

139782

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

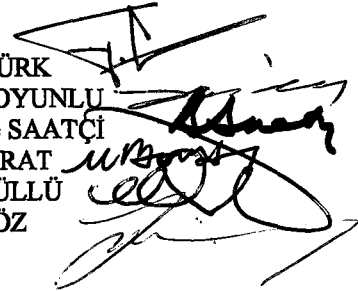
**BEYAZ URFA TAŞININ SULU ORTAMDA Cd²⁺ ve Zn²⁺
AĞIR METALLERİNİ ADSORPLAMA KİNETİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Çevre Yük. Müh. M. Fatih DİLEKOĞLU

**F.B.E Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 17 Temmuz 2003
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK
İkinci Tez Danışmanı : Doç. Dr. Atilla AKKOYUNLU
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet Mete SAATÇI
: Prof. Dr. Mehmet BORAT
: Prof. Dr. Talha GÖNÜLLÜ
: Doç. Dr. İsmail TORÖZ



İSTANBUL, 2003

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ağır Metaller	3
2.1.1 Kadmiyum	5
2.1.2 Çinko	8
2.2 Ağır metallerin giderilmesi	9
2.2.1 Kimyasal çöktürme.....	9
2.3 Adsorpsiyon.....	12
2.3.1 Genel tanımlar	12
2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	13
2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	13
2.3.2 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	14
2.3.3 Adsorpsiyon izotermi	15
2.3.3.1 Freundlich izotermi	17
2.3.3.2 Langmuir izotermi.....	17
2.3.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	19
2.3.4 Adsorpsiyon termodinamiği.....	19
2.4 Por Difüzyonu	20
2.5 Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İle İlgili Önceki Çalışmalar.....	20
2.5.1 Ağaç kabuğu ve tannin içerikli materyaller	21
2.5.2 Lignin	22
2.5.3 Chitosan ve deniz ürünleri işleme atıkları.....	23
2.5.4 Ölü biyomas ve pirinç kabuğu.....	25
2.5.5 Deniz yosunu ve algler.....	26
2.5.6 Zeolitler	26
2.5.7 Kil.....	26
2.5.8 Uçucu kül	27
2.5.9 Turba yosunu.....	28

2.5.10	Diğer Adsorplayıcılar	28
2.6	Beyaz Urfa Taşı İle Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	29
3.	MATERYAL VE METODLAR	31
3.1	Materyal.....	31
3.1.1	Urfa taşının temini ve hazırlanması.....	31
3.1.2	Adsorbantın yapısal bileşimi.....	31
3.1.3	Çözeltilerin hazırlanması.....	31
3.2	Metod.....	33
3.2.1	Adsorpsiyon deneyleri.....	33
3.2.1.1	Çinko adsorpsiyon deneyleri.....	33
3.2.1.2	Kadmiyum adsorpsiyon deneyleri.....	34
3.2.2	Desorpsiyon deneyleri.....	34
3.2.3	Çözeltilerin analizi	35
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1	Çinko Adsorpsiyonu.....	36
4.1.1	Çinko Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi.....	36
4.1.1.1	pH'nın etkisi	36
4.1.1.2	Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi.....	38
4.1.1.3	Sıcaklığın etkisi	39
4.1.1.4	Adsorbent dozunun etkisi.....	41
4.1.1.5	Tane Büyüklüğünün Etkisi.....	41
4.2	Kadmiyum Adsorpsiyonu.....	42
4.2.1	Kadmiyum Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi.....	42
4.2.1.1	pH'nın etkisi	42
4.2.1.2	Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi.....	45
4.2.1.3	Sıcaklığın etkisi	47
4.2.1.4	Adsorbent dozunun etkisi.....	49
4.2.1.5	Tane Büyüklüğünün Etkisi.....	49
4.3	Adsorpsiyon Dinamiği	50
4.4	Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametreler.....	53
4.5	Desorpsiyon.....	60
4.6	Kinetik Modeller	61
4.6.1	Ampirik kinetik model	61
4.6.2	Birinci mertebe (First-Order) kinetik model	63
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	68
	KAYNAKLAR.....	70
	EKLER.....	77
	ÖZGEÇMİŞ	91

SİMGE LİSTESİ

A	: Sabit
b	: Adsorpsiyon denge sabiti, (k_a/k_d) ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (1/mg)
b_o	: Adsorpsiyon enerjisi sabiti (1/mg)
C	: Adsorplanan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L)
C_0 ve C_t	: Adsorplanan maddenin başlangıç ve t anındaki konsantrasyonu (mg/L)
C'	: Henry sabiti
dp_m	: Adsorbentın ortalama tanecik çapı (mm)
E_a	: Aktivasyon enerjisi (cal/mol)
E_1 ve E_2	: Birinci tabakanın, ikinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı (cal/mol)
k_{ads}	: Birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
k_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)
K_L	: Langmuir sabiti, $(Q^o \times b)$, (1/g)
K_d	: Por difüzyonu hız sabiti ($mg\ g^{-1}\ dk^{1/2}$)
k_d	: Desorpsiyon hız sabiti
K''	: Sabit
m	: Adsorbentın kütlesi (g)
1/n	: Freundlich sabiti
P, P_o	: Adsorplanan gazın kısmi basıncı, belli bir sıcaklıkta adsorplanmış gazın doymuş buhar ba
q, q_e	: Herhangi bir anda ve dengede bir gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_s	: Bir gram adsorbentın tek tabaka kapasitesi (mg/g)
Q^o	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir sabiti (mg/g)
R:	: İdeal gaz sabiti (cal/mol K);
r_a	: Adsorpsiyon hızı
r_d	: Desorpsiyon hızı
T	: Mutlak sıcaklık (oK)
T	: Süre(dk)
V	: Belirli basınç ve sıcaklıkta adsorplanan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi;
V_m	: Adsorbent yüzeyinin tek bîr tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlara
W	: Adsorbentın kütlesi (g)
x	: Adsorplanan madde miktarı (mg)
x_i	: Ortalama elek delik açıklığı (mm)
Z	: Frekans faktörü
ΔG_o	: Serbest enerji değişimi (kcal/mol)
ΔH_o	: Entalpi değişimi (kcal/mol)
ΔS_o	: Entropi değişimi (kcal/mol)

KISALTMA LİSTESİ

WHO	World Health Organization
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
EPA	Environmental Protection Agency
TS	Türk Standartları
USPHS	United States Public Health Drinking Water Standards
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil.2.1	Bazı Metal hidroksitlerinin teorik çökme eğrileri (Eckenfelder, 1989)	11
Şekil 2.2	Karakteristik Adsorpsiyon izotermi (Ruthven, 1984)	16
Şekil 4.1	Zn ⁺² adsorpsiyonuna başlangıç pH'nin etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-500µm+ 200µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	37
Şekil 4.2	Zn ⁺² iyonunun sulu çözeltilerinin pH'ya bağlı tür dağılım diyagramı (Nazarenko ve ark, 1979).....	37
Şekil 4.3	Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin Zn ⁺² adsorpsiyonuna etkisi (250 mL Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4, sıcaklık 30°C)	38
Şekil 4.4	Başlangıç konsantrasyonu- % Adsorpsiyon ilişkisi.....	39
Şekil 4.5	Sıcaklık ve temas süresinin Zn ⁺² adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d= -1000µm + 850µm aralığında urfa taşı, pH=7,4)	40
Şekil 4.6	Sıcaklık-%Adsorpsiyon ilişkisi	40
Şekil 4.7	Adsorbent Dozunun Zn ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi(250 mL 20 mg/L lik Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-500µm + 200µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C, pH=7,4)	41
Şekil 4.8	Tane Büyüklüğünün Zn ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=-500µm + 200µm aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C, pH=7,4)	42
Şekil 4.9	Cd ⁺² adsorpsiyonuna başlangıç pH'nin etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=-1000µm+ 850µm aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	43
Şekil 4.10	Sulu çözeltilerde bulunan kadmiyum komplekslerinin tür dağılım diyagramı (Leyva, 1997)	45
Şekil 4.11	Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin Cd ⁺² adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 1,2 mg /L Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000mm+ 850mm) aralığında urfa taşı, pH=8, sıcaklık 30°C)	46
Şekil 4.12	Başlangıç Konsantrasyonu-% Adsorpsiyon arasındaki ilişki	47
Şekil 4.13	Sıcaklık ve temas süresinin Cd ⁺² adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=-1000µm+ 850µm aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8).....	48
Şekil 4.14	Sıcaklık-% Adsorpsiyon ilişkisi	48
Şekil 4.15	Adsorbent Dozunun Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi(250 mL 1,2 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=-1000µm+ 850µm aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C, pH=8)	49
Şekil 4.16	Tane Büyüklüğünün Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=-1000µm+ 850µm aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C, pH=8)	50
Şekil 4.17	Lagergren ifadesinin Zn ⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması.....	51
Şekil 4.18	Lagergren ifadesinin Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması	51
Şekil 4.19	Zn ⁺² adsorpsiyonu için İntrapartiküler transport için q _e ile t ^{1/2} arasındaki ilişki	53
Şekil 4.20	Cd ⁺² adsorpsiyonu için İntrapartiküler transport için q _e ile T ^{1/2} arasındaki grafik	53
Şekil 4.21	Zn ⁺² 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (50 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=-1000µm+ 850µm urfa taşı 60 dakika temas süresi, pH=7,4)	54
Şekil 4.22	Cd ⁺² 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (10 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=-1000µm +850µm urfa taşı 120 dakika temas	

	süresi, pH=7,4).....	55
Şekil 4.23	Zn ⁺² adsorpsiyonunda Ln b'nin sıcaklıkla değişimi.....	56
Şekil 4.24	Cd ⁺² adsorpsiyonunda Ln b'nin sıcaklıkla değişimi.....	56
Şekil 4.25	Zn ⁺² 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi(50 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=-1000µm+ 850µm urfa taşı 60 dakika temas süresi, pH=7,4).....	59
Şekil 4.26	Cd ⁺² 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (10 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=-1000µm+ 850µm urfa taşı 120 dakika temas süresi, pH=8).....	59
Şekil 4.27	Urfa taşının Zn ⁺² yi desorpsiyonuna temas süresi ve pH'in etkisi(T= 30 °C)...	60
Şekil 4.28	Urfa taşının Cd ⁺² yi desorpsiyonuna temas süresi ve pH'in etkisi (T= 30 °C) .	61
Şekil 4.29	Ampirik kinetik model'in Cd ⁺² adsorpsiyonuna uygulanması.....	62
Şekil 4.30	Ampirik kinetik model'in Zn ⁺² adsorpsiyonuna uygulanması.....	63
Şekil 4.31	Cd ⁺² adsorpsiyonuna birinci mertebeden kinetik model uygulaması	64
Şekil 4.32	Zn ⁺² adsorpsiyonuna birinci mertebeden kinetik model uygulaması	65
Şekil 4.33	Birinci mertebeden kinetik modelin Cd ⁺² adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonlarında uygulanması.....	66
Şekil 4.34	Birinci mertebe den kinetik modelin Zn ⁺² adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonlarında uygulanması.....	67
Şekil Ek. 1	Urfa taşına ait XRD analizi sonuç piki	77
Şekil Ek. 2	Urfa taşına ait XRD analizi sonuç tablosu	78
Şekil Ek. 3	Urfa taşına ait XRD analizi sonuç piki	79
Şekil Ek. 4	Urfa taşına ait XRD analizi sonuç piki	80
Şekil Ek. 5	Urfa taşına ait XRD analizi tarama tablosu.....	81

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Endüstriyel Faaliyetler Sonucu Oluşan Atıkların İçerdiği Ağır Metal Konsantrasyonları.....	4
Çizelge 2.2	İçme sularında müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları.....	4
Çizelge 2.3	Kıta içi sularda müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları (SKKY, 1988)	5
Çizelge 2.4	Su ve Atıksulardaki İz Elementlerin Üst Sınır Değerleri (mg/L).....	5
Çizelge 2.5	Kadmiyum ihtiva eden atıksuların kaynaklandığı endüstriler ve içerdiği konsantrasyonları (Patterson, 1985)	6
Çizelge 2.6	Kadmiyum arıtımı ile ilgili çeşitli metodlar (Patterson, 1985)	7
Çizelge.2.7	Metal Hidroksit ve Sülfürlerinin Çözünürlükleri (Lanouette,1977).....	10
Çizelge 2.8	Kimyasal Çöktürmeyle Ulaşılabilen Konsantrasyon Seviyeleri	12
Çizelge 2.9	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun özellikleri (Ruthven, 1984)	15
Çizelge 2.10	Tannin içerikli materyallerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)	24
Çizelge 2.11	Chitosan'ın adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999).....	25
Çizelge 2.12	Ölü biyokütlenin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999).....	26
Çizelge 2.13	Zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999).....	26
Çizelge 2.14	Killerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999).....	27
Çizelge 2.15	Turba yosununun adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999).....	28
Çizelge 2.16	Değişik farklı materyallerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)	29
Çizelge 3.1	Urfa Taşının bazı fiziksel özellikleri	32
Çizelge 4.1	Zn ⁺² ve Cd ⁺² , un farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon hız sabitleri.....	52
Çizelge 4.2	Zn ⁺² adsorpsiyonu için Termodinamik parametreler ve Langmuir sabitleri.....	57
Çizelge 4.3	Cd ⁺² adsorpsiyonu için Termodinamik parametreler ve Langmuir sabitleri	57
Çizelge 4.4	Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon denge parametresi değişimi.....	58
Çizelge 4.5	Farklı Sıcaklıklarda Freundlich sabitleri.....	59
Çizelge 4.6	Cd ⁺² ve Zn ⁺² adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonları için ampirik kinetik model sabitleri	63
Çizelge 4.7	Cd ⁺² ve Zn ⁺² adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda görünür adsorpsiyon hızı(k') ve mutlak adsorpsiyon hızı(k) sabitleri (50 mg Zn ⁺² /L ve 10 mg Cd ⁺² /L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=850-1000 mm urfa taşı 120 ve 60 dakika temas süresi, pH=7,4 ve 8).....	65
Çizelge 4.8	Cd ⁺² ve Zn ⁺² adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonunda görünür adsorpsiyon hızı(k') ve mutlak adsorpsiyon hızı(k) sabitleri (50 mg Zn ⁺² /L ve 10 mg Cd ⁺² /L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=850-1000 mm urfa taşı 120 ve 60 dakika temas süresi, pH=7,4 ve 8).....	67
Çizelge Ek.1	Başlangıç Konsantrasyonu-Temas Süresi'nin Cd ⁺² adsorpsiyonuna etkisi (250 mL Cd ⁺² çözeltilisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=8, sıcaklık 30°C)	82
Çizelge Ek.2	Sıcaklık ve temas süresinin Cd ⁺² adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 10 mg/L lik Cd ⁺² çözeltilisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, , pH=8)	82
Çizelge Ek.3	Cd ⁺² adsorpsiyonuna başlangıç pH sınır etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd ⁺² çözeltilisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	82
Çizelge Ek.4	Adsorbent Dozunun Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi(250 mL 1.2 mg/L lik Cd ⁺² çözeltilisi, d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	83
Çizelge Ek.5	Tane Büyüklüğünün Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd ⁺²	

	çözeltisi, 1 gr urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	83
Çizelge Ek.6	Lagergren eşitliğinin Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 10 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8).....	83
Çizelge Ek.7	Aktivasyon enerjisi grafiği için data.....	83
Çizelge Ek.8	Cd ⁺² gideriminde por difüzyonu hız grafiği (250 mL 10 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8).....	84
Çizelge Ek.9	Cd ⁺² gideriminde Langmuir izotermi verileri (250 mL 10 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8).....	84
Çizelge Ek.10	Cd ⁺² gideriminde Ln b-Sıcaklık ilişkisi (250 mL 10 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8).....	84
Çizelge Ek.11	Cd ⁺² adsorpsiyonunda freundlich izotermi (250 mL 10 mg/L lik Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8).....	85
Çizelge Ek.12	Başlangıç Konsantrasyonu-Temas Süresi'nin Zn ⁺² adsorpsiyonuna etkisi(250 mL Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4, sıcaklık 30°C)	85
Çizelge Ek.13	Sıcaklık ve temas süresinin Zn ⁺² adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4).....	85
Çizelge Ek.14	Zn ⁺² adsorpsiyonuna başlangıç pH sınır etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-500µm +200µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	86
Çizelge Ek.15	Adsorbent Dozunun Zn ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-500µm+ 200µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	86
Çizelge Ek.16	Tane Büyüklüğünün Zn ⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)	86
Çizelge Ek.17	Lagergren eşitliğinin Zn ⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4).....	86
Çizelge Ek.18	Aktivasyon enerjisi grafiği için data.....	87
Çizelge Ek.19	Zn ⁺² gideriminde por difüzyonu hız grafiği (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)	87
Çizelge Ek.20	Zn ⁺² gideriminde Langmuir izotermi verileri (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)	87
Çizelge Ek.21	Zn ⁺² gideriminde Ln b-Sıcaklık ilişkisi (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)	87
Çizelge Ek.22	Zn ⁺² adsorpsiyonunda freundlich izotermi (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)	88
Çizelge Ek.23	Ampirik kinetik modelin farklı başlangıç konsantrasyonları için Zn ⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 50 mg/L Zn ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4, T=30°C)	88
Çizelge Ek.24	Ampirik kinetik modelin farklı başlangıç konsantrasyonları için Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 10 mg/L Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=8, T=30°C).....	88
Çizelge Ek.25	Birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonları için Cd ⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 10 mg/L Cd ⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=8, T=30°C).....	89

Çizelge Ek.26 Birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonları için Zn^{+2} Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 50 mg/L Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr d=(-1000 μ m+ 850 μ m) aralığında urfa taşı, pH=7,4).....	89
Çizelge Ek.27 Urfa taşının Zn^{+2} ,yi farklı pH'larda desorplama verileri.....	89
Çizelge Ek.28 Urfa taşının Cd^{+2} ,yi farklı pH'larda desorplama verileri.....	90



ÖNSÖZ

Doktora programının başından beri bana rehberlik ve öncülük eden İlim Adamı sıfatını en iyi şekilde liyakatla taşıyan çok değerli hocam sayın, Prof. Dr. Ferruh Ertürk'e sonsuz teşekkür eder saygılarımı arz ederim.

İkinci tez danışmanım olarak beni onurlandıran ve motivasyonu ile kamçılayan saygıdeğer hocam sayın Doç. Dr. Atilla Akkoyunlu'ya, tez izleme komitesinin ve tez jürisinin değerli hocaları olan sayın Prof. Dr. Talha Gönüllü'ye, sayın Prof. Dr. A. Mete Saatçi'ye, sayın Prof. Dr. Mehmet Borat'a, sayın Doç. Dr. Bülent İnanç'a ve sayın Doç. Dr. İsmail Toröz'e şükranlarımı arz ederim.

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesi sırasında rehberlik ederek sistem kurulumundan deneylerin yürütülmesine kadar bana yardımcı olan HRÜ. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri Doç. Dr. Ömer Şahin'e ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa Özdemir'e teşekkürlerimi sunarım.

YTÜ ve HRÜ Çevre Mühendisliği Bölümünün tüm öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Laboratuvar analizlerinin AAS'de yapılması sırasında zamanını esirgemeyerek bana yardımcı olan HRÜ. Tıp Fakültesi öğretim üyesi Doç. Dr. Abdurrahim Köçyiğit' e teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışma süresince beni yalnız bırakmayan ve büyük sabır gösterip her türlü yardımına koşan eşim Tuba'ya ve diğer aile fertlerine sonsuz teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada, beyaz urfa taşının sulu ortamda ağır metallere Cd^{+2} ve Zn^{+2} ’yu adsorplama özellikleri ve kinetiği araştırılmıştır. Çalışma kesikli adsorpsiyon çalışması şeklinde yürütülmüştür.

Adsorpsiyonun Cd^{+2} ve Zn^{+2} metallerinin başlangıç konsantrasyonuna, pH’a sıcaklığa, adsorbent miktarına ve adsorbent partikül büyüklüğüne bağlı olduğu tespit edilmiştir. Cd^{+2} metali için maksimum adsorpsiyon $30^{\circ}C$ ’de pH 8 ve 4 gr/L, (-1000 μ m+850 μ m) partikül ebad aralığındaki adsorbentle 6 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %96 olarak bulunmuştur. Zn^{+2} için ise maksimum adsorpsiyon, $50^{\circ}C$ ’de pH 7,4 ve 4 gr/L, -1000+850 partikül ebad aralığındaki adsorbentle 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %99,7 olarak bulunmuştur.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin urfa taşının Cd^{+2} ve Zn^{+2} ’yu adsorpsiyonuna uygunluğu test edilmiş ve her iki izoterm için her iki metal adsorpsiyonu için uyduğu görülmüştür. Urfa taşının Cd^{+2} adsorpsiyonu için bulunan Langmuir izotermi sabitleri b ve Q° sırasıyla $20^{\circ}C$ için 5,853 l/mg ve 1,855 mg/g; Freundlich izotermi sabitleri k_f ve 1/n ise sırasıyla 2,241 mg/g ve 0,1484 şeklinde bulunmuştur. Zn^{+2} adsorpsiyonu için ise Langmuir izotermi sabitleri b ve Q° sırasıyla $50^{\circ}C$ için 809 l/mg ve 12,36 mg/g; Freundlich izotermi sabitleri k_f ve 1/n ise sırasıyla 12,344 mg/g ve 0,0051 olarak bulunmuştur.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden başka kinetik modellerin de uyumluluğu araştırılmıştır. Bu modellerden ampirik kinetik model olarak bilinen modelin adsorpsiyon prosesine uymadığı görülmüş, birinci mertebeden kinetik model olarak bilinen modelin ise hem farklı sıcaklıklar için hem de farklı başlangıç konsantrasyonları için uyduğu tespit edilmiş ve kinetik denklemleri çıkarılmıştır.

Adsorpsiyonun kinetiği termodinamik parametreler ve por difüzyon sabiti’nin hesaplanması ile ortaya konmuştur. Urfa taşı üzerine Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonunun sadece por difüzyonu etkisi altında olmadığı kısmen por difüzyonunun kısmende film difüzyonu özellikle de Cd^{+2} adsorpsiyonunda elektostatik etkilerden kaynaklandığı görülmüştür.

Bu çalışmada amaçlanan esas ise urfa taşının adsorbent olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Netice itibariyle urfa taşının adsorbent olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metaller(Cd^{+2} ve Zn^{+2}), Adsorpsiyon, BeyazUrfa Taşı, Adsorpsiyon kinetiği

ABSTRACT

In this study, the kinetics and adsorption properties of heavy metals, Cd^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions onto white urfa rock were investigated. The adsorption process was carried out in a batch reactor. It was found that the adsorption depends on the initial concentrations of Cd^{2+} and Zn^{2+} , pH, temperature, particle size and amount of the adsorbent. The maximum adsorption using a (-1000 μm + 850 μm particle sized adsorbent was found to be 96% for Cd^{2+} with an initial concentration of 6 mg/L at pH 8 and at 30°C. In the case of Zn^{2+} , the maximum adsorption was 99.7% with an initial concentration of 50 mg/L at pH 7.4 and at 50 °C.

It was experimentally determined that the adsorption isotherms, Langmuir and Freundlich were suitable for the adsorption of the two metal ions after the investigation of the applicability of the both isotherms on Urfa Rock. The Langmuir adsorption isotherm constants, b and Q^o determined for Cd^{2+} adsorption on Urfa Rock at 20° C were 5,853 1/mg and 1,855 mg/g, respectively. The Freundlich isotherm constants, k_f and $1/n$ are 2,241 mg/g and 0,1484 respectively. In the case of Zn^{2+} ; the Langmuir isotherm constants determined at 50 °C are 809 1/mg and 12,36 mg/g. The Freundlich isotherms found are 12,344 mg/g and 0,0051 respectively.

The suitability of other kinetic models apart from Langmuir and Freundlich isotherms were investigated. The empirical kinetic model was found to be not suitable for this adsorption process. However, first order kinetic model was found to be suitable for various initial concentrations and at various temperatures and kinetic equations were determined.

The adsorption kinetics was determined after the calculation of pore diffusion and kinetic parameters. It was found that the pore diffusion is not the predominant model on the adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} on Urfa Rock. The results showed that the adsorption depends partially on the pore diffusion and film diffusion and particularly the electrostatic effects in the case of Cd^{2+} .

The aim of this study was to investigate the applicability of Urfa Rock as a novel adsorbent, and it has been shown that the Urfa Rock can be used as an adsorbent.

Key Words: Heavy metal ions (Cd^{2+} and Zn^{2+}), Adsorption, White Urfa Rock, Adsorption kinetics.

1. GİRİŞ

Hızlı şehirleşme ve bunun paralelinde hızlı nüfus artışı, gittikçe artan çeşitli ihtiyaçları karşılamak üzere endüstrinin gelişmesi başta çevre kirlenmesi olmak üzere bir çok problemi de beraberinde getirmektedir. Sanayi devrimiyle beraber hızla artan çevre kirlenmesi ne yazık ki tüm çabalara rağmen engellenememiştir. Dün olduğu gibi bu gün de çevre kirlenmesinin önüne geçilememekle beraber endüstriyel faaliyetler ve diğer çevre kirlenme faaliyetlerinin çevresel etkileri önceden tahmin edilmekte ve gerekli önlemlerin alınması sağlanmaktadır. Bu da tüketiciye maliyet olarak yansımaktadır. Bu durum, çevre kirlenmesinin ekolojik ve sağlık boyutuna ilave olarak ekonomik boyutu da öne çıkarmaktadır.

Çevre kirlenmesi olayının önemli boyutlarından biri su kirlenmesidir. Her türlü kirlenmenin su kaynaklarına bilinçsiz bir şekilde atılması göllerin, nehirlerin ve sahil sularının açık kanalizasyon haline dönüşmesine yol açmıştır. Böyle kirlenmiş ortamlardaki tabii biyolojik denge alt üst olmuş ve bazı durumlarda da tamamen yok olmuştur. Su ekosistemindeki tabii dengeyi bozan iki türlü madde ayırt edilir. Birinci gruptaki atık maddeler besin maddeleri (nutrientler) olup bunlar aşırı biyolojik gelişmeye yol açarak oksijen azalmasına neden olurlar. İkinci gruptaki maddeler çok yavaş ayrışan kimyasal maddelerdir. Bunların etkileri madde cinsine bağlı olarak çok değişik durumlar arzeder. Bir kısım maddeler çok tehlikeli olmayıp, bunların bir çoğu sularda istenmeyen koku, tat ve görüntü oluştururlar. Ekosistemi kötü yönde etkilemelerine rağmen bu gruptaki maddeler insana doğrudan zarar vermezler ve ayrışma-parçalanma yoluyla basit ve zararsız bileşiklerine dönüşerek mineralize olurlar. Başta polisiklik aromatik bileşikler, pestisidler, radyoaktif maddeler ve toksik metaller olmak üzere bazı atıklar ise doğrudan canlıların hayatını etkilerler. Bu maddelerden ağır metaller, organik kirlenmelerin aksine su ekosisteminde tabii proseslerle elimine olmazlar ve sedimanlarda ve bazı canlı bünyelerinde zenginleşirler. Daha sonra şartların değişmesi sonucunda tür değiştiren bu maddeler mobilize olarak canlı organizmaya zarar vermeye devam ederler. Daha sonra gıda zinciri yoluyla insan bünyesine geçerek akut ve kronik hastalıklara yol açarlar. Başta civa, kadmiyum, kurşun, krom ve arsenik olmak üzere bir çok ağır metalin zehirlenmelere sebep olduğu bilinmektedir.

Metaller belirli bir seviyeye kadar canlı bünyede bulduklarında hayatsal faaliyetleri düzenleme gibi olumlu fonksiyonel etkilere sahiptir. Bu metallerin bir çoğunun canlı bünyedeki bulunma sınırları aşıldığında toksik etki doğururlar. Su kirliliği yönetmelikleri çeşitli tip suları kullanım amaçlarını dikkate alarak içerebilecekleri ağır metal konsantrasyonları yönünden sınırlandırmışlardır. Bu nedenle ağır metal içeren atık suların,

metal konsantrasyonlarını standartlara uygun seviyelere düşürmek üzere artımları gerekir. Ağır metaller sulara hidrate iyonlar şeklinde bulunabildiği gibi bir çok organik ve inorganik maddelerle kompleks teşkil etmiş olarak da bulunabilirler. Ağır metallerin sulara değişik şekillerde bulunması toksisitesinin de değişik olmasına sebep olur.

Ağır metaller içeren atık suların arıtımı genel olarak metallerin çökebilir bir bileşiği halinde uzaklaştırılması esasına dayanır. Ortam özellikleri, metallerin türü ve kompleks halinde bulunup bulunmadığı durumuna göre değişiklikler arz eden çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Gerek metalin yeniden kazanılması için ve gerekse konvensiyonel çöktürme metotlarının bir tamamlayıcısı olarak adsorpsiyon, iyon değiştirme, sementasyon ve ters osmoz gibi yöntemlerin de bu alanda kullanılabilmesi yoğun araştırmalara sebep olmaktadır.

Sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesinde kullanılan adsorbentler genellikle aktif karbon ve inorganik yapıdaki maddelerdir. Bu amaçla araştırılan inorganik adsorbentler demir(III) hidroksit, geothit, kaolinit, uçucu kül ve kırmızı çamurdur. Son zamanlarda ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmasında organik esaslı adsorbentlerin araştırıldığı da dikkat çekmektedir (Pollards ve ark.,1992). Bu tür adsorbentler arasında biosorbentler, şeker kamışı bagası, çeltik kabuğu ve samanı, soğan ve sarımsak kabukları, yosun, fıstık kabuğu, çam ağacı kabuğu ve testere talaşı bulunmaktadır.

Arıtım teknolojisinde en yaygın adsorbent aktif karbondur. Aktif karbon pahalı bir adsorbent olduğu için rejenere edilerek tekrar kullanılmayı gerektiren bir adsorbenttir. Rejenerasyon işlemi de ilave proses ve enerji gerektirdiğinden ilave maliyetler doğurmaktadır. Bu çalışmanın amacı, bol bulunan maliyeti düşük ve aynı zamanda rejenerasyon ihtiyacı bulunmayan adsorbent arayışlarının yoğunlaştığı günümüzde, son derece bol bulunan ve rejenerasyona gerek olmadan kullanıldıktan sonra başka amaçlarla kullanılacak olan yüksek kalsit içeriğine sahip beyaz urfa taşı ile çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan ve canlılar üzerinde önemli akut ve kronik etkilere neden olan çinko ve kadmiyum ağır metallerinin adsorpsiyon ile giderimidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metaller

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelen atık sulara bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunur. Metallerin büyük bir kısmı sucul canlı yaşam üzerinde, tür ve konsantrasyonlarına bağlı olarak toksik etki yaparlar. Eser miktarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli gurubu " ağır metaller" diye adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, U, V, ve Zn gibi elementler oluşturur. Özellikle kadmiyum, cıva, krom ve kurşun gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için bünyede birikir ve belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim sonucunda suda yaşayan canlılar ölebilir ve besin zinciri yoluyla bünyelerinde ağır metal bulunan su ürünleriyle beslenen insanların sağlığı ve hayatı da tehlikeye girebilir. Bu nedenle ağır metal içeren atık sular alıcı ortama verilmeden önce arıtma işlemlerine tabi tutulurlar. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklarda müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çevre kirliliğine neden olan ağır metal kaynaklarını beş grupta toplamak mümkündür. Bunlar; jeolojik değişimlerle ağır metallerin su kaynaklarına geçmesi, metal ve bileşiklerinin üretim prosesleri, metal ve metal bileşiklerinin kullanılması, katı atık depolama sahalarından metallerin çözünerek sızması ve ağır metal içeren insan ve hayvan atıklarıdır (Wittman.1981).

Ağır metaller tabiatta büyük ölçüde sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunurlar. Bu tabii mineraller genellikle suda çözünmezler, ancak kar veya yağmur suları, yeraltı suları ve havanın etkisi ile pek yavaş bir şekilde çözünerek alıcı ortamdaki metal konsantrasyonlarının yükselmesine sebep olurlar. Örneğin, havaya maruz kalan piritin içerdiği S_2^{2-} oksijen ve nem yardımıyla SO_4^{2-} iyonuna yükseltgenirken, demir de çözünerek Fe^{2+} haline geçer. Fe^{2+} iyonu asidik ortamda oksijenle Fe^{3+} ’e yükseltgenebildiği gibi, oksijenin varlığında bakterilerin tesiriyle de yükseltgenebilir.

Çizelge 2.1 Endüstriyel Faaliyetler Sonucu Oluşan Atıklarda Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları

Metal	Konsantrasyon (mg/kg)
Zn	2000
Cd	15 veya Zn'nin %1'i
Ni	200
Cu	1000
Pb	1000
Hg	10
Cr	1000
B	1000

Diğer sülfürlü minerallerin de benzer şekilde çözünerek su kaynaklarında metal iyonlarının konsantrasyonlarını artırdığı düşünülebilir. Çözünmüş karbondioksit içeren yağmur sularının da peridotit gibi alkali kayalara tesir ederek bazı metallerin çözünmesine ve yeraltı sularına geçmesine neden olduğu belirtilmiştir (Dean ve ark., 1972).

İçme ve yüzey sularında bulunan ağır metallere kaynaklanan zararları asgariye indirmek amacı ile bazı kuruluşlar tarafından bu metallerin sulara bulunabilecek konsantrasyonlarına belli sınırlamalar getirilmiştir (Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3). Nüfus artışı ve hızlı sanayileşmenin sonucu olarak içme suyu kaynağı olan yüzey sularında kirliliğin artması, A.B.D.' de 1960 yılında yüzey suları için de gerekli standartların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (Hammer, 1986). Çizelge 2.4' de ise su ve atıksularda bulunan bazı ağır metallerin mukayesesi verilmiştir.

Çizelge 2.2 İçme sularında müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları

Maksimum konsantrasyon(mg/l)				
Metal	USPHS(a)	WHO(a)	EPA(b)	TSE(c)
Kadmiyum	0,01	0,01	0,01	0,005
Çinko	5,0	5,00	-	15,0
Arsenik	0,01	0,05	0,05	0,05
Krom	0,05	0,05	0,05	0,05
Bakır	1,00	0,05	-	1,50
Kurşun	0,05	0,10	0,05	0,05
Cıva	-	-	0,002	-
Selenyum	0,01	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05	0,05
Baryum	1,00	1,00	1,00	-

a) Förstner ve Wittman, 1981; b) Hammer, 1986; c) TS 266, 1986

Çizelge 2.3 Kıta içi sulara müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları (SKKY, 1988)

Metal (µg/L)	Su Kalitesi Sınıfı			
	I	II	III	IV
Kadmiyum	3	5	10	>10
Çinko	200	500	2000	>2000
Arsenik	20	50	100	>100
Baryum	1000	2000	2000	>2000
Bakır	20	50	200	>200
Kurşun	10	20	50	>50
Cıva	0,1	0,5	2	>2
Selenyum	10	10	20	>20
Krom(Toplama)	Çok az	20	50	>50
Mangan	100	500	3000	>3000
Kobalt	10	20	200	>200
Nikel	20	50	200	>200
Demir	300	1000	5000	>5000

Çizelge 2.4 Su ve Atıksulardaki İz Elementlerin Üst Sınır Değerleri (mg/L)

Element	Arıtılmamış Atıksu ^a	Sulama Suyunda Maksimum Müsaade Edilebilir Ağır Metal Konsantrasyonu ^b	EPA Tarafından Müsaade Edilen İçme Suyu Standartları ^c
Kadmiyum	0,004-0,14	0,01	0,01
Çinko	0,030-8,31	2,0	5,0
Arsenik	0,003	0,1	0,05
Bor	0,3-1,8	0,5-2,0	-
Bakır	0,02-3,36	0,2	1,0
Demir	0,9-3,54	5,0	0,3
Kurşun	0,05-1,27	5,0	0,05
Mangan	0,11-0,14	0,2	0,05
Cıva	0,002-0,044	-	0,002
Nikel	0,002-0,105	0,2	-
Krom	0,02-0,700	0,1	0,05

a) Thomas ve Law, 1977; Chen ve ark., 1975

b) 1 m/yıl sınırsız sulama esas alınmıştır.

c) USEPA, 1976

2.1.1 Kadmiyum

Kadmiyum, 1917 yılında çinko karbonat içerisindeki safsızlıklar arasında tespit edilmiştir (DPT, 1995). Çinko cevheri içerisinde 12 değişik yapıda bulunabilen kadmiyumun tek tabii

bileşği CdS (Grenokit)'tir. Tabiatta tek başına ekonomik işletilebilir bir tarzda mevcut olmayan kadmiyum çinko üretiminin yan ürünü şeklinde elde edilmektedir. Kadmiyum metalinin fiziksel özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

Renk	: Gümüş beyazı
Atom No	: 48
Atom Ağırlığı	: 112,40
Özgül Ağırlığı	: 8,65 (20°C'de)
Ergime Noktası	: 321 °C
Kaynama Noktası	: 765 °C

Kadmiyum, Dünya'da başta Ni-Cd pilleri olmak üzere sert kaplama, plastik sanayiinde stabilizatör ve pigment olarak geniş kullanım alanı bulunan bir metaldir.

Kadmiyum içeren atıksular başlıca şu endüstrilerden gelir :

Maden endüstrisi ve metalurjik alaşımlar, kimyasal madde sanayii, elektro kaplama prosesleri, seramik üretimi, inorganik boyar maddeler, tekstil endüstrisi. Toplam endüstriyel kadmiyum kullanımının %90'ını, elektrokaplama, pil, akümülatör ve batarya üretimi, boyar maddeler, plastik stabilizatörler ve maden endüstrisi oluşturur (Galvao ve Corey,1982). Geri kalan %10 ise televizyon tüplerinin üretimi, nükleer reaktörlerin kalkan ve çubuklarının yapımı ve plastik sertleştirici üretiminde kullanılır. Çizelge 2.5'de kadmiyum ihtiva eden atıksuların içerdiği konsantrasyonlar verilmiştir.

Çizelge 2.5 Kadmiyum ihtiva eden atıksuların kaynaklandığı endüstriler ve içerdiği konsantrasyonları (Patterson, 1985)

ENDÜSTRİ	KADMIYUM KONSANTRASYONU(mg/L)
Otomobil üretimi	14-22
Silah Sanayii	
-Otomatik	10-15
-Elle işletilen	7-12
Kaplama Durulama Suları	
-Büyük işletmeler	15-20
-2,27 Lt/saat deşarj	48
-11,37 Lt/saat deşarj	240
Kaplama Banyosu	23000
Parlak daldırma ve etkisizleştirme banyoları	2000-5000
Kaya Çatlakları içinde toplanmış asit maden drenajı	1000
Asit maden drenajı	440-10000

Kadmiyum toksik bir metaldir. Böbrek tahribine, prostata, hipertansiyona, anemiye sebep olabilmektedir(Elinder, 1982; Bretherick, 1981, Friberg ve ark., 1974). Kadmiyumun insan sağlığı ve çevre üzerindeki kronik toksisitesi çok kez bildirilmiştir. Amerika Birleşik Devletlerinde içme suları için müsaade edilen maksimum kadmiyum konsantrasyonu 0,01 mg/L olarak belirlenmiştir(USEPA, 1976). İçme sularında eşik sınır değer olan 0,005 mg/L'nin üzerinde bulunması halinde toksik etkisinin bulunduğu bildirilmiştir(WHO, 1984).

Kadmiyum arıtımıyla ilgili olarak kullanılan en genel yöntemler; sementasyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, çöktürme, solvent ekstraksiyonu, elektrokimyasal ayırma ve adsorpsiyon şeklinde sıralanabilir (Huang ve Ostovic, 1979; Huang ve Wirth, 1982). Bunlardan çöktürme metodu, çamur oluşumu ve uzaklaştırılmayan kadmiyum bulunabilmesi sebebiyle dezavantajı bulunan bir metoddur (Krishnan ve ark., 1992). Diğer teknolojiler ise kadmiyumun düşük konsantrasyonlu olarak arıtılacak sularda bulunması veya düşük konsantrasyonlu çıkış suyu istenmesi durumları için pahalı metotlardır (Wilde ve Benemann, 1993). Bu sebeple hem ucuz hem de yüksek kapasiteli adsorbentlerin araştırılması gereklidir. Çizelge 2.6'da Kadmiyum arıtımı ile ilgili çeşitli teknolojilerin mukayesesi verilmiştir (Patterson, 1985). Yüksek giriş değerleri için sülfid çöktürmesinin %99'un üzerinde bir arıtım gerçekleştirdiği görülmektedir.

Çizelge 2.6 Kadmiyum arıtımı ile ilgili çeşitli metodlar (Patterson, 1985)

Metod	Arıtım pH'ı	Giriş Cd (mg/L)	Çıkış Cd (mg/L)	Arıtım (%)	Referans
Hidroxit çöktürmesi	8.0	-	1.0	-	Jenkins ve ark.1964
	10.0	-	0.01	-	Jenkins ve ark.1964
	9.0	-	0.54	-	Hansen ve Zabban,1959
	9.3-10.6	4.0	0.2	95	Yost ve Masarik, 1977
	-	5.2	0.4	92	Yost ve Masarik, 1977
	9.4-10.2	1.2	0.7	45	Yost ve Masarik, 1977
Hidroxit çöktürmesi + Filtrasyon	10.0	0.34	0.054	84.1	Osantowski ve Ruppertsber, 1984
	10.0	0.34	0.033	90.3	
	11.0	-	0.00075	-	Culp G.L. ve Culp R.L.,1974
	11.0	-	0.00070	-	Culp G.L. ve Culp R.L.,1974
	11.5	-	0.014	-	Maruyama ve ark., 1975
Demir hidroxitli birleşik çöktürme	6.0	-	0.050	-	Maruyama ve ark., 1975
	10.0	-	0.044	-	Maruyama ve ark., 1975
Alumlu birleşik çöktürme	6.4	0.7	0.39	45	Hannah ve ark., 1977
Sülfid çöktürmesi	6.5	440-1000	0.008	99+	Larsen ve ark., 1973
	9.2	2.2	1.2	99+	Laughlin ve ark., 1982
Ters osmoz	11.5	-	-	78-99+	Donnelly ve ark., 1974

2.1.2 Çinko

Çinko, atom ağırlığı 65.39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Önemli fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılımandır. 120 °C'de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir.

Çinko metalinin fiziksel özellikleri (DPT, 1995)

Ergime sıcaklığı	: 419.47 °C
Kaynama sıcaklığı	: 906 °C
Kristal yapısı	: Hegzagonal
Kafes parametreleri (%99.99 Zn)	: a= 2.66 Å, b= 4.936 Å, c/a= 1.856
Yoğunluk	: 20 °C'de 7.14 g/cm ³ , erg.nok.da 6.56 g/cm ³
30 °C sıkıştırılabilirlik katsayısı	: $\beta = 1.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$
Elastiklik modülü	: E=10000 kg/mm ² (20 °C)
Burulma modülü	: F=3935 kg/mm ² (20 °C)
Spesifik ısı	: 0 °C'de 0.381, 20 °C'de 0.385, 100 °C'de 0.398 2008 °C'de 0.414 ve 300 °C'de 0.420 g ₁ K ₋₁
Isı iletkenliği	: 0 °C'de 116, 100 °C'de 109, 400 °C'de 97, 460 °C'de 60 W m ⁻¹ K ⁻¹
Lineer genişleme	: 29,05 10 ⁻³ (20-100 °C)
Spesifik elektrik iletkenliği	: 0 °C'de 18.1, 25 °C'de 16.82, 100 °C'de 12.17 m-ohm ⁻¹ . mm ⁻²
Elektrik direncinin sıcaklık katsayısı:	0.00417
Süper iletkenliğe geçiş sıcaklığı	: 20 °C'de 0.905 K
normal potansiyeli	: -0.763 V
Yüzey gerilimi (%99.99 Zn)	: 420 °C'de 750, 500 °C'de 790 mN/m.

Çinko metalinin kullanım alanları şöyle sıralanabilir (DPT, 1995)

- Boru ve nakil hatları galvanizlenmesi (%55-60)
- Pirinç imali (%15-20)
- Çinko levha imali (% 3)

- Çinko oksit imali ve lastik sanayii (% 8-10)
- Pil imali (% 3)
- Zamak alaşımları,pres döküm sanayi (% 6-7)
- Tekstil, seramik sanayii
- Kimya sanayii

Çinko(II) içerikli atıksuların kaynaklandıkları endüstriler genelde; çinko madenleri ve metal işletmeleri, çinko ve pirinç kaplama sanayii, galvanizleme endüstrisi, asidik maden drenajları, viskoz rayon fabrikaları olarak sayılabilir. Metal temizleme atıksularında 10-100 mg/L, metal işleme atıksularında 8-400 mg/L, rayon atıksularında 20-120 mg/L arasında çinko kirliliğine rastlanır(Tanyolaç ve Çelebi, 1992).

Çinko beslenme açısından zaruri bir metaldir. Yetersizliği neticesinde önemli sağlık problemleri oluşur. Diğer taraftan çinkonun aşırı maruziyetlerinin nadiren gatrointestinal sistem bozuklukları ve diare oluşturduğu bilinmektedir. Bir insanda böbrekler yoluyla günde 300-600 mg/m³ çinko atılabilmektedir.

Atıksulardaki çinko iyonlarının uzaklaştırılması kireç veya kostikle çinko hidroksit şeklinde çöktürme (Eckenfelder,1989), iyon değiştirme, buharlaştırma yöntemleri ile yapılmaktadır (Patterson, 1977 ve Zajic, 1971).

2.2 Ağır metallerin giderilmesi

Ağır metallerin büyük bir kısmı, geri kazanma prosesleri ve su arıtma prosesleri ile uzaklaştırılabilirler. Bu uzaklaştırma prosesleri arasında kimyasal çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz ve iyon değiştirme sayılabilir (Dean ve ark.,1972).

2.2.1 Kimyasal çöktürme

Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın metot kimyasal çöktürmedir. Ağır metaller genellikle, hidroksitleri, sülfürleri ve karbonatları halinde çöktürüldükten sonra filtrasyonla uzaklaştırılabilirler. Ancak, ağır metaller amonyak, siyanür ve benzeri kompleksleştirici maddelerle birlikte buldukları zaman hidroksit şeklinde çöktürülmeleri yeterli bir sonuç vermeyebilir. Bu gibi durumlarda metaller doğrudan sülfürleri şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılabilirler. Ayrıca hidroksit şeklinde çöktürme sonucu çözeltide kalan ağır metaller de sülfürleri halinde ikinci bir çöktürmeyle uzaklaştırılabilirler. Ağır metal sülfürlerinin çözünürlükleri hidroksitlerine oranla daha az

olduğundan, sülfür halinde çöktürme ile daha iyi bir giderme sağlanabilir. Çeşitli metallerin hidroksit ve sülfürlerinin çözünürlükleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge.2.7 Metal Hidroksit ve Sülfürlerinin Çözünürlükleri (Lanouette,1977)

Metal	Metal iyonlarının çözünürlüğü (mg/l)	
	Metal hidroksit	Metal sülfür
Kadmiyum (Cd^{2+})	$2,3.10^{-5}$	$6,7.10^{-10}$
Çinko (Zn^{2+})	1,1	$2,3.10^{-7}$
Kobalt (Co^{2+})	$2,2.10^{-1}$	$1,0.10^{-8}$
Bakır (Cu^{2+})	$2,2.10^{-2}$	$5,8.10^{-18}$
Demir (Fe^{2+})	$8,9.1^{-1}$	$3,4.10^{-5}$
Kurşun (Pb^{2+})	2,1	$3,8.10^{-9}$
Mangan (Mn^{2+})	1,2	$2,1.10^{-3}$
Cıva (Hg^{2+})	$3,9.10^{-4}$	$9,0.10^{-20}$
Nikel (Ni^{2+})	$6,9.10^{-3}$	$6,9.10^{-8}$
Gümüş(Ag^{2+})	13,3	$7,4.10^{-12}$
Kalay(Sn^{2+})	$1,1.10^{-4}$	$3,8.10^{-8}$
Krom (Cr^{3+})	$8,4.10^{-4}$	Çökmez

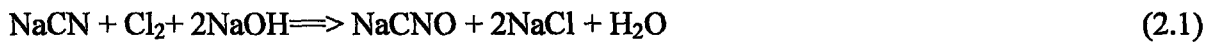
Sülfürlü bileşiklerle yapılan çöktürme işlemi sonucunda meydana gelen en önemli problemlerden biri, çöktürme reaktifinin aşırı miktarda kullanılmasının önemli bir kirletici olan, hidrojen sülfür oluşmasına sebep olmasıdır. Diğer bir problem de, çöktürülen metal sülfürlerin havaya maruz kaldıklarında metal sülfatlara yükseltgenmesidir. Metal sülfatlar kolaylıkla çözünerek tekrar kirliliğe neden olurlar. Sülfür reaktifi olarak FeS kullanılarak geliştirilen bir çöktürme prosesinde hidrojen sülfürün oluşumu engellenmiştir. Bu proseste, düşük çözünürlük çarpına sahip metal sülfürlerinin çöktürülmesi için gerekli sülfür iyonunun FeS 'ün çözünmesiyle oluştuğu belirtilmektedir. Ortamın pH 'sı 8.5-9.0 arasında tutulduğu takdirde, FeS 'ün çözünmesiyle serbest kalan demirin hidroksit halinde çökeceği belirtilmiştir (Lanouett,1977).

Kompleks bileşiklerin bulunmadığı ve metalin kazanılmasının dikkate alınmadığı durumlarda, ağır metal içeren bir atık suyun arıtılması için uygulanan en uygun çöktürme yöntemi kireçle çöktürme prosesidir (Dean,1972). Çöktürme işlemi için uygun pH, ortama kireç veya sodyum hidroksit ilavesiyle sağlanır. Metal hidroksitlerin teorik çökme eğrileri Şekil 2.1'de verilmiştir. Bakır, çinko, mangan, nikel ve kobalt gibi ağır metaller hemen hemen tamamen çökerken kadmiyum, kurşun ve cıvanın çökmesi tamamlanamaz. Kurşunun çöktürülebilmesi için sodyum karbonat, kadmiyum ve cıvanın çöktürülmesi için ise sodyum sülfür ilavesini sağlayan ayrı bir ünite ilave edilmelidir (Dean,1972). Bu Şekilde $Pb(OH)_2$ 'nin

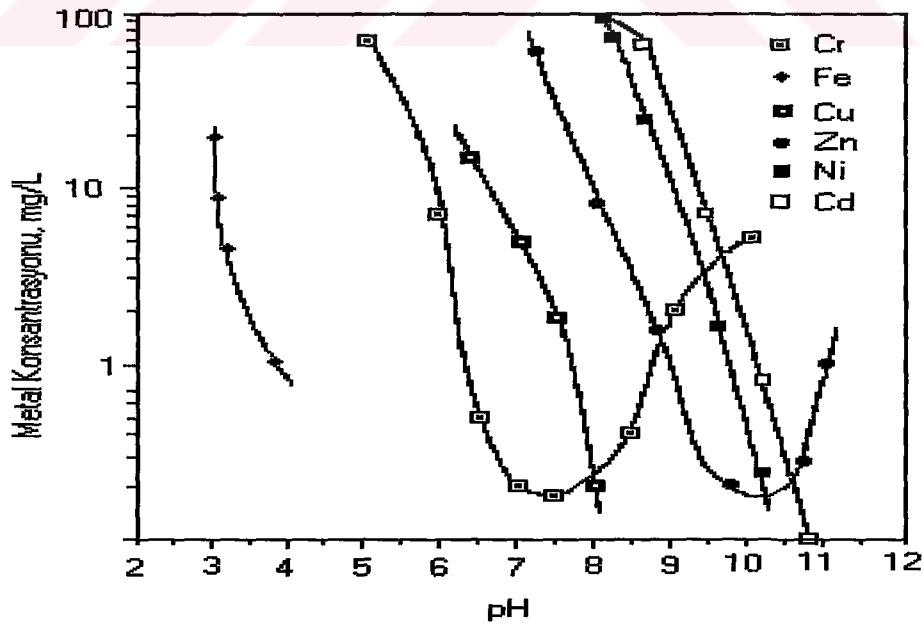
çözünmesinden oluşan kurşun iyonları karbonat şeklinde, aynı şekilde oluşacak kadmiyum ve cıva iyonlarının da sülfür şeklinde çökmesi sağlanır.

Bir çöktürme prosesinde ağır metallerin ulaşılabilen minimum konsantrasyon seviyeleri (Çizelge 2.8), ortamdaki metalin iyonik şekli, kullanılan çöktürme yönteminin özellikleri, ortamın pH'sı ve kompleksleştirici maddelerin bulunup bulunmaması gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Lanouette,1977).

Ortamda bulunan kompleksleştirici maddeler metallerin çökmesini engellediklerinden, bu maddeler uygulanacak bir ön işleme uzaklaştırılmalıdır. Siyanür ve amonyak bir çok metalle kompleks oluşturarak çökmeyi engeller. Bu nedenle kompleks teşkil eden iyonlar ortamdaki uzaklaştırılmalıdır. Siyanür alkali ortamda klorlama ve karbon üzerinde katalitik oksidasyon gibi proseslerle uzaklaştırılabilir. Klorlama prosesinde siyanür önce daha az toksik olan siyanata yükseltgenir, sonra karbondioksit ve azota dönüştürülür.



Her iki reaksiyon da büyük ölçüde ortamın pH'ına bağlıdır. Birinci reaksiyonun olabilmesi için pH'ın 10,0'ın üzerinde, ikinci reaksiyon için pH'ın yaklaşık 8,0 olması gerekir (Gurnham, 1965; Wentz, 1989).



Şekil.2.1 Bazı Metal hidroksitlerinin teorik çökme eğrileri (Eckenfelder,1989)

Çizelge 2.8 Kimyasal Çöktürmeyle Ulaşılabilen Konsantrasyon Seviyeleri

Ağır metal	Son konsantrasyon(mg/l)	Muhtemel Çöktürme Vasıtaları
Kadmiyum	0,3	Soda
Çinko	0,5	Sodyum hidroksit,kireç
Toplam krom	0,5	Sodyum hidroksit,kireç
Bakır	0,5	Sodyum hidroksit,kireç
Demir	1,0	Sodyum hidroksit,kireç
Nikel	0,5	Soda
Krom (VI)	0,05	-

Nikel ve gümüş siyanür komplekslerinin reaksiyon hızları düşük olduğundan, nikel ve gümüş içeren siyanürlü atıkların klorlama prosesi ile arıtılmaları güçtür (Eckenfelder, 1989).

Amonyak içeren atıklar arıtılmaya tabi tutulmadan önce, amonyak sıyırma, klorlama veya uygun bir yöntemle ortamdaki uzaklaştırılmalıdır. Amonyak pH 11,1'de aşağıdaki reaksiyon denkleminde göre ortamdaki uzaklaştırılır(Eckenfelder, 1989; Hammer, 1986).



Amonyakın klorla reaksiyonu tam olarak tamamlanamamakla birlikte, reaksiyon sonunda muhtemelen azot gazı, nitroz oksit, nitrit. ve nitratların oluştuğu belirtilmiştir. Klorlama proselinin oldukça kolay kontrol edilebilir bir proses olması ve ilave edilen klorun klorür iyonuna dönüşmesi bir avantaj olarak değerlendirilmektedir (Hammer,1986).

Kadmiyumun çözünmeyen ve yüksek kararlılığa sahip hidroksit şekilleri yüksek pH'lar gerektirir. Etkin kadmiyum hidroksit çökmesi pH 9,5-12,5 arasındadır (Şekil 2.1).

2.3 Adsorpsiyon

2.3.1 Genel tanımlar

Eskiden beri katıların gaz ve sıvılardan maddelerin giderilmesinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu proses adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon, katı bir madde üzerinde sıvı veya gazlardan maddelerin giderilmesi şeklinde tanımlanabilir. İlk zamanlardan beri kömürleştirilmiş kemiğin şeker çözeltisi ve diğer gıdaların renk gideriminde kullanılmasından günümüzde savaş alanlarında sinir gazlarının uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılmasına kadar binlerce uygulama adsorpsiyonun arıtma ve ayırma işlemlerinde kullanışlı bir araç olduğu görülmektedir.

Moleküllerin yüzeyde adsorplanması iki esas modelle ifade edilmektedir:

1- Fiziksel adsorpsiyon

2- Kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon genelde Van der Waals kuvvetleri ve adsorbat molekülü ile adsorbent yüzeyinde birikecek atomlar arasındaki elektrostatik kuvvetler nedeniyle. Böylece adsorbentler öncelikli olarak yüzey özellikleri ve kutupsallık gibi özelliklerle karakterize edilmektedirler (Slejko, F.L., 1985; Suzuki, M., 1990).

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat ile adsorbent arasındaki iyonik ve kovalent bağların neden olduğu kimyasal ilişkiye dayanmaktadır.

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir (Berkem ve Baykut, 1980; Gerd, 1976).

2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki bir çok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve dönüşümlüdür. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Ruthven, 1984; Treybal, 1981).

2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu

meydana getirenlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Bir çok halde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve geridönüşümsüzdür. Kimyasal adsorpsiyona karbon monoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması örnek verilebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir (Berkem ve Baykut,1980;Treybal, 1980). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki farklar Çizelge 2.9'da özetlenmiştir.

2.3.2 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon, pH, adsorbentin yüzey özellikleri, sıcaklık ve adsorplanan ile çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH' larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH' larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir.

Adsorplanan madde miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Adsorbentlerin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

Çizelge 2.9 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun özellikleri (Ruthven, 1984)

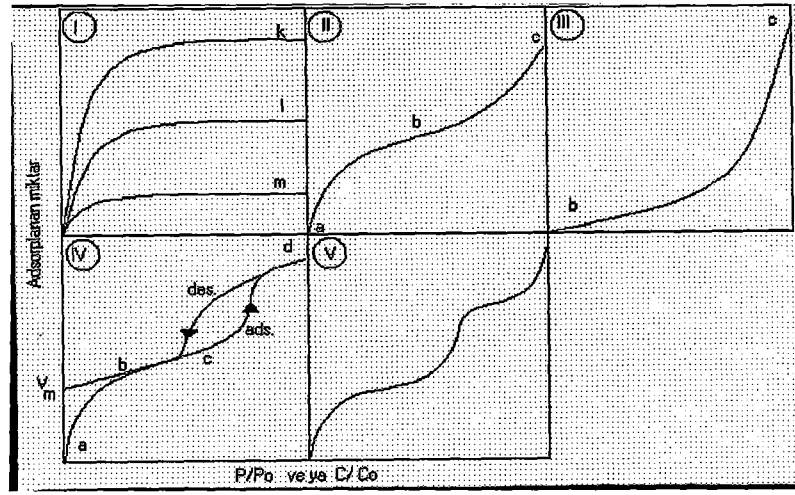
Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.(Buharlaşma gizli ısısından iki veya üç kat daha küçüktür.)	Adsorpsiyon ısısı yüksektir. (Buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır.)
Seçici değildir.	Yüksek derecede seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorplanan maddeler dissosiasyona uğramaz.	Dissosiasyon olabilir.
Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir	Geniş bir sıcaklık aralığında olabilir.
Hızlı, aktifleşmemiş ve dönüşümlüdür.	Aktifleşmiş, yavaş olabilir ve dönüşümsüzdür.
Adsorbentte polarizasyon meydana gelse bile elektron transferi meydana gelmez.	Elektron transferiyle yüzey ve adsorbent arasında kimyasal bağlar oluşur.

Tüm adsorpsiyon mekanizmaları ekzotermiktir. Ancak katalist etkisinden dolayı oluşan reaksiyonların bazıları endotermik olabilir.

Adsorplanan maddenin molekül hacmi, çözücüye karşı ilgisi ve polaritesi adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentın hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler. Adsorpsiyonda polaritenin etkisi ise "benzer benzeri çözer" prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar olmayan bir çözücünden polar bir çözünenin polar bir adsorbent tarafından adsorpsiyonu daha kolaydır.

2.3.3 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Deneysel yollarla belirlenen izoterm tipleri Şekil 2.7 'de şematik olarak gösterilmiştir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerden bazıları çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izotermi P/P_0 yerine P denge basıncı, C/C_0 yerine C denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir. Geliştirilen adsorpsiyon izotermilerinin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanması mümkün değildir (Ruthven, 1984).



Şekil 2.2 Karakteristik Adsorpsiyon izotermi (Ruthven, 1984)

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi 1 nolu izotermdeki k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi m eğrisine yakındır. Mikro ve makro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak P/P_0 veya C/C_0 kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen biri birine benzemektedir. Çözeltiden adsorpsiyondaki izoterm k, l ve m eğrilerinden birine benzer olarak çıkmaktadır (Sarıkaya, 1993).

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu izoterm II nolu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. II nolu izoterm en önemli özelliği izoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından V_m tek tabaka kapasitesinin ve buna bağlı olarak adsorbent yüzey alanının bulunabilmesidir (Adamson, 1967).

III nolu izotermde, adsorpsiyon ısı adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısına eşit veya daha küçüktür. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır (Adamson, 1967).

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi IV numaralı eğriye uymaktadır. Şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesine "adsorpsiyon histerezi" denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla

açıklanabilmektedir. İzoterm eğrisi boyunca ab aralığında tek tabakalı adsorpsiyon, bc aralığında çok tabakalı adsorpsiyon ve cd aralığı boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir (Treybal, 1981).

V nolu izoterm tipi basamaklı olup, mikro gözenekler yanında mezo gözenek gurupları içeren katılardaki adsorpsiyon bu tipe benzemektedir (Sarıkaya,1993).

Adsorpsiyon izotermelerini adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür (Gerd, 1975). Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir.

2.3.3.1 Freundlich izotermi

1. tip izotermelerde belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (x/m), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. (x/m)'in basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$(x/m) = k_f P^{1/n} \quad (2.4)$$

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

Burada x adsorplanan madde miktarını, m kullanılan adsorbentin kütlesini; P adsorplanan gazın kısmi basıncını C ise adsorplananın çözeltideki konsantrasyonunu gösterir. k_f ve $1/n$ sabitler olup şu şekilde tayin edilebilirler. (2.5) nolu eşitliğin logaritması alınır;

$$\ln(x/m) = \ln k_f + (1/n) \ln C \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C$ ile $\ln(x/m)$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln k_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir, ancak bu uygulama dar bir aralık için söz konusudur (Berkem ve Baykut ,1980; Sarıkaya, 1993)

2.3.3.2 Langmuir izotermi

Langmuir teorisinde adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetlerin kimyasal birleşmeye yol açan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre bir kristal yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorplanan atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül olabileceğinden adsorplanan

tabakanın mono moleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi mono moleküler bir tabaka ile kaplanır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur (Adamson, 1967; Ruthven, 1984).

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir. S adsorbentın toplam yüzeyini, θ kaplanmış yüzey kesrini, k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon hız sabiti olarak ifade edilecek olursa,

$$k_a C_e (1-\theta) S dt = k_d \theta S dt \quad (2.7)$$

$$q_e = q_m \theta = \frac{a_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılır. Burada $K_L = (k_a/k_d)$ şeklinde tanımlanır. Adsorbent birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), örtülen yüzey kesri (θ) ile orantılıdır. Birim gram adsorbentın tek tabaka kapasitesi q_m olarak ifade edilmiştir. Denklem 2.8 Langmuir Adsorpsiyon İzoterm eşitliği olarak bilinir. Bu eşitlik lineer hale getirilerek, adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen deneysel verilere göre (C_e/q_e) değerlerine karşı C_e değerleri arasında çizilen doğru yardımıyla Langmuir izoterm sabitleri q_m (veya Q^0) ve K_L (veya b) bulunur.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e + \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \quad (2.9)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w_d} V \quad (2.10)$$

Bu eşitliklerde; q_e dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, C_0 kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), w_d çözültideki adsorbentın miktarı (mg), C_e dengede adsorplanmadan çözültide kalan çözünen (mg/L), V çözülti hacmi (mL) ve K_L adsorpsiyonun net entalpi değeri ile ilgili bir sabit (L/mg) değeridir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminde C_e 'nin değerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde paydadaki ifadede $1 \gg K_L C_e$ olduğundan bu terim ihmal edilebilir. Bu durumda Langmuir izoterm eşitliği;

$$q_e = a_L K_L C_e \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir ve Langmuir eşitliği Henry izotermi haline gelir. Yüksek konsantrasyonlarda $K_L C_e \gg 1$ olduğundan, $q_e = a_L$ olarak yazılabilir (Gerd 1975; Ruthven 1984).

2.3.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Bir adsorbentın karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentın yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı adsorpsiyon için pratik olarak uygulanabilen bir izoterm denklemi geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır.

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır.

1. Adsorbentın yüzeyi mono moleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multi moleküler tabakalar oluşur.
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_1 , sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E_2 , adsorplananın gizli yoğunlaşma ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır (Brunauer ve ark., 1938).

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b(P/P_s)}{(1 - P/P_s)(1 - P/P_s + bP/P_s)} \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte P_s doygunluğa erişen sıvı sorbatın doygunluk buhar basıncını, P herhangi bir andaki buhar basıncını, b BET adsorpsiyon sabitini ifade etmektedir. Doygunluk buhar basıncı ve her hangi bir basınç altındaki tutma mışkırtarı bilindiği takdirde $P/q(P_s - P)$ ile P/P_s arasında çizilecek doğrudan BET sabiti hesaplanabilir.

2.3.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon olayını termodinamik olarak incelemek için, adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi ve serbest entalpi değişimi ile denge sabitini belirlemek gerekir.

Adsorpsiyon dengesini incelemek için öngörülen termodinamik yaklaşım herhangi bir faz

dengesine uygulanan yaklaşımla aynıdır. Ancak faz sınırları kesin olarak belli olmasa bile adsorplanmış tabaka tek faz olarak kabul edilir. Yani adsorbent ile birlikte adsorplanan maddenin moleküllerini de içeren yüzey tabakası çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak göz önüne alınabilir. Adsorbentin geometrik ve termodinamik özellikleri adsorplanmış moleküllerin konsantrasyonu ve gazın basıncı ile sıcaklığından bağımsız olarak kabul edilirse, adsorbent, termodinamik açıdan inert olarak değerlendirilebilir (Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon serbest entalpisi ile adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0 \quad (2.13)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur (Sarıkaya, 1993).

2.4 Por Difüzyonu

Difüzyon, fiziksel bir etki altında bir bileşenin karışım içerisindeki hareketi olarak tanımlanabilir. Gözenekli adsorbentlerde yüzeyden çok gözeneklerin madde transferine neden olduğu kabul edilir. Böyle durumlarda partikül içi taşınmayı (por difüzyonunu) dikkate almak daha uygun olur.

Por difüzyonu gözeneklerin boyutu, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve diğer şartlara bağlıdır. Gözenekleri çok küçük olan adsorbentlerde difüzyonla hareket eden moleküller adsorbentin yüzeyindeki kuvvet alanlarından geçip gözeneklere giremez. Böyle durumlarda difüzyon, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde meydana gelir. Ancak, gözenekleri büyük olan katılarda difüzlenen moleküller yüzey kuvvetlerini yenerek gözeneklere girerler ve buna makropor difüzyonu denir. Por difüzyonunda sürücü güç konsantrasyon gradientinden çok kimyasal potansiyel gradientidir.

Makropor difüzyonu için dört farklı transfer mekanizması önerilmiştir. Bunlar moleküller difüzyon, Knudsen difüzyonu, Poiseuille akışı ve yüzey difüzyonudur. Bu mekanizmalarda rol oynayan kuvvetler; moleküller arası çarpışmalar, basınç, sıcaklık, moleküllerin ortalama serbest yolu ve fiziksel adsorpsiyondaki yüzey kuvvetleridir (Ruthven, 1984).

2.5 Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İle İlgili Önceki Çalışmalar

Adsorpsiyon konusunda yapılan çalışmalar arasında taş esaslı malzemeler üzerinde çeşitli adsorplama özelliklerinin incelendiği görülmektedir.

Sharma ve arkadaşları (1990), %48 SiO₂ ve %48 CaO dan müteşekkil olan Wollastonite kullanarak sulu çözeltilerden Ni(II) gidermeye çalışmışlar ve %92 verim elde etmişlerdir ayrıca adsorpsiyonun kinetiğini incelemişlerdir.

Johnson(1990), bir kil malzemesi olan Geothite üzerine Kadmiyum adsorpsiyonunun pH, sıcaklık ve konsantrasyonla değişimini incelemiştir.

Ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılması birkaç methodla gerçekleştirilebilmektedir. İyon değişimi, kimyasal çöktürme, membrane filtrasyonu, alum veya demir koagülasyonu ile adsorpsiyon bu methodlardan bazılarıdır. Aktif karbon adsorpsiyonu eser miktardaki ağır metal gideriminde uygulanan yaygın bir yöntemdir (Huang & Blankenship, 1984). Aktif karbon un su arıtımında kullanılması oldukça pahalıdır. Son yıllarda ucuz malzemeden yapılmış adsorbentlerin aktif karbona alternatif olabilmesi konusu araştırılmaktadır (Pollards ve ark.,1992). Mesela, biosorbentlerin ağır metalleri adsorplamaları üzerine yapılan çalışmalar büyük ilgi uyandırmaktadır. EDTA ile modifiye edilmiş yer fıstığı (*Arachis hypogea*), Cd ve Pb uzaklaştırması amacıyla kullanılmıştır (Okimen ve ark.,1991). Rao ve arkadaşları(1992) kromun hindistan cevizi kabuğundan elde edilmiş karbona adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Low ve ark. (1994) muz dokusu kullanarak elektrokaplama atıksularından kaynaklanan ağır metal giderimini çalışmışlardır.

Doğal adsorbentler sentetik adsorbentlere göre daha ucuzdur. Bunun nedeni kullanıldıktan sonra atılabilmeleri veya pahalı olamayan rejenerasyonlarıdır.

Literatüre ucuz adsorbent olarak geçmiş olan adsorbentler şunlardır(Bailey ve ark., 1999);

Ağaç kabuğu, Lignin, Chitin/Chitosan, Ölü biyokütle, Yosun/alg, Xanthate, Zeolite, Kil, Uçucu kül, Turba, Kemikten elde edilmiş jelatin parçaları, Yaprak tüyleri, Yosun, Demir oksit kaplanmış kum, Kimyasal olarak işlenmiş yün, Kimyasal olarak işlenmiş pamuk.

Bu adsorbentlerle ilgili yapılmış çalışmalar hakkında bazı bilgiler aşağıda sırayla açıklanmıştır.

2.5.1 Ağaç kabuğu ve tannin içerikli materyaller

Ağaç kabuğu, kereste endüstrisinin yan ürünlerindedir. İçerdiği yüksek tannin nedeni ile ağaç kabuğu adsorpsiyonda etkindir. Tannindeki polihidroksi polifenol gruplarının adsorpsiyon prosesindeki aktif türler olduğu düşüncesi vardır. Şelat formundaki fenolik hidroksi gruplar metallerle yer değiştirerek iyon değişimini meydana getirmektedirler

(Randall ve ark., 1974a; Vazquez ve ark., 1994).

Tannin içeren materyallerin bir problemi, çözünen fenolün suyun rengini bozmasıdır. Ağaç kabuğunun kimyasal ön arıtımı bu problemin giderildiğini göstermiştir. Kesin ön arıtım olarak formaldehitin asitleştirilmesi (Vazquez ve ark., 1994) ve asit, baz veya formaldehit (Alves ve ark., 1993) renklendirilmiş bileşenlerin önemsenebilir etkin kapasitesiz olarak elimine ettikleri gösterilmiştir. Ön arıtımın maliyeti artırmaya başlaması halinde, bazı ön arıtımın renk kontrolü için zorunlu olmaktadır.

Diğer bazı tannin içerikli tarımsal yan ürünler metal sorplayıcı olarak denenmişlerdir. Randall ve ark., (1974 a,b) ağaç kabuğu adsorpsiyonu ile yer fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu unu ve hindistan cevizi kabuğunun adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmıştır. Orhan ve Büyükgüngör(1993) fındık ve ceviz kabuğu, artık çay ve kahvenin aktifleştirilmiş karbon durumunu karşılaştırarak tannin içerikli ürünlerin kapasitelerinin aktif karbonlarınkinden biraz daha küçük olduğunu gözlediler.

Ağaç kabuğu ve diğer materyallerin kapasiteleri Çizelge 2.10'da gösterilmiştir.

Diğer bir ağaç işleme sanayi atığı testere talaşdır. Bryan ve ark.(1992) Cu ve Cr(VI) nın kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonunun talaşın selülosundan daha öncelikli olarak lignin veya tannin gibi birincil bileşenlerce yapıldığını göstermişlerdir. Sabadell ve Krack(1975) tarafından yapılan çalışmalar çeşitli ağaçların Pb, Cd, Cu ve Ni adsorpsiyonu araştırılmıştır. Aşağıdaki ortalama kapasitelerden de görüldüğü gibi ağaç kabuğu çok bulunmasından dolayı iyi ve ekonomik bir metal adsorbent olabilir.

2.5.2 Lignin

Srivastava ve ark.(1994) kurşun ve çinkonun lignin üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Lignin kağıt sanayinin bir atığı olan kara sıvıdan ekstrakte edilmiştir. Atık kara su 1\$/ton fiyata satın alınabilmektedir. Ve lignin yaklaşık olarak 60\$/ton fiyata işlenebilmektedir. 100\$/ton fiyatlı aktif karbonla karşılaştırılmaktadır. 30 °C de lignin in adsorpsiyon kapasitesi, Pb için 1587 mg/g, çinko için 73 mg/g olarak elde edilmiş ve 40°C de sırasıyla 1865 ve 95 e kadar yükselmiştir. Ligninin yüksek adsorpsiyon kapasitesi yüzeyindeki polihidrik fenol parçaları ve diğer fonksiyonel gruplara bağlanabilir. İyon değişiminde ligninin metalleri adsorplamasında rol oynayabilir. Masri ve ark.(1974) tarafından yapılan bir diğer çalışmada sülfürik asitli ligninin cıva y1 adsorplama kapasitesi 150 mg/g olarak bulunmuştur.

2.5.3 Chitosan ve deniz ürünleri işleme atıkları

Metal adsorplayıcı bir diğer materyal olarak chitin gösterilmektedir. Chitin doğanın selülözünde bol bulunan ve yengeçlerin dış iskeletlerinde ve diğer arthropodlar ile bazı mantarların hücre duvarlarında bulunan bir maddedir (Berkeley, 1979; Rorrer ve ark.,1993). Chitin aynı zamanda yengeç eti konserveciliği sanayi atıklarında da bulunmaktadır. Onsoyen ve Skaugrud (1990) yılda yaklaşık olarak 40 bin ton chitin kabuklu balıklardan kaynaklandığını bildirmişlerdir. Bununla beraber chitinden türetilen glucosamin ve chitosandır. Chitosan chitinden kimyasal olarak elde edilmektedir. Ayrıca mantarların hücre duvarlarında doğal olarak bulunabilmektedir. Berkeley (1979) yılda 454-1814 ton chitosan üretilbileceğini ve tonunun 2.200-4.400 \$ a pazarlanabileceğini tahmin etmiştir.

Chitosan sadece bol ve ucuz değildir, aynı zamanda ağır metalleri adsorplama kapasitesi de yüksektir. Çizelge 2.11’de chitosan’ın Cd, Cr, Hg ve Pb adsorplama kapasiteleri verilmiştir.

Masri ve ark.(1974), Chitosan ile ağaç kabuğu, aktif çamur, poly (p-aminostyrene) ve diğer adsorbentleri tutma kapasitesi açısından karşılaştırmıştır. Sonuçlar chitosanın olağanüstü bir tutma kapasitesine sahip olduğu (çoğu metaller için (Cr hariç) 1 mmol/g dan fazla) gösterilmiştir. Yine cıva dışında bütün metallerle denenmiş ve pahalı bir iyon değiştirici olan polyaminastyreneden daha büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.10 Tannin içerikli materyallerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)

Materyal	Kaynak	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg	Pb ⁺²
Aktif karbon	Teles ve Beça,1994	-		-	-	-	-
Kara Meşe kabuğu	Masri ve ark.,1974	25.9		-	-	400	153.3
Douglas çam kabuğu	Masri ve ark.,1974	-		-	-	100	-
Tükenmiş kahve	Orhan ve Büyükgüngör, 1993	1.48		-	1.42	-	-
Formaldehit-polimerize yerfıstığı kabuğu	Randall ve ark., 1978	74		-	-	-	205
Hradwickia binata kabuğu	Deshkar ve ark.,1990	34		-	-	-	-
Fındık kabuğu	Orhan ve Büyükgüngör, 1993	1.3		-	1.47	-	-
Pinus pinaster kabuğu	Teles ve Beça, 1993,1994, Vazquez ve ark., 1994	8		19.45	-		3.33-1.59
Kızılağaç kabuğu	Masri ve ark.,1974 Randall ve ark., 1974a,b	27.6-32		-	-	250	6.8-182
Testere talaşı	Bryant ve ark., 1992, Dikshit,1989, Zarraa, 1995	-		-	10.1-16.05-4.44	-	-
Türk kahvesi	Orhan ve Büyükgüngör, 1993	1.17		-	1.63	-	-
İşlem görmüş pinus sylvestris kabuğu	Alves ve ark., 1993	-		9.77	-	-	-
İşlem görmemiş pinus sylvestris kabuğu	Alves ve ark., 1993	-		8.69	-	-	-
Ceviz kabuğu	Orhan ve Büyükgüngör, 1993	1.5		-	1.33	-	-
Artık çay	Orhan ve Büyükgüngör, 1993	1.63		-	1.55	-	-
Yer fıstığı kabuğu	Mitchell ve ark., 1997	0.0044	0.00202	-	-	-	0.048
Soya fasülyesi kabuğu	Mitchell ve ark., 1997	0.0045	0.00189	-	-	-	0.039

Çizelge 2.11 Chitosan'ın adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)

Materyal	Kaynak	Cd ⁺²	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg	Pb
Chitin	Masri ve ark.,1974	-	-	-	100	-
Chitosan	Jha ve ark.,1988; Masri ve ark.,1974;Mc Cay ve ark.,1989; Udaybhaskar ve ark.,1990	6.4, 558	92	27.3	1123, 815	796
Chitosan (ıstakoz kabuğundan)	Peniche-Covas ve ark., 1992	-	-	-	430	-
Chitosan unu	Rorrer ve ark.,1993	420	-	-	-	-
Chitosan damlaları	Rorrer ve ark.,1993	518	-	-	-	-
N-acylated chitosan damlaları	Hsien ve Rorrer,1995	216	-	-	-	-

2.5.4 Ölü biyomas ve pirinç kabuğu

Matis ve Zouboulis(1994), Cd²⁺ gibi ağır metal iyonlarının ölü biyomas üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Ölü hücreler ağır metalleri canlı hücrelere eşdeğer veya daha fazla biriktirebilmektedirler. Bakteriyel hücre yüzeyleri, hücre duvarı polymerindeki grupların iyonlaşması meydana gelinceye kadar aniyoniktirler. Atık mikrobiyal biyokütlenin büyük bir kısmı sitrik asit biyosentezi ve penisilin üretim tesisleri gibi bir çok tesisten kaynaklanmaktadır. Berkeley (1979), fermentasyon endüstrilerinin yılda 790 bin ton mikrobiyal atık ürettiğini; bunun 41 bin tonunun aspergillus niger den sitrik asit üretiminden kaynaklandığını hesap etmiştir. Ölü biyokütle, canlıya göre atık toksisitesi ve besin elementi ihtiyacı gideriminde daha çok tercih edilmektedir. Çizelge 2.12'de ölü biyokütlenin adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmiştir. Niu ve ark.(1993), ölmüş penicillumchrysogenum biyokütlesi kullanarak 116 mg Pb/g adsorpladığını göstermişlerdir. Biyokütlenin diğer türleri (Bacillus mycoide, Penicillium sp., ve S. Longwoodensis) de bu çalışmada çalışılmış ancak penicillum biyokütlesi kadar etkili bir adsorbent olmadığı bildirilmiştir Roy ve ark.(1993), yeşil algler ve pirinç kabuğunun ağır metali gidermesini araştırmışlardır.

Çizelge 2.12 Ölü biyokütlenin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)

Materyal	Kaynak	Cd ⁺²	Cr ⁺⁶	Pb
Chlorella minutissima	Roy ve ark.,1993	-	-	-
Penicillium chrysogenum	Niu ve ark.,1993	6.4, 558	27.3	796
Pirinç kabuğu	Roy ve ark.,1993	-	-	-
Stroptomyces griseus	Matis ve Zouboulis,1994	420	-	-

2.5.5 Deniz yosunu ve algler

Deniz yosunu bol bulunan metal sorplama biyokütlesidir. Bazı deniz yosunları içerdikleri polisakkaritle birlikte iyon değişimi özellikleri ile tanınmışlardır. Volesky ve Prasetya(1994) tarafından yapılan deneylerde kahverengi deniz algleri, Ascophyllum modosum, adsorpsiyon kolonunda Cd gideriminde çalışılmıştır. Deniz yosunları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 67 mgCd/g deniz yosunu olarak gösterilmiştir. Wilson ve Edyvean (1994) kahverengi deniz yosunlarından Fucus serratus ve Laminaria digitata ile yaptıkları deneylerde diğer biyolojik materyallere göre daha az permormans verdiğini gördüler.

2.5.6 Zeolitler

Leppert(1990) tarafından yapılan bir çalışmada clinoptilolite zeolitinin Pb ve diğer ağır metallere aşırı afiniteye sahip olduğunu göstermiştir. Zeolitler doğal silikat mineraller olabileceği gibi suni olarak da elde edilebilmektedirler. Clinoptilolite muhtemelen 40 zeolit türü arasında en bol bulunandır(Ming ve Dixon 1987). Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirici kabiliyetlerinden elde edilmiştir. Zeolitler ağır metal iyonlarını değiştirme özelliğine sahiptirler. Çizelge 2.13'de zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 2.13 Zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)

Materyal	Kaynak	Cd ⁺²	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg	Pb
CETYL-düzeltilmiş zeolit	Santiago ve ark.,1992	-	-	0.65	-	-
EHDDMA- düzeltilmiş zeolit	Santiago ve ark.,1992	-	-	0.42	-	-
Zeolit	Leppert, 1990	84.3	26.0	-	150.4	155.4

CETYL: cetylpiridinium

EHDDMA: ethylhexadecyldimethylammonium

2.5.7 Kil

Zeolitler gibi killer de adsorpsiyon kabiliyetlerini ince daneli silikat minerallerinin yapılarındaki net negatif yükten almaktadırlar. Bu negatif yük adsorpsiyonla pozitif yüklü ağır

metal gibi katyonları tutarak nötralize olmaktadır. Killerin büyük yüzey alanları (800 m²/g) da yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır (Cadena ve ark.,1990). Üç sınıf kil bulunmaktadır: kaolinite, micas (illite gibi), ve smectites (montmorillonite gibi). Bu üç türden montmorillonite killeri en küçük kristallere, en büyük yüzey alanına ve yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Böylece montmorillonite killernin en yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olması beklenebilir. Griffin ve ark. (1977) tarafından yapılan bir çalışmada montmorillonite kilinin kaolinite göre beş kez daha büyük Hg giderme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Killerin adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 2.14'de verilmiştir.

Sharma ve ark.(1990), wallostonite ve diğer killeri kullanarak kesikli deneyler yapmışlar ve bu killerin maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları görülmüştür. Buna göre q_{max} 6.52 mg/ g Ni için elde edilmiştir.

Panday ve ark.(1984), 1:1 oranında uçucu kül wallostonite karışımında Cr(VI) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Karışımın adsorpsiyon kapasitesi uçucu kül ve wallostonitteki oksitlerin sonucudur.

Çizelge 2.14 Killerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)

Materyal	Kaynak	Cd ⁺²	Cr ⁺⁶	Pb
Bentonite	Khan ve ark.,1995:Cadena ve ark.,1990	-	0.512, 55	6
Tailor edilmiş bentonite	Cadena ve ark.,1990	-	57	58
Asitle işlenmiş bentonite	Pradas ve ark.,1994	4.11	-	-
Isıyla işlenmiş bentonite	Pradas ve ark.,1994	16.50	-	-
Çin kili	Yadava ve ark.,1991	-	-	0.289
Wallostonite	Yadava ve ark.,1991	-	-	0.217
Wallostonite-uçucu kül karışımı	Panday ve ark.,1984	-	0.271	-

2.5.8 Uçucu kül

Grover ve Narayanaswamy (1982), termik sanrallerden kaynaklanan bir atık olan ve radyoaktif elementler ile ağır metaller içerebilen uçucu külün Cr⁺⁶ yı adsorplama kapasitesini incelemişlerdir. Uçucu kül, silika, alumina ve demirin oksitleri ve karbondan oluşmaktadır. pH 2'de 4.250 g Cr⁺⁶/ g olacak şekilde bir adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir. Kapoor ve Viraraghavan (1996), uçucu küllerin özelliklerinin değişken olduğunu ve adsorpsiyon

kapasitelerinin içerdikleri kireç miktarı ile değiştiğini bildirmişlerdir. Banerjee ve ark. (1997), organik bileşenlerin adsorpsiyon kinetikleri hakkında çalışmışlar ve karbon muhtevasının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını bildirmişlerdir. Uçucu küllerin yüzey alanı 1-6 m²/g olarak bildirilmiştir. Uçucu küllün potansiyel bir avantajı, suyun bulunması halinde kireçle reaksiyona giren pozzolanik partiküller bulundurduğundan, metaller adsorplandıktan sonra kolaylıkla çözünebilmesidir.

2.5.9 Turba yosunu

Turba yosunları, değişik metalleri adsorplayabilen relatif olarak pahalı olmayan ve yaygın bir sorbenttir. Literatürdeki adsorplama kapasiteleri Çizelge 2.15’de verilmiştir. Turba yakıt olarak kullanılmak amacıyla İrlanda, Kuzey Avrupada çıkarılıp işlenmekte ve bir toprak şartlandırıcı olarak da U.S. de işlenmektedir. Turba dekompozisyonunun çeşitli safhalarındaki organik materyalleri ile oldukça kompleks bir toprak materyalidir. Büyük bir kısmı lignin ve selüloz gibi seçicilerden oluşmaktadır. Bu seçiciler özellikle lignin, kimyasal bağ gerektiren eter, fenolik hidroksitler, asitler, ketonlar, aldehitler ve alkoller gibi polar fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı, turba yosunu yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip ve ağır metal gideriminde etkin bir adsorbent olmaktadır.

Sharma ve Forster(1993), yaptıkları bir çalışmada turba yosununun hindistan cevizi kabuğu esaslı karbona göre Cr(VI) gideriminde altı kat daha fazla etkili olduğunu göstermişlerdir. Turba yüksek bir özgül yüzey alanına (200 m²/g) ve yüksek bir poroziteye (%95) sahiptir (McLelland ve Rock,1988).

Çizelge 2.15 Turba yosununun adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)

Materyal	Kaynak	Cd	Cr(III)	Cr(VI)	Hg	Pb
İrlanda turba yosunu	Sharma ve Forster,1993,1995	-	-	119.0, 43.9	-	-
Modifiyeli turba	Kertman ve ark.,1993	-	76	0.42	-	230
Rastunsuo turbası	Tummovuori ve Abo,1980a,b	5.058	4.63	-	16.2	20.038
Turba yosunu	McLelland ve Rock, 1988	5.8	29	-	-	40

2.5.10 Diğer Adsorplayıcılar

Ucuz sorplayıcı olarak başka materyaller de araştırılmıştır. Masri ve Friedman(1974), yünün sulu ortamdan ağır metal giderme potansiyelini incelemişlerdir. Başka çalışmalarda da yün

fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek incelenmiştir. Mesela Freeland ve ark.(1974), polyethylenimine ile modifiye ettikleri yünle Hg adsorplamayı çalışmışlar ve 330.97 mg Hg/g olarak adsorpsiyon kapasitesini ortaya koymuşlardır.

Roberts ve Rowland(1973), modifiye edilmiş pamukla Hg adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Modifikasyona tabi tutulmadan önce etkisiz olan pamuk lifleri, %90 selulozdan müteşekkildir. Bu çalışmada pamuk dört amin grubu ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir.

Çeşitli farklı ve değişik materyallerle yapılmış olan adsorpsiyon çalışmalarının sonucunda elde edilmiş olan kapasiteler toplu olarak Çizelge 2.16'da verilmiştir.

Çizelge 2.16 Değişik farklı materyallerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g). (Bailey ve ark.1999)

Materyal	Kaynak	Cd	Cr	Hg	Pb
Kuru çam iğneleri	Masri ve ark.,1974	-	-	175	-
Kuru kızılâğaç yaprakları	Masri ve ark.,1974	-	-	175	-
Boyanmış bambu hamuru	Shukla ve Sakhardande, 1992	-	-	15.6	15.0
Boyanmamış bambu hamuru	Shukla ve Sakhardande, 1992	-	-	9.2	8.4
Boyanmış hintkeneviri	Shukla ve Sakhardande, 1992	-	-	13.7	14.1
Boyanmamış hint keneviri	Shukla ve Sakhardande, 1992	-	-	7.6	7.9
Boyanmış testere talaşı	Shukla ve Sakhardande, 1992	-	-	18.0	24.0
Boyanmamış testere talaşı	Shukla ve Sakhardande, 1992	-	-	8.5	7.3
Milorganite(aktif çamur)	Masri ve ark.,1974	-	-	460	95.3
Modifiyeli yün	Masri ve Friedman.,1974	87	17	632	135
Yosun	Low ve Lee,1991	46.5	-	-	-
Portakal kabuğu(içteki beyaz kısım)	Masri ve ark.,1974	-	125	-	-
Portakal kabuğu(dış kısım)	Masri ve ark.,1974	-	275	-	-
Polyethylenmine yün	Freeland ve ark.,1974	-	330.97	-	-
Senna yaprakları	Masri ve ark.,1974	-	250	-	-

2.6 Beyaz Urfa Taşı İle Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Beyaz Urfa Taşı ile sulu çözeltilerden Kurşun(II) adsorpsiyonunun özellikleri Sonsöz(1999) tarafından araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Adsorbent miktarının artmasıyla adsorplanan kurşun miktarda artmıştır.

Sıcaklığın artması adsorplanan kurşun miktarını azalmıştır.

Partikül büyüklüğünün (-0.6 mm+0.4 mm) ile (-1mm+0.8 mm) ebad aralığında yer alan farklı çaplarında adsorplanan kurşun miktarda hemen hemen bir değişim olmadığı görülmüştür.



3. MATERYAL VE METODLAR

3.1 Materyal

3.1.1 Urfa taşının temini ve hazırlanması

Urfa taşı, Şanlıurfa civarında bulunan taş ocaklarından elde edilen taştır. Genellikle inşaat kumu ve yol malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılacak olan taş şehir merkezinde bulunan inşaat malzemesi satışı yapan bayiiden alınmıştır. Bayiinin almış olduğu taş ocakları Şanlıurfa'nın 30 km yarıçapı etrafındaki kireç taşı ocaklarıdır. 50 kg kadar rasgele alınan kum bir odada serilmek suretiyle kurutulmuştur. Daha sonra 1000 μm , 850 μm , 600 μm , 500 μm , 200 μm , 125 μm ve 100 μm 'lik eleklerle elenmek suretiyle; (-1000 μm +850 μm), (-850 μm +600 μm), (-600 μm +500 μm), (-500 μm +200 μm), (-200 μm +125 μm) ve (-125 μm +100 μm) ebadlarında partikül serisi oluşturulmuştur.

3.1.2 Adsorbantın yapısal bileşimi

Elde edilen malzemenin en ufak boyutundan (-125 μm +100 μm) bir miktar alınarak Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne gönderilerek ve XRD analizine uygulanmış ve %99,9 oranında Kalsitten oluştuğu ifade edilmiştir. XRD pikleri ve sonuçları ekte verilmiştir. Ayrıca adsorbentin fiziksel özellikleri de Çizelge 3.1'de verilmiştir .

3.1.3 Çözeltilerin hazırlanması

1000 mg/L stok Zn çözeltisi, analitik saflıktaki $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ' dan 0,0001 gr hassasiyetteki Precisa Marka hassas terazi kullanılarak 4,3655 gr tartılmış ve 1000 ml balon jodede bir miktar saf su ile çözüldükten sonra litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Stok Cd çözeltisi saf Cd metalinden hazırlanmıştır. 100 mg Cd metali balon joje içerisinde 20 ml saf su+5 ml derişik HCl asit içerisinde eritilmiş daha sonra saf su ile 1000 ml ye tamamlanmıştır. Elde edilen çözeltinin 1 ml si 100 mikrogram Cd ihtiva etmektedir. Bu stok çözelti polietilen kapta saklanmıştır (APHA, AWWA, WCPF, 1989)

Çizelge 3.1 Urfa Taşının bazı fiziksel özellikleri

Parametre	Urfa Taşı Karakteristiği
Renk	Sarımtırak beyaz
Birim hacim ağırlığı(g/cm^3)	2,15
Yüzey alanı (m^2/gr)	115,74
Bileşimi	Kalsit (%99,9)

3.2 Metod

Bu çalışmada, Zn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin sulu çözeltilerinin Urfa taşı tarafından adsorpsiyonlarına partikül büyüklüğü, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, pH, sıcaklık ve adsorbent madde miktarı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Bu araştırma kesikli adsorpsiyon çalışmalarıyla yapılmıştır.

3.2.1 Adsorpsiyon deneyleri

Kesikli çalışmalar Nüve marka termostatlı ve çalkalayıcı su banyosu kullanılarak yapılmıştır. Literatürde yapılmış olan kesikli çalışmalarda, farklı çalkalama hızlarının etkisi incelendiği gibi belirli bir çalkalama hızında da yapılmış çalışmalar da vardır. Kadirvelu ve ark.(2001) 1000 rpm, Pingh ve ark.(1999) 30 rpm, Low ve ark. (2000) 150 rpm, Low ve ark. (1995) 200 rpm vb. Çalışmamızda sabit bir çalkalama hızı öngörülmüş ve bu hız 200 rpm seçilmiştir.

3.2.1.1 Çinko adsorpsiyon deneyleri

Başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisini incelemek maksadıyla 250 ml' lik balon jöjeye 20 mg Zn^{+2} /L olacak şekilde stok Zn^{+2} çözeltisinden alındı. Değişik başlangıç pH ları elde etmek için NaOH ve HCl çözeltisi ilave edilerek saf su ile 250 ml' ye tamamlandı. Bu çözelti, içerisinde 1 gr (-500 μ m +200 μ m) ebadındaki Urfa taşı bulunan 250 ml lik erlene alınarak çalkalayıcıya yerleştirildi. Diğer pH noktaları içinde benzer işlemler yapılarak ve çalkalama işlemi 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm de başlatıldı. 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda üstten alınan numuneler santrifüj edildikten sonra AAS de analiz edildi.

Benzer şekilde (-500 μ m +200 μ m), (-600 μ m +500 μ m), (-850 μ m+600 μ m), (-1000 μ m +850 μ m) partikül boyutları için partikül boyutunun etkisi 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 2 saatlik temas süresi, 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızında belirlendi.

En uygun pH' ve partikül ebadının belirlenmesinden sonra farklı başlangıç konsantrasyonlarına ve pH=7,4'e sahip Zn^{+2} çözeltileri içerisinde 1 gr (-1000 μ m +850 μ m) ebadındaki Urfa taşı bulunan 250 ml lik erlenlere alınarak çalkalayıcıya yerleştirildi. 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızında 5-240 dakika arasındaki sürelerde başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi incelendi.

Urfa taşının Zn adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ise 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 5-240 dakika arasındaki temas süresi için incelendi.

20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 2 saatlik temas süresi, 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızı şartlarında 1 ila 20 gr arasında farklı dozlarda Urfa taşı kullanılarak deneylerin tekrarlanması ile adsorbent dozunun etkisi belirlendi.

3.2.1.2 Kadmiyum adsorpsiyon deneyleri

Başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisinin incelemek amacıyla 250 ml'lik balon jöjeye 1,2 mg Cd⁺² /L olacak şekilde stok Cd⁺² çözeltisinden alındı. Değişik başlangıç pH ları elde etmek için NaOH ve HCl çözeltisi ilave edilerek saf su ile 250 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti, içerisinde 1 gr (-1000µm +850µm) ebadındaki Urfa taşı bulunan 250 ml'lik erlene alınarak çalkalayıcıya yerleştirildi. Diğer pH değerleri için de benzer işlemler yapılarak çalkalama işlemi 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm'de başlatıldı. 120 dakika süren çalkalama işlemi sonunda üstten alınan numuneler santrifüj edildikten sonra AAS ile analiz edildi.

Benzer şekilde (-500µm +200µm), (-600µm +500µm), (-850µm +600µm), (-1000µm +850µm) partikül boyutları için partikül boyutunun etkisi 1,2 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 2 saatlik temas süresi, 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızında belirlendi.

Adsorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu pH'ın ve partikül ebadının belirlenmesinden sonra farklı başlangıç konsantrasyonlarına ve pH=8'e sahip Cd⁺² çözeltileri içerisinde 1 gr (-1000µm +850µm) ebadındaki Urfa taşı bulunan 250 ml'lik erlenelere alınarak çalkalayıcıya yerleştirildi. 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızında 240 dakikaya kadar belirli aralıklarda alınan numunelerde başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelendi.

Urfa taşının Cd⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ise 10 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 5-240 dakika arasındaki temas süresi için sıcaklık ile temas süresi ilişkisi şeklinde incelendi.

1 ila 20 gr arasında farklı dozlarda Urfa taşı kullanılarak adsorbent dozunun etkisi, 1,2 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 2 saatlik temas süresi, 30°C sıcaklıkta ve 200 rpm çalkalama hızında farklı dozlarda deneylerin tekrarlanması ile belirlendi.

3.2.2 Desorpsiyon deneyleri

Ağır metal içerikli çözeltilerden ağır metalleri adsorbe etmiş Urfa taşı 105 °C'de etüvde

kurutulduktan sonra 250 ml erlen içerisindeki saf suya konularak farklı pH'lar için desorpsiyon incelemeleri yapıldı.

3.2.3 Çözeltilerin analizi

Elde edilen çözeltiler Varian Marka SpectrAA250 Plus Model AAS de analiz edildi.

Adsorplanan ve desorplanan ağır metal yüzdesi hesapları aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Adsorplanan \% ağır metal} = (C_0 - C_{\text{son}}) / C_0 * 100 \quad 3.1$$

$$\text{Desorplanan \% ağır metal} = (q_{\text{ad}} - q_{\text{son}}) / q_{\text{ad}} * 100 \quad 3.2$$

q_{ad} : adsorpsiyondan sonra urfa taşının içerdiği ağır metal (mg-ağır metal/gr-urfa taşı)

q_{son} : desorpsiyondan sonra urfa taşının içerdiği ağır metal (mg-ağır metal/gr-urfa taşı)



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çinko ve Kadmiyum adsorpsiyonu çalışmaları kesikli olarak yürütülmüş ve elde edilen veriler sonucunda adsorpsiyonun kinetiği çıkarılmıştır. Aşağıda çalışmada elde edilen deney sonuçları sunulmuştur.

4.1 Çinko Adsorpsiyonu

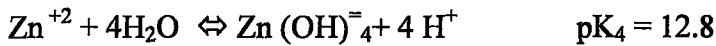
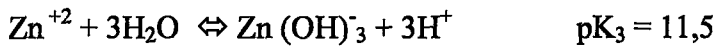
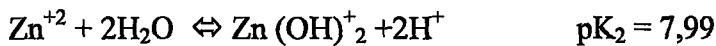
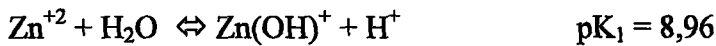
4.1.1 Çinko Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi

4.1.1.1 pH'nın etkisi

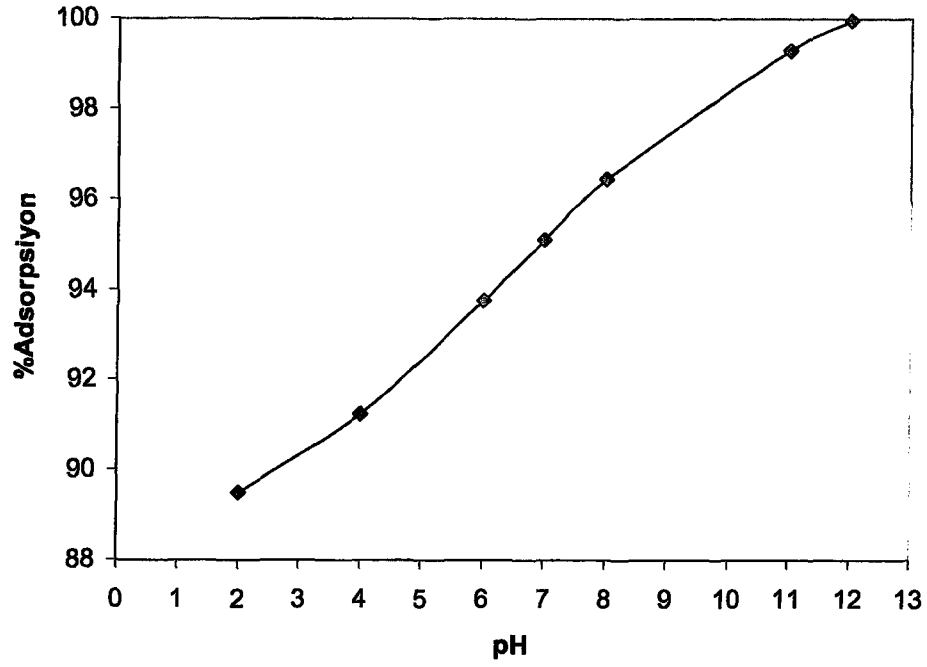
Zn⁺² adsorpsiyonuna pH' nın etkisi Şekil 4.1'de verilmiştir. pH' nın artmasıyla Zn⁺² adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 2.1'de verilen metallere ait teorik çökeltme eğrileri incelendiğinde Zn⁺², nin 10 mg/L konsantrasyonlu çözeltisinin pH 8 den itibaren çökelmekte olduğu görülmektedir. Bu çalışma sonucuna göre en iyi adsorpsiyonun her ne kadar pH 12 de olduğu belirlenmiş ise de, aslında pH 8 den sonra adsorpsiyonla beraber yüzeysel çökelmelerin de etkili olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre en etkin giderme % 95-96 olarak pH 7-8 aralığında gerçekleşmektedir.

Benzer sonucu çeşitli araştırmacılar da farklı adsorbent yüzeylerinde yapmış oldukları Zn⁺² adsorpsiyonu için bildirmişlerdir. Marzal ve ark.(1996), Zn⁺², nin aktif karbon üzerinde, Garcia ve ark.(1988), tarımsal ürünlerden üretilmiş aktif karbon üzerinde, Philipp ve ark.(1993) da yeni iyon değiştiriciler üzerinde yaptıkları çalışmalarla bu sonucu ortaya koymuşlardır.

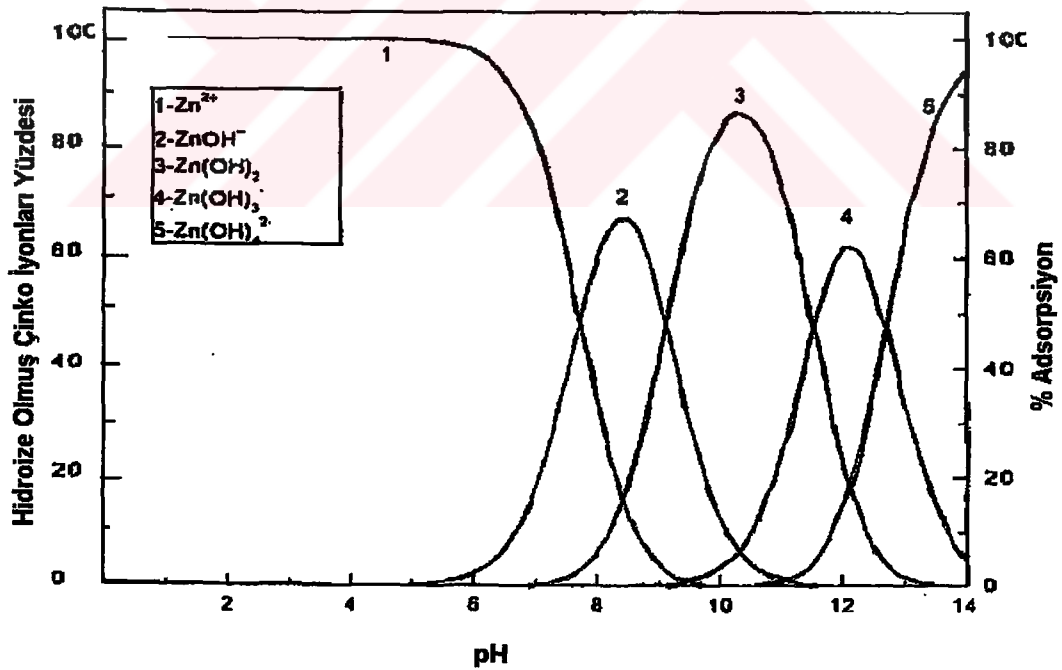
Çinkonun sulu çözeltiler içerisinde pH'ya bağlı olarak oluşturduğu tür dağılımı aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile açıklanmaktadır(Baes ve Messmer, 1976)



Bu denge sabitleri esas alınarak tür dağılım diyagramı hazırlanmış ve Şekil 4.2'de verilmiştir (Nazarenko ve ark, 1979). Diyagram incelendiğinde ph 6,5-7'nin altında Zn⁺² iyonlarının baskın olduklarını görmekteyiz.



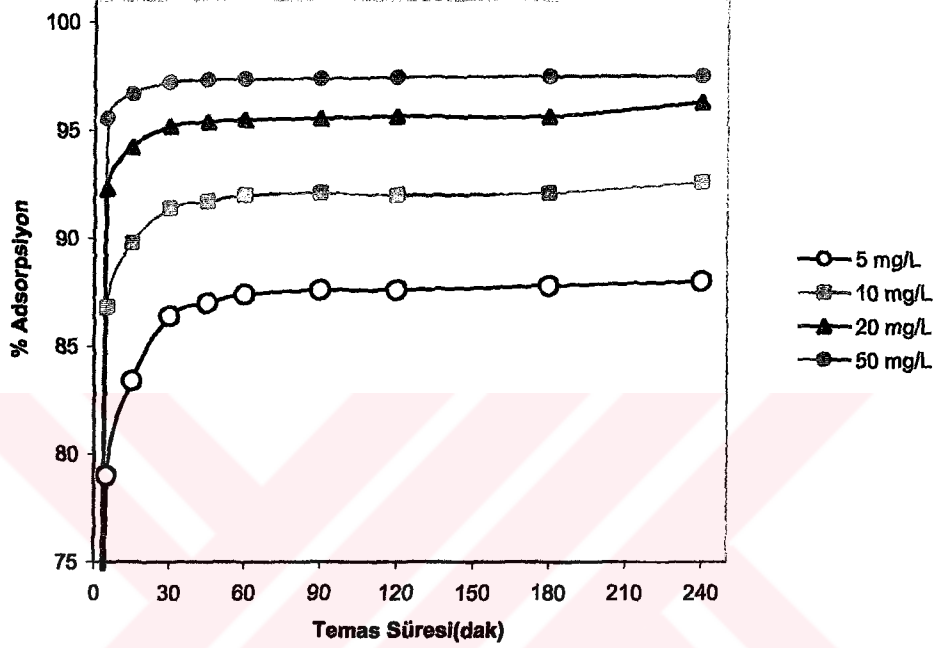
Şekil 4.1 . Zn^{+2} adsorpsiyonuna başlangıç pH sınırı etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr d=(-500 μ m+ 200 μ m) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)



Şekil 4.2. Zn^{+2} iyonunun sulu çözeltilerinin pH'ya bağlı tür dağılım diyagramı (Nazarenko ve ark, 1979)

4.1.1.2 Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi

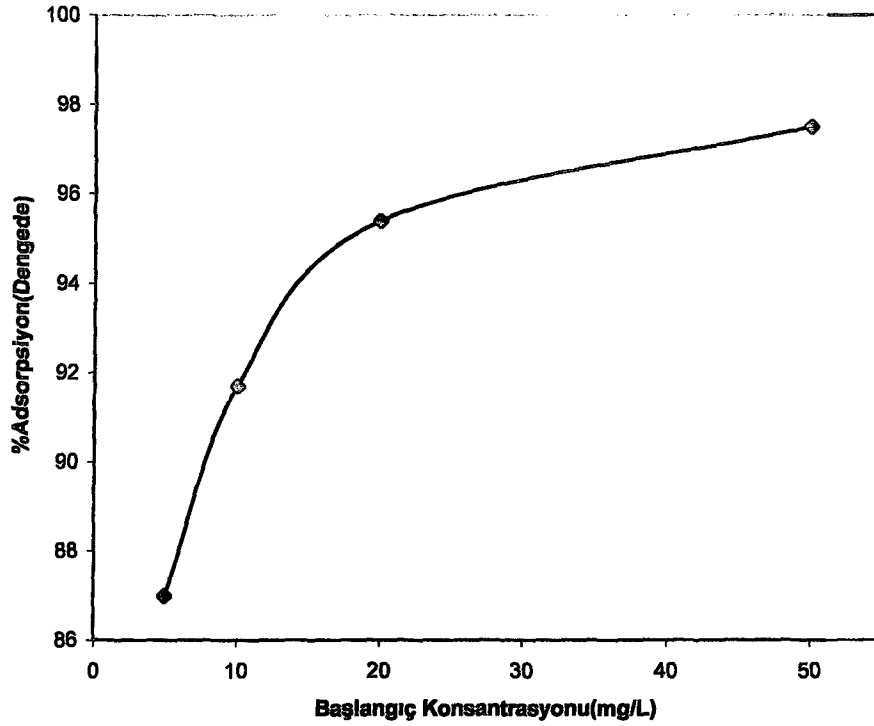
Zn^{+2} 'nin urfa taşı üzerinde adsorpsiyonunun farklı başlangıç konsantrasyonları ve temas süresi arasındaki ilişkisi Şekil 4.3'de verilmiştir. Zn^{+2} konsantrasyonunun müsaade edilebilirliği (TS 266, 1986) göz önüne alınarak çalışmadaki başlangıç konsantrasyon değerleri yüksek tutulmuştur. Buna göre bu çalışmada kullanılan değerler; 5, 10, 20 ve 50 mg/L olarak alınmıştır.



Şekil 4.3 Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi (250 mL Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr $d=(-1000\mu m + 850\mu m)$ aralığında urfa taşı, pH=7,4, sıcaklık 30°C)

Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi 5 mg/L Zn^{+2} 'nin %79'unun, 10 mg/L Zn^{+2} 'nin %86.8'sinin, 20 mg/L Zn^{+2} 'nin %92.3'ünün ve 50 mg/L Zn^{+2} 'nin %95.5'ünün ilk 5 dakika içinde adsorplandığı görülmektedir. 45 dakikalık bir temas süresi sonunda Zn^{+2} 'nin adsorpsiyonu yükseliş göstermekte ve daha sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu süre sonundaki adsorpsiyonun pek önemli olmadığı anlaşılmıştır. Buna göre denge anındaki adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla şu şekilde cereyan etmiştir; 5 mg/L Zn^{+2} 'nin %87'si, 10 mg/L Zn^{+2} 'nin %91,7'si, 20 mg/L Zn^{+2} 'nin %95.4'ü ve 50 mg/L Zn^{+2} 'nin %97.5'i 45 dakikalık temas süresi sonunda adsorplanmıştır.

Sonuç olarak başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla Zn^{+2} adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Bu durum grafik olarak Şekil 4.4'de ifade edilmiştir.

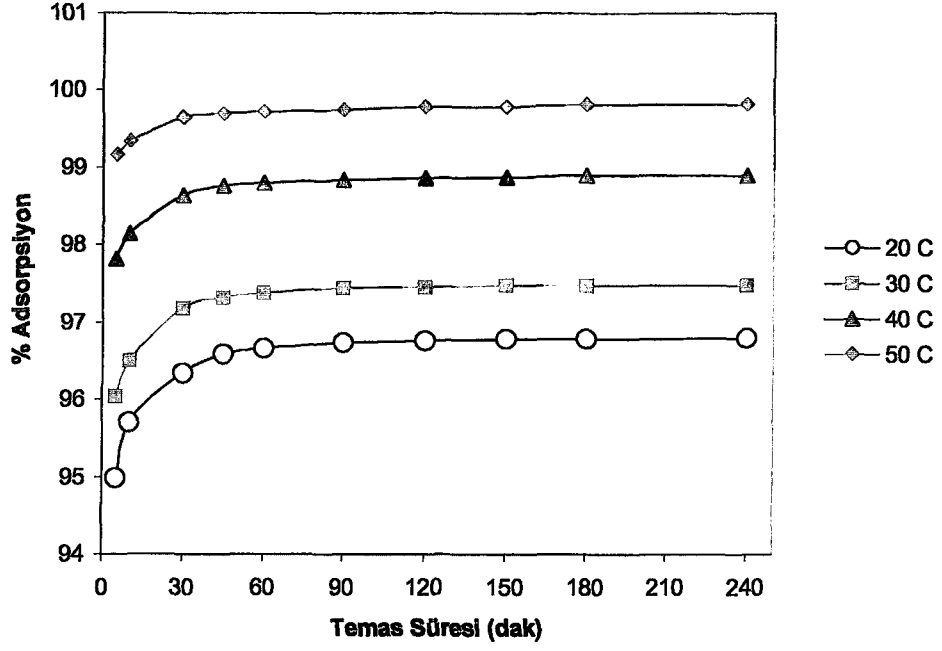


Şekil 4.4 Başlangıç konsantrasyonu- % Adsorpsiyon ilişkisi

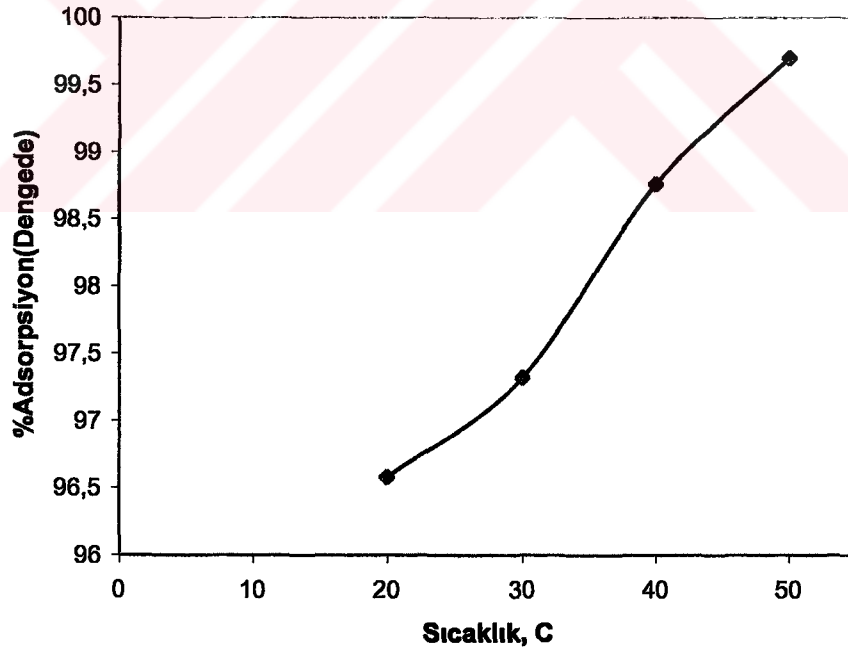
Değişik başlangıç konsantrasyonları ve temas süresinin Zn^{+2} nin adsorpsiyonuna etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından farklı adsorbentler ile incelenmiş ve benzer sonuçlar bulunmuştur (Kandah, M., 2001).

4.1.1.3 Sıcaklığın etkisi

Zn^{+2} adsorpsiyonunda sıcaklığın önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Bu durum Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görülmektedir. Adsorpsiyon prosesleri genellikle ekzoterm olmakla beraber Zn^{+2} adsorpsiyonunda sıcaklığın $20^{\circ}C$ 'den $50^{\circ}C$ 'ye çıkarılmasıyla adsorpsiyon etkinliği %96.62' den %99.7' ye yükselmiştir. Bu da prosesin endoterm olduğunu göstermektedir. Farklı adsorbentlerle yapılmış olan çalışmalarda araştırmacılar adsorpsiyon proseslerinin endoterm olabileceğini de ortaya koymuşlardır (Bye ve ark., 1982, Panday ve ark., 1985; Tewari ve ark., 1972).



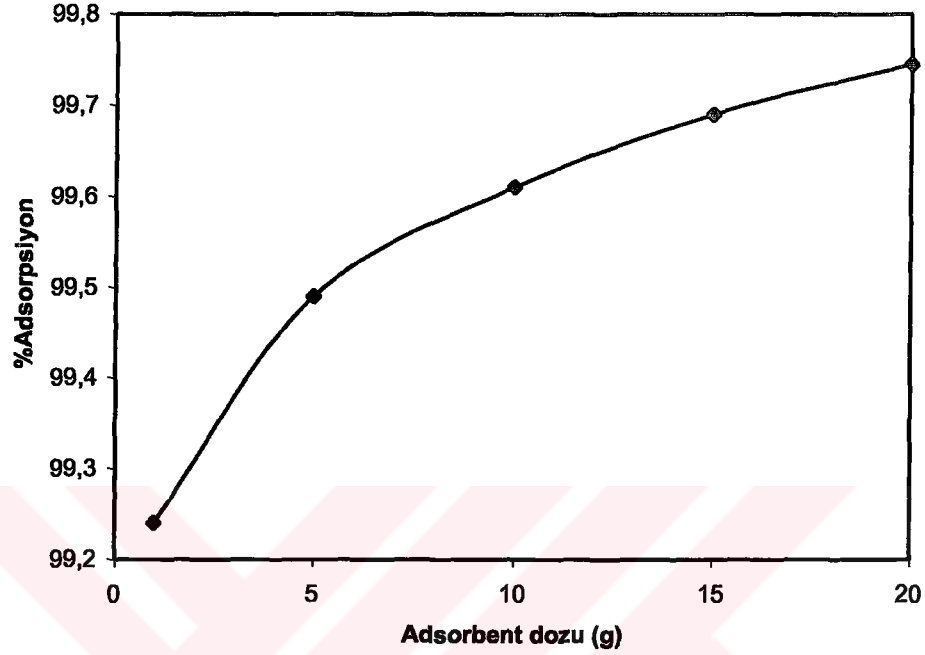
Şekil 4.5 Sıcaklık ve temas süresinin Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 50 mg/L Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr $d = -1000\mu m + 850\mu m$ aralığında urfa taşı, pH=7,4)



Şekil 4.6 Sıcaklık-%Adsorpsiyon ilişkisi

4.1.1.4 Adsorbent dozunun etkisi

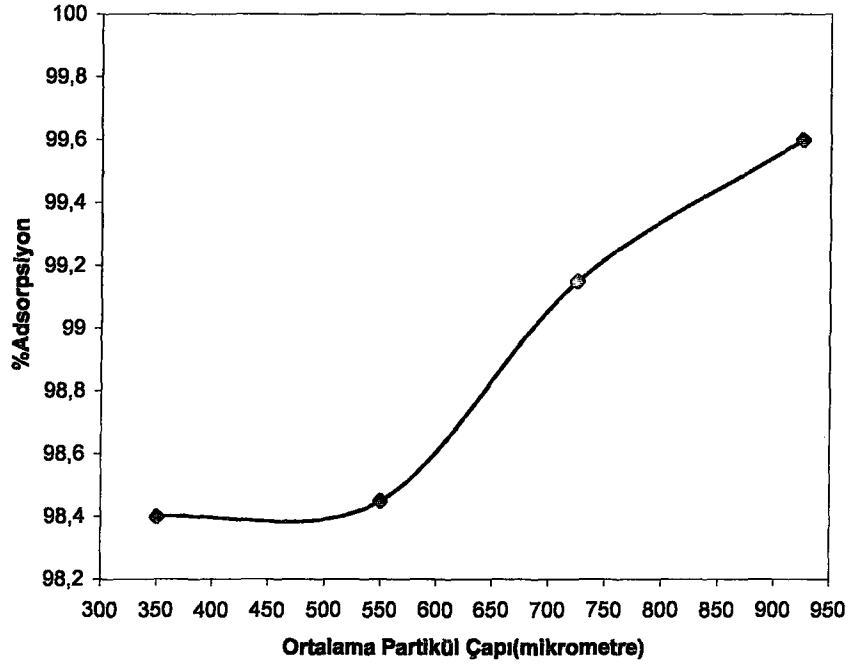
Adsorbent dozu ve 20 mg Zn⁺² /L başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerden Zn⁺² giderim oranı arasındaki ilişki Şekil 4.7' de verilmiştir. Kandah(2001) koyun gübresi kullanılarak sulu çözeltilerden Zn⁺² adsorpsiyonu çalışmasında benzer durumu ifade etmiştir.



Şekil 4.7 Adsorbent Dozunun Zn⁺² Adsorpsiyonuna Etkisi(250 mL 20 mg/L lik Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-500µm + 200µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C, pH=7,4)

4.1.1.5 Tane Büyüklüğünün Etkisi

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi tane büyüklüğü arttıkça Zn⁺² adsorpsiyonu da artmıştır. Genelde adsorplayıcı çapının küçülmesi ile adsorpsiyon artış göstermektedir. Çünkü yüzey alanı artışı çapın küçülmesiyle gerçekleşir. Ancak Urfa taşı küçük çaplarda daha gözeneksiz haldedir. Bu nedenle çapın büyümesiyle adsorpsiyon yüzdesinin arttığı kanaatine varılmıştır. Her ne kadar artma olayından bahsetmekte ise de bu artış %98,4 ile %99,6 arasında bir değerdir ve çok fazla anlam taşımamaktadır.



Şekil 4.8 Tane Büyüklüğünün Zn^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr $d=500\mu m + 200\mu m$ aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık $30^{\circ}C$, $pH=7,4$)

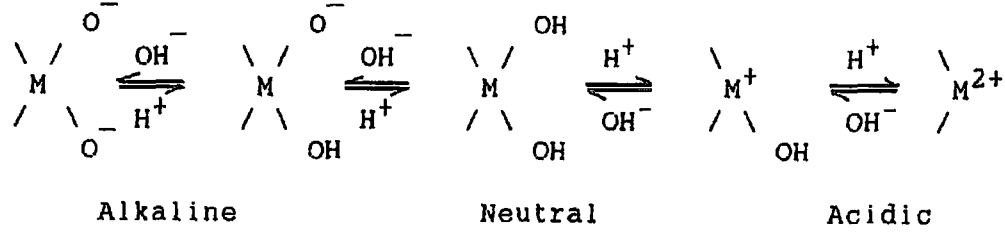
4.2 Kadmiyum Adsorpsiyonu

4.2.1 Kadmiyum Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Parametrelerinin Etkisi

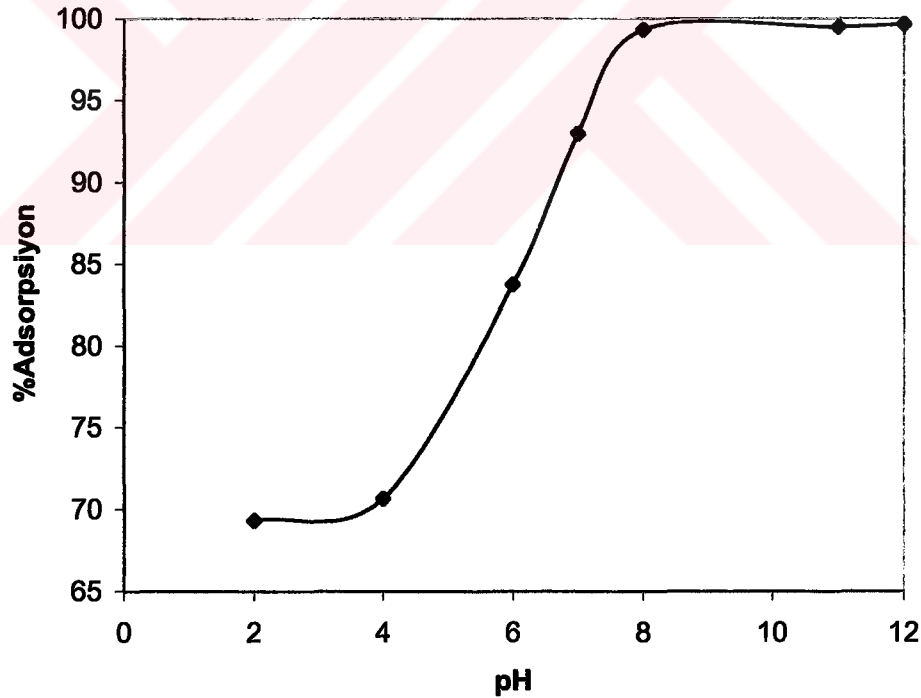
4.2.1.1 pH' nın etkisi

Cd^{+2} adsorpsiyonuna pH' nın etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir. Yüksek pH değerlerinde (8-12) Cd^{+2} adsorpsiyonunun yüksek olduğu net bir şekilde görülmektedir. Singh ve ark.(1998), Huang ve ark.(1978), Yadav ve ark.(1987) ve Huang ve ark.(1989)' da kadmiyumun farklı adsorbentler üzerine adsorplanmasıyla ilgili yaptıkları çalışmalarda benzer durumu gözlemlemişlerdir. Düşük pH' larda ($pH=3$ civarı) adsorbentin çözülme ihtimali söz konusu olabilir(Michelsen ve ark.,1975) ve buna bağlı olarak aktif bölgelerin azalması ihtimali olabilir. Bu etkiye ilaveten asidik ortamlarda adsorbent yüzeyi yoğun pozitif yüklerle yüklü olması Cd^{+2} iyonunun tutulması açısından arzu edilmez. Çünkü, bu ortamlarda Cd^{+2} dominant iyondur(Huang ve ark.,1978). Neticede, kadmiyumun adsorpsiyonu elektriksel itme kuvveti sebebiyle engellenmektedir. Artan pH ile beraber yüzeydeki pozitif yük kademeli bir şekilde azalmakta ve pH'ın 7 olduğu noktada sıfıra yaklaşmaktadır. Bu da kademeli olarak

adsorpsiyonun artmasına sebep olmaktadır. pH 7'nin üzerinde Cd^{+2} ve CdOH^+ türleri çözeltide bulunacağından (Huang ve ar., 1978), adsorbentin yüzeyi net negatif yüklere sahip olmaya başlar ve bu da yüksek kadmiyum tutulması için tercih olunan elektrostatik şartların oluşması demektir. Bu açıklamalar aşağıda şematik olarak verilen katı-sıvı ilişkisinin yüzey davranışlarına uyum göstermektedir (Pandey, 1984)

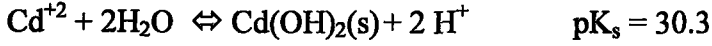
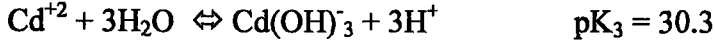
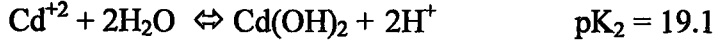
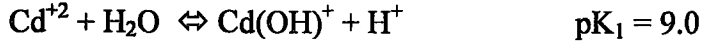


Asidik pH'larda Cd^{+2} adsorpsiyonunun gerçekleşmemesi veya oldukça az oranlarda gerçekleşmesini Leyva ve ark.,(1997) şu şekilde izah etmektedir; Katı sıvı arakesitinde ana çözelti içerisinde var olan H^+ iyonlarının katı yüzeyine Cd^{+2} yerine adsorplanma ihtimali olabileceğini belirtmişlerdir. Aslında bu açıklama da yukarıdaki açıklamayı desteklemektedir.



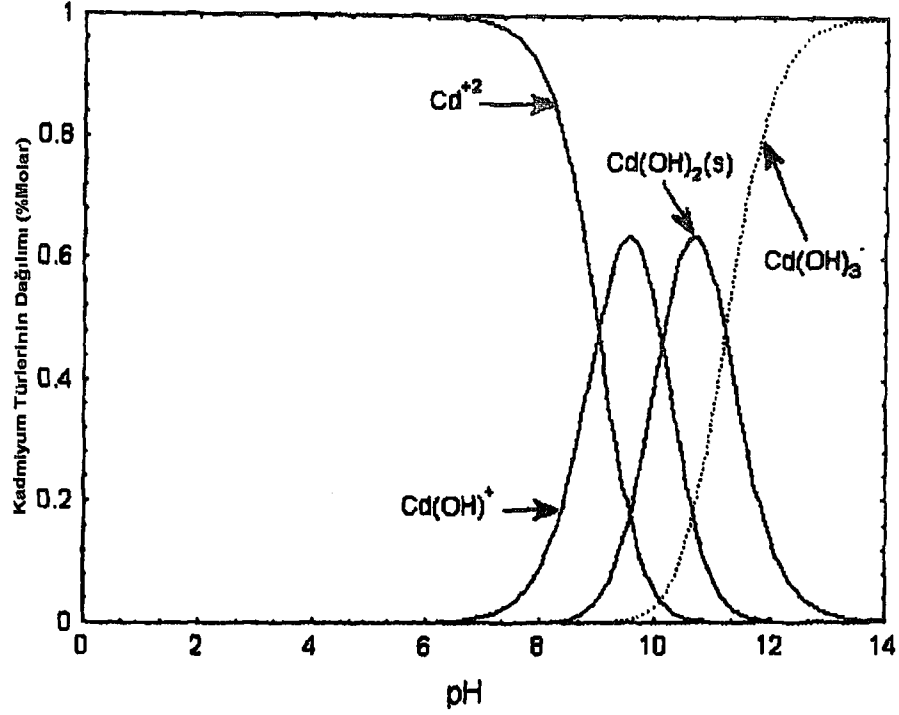
Şekil 4.9 Cd^{+2} adsorpsiyonuna başlangıç pH sınırının etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr d=-1000 μm + 850 μm aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)

Çözeltinin pH'ına bağlı olarak Cd^{+2} sulu çözeltiler içerisinde farklı hidrokompleksler halinde bulunur. Reed ve Matsumoto(1993b) Cd^{+2} türlerinin aşağıdaki reaksiyona uygun olarak bulduklarını bildirmişlerdir.



Bu denge sabitleri esas alınarak tür dağılım diyagramı hazırlanmış ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Diyagram incelendiğinde pH 7'nin altında Cd^{+2} iyonlarının baskın olduklarını, pH'ın 9 civarında olduğu yerde de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ olarak çökelmelerin başladığını görebiliriz. pH'nın 8 de olduğu zaman ise tür dağılımının yaklaşık olarak %90 Cd^{+2} ve %10 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ şeklinde olduğu görülmektedir. Bunun anlamı tüm türlerin pH 8 de olduğu bu pH'ın altında ise pozitif yüklerin hakim olduğu şeklindedir (Leyva ve ark., 1997)

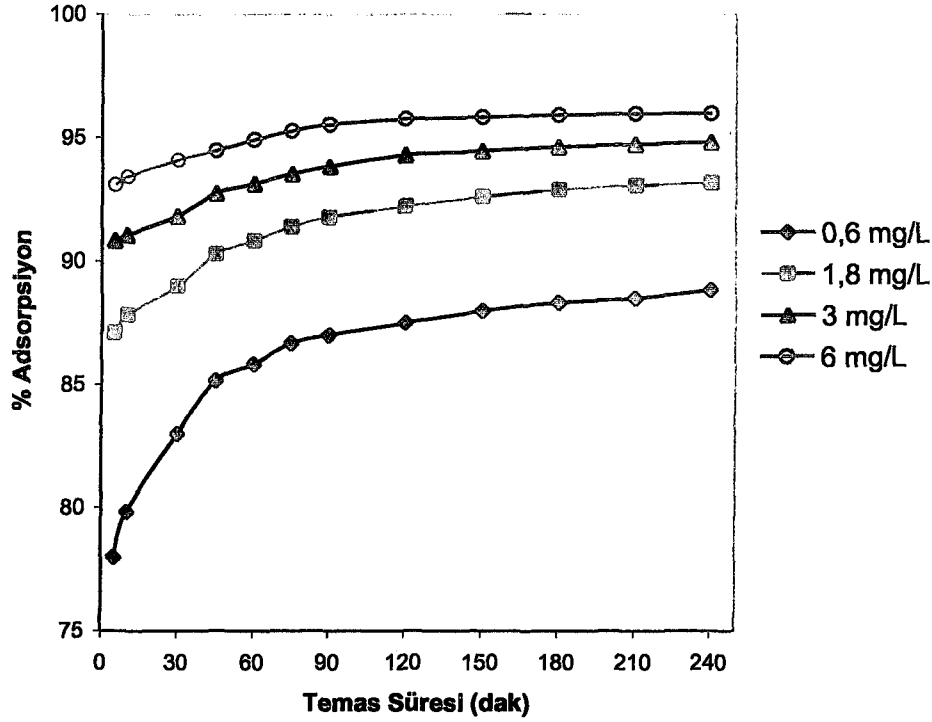
Bununla birlikte Şekil 2.1' de verilen metallere ait teorik çökeltme eğrileri incelendiğinde Cd^{+2} , nin 10 mg/L konsantrasyonlu çözeltisinin pH 9,5' den itibaren çökelmekte olduğu görülmektedir. Bu durumda yapılan çalışma sonucuna göre en iyi adsorpsiyonun her ne kadar pH 12 de olduğu görülse de aslında pH 8 den sonra adsorpsiyonla beraber yüzeysel çökelmelerin de etkili olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre en etkin giderme pH 7-8 aralığında olmaktadır. pH'ın 8 olduğu noktada giderme verimi %99.3 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.10 Sulu çözeltilerde bulunan kadmiyum komplekslerinin tür dağılım diyagramı (Leyva, 1997)

4.2.1.2 Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi

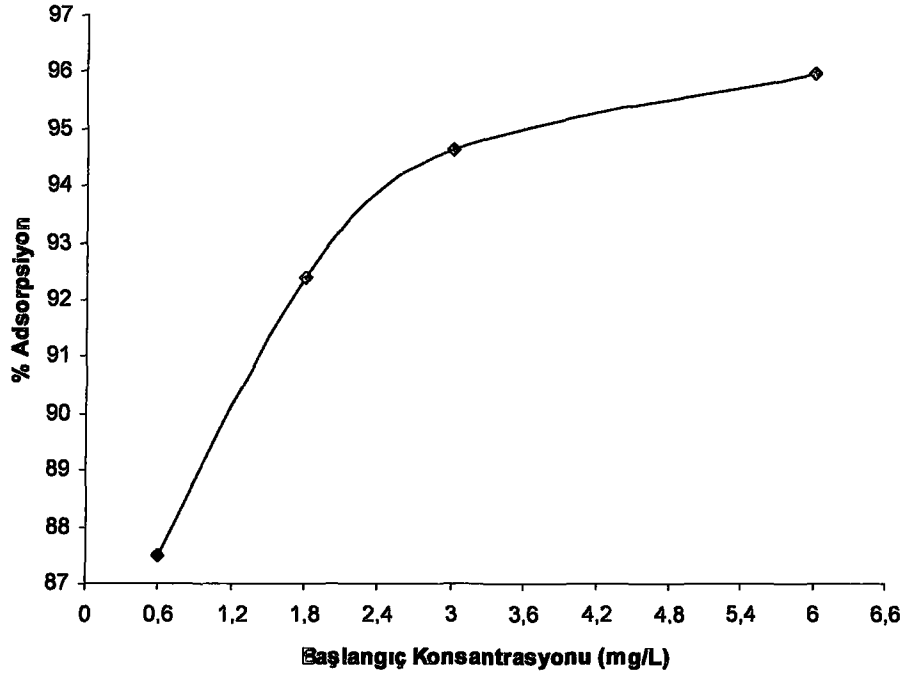
Cd^{+2} 'nin urfa taşı üzerinde adsorpsiyonunun farklı başlangıç konsantrasyonları ve temas süresi arasındaki ilişkisi Şekil 4.11'de verilmiştir. Cd^{+2} konsantrasyonunun müsaade edilebilirliği ve endüstriyel atıksularda mevcudiyetine ilişkin konsantrasyonu göz önüne alınarak çalışmadaki başlangıç konsantrasyon değerleri düşük tutulmuştur. Buna göre bu çalışmada kullanılan başlangıç konsantrasyonları; 0,6; 1,8; 3 ve 6 mg/L olarak alınmıştır.



Şekil 4.11 Başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 1,2 mg/L Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr d=(-1000mm+ 850mm) aralığında urfa taşı, pH=8, sıcaklık 30°C)

Şekil 4.11' den de görüldüğü gibi 0,6 mg/L Cd^{+2} 'nin %72,5'i, 1,8 mg/L Cd^{+2} 'nin %81,4'ü, 3 mg/L Cd^{+2} 'nin %83,45'i ve 6 mg/L Cd^{+2} 'nin %83,17' si ilk 5 dakika içerisinde adsorplanmaktadır. 120 dakikalık bir temas süresi sonunda ise Cd^{+2} 'nin adsorpsiyonu yükseliş göstermekte ve daha sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu süre sonundaki adsorpsiyonun pek önemli olmadığı anlaşılmıştır. Buna göre denge anındaki adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla şu şekilde cereyan etmiştir; 0,6 mg/L Cd^{+2} 'nin %87,5'i, 1,8 mg/L Cd^{+2} 'nin %92,4'ü, 3 mg/L Cd^{+2} 'nin %94,63'ü ve 6 mg/L Cd^{+2} 'nin %95,98'i 120 dakikalık temas süresi sonunda adsorplanmıştır.

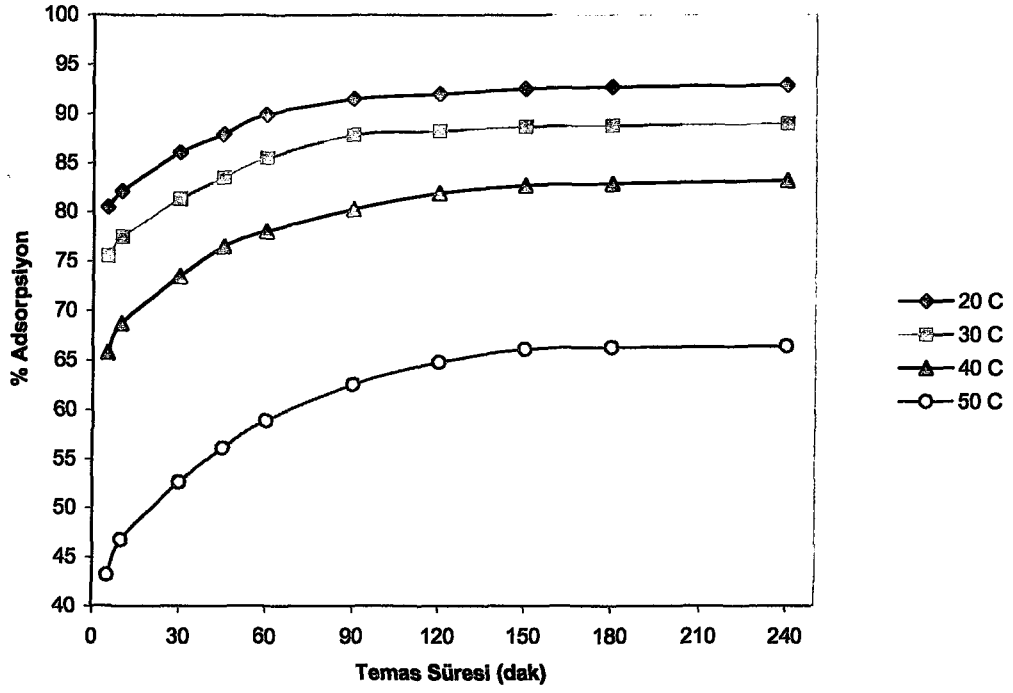
Sonuç olarak başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla Cd^{+2} adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Bu durum Şekil 4.12'de grafik olarak gösterilmiştir.



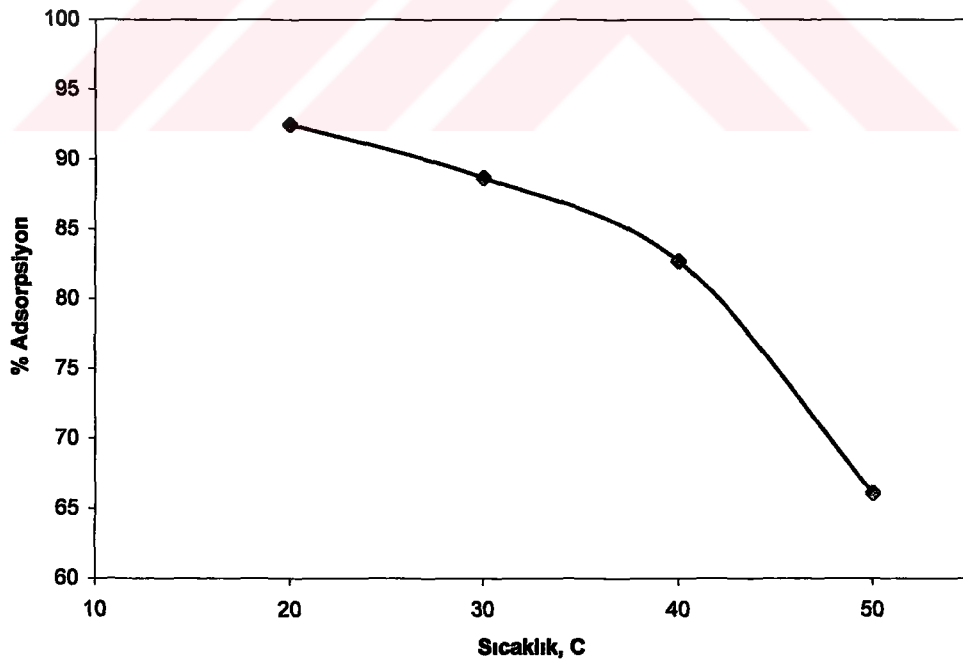
Şekil 4.12 Başlangıç Konsantrasyonu-% Adsorpsiyon arasındaki ilişki

4.2.1.3 Sıcaklığın etkisi

Cd^{+2} adsorpsiyonunda sıcaklığın önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Bu durum Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de de görülmektedir. Sıcaklığın $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılmasıyla beraber ilk 5. dakikadaki adsorplama yüzdesi %80,5'den % 43,2'ye düşmüştür. Bu da adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunun göstergesidir. Leyva-Ramos ve ark.(1997) sulu çözeltilerden kadmiyum(II)'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada da adsorpsiyon prosesi ekzotermik olarak tespit edilmiştir.



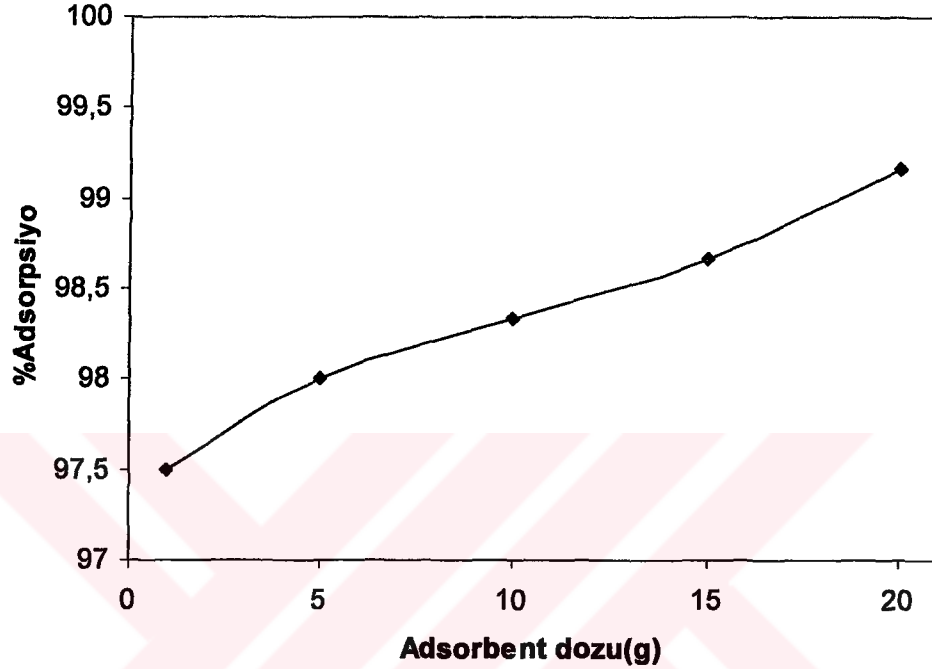
Şekil 4.13 Sıcaklık ve temas süresinin Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr $d=1000\mu m + 850\mu m$ aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, $pH=8$)



Şekil 4.14 Sıcaklık-% Adsorpsiyon ilişkisi

4.2.1.4 Adsorbent dozunun etkisi

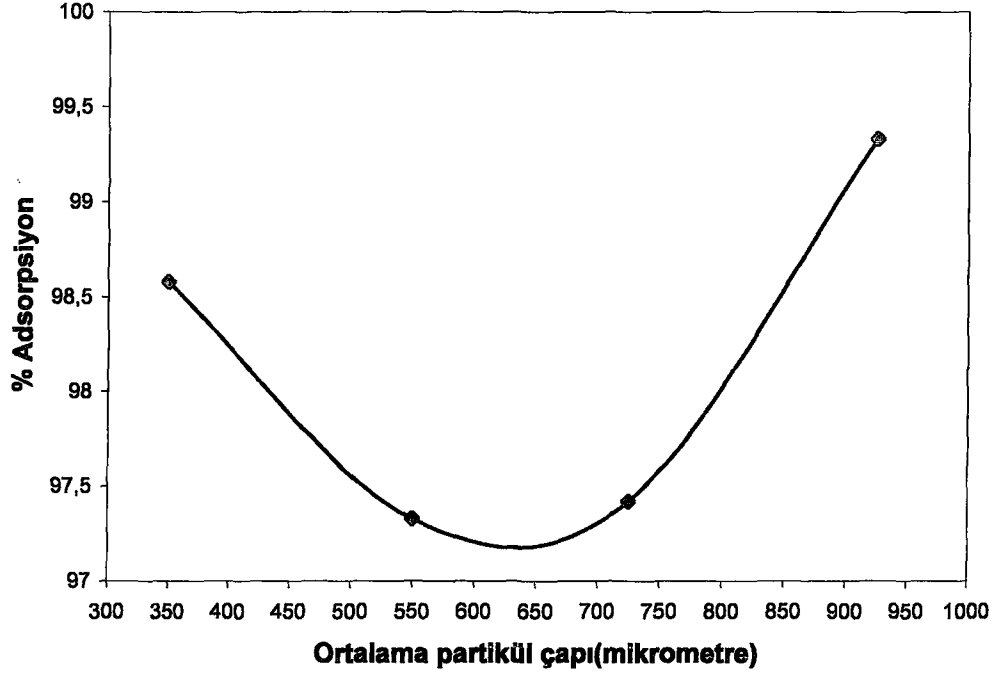
Adsorbent 1,2 mg Cd²⁺/L başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerden Cd²⁺ giderim oranı arasındaki ilişki Şekil 4.15’de verilmiştir. Benzer olarak Hasar ve Cuci(2001) kaysı çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbon üzerinde Cd²⁺ adsorpsiyonu çalışmasında adsorbent dozunun artmasıyla adsorpsiyonun arttığını bildirmişlerdir.



Şekil 4.15 Adsorbent Dozunun Cd²⁺ Adsorpsiyonuna Etkisi(250 mL 1,2 mg/L lik Cd²⁺ çözeltisi, 1 gr d=1000µm+ 850µm aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C, pH=8)

4.2.1.5 Tane Büyüklüğünün Etkisi

Şkil 4.16 incelendiğinde partikül ebadı artınca bir verim azalması ve daha sonrada verim artışı olduğu görülmektedir. Tane büyüklüğü artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinde azalma olduğu aktif karbon gibi adsorbnetlerde genelde rastlanılan bir durumdur. Ancak Urfa taşının çinko adsorpsiyonunda da gözlediğimiz gibi tane büyüklüğü artması adsorpsiyonu artırmaktadır. Kadmiyum metali içinde durum bu şekilde olmakla beraber Ortalama partikül ebadı 550µm ve 725µm olan adsorbentlerde bir azlama olduğu görülmektedir. Kandah(2001)’ın koyun gübresi ile yaptığı çinko adsorpsiyonu çalışmasında da bu duruma benzer bir durum gözlenmiş ve bu partiküllerin büyük iyonların adsorplanmamasına sebep olabilecek engelleyiciler ihtiva edebilecekleri, bu sebeple verimin azalmış olduğu ifade edilmiştir.



Şekil 4.16 Tane Büyüklüğünün Cd^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr $d=1000\mu m+850\mu m$ aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık $30^{\circ}C$, $pH=8$)

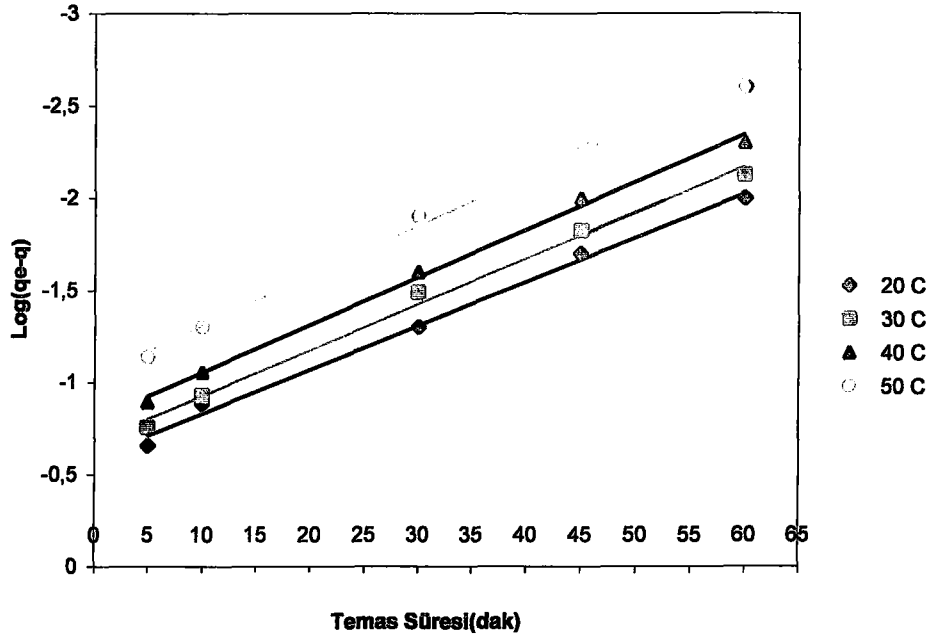
4.3 Adsorpsiyon Dinamiği

Urfa taşı üzerinde Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu hızı birinci mertebeden adsorpsiyon hızı ifadesi olarak bilinen Lagergren eşitliği kullanılarak hesaplandı (Lagergren, 1898).

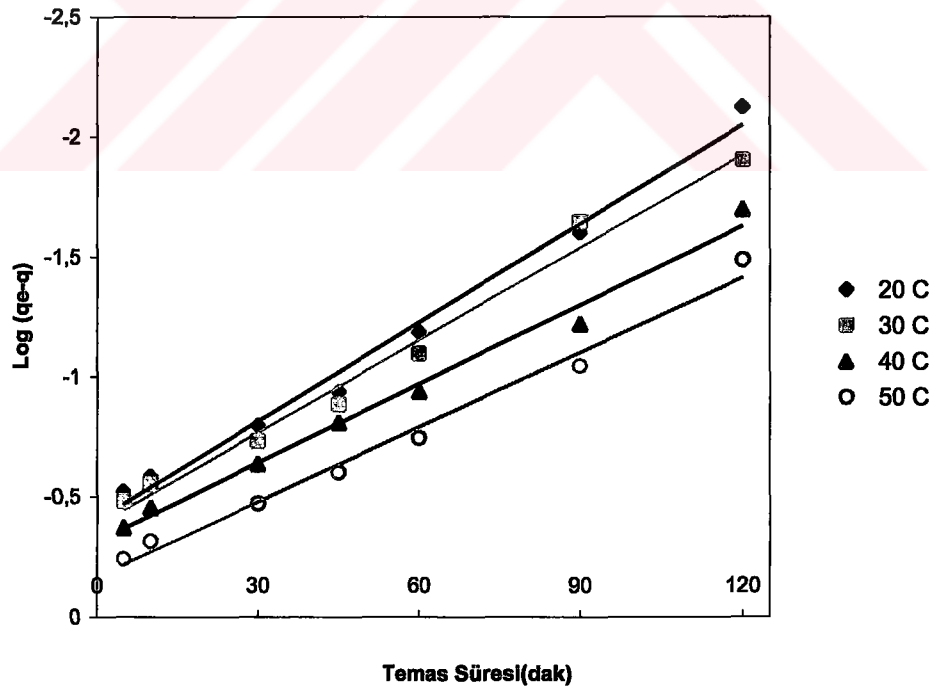
$$\text{Log}(q_e - q) = \text{Log} q_e - (k_{ads}/2,303).t \quad 4.1$$

Burada, q_e ve q (mg/g olarak) sırasıyla denge konsantrasyonu ve herhangi bir t anında adsorplanan konsantrasyon ifade etmektedir.

Buna göre $\text{Log}(q_e - q)$ ifadesinin zamana karşı noktalanması suretiyle elde edilen doğruların eğiminden k_{ads} , adsorpsiyon hız sabiti elde edilmiştir. (Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Çizelge 4.1)



Şekil 4.17 Lagergren ifadesinin Zn²⁺ Adsorpsiyonuna Uygulanması



Şekil 4.18 Lagergren ifadesinin Cd²⁺ Adsorpsiyonuna Uygulanması

Çizelge 4.1 Zn⁺² ve Cd⁺², un farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon hız sabitleri

Sıcaklık, °C	k _{ads} , dak ⁻¹	
	Zn ⁺²	Cd ⁺²
20	0,0551	0,0316
30	0,0573	0,0297
40	0,0594	0,0253
50	0,0621	0,0240

Kandah(2001), koyun gübresi ile yaptığı çinko adsorpsiyonu çalışmasında farklı başlangıç konsantrasyonunda yaptığı adsorpsiyon hız sabiti hesaplamasında başlangıç konsantrasyonunun 20, 50, 80, 100 ve 150 ppm olarak alınması halinde k_{ads} hız sabitinin sırasıyla 0,06761; 0,06761; 0,06842; 0,07491; 0,07654 dak⁻¹ olarak artmakta olduğunu gözlemlemiştir.

Por difüzyonu adsorpsiyon prosesinde etkili parametrelerdendir. Bu sebeple bu çalışmada por difüzyon sabiti de hesaplanmıştır.

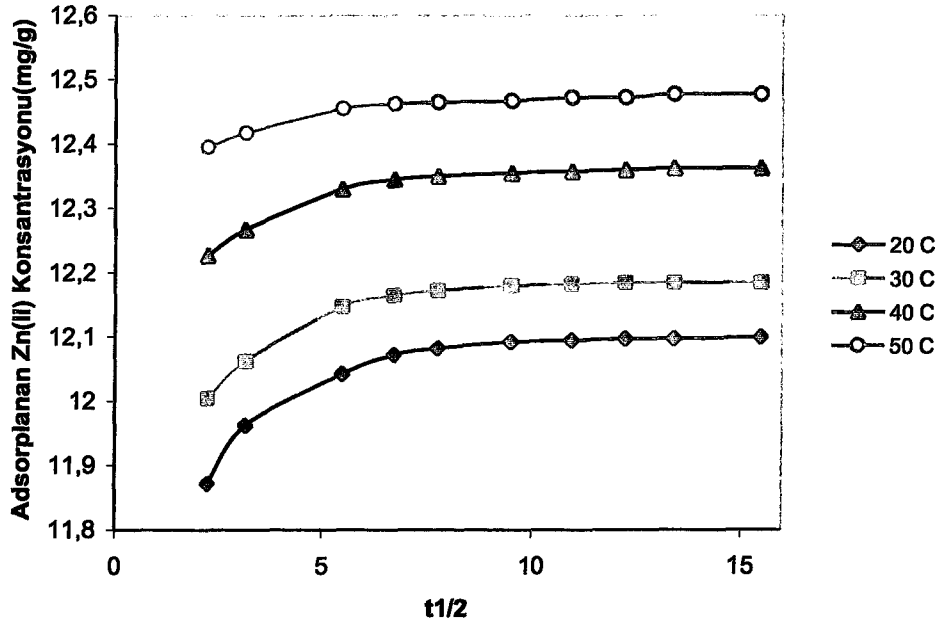
$$q = K' t^{1/2} \quad (4.2)$$

Burada K' intrapartiküler difüzyon hızı hız sabitidir.

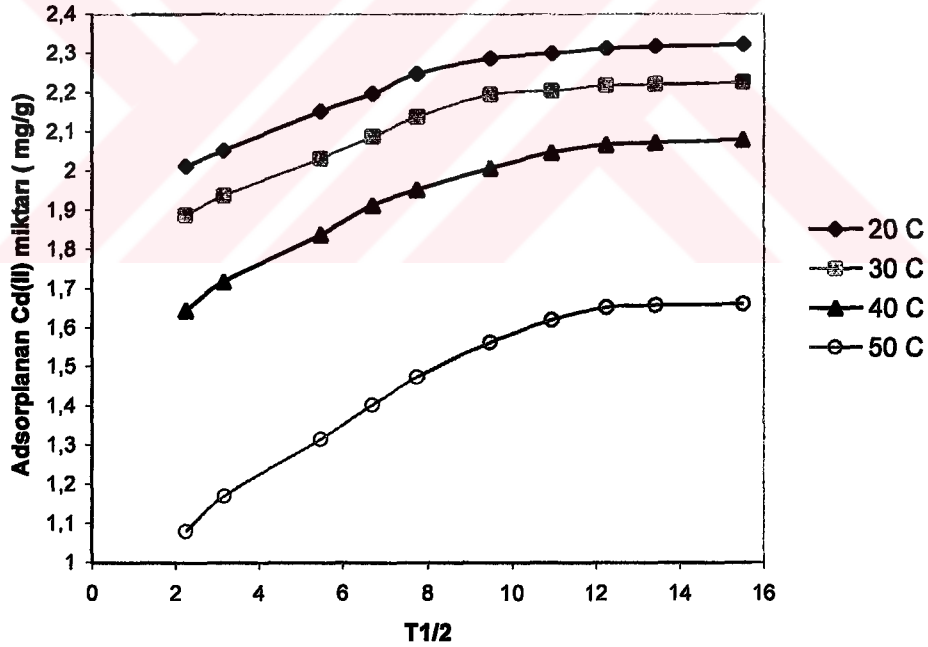
Şekil 4.19 ve Şekil 4.20' de görüldüğü gibi q ve t^{1/2} arasında lineer bir ilişki bulunmamaktadır. Bu da Zn⁺² ve Cd⁺² adsorpsiyonunda por difüzyonunun tek kontrol edici hız olmadığını göstergesidir (Singh ve ark, 1997). Bu durum pore difüzyon sabiti hesaplanarak da test edilebilir. Por difüzyon sabiti D;

$$D = 0,03 r_0^2 / t_{1/2} \quad (4.3)$$

Burada r₀(cm) adsorbent partikül çapı ve t_{1/2} de adsorpsiyon yarı zamanı(s) dır. Michelsen ve ark (1975)' na göre D değeri 10⁻¹¹ cm²/s mertebesinden küçük ise intrapartiküler difüzyon etkili hızdır. Bu çalışmada ise D değeri hem Zn⁺² hem de Cd⁺² için 3,57.10⁻⁸ cm²/s olarak hesaplanmıştır. Bu değer intrapartiküler hız difüzyonu değerinden üç mertebe daha büyük olduğundan tek kontrol edici hızın intrapartiküler (por difüzyon hızı) difüzyon hızı olmadığını göstermektedir. Bunun sonucu olarak Urfa taşı üzerinde gerçekleşen Zn⁺² ve Cd⁺² adsorpsiyonu prosesinin sadece por difüzyonu etkisinde olmadığı, bunun yanında film difüzyonu gibi başka faktörlerin etkisinde olduğu söylenebilir.



Şekil 4.19 Zn²⁺ adsorpsiyonu için İntrapartiküler transport için q_e ile $t^{1/2}$ arasındaki ilişki



Şekil 4.20 Cd²⁺ adsorpsiyonu için İntrapartiküler transport için q_e ile $T^{1/2}$ arasındaki grafik

4.4 Adsorpsiyon İzotermeleri ve Termodinamik Parametreler

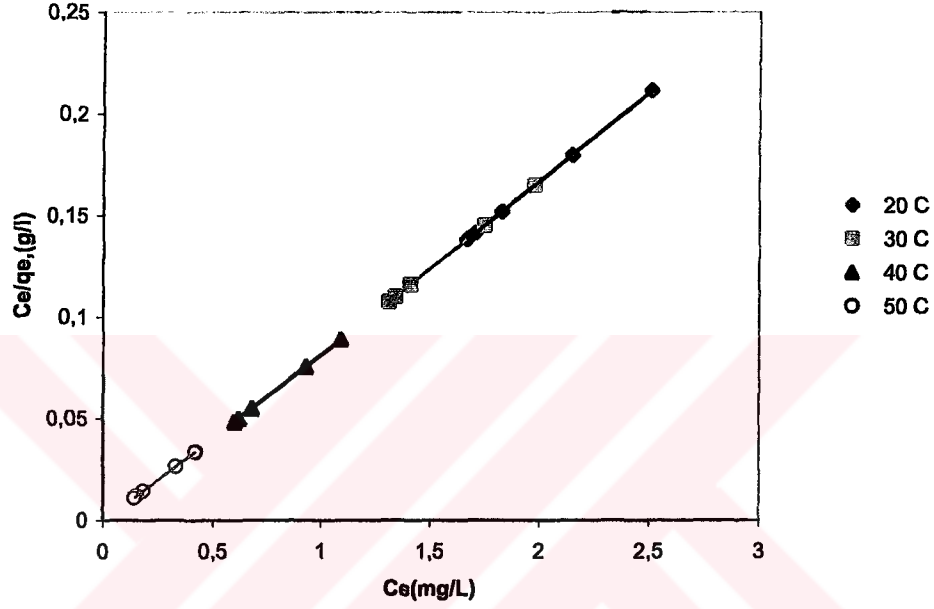
Farklı sıcaklıklarda elde edilen Zn²⁺ ve Cd²⁺ nin urfa taşı üzerindeki adsorpsiyon verileri

Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

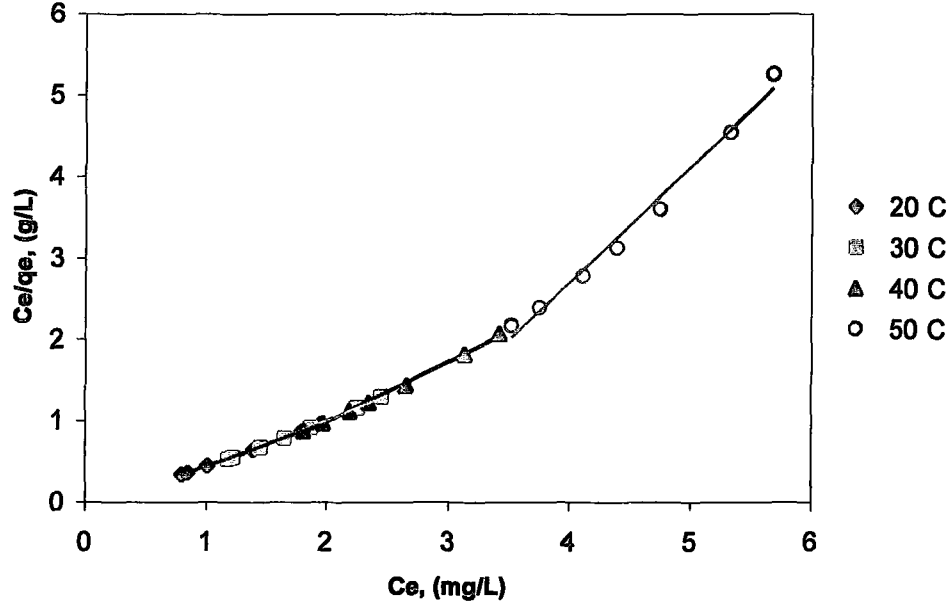
Lineer hale getirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi

$$C_e/q_e = (1/bQ^0) + (C_e/Q^0) \quad (4.4)$$

şeklinde uygulanmıştır. C_e (mg/L) t anındaki konsantrasyonu, q_e (mg/g) t anındaki adsorplanan konsantrasyonu ifade etmektedir. Denlem 4.5'in Zn^{+2} ve Cd^{+2} adsorpsiyonuna uygulanması ile elde edilen grafikler aşağıda Şekil 4.21 ve Şekil 4.22' de verilmiştir.



Şekil 4.21 Zn^{+2} 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (50 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr $d=1000\mu m + 850\mu m$ urfa taşı 60 dakika temas süresi, pH=7,4)



Şekil 4.22 Cd^{+2} 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (10 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr $d=-1000\mu\text{m} +850\mu\text{m}$ urfa taşı 120 dakika temas süresi, $\text{pH}=7,4$)

Elde edilen doğru denklemleri yardımıyla b ve Q^0 değerleri hesaplanmış ve izoterm denklemleri çıkarılmıştır.

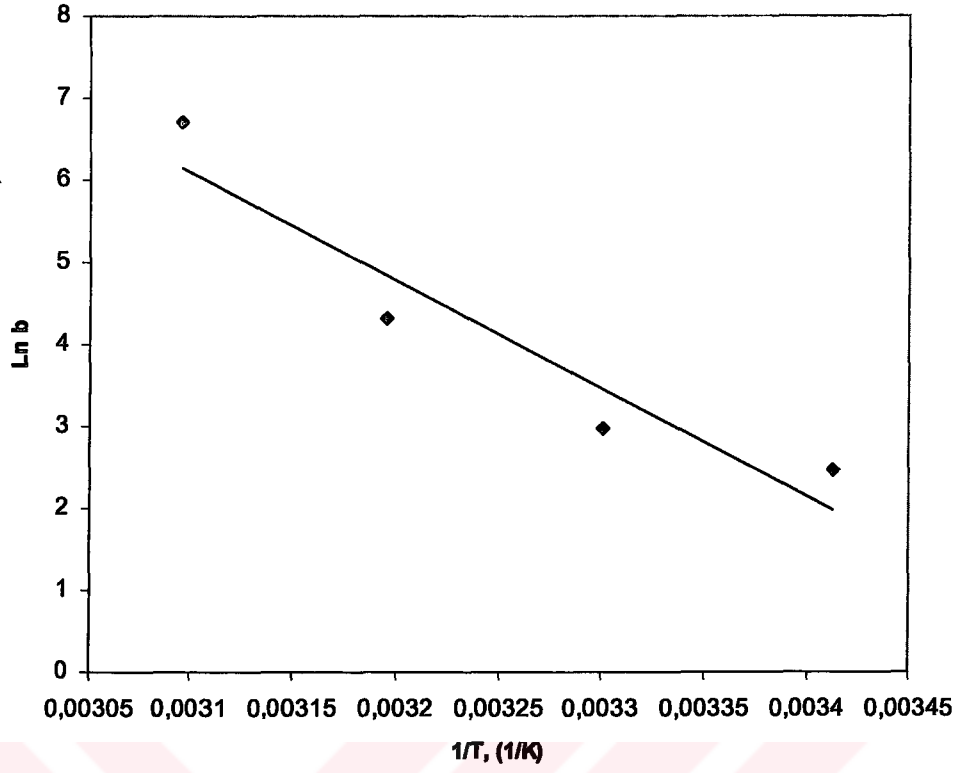
Elde edilen Langmuir sabitleri yardımıyla adsorpsiyon enerjisi ve kapasitesi hesaplanmıştır.

$$\ln b = \ln b_0 - \Delta H_0/RT \quad (4.5)$$

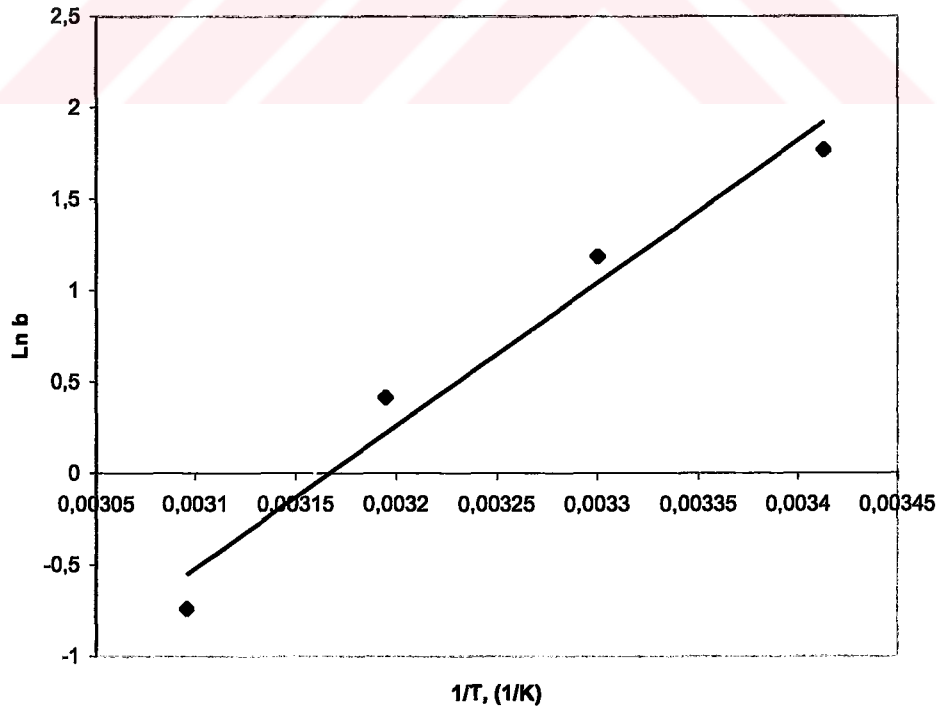
$$\ln(1/b) = \Delta G_0/RT \quad (4.6)$$

$$\Delta S_0 = (\Delta H_0 - \Delta G_0)/RT \quad (4.7)$$

eşitlikleri yardımıyla adsorpsiyonun enerjisi hesaplanmış (Şekil 4.23 ve Şekil 4.24) ve Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.23 Zn⁺² adsorpsiyonunda Ln b'nin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.24 Cd⁺² adsorpsiyonunda Ln b'nin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.2 Zn⁺² adsorpsiyonu için Termodinamik parametreler ve Langmuir sabitleri

Sıcaklık (°C)	Termodinamik Parametreler			Langmuir Sabitleri	
	-ΔG _o (Kcal/mol)	ΔH _o (Kcal/mol)	ΔS _o (Cal/mol)	b(1/mg)	Q ^o (mg/g)
20	1,435	26,166	94,21	11,77	11,48
30	1,786		92,25	19,43	11,70
40	2,687		92,18	75,27	12,08
50	4,297		94,31	809	12,36

Çizelge 4.3 Cd⁺² adsorpsiyonu için Termodinamik parametreler ve Langmuir sabitleri

Sıcaklık (°C)	Termodinamik Parametreler			Langmuir Sabitleri	
	-ΔG _o (Kcal/mol)	-ΔH _o (Kcal/mol)	-ΔS _o (Cal/mol)	b(1/mg)	Q ^o (mg/g)
20	1,029	15,5	49,39	5,853	1,855
30	0,715		48,8	3,277	1,673
40	0,257		48,7	1,512	1,349
50	-		-	0,478	0,705

ΔG_o serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olan bir proses olduğunu göstermektedir. Benzer olarak Demirbaş ve ark.(2002), Fındık kabuğundan elde edilmiş olan aktif karbon üzerine Ni(II) adsorpsiyonu çalışmaklarında sıcaklığın artmasıyla artan adsorpsiyon süreci için ΔG_o' ın negatif olmasıyla açıklamışlardır.

Zn(II) adsorpsiyonu sürecinde ΔS_o entropi değişiminin işaretinin pozitif olarak çıkmıştır. Panday ve ark.(1985) uçucu kül ile bakır(II) adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları bir çalışmada, pozitif entropi değişiminin adsorplananın ve adsorbentin yapısındaki bir takım değişikliklerden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Benzer şekilde pozitif entropi değişimini farklı olarak açıklayan Srivastava ve ark.(1989) sıvı yakıtın yakılması sonucu elde edilen karbon muhtevası yüksek bir adsorbentin bazı metal (Cr⁺⁶, Pb⁺², Hg⁺², Mo⁺⁶ ve Cu⁺²) iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında, pozitif entropi değişimini adsorbentin metal iyonlarını adsorplama eğilimi ile ilişkilendirmişlerdir.

Cd(II) adsorpsiyonu sürecinde ise ΔS_o'ın negatif işaretli çıkması adsorpsiyonun uygulanabilir olma ihtimalini ifade etmektedir (Singh ve ark.,1998). Yine Singh ve ark.(1998), Cd²⁺'nin hematite üzerine adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada ΔH_o değerini 13,8086 ve 9,4281 Kcal/mol olarak, ΔG_o değerini 20, 30 ve 40 °C için sırasıyla 2,5902; 2,2073 ve 1,9690 Kcal/mol olarak, ΔS_o değerlerindeki yine sırasıyla 20 ve 30 °C için 38,2881 ve 23,8310 Kcal/mol olarak bulmuşlardır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi boyutsuz olarak ifade edildiğinde adsorpsiyon kapasitesinin

yorumlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi olarak (R) tanımlanmaktadır (Weber ve Chakravorti, 1974; Poots ve ark., 1978 ve McCay, 1982).

$$R = 1/(1+bC_0) \quad (4.8)$$

Eğer; $R > 1$ ise adsorpsiyon uygulanamaz,

$R = 1$ ise lineer tip izoterm,

$0 < R < 1$ ise adsorpsiyon uygulanabilir,

$R = 0$ ise adsorpsiyon geri dönüşümsüzdür.

Çizelge 4.4 Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon denge parametresi değişimi

Sıcaklık, °C	R değeri	
	Zn ⁺²	Cd ⁺²
20	0,001696	0,0168
30	0,001028	0,0296
40	0,000266	0,0620
50	0,0000247	0,173

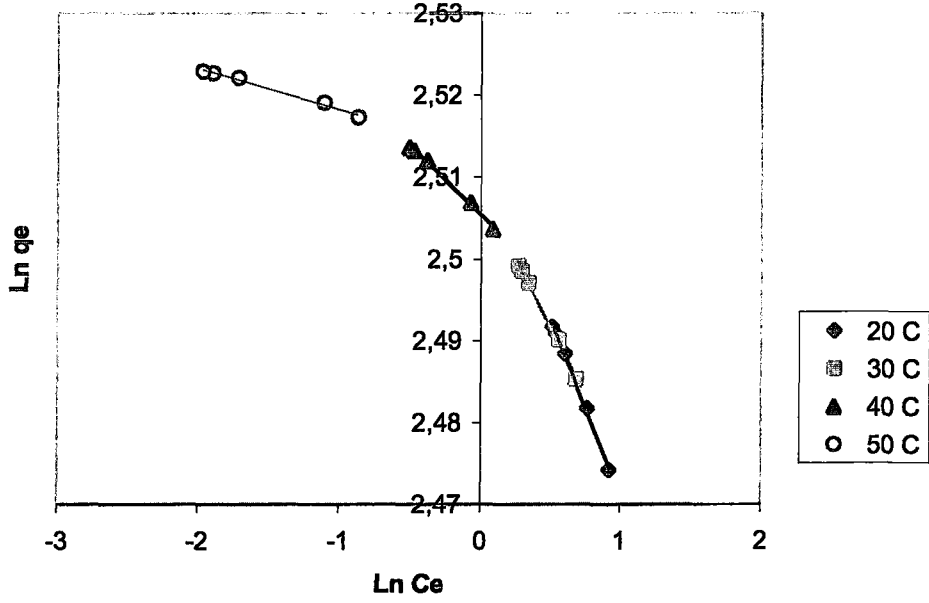
Çizelge 4.4 teki sonuçlar yukarıdaki teoriye göre incelendiğinde beyaz urfa taşı üzerinde Zn⁺² ve Cd⁺² adsorpsiyonunun uygulanabilir olduğunu söylemek mümkündür.

Elde edilen veriler Freundlich izotermine de uygulanmıştır. Lineerleştirilen Freundlich izotermi;

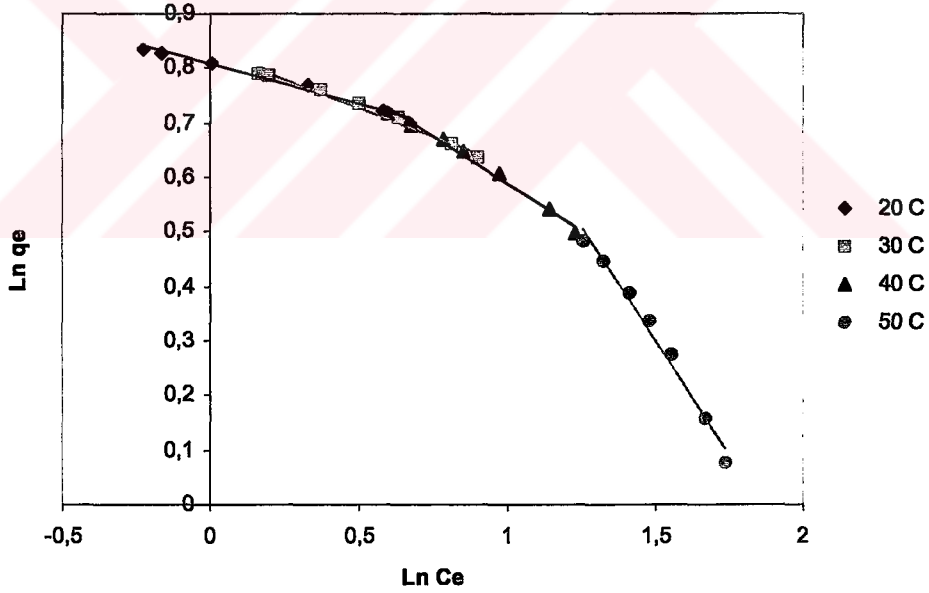
$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + (1/n)\ln(C_e) \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Farklı sıcaklıklar için elde edilen verilerin Freundlich denkleminde uygulanması sonucunda elde edilen doğrular (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26), beyaz urfa taşı üzerinde Zn⁺² ve Cd⁺² adsorpsiyonunun bu izoterme de uymakta olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25 Zn^{+2} 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (50 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=-1000 μ m+ 850 μ m urfa taşı 60 dakika temas süresi, pH=7,4)



Şekil 4.26 Cd^{+2} 'nin urfa taşı üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (10 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=-1000 μ m+ 850 μ m urfa taşı 120 dakika temas süresi, pH=8)

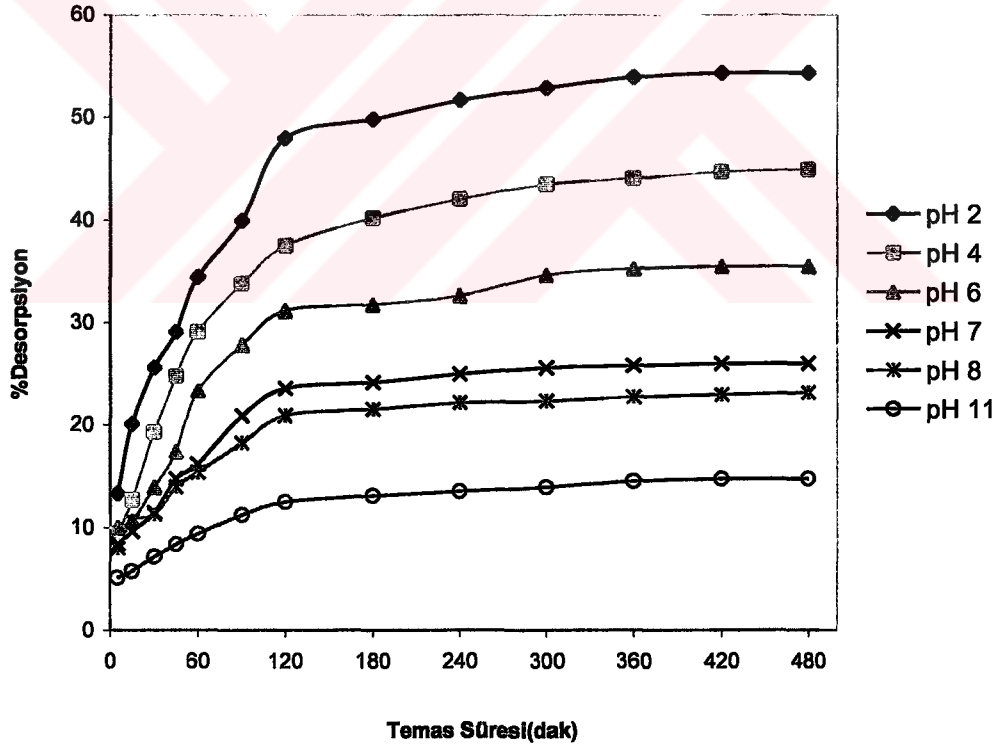
Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen Freundlich sabitleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Farklı Sıcaklıklarda Freundlich sabitleri

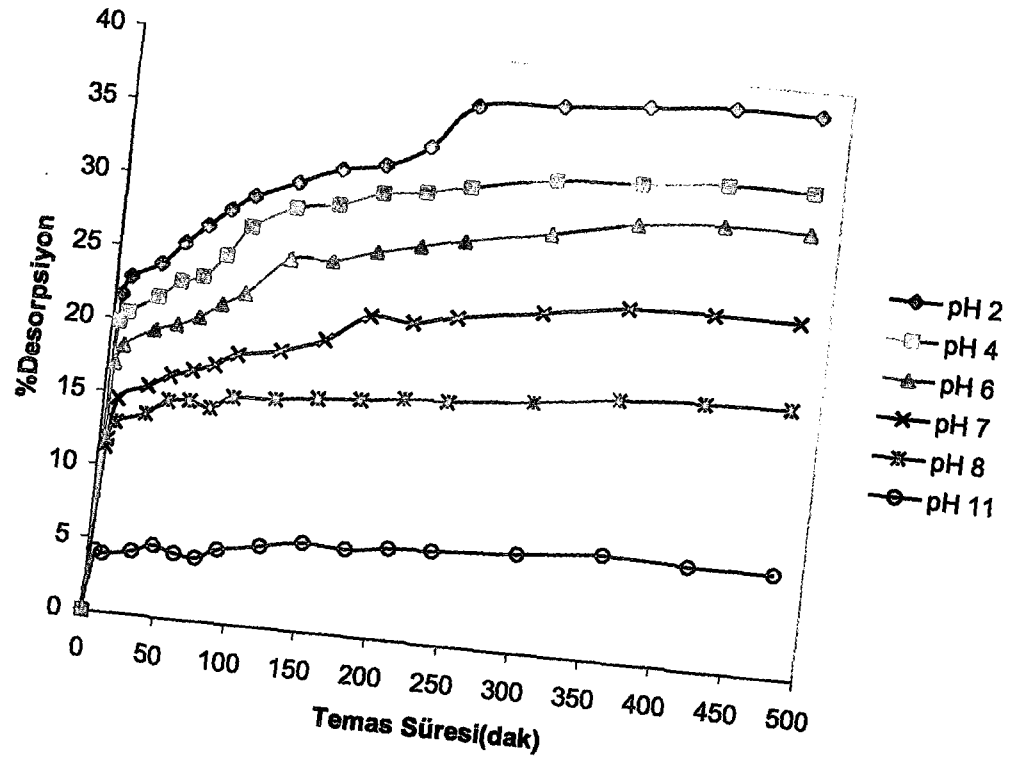
Sıcaklık, °C	k_f (mg/g)		1/m		m	
	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²
20	12,354	2,241	0,0428	0,1484	23,364	6,739
30	12,285	2,299	0,0333	0,2095	30,030	4,773
40	12,248	2,540	0,0166	0,3436	60,241	2,910
50	12,344	4,779	0,0051	0,8419	196,078	1,188

4.5 Desorpsiyon

Adsorpsiyon deneylerinden sonra desorpsiyon deneyleri yapılmış, doymun duruma gelen urfa taşı 30 °C ve farklı pH'larda çalkalanarak Zn⁺² ve Cd⁺² metallerinin desorpsiyonuna temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'da gösterilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi Zn⁺² için maksimum desorpsiyon pH 2 de ve 120 dakikalık temas süresi sonunda %48 olarak gerçekleşirken, Cd⁺² için ise yine pH 2'de 240 dakika sonra yaklaşık %37 olarak gerçekleşmektedir. Bunun sebebi Zn⁺² ve Cd⁺² iyonlarının her ikisinin de düşük pH larda çözünerek suya geçerken pH yükseldikçe çökmeye uğramaktadır.



Şekil 4.27 Urfa taşının Zn⁺² yi desorpsiyonuna temas süresi ve pH'ın etkisi(T= 30 °C)



Şekil 4.28 Urfa taşının Cd^{+2} yi desarpsiyonuna temas süresi ve pH'in etkisi ($T=30\text{ }^{\circ}C$)

4.6 Kinetik Modeller

Anyon ve katyonların çeşitli yüzeylerde adsorpsiyonunu tanımlayan bir çok model vardır. Birinci mertebe kinetik model olarak bilinen modeller en çok uygulanan modellerdir (Kithome ve ark., 1998). Ampirik kinetik model ve first-order kinetik modelin Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonuna uygulanabilirliği araştırılmıştır. Modellerin uygulanabilirliği veya uyumluluğu deneysel çalışma sonuçlarının modellere uygulanması ile elde edilecek korelasyon sayısı (R^2) nın yüksek değerlere ulaşması ile anlaşılır.

4.6.1 Ampirik kinetik model

Prakash ve ark.(1987), adsorpsiyonla Cd^{+2} iyonlarının giderimi çalışmalarında adsorpsiyon süresi ve çözeltide kalan kadmium iyonu konsantrasyonu arasında aşağıdaki matematiksel ilişkiyi çıkarmışlardır.

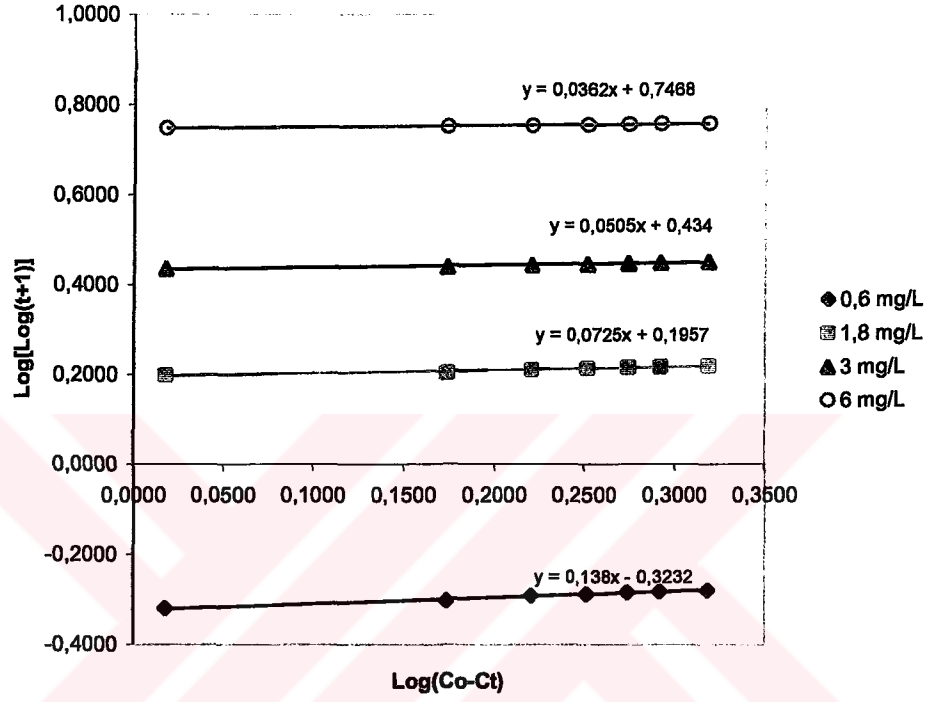
$$\text{Log}(t+1) = K''(C_0 - C_t)^A$$

(4.10)

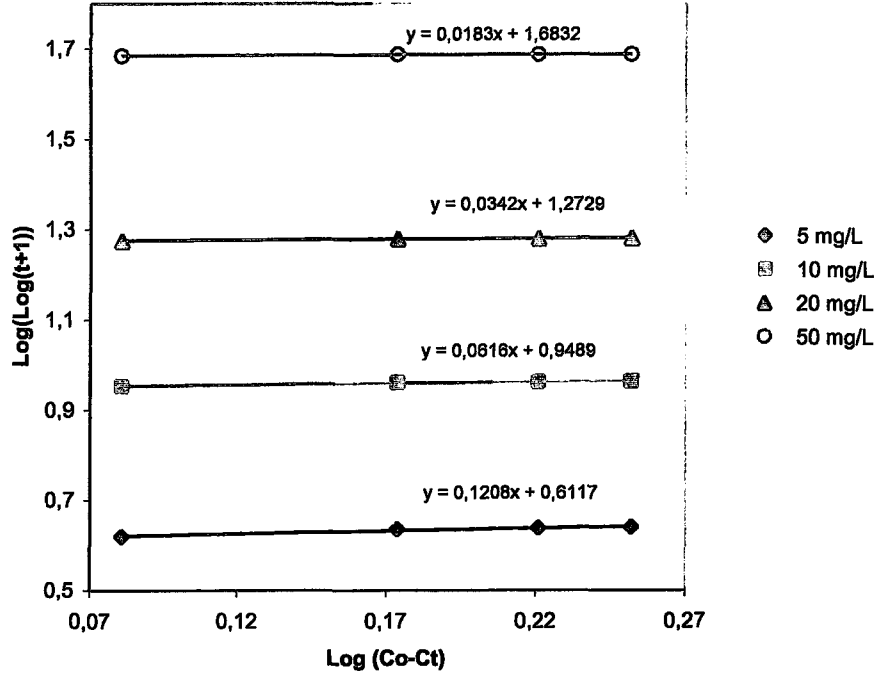
Burada, K'' ve A sırasıyla başlangıç konsantrasyonu ve adsorplayıcının yapısına bağlı olarak değişen sabitlerdir. Denklem 4.10 lineer hale getirilerek $\text{Log}(C_0 - C_t)$ ile $\text{Log}[\text{Log}(t+1)]$

koordinat sisteminde noktalanırsa K'' ve A değerleri bulunmuş olur.

Denklem 4.10 lineer şekliyle kadmiyum ve çinko adsorpsiyonu çalışmamızda elde ettiğimiz verilere uygulanarak Şekil 4.29 ve 4.30' da görülen ilişki ortaya çıkmıştır. Buna göre hesaplanan K'' ve A değerleri Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29 Ampirik kinetik model'in Cd^{+2} adsorpsiyonuna uygulanması



Şekil 4.30 Ampirik kinetik model'in Zn⁺² adsorpsiyonuna uygulanması

Çizelge 4.6 Cd⁺² ve Zn⁺² adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonları için ampirik kinetik model sabitleri

Başlangıç kons.(mg/L)		K ⁿ		A		R ²	
Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²
0,6	5	0,475	4,09	0,138	0,1208	0,9854	0,95
1,8	10	1,569	8,89	0,0725	0,0616	0,9389	0,96
3	20	2,716	18,75	0,0505	0,0342	0,9222	0,95
6	50	5,582	48,22	0,0362	0,0183	0,9181	0,93

Buna göre A sabiti başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla azalırken, Kⁿ sabitide artmaktadır. R² değerine baktığımızda modele uyumluluk oranı Cd⁺² adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla azalırken, Zn⁺² için düzensizlik arz etmektedir.

4.6.2 Birinci merteye (First-Order) kinetik model

Adsorpsiyon proseslerinde birinci mertebeden hız modeli,

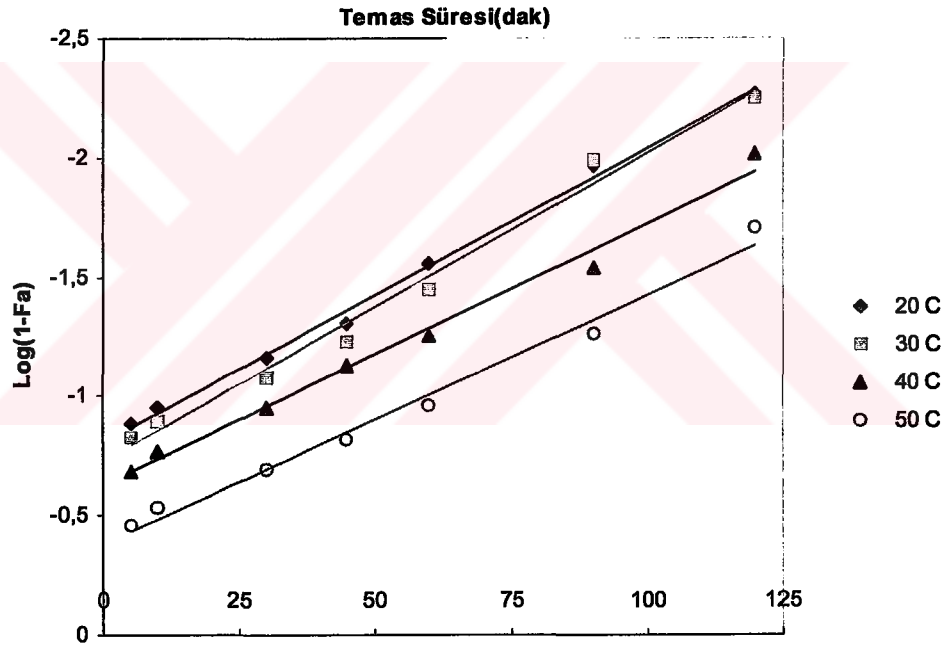
$$\text{Log}(1-F_a) = k't \quad (4.11)$$

Denklemleri ile ifade edilebilir (Sparks ve Jardine, 1981)

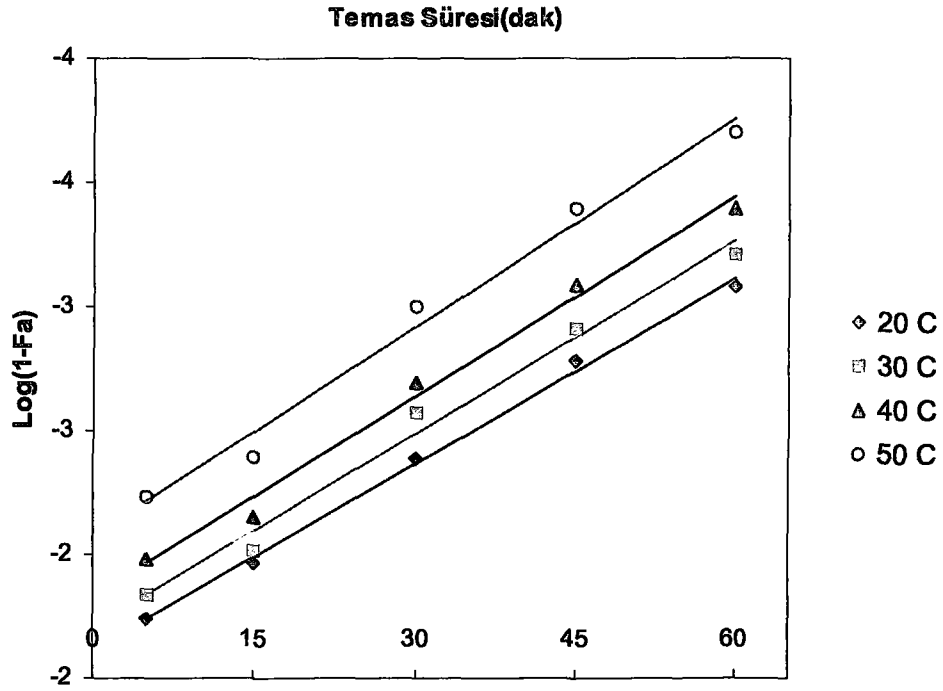
Burada; F_a adsorplanan iyon fraksiyonunu (q/q_e), k' , $kq_e/2,303$ şeklinde ifade edilen görünür adsorpsiyon hızını, k ise adsorpsiyon prosesi için mutlak hız sabitini ifade etmektedir.

Eğer Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının urfa taşı üzerindeki adsorpsiyonu birinci mertebeden kinetik modele uyarsa $\text{Log}(1-F_a)$ ile t arasında noktalanacak olan değerler lineer ilişki içerisinde olacaktır.

Buna göre birinci mertebeden kinetik model Urfa taşı üzerine Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu verilerine uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.31 ve Şekil 4.32 ile Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.31 Cd^{+2} adsorpsiyonuna birinci mertebeden kinetik model uygulaması



Şekil 4.32 Zn⁺² adsorpsiyonuna birinci mertebeden kinetik model uygulaması

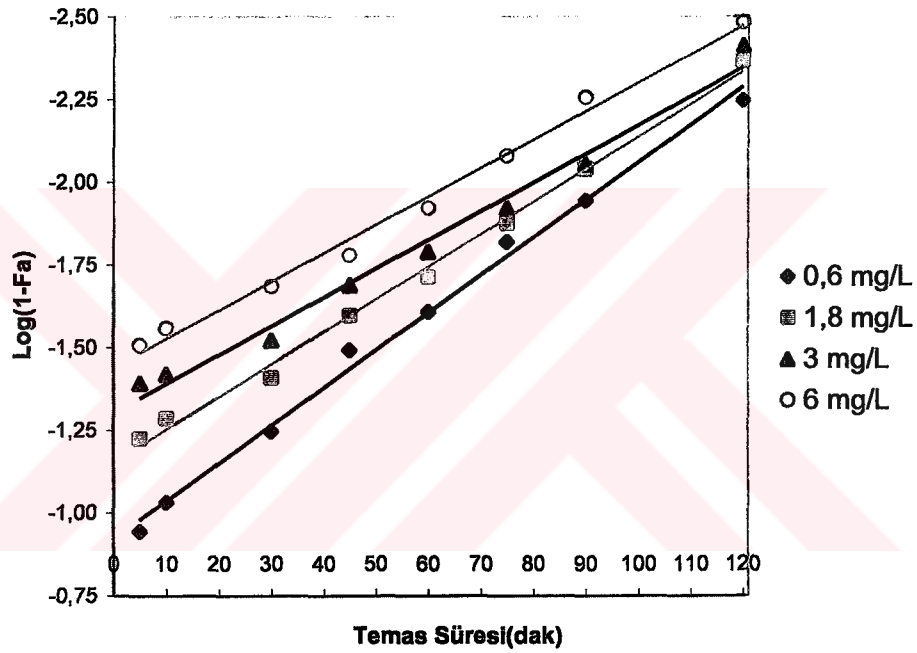
Çizelge 4.7 Cd⁺² ve Zn⁺² adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda görünür adsorpsiyon hızı(k') ve mutlak adsorpsiyon hızı(k) sabitleri (50 mg Zn⁺²/L ve 10 mg Cd⁺²/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=850-1000 mm urfa taşı 120 ve 60 dakika temas süresi, pH=7,4 ve 8)

Sıcaklık(°C) Cd ⁺² ve Zn ⁺²	Cd ⁺²		Zn ⁺²		R ²	
	k'	k	k'	k	Cd ⁺²	Zn ⁺²
20	0,0123	0,0122	0,025	0,0048	0,999	0,997
30	0,0129	0,0134	0,026	0,0049	0,986	0,986
40	0,011	0,0123	0,027	0,0050	0,990	0,989
50	0,0104	0,0145	0,028	0,0052	0,989	0,985

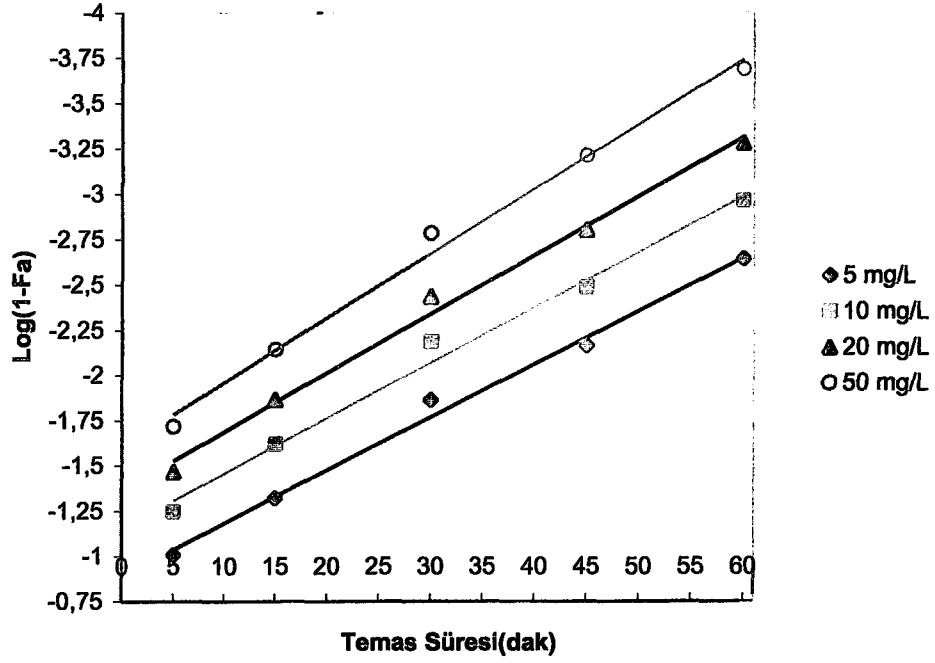
Çizelge 4.7 incelendiğinde birinci mertebeden kinetik modelin Cd⁺² ve Zn⁺² adsorpsiyonuna uyduğu görülmektedir. Görünür adsorpsiyon hızı olan k' ile mutlak adsorpsiyon hız sabiti olan k değerinin Cd⁺² adsorpsiyonu prosesinde sıcaklığa bağlı olarak düzensiz olduğu görülmektedir. Zn⁺² adsorpsiyonunda ise hem k' hemde k değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir şekilde artmaktadır.

Birinci mertebeden kinetik model farklı başlangıç konsantrasyonları için de araştırılmıştır.

Şekil 4.33 ve 4.34 Cd^{+2} ve Zn^{+2} nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında birinci mertebeden kinetik model uygulanması ve Çizelge 4.8'de de kinetik model denklemleri verilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde birinci mertebeden kinetik modelin farklı başlangıç konsantrasyonları için de Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonuna uyduğu görülmektedir. Görünür adsorpsiyon hızı olan k' ile mutlak adsorpsiyon hız sabiti olan k değerinin Cd^{+2} adsorpsiyonu prosesinde sıcaklığa bağlı olarak düzenli olarak azalmakta olduğu görülmektedir. Zn^{+2} adsorpsiyonunda ise hem k' hemde k değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak düzenli bir şekilde artmaktadır.



Şekil 4.33 Birinci mertebeden kinetik modelin Cd^{+2} adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonlarında uygulanması



Şekil 4.34 Birinci mertebeden kinetik modelin Zn^{+2} adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonlarında uygulanması

Çizelge 4.8 Cd^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonunda görünür adsorpsiyon hızı (k') ve mutlak adsorpsiyon hızı (k) sabitleri (50 mg Zn^{+2}/L ve 10 mg Cd^{+2}/L başlangıç konsantrasyonu, 1 gr d=850-1000 mm urfa taşı 120 ve 60 dakika temas süresi, pH=7,4 ve 8)

Başlangıç Kons.(mg/L)		Cd^{+2}		Zn^{+2}		R^2	
Cd^{+2}	Zn^{+2}	k'	k	k'	k	Cd^{+2}	Zn^{+2}
0,6	5	0,0114	0,1989	0,029	0,0610	0,994	0,993
1,8	10	0,0098	0,0541	0,0306	0,0306	0,995	0,990
3	20	0,0087	0,0282	0,0325	0,0157	0,986	0,993
6	50	0,0086	0,0137	0,0356	0,0067	0,991	0,992

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Şanlıurfa ili çevresinde bulunan kireçtaşı kayaçlarından elde edilen malzemenin sulu çözeltiden Zn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerini adsorbe etme özellikleri ve kinetiği araştırılmıştır. Yapılan araştırma sonucu aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

- 1) Urfa taşının Zn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerini adsorbe etmesinde ortam pH'ının önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Düşük pH larda her iki ağır metalin de adsorplanmadığı görülmüştür. pH yükseldikçe adsorpsiyonun arttığı ve pH 9 dan sonra çok yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Ancak yüksek pH'larda yüzeysel çökelmelerin meydana geldiği çeşitli literatürden de anlaşıldığından Cd^{+2} için optimum giderme pH'ının 8, Zn^{+2} için 7-8 arasında olduğu tespit edilmiştir.
- 2) Urfa taşının Zn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerini adsorbe etmesinde, Cd^{+2} için 120 dakika, Zn^{+2} için ise 60 dakikalık temas süresinin yeterli olduğu görülmüştür.
- 3) Diğer parametreler sabit tutulmak suretiyle 1 gr (-1000 μ m+850 μ m) partikül ebadındaki urfa taşının Zn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerini içeren sulu çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarının artırılması suretiyle yapılan çalışmada her iki ağır metalinde konsantrasyonun artmasıyla urfa taşı tarafından daha iyi adsorbe edildikleri görülmüştür.
- 4) Sabit başlangıç konsantrasyonu ve eşit şartlarda uygulanan farklı sıcaklıkların etkisi çalışması sonucunda Cd^{+2} metalinin sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon özelliğinin azaldığı, Zn^{+2} metalinin ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonunun da arttığı gözlenmiştir.
- 5) Farklı başlangıç konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalarda her iki ağır metal iyonlarının urfa taşı üzerinde adsorpsiyonları Langmuir, Freundlic izotermine uyum göstermekte, kinetik modellerden ampirik modele uyum oranı pek yüksek değil iken birinci mertebeden kinetik modele hem farklı sıcaklıklarda hem de farklı başlangıç konsantrasyonlarında uyum göstermektedir. Zn^{+2} için hesaplanan Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, Q^0 , 20°C'de 11,48 mg/g iken 50°C'de ise 12,36 mg/g olarak, Cd^{+2} için ise sırasıyla 1,855 mg/g ile 0,705 mg/g arasında değişmektedir. Cd^{+2} adsorpsiyon prosesi ekzoterm iken Zn^{+2} adsorpsiyon prosesi endoterm olarak tespit edilmiştir.
- 6) Adsorpsiyon entalpisi Cd^{+2} ve Zn^{+2} 'nun urfa taşı üzerinde adsorpsiyonu prosesi için

sırasıyla $-15507,454$ Kcal/mol ve $26166,8$ Kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

- 7) Her iki metal adsorpsiyon prosesinde serbest enerji değişim negatiftir. Bu da uygulanan sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Zn^{+2} uzaklaştırma prosesinde serbest enerji değişimi sıcaklıkla artarken Cd^{+2} uzaklaştırma prosesinde azalmaktadır.
- 8) Lagergren eşitliğiyle hesaplanan adsorpsiyonun hızı Cd^{+2} için $20^{\circ}C$ ve $50^{\circ}C$ 'de sırasıyla, $0,0316$ dak^{-1} ve $0,0240$ dak^{-1} olarak Zn^{+2} için isesırasıyla $0,0551$ dak^{-1} ve $0,0621$ dak^{-1} olarak bulunmuştur.
- 9) Por difüzyonu etkinliği de araştırılmış ve her iki metal adsorpsiyonu proseslerinde yalnız por difüzyonunun etkili olmadığı film difüzyonu ve ayrıca elektrostatik kuvvetlerin etkili olabileceği kanaatine varılmıştır.
- 10) Desorpsiyon çalışmaları da yapılmış ancak adsorbe edilen metalin yaklaşık % 25-40'ının ancak suya geçebildiği ve bunun içinde 2-4 saat arasında bir zaman gerektiği görülmüştür. Bu sebeple adsorbentin kullanıldıktan sonra başka amaçlar için kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmalıdır.
- 11) Adsorbent dozu ve partikül büyüklüğünün etkinliği de araştırılmıştır. Her iki parametrenin artmasıyla verimin arttığı tespit edilmişse de adsorbent dozunun aşırı bir verim artımına sebep olmaması nedeniyle en az miktarda kullanımının da yeterli olacağı kanaatine varılmıştır.

Sonuç olarak diğer adsorbentler ile yapılan mukayesede anlaşılacağı üzere urfa taşının etkin bir adsorbent olarak arıtım teknolojisine kazandırılacağı anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Adamson, A.W., (1967), "Physical Chemistry Of Surface", Jhon wiley and Sons, New York,London
- Ainsworth, C.C., Girvin, D.C, Zachara, J.M., ve Smith,.S.C., (1989), "Chromate Adsorption on Goethite: Effects of Aluminum Substitution", Soil Science Society American Journal
- Aksu, Z., ve Kutsal, T., (1986), "Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesinde Mikroorganizmaların Kullanılması.", Çevre, 2, 5-10
- Anonim,(1991), "Türkiyenin Çevre Sorunları", 5. Baskı, T.Ç.S.V.
- Aoki, T., ve Munemori, M., (1982), "Recovery of Chromium(VI) From Wastewaters With Iron (III) Hydroxide(I), Adsorption Mechanism of Chromium(VI) on Iron (III) Hydroxide", Water Research, 16, 793-796
- APHA-AWWA-WCPF, (1985), "Standard Methods For Examination of Water and Wastewater", 17th Ed., 192-194
- Arndt, F., Ergener, L., (1950), "Anorganik Kimya Başlangıç Laboratuvarı", İ.Ü. Yayınları, No:269, Kutulmuş Basımevi
- Arnold, H.L., Odom, R.B., ve James, W.D., (1990). "Andrewes Disease of The Skin, Clinical Dermatology", 104, Saunders PA, USA
- Arslan, N., (1992), "Şeker Pancarı Küspesinden Petkin İzolasyonu ve Karakterizasyonu", Fırat Ün., FBE, Elazığ
- ASTM, (1984), "Standard Test Methods For Chromium in Water", D.1687-84, 426-437
- Bailey, R.P., Bennett, T., ve Benjamin, M.M., (1992) "Sorption Onto and Recovery of Cr(VI) Using Iron-Oxide-Coated Sand", Water Sci. And Tech., 26(5-6), 1239-1244
- Bakut, F., (1967), "Anorganik Kimya Praktikumü", 2. Baskı İÜ.,Yayınları, No:1236, İstanbul
- Baes, C.F., Messmer, R.E., (1976), "The hydrolysis of Cations", Krieger Pub. Co., Florida
- Benoit, D.A., (1976), "Toxic Effects of Hexavalent Chromium on Brook Trout (Salvelinus Fontinalis) and Rainbow Trout (Salmo Gairdneri), Water Research, 10, 497-500
- Berkem, A.R., ve Baykut, S., (1980), "Fizikokimya", İÜ Yayınları, No:2735, İstanbul
- Birdgwater, A.V., ve Mumford, C.J., (1979), "Waste Recyicng and Pollution Control Handbook", Londra
- Bye, G.C., McEvoy, M.,ve Malati, M.A., (1982),."Adsorption of Copper(II) From Aqueous Solution on Five Silica Samples", J. Chem. Technol. Biotechnol., 32, 781-789
- Casarett, L.J., (1975), "Toxicology, The Basic Science of Poisons", 470-471, McMillan Pb. Co., New York
- Chen, K.Y., ve ark., (1975), "Trace Metals İn Wastewater Effluents", Journal WPCF, 46, 2663-2665.
- Culp, G.L., ve Culp, R.L., (1974), "New Concepts in Water Purification", Van Nostrand Reinhold, New York

- Dean, J.G., Bosqui, F.L., ve Lanouette, K.H., (1972), "Removing Heavy Metals From Wastewater", *Environmental Science and Technology*, 6(6), 518
- Donnelly, R.G., Goldsmith, R.L., Mc Nulty, K.J. ve Tan, M., (1974), "Reverse Osmosis Treatment of Electroplating Wastes", *Plating*, 61, 432-442
- DPT,(1995), "Çinko, Kurşun, Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu", Yayın No: 2397-ÖİK:458
- Eckenfelder, W.W., (1989), "Industrial Water Pollution Control", 2nd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York
- Forstner, U., ve Wittman, G.T.W., (1981), "Metal Pollution in the Aquatic Environment", 2th Ed., Springer Verlag Co., Berlin
- Friberg, L., Piscoor, M., Nordberg, G.F., Kjelstrom T., (1974), "Cadmium in The Environment", 2nd edn., Cleveland, OH., CRC Press
- Galvao, A. ve Corey, G., (1987), "Serie Vigilancia 4(cadmio)", Organization Mundial de la Salud, Mexico
- Garcia M.A. Ferro, Utrilla J. Rivera, Gordillo J. Rodriguez and Toledo I. Bautista, "Adsorption of Zinc, Cadmium and Copper an Activated Carbons Obtained From Agricultural By-Products", *Carbon*, 1988, 26, 363-373, Great Britain
- Gerd, W, (1976), "Chemisorption: An Experimental Approach", (Klemperer, D.F., *Almancadan ingilizceye çeviri*), Butterworths, Londra
- Gongoli, N., Markey, D.C. ve Thodos, G., (1974), "Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions With Fly Ash.", *Proc. 3rd. Int. Ash Util. Symp.*, 270-275, Pittsburgh
- Granet , I., (1980), "Modern Materials Science", Reston Publishing Company, Inc., A Prentice-Hall Co., Virginia
- Gurnham, C.F., (1965), "Industrial Wastewater Control", A Textbook Reference Work, Academic Press, New York
- Hammer, M.J., (1986), "Water and Wastewater Technology", 2th Ed., John Wiley and Sons, New York
- Hannah, S.A., Jelus, M., ve Cohen, J.M., (1977), "Removal Uncommon Trace Metals by Physical and Chemical Treatment Processes", *J. Water Poll. Control. Fed.*, 49, 2297-2309
- Hansen, N.H., ve Zabban, W., (1959), "Design and Operation Problems of a Continuous Automatic Plating Waste Treatment Plant at the Data Processing Division. IBM. Rochester. Minnesota" *Proceedings of the 14th Industrial Waste Conference*, Purdue University, pp 227-249
- Herman, W.P., (1988), "Materials Science and Metallurgy", 4th Ed., A Reston Book, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey
- Hsia, T.H., Lo, S.L., ve Lin, C.F., (1992), "Interaction of Cr(VI) with amorphous iron oxide: Adsorption density and surface charge", *Water Science and Technology*, 26(1-2), 181-188
- Huang, C.P., ve Oliver, J.H., (1989) "Removals of Some Heavy Metals by Mordenite", *J. Environ. Tech. Lett.*, 10, 863
- Huang, C.P., ve Wirth, P.K., (1982), "Activated Carbon for Treatment of cadmium

- Wastewater", J. Environ. Eng. Div., 108,(EE6), 1280-1299
- Huang, C.P., ve Ostovic, F.B., (1978), "Removal of Cadmium(II) by Carbon Adsorption", J. Environ. Eng. Div., 104,(EE5), 863-878
- Huang, C.P., ve Wu, M.H., (1977), "The Removal of Chromium(VI) From Dilute Solution by Activated Carbon", Water Research, 11, 673-679
- Jenkins, S.H., Knight, D.G., ve Humphreys R.E., (1964), "The Solubility of Heavy Metal Hydroxides in Water Sewage and Sewage Sludge. I. The Solubility of Some Metal Hydroxides", Int. J. Air Water Poll., 8, 537-556
- Kandah, M., (2001), "Zinc Adsorption from Aqueous Solution Using Disposal Sheep Manure Waste (SMW)", Chemical Engineering Journal, 84, 543-549
- Kirk-Othmer, (1971), "Encyclopedia of Chemical Technology", 2th Ed., Interscience Publishers, Vol:5, 451-472, Vol:19, 203- 207, John Wiley, New York
- Kithome, M., Paul, J.W., Lavkulich, L.M., ve Bomke, A.A., (1998), "Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by Natural Zeolite Clinoptilolite", Soil Sci. Soc. Am. J., 62, 622-629
- Knocke, W.R., ve Hemphill, L.H., (1981), "Mercury(II) Sorption by Waste Rubber", Water Research, 15, 275-282
- Krishnan, E. R., Utrecht, P.W., Patkar, A.N., Davis, J.S., Pour, S.G., ve Foerst, M.E.,(1992), "Recovery of Metals from Sludges and Wastewater", Noyes Data Corporation, NJ
- Kunii, D., ve Levenspiel, O., (1969), "Fluidization Engineering", 66-71, Robert E. Krieger Publishing Co., New York
- Lagergren, S., ve Bill, K., (1898), "Svenska Ventenskopsakad Handl." 24
- Lanoutte, K.H., ve Paulson. E.G.,(1976), "Treatment Heavy Metals in Wastewater", Pollution Engineering, 8(10), 55-57
- Larsen, H.P., Shou, J.K.P., ve Ross, L.W., (1973), "Chemical Treatment of Metal Bearing Main Drainage", J. Water Poll. Control. Fed., 45, 1682-1695
- Laughlin, R., Robey, H., ve Gooderham, P., (1982), "Batch Hydrolysis System for the Destruction of Cyanides in Electroplating Effluents", Proceedings of the 4th Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry, USEPA 600/9-82-022
- Lee, S.E., Shink; H.S., ve Paik,B.C., (1989), "Treatment of Cr(VI)-Containing Wastewater by Addition of Powdered Activated Carbon to The Activated Sludge Process", Water Researc, 23(1), 67-72
- Leyva-Ramos, R., Ovalle Turubiartes, J., Sanchez Castillo, M.A.,ve Lopez Valdivieso, A., (1995), "Adsorcion de Fluoruro de solucion Acuosa en Carbon Aluminizado" Avances en Ing. Quimica, 5(2), 150-156
- Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J.R., Mendoza-Barron, J., Fuentes-Rubio, L., ve Guerrero-Coronado, R.M., (1997), "Adsorption of Cadmium(II) From Aqueous Solution onto Activated Carbon", Wat. Sci. Tech. 35(7), 205-211
- Margarida Alves, M., Gonzales Beca, C.G., Guedes de Carvalho, R., Castanheira, J.M., Sol Pereira, M.C., ve Vasconcelos, L.A.T., (1993), "Chromium Removal in Tannery Wastewaters

- “Polishing” by Pinus Sylvestris Bark”, *Water Research*, 27(8), 1333-1338
- Maruyama, T., Hannah, S.A. ve Cohen, J.M., (1975), “Metal Removal by Physical and Treatment Processes”, *J. Water Poll. Control Fed.*, 47(5), 962-975
- Marzal Paula, Seco Aurora, Gabaldom Carmen, Ferrer Jose, (1996), “Cadmium and Zinc Adsorption onto Activated Carbon: Influence of Temperature, pH and Metal/Carbon Ratio”, *Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 279-285, Great Britain
- McKay, G., (1982), “Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solution with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32, 759-772
- McKay, G., Bino, M.J., Altamemi, A.R., (1985), “The Adsorption of Various Pollutants from Aqueous Solutions onto Activated Carbon.”, *Water Research*, 14, 277-282
- Michel, F., Thiboult, T.F., Mercier, C., Heitz, F., ve Pouillaude, F., (1985), “Extraction and Characterization of Pectins from Sugar Beet Pulp”, *Journal of Food Science*, 50(5), 1499-1502
- Michelsen, L.D., Gideon, P.G., Pace, E.G., ve Kutal, L.H., (1975), “Removal of Soluble Mercury from Wastewater by Complexing Techniques, USDI”, *Office Water Res. Technol. Bull.*, No.14
- Moore, J.M., ve Ramomoorthy, S., (1984), “Heavy Metals in Natural Waters”, 58-76, Springer Verlag, New York
- Nazarenko, V.A., Antonovich, V.P., Neveskaya, E.E., (1979), “Hydrolysis of Metal Ions in Diluted Solutions”, Moscow, Atomizdat
- Osantowski, R., ve Ruppertsberger, J., (1984), “Upgrading Foundry Wastewater Treatment”, 39th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette
- Özer, A., (1995), “Depektinize Edilmiş Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Çözeltilerden Krom Adsorpsiyon Özellikleri”, *Yayınlanmamış Doktora Tezi*, Fırat Üniv. FBE, Elazığ
- Panday, K.K., Prasad, G., ve Singh, V.N., (1984), “Removal of Cr(VI) from aqueous solution on fly ash-wollastonite”, *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 34A, 367
- Panday, K.K., Prasad, G., ve Singh, V.N., (1985), “Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash”, *Water Research*, 19(7), 869-873
- Patterson, J.W., (1977), “Wastewater Treatment”, Science Publishers, USA
- Patterson, J.W., (1985), “Industrial wastewater Treatment Technology”, Butterworth-Heinemann, USA
- Phatak, L., Chang, K.G., ve Brown, G., (1988), “Isolation and Characterization of Pectin in Sugar-Beet Pulp”, *Journal of Food Science*, 53(3), 830-833
- Philipp Warren H. and Street enneth W., (1993), “A New Material For Removing Heavy Metals From Water”, *Tech Focus*, Ohio
- Prakash, O., Mehrotra, I., ve Kumar, P., (1987), “Removal of Cadmium from Water by Water Hyacinth”, *Journal of Environmental Engineering*, 113, 352-365
- Poots, V.J.P., McKay, G., ve Healy, J.J., (1978), “Removal of Basic Dye from Effluent Using Wood as an Adsorbent”, *J. Water Poll. Control Fed.*, 50, 926-935

- Randall, M.J., Hautala, E., ve McDonald, G., (1978), "Binding of Heavy Metal Ions by Formaldehyde-Polymerized Peanut Skins", *J. Applied Polymer Science*, 22, 379-387
- Reed, B.E., ve Arunachalem, S.,(1994), "Removal of Lead and Cadmium from Aqueous Waste Streams Using Granular Activated Carbon (GAC) Columns", *Environ. Prog.*,13(1), 60-64
- Reed, B.E.,ve Matsumoto, M.R.,(1993a), "Modeling Cd Adsorption in Single and Binary Adsorbent (PAC) Systems", *J. Environ. Eng. Div.* 119(2), 332-348
- Reed, B.E.,ve Matsumoto, M.R.,(1993b), "Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions", *Sep. Sci. Tech.*, 28(13/14), 2179-2195
- Remy, H., (1955), "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", II. Band, Academische Verlagsgesellschaft Geest-Portig K-G., Leipzig
- Ruthven, D.M., (1984), "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley and Sons, New York
- Sarıkaya, Y.,(1993), "Fizikokimya", 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara
- Sharma, D.C., ve Forster, C.F., (1993), "Removal Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat", *Water Research*, 27(7), 1201-1208
- Sillen, L.G., ve Martel, A.E., (1964), "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publ., No 17, Londra
- Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C., ve Singh, V.N., (1988), "As(III) Removal from Aqueous Solution by Adsorption", *Water Air Soil Pollut.*, 42, 373
- Singh, D.B., Rupainwar, D.C., Prasad, G., Jayaprakas, K.C., (1998), "Studies on the Cd(II) Removal From Water by Adsorption", *J. Hazard. Materials*, 60, 29-40
- Sittig, M., (1973), "Pollution Removal Handbook", 117-135, Noyes Data Corporation, New Jersey
- Slejko, F.L., (1985), "Adsorption Technology", Marcel Dekker, New York
- Sparks, D.L., ve Jardine, P.M., (1981), "Thermodynamics of Potassium Exchange in Soil Using a Kinetics Approach", *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1094-1099
- Srivastava, H.C.P., Mathur, R.P., ve Mehrotra, I., (1986), "Removal of Chromium from Industrial Effluents by Adsorption on Sawdust", *Science and Technology Letters*, 7, 55-63
- Suzuki, M., (1990), "Adsorption Engineering", Elsevier, Amsterdam,
- Şengül, F., Türkman, A., ve Filibeli, A.,(1986), "A Case Study on Chromium Wastes Treatment, Environmental Management for Developing Countries", Preprints of the third symp., Envitek., İstanbul
- Şeşbeş, T., (1949), "Metal Kimyası", İ.Ü. Yayınları, No:337, Kader Basımevi, İstanbul
- Tan, W.T., Ooi, S.T., ve Lee, C.K., (1993), "Removal of Chromium(VI) from Solutions by Coconut Husk and Palm Pressed Fibers", *Environmental Technology*, 14, 277-282
- Tanyolaç, A., Çelebi, S., "Endüstriyel Atıksu Arıtımı", TMMOB KMO Ankara Şb., 1992

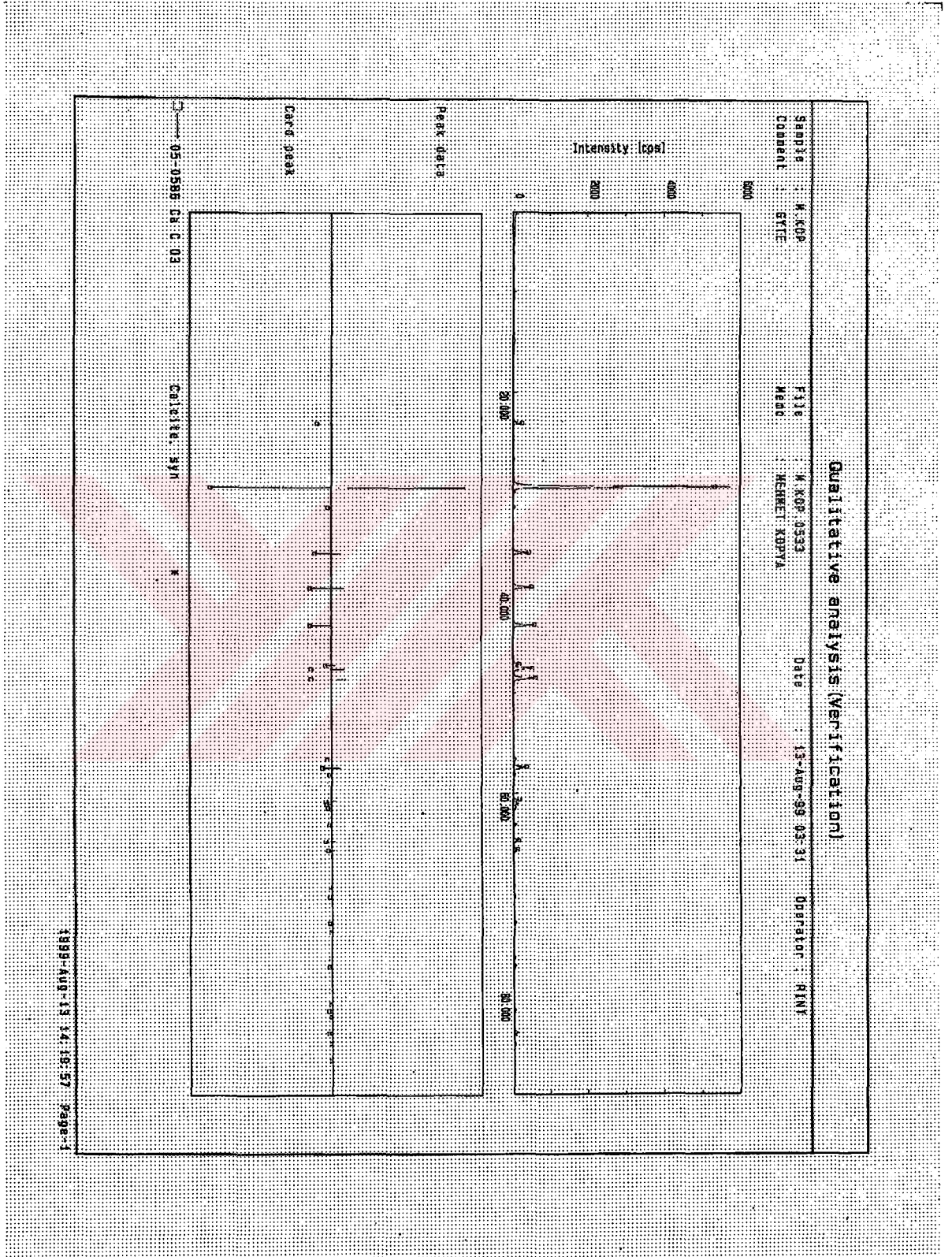
- Tewari, P.H., Campbell, A.B., ve Lee, V., (1972), "Adsorption of Co^{2+} by Oxides from Aqueous Solution", Canadian Journal of Chemistry, 50, 1642-1648
- Thomas, R.E., ve Law, J.P., (1977), "Properties of Wastewaters. In: Soils for Management of Organic Wastes and Waste Waters", American Society of Argonomy, p:47-72
- Treybal, R.E., (1981), "Mass Transfer Operation", 3th Ed., McGraw-Hill, Singapore
- TS 266, (1986), "İçme Suları", TSE, Ankara
- Tulgar, H.E., (1974), (Dennis, W.H.'dan çeviri), "Demirden Gayri Metaller Metalurjisi", Kısım II, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul
- Tümen, F., Arslan, N., ve Bildik, M., (1987), "Kırmızı Çamur Kullanarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması", Çevre 87 Sempozyumu, Tümen 1-8, EBSO-İzmir
- Ün, R., (1968), "Metal Kimyası Dersleri", İ.Ü. Yayınları No:1335, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul
- USEPA, (1976), "National Interim Primary Drinking Water Regulations", EPA-570/9-76003
- Uslu, O., Türkman, A., (1987), "Su Kirliliği ve Kontrolü", T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi,1, İzmir.
- Viraraghavan, T., ve Rao, G.A.K., (1991), "Adsorption of Cadmium and Chromium from Wastewater by Fly Ash", J. Environ. Sci. Health, A26(5), 721-753
- Volesky, B., (1990), "Biosorption of Heavy Metal", CRC Press, Boca Raton, 141-160
- Wentz, C.A., (1989), "Hazardous Waste Management", 153-153, McGraw-Hill Co., New York
- Whol, M.G., Goodhart, R.S.,(1968), "Modern Nutrition in Health and Disease", Diethotherapy, 4th Ed., 397-398, Lea and Febiger, Philadelphia
- Wilde, E.W., ve Benemann, J.R., (1993), "Bioremoval of Heavy Metals by Use of Micro Algae", Biotech. Adv., 11, 781-812
- Wing, R.E., Done, W.M., ve Russell, C.R.,(1975), "Insoluble Starch Xanthate: Use in Heavy Metal Removal", J. Applied polymer science,
- Wing, R.E., Swanson, C.L., Doane, W.M., ve Russell, C.R.,(1974), "Heavy Metal Removal With Starch Xanthate-Cationic Polymer Complex", J. Water Poll. Cont. Fed., 46(8), 2043-2047
- World Health Organization, (1984), "Guidelines for Drinking Water quality", Geneva, Switzerland, Vols 1 and 2.
- Yadav, K.P., Tyagi, B.S., Pandey, K.K., Singh, V.N., (1987), "Fly Ash For The Treatment of Cd(II) Rich Effluents", J. Environ. Tech. Lett., 8(5), 225
- Yost, K.J., ve Masarik, D.R., (1977), "A Study of Chemical-Destruct Waste Treatment Systems in the Electroplating Industry", Plating Surface Fin., 35-40
- Zajic, J.E., (1971), "Water Pollution", Marcel Dekker Inc., USA
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Schmidt, R.L., ve Ainsworth, C.C., (1988), "Chromate Adsorption by Kaolinite", Clays and Clay Minerals, 34(4), 317-326

Zotter, K., ve Bishop., C.T., (1965), "Fractination of Chromium(VI) and Other Heavy Metals from Ground Waters in Neutral and Alkaline Media", *Water Science and Technology*, 26(1-2), 207-216



EKLER

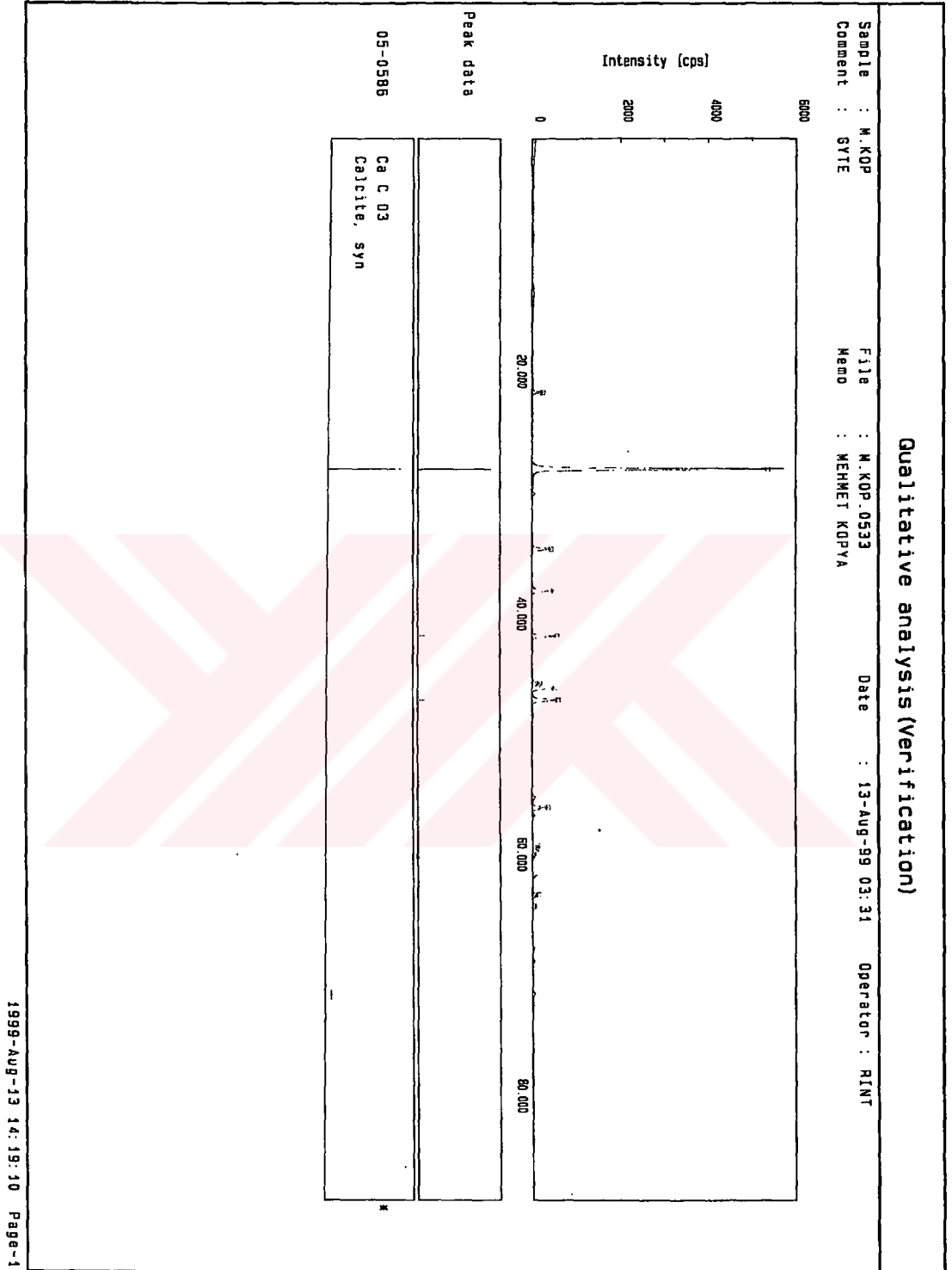
Ek 1 Bu çalışmada elde edilmiş olan bulgulara ait şekil ve çizelgeler



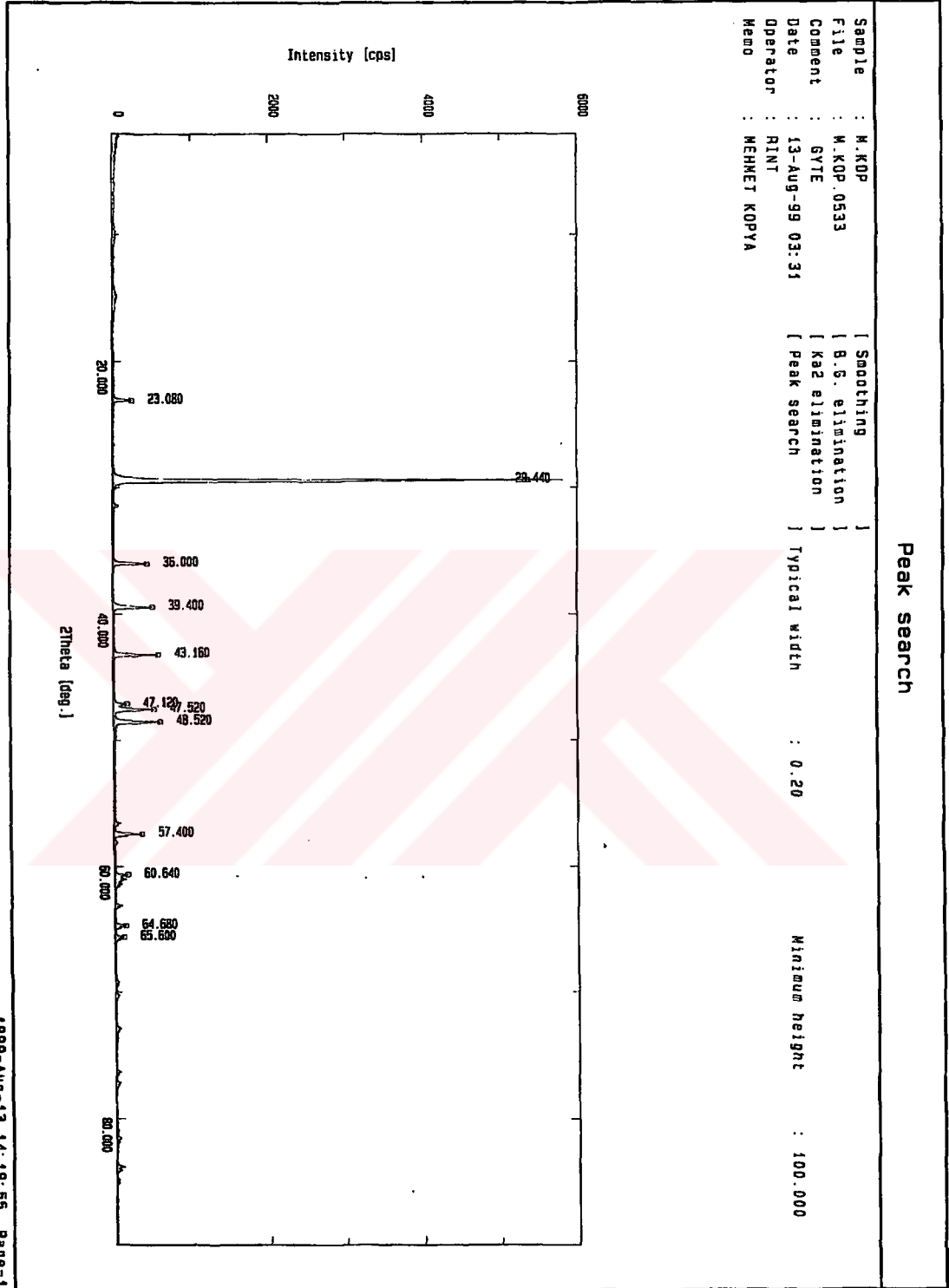
Şekil Ek.1 Urfa taşına ait XRD analizi sonuç piki

Qualitative (Matching list)														
Sample : M.KOP						Date : 13-Aug-99 03:31								
File : M.KOP.0533						Operator : RINT								
Comment : GYTE														
Memo : MEHMET KOPYA														
Matching list			Observed peak No. / Intensity(I/Io)											
No.	Card No.	R.F.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	05-0586	536	100	14	18	18	5	17	17	8	5	5	3	

Şekil Ek.2 Urfa taşına ait XRD analizi sonuç tablosu



Şekil Ek.3 Urfa taşına ait XRD analizi sonuç piki



Şekil Ek.4 Urfa taşına ait XRD analizi sonuç piki

Peak search											
Sample : M.KOP			File : M.KOP.0533			Comment : BYTE					
Date : 13-Aug-99 03:31			Operator : RINT								
Memo : MEHMET KOPYA											
Peak No.	2Theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Id	Peak No.	2Theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Id
1	23.080	0.188	3.8504	248	6						
2	29.440	0.188	3.0315	5358	100						
3	36.000	0.141	2.4927	436	10						
4	39.400	0.235	2.2851	508	10						
5	43.180	0.141	2.0943	576	12						
6	47.120	0.141	1.9271	178	4						
7	47.520	0.141	1.9118	582	10						
8	48.520	0.141	1.8747	603	12						
9	57.400	0.141	1.5040	364	8						
10	60.640	0.141	1.5258	173	4						
11	64.680	0.141	1.4399	146	4						
12	65.600	0.141	1.4219	120	4						

Şekil Ek.5 Urfa taşına ait XRD analizi tarama tablosu

Çizelge Ek.1 Başlangıç Konsantrasyonu-Temas Süresi'nin Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi (250 mL Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr d=(-1000 μ m+ 850 μ m) aralığında urfa taşı, pH=8, sıcaklık 30°C)

Temas Süresi(dak)	% Adsorpsiyon			
	$C_o=0,6$ mg/L	$C_o=1,8$ mg/L	$C_o=3$ mg/L	$C_o=6$ mg/L
5	78,0000	87,1111	90,8333	93,0833
10	79,8333	87,8333	91,0667	93,4167
30	83,0000	89,0000	91,8333	94,0833
45	85,1667	90,2778	92,7333	94,4667
60	85,8333	90,8333	93,1333	94,9167
75	86,6667	91,3889	93,5333	95,2667
90	87,0000	91,7778	93,8333	95,5333
120	87,5000	92,2222	94,3000	95,7500
150	88,0000	92,6111	94,4667	95,8333
180	88,3333	92,8889	94,6333	95,9167
210	88,5000	93,0556	94,7333	95,9667
240	88,8333	93,1667	94,8333	95,9833

Çizelge Ek.2 Sıcaklık ve temas süresinin Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 10 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr d=(-1000 μ m+ 850 μ m) aralığında urfa taşı, , pH=8)

Temas Süresi(dak)	% Adsorpsiyon			
	20 °C	30°C	40°C	50°C
5	80,5	75,5	65,8	43,2
10	82,1	77,5	68,7	46,8
30	86,1	81,3	73,5	52,6
45	87,9	83,5	76,5	56,1
60	89,9	85,5	78,1	58,9
90	91,5	87,8	80,3	62,5
120	92	88,2	81,9	64,8
150	92,5	88,7	82,7	66,1
180	92,7	88,8	82,9	66,3
240	92,9	89	83,2	66,4

Çizelge Ek.3 Cd^{+2} adsorpsiyonuna başlangıç pH sınır etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr d=(-1000 μ m+ 850 μ m) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)

PH	% Adsorpsiyon
2	69,33
4	70,67
6	83,75
7	93
8	99,33
11	99,5
12	99,67

Çizelge Ek.4 Adsorbent Dozunun Cd^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi(250 mL 1.2 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, d=(-1000 μ m+ 850 μ m) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)

Doz(gr)	% Adsorpsiyon
1	97,5
5	98
10	98,33
15	98,67
20	99,17

Çizelge Ek.5 Tane Büyüklüğünün Cd^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 1,2 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 30°C)

Partikül Ebad Menzili (μ m)	% Adsorpsiyon
200-500	98,58
500-600	97,33
600-850	97,42
850-1000	99,33

Çizelge Ek.6 Lagergren eşitliğinin Cd^{+2} Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 10 mg/L lik Cd^{+2} çözeltisi, 1 gr d=(-1000 μ m+ 850 μ m) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8)

Temas Süresi(dak)	Log (q _e -q)			
	20 °C (q _e =2,3125)	30°C (q _e =2,2175)	40°C (q _e =2,0675)	50°C (q _e =1,6525)
5	-0,5228787	-0,48149	-0,37417	-0,24222
10	-0,5850267	-0,55284	-0,45593	-0,3165
30	-0,79588	-0,73283	-0,63827	-0,47173
45	-0,9393022	-0,88606	-0,80967	-0,60206
60	-1,1870866	-1,09691	-0,9393	-0,74473
90	-1,60206	-1,64782	-1,22185	-1,04576
120	-2,125	-1,90309	-1,69897	-1,48812

Çizelge Ek.7 Aktivasyon enerjisi grafiği için data

1/T (1°K)	Ln k _{ads}
0,003413	-3,455
0,0033	-3,517
0,003195	-3,677
0,003096	-3,73

Çizelge Ek.8 Cd²⁺ gideriminde por difüzyonu hız grafiği (250 mL 10 mg/L lik Cd²⁺ çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8)

t ^{1/2} (dak ^{1/2})	q (mg Cd ²⁺ / g urfa taşı)			
	20 °C	30°C	40°C	50°C
2,236	2,0125	1,8875	1,645	1,08
3,162	2,0525	1,9375	1,7175	1,17
5,477	2,1525	2,0325	1,8375	1,315
6,708	2,1975	2,0875	1,9125	1,4025
7,746	2,2475	2,1375	1,9525	1,4725
9,487	2,2875	2,195	2,0075	1,5625
10,954	2,3	2,205	2,0475	1,62

Çizelge Ek.9 Cd²⁺ gideriminde Langmuir izotermi verileri (250 mL 10 mg/L lik Cd²⁺ çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8)

20 °C		30°C		40°C		50°C	
C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)
1,95	0,969	2,45	1,298	3,42	2,079	5,68	5,259
1,79	0,872	2,25	1,161	3,13	1,822	5,32	4,547
1,39	0,646	1,87	0,920	2,65	1,442	4,74	3,605
1,21	0,551	1,65	0,790	2,35	1,229	4,39	3,130
1,01	0,449	1,45	0,678	2,19	1,122	4,11	2,791
0,85	0,372	1,22	0,556	1,97	0,981	3,75	2,4
0,8	0,348	1,18	0,535	1,81	0,884	3,52	2,173

Çizelge Ek.10 Cd²⁺ gideriminde Ln b-Sıcaklık ilişkisi (250 mL 10 mg/L lik Cd²⁺ çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8)

1/T (1/°K)	Ln b
0,003413	1,767
0,0033	1,187
0,003195	0,414
0,003096	-0,739

Çizelge Ek.11 Cd⁺² adsorpsiyonunda freundlich izotermi (250 mL 10 mg/L lik Cd⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, pH=8)

20 °C		30°C		40°C		50°C	
Ln C _e	Ln q _e	Ln C _e	Ln q _e	Ln C _e	Ln q _e	Ln C _e	Ln q _e
0,6678	0,6994	0,8961	0,6353	1,2296	0,4977	1,7370	0,0770
0,5822	0,7191	0,8109	0,6614	1,1410	0,5409	1,6715	0,1570
0,3293	0,7666	0,6259	0,7093	0,9746	0,6084	1,5560	0,2738
0,1906	0,7873	0,5008	0,7360	0,8544	0,6484	1,4793	0,3383
0,00995	0,8098	0,3716	0,7596	0,78390	0,6691	1,4134	0,3870
-0,1626	0,8275	0,1989	0,7862	0,6780	0,6969	1,3218	0,4463
-0,2231	0,8329	0,1655	0,7907	0,5933	0,7166	1,2585	0,4824

Çizelge Ek.12 Başlangıç Konsantrasyonu-Temas Süresi'nin Zn⁺² adsorpsiyonuna etkisi(250 mL Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4, sıcaklık 30°C)

Temas Süresi(dak)	% Adsorpsiyon			
	C ₀ =5 mg/L	C ₀ =10 mg/L	C ₀ =20 mg/L	C ₀ =50 mg/L
5	79	86,8	92,3	95,54
15	83,4	89,8	94,25	96,7
30	86,4	91,4	95,2	97,24
45	87	91,7	95,4	97,34
60	87,4	92	95,5	97,38
90	87,6	92,1	95,55	97,4
120	87,6	92	95,65	97,46
180	87,8	92,1	95,65	97,5
240	88	92,6	96,3	97,52

Çizelge Ek.13 Sıcaklık ve temas süresinin Zn⁺²adsorpsiyonuna etkisi (250 mL 50 mg/L Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)

Temas Süresi(dak)	% Adsorpsiyon			
	20 °C	30°C	40°C	50°C
5	94,98	96,04	97,82	99,16
10	95,7	96,5	98,14	99,34
30	96,34	97,18	98,64	99,64
45	96,58	97,32	98,76	99,7
60	96,66	97,38	98,8	99,72
90	96,74	97,44	98,84	99,74
120	96,76	97,46	98,86	99,78
150	96,78	97,48	98,88	99,78
180	96,78	97,48	98,9	99,82
240	96,8	97,48	98,9	99,82

Çizelge Ek.14 Zn^{+2} adsorpsiyonuna başlangıç pH sının etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr $d=(-500\mu m + 200\mu m)$ aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık $30^{\circ}C$)

pH	% Adsorpsiyon
2	89,5
4	91,25
6	93,75
7	95,1
8	96,45
11	99,3
12	99,96

Çizelge Ek.15 Adsorbent Dozunun Zn^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr $d=(-500\mu m + 200\mu m)$ aralığında urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık $30^{\circ}C$)

Doz(gr)	% Adsorpsiyon
1	99,24
5	99,49
10	99,61
15	99,69
20	99,75

Çizelge Ek.16 Tane Büyüklüğünün Zn^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (250 mL 20 mg/L lik Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr urfa taşı, temas süresi 120 dakika, sıcaklık $30^{\circ}C$)

Partikül Ebad Menzili (μm)	% Adsorpsiyon
-500+200	98,4
-600+500	98,45
-850+600	99,15
-1000+850	99,6

Çizelge Ek.17 Lagergren eşitliğinin Zn^{+2} Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 50 mg/L Zn^{+2} çözeltisi, 1 gr $d=(-1000\mu m + 850\mu m)$ aralığında urfa taşı, $pH=7,4$)

Temas Süresi(dak)	Log ($q_e - q$)			
	20 °C ($q_e=12,0925$)	30°C ($q_e=12,18$)	40°C ($q_e=12,355$)	50°C ($q_e=12,4675$)
5	-0,658	-0,757	-0,895	-1,140
10	-0,886	-0,93	-1,058	-1,301
30	-1,301	-1,488	-1,602	-1,903
45	-1,699	-1,824	-2	-2,301
60	-2	-2,125	-2,301	-2,602

Çizelge Ek.18 Aktivasyon enerjisi grafiği için data

1/T (1/°K)	Ln k _{ads}
0,003413	-2,8986
0,0033	-2,8595
0,003195	-2,8235
0,003096	-2,7790

Çizelge Ek.19 Zn⁺² gideriminde por difüzyonu hız grafiği (250 mL 50 mg/L Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)

t ^{1/2} (dak ^{1/2})	q (mg Zn ⁺² / g urfa taşı)			
	20 °C	30°C	40°C	50°C
2,2361	11,8725	12,005	12,2275	12,395
3,1623	11,9625	12,0625	12,2675	12,4175
5,4772	12,0425	12,1475	12,33	12,455
6,7082	12,0725	12,165	12,345	12,4625
7,7460	12,0825	12,1725	12,35	12,465

Çizelge Ek.20 Zn⁺² gideriminde Langmuir izotermi verileri (250 mL 50 mg/L Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)

20 °C		30°C		40°C		50°C	
C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)	C _e (mg/L)	C _e /q _e (g/L)
2,51	0,2084	1,98	0,1630	1,09	0,0884	0,42	0,0337
2,15	0,1781	1,75	0,1439	0,93	0,0753	0,33	0,0265
1,83	0,1515	1,41	0,1158	0,68	0,0551	0,18	0,0144
1,71	0,1368	1,34	0,1100	0,62	0,0502	0,15	0,01203
1,67	0,1336	1,31	0,1075	0,6	0,0486	0,14	0,0112

Çizelge Ek.21 Zn⁺² gideriminde Ln b-Sıcaklık ilişkisi (250 mL 50 mg/L Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)

1/T (1/°K)	Ln b
0,003413	1,8687
0,0033	4,6384
0,003195	6,0076
0,003096	8,2978

Çizelge Ek.22 Zn⁺² adsorpsiyonunda freundlich izotermi (250 mL 50 mg/L Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)

20 °C		30°C		40°C		50°C	
Ln C _e	Ln q _e	Ln C _e	Ln q _e	Ln C _e	Ln q _e	Ln C _e	Ln q _e
0,6678	0,6994	0,8961	0,6353	1,2296	0,4977	1,7370	0,0770
0,5822	0,7191	0,8109	0,6614	1,1410	0,5409	1,6715	0,1570
0,3293	0,7666	0,6259	0,7093	0,9746	0,6084	1,5560	0,2738
0,1906	0,7873	0,5008	0,7360	0,8544	0,6484	1,4793	0,3383
0,00995	0,8098	0,3716	0,7596	0,78390	0,6691	1,4134	0,3870
-0,1626	0,8275	0,1989	0,7862	0,6780	0,6969	1,3218	0,4463
-0,2231	0,8329	0,1655	0,7907	0,5933	0,7166	1,2585	0,4824

Çizelge Ek.23 Ampirik kinetik modelin farklı başlangıç konsantrasyonları için Zn⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 50 mg/L Zn⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4, T=30°C)

Temas Süresi (dak)	Log[Log(t+1)]	Log (C ₀ -C _e)			
		C ₀ = 5 mg/L	C ₀ = 10 mg/L	C ₀ = 20 mg/L	C ₀ = 50 mg/L
15	0,0807	0,6201	0,9533	1,2753	1,6844
30	0,1736	0,6355	0,9609	1,2797	1,6868
45	0,2208	0,6385	0,9624	1,2806	1,6873
60	0,2517	0,6405	0,9638	1,2810	1,6874

Çizelge Ek.24 Ampirik kinetik modelin farklı başlangıç konsantrasyonları için Cd⁺² Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 10 mg/L Cd⁺² çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=8, T=30°C)

Temas Süresi (dak)	Log[Log(t+1)]	Log (C ₀ -C _e)			
		C ₀ = 0,6 mg/L	C ₀ = 1,8 mg/L	C ₀ = 3 mg/L	C ₀ = 6 mg/L
10	0,0176	-0,3197	0,1989	0,4365	0,7486
30	0,1736	-0,3028	0,2047	0,4401	0,7517
45	0,2208	-0,2916	0,2109	0,4444	0,7534
60	0,2517	-0,2882	0,2135	0,4462	0,7555
90	0,2743	-0,2840	0,2162	0,4481	0,7571
120	0,2920	-0,2823	0,2180	0,4495	0,7583

Çizelge Ek.25 Birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonları için Cd²⁺ Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 10 mg/L Cd²⁺ çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=8, T=30°C)

Temas Süresi(dak)	Log (1-Fa)							
	20 °C	30°C	40°C	50°C	0,6 mg/L	1,8 mg/L	3 mg/L	6 mg/L
5	-0,8870	-0,8273	-0,6896	-0,4604	-0,9445	-1,2255	-1,3926	-1,5079
10	-0,9491	-0,8987	-0,7714	-0,5346	-1,0324	-1,2865	-1,4199	-1,5593
30	-1,1600	-1,0787	-0,9537	-0,6899	-1,2455	-1,4077	-1,5239	-1,6852
45	-1,3034	-1,2319	-1,1251	-0,8202	-1,4922	-1,5967	-1,6899	-1,7785
60	-1,5512	-1,4428	-1,2547	-0,9629	-1,6087	-1,7141	-1,7906	-1,9219
90	-1,9661	-1,9937	-1,5373	-1,2639	-1,8195	-1,8756	-1,9218	-2,0795
120	-2,2672	-2,2490	-2,0144	-1,7063	-1,9445	-2,0401	-2,0554	-2,2556

Çizelge Ek.26 Birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonları için Zn²⁺ Adsorpsiyonuna Uygulanması (250 mL 50 mg/L Zn²⁺ çözeltisi, 1 gr d=(-1000µm+ 850µm) aralığında urfa taşı, pH=7,4)

Temas Süresi(dak)	Log (1-Fa)							
	20 °C	30°C	40°C	50°C	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	50 mg/L
5	-1,7401	-1,8426	-1,9863	-2,2354	-1,0080	-1,2478	-1,4683	-1,7190
10	-1,9686	-2,0156	-2,1498	-2,3968	-1,3193	-1,6214	-1,8663	-2,1435
30	-2,3835	-2,5738	-2,6939	-2,9989	-1,8633	-2,1856	-2,4362	-2,7844
45	-2,7815	-2,9096	-3,0918	-3,3968	-2,1644	-2,4867	-2,8041	-3,2104
60	-3,0825	-3,2106	-3,3929	-3,6978	-2,6415	-2,9643	-3,2813	-3,6875

Çizelge Ek.27 Urfa taşının Zn²⁺'yi farklı pH'larda desorplama verileri

Temas Süresi(dak)	% Desorpsiyon					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 7	pH 8	pH 11
5	13,331	9,434	10,049	8,409	7,998	5,127
15	20,098	12,715	10,664	9,639	10,664	5,742
30	25,636	19,278	13,946	11,485	11,280	7,178
45	29,122	24,815	17,432	14,766	13,946	8,409
60	34,454	29,122	23,380	16,202	15,381	9,434
90	39,992	33,839	27,892	20,919	18,253	11,280
120	47,990	37,531	31,173	23,585	20,919	12,510
180	49,836	40,197	31,788	24,200	21,534	13,126
240	51,682	42,043	32,609	25,021	22,149	13,536
300	52,912	43,478	34,660	25,636	22,354	13,946
360	53,938	44,094	35,275	25,841	22,765	14,561
420	54,348	44,709	35,480	26,046	22,970	14,766
480	54,348	44,914	35,480	26,046	23,175	14,766

Çizelge Ek.28 Urfa taşının Cd⁺²'yi farklı pH'larda desorplama verileri

Temas Süresi(dak)	% Desorpsiyon					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 7	pH 8	pH 11
5	21,701	19,792	17,014	11,285	11,806	4,167
15	22,917	20,486	18,229	14,583	13,021	3,993
30	23,958	21,701	19,444	15,625	13,715	4,340
45	25,521	22,917	19,965	16,493	14,757	4,861
60	26,910	23,438	20,660	17,014	14,931	4,514
90	28,125	25,000	21,701	17,535	14,583	4,340
120	29,167	27,083	22,569	18,403	15,451	5,035
180	30,382	28,646	25,174	18,924	15,625	5,556
240	31,597	29,167	25,347	19,965	15,972	6,076
300	32,118	30,208	26,215	21,875	16,146	5,903
360	33,681	30,556	26,910	21,701	16,493	6,250
420	36,806	31,250	27,604	22,396	16,667	6,424
480	37,326	32,292	28,646	23,264	17,188	6,771

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	20.07.1971	
Doğum yeri	Mardin	
Lise	1985-1988	Mardin Lisesi
Lisans	1990-1994	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1994-1996	Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Anabilim Dalı,
Doktora	1997-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Anabilim Dalı,

Çalıştığı kurum(lar)

1994-1995	Harran Üniversitesi Hilvan Meslek Yüksekokulu Öğretim Görevlisi.
1995-2002	Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Müh. Bölümü Öğretim Görevlisi
2002-Devam ediyor	DSİ 15. Bölge Müdürlüğü Etüd-Plan Şube Müd. Çevre Yük. Müh.