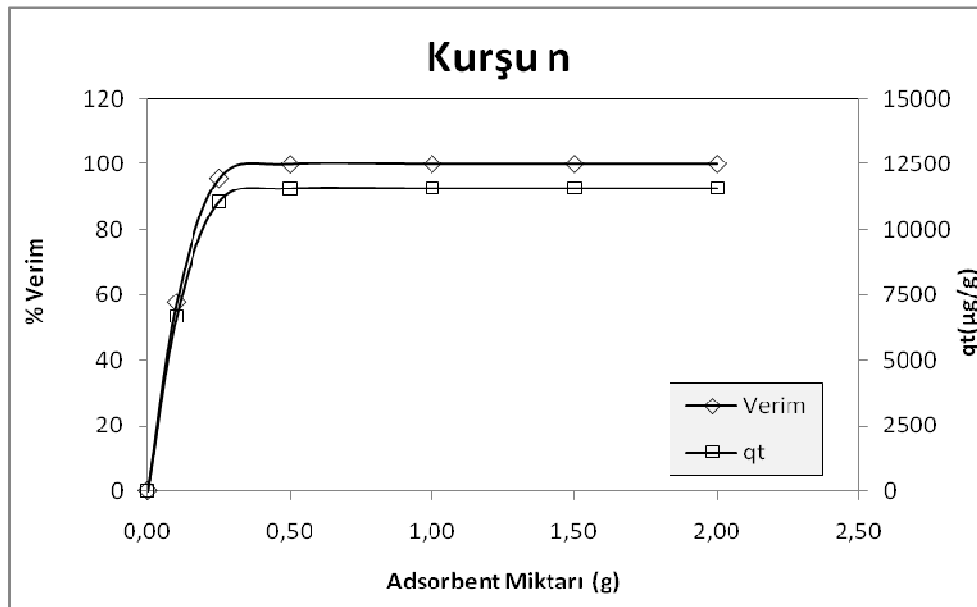
7.3. Adsorbent Miktarı

0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 gram adsorbent miktarları kullanılarak yapılan 50 mg/L Cd⁺² ve 250 mg/L Pb⁺² başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi Şekil 7.5'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi adsorpsiyon, adsorbent miktarı ile artış göstermekte daha sonra sabit hale gelmektedir. 1g adsorbent miktarı için giderim verimleri kadmiyum % 78.76, kurşun %99.92 değerine ulaşmaktadır. Bu durum adsorbent konsantrasyonunun artması ile

adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir. Böylelikle optimum adsorbent miktarı 1g olarak seçilmiştir.



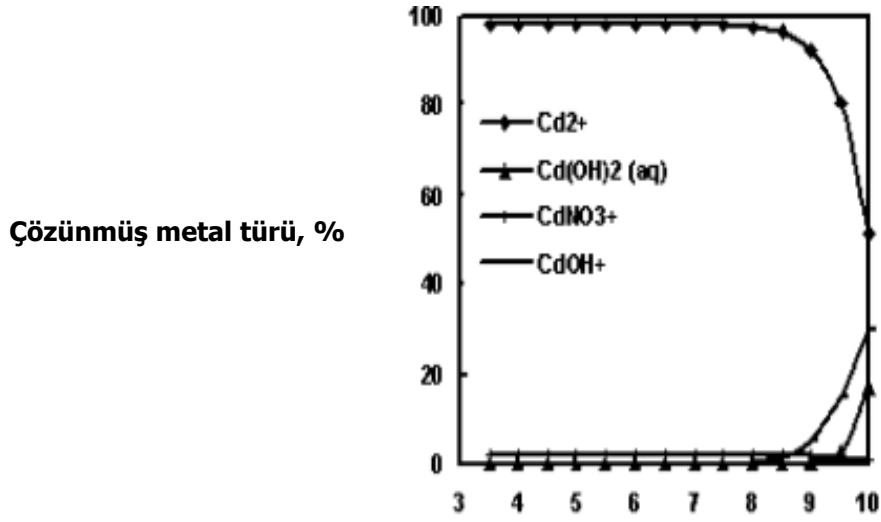
Şekil 7.5 (a) Kadmiyum çözeltisi için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi. (300 rpm, 25°C de, 120 dak)



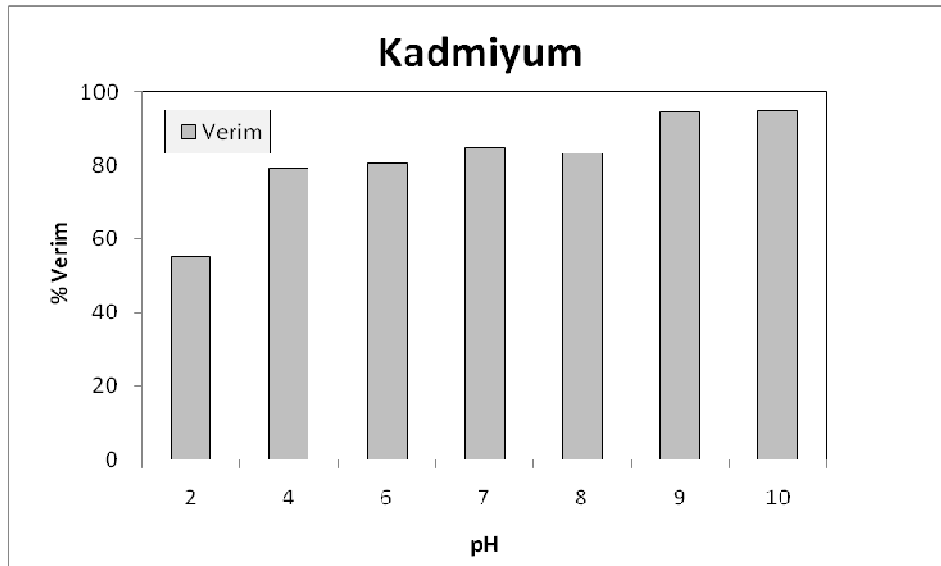
Şekil 7.5 (b) Kurşun çözeltisi için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi. (300 rpm, 25°C de, 120 dak)

7.4. pH'ın Etkisi

Metal uzaklaştırma büyük ölçüde pH değerlerine bağlıdır. Bu yüzden çalışılan pH aralığı kadmiyumun hidroksitlerinin çökme pH değerinin uzağında seçilmiştir (Şekil 7.6).



Şekil 7.6 Farklı pH değerlerinde kadmiyum için çözünmüş metal türlerinin değişimi

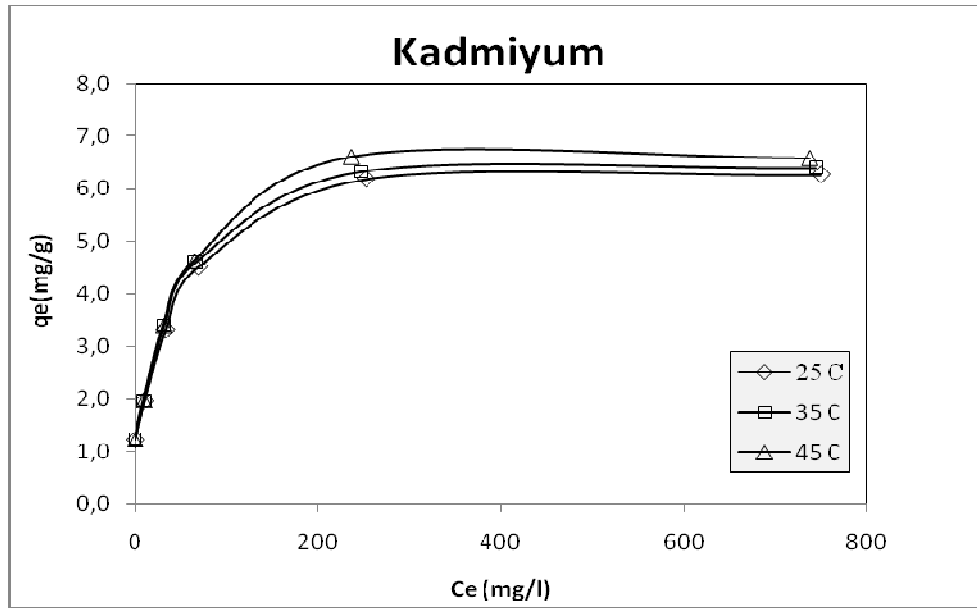


Şekil 7.7 50 mg/L Cd²⁺ başlangıç konsatrasyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi (300 rpm, 25°C de, 120 dak)

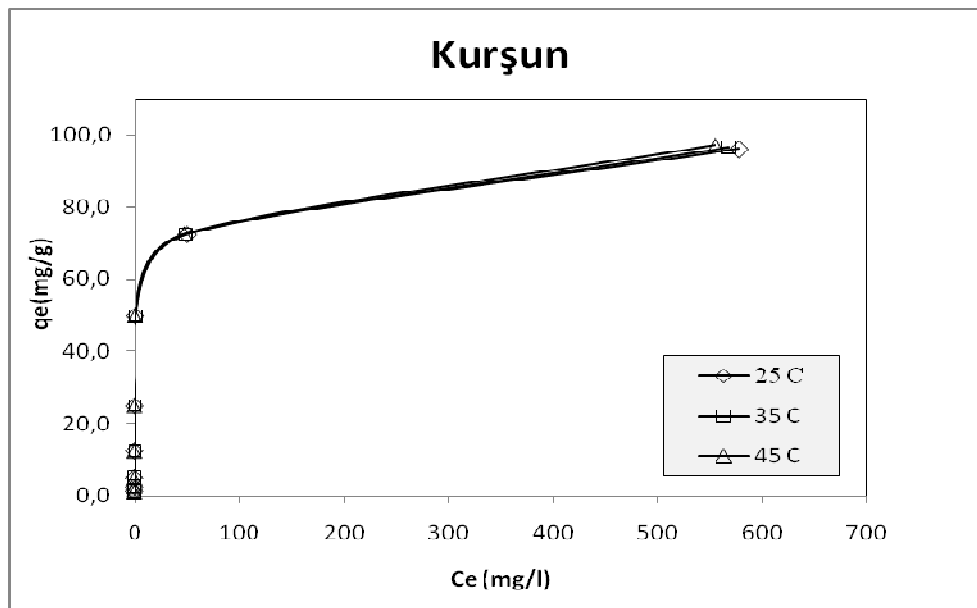
Şekil 7.7’de kadmiyum için farklı pH değerlerinde (2-10) adsorpsiyon veriminin değişimi verilmiştir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun düştüğü (yaklaşık %55’a) gözlenmiştir. Görüldüğü gibi adsorpsiyon miktarı artan pH ile artmaktadır. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi, ortamda H^+ iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonunun adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemesinden kaynaklanmaktadır. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir. Bu nedenle çözeltilerin kendi pH (~7) değeri optimum olarak bulunmuştur.

7.5. İzoterm Çalışmalar

Kadmiyum ve kurşun, kullanılan adsorbent mineralleri üzerine adsorpsiyon izotermi sıcaklık kontrollü karıştırıcıda kesikli denge metoduna göre incelenmiştir. Ortamdaki kadmiyum için iyon derişimleri 25-1000 mg/L ve kurşun için iyon derişimleri 25-2500 mg/L arasında değiştirilerek gram adsorbent üzerine adsorplanan kirletici miktarının (25°C, 35°C ve 45°C sabit sıcaklık ve 300 rpm sabit karıştırma hızında 120 dakika çalışan karıştırıcıda) dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değişimi belirlenerek elde edilen izotermi Şekil 7.8 a-b, 7.9 a-b, 7.10 a-b, verilmiştir.



Şekil 7.8 (a) Kadmiyum iyonlarının mangan oksit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (25-1000 mg/L, 300 rpm, 1g, 120 dak. 25-35-45°C)

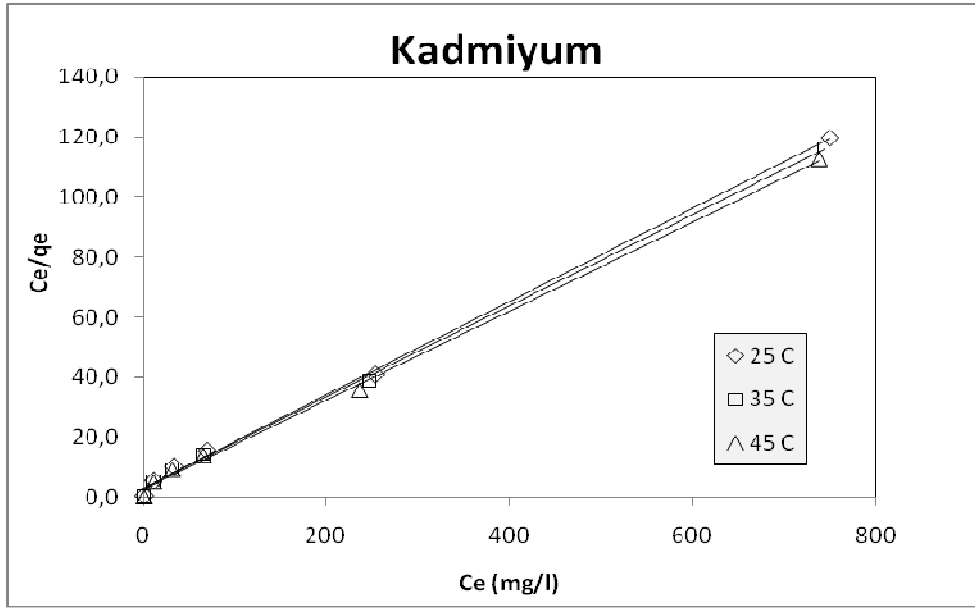


Şekil 7.8 (a) Kurşun iyonlarının mangan oksit ile farklı sıcaklıklardaki izoterm eğrileri (250-2500 mg/L, 300 rpm, 1g, 120 dak. 25-35-45°C)

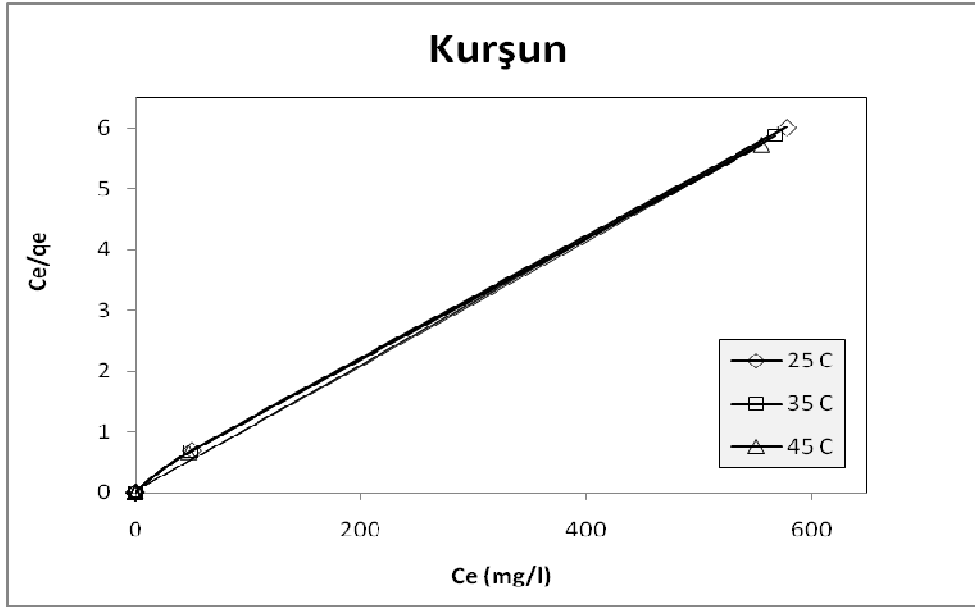
Kullanılan izoterm modelleri Bölüm 4' de açıklanmış ve özet olarak da Tablo 7.5' de verilmiştir.

Tablo 7.5 İzoterm Modelleri ve Denklemleri

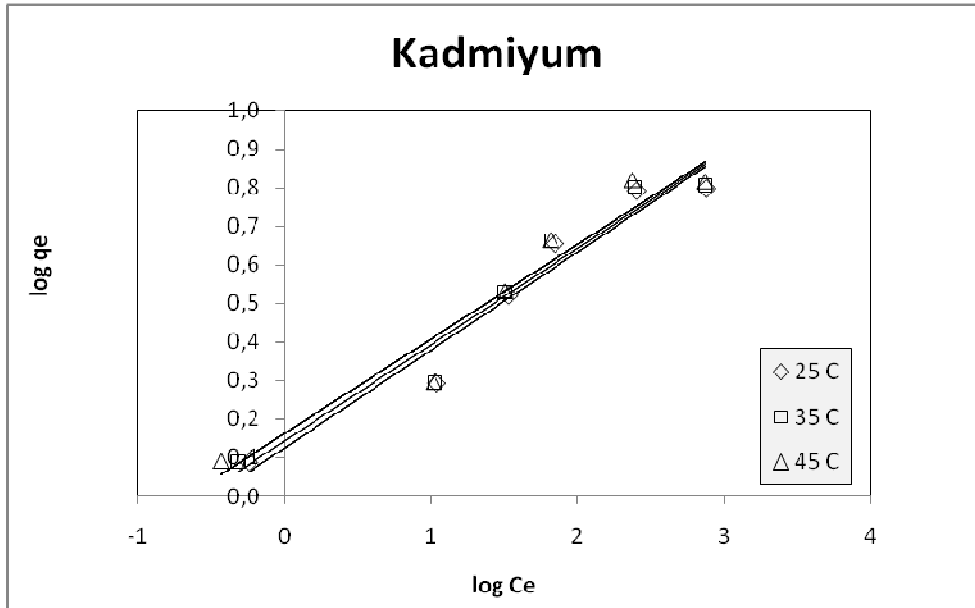
Model Adı	Denklemi
<i>Langmuir izotermi</i>	$C_e / q_e = (1/Q^0 b) + (1/Q^0)C_e$ (4.1)
<i>Freundlich izotermi</i>	$\log q_e = \log K_F + n \log C_e$ (4.4)



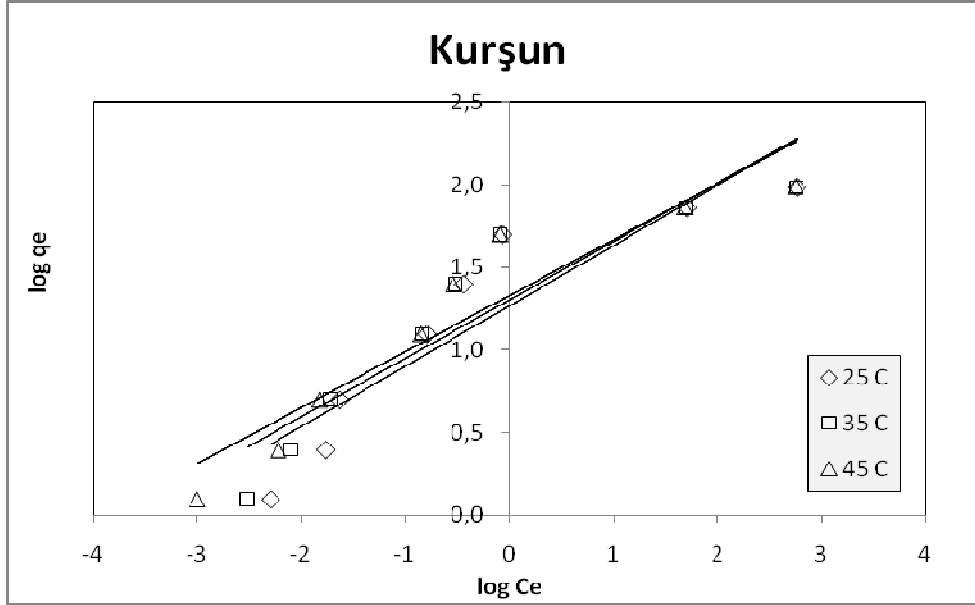
Şekil 7.9 (a) Manganez oksit minerali için Langmuir izoterm grafikleri Kadmiyum (25-1000 mg/L, 300 rpm, 1g, 120 dak. 25-35-45°C)



Şekil 7.9 (b) Mangan oksit minerali için Langmuir izoterm grafikleri Kurşun (250-2500 mg/L, 300 rpm, 1g, 120 dak. 25-35-45°C)



Şekil 7.10 (a) Mangan oksit minerali için Freundlich izoterm grafikleri Kadmiyum (25-1000 mg/L, 300 rpm, 1g, 120 dak. 25-35-45°C)



Şekil 7.10 (b) Mangan oksit minerali için Freundlich izoterm grafikleri Kurşun (250-2500 mg/L, 300 rpm, 1g, 120 dak. 25-35-45°C)

25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık aralığında Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 7.9 - 7.10'da verilmiştir. Hesaplanan izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri Tablo 7.6 - 7.7'de verilmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında kadmiyum ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları R^2 incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Langmuir adsorpsiyon modeli tek tabakalı adsorpsiyonu gösterir. Adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent üzerinde tutulan maddenin moleküllerinin yer değiştirmedini kabul eder. Adsorbent yüzeyinin tek tabaka olarak düşünüp, bunun doygunluğa ermesiyle maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılacağını kabul eder.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir (Tablo 7.6 - 7.7).

Tablo 7.6 Kadmiyum Çözeltisinde Mangan Oksit Minerali için Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

Mangan oksit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q°	6.4935	6.6225	6.7522
	b	0.0488	0.0509	0.0511
	R²	0.998	0.998	0.998
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	1.3335	1.4491	1.4491
	n	0.253	0.246	0.245
	R²	0.950	0.939	0.939
	RL	0.450-0.020	0.440-0.019	0.441-0.019

Tablo 7.7 Kurşun Çözeltisinde Mangan Oksit Minerali için Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

Mangan oksit		Sıcaklık		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q°	100	100	100
	b	0.3448	0.3704	0.3717
	R²	0.999	0.999	0.999
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	18.5780	20.0447	21.3354
	n	0.365	0.353	0.340
	R²	0.838	0.860	0.889
	RL	0.104-0.002	0.104-0.002	0.104-0.002

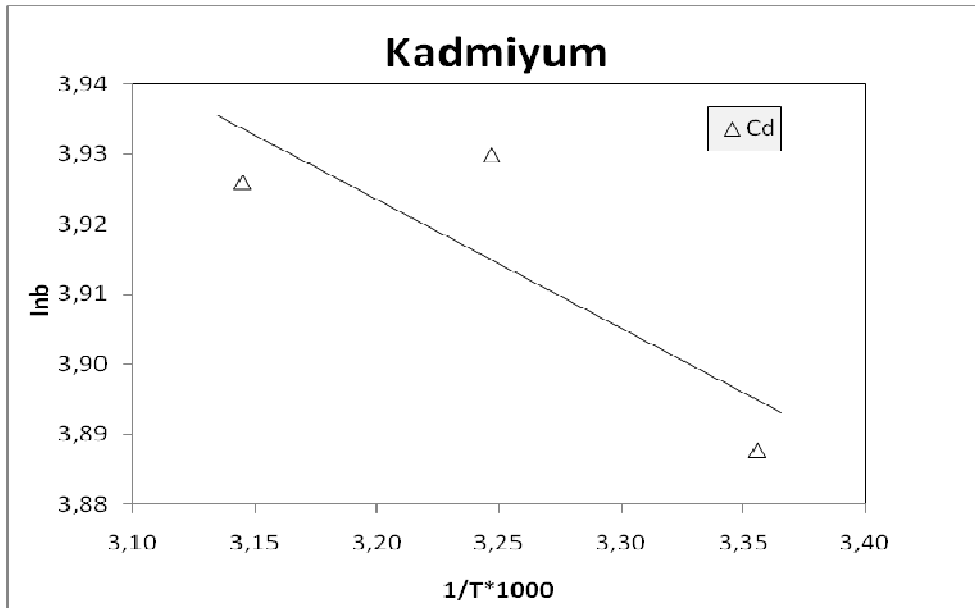
7.6. Termodinamik Çalışmalar

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpisi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerinin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH°

pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi ΔG° ile ifade edilir.

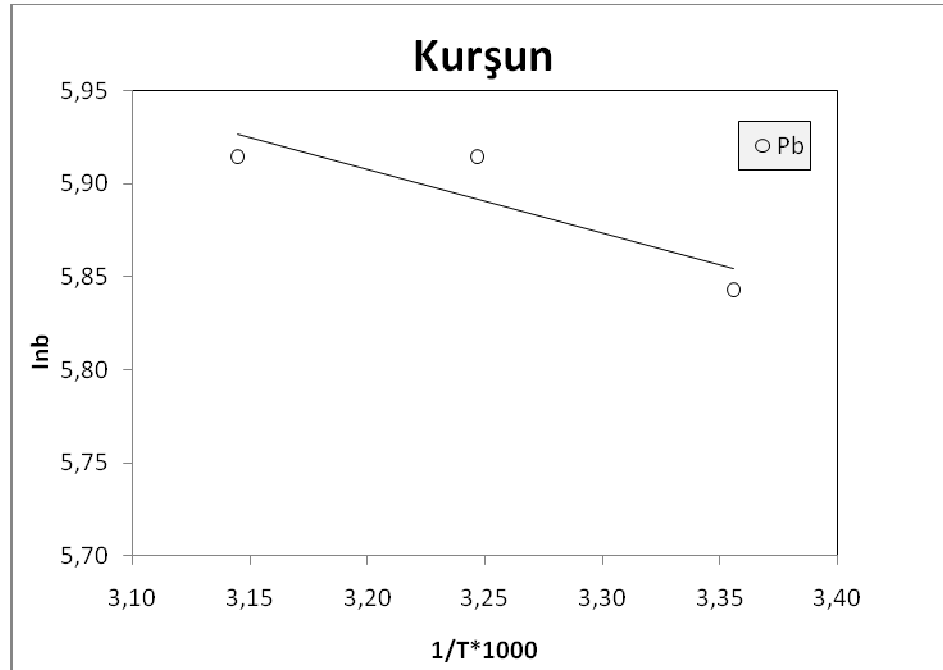
Kadmiyum ve kurşun $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki Şekil 7.11(a) ve 7.11(b)'de gösterilmiştir. Denklem 4.13, 4.14 ve 4.15 kullanılarak elde edilen termodinamik değerler Tablo 7.8 ve 7.9'de verilmiştir. Tablo 7.8 ve 7.9'de görüldüğü gibi ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup sırasıyla kadmiyum Cd^{+2} için mangan oksitte 1.522 kJ/mol; 0.037 kJ/molK, kurşun Pb^{+2} için; mangan oksit 2.844 kJ/mol; 0.058 kJ/molK olarak bulunmuştur. Bu değerler adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. ΔG° değeri ise sıcaklık arttıkça kadmiyum Cd^{+2} -9.6327, -10.0638, -10.3802 kJ/mol; kurşun Pb^{+2} -14.4772, -15.1464, -15.6382 kJ/mol görülmüştür. ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile arttığı anlaşılabılır.



Şekil 7.11 (a) Kadmiyum iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki (300 rpm, 1g, 120 dak)

Tablo 7.8 Kadmiyum İyonları için Hesaplanan Termodinamik Parametreler

	T(K)	ΔG°	ΔH°	ΔS°
		(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/molK)
Mangan oksit	298	-9.6327	1.522	0.037
	308	-10.0638	1.522	0.037
	318	-10.3802	1.522	0.037

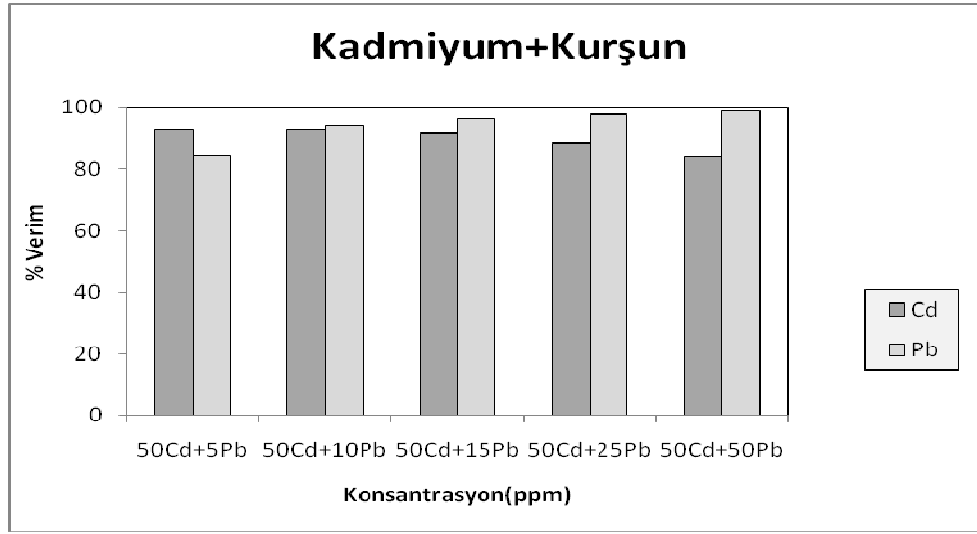
Şekil 7.11 (b) Kurşun iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki (300 rpm, 1 g, 120 dak)

Tablo 7.9 Kurşun İyonları için Hesaplanan Termodinamik Parametreler

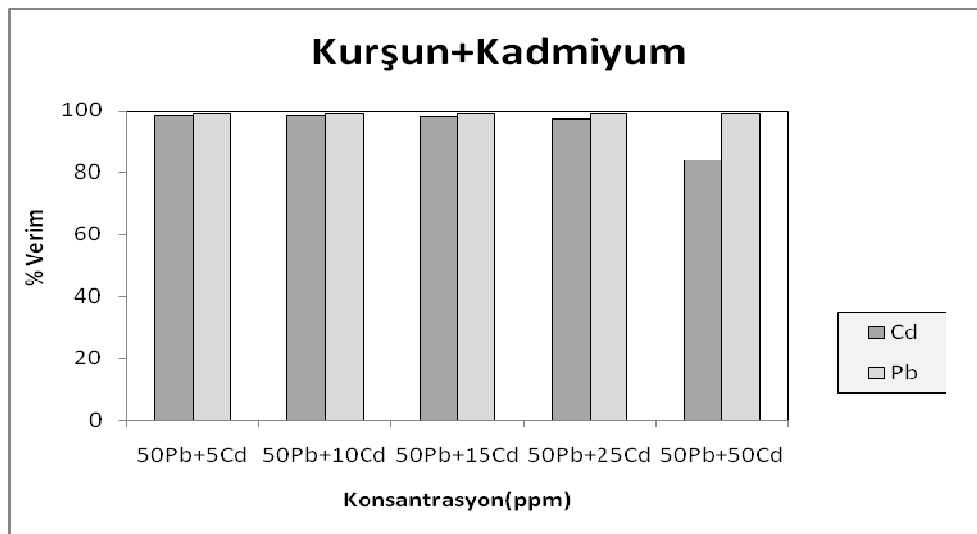
	T(K)	ΔG°	ΔH°	ΔS°
		(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/molK)
Mangan oksit	298	-14.4772	2.844	0.058
	308	-15.1464	2.844	0.058
	318	-15.6382	2.844	0.058

7.7. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Mangan oksit minerali ile kurşun ve kadmiyum giderimin birbirlerine göre etkilenmeleri izlemek için 250 mg/L Pb^{+2} ile 50 mg/L Cd^{+2} içeren karışım hazırlanmış, 25°C, 300 rpm, pH=7'de, 1g mangan oksit miktarı ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.



Şekil 7.12 (a) 50mg/L Cd^{+2} ve 250mg/L Pb^{+2} iyonları arasındaki mix çalışma (300 rpm, 1g, 120 dak. 25°C)



Şekil 7.12 (a) 50mg/L Cd^{+2} ve 250mg/L Pb^{+2} iyonları arasındaki mix çalışma (300 rpm, 1g, 120 dak. 25°C)

Tek başına kullanılan Cd^{+2} iyonunun giderim verimi %76.11 iken kurşun ilave edildiğinde verim %84.08'e çıkmaktadır. Pb^{+2} iyonunda ise giderim verimi %99.93 iken kadmiyum ilavesi ile sonucu %98.93 hesaplanmış çok fazla değişmemiştir.

8. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada Cd^{+2} (kadmiyum) ve Pb^{+2} (kurşun) iyonlarının mangan oksit minerali ile adsorpsiyonuna adsorbent miktarı, sıcaklık, Cd^{+2} iyonu için pH gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve bu metallerin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar tespit edilmiştir. Metallerin ikili olarak adsorpsiyonunun etkilerine de bakılmıştır. Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının mangan oksit minerali ile giderimi izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Yapılan kinetik model çalışmalarında her iki iyon içinde deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. İzoterm çalışmalarında ise en iyi sonuç Langmuir izoterm modelinde elde edilmiştir.

50 mg/L Cd^{+2} (kadmiyum), 250 mg/L Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonlarında kullanılan 1g mangan oksit minerali miktarında kadmiyum ve kurşun iyonlarının giderim verimi üzerindeki değişimi incelemiştir. Aynı adsorbent miktarı kullanılarak yapılan deneylerde giderim verimleri Cd^{+2} (kadmiyum) %76.1 (6.269 mg/g), Pb^{+2} (kurşun) %99.9 (49 mg/g) olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun, adsorbent miktarı ile artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Optimum adsorbent miktarı 1.0 g olarak seçilmiştir.

Cd^{+2} kadmiyum iyonları için mangan oksit mineralleri ile giderimi farklı pH değerlerinde (2-10) adsorpsiyon veriminin değişimi incelenmiştir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun yaklaşık %55'e düştüğü gözlenmiştir. Adsorpsiyon miktarı artan pH ile artmaktadır. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi, ortamda H^{+} iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonunun adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle çözeltilerin kendi pH (~6) değeri optimum olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Kinetik deneylerde elde edilen grafiklerden kinetik katsayıları ve korelasyon

katsayıları hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre kadmiyum ve kurşun için deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelline uyduğu görülmüştür.

Çalışmada 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık aralığında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliklerinin lineer ilişkilerden yararlanılarak izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri hesaplanmıştır. Bu sıcaklık aralıklarında Cd^{+2} (kadmiyum) ve Pb^{+2} (kurşun) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorplama kapasitesi Cd^{+2} (kadmiyum) için 25°C’de mangan oksitte 6.269 mg/g, Pb^{+2} (kurşun) 49.958 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda 25°C’de kadmiyum için R_L değeri mangan oksitte 0.450-0.019, kurşun için ise 0.104-0.002 aralığındadır. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

Kadmiyum ve kurşun iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisi çalışmalarında hesaplanan ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup sırasıyla kadmiyum için; 1.522 kJ/mol ve 0.037 kJ/molK, kurşun için ise; 2.844 kJ/mol ve 0.058 kJ/molK olarak bulunmuştur. Burada görülen reaksiyon endotermiktir. ΔG° değeri ise sıcaklık arttıkça kadmiyum için -9.6327, -10.0638, -10.3802 kJ/mol, kurşun için ise; -14.4772, -15.1464, -15.6382 kJ/mol değerlerinde hesaplanmıştır. Burada ΔG° ’nin negatif olması kimyasal reaksiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerjinin azaldığını gösterir. Kadmiyum ve kurşun gideriminin yüksek sıcaklıklarda iyi olduğu görülmektedir. Pozitif ΔH° adsorpsiyon sıcaklığının endotermik özelliğini açıklayan bir faktördür.

Tek başına kullanılan Cd^{+2} iyonunun giderim verimi %76,1 iken kurşun ilave edildiğinde verim %84,1’e çıkmaktadır. Pb^{+2} iyonunda ise giderim verimi %99.9 iken kadmiyum ilavesi ile sonucu %98.9 hesaplanmış çok fazla değişmemiştir.

Sonuç olarak uygun işlemler ve optimum şartlar sağlandıktan sonra mangan oksit mineralleri Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

Agrawal, A., Sahu, K.K., 'Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue', Journal of Hazardous Materials, B137; 2006, p:915-924.

Aksu, A., Sag, Y., Nourbakhsh, M., Kutsal, T., 'Atıksulardaki Bakır, Krom ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi', Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences, 19: 1993, s:285-293.

Aydın, S., Bektaş, N., Öncel, M.S., 'Adsorption of Arsenic İons Using Beidellite, Zeolite and Sepiolite Clays: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study', Separation Science and Technology, 2010.

Bahadır, T., Bakan, G., Altaş, L., Büyükgüngör, H., 'The Investigation of Lead Removal by Biosorption: An Application at Storage Battery Industry Wastewaters', Enzyme and Microbial Technology, 41: 2007, p:98-102.

Başarı, N., 'Burdur Yöresinin Manganez Oluşumları ve Bucak (Akpınarkale Tepe) Mn Zuhuru Jeoloji Raporu', Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Rapor No: 6888, Ankara, 1980.

Baykurt F., 'Modem Genel Anorganik Kimya', İ. Ü. Yay., İstanbul, 1979, s:724-729.

Berkem, A. R., Baykurt, S., 'Fizikokimya', İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1984, s:791-812.

Berkem, A.R., Baykurt, S., 'Fizikokimya', İTÜ Yayınları, İstanbul, 1986.

Biçen, C., 'Burdur İli-Bucak İlçesi Yazıpınar (Kestel) Köyü Civarında Bulunan Manganez Madeni Jeolojik Etüd Raporu', Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara, 1975b.

Biçen, C., 'Burdur Yöresi Fe-Mn Oluşukları ile İlgili Prospeksiyon Raporu', Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara, 1975a.

Bradl, H.B., 'Heavy Metals in the Environment', Elsevier Academic Press First Edition, Netherlands, 2005.

Çepel, N., 'Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar', TEMA Vakfı Yayınları, İstanbul, 1997, s:111.

Das, N., Jana, R.K., 'Adsorption of Some Bivalent Heavy Metal İons From Aqueous Solutions by Manganese Nodule Leached Residues', Journal of Colloid and Interface Science, 293: 2006, p:253-262.

Do, D.D., 'Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics', Series on Chem.Eng., Vol.2, Imperial College Press, Signapore, 1998.

Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qiu, Y., Zhao, J., 'Simultaneous Adsorption of Lead and Cadmium on MnO₂ Loaded Resin', Journal of Environmental Sciences, 22(2): 2010, p:225-229.

Etçi, Ö., Bektaş, N., Öncel, M.S., 'Single and Binary Adsorption of Lead and Cadmium İons From Aqueous Solution Using Natural Mineral Beidellite', Environmental Geology, 61-2: 2010, p:231-240.

Evers, U., Schlipköter, H.W., 'Encyclopedia of Analytical Science', Volume 8, 1995, p:4990-4996.

Feng, X.H., Zhai, L.M., Tan, W.F., Liu, F., He, J.Z., 'Adsorption and Redox Reactions of Heavy Metals on Synthesized Mn Oxide Minerals', *Environmental Pollution*, 147: 2007, p:366-373.

Freundlich, H.M.F., 'Over the Adsorption in Solution', *J. Phys. Chem.*, 57: 385, 1906.

Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y., Shi, J., 'Copper (II) and Lead (II) Removal From Aqueous Solution in Fixed-Bed Columns by Manganese Oxide Coated Zeolite', *Journal of Hazardous Materials*, B137: 2006, p:934-942.

Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Jie Shi, J., Yang, J., 'Removal of Copper (II) and Lead (II) From Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Sand I. Characterization and Kinetic Study', *Journal of Hazardous Materials*, B137: 2006, p:384-395.

Harrison, M.R., Johnson, R.W., 'Deposition Fluxes of Lead: Cadmium, Copper and Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (PAH) on The Verges of a Major Highway', *The Sci. of The Total Environ*, England, 1985, p:121-135.

Hıdıroğlu, B.N., 'Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi', Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi F.B.E., 2003.

Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., 'Equilibrium Isotherm Studies for The Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, Water, Air and Soil Pollution', 2002, p:1.

Ho, Y.S., 'Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions', *Scientometrics*, 59: 2004, p:171-177.

Ho, Y.S., and McKay, G., 'Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes' Process Biochem, 34: 1999, p:451-465.

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

Krauskopf, K.B., 'Introduction to Geochemistry (2. Baskı)', McGraw-Hill and Kogakusha, 1979, p:617.

Kul, A.R., Koyuncu, H., 'Adsorption of Pb II İons From Aqueous Solution by Native and Activated Bentonite: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study', Journal of Hazardous Materials, 179: 2010, p:332-339.

Lagergren, S., 'About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance' Handlingar, 24: 1898, p:1-39.

Langmuir, I., 'The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum', J.Am.Chem.Soc. 40:1361, 1918.

Liu, Y., 'Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?', J.Chem. Eng. Data, 54: 1981, 2009.

Liu, Y., 'Some Consideration on the Langmuir İsotherm Equation', Colloid Surface, 274: 34, 2006.

Murathan, A., 'Aşağı Doğru Paralel Üç Fazlı Reaktörde izleyici Metodu Yardımıyla Radyal ve Eksenel Sıvı Dağılımı için Bir Model Geliştirme', Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E, Ankara, 1994.

Patterson, J.W., Allen H.E., and Scala J.J., 'Carbonate Precipitation of Heavy Metals Pollutions', J. Water Po ll. Control. Foo., 49: 1977, p: 2397-2410.

- Rose, A.W., and Burt, D.M., 'Hydrothermal Alterations: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits', Second Edition, (Ed: H.L. Barnes), John Wiley & Sons, 1979, New York, p:173-235.
- Roy, S., 'Mineralogy of the Different Genetic Types of Manganese Deposits', Econ. Geol., 63: 1968, p:760-786.
- Rutven, D.M., 'Principles of Adsorption and Adsorption Processes', Wiley, Newyork, 1984.
- Samsunlu, A., 'Çevre Mühendisliği Kimyası', Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayını, İstanbul, 1999, s:3.
- Santos Yabe, M.J., Oliveria, E., 'Heavy Metals Removal in Industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment', 2001.
- Seader, J.D., and Herley, E.J., 'Separation Process Principles', John Wiley& Sons., New York, 1988.
- Smith, J.M., and Van Ness, H.C., 'Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics', McGraw-Hill, 4th., Singapore, 1987.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 'Çevre Kimyası', Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları, No:228, İzmir, 1995, s:125-130.
- Tanyolaç, A., Çelebi, S., 'Endüstriyel Atıksu Arıtımı', TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, 1992, s:244-245.
- Weber, W.J., and Morris J.C., 'Kinetics of Adsorption on Carbon From Solution', J Saint Eng Div Am Soc Civ Eng., 89: 1963, p:31-39.

Yang, R.T., 'Adsorbents: Fundamental and Applications', Wiley, Newyork, 2003.

Zhu, Z., Ma, H., Zhang, R., G., Zhao, J., 'Removal of Cadmium Using MnO₂ Loaded D301 Resin', Journal of Environmental Sciences, 19: 2007, p:652-656.

ÖZGEÇMİŞ

Aylin SÖNMEZAY 1984 yılında Kırcaali/Bulgaristan’da doğdu. İlkokulu İnönü İlkokulu’nda Ortaokulu Yahya Kaptan Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2004 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2010 yılı Temmuz ayından itibaren Tempa Pano Sanayi ve Tic. A.Ş. firmasında İSG ve Çevre Sorumlusu olarak çalışmaya devam etmektedir.