Manyezit Artıkları ile Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi

Seda Erol

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2013

Removal of Nickel and Cadmium from Aqueous Solutions by Magnesite Tailing

Seda Erol

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2013

Manyezit Artıkları ile Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi

Seda Erol

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Mine Özdemir

Ocak 2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Seda Erol'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Manyezit Artıkları ile Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

İkinci Danışman :

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

Üye : Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Doç. Dr. Nezihe AZCAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. İlker KIPÇAK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının giderilmesinde manyezit tesisi artıklarının adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Giderim verimine pH, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkileri kesikli adsorpsiyon süreci ile incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermleri kullanılarak araştırılmış ve adsorpsiyon sürecinin her iki metal iyonu için de Langmuir izotermine daha uygun olduğu saptanmıştır. Manyezit artığının maksimum adsorpsiyon kapasitesi Ni(II) için 5,48 mg/g ve Cd(II) için 38,46 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik modele iyi uyduğu gözlenmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler saptanmıştır. Sonuçlar Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini, endotermik olduğunu ve düzensizliğin arttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Nikel giderimi, Kadmiyum giderimi, Manyezit artığı

SUMMARY

In this study, utilization of magnesite tailing as an adsorbent for the removal of Ni(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions was investigated. The effects of pH, adsorbent dosage, contact time, initial concentration and temperature on the removal yield were studied in a batch process. Adsorption isotherm was analyzed by Langmuir and Freundlich isotherms, and the Langmiur isotherm model was found to describe adequately the adsorption processes for both metal ions. The maximum adsorption capacities of the magnesite tailing were determined to be 5.48 mg/g for Ni(II) and 38.46 mg/g for Cd(II). In the kinetic studies, the pseoudo-first order, the pseoudo-second order and the intraparticle diffusion models were used, and adsorption process was observed to fit very well the pseudo-second order kinetic model. Furthermore, the values of thermodynamic parameters were also calculated. The results showed that the adsorption of Ni (II) and Cd(II) ions was spontaneous, endotermic and random nature.

Key Words: Adsorption, Nickel removal, Cadmium removal, Magnesite tailing

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, bilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mine Özdemir'e,

Bu konudaki deneysel çalışmalarım sırasında yol gösteren ve yardımlarını sunan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. İlker Kıpçak'a,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına,

Beni her zaman destekleyen aileme ve sevgili dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET v
SUMMARY vi
TEŞEKKÜR vii
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
1. GİRİŞ 1
2. ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR 3
2.1. Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler 3
2.1.1. Madencilik endüstrisi 3
2.1.2. Tekstil endüstrisi 4
2.1.3. Kağıt endüstrisi 4
2.2. Suyun Kalite Kriterleri ve Atıksu Standartları 5
2.3. Atıksuların Arıtılması 7
3. ADSORPSİYON 9
3.1. Adsorpsiyon Sürecinin Kullanıldığı Yerler 10
3.2. Adsorpsiyon Türleri 11
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler 15
3.4. Adsorbanların Özellikleri 16
3.5. Adsorban Çeşitleri 17
3.5.1. Aktif karbon 17
3.5.2. Çürümüş bitki turbası 18
3.5.3. Kitosan 18
3.5.4. Zeolitler 19
3.5.5. Kil mineralleri 19
3.5.6. Endüstriyel atıklar 20

3.5.7. Tarımsal atıklar 21
3.6. Adsorpsiyon İzotermleri 21
3.6.1. Langmuir izoterm modeli 22
3.6.2. Freundlich izoterm modeli 23
3.7. Adsorpsiyon Kinetiği 24
3.7.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model 25
3.7.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model 26
3.7.3. Tanecik içi difüzyon modeli 26
3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği 27
4. KULLANILAN ADSORBAN VE GİDERİLEN AĞIR METALLER 29
4.1. Manyezit 29
4.1.1. Manyezitin fiziksel ve kimyasal özellikleri 29
4.1.2. Türkiye'de ve dünyada manyezit yatakları 31
4.1.3. Manyezitin üretim teknolojisi ve üretim miktarı 32
4.1.4 Manyezit endüstrisinin çevresel etkileri 33
4.1.5. Manyezit minarellerinin kullanım alanları 34
4.2. Nikel 34
4.2.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri 34
4.2.2. Tabiatta bulunuşu 35
4.2.3. Kullanım alanları 36
4.2.4. Etkileri 37
4.3. Kadmiyum 37
4.3.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri 37
4.3.2. Tabiatta bulunuşu 38
4.3.3. Kullanım alanları 39
4.3.4. Etkileri 39
5. NİKEL VE KADMİYUM GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR 41
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 44
6.1 Malzeme 44
6.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler 44
6.1.2. Kullanılan aletler 44

6.1.3. Kullanılan adsorban 44
6.1.4. Kullanılan çözeltiler 45
6.2. Deney Yöntemi 45
6.2.1. pH etkisi 46
6.2.2. Adsorban dozunun etkisi 46
6.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi 47
6.2.4. Başlangıç çözelti derişiminin etkisi 47
6.2.5. Metal iyonlarının tayini 48
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 49
7.1. Nikel Adsorpsiyonu 49
7.1.1. pH etkisi 49
7.1.2. Adsorban dozunun etkisi 50
7.1.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi 53
7.1.4. Adsorpsiyon kinetiği 55
7.1.5. Başlangıç çözelti derişiminin etkisi 58
7.1.6. Adsorpsiyon İzotermi 59
7.1.7. Adsorpsiyon termodinamiği 61
7.2. Kadmiyum Adsorpsiyonu 63
7.2.1. pH etkisi 63
7.2.2. Adsorban dozunun etkisi 65
7.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi 66
7.2.4. Adsorpsiyon kinetiği 68
7.2.5. Başlangıç çözelti derişiminin etkisi 71
7.2.6. Adsorpsiyon izotermi 73
7.2.7 Adsorpsiyon termodinamiği 75
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 78
KAYNAKLAR DİZİNİ 80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
3.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	13
3.2.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren eş basınç adsorpsiyon eğrisi.....	14
7.1	pH'ın nikel giderim verimine etkisi.....	50
7.2.	Adsorban dozunun nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	52
7.3	Adsorban dozunun nikel giderim verimine etkisi.....	52
7.4.	Temas süresinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	55
7.5.	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri.....	56
7.6.	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri.....	56
7.7.	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon model eğrileri....	57
7.8.	Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda nikel giderim verimine etkisi...	59
7.9.	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri.....	60
7.10.	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri.....	60
7.11.	Nikel adsorpsiyonunun 1/T'ye karşı lnb grafiği.....	62
7.12.	pH'ın kadmiyum giderim verimine etkisi.....	64
7.13.	Adsorban dozunun kadmiyum giderim verimine etkisi.....	66
7.14.	Temas süresinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	68
7.15.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri.....	69
7.16.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri.....	69
7.17.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon kinetik model eğrileri.....	70
7.18.	Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil		Sayfa
7.19.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli eğrileri.....	73
7.20.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli eğrileri.....	74
7.21.	Kadmiyum adsorpsiyonunun1/T'ye karşı lnb grafiği.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa
2.1.	TSE, WHO ve EPA'ya göre yüzey suları için toksik maddelerin sınır değerleri	6
2.2.	Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilebilir maksimum ağır metal Limitleri (mg/L)	7
4.1.	Doğada bulunan bazı manyezit mineralleri ile fiziksel ve kimyasal özelikleri	30
4.2.	Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	35
4.3.	Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	38
6.1.	Manyezit artığının kimyasal bileşimi	45
7.1.	pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi	49
7.2.	Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi	52
7.3.	Temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi	54
7.4.	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	57
7.5.	Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine ve nikel giderim verimine etkisi	58
7.6.	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları	61
7.7	Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	62
7.8.	pH'ın adsorpsiyon kapasitesine ve kadmiyum giderim verimine etkisi	63
7.9.	Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesine ve giderim verimine etkisi	65
7.10.	Temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve kadmiyum giderim verimine etkisi	67
7.11.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	70

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
7.12.	Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine ve kadmiyum giderim verimine etkisi.....	71
7.13.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	74
7.14.	Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri...	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
C_o	Çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)
^oC	Santigrat derece
K	Denge sabiti (L/g)
K_f	Adsorpsiyon kapasitesi (Freunlich izoterm katsayısı)
k_1	Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
k_p	Tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/g.dk ^{½})
n	Adsorpsiyon şiddeti
q	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_e	Denge zamanındaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)
R_L	Langmuir izotermi için ayırma faktörü
R^2	Regresyon katsayısı
T	Sıcaklık (Kelvin)
t	Zaman (dk)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simge	Açıklama
ΔG^o	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^o	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^o	Standart entropi değişimi (kJ/mol)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltma	Açıklama
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
cm	Santimetre
dk	Dakika
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
et al.	Ve diğerleri
g	Gram
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İşleri
J	Joule
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
L	Litre
ln	Doğal logaritma
log	Logaritma
M	Molar
m	Metre
mg	Miligram

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

mL	Mililitre
mm	Milimetre
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
vb.	Ve benzerleri
vd.	Ve diğerleri
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı

1. GİRİŞ

Endüstrileşme hızının ve dünya nüfusunun artması ile teknolojideki ilerlemeler, çevre kirlenmesini de beraberinde getirmiştir (Filiz, 2007). Su kirliliği, yarattığı ekolojik dengesizlik ve sağlık tehlikeleri nedeniyle günümüzde modern toplumun karşı karşıya kaldığı önemli bir çevre problemidir. Ağır metaller pek çok ülkede önemli çevresel kirleticilerden biridir ve bunların birçoğu çok düşük derişimlerde bile oldukça zehirlidir. Ağır metal zehirlenmesi böbrek fonksiyon bozukluğu, hipertansiyon, karaciğer ve akciğer hasarı, kanser ve DNA transkripsiyon sürecini değiştirmek gibi olumsuz etkiler dahil çeşitli belirtilerle gözlenebilir. Bu nedenle atık suların çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması oldukça önemlidir (Kırbıyık vd., 2012).

Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanmayı sınırlayacak olan organik , inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması su kirliliği olarak tanımlanabilir (Filiz, 2007). Su kirliliğinin nedenleri tarımsal faaliyetlerin neden olduğu kirlilik, hayvan atıklarının oluşturduğu kirlilik, sanayi faaliyetlerinin neden olduğu kirlilik olarak ortaya çıkmaktadır.

Evsel ve tarımsal kaynaklara nazaran en fazla endüstriyel kaynaklardan gelen ve çevre kirliliginde önemli etkileri olan kirleticiler metallerdir. Metaller canlılar üzerinde toksik etki yapan, biyolojik olarak parçalanamayan ve besin yoluyla canlıdan canlıya geçebilen elementlerdir. Metallerin canlı vücudunda birikimleri geri dönüşümü olmayan hastalıklara hatta ölüme neden olabilir (Filiz, 2007). Eser miktarlarda toksik olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller olarak adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Ni, Hg, Se, Th, U, V, Zn gibi elementler oluşturur (Özer vd., 1998). Metaller çoğu zaman atık sularda; çözünebilen, çözünemeyen, inorganik, indirgenmiş, yükseltgenmiş, çökelmiş, adsorbe olmuş ya da serbest metal olarak bulunur (Hasar and Cuci, 2000).

Kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değişimi, çeşitli adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon, süperkritik akışkan özütlemesi ve birlikte çöktürme gibi fiziksel ve kimyasal arıtma teknolojileri ağır metallerin atık sulardan giderilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, nispeten yüksek verimlilik ve uygulama kolaylığı nedeniyle daha çok tercih edilir. En önemli endüstriyel adsorbanlar aktif karbon, silika jel, aktif alümina, zeolitler ve temel yapı taşı karbon olan doğal maddelerdir. Ancak atık suların arıtılmasında kullanılan adsorbanların pahalı olması adsorpsiyon işleminin en önemli dezavantajıdır. Bundan dolayı adsorban olarak kullanılacak maddelerin ucuz ve kolay elde edilebilir olması oldukça önemlidir. Literatürde maliyeti düşürmek için alternatif adsorban olarak düşük maliyetli tarımsal atıklar, kömür, odun, testere talaşı üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kırbıyık, 2012).

Manyezit, magnezyum ve bileşiklerinin üretiminde kullanılan kaynakların başında gelir. Bu mineraller ve bileşikler refrakter ve inşaat malzemesi, gübre, hayvan yemi, ilaç, plastik ve kağıt üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Doğal manyezit silisyum, demir ve kalsiyum gibi safsızlıklar içerir. Bu nedenle ocaktan çıkarılan manyezit cevheri elle ayıklama, optik ayırma, flotasyon, ağır ortam ayırması gibi yöntemlerle zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Ayrılan manyezit artıkları değerlendirilmeyip üretim alanlarında stoklanmaktadır (Kıpçak and Özdemir, 2012). Bu artıkların değerlendirilmemesi ülke ekonomisi için bir kayıptır ve bu nedenle bu artıkların değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde manyezit tesisi artığının adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecine pH, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir.

2. ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR

Su kirliliğinin en önemli nedenleri; endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atıksuların herhangi bir işlemden geçirilmeden alıcı ortamlara verilmesidir. Bu atıksuların içerdikleri çeşitli ağır metaller, tuzlar, pestisitler ve deterjanlar, sularda kimyasal ve fiziksel değişikliklere neden olur. Endüstrilerin çıkardığı atıklar, çevredeki tarım arazilerini etkilemekte, ormanları tahrip etmektedir, mevcut ve potansiyel yeraltı ve yerüstü su kaynakları kirlendiğinden, bu kaynakların içme ve sulama amacıyla kullanım olanakları azalmaktadır. Tesislerin etki alanı içindeki tarım işletmelerinde kirliliğe, toprakta iz element ve ağır metal birikimine, yetiştirilen ürünlerin verim ve kalitelerinde kayıplara, yetiştirilebilecek ürün sayısının azalmasına, yetiştirilen ürünlerde bazı mikro besin maddelerinin toksik düzeylere ulaşmasına ve tarım arazilerinin değerlerinin düşmesine neden olabilmektedir. Sanayinin neden olduğu olumsuzluğa bağlı olarak üreticilerin geliri ve bireylerin sağlığı ve mal varlıkları olumsuz etkilenmektedir (Filiz, 2007).

2.1. Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler

Endüstrinin her dalında farklı üretim işlemleri uygulanmakta, çeşitli maddeler kullanılmakta ve bu kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı atıklara karışmaktadır. Her endüstri atığı kendine göre bazı özellikler taşımakta ve doğayı farklı şekillerde etkileyip yaşam dengesini bozmaktadır.

2.1.1. Madencilik endüstrisi

Madencilik faaliyetlerinde atık yönetiminin farklı aşamalarında doğru ve yeterli tedbirler alınmadığı takdirde su kirliliği görülebilir. Su kirliliği sorununu önemli kılan

başlıca neden suların hareketli olmasıdır. Kirlilik, akıntılar ve nehirler yoluyla yüzeyden taşınabileceği gibi, sızma ve süzülme yollarıyla yeraltı sularına karışarak da taşınabilir. Örneğin, yağmur sularının veya madencilik faaliyetleri sonucu oluşan suların atığa sızması çözünmeye neden olabilir. Bu yolla oluşan özüt, kükürt yükseltgenmesine ve asit oluşumuna ve böylece ağır metallerin çevreye yayılmasına neden olur.

Madencilik tesisleri atıklarında bulunan metaller ve diğer elementlerin büyük çoğunluğu, canlılar için zehirleyici özellikte maddelerdir. Bunlar arasında özellikle bor, kadmiyum, krom, berilyum, antimon, gümüş, mangan, nikel, selenyum, titanyum, uranyum, vanadyum, çinko ve alüminyum en önemlileridir. Bu maddeler, derişimlerin sınır değerleri aşması halinde öldürücü etki yapabilirler (Çetiner ve ark., 2006).

2.1.2. Tekstil endüstrisi

Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler ve toksik bileşikler içerme olasılığının yüksek olması alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık suların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

2.1.3. Kağıt endüstrisi

Kağıt endüstrisi, çeşitli gazlar, sıvılar ve katı atıklar oluşturması bakımından çevreye en fazla kirlilik veren endüstrilerden biridir. Bu özelliklere sahip atıksuların; akarsu, deniz veya diğer alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atıksu yönetmeliklerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belli oranda arındırılmaları gerekmektedir. Aksi halde deşarj edildikleri sularda suyun oksijenini tüketmekte ve içerdiği maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadırlar. Süreç sırasında farklı yapılarda maddelerin kullanılması, bu bileşiklerin atık sudaki

derişimlerinin yüksek olması ve alıcı ortamlara verilen atık suyun debisinin çok yüksek olması, kağıt endüstrisi atık sularının arıtılmasını güçleştirmektedir. Bu türdeki endüstriyel atıksularda zararlı bileşiklerin yanı sıra renkliliğin giderilmesinde, koagülasyon, sedimantasyon, flotasyon, adsorpsiyon ve elektrokimyasal işlemler etkili bir şekilde kullanılabilmektedir (Uğurlu, 2005).

2.2. Suyun Kalite Kriterleri ve Atıksu Standartları

Suyun, kullanılacağı amaca ve yere göre değişen kalite kriterleri vardır. Bu kriterler herhangi bir amaçla kullanılacak suyun, o amaca uygun ve yeterli özelliklerinin ayrıntılı tarifidir. Kalite ve kriterlerini saptamak için gerekli olan parametre ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Atıksu standartları ise, kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak atık suyun özelliklerinin tanımlanmasıdır. Atıksu arıtımında temel amaç, kent ve endüstride atılan suların kirlilik derecelerinin, kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir.

Çoğunlukla metal kaplama ve çelik endüstrisi atıksularında bulunan ağır metaller aerobik ve anaerobik arıtımında ve deşarj edildikleri alıcı ortamlarda olumsuz etkilere neden olmaktadırlar. Bu bakımdan ağır metal içeren atıksuların mevcut yasal standartlar ile öngörülen sınır değerlerde deşarjları için çeşitli arıtım yöntemleri ile ön arıtım veya ön deriştirme zorunlulukları söz konusu olmaktadır (Uslu ve Türkman 1987). Çizelge 2.1.'de ağır metalleri içeren yüzey suları için genel kalite kriterleri, karşılaştırmalı olarak Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın değerleri verilmiştir (İski, 2001). Atıksular için maksimum izin verilebilir ağır metal limitleri ise Çizelge 2.2'de verilmiştir (Uslu ve Türkman 1987).

Çizelge 2.1. TSE, WHO ve EPA'ya göre yüzey suları için toksik maddelerin sınır değerleri

Ağır Metal	Türk Standartları TSE (mg/L)	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) (mg/L)	ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) (mg/L)
Cd	0,01	0,01	0,01
Cr (Toplam)	0,05	0,05	0,05
Mn	0,10	0,05	0,05
Ba	1,00	1,00	1,00
Li	-	-	-
Co	0,01	0,01	0,01
Zn	5,00	-	5,00
Ni	0,02	0,02	0,02
V	1,00	1,00	1,00
Se	-	0,01	0,01
B	0,30	0,30	0,30
Pb	0,05	0,05	0,05
Cu	3,00	-	-
As	0,05	0,05	0,05
Fe	0,30	0,10	0,30
pH	6,5-9,2	6,5-8,5	6,5-8,5

Çizelge 2.2. Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilebilir maksimum ağır metal limitleri (mg/L)

Ağır metal	İzin verilen mak. sınır değer (mg/L)	Ağır metal	İzin verilen mak. sınır değer (mg/L)
Cd	5,0	V	3,0
Cr(toplam)	5,0	Se	2,0
Mn	3,0	B	3,0
Ba	3,0	Pb	3,0
Li	2,0	Cu	5,0
Co	5,0	As	3,0
Zn	10,0	Fe	10,0
Ni	5,0		

2.3. Atıksuların Arıtılması

Atıksu bünyesinde kirliliğe neden olan yabancı maddelerin, çeşitli yöntemlerle atıksulardan giderimi mümkündür. Tane boyutuna bağlı olarak çökeltilebilir, kolloidal yapısından dolayı askıda tutulabilir ya da çözündürülerek uzaklaştırılabilinir. Atıksu arıtımında uygulanan yöntemleri üç ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan fiziksel arıtma yönteminde, flotasyon işlemi ile yüzebilen ya da çöktürme işlemiyle çöktürülebilen tanecikler ayrılır; kimyasal arıtma yönteminde çözünmüş ya da kolloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilir; biyolojik arıtma yönteminde ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek

oluşturduğu kolay çökebilen yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer kararlı ürünlere dönüşebilmektedir. Atıksuların kalitesini yükseltmek ve kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilemeyen kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak için azot ve fosfor giderme, süzme, dezenfeksiyon, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri gibi ileri arıtma teknikleri uygulanır.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir sıvı veya gaz fazın belirli bileşenlerinin katı bir adsorbanın yüzeyine tutunduğu bir ayırma sürecidir. Adsorpsiyon bir katının sınır yüzeyindeki derişimin artması olayı olarak da tanımlanabilir. Sınır yüzeyindeki derişim azalması ise desorpsiyondur. Düz yüzeylerde adsorpsiyon daha az olur. Bu yüzden adsorban maddenin gözenekli olanları tercih edilmektedir.

Gaz veya çözünen madde "adsorplanan", bunları adsorplayan katı "adsorplayıcı" ya da "adsorban" olarak isimlendirilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan karışıma da "adsorpsiyon sistemi" denir (Treybal, 1981).

Statik ve dinamik koşullar altında gaz fazdan adsorpsiyon uygulamaları çok önemlidir. Bu tür adsorpsiyon uygulamalarının geniş yer aldığı bir yöntem de yaygın olarak kullanılan kromatografik kolonda hareketli fazdan maddelerin, adsorpsiyon esasına göre ayrılmasıdır (Ruthven and Kumar, 1980)

Adsorban-adsorplanan sisteminin özellikleri adsorpsiyon izotermleri ile karakterize edilir. Bu izotermlerden adsorban ve adsorplananın temel fizikokimyasal özellikleri bulunabilir. Kromatografik yöntemler bu amaçla kullanılan volumetrik ve gravimetrik yöntemlere alternatif yöntem olarak önerilir. Hızlı ve basit bir yöntem olan gaz kromatografisi ile kısa zamanda çok miktarda veri elde edilmesi mümkündür. Geniş sıcaklık ve basınç aralığında çalışabildiği için katalizör ve adsorbanların gerçek işlem şartlarında incelenebilmesini sağlar. Diğer yöntemlerle belirlenmesi zor bazen de imkansız olan korozif maddelerin (kükürt, flor içeren maddeler gibi) adsorpsiyon izotermleri belirlenebilir (Ruthven and Kumar, 1980; Parcher and Hyver, 1984).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayı

karıştırılmaması gerekir. Absorpsiyonda absorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde bir birikme olur. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa bu süreç "sorpsiyon" olarak adlandırılır (Berkem ve ark., 1984).

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel etkenler adsorban maddenin ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Adsorbanın özellikleri; yüzey alanı, gözeneklerin yapısı ve gözenek boyutu dağılımı, tane boyutudur. Adsorplanan maddenin özellikleri; sıvı içersindeki çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, moleküldeki fonksiyonel gruplar veya molekülün yapısıdır. Ortam karakteristiği sıcaklık, pH ve ortamdaki diğer çözünmüş maddelerdir (Mutlu, 1998).

Adsorpsiyon olayı birçok doğal, biyolojik ve kimyasal sistemler için etkili olup atıksu ve suların arıtılması için endüstriyel uygulamalarda aktif karbon ve sentetik reçineler gibi adsorbanlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko and Beller, 1985).

3.1. Adsorpsiyon Sürecinin Kullanıldığı Yerler

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon süreci su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

1. İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,

2. Böcek öldürücü, bakteri öldürücü ve bunun gibi öldürücüler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,

3. Küçük miktarlarda zehirli bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,

4. Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,

5. Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,

6. Azotlu ve klorlu bileşiklerin, organik maddelerin ve rengin giderilmesi,

7. Klor ihtiyacının azaltılması.

3.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır (Sarıkaya, 2004).

Gaz veya buhar, katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorban ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelir. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon, ikincisine de kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklıklarda oluşur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyonun azalması nedeniyle adsorpsiyon önce azalır ve daha sonra kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesinden dolayı adsorpsiyon sıcaklıkla birlikte artar.

Fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisi düşük olduğu için hızlıdır. Bu olay tersinir ve çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirdiği için yavaş, tersinmez ve tek tabakalıdır (Cebe, 1987; Berkem ve ark., 1994; Sarıkaya, 2004).

Adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol mertebesinde olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol mertebesinde olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı temel farklar aşağıda özetlenmiştir (Sarıkaya, 2004).

1. Adsorban ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayında, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılır.

2. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.

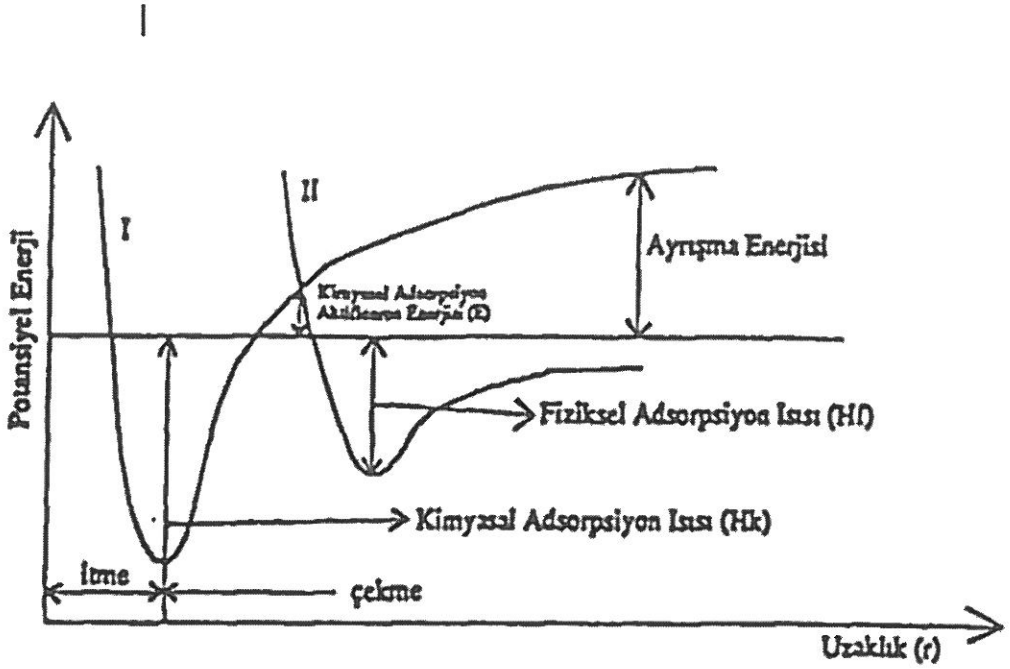
3. Yeter derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi adsorban-adsorplanan arasında olabilir ve bu olay, adsorban-adsorplanan türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban-adsorplanan sistemin türüne bağlıdır ve adsorban-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktivasyon enerjisi belirler.

5. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü tabaka biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde olabilir.

6. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kimyasal olarak adsorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorban ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark Şekil 3.1'de potansiyel enerji eğrisi ile gösterilmiştir (Sarıkaya, 2004).

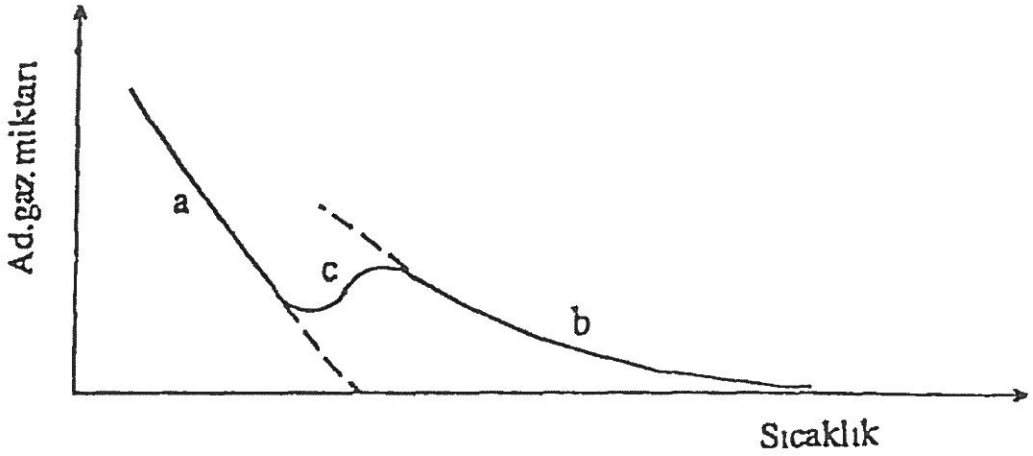


Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri

Yukarıdaki şekilde bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorban yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi verilmiştir. Molekül adsorban yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmekte (II eğrisi) ve açığa çıkan ısı fiziksel adsorpsiyon ısısına eşittir. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında E kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon olduğundan (I eğrisi) potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir.

Kimyasal adsorpsiyona ait aktivasyon enerjisi büyükse düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça az gerçekleşir ve bu durumda yalnızca fiziksel adsorpsiyon gözlenir. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3. 2'de gösterilmiştir (Sarıkaya, 2004). Şekilde a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu b eğrisi ise kimyasal

adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisiyle gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Fiziksel (a) ve kimyasal (b) adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren eş basınç adsorpsiyon eğrisi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda birinci tabakadaki adsorpsiyon iki etkene bağlıdır. Bu etkenler; yüzey alanı ve katı ile gaz arasındaki etkileşme enerjisidir (Yörükoğulları, 1997).

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyon ekzotermik olduğu halde, H_2 gazının cam yüzeyinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilir. Bu duruma hidrojen gazının cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olması yol açmaktadır.

3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler

1. pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

2. Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı vererek yani ekzotermik olarak gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

3. Adsorplanan molekülün yapısı ve derişimi: Çözünenin adsorpsiyonu onun çözücüdeki çözünmesiyle ters orantılıdır. Daha fazla çözünürlük, yani daha fazla çözünen-çözücü bağı, adsorpsiyonun daha az olması demektir. Çözünenin derişimi arttıkça adsorpsiyon miktarı artar.

4. Adsorplanan molekül büyüklüğü: Adsorplanacak türler ne kadar küçük olursa adsorpsiyon genellikle daha hızlı ilerler.

5. Adsorbanın yapısı: Adsorbanın fizikokimyasal doğası ve yapılan ön işlemler adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Fındık kabuğu, fıstık kabuğu, meyve çekirdeklerinin kabukları, kurumuş bitkiler gibi hammaddeler ham halleriyle iyi adsorban olmalarına rağmen, çeşitli yollarla aktifleştirildikleri zaman daha iyi adsorplama kapasitesine sahip olurlar.

6. Adsorbanın miktarı: Sabit adsorplanan madde içeren çözelti derişiminde adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon verimi artar ve bir süre sonra dengeye gelir.

7. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının tane boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır (Humphrey and Milis, 1973; Aksu, 1988; Durmaz, 2008).

3.4. Adsorbanların Özellikleri

Bütün katılar adsorban olarak düşünülebilir; buna rağmen endüstride kullanılan adsorban türleri oldukça kısıtlıdır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, doğal zeolitler ve bazı metal filizleridir. Yapay katılar ise; silikajeller, yapay zeolitler, katalizörler ve bazı özel seramiklerdir.

Adsorplama gücü fazla olan katılar süngeri andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Adsorbanların iç yüzey alanları dış yüzey alanlarından daha fazladır. Katıların içinde ve görünen yüzeylerinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara "gözenek" adı verilir (Yanık, 2004).

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı artacaktır. Gözeneklerin boyut dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Yüksek sıcaklık uygulandığında tanecikler birbirine kaynayarak sinterleşmesinden dolayı önce mikro gözenekler sonra da mezo gözenekler ortadan kaldırılabilmektedir. Benzer şekilde, yeterince yüksek basınç uygulandığında, daha çok tanecikler arası boşluklardan kaynaklanan makro gözenekler, mezo ya da mikro gözenek boyutuna küçültülerek ortadan kaldırılabilmektedir (Sarıkaya, 2004).

3.5. Adsorban Çeşitleri

Adsorpsiyon sürecinin etkinliğini arttırabilmek için uygun adsorbanın seçilmesi gereklidir. Uygun adsorban, ortamdaki maddeyi maksimum verimde giderebilecek; yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbandır. Adsorbanın kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorplanan maddeye ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim verimini arttırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli endüstrilerde aktif karbon kullanımını kısıtlar. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Ağır metal gideriminde bilinen ve uygulamalarına sıklıkla rastlanan adsorbanlar arasında kitosan, zeolit, kil, atık çamur, lignin, linyit, turba, narenciye kabuğu gibi çeşitli malzemeler ve endüstriyel ve tarımsal atıklar vardır (Siegel, 2002).

3.5.1. Aktif karbon

Aktif karbon, kullanımı en yaygın olan adsorbandır. Şekline ve boyutuna göre aktif karbon; toz, granüler, ipliksi ve kumaş aktif karbon olmak üzere dört gruba ayrılır. Aktif karbon elde edildiği kaynağa göre farklı kimyasal aktiflik ve fizikokimyasal özellikler kazanır. Atıksu arıtımında her aktif karbon grubunun özel uygulama alanı olduğundan her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Çeşitli düşük maliyetli pek çok adsorban olmasına rağmen bugün ticari aktif karbon hala yaygın olarak kullanılmaktadır.

Atıksu arıtımında, içme suyu arıtımında, çözücü geri kazanımında, renk gidermede, metal maden süreçlerinde ve çeşitli evsel uygulamalarda kullanılmaktadır.

3.5.2. Çürümüş bitki turbası

Turba, katı karbonlu yakıtların en düşük derecelilerinden birisidir. Turba oluşumu kömürleşmenin ilk adımıdır. Süreç, bataklık gibi sucul ortamda çeşitli bitki türleri ve ağaçların çürümesi ile başlar. Sudaki bitkiler mikroorganizmalar tarafından yavaş bir şekilde turba oluşturacak şekilde oksitlenir. Bitki turbası, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Bitki turbasının geniş yüzey alanı vardır (>200 m^2/g) ve gözenekleri fazladır. Fiyatının da düşük olması ağır metal gideriminde alternatif kaynak oluşturur. Turba, kutupsal karakteri yüksek olduğu için metaller ve kutupsal organik moleküller gibi çözünmüş katıları adsorpsiyon potansiyeli oldukça yüksektir. Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} gibi metalleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında önemli adsorbandır (Freedman, 1995).

3.5.3. Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbanlar arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbanlara duyulan ihtiyaç, atık bertarafının artan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir. Kitosan ile kadmiyum gideriminin incelendiği bir çalışmada pH 4-8,3 aralığında maksimum 5,93 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile kadmiyumun giderildiği gözlenmiştir (Siegel, 2002; Freedman, 1995).

3.5.4. Zeolitler

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanabilir. Zeolitlerin en dikkat çekici yapısal özelliklerinden biri yapısında boşluklar ve kanallar bulundurmasıdır. Yapısında bulunan kanallarda tek veya iki değerlikli katyonlar suyla birlikte yer almaktadır. Bu katyonların zeolit yapısına zayıf bağlarla bağlı olmaları ve bu nedenle hareketli bir yapıya sahip olmaları, bu katyonların ortamdaki diğer iyonlarla değişebilme özelliklerini ortaya çıkarır. Adsorban olarak zeolit kullanımı ile metal gideriminde yüksek sıcaklıklarda daha etkin sonuçlar görülmüştür. Yüksek sıcaklık metal iyonlarının zeolitlerin koordinasyon alanlarında, daha verimli tutulmasını sağlar. Zeolit türlerinden klinoptilolitin Cd^{2+} giderimi üzerine yapılan bir çalışmada, düşük ortam pH'ında metal gideriminin azaldığı ve tanecik boyutunun metal giderim verimi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüş ve klinoptilolit içeriğinin metal gideriminde önemli bir etken olduğu saptanmıştır (Gür ve ark., 2004).

3.5.5. Kil mineralleri

Kil, doğal bir adsorbandır; montmorillonit, kaolin ve mika olmak üzere üç çeşidi vardır. Montmorillonit mineralinin tabakalarındaki bazı Si ve Al iyonları jeolojik zaman içinde diğer iyonlarla yer değiştirmiştir. Düzgün dörtyüzlü tabakalarındaki Si^{3+} yerine Al^{3+} ve düzgün sekizyüzlü tabakasındaki Al^{3+} yerine Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Li^{2+} iyonları yer alabilir. Bu iyon değişmeleri yapının elektriksel dengesini bozar ve yapıda bir (+) yük eksikliği doğar. Yapıdaki yük eksikliği alkali ve toprak alkali iyonların birim tabaka aralarına girmesi ile dengelenir. Kil mineralinin bu yapısal özelliği nedeniyle asit ile işleme tabi tutulduğunda yapısındaki alkali ve toprak alkali iyonları ile Fe^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının bir kısmı giderilerek gözeneklilik oranı arttırılır. Örgüde oluşan negatif boşluklara bağlanan protonlar ve kristal örgü hataları kilin adsorpsiyon kapasitesini arttırır.

Adsorban olarak montmorillonit kullanılarak Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının giderildiği bir çalışmada çinkonun kadmiyuma göre daha yüksek iyonik potansiyele sahip olmasından

dolayı, kadmiyuma oranla montmorillonit üzerine daha fazla tutulduğu gözlenmiştir (Yu et al., 2000).

3.5.6. Endüstriyel atıklar

Uçucu küller, termik santrallerin katı atığı olup, ağır metallerin gideriminde etkili olan en ucuz adsorbanlardan biridir. Termal güç tesisinin katı atığı olan uçucu külleri ile bakır gideriminin incelendiği bir araştırmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 8'de 1,39 mg/g olarak bulunmuş ve sıcaklığın yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitenin arttığı görülmüştür (Panday et al., 1985).

Atık çamur, gübre endüstrisinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür. Bu tür atık çamur ile sulu çözeltilerden Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} ve Cr^{2+} giderildiği gözlenmiştir. Deniz ürünleri üretiminde oluşan atık çamur ile Cu^{2+} ve Cd^{2+} giderilmiş, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 20,97 ve 15,73 mg/g olarak bulunmuştur (Mohan and Pittman, 2007).

Ocak cürufu, çelik üretiminde yan üründür ve ağır metalleri adsorplamada kullanılan ucuz adsorbanlardan birisidir. Ocak cürufu kullanılarak Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyon adsorpsiyonun incelendiği bir çalışmada adsorpsiyonun hidro-okso kompleksleri şeklinde oluştuğu ve yüksek adsorplama kapasitesinin adsorbanın iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi nedeniyle elde edildiği belirlenmiştir (Mohan and Pittman, 2007).

Talaş, marangoz atölyelerinden elde edilir. Ham talaş ile Cd^{2+} ve Pb^{2+} giderimini araştırılmış ve giderim verimleri Cd^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla % 96 ve % 98 olarak belirlenmiştir (Taty-Costodes et al., 2005). Başka bir çalışmada ise talaşın, bakır

gideriminde iyi bir adsorban olduğu saptanmış ve adsorpsiyon kapasitesi 13,80 mg/g olarak bulunmuştur (McKay, 1996).

3.5.7. Tarımsal atıklar

Atıksulardan ağır metal gideriminde tarımsal atıklar doğrudan kullanılabildiği gibi bu atıklardan elde edilen aktif karbon da kullanılır. En çok kullanılan atıklar; pirinç, buğday, hindistan cevizi, narenciye gibi bitkilerin kabukları, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları, hayvancılık faaliyetleri sonrasında açığa çıkan hayvan kemikleri, avlanan deniz canlılarına ait kılçık ve kabuklar ile gıda endüstrisinden atılan yumurta kabuklarıdır.

Literatürde kalsiyum esaslı tarımsal atıklar ile ağır metal giderim çalışmalarına sıkça rastlanır. Buğday kabuğu ile sulu çözeltilerden çeşitli ağır metal iyonlarının gideriminin incelendiği bir çalışmada adsorpsiyon kapasitesinin Pb^{+2}> Cd^{+2}> Zn^{+2}>Cu^{+2}> Ni^{+2} sırasına göre azaldığı ve sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 49,97; 39,99; 33,81; 25,73 ve 19,56 mg/g olarak belirlenmiştir (Mutluay, 1996).

3.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorban ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, çözelti denge derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir, ancak; izotermlerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Bir adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliğinin belirlenmesinde adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin derişiminin (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta derişiminin bir fonksiyonu olarak belirlenir ve adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ile maddenin çözelti fazındaki denge derişimi (C_e) arasındaki ilişkiyi veren

Langmuir ve Freundlich izotermleri en bilinen izoterm modelleridir ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılır (Ünlü, 2004).

3.6.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi, kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş olup, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de her derişim aralığında geçerlidir. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Langmuir izotermi aşağıda verilen varsayımlara dayanır:

1. Adsorplanan madde yüzeydeki sınırlı merkezlere tutunur,
2. Adsorpsiyon tek tabaka olarak gerçekleşir,
3. Adsorpsiyon ısısı sabittir, yüzey örtüsünden bağımsızdır.

Langmuir izotermi 3.1 Denklemi ile ifade edilir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \tag{3.1}$$

Denklem 3.1 deneysel veri analizinde kullanmak için doğrusal ifadeye dönüştürülerek Denklem 3.2 elde edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_0} + \frac{C_e}{q_0} \tag{3.2}$$

Burada, q_e dengede adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin denge derişimi (mg/L), b adsorpsiyon enerjisini gösteren Langmuir sabiti (L/mg), q_0 maksimum adsorplanan madde miktarıdır (mg/g). Deneysel verilerden elde edilen C_e'ye karşı C_e/q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğiminden q_0 ve kesim noktasından b sabiti hesaplanır.

İzotermin etkisi, adsorpsiyon sisteminin istemli veya istemsiz olması açısından değerlendirilirse Langmuir izotermi için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan R_L değeri Denklem 3.3

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \tag{3.3}$$

ile hesaplanabilir. C_0 maksimum başlangıç çözelti derişimidir (mg/L). Hesaplanan R_L değeri 0 ve 1 arasında ise adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir (Hall et al.,1966; Weber and Chakravorti,1974).

3.6.2. Freundlich izoterm modeli

Çoğu adsorpsiyon sistemi, Langmuir izoterminden sapmalar gösterir. Bunun nedeni çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı deneysel izotermlere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Genel olarak, van der Waals adsorpsiyonunda deneysel sonuçların çoğunluğu, orta derişim aralığında Freundlich denklemi yardımıyla ifade edilebilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir derişim aralığında adsorplanmış miktar ile derişim arasındaki ilişkiyi temsil eder ve Denklem 3.4 ile verilir (Freundlich, 1926).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{3.4}$$

Freundlich izoterm denkleminin doğrusal şekli Denklem 3.5' tedir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{3.5}$$

Burada, q_e adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin denge derişimi (mg/L), K_f adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabiti (L/g), n adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir. log C_e'ye karşı log q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden n, kesim noktasından K_f hesaplanır. K_f ve n değerlerinin büyük olması, adsorbanın, adsorplama kapasitesinin ve şiddetinin yüksek olduğunu gösterir (Humprey and Milis, 1973; Pekin,1996; Cooney, 1999; Sarıkaya 2004).

3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için adsorban - adsorplanan maddenin temas süresi belirlenir. Adsorpsiyon sürecinin hızına etki eden basamakların incelenmesi önemlidir. Bir çözeltide bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması süreci başlıca dört basamakta gerçekleşmektedir (Saterfield, 1980).

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorplanan madde, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru kütle aktarımı ile taşınır.
2. Film tabakasına gelen adsorplanan madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın dış yüzeyine doğru film difüzyonu ile difüzlenir.

3. Adsorplanan madde adsorbanın dış yüzeyinden gözenek boşluklarına tanecik içi difüzyonu ile difüzlenir.
4. En son olarak da adsorplanan madde adsorbanın gözenek yüzeyine adsorplanır.

Adsorpsiyon üzerinde etkin olan mekanizmayı araştırmak ve kütle aktarımı, film difüzyonu, tanecik içi difüzyonu ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılır. Bu modellerden en çok kullanılan üçü yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelidir.

3.7.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetik modellerinden biri olan Lagergreen tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik model Denklem 3.6 ile ifade edilir (Lagergreen, 1898):

$$\log\left(q_e - q_t\right) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \tag{3.6}$$

Burada, q_e ve q_t sırasıyla denge halinde ve t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarlarını (mg/g), k_1 ise yalancı birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir (1/dk). t'ye karşı $\log(q_e-q_t)$ grafiğe geçirilirse, doğrunun eğiminden k_1 ve kesim noktasından q_e belirlenir.

3.7.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Ho ve McKay tarafından önerilmiştir ve Denklem 3.7 ile verilir (Ho and McKay, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3.7}$$

Bu denklemde, k_2 yalancı ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.dk). t' ye karşı t/q_t grafiğe geçirildiğinde eğimden q_e ve kesim noktasından k_2 saptanır.

3.7.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon süreci tanecik içi difüzyon basamağı ile kontrol edilebilir. Bu durumda t anında birim adsorban başına adsorplanan miktar, temas süresinin karekökü ile orantılıdır ve Denklem 3.8 ile verilir (Weber and Morris, 1963).

$$q_t = k_p t^{1/2} \tag{3.8}$$

Bu denklemde k_p tanecik içi difüzyon katsayısıdır (mg/g.dk ^{½}). $t^{1/2,}$ ye karşı q_t grafiğine geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden k_p hesaplanır. Bu doğrunun orjinden geçmesi tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu gösterir. Doğru orjinden geçmediğinde film difüzyonu ve tanecik içi difüzyonu basamaklarının adsorpsiyonu kontrol ettiğini işaret eder.

3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH^0) ve standart entropi değişimi (ΔS^0), adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini ve fizibilitesini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kulanılarak hesaplanmaktadır.

Langmuir izoterm modelinden elde edilen b sabiti ile ΔG^0 arasındaki ve ΔG^0 ile ΔS^0 ve ΔH^0 arasındaki ilişki Denklem 3.9 ve 3.10 ile verilir:

$$\Delta G^0 = -RT \ln b \tag{3.9}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{3.10}$$

Yukarıdaki iki denklem birleştirilirse

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{3.11}$$

Denklem 3.11 elde edilir. Burada T mutlak sıcaklık (K) ve R ideal gaz sabitidir (8,314 J/mol.K). 1/T' ye karşı lnb grafiğinin eğiminden ΔH^0 ve kesim noktasından ise ΔS^0 değerleri hesaplanır.

ΔH^0 değerinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. ΔG^0 değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun

kendiliğinden meydana gelen bir tepkime ile gerçekleştiğini göstermektedir. $\Delta S^{0'}$ nin pozitif değer alması adsorpsiyonla birlikte çözelti-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

4. KULLANILAN ADSORBAN VE GİDERİLEN AĞIR METALLER

Bu bölümde öncelikle manyezitin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Türkiye'deki ve dünyadaki manyezit yatakları, üretimi, çevresel etkileri ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir. Daha sonra giderilen nikel ve kadmiyum ağır metalleri hakkında bilgi verilmiştir.

4.1. Manyezit

4.1.1. Manyezitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Manyezit; formülü $MgCO_3$ olan, teorik olarak bileşiminde % 52,3 CO_2 % 47,8 MgO ve çok az miktarda Fe_2O_3 bulunan, sertliği 3,4 - 4,5 mohs arasında, özgül ağırlığı 2,9 - 3,1 gr/cm^3 olan mineraldir. Rengi beyaz, sarı veya gri ve kahverengi arasında değişir. Doğada çok küçük kristalli (jel/amorf) ve iri kristalli olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır.

Sert ve kompleks bir mineral olup, serpantin veya benzeri kayaçların bozunma ürünüdür. Jel - amorf manyezit, genellikle saf olarak bulunmakla beraber, bir miktar demir, kireç, alümina ve pek az serbest silis karışmış olabilir. Cevherin kalitesi de içerdiği bileşiklerin miktarlarına göre artar ya da azalır.

Kalsit ve dolomit minerallerinde olduğu gibi, manyezit ısıtılınca bozunup, CO_2 içeriğini kaybetmektedir. 700 ile 1000 °C arasında ısıtılarak kostik kalsine manyezit, 1450-1750°C arasında yapılan ısıl işlem ile % 0,5 CO_2 içeren oldukça yoğun ve sert sinter manyezit, % 0,1'in altında demir içeren saf manyezit elektrik fırınlarında 1700 °C'nin üstünde ısıl isleme tabi tutularak çakmak taşına benzer yoğun bir madde olan ergitilmiş magnezyum oksit elde edilir. Ergitilmiş manyezitin özgül ağırlığı 3,65 gr/cm^3 olup çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir. Magnezyum, gerek metal olarak ve gerekse bileşik halinde bugünkü teknolojinin önemli bir hammaddesidir.

Magnezyum tüketimi, en çok MgO, $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$ gibi magnezyum bileşikleri şeklinde gerçekleşmektedir. Bütün bunların başında toplam dünya tüketiminin % 80' ini kapsayan sinter manyezit yüksek ergime noktası nedeni ile refrakter malzeme endüstrisinin en önemli girdisi durumundadır. MgO ve diğer magnezyum bileşiklerinin en önemli kaynağı manyezittir. Manyezit bir magnezyum karbonat minerali olup tabiatta sık rastlanan bileşiklerden birisidir. Herhangi bir yabancı elementin manyezit içerisinde % 0,1 mertebesinden az veya çok bulunması, manyezitin ekonomik olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceğini belirleyebildiğinden, manyezit mineraline tabiatta, kullanım alanlarının gerektirdiği özelliklerde rastlamak oldukça güçtür. Manyezitte düşük gözeneklilik, yüksek refrakterlik, yüksek mukavemet, hacimsel kararlılık ve kimyasal dayanıklılık aranır. Özgül ağırlık 3,0 gr/cm^3' den büyük olmalı, bor oranı ise % 0,17'den fazla olmamalıdır (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992). Çizelge 4.1'de manyezit mineralinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (DPT, 1995).

Çizelge 4.1. Doğada bulunan bazı manyezit mineralleri ile fiziksel ve kimyasal özelikleri

Mineral Adı	Formül	% MgO	% CaO	% CO_2	Renk	Ö.A. (g/cm^3)	Sertlik
Manyezit kristalin	$MgCO_3$	47,8	-	52,2	Beyaz-siyah+gri	3,0-3,02	3,5-4,0
Manyezit kriptokristalin	$MgCO_3$	47,8	-	52,2	Beyaz+sarı	2,9-3,0	3,5-5,0
Hidromanyezit	$Mg(CO_3)_4(OH)_2$ $4H_2O$	40-45	0,5-5,0	35-40	Beyaz. sarı Beyaz+gri	2,1-2,2	3,5

4.1.2. Türkiye'de ve dünyada manyezit yatakları

Manyezit, amorf - jel manyezit yatakları ve iri kristalli manyezit yatakları şeklinde oluşur. Çok ince kristalli, hatta yer yer amorf olan, hemen hemen hiç demir içermeyen amorf - jel manyezit yatakları, çoğunlukla serpantin kayaçları içinde çeşitli şekil ve boyutlarda bulunur. Serpantin kütlesi boyunca filon, damar, ağ şeklinde olabileceği gibi serpantin kayaçları üzerindeki tortul katmanlar şeklinde de bulunabilirler. En önemli örneklerine Türkiye, Eski Yugoslavya Devletleri ve Brezilya'da rastlanmaktadır. Bu tür manyezitlerin gang mineralleri serpantin, silis mineralleri, demir oksit hidratlar, kil mineralleri, çok seyrek olan kalsit ve dolomittir. Kristalli manyezit yatakları, çoğunlukla bol demir içeren ve büyük yataklar şeklinde daha çok, yaşlı kayaçlarla beraber bulunan manyezit yataklarıdır. Yatakların bulunduğu kayaçlar genellikle dolomit, kireçtaşı ve grafitçe zengin kumlu, killi ve silisli şistlerdir. Bu tür örnekleri Pireneler, Doğu Alpler, Karpatlar ve Urallar ile Sibirya ve Çin'de bulunur. Kireçtaşı veya dolomitte magnezyum bikarbonatlı çözeltilerin etkisi ile oluştuğu sanılan bu tür yataklar, safsızlık olarak dolomit ve kalsit içerirler. Bu manyezitlerin gang mineralleri dolomit ve kalsitten başka talk, klorit, kuvars, hematit, enstatit, diopsit, tremolit ve serpantindir (Çakır, 2007).

Ülkemiz manyezit potansiyeli açısından 160 milyon ton rezervle, dünyada sırasıyla Çin, Kuzey Kore, Eski Sovyetler Birliği Devletleri, Brezilya ve Avusturya' nın ardından altıncı sırada bulunur. Dünya rezervinin % 4,12'si Türkiye'dedir. Ülkemizdeki manyezit yatakları Kütahya – Eskişehir - Bursa, Konya - Güney Anadolu Bölgesi ve Orta Doğu Anadolu Bölgesi olmak üzere üç ayrı bölgede bulunur. 65 milyon ton ile toplam rezervinin % 28'ini içeren Kütahya – Eskişehir - Bursa Bölgesi'nde ocaklar Balıkesir - Bursa, Bilecik, Afyon, Polatlı ve Kütahya ile sınırlanmış alan içinde kalır. Toplam rezervin % 50'sine sahip olan Konya - Güney Anadolu Bölgesi'nde ocaklar Konya - Fethiye ve Adana - Gaziantep illerini içine alan kısımda bulunur. 10 milyon ton ile İç - Doğu Anadolu Bölgesi'nde ocaklar Erzincan, Erzurum, Çankırı, Çorum ve Yozgat illerinde mevcuttur (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

4.1.3. Manyezitin üretim teknolojisi ve üretim miktarı

Manyezit teknolojisi, maden yatağından cevherin üretimi ile başlar. Maden yatağından genellikle açık işletme yöntemleriyle, nadiren de kapalı işletme yöntemleriyle üretilen cevher genel olarak bir zenginleştirme işlemine tabi tutulur. Zenginleştirme işlemi; cevheri gang minerallerinden ayrılmasıdır. Kristal manyezitin karakteristik gang mineralleri dolomit, biyotit, talk, kuvars, jel manyezitin ise serpantin ve opaldir. Genel olarak manyezit; el ile ayıklama, ağır ortam, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, flotasyon ve optik yöntemler ile zenginleştirilmektedir. Hidratasyon, dereceli kalsinasyon, kalsinasyon ve gravite gibi diğer zenginleştirme yöntemleri de kullanılabilmektedir.

El ile ayıklama, manyezit ile gang mineralleri arasındaki renk farkından yararlanılarak yapılan zenginleştirmedir. Uygulanan tane boyutu 25 mm' den daha büyük olması gerekmektedir. Optik ayırıcılardan yararlanılarak da ayırma yapmak mümkündür.

Ağır ortamla zenginleştirme, manyezit ile gang mineralleri arasındaki yoğunluk farkından yararlanılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Ağır ortam kabı olarak koni tambur ve siklon kullanılmaktadır. Ağır ortam oluşturmak için 6,7 - 6,9 gr/cm^3 yoğunluktaki atomize ferrosilikon kullanılmaktadır.

Manyetik ayırma, serpantinin manyetik özelliği manyezitten daha fazla olması nedeniyle uygun tane iriliklerinde yapabilmektedir.

Elektrostatik ayırma, manyezit ile gang mineralleri arasında az da olsa dielektrik katsayı farkı ile gerçekleştirilir. Ancak uygulamada pahalı olduğu için nadiren uygulanır.

Flotasyon ile zenginleştirme yönteminde, karbonatlar, silikatlar ve demir oksit hidratlardan manyezitin ayrılması için toplayıcı olarak genellikle yağ asitleri ve sabunlar kullanılır. Flotasyon hafif alkali ortamda yapılır. Su içinde erimiş bulunan kalsiyumu çöktürmek için soda, kalgon, sodyum silikat gibi maddeler kullanılmaktadır. Bastırılması istenen gangın cinsine göre sodyum sülfür, sodyum silikat ve tannik asit gibi bastırıcılar

kullanılır. Yüzdürülen mineralle yüzmesi istenmeyen mineral benzer kimyasal yapıda olduğundan bastırıcıların dikkatle seçilmesi ve miktarının iyi ayarlanması gerekir.

Hidratasyon yoluyla ayırma işleminde, kalsine manyezit su ve su buharı ile ıslatılarak bekletilir. Bu karışım elekten geçirilerek kısmen temizlenir. Dereceli kalsinasyon yönteminde, manyezit, kalsit ve dolomitten daha düşük sıcaklık derecelerinde kalsine edilir. Hammadde, manyezitin kalsine olduğu sıcaklıkta kalsine edilir. Bu sırada manyezit sertliğini kaybeder ve daha sert olan kalsit, dolomit ve silikatlardan öğütülerek ayrılır.

Kalsinasyon ve yerçekimi ile ayırma, manyezit ve silisyumlu bileşik içeren hammaddenin derişimi artırılmadan önce 600 - 900 °C sıcaklıklarda kalsine edilir. Bu işlem esnasında manyezit kısmen veya tamamen ayrışarak 1,3 - 1,9 g/cm^3 görünür özgül ağırlık kazanır. Silisyumlu bileşik ise, sadece toplam suyunu kaybeder ve 2,2 - 2,3 g/cm^3 görünür özgül ağırlık kazanır. Böylece yoğunluk farkından yararlanarak ayırma yerçekimi ile gerçekleştirilir. Sulu ortamlarda yerçekimi ayırması kostik kalsine manyezitin su almasına ve görünür yoğunluğun 1,9 - 2,1 g/cm^3' e yükselmesine neden olur (DPT, 1995)

Hammadde olarak manyezit, dünya piyasalarında ham parça manyezit, kostik kalsine manyezit, sinter manyezit, refrakter sinter manyezit ve ergitilmiş manyezit gibi ticari ürünler olarak arz edilmektedir.

Türkiye'de Kütahya'da KÜMAŞ 180.000 ton/yıl sinter manyezit, Eskişehir'de Manyezit A.Ş. 80.000 ton/yıl sinter manyezit, Konya'da Konya Krom Manyezit San. A.Ş. 35.000 ton/yıl sinter manyezit ve Eskişehir, Kütahya Tavşanlı'da Comag San. A.Ş. 40.000 ton/yıl kostik kalsine manyezit üretmektedir (DPT, 1995).

4.1.4 Manyezit endüstrisinin çevresel etkileri

Hammadde olarak manyezit işleyen tesisler, genellikle hammadde kaynaklarına yakın yerlerde kurulmaları ve bu tesislerin yerleşim merkezlerinden uzak olmaları nedeni ile madencilik ve işletme faaliyetleri çok fazla çevresel sorunlar yaratmamaktadır. Kalsinasyon tesislerinin çok miktarda toz çıkarmaları yeni geliştirilmiş elektro filtre gibi sistemlerle

çözümlenmiştir. Ancak işlemler sırasında çıkan ve atmosfere bırakılan karbondioksit gazının çevre açısından olumsuz etkileri bulunmaktadır. Manyezit tesislerinde üretime uygun olmayan nitelikteki manyezit artıkları hiçbir şekilde değerlendirilmeyip üretim alanlarında stoklanmaktadır.

4.1.5. Manyezit minarellerinin kullanım alanları

Üretilen manyezit cevherinin % 90 'dan fazlası kostik kalsine manyezit ve sinter manyezite dönüştürülerek refrakter tuğla yapımında kullanılmaktadır. Kostik kalsine manyezit; tarım, inşaat, ilaç, genel kimya, kağıt, otomotiv ve uranyum endüstrilerinde kullanım alanına sahiptir. % 10 oranında ham manyezit ise, magnezyum tuzları ve ilaç üretimi ile çimento, kağıt ve şeker endüstrilerinde kullanılır (DPT, 1995).

4.2. Nikel

4.2.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

1751' de Cronsted tarafından bulunan ve adlandırılan nikel, yerkabuğunda doğal olarak bulunan 24. elementtir. Nikel, sert, gümüşümsü, ağır bir metaldir. Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 4.2.'de verilmiştir (The Merck index, 1983).

Nikel elementinin, klor, kükürt ve oksijenle yapmış olduğu bileşiklerin çoğu, suda kolaylıkla çözünür ve karakteristik olarak yeşil renktedir. Nikel, sulu ortamda Ni^{2+} halinde bulunmaktadır. Nikel ve oluşturduğu bileşikler, karakteristik koku ve tada sahip değildir.

Çizelge 4.2. Nikel elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atomik numarası	28
Atomik kütlesi	58,71 g/mol
Yükseltgenme basamağı	2 (nadiren 1, 3, 4)
Yoğunluğu	8,90 g/cm^3 (20 °C)
Elektronegatifliği	1,8 Pauling ölçeği
Kaynama noktası	2730 °C
Erime noktası	1455 °C
İyonik yarıçapı	0,069 nm (2+) ; 0,06 nm (3+)
Doğal izotopları	58 (% 67,76); 60 (% 26,16); 61 (% 1,25);62 (% 3,66); 64 (% 1,16)
Yapay izotopları	56; 57; 59; 63; 65; 67
Renk	Koyu gri (toz veya kristal)
Elektriksel özdirenci	$6{,}9.10^{-8}$ Ω.m (20 °C)

4.2.2. Tabiatta bulunuşu

Nikel, yerkabuğunda çoğunlukla demirle birlikte sülfürler, arsenür ve silikatları şeklinde bulunur ve atmosferdeki doğal kaynağının kasırgadan kaynaklanan tozlar ve volkanlardan çıkan gazlardan gelen tozlardan olduğu belirtilmiştir (DPT, 2001a). Her yıl 150.000 tonu doğal kaynaklardan; 180.000 tonu insan kaynaklı olarak (nikel bileşikleri ve alaşımlarının imhası, endüstriyel üretim ve kullanım, fosil yakıtlarının tüketiminden kaynaklanan) 330.000 ton nikel, doğaya karışmaktadır (Filiz, 2007). Nikel, toprak erozyonu

sonucu nehirlerde doğal olarak bulunmaktadır. Yerleşim bölgelerinde asbestteki nikel seviyesi topraktan dört kat fazladır. Yapılan analizlerde bazı göktaşlarında da % 20 oranında nikel tespit edilmiştir.

Nikel, endüstriyel süreçlerde metallerin kullanımı ve atıkların yakılmasından, nikel madenciliğinden ve arıtma işlemlerinden yayılarak atmosfere salınmaktadır. Yağ ve kömür yakarak elektrik üreten işletmeler ve çöp yakma fırınları tarafından da atmosfere nikel verilmektedir.

4.2.3. Kullanım alanları

Endüstride nikel; nikel arıtma tesisleri, elektrokaplama, paslanmaz çelik ve nikel kadmiyum pillerin üretiminde yer almaktadır. Saf nikel, elektron tüplerinde ve kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Demir, bakır, krom ve çinko gibi bazı metallerle alaşım oluşturabilir. Demir ve krom alaşımı içeren paslanmaz çelik, % 35 oranında nikel içermektedir.

Kimya endüstrisinde: nikel alaşımları olarak metal korozyonuna maruz yerlerde, bazik çözeltilerin taşınması ve muhafazasında; petrol endüstrisinde; fabrikasyon ürünlerde: çatal, bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer birçok ev ve hastane aletlerinin yapımında; uçak ve gemi endüstrisinde: nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında, ayrıca uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak; motorlu araçlar ve parçalarında; elektrikli makinalar ve parçalarında; yapı malzemelerine, sıvı ve katı yağlarda hidrojenasyonu sağlamak üzere; batarya ve yakıt hücrelerinde ve seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak kullanılır (DPT, 2001a).

4.2.4. Etkileri

Nikel içeren ürünlerin fazla tüketimi, nikel ve bileşenlerinin üretimi, kullanımı ve imhasında oluşan çevre kirliliği kaçınılmazdır. İnsanlar nikele, solunum yoluyla, ağız yoluyla, içme suyuyla, bazı gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Bu kirlilik, nikelin deriyle temasından oluşan nikel alerjisi, akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara yol açmaktadır. Nikel bileşiklerine maruz kaldıktan sonra nikelden kaynaklanan deri iltihabı, ellerde kabarıklık ve deri üzerinde leke ve kızarıklıkla başlar. Kronik nikel iltihabı, cildin kalınlaşmasına neden olur. Endüstriyel ülkelerde nikel kaynaklı deri iltihabı, kadınlarda % 7 - 10 arasında, erkeklerde % 1 - 2 arasında olup bu oranlar kadınlarda % 20' ye kadar çıkabilmektedir. Nikel alaşımını içeren mücevherler, madeni paralar ve yemek tencereleri en çok kadınlarda nikel alerjisine sebep olmaktadır. Nikel iltihabı, kalıcı olan deri hastalıkları arasında en yaygın olanıdır. Nikelin yüksek dozlarda (>7 μg Ni/kg gün) ağız yoluyla alınmasından sonra nikel ekzaması daha da kötüleşmektedir. Nikelin ortalama günlük alım miktarı, yaklaşık olarak 2 - 3 μg/Ni/kg gün' dür. Klinik çalışmalara göre 2,5 mg nikel sülfürün ağız yoluyla alınmasının 28 hastadan 17' sinde kronik nikel ekzamasını daha da kötüleştirdiği, düşük nikel alımının da 17 hastadan 9' unda klinik belirtileri geliştirdigi belirtilmiştir (Schäfer et al., 1999).

4.3. Kadmiyum

4.3.1. Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Gümüş beyazı, açık mavi renkli parlak bir metaldir. Keskin bir aletle kolayca kesilebilir. Kuru havada kararlıdır, nemli havada yavaşça oksitlenir ve su buharı ile kadmiyumoksit ve hidrojen vererek tepkimeye girer. Suda çözünmez, seyreltik HNO_3 ile hızlı, sıcak HCl ile ise yavaş tepkime verir. Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.3' te verilmiştir (DPT, 2001b).

Çizelge 4.3. Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom Numarası	48
Atom Kütlesi	112,41 g/mol
Yükseltgenme Basamağı	2
Yoğunluğu	8,64 (g/cm^3)
Elektronegatifliği	1,83 Pauling ölçeği
Kaynama Noktası	765 °C
Erime Noktası	320,9 °C
İyonik Yarıçapı	0,097nm(2+)
Doğal İzotopları	114 (%28,86), 112 (%24,07), 111 (%12,75), 110 (%12,39), 113 (%12,26), 116 (%7,58), 106 (%1,22), 108 (%0,88)
Yapay İzotopları	103 - 121
Renk	Gri
Elektriksel Özdirenci	$9,6.10^{-8}$ Ω.m (20 °C)

4.3.2. Tabiatta bulunuşu

Kadmiyum elde etmek için başlı başına işlenen bir mineral mevcut değildir, çinko cevherlerinde bulunur. Sfalerit, katı çözelti halinde kadmiyum sülfür içerir. Bazı çinko konsantreleri % 1 kadar kadmiyum içerseler de kadmiyum miktarı genel olarak, çok az bir oran ile % 0,5 arasında değişir. Dünyanın bazı bölgelerinde daha zengin kadmiyum rezervlerinin bulunduğu da bilinmektedir. Kadmiyum, çinkosülfatın saflaştırılmasında, çamur halindeki çinko cevherinin kızdırılması sırasında buhar halinde elde edilir. En çok

bilinen kadmiyum minerali, bir sülfür olan grinokit (CdS) olup, genel olarak bir sarı tabakaya veya sfalerit ile kaplanmış olarak bulunur (Adriano, 2001).

4.3.3. Kullanım alanları

En yaygın kullanımı elektrokaplama alanıdır. Hafif lehim ve alüminyum lehimlerinde, kolay eriyebilen alaşım yapımlarında, kadmiyum buhar lambalarında, boya, mürekkep ve plastiklerde, sentetik elyaflarda, güç transfer tellerinde, seramikte kullanılan temel renklendiricilerde, fotoelektrik hücrelerde, ultraviyole güneş ışınlarını fotometresinde ve Ni - Cd pillerinde yaygın olarak kullanılır. Nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda ve dişçilikte ise toz halinde amalgam olarak (1Cd : 4Hg) kullanılır. Kadmiyum kullanım alanlarından atık kaynağı olarak en önemlisi metal kaplama endüstrileridir (Adriano, 2001).

4.3.4. Etkileri

Ağır metaller içerisinde en zehirli metallerden birisidir. Kadmiyum, bitkilerin dokularında ve hayvanların böbrek, karaciğer gibi bazı organlarında birikme eğilimimdedir. Kadmiyum ve tuzlarının ağızdan alınması sonucu tükürük salgısı artışı, tıkanma, kusma, karın ağrısı, anemi, böbrek bozuklukları, ishal ve kabızlık gibi belirtiler ortaya çıkar. Toz ve buharlarının solunması, öksürük, boğaz kuruluğu, nefes darlığı, baş dönmesi, kusma, göğüs ağrısı, alt solunum yolu enfeksiyonu, bazen akciğerde kanama ve hiç idrar yapamama şeklinde belirtilerin ortaya çıkmasına sebep olur. Kadmiyum etkisi ile, böbreküstü bezi etkileri, kansızlık, kadın erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra kadmiyum kemikleri onaran mekanizmayı bozar; kemiklerin içlerindeki boşluklara yerleşerek iskeletin vücudu taşımasını güçleştirir. Kadmiyumun suya karışması ise, çinko üretim tesislerinde çinko

eritimi sırasında yan ürün olarak çıkan kadmiyumlu buharın ve kadmiyum kullanılan endüstrilerinin çıkan atıksuların su kapanlarına verilmesiyle gerçekleşir (Adriano, 2001).

5. NİKEL VE KADMİYUM GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sulu çözeltilerden ve atıksulardan adsorpsiyonla ağır metal giderimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu bölümde doğal ve işlem görmüş mineraller ve killerle nikel ve kadmiyum giderimi konusunda yapılan bazı çalışmalardan özet bilgiler sunulmuştur.

Angove ve arkadaşlarının (1998) Cd(II)' nin kaolin üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada pH 5,5 için yapılan deneylerin sonuçlarından tüm sıcaklık denemelerinde Cd(II) - kaolin etkileşiminin Langmuir izoterm modeline uyduğu sonucuna varmışlardır. Asit aktivasyonu ile kaolinin adsorpsiyon kapasitesinin 15,9 mg/g'dan, 21,4 mg/g'a arttığı, montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesinin ise 86,4 mg/g'dan 92,1 mg/g'a arttığı belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerden sistemin endotermik olduğunu ve azalan entropi gözlendiğini belirtmişlerdir.

Lopez ve arkadaşları (1998), atık sulardan metal giderimini inceledikleri çalışmada kırmızı çamur üzerine Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunu incelemiş, sürecin Langmuir izotermine uygun olduğu ve maksimum Langmuir kapasitesitelerinin sırasıyla 19,72 mg/g, 12,59 mg/g, 10,95 mg/g ve 10,57 mg/g olduğu bulunmuştur.

Vengris ve arkadaşları (2001) nikel, bakır ve çinko giderimi için, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile modifiye edilmiş kil kullanmışlardır. Modifikasyon sonrasında nikel, bakır ve çinko için giderim kapasiteleri önemli derecede artış göstermiştir. Çalışma şartları pH: 6,7 - 7,0; sıcaklık 20 °C; başlangıç metal derişimi 10 - 200 mg/ L; denge süresi 24 saat; 0,5 katı - sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon Langmuir modeli ile tanımlanmış ve giderim kapasitesi Ni için 2,75 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Nehir sedimenti üzerine kadmiyum adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada 0 - 75 μm sediment fraksiyonu için Freundlich adsorpsiyon kapasitesini 1,7 mg/g ve Langmuir

adsorpsiyon kapasitesini 7,5 mg/g olarak bulunmuştur (Jain, 2001). Perlit kullanarak kadmiyum adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada, sürecin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin 0,6 mg/g olduğu bulunuştur (Mathialagan and Viraraghavan, 2002).

Gupta ve arkadaşları (2003), Ni(II) iyonlarının uçucu kül kullanarak giderimini incelemişler ve sürecin Langmuir ve Freudlich izotermine uygun olduğunu ve maksimum Langmuir kapasitesinin 0,48 - 0,99 mg/g olduğunu belirlemişlerdir.

Jeon ve arkadaşları (2003), yaptıkları bir çalışmada Fe(II) ve diğer iki değerlikli Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(II) iyonlarının hematit üzerine adsorpsiyon kinetiğini tekli ve çoklu sistemler için yüksek metal/adsorban oranları için incelemişlerdir. Hematitle iki değerlikli metallerin giderim seviyeleri Fe $\geq$ Zn > Co $\geq$ Ni > Cd şeklinde sıralanmıştır. Her metal için incelenen adsorpsiyon süresi hızlı adsorpsiyon basamağının ardından 1 ile 5 gün arasında devam eden yavaş basamakla tamamlanmıştır. Adsorbanın yüzey yüklerinin, ara yüzeydeki yüzey alanının ve gözenek türünün adsorpsiyon kapasitesini etkilediği belirtilmiş ve Fe(II) ile yer değiştiren metallerin adsorplanma seviyelerinin Cd > Zn ~ Ni > Co şeklinde olduğu gözlenmiştir. Düşük kaliteli fosfat üzerine kadmiyum adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada ise sürecin Freundlich ve Langmuir izotermlerine uyduğu bulunmuştur (Kandah, 2004).

Gupta ve Bhattacharyya (2006), kaolin, montmorillonit, bu adsorbanların zirkonyum baskılanmış türevleri ve aktifleştirilmiş formlarını Cd(II) giderimiinde adsorban olarak kullandıkları çalışmada absorbsiyon kapasitesinin ortamın pH'ından etkilendiğini ve metal-adsorban etkileşiminde asitliğin artmasıyla birim adsorban başına adsorplanan metal miktarının azaldığı sonucuna varmışlardır. Çalışma sonucunda maksimum Langmuir kapasitesi kaolin, asit ile aktive edilmiş kaolin, montmorillonit ve asit ile aktive edilmiş montmorillonit için sırasıyla, 3,0 mg/g, 11,4 mg/g, 26,2 mg/g ve 33,2 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve düzensizliğin arttığı gözlenmiştir.

Bhattacharyya ve Gupta (2008), nikel ve bakırın doğal ve asit ile aktive edilmiş kaolin ve montmorillonit ile adsorpsiyonunu incelemişler ve adsorpsiyonun kuvvetle ortamın pH'sına bağlı olduğunu, dengeye gelme süresinin nikel için 180 dakika olduğunu sürecin kinetiğinin yalancı ikinci mertebeye, izoterminin de Langmuir izotermine uyduğunu, maksimum Langmuir kapasitenin 7,1 - 21,3 mg/g ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu saptamışlardır.

Alemayehu ve Lennartz (2010), düşük maliyetli adsorban olarak farklı kimyasal özelliklere ve yüzey özelliklerine sahip Scoria (VSco) ve Pumice (VPum) volkanik kayaçlarını kullanarak yaptıkları çalışmada, kullanılan örnekler üzerine Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) metallerinin, adsorpsiyonunu karşılaştırmalı olarak metallerin çözeltide birlikte ve tek tek bulunmaları durumları için incelemiştir. Adsorpsiyon sürecini kesikli sistemde uygulamış ve en uygun şartları pH: 5,0; sıcaklık 24,9 °C; temas süresi 24 st; adsorban/çözelti oranını 1:20; tane boyutuna göre başlangıç derişimini 0,5 ile 50 mg/L olacak şekilde belirlenmişlertir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modeline ve adsorpsiyon izoterminin de Langmiur ve Freundlich izotermlerine uygun olduğu belirlenmiştir. Kullanılan örneklerden VSco ve VPum üzerine Ni(II)'in maksimum adsorplanma kapasitesi sırasıyla 0,98 ve 1,19 mg/g olarak bulunmuştur.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde manyezit artığının adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak için yapılan kesikli adsorpsiyon deneyleri anlatılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilerek, deney yöntemi ve çalışma koşulları açıklanmıştır.

6.1 Malzeme

6.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından alınmıştır. Çalışmalarda $NiCl_2.6H_2O$, $3CdSO4.8H_2O$, NaOH ve HNO_3 kimyasalları kullanılmıştır. Tüm çözelti hazırlama işlemlerinde distile su kullanılmıştır.

6.1.2. Kullanılan aletler

Deneylerin yürütülmesinde pH metre (Hanna HI 8314), atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Thermo ICE 3300), sıcaklık kontrollü çalkalayıcılı su banyosu (Nüve), etüv (Binder), analitik terazi (Radwag AS220), elekler (ASTM) ve mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmıştır.

6.1.3. Kullanılan adsorban

Deneylerde kullanılan adsorban KÜMAŞ tesisi ocaklarından sağlanmıştır. Çeneli kırıcı ile 20 mm tane boyutunun altına düşürülen artık bilyalı değirmende öğütülmüştür, ASTM standartlı elekler kullanılarak, kesikli sarsmalı eleme tekniği ile farklı boyutlara sınıflandırılmıştır. Elenen örnekler 100°C'deki etüvde 5 saat kurutulup, stoklanmıştır. Deneylerde -75 μm tane boyutlu artık kullanılmıştır. Manyezit artığının kimyasal analizi

XRF ARL 8610 model X-ray floresans cihazı ile yapılmıştır. Manyezit artığının kimyasal bileşimi Çizelge 6.1' de verilmiştir. Manyezit artığının mineral yapısı X-ray difraktogram (XRD) analiziyle incelenmiştir. XRD analizleri Philips X'pert Pro model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizi artığın büyük oranda manyezit ($MgCO_3$) ve daha düşük oranlarda kuvars (SiO_2) ve dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) içerdiğini göstermektedir (Çakır, 2007).

Çizelge 6.1. Manyezit artığının kimyasal bileşimi

Bileşen	MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	K_2O	P_2O_5	Na_2O	TiO_2	K.K
% ağırlıkça	37,80	11,17	6,25	0,77	0,13	0,05	0,01	0,01	<0,01	<0,01	43,70

6.1.4. Kullanılan çözeltiler

Nikel Çözeltisi: 50 mg/L'lik stok Ni^{2+} çözeltisi hazırlamak için 0,2034 g olarak tartılan $NiCl_2.6H_2O$, 1L'lik balon jojede distile su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile 1L hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

Kadmiyum Çözeltisi: 50 mg/L'lik stok Cd^{2+} çözeltisi hazırlamak için 0,1140 g olarak tartılan $3CdSO_4.8H_2O$, 1L'lik balon jojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile 1L hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme ile hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

6.2. Deney Yöntemi

Manyezit artığı kullanılarak, sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesini incelemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. pH, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon

üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesinde adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve giderim verimi Denklem 6.1 ve 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} xV \tag{6.1}$$

$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \tag{6.2}$$

Burada, C_0 çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L), C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L), m adsorban miktarı (g), V ise çözelti hacmi (L)'dir.

6.2.1. pH etkisi

Her iki metal ve adsorban için uygun olan pH değerinin bulunması amacıyla adsorpsiyon işlemi pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 değerlerinde yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri seyraltik HCl ve NaOH çözeltileriyle ayarlanmıştır. pH değerleri 2-8 arasında ayarlanan 10 mg/L derişimli metal çözeltilerinden 50'şer mL ve adsorbandan nikel ve kadmiyum için 0,01'er g alınarak, 100 mL'lik kapaklı erlenlerde, 25°C'de 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Daha sonra mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülen çözeltilerin derişimleri atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle (AAS) belirlenmiştir.

6.2.2. Adsorban dozunun etkisi

Bu çalışma minimum adsorban dozu ile en iyi giderim veriminin elde edilmesini sağlamak için yapılmıştır. 100 mL'lik erlenlerin içerisine; nikel için 0,01; 0,02; 0,03; 0,05;

0,10; 0,15; ve 0,20 g; kadmiyum için 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,1 ve 0,20; 0,30; 0,,40; 0,50 g tartılan adsorbanlar üzerine önceden hazırlanmış olan 10 mg/L'lik çözeltilerden 50'şer mL konulmuştur. 25 °C sıcaklıkta her bir adsorban miktarı için 24 saat çalkalanan çözeltiler süzüldükten sonra çözeltideki metal iyonu derişimi AAS'de belirlenmiştir.

6.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Temas süresinin etkisini incelemek için 100 mL'lik erlenlere 50 mL metal çözeltisi ve nikel için 0,15 g, kadmiyum için 0,01 g adsorban ilavesi ile 5, 10; 20; 30; 45; 60; 120, 180; 240; 300, 360, 420, 480, 720, 1440; 2160 ve 2880 dakika süreyle 25 °C; 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Örnekler süzüldükten sonra çözeltideki metal iyonu derişimi AAS'de belirlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılmıştır.

6.2.4. Başlangıç çözelti derişiminin etkisi

Hazırlanan 50 mg/L metal stok çözeltilerden her bir metal için 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu farklı derişimlerdeki çözeltilerden 50'şer mL ile adsorbandan nikel için 0,15 mg ve kadmiyum için 0,01 mg alınarak 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklıklarda 24 saat çalkalanmıştır. Dengeye gelen metal-adsorban örnekleri süzülerek adsorban ve çözelti ayrılmıştır. Bu süzüntülerin gerekli seyreltmeler yapılarak metal derişimleri belirlenmek için AAS ile ölçümü yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermini belirlemek için denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Ayrıca Langmuir sabiti (b) ve termodinamik bağıntılar kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

6.2.5. Metal iyonlarının tayini

Nikel ve kadmiyum iyonu miktarları atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (Thermo ICE3300) sırayla 232 ve 228,8 nm dalga boylarında hava-asetilen alevinde ölçülmüştür.

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

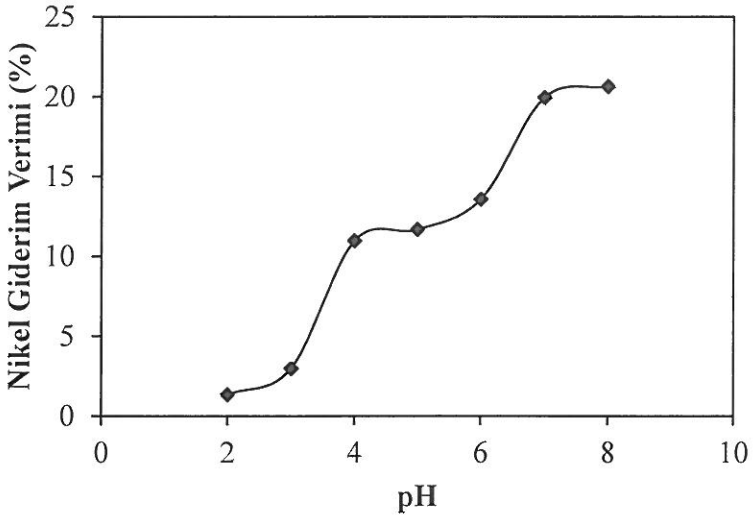
7.1. Nikel Adsorpsiyonu

7.1.1. pH etkisi

Nikel adsorpsiyonuna pH'ın etkisi nikel çözeltisinin pH değeri 2-8 arasında ayarlanarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1 ve Şekil 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi (Adsorban dozu: 0,01 g; başlangıç çözelti derişimi: 10mg/L; sıcaklık: 25 °C; temas süresi:1440 dk)

pH	q (mg/g)	Giderim Verimi (%)
2	0,56	1,35
3	1,37	2,98
4	4,63	10,98
5	4,84	11,68
6	5,46	13,57
7	7,68	19,94
8	9,10	20,63



Şekil 7.1. pH'ın nikel giderim verimine etkisi

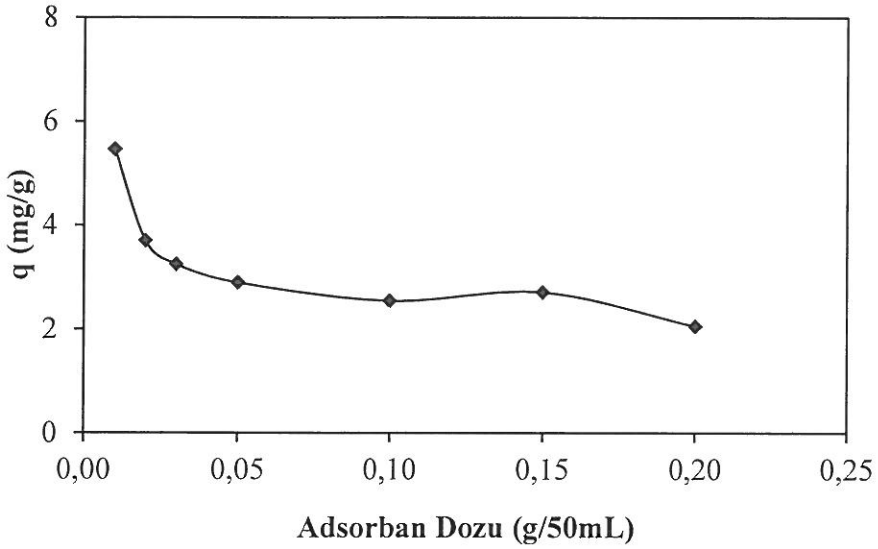
pH değeri arttıkça nikel giderim verimi artmıştır. Bu durum adsorbanların yüzeyindeki aktif merkezlerle ilgilidir. Adsorban düşük pH değerlerinde pozitif yüklüdür ve adsorpsiyon merkezleri için H^+ ve metal iyonları rekabeti artmaktadır. pH arttığı zaman aktif yüzeylerin negatif yüklenmesi ile rekabet azalmaktadır. Sonuç olarak elektrostatik kuvvetlerden dolayı pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır. Maksimum giderim verimi pH 6'dan büyük değerlerde elde edilmiştir. pH 6'dan büyük pH değerlerinde nikel iyonunun hidroksit şeklinde çökmesi nedeniyle adsorpsiyon verimindeki artış oranı yüksek elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre diğer deneyler pH 6'da yapılmıştır.

7.1.2. Adsorban dozunun etkisi

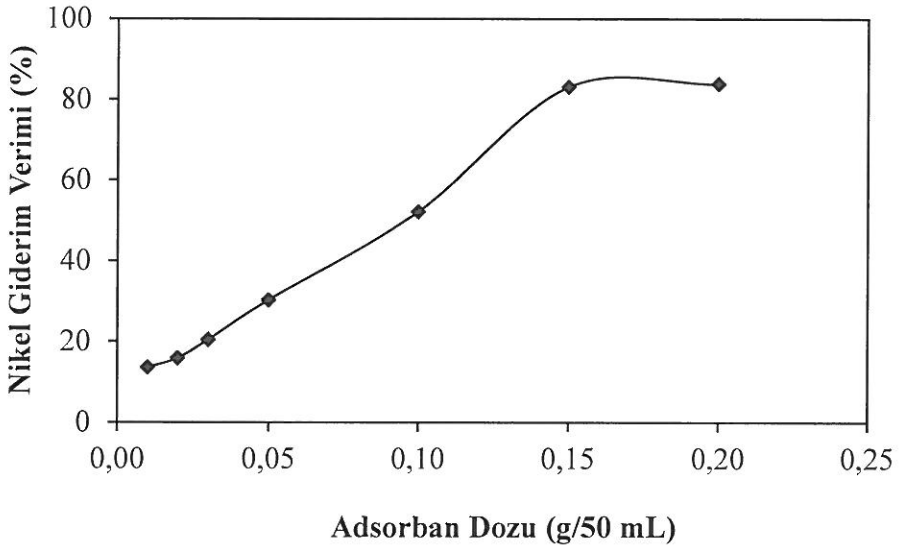
Nikel adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi 0,01-0,20 g/50 mL aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2 ve Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi (pH: 6; başlangıç çözelti derişimi: 10 mg/L; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 1440 dk)

Adsorban Dozu (g/50mL)	**q (mg/g)**	**GiderimVerimi (%)**
0,01	5,46	13,57
0,02	3,71	15,88
0,03	3,25	20,45
0,05	2,90	30,30
0,10	2,55	52,19
0,15	2,71	83,09
0,20	2,06	83,83



Şekil 7.2. Adsorban dozunun nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 7.3 Adsorban dozunun nikel giderim verimine etkisi

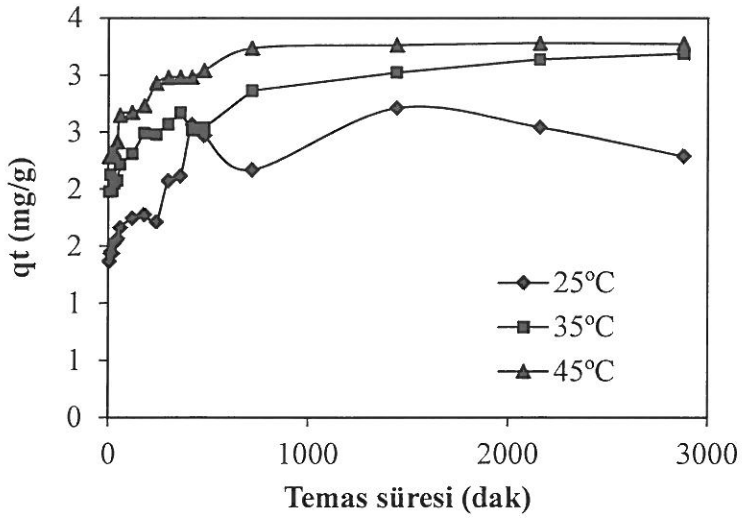
Adsorban miktarının artması ile nikel giderim verimleri artmıştır. Adsorban miktarının 0,15 g'dan büyük değerleri için giderim verimi biraz azalmış ve sabitlenmiştir. Giderim verimindeki bu artışa, adsorbanın yüzey alanındaki artışa bağlı olarak nikel iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artması neden olmaktadır. En uygun adsorban dozu 50 mL nikel çözeltisinde 0,15 g manyezit artığı olarak saptanmıştır.

7.1.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Nikel adsorpsiyonuna temas süresi ve sıcaklığın etkisi 5-2880 dk zaman aralığında ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3 ve Şekil 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7.3. Temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi (pH: 6; başlangıç çözelti derişimi: 10 mg/L; adsorban dozu: 0,15g)

Temas Süresi (dk)	q_t (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25 °C	**35 °C**	**45 °C**	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
5	1,36	1,98	2,28	41,71	58,67	69,42
10	1,44	2,13	2,29	43,92	63,05	69,92
20	1,44	1,98	2,33	43,96	58,98	70,64
30	1,52	2,05	2,34	46,51	60,92	71,50
45	1,56	2,07	2,41	47,74	60,57	73,28
60	1,66	2,21	2,65	50,80	66,13	80,54
120	1,74	2,31	2,67	53,85	68,80	81,15
180	1,77	2,49	2,73	54,03	74,20	83,12
240	1,71	2,48	2,93	52,40	73,97	88,97
300	2,07	2,57	2,98	63,51	76,28	90,70
360	2,11	2,67	2,98	64,66	79,44	91,04
420	2,56	2,51	2,98	78,48	74,76	90,58
480	2,47	2,54	3,04	75,40	75,63	92,31
720	2,17	2,86	3,23	66,33	84,95	98,48
1440	2,71	3,02	3,26	83,09	89,69	99,71
2160	2,54	3,13	3,28	77,40	93,37	99,91
2880	2,29	3,19	3,27	70,23	94,68	99,91

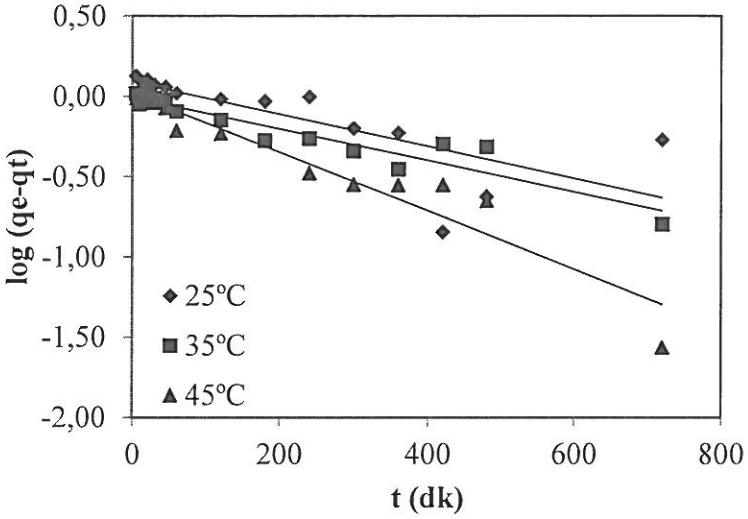


Şekil 7.4. Temas süresinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine etkisi

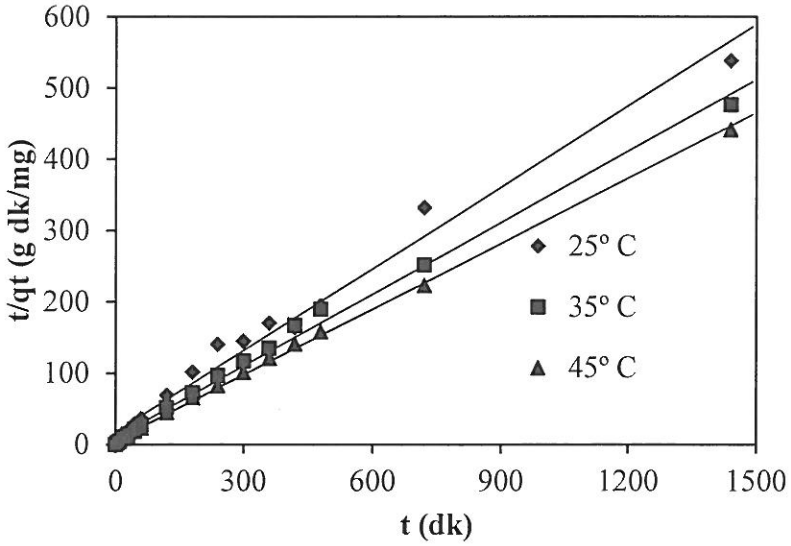
Temas süresinin ve sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalardan adsorpsiyon kapasitesinin temas süresi ve sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 45 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Belirli bir süre sonunda adsorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon dengesi 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklıklar için sırasıyla yaklaşık 1440 dk, 720 dk ve 720 dk'da kurulmuştur. Adsorpsiyonun sıcaklık ile artması, nikel adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir.

7.1.4. Adsorpsiyon kinetiği

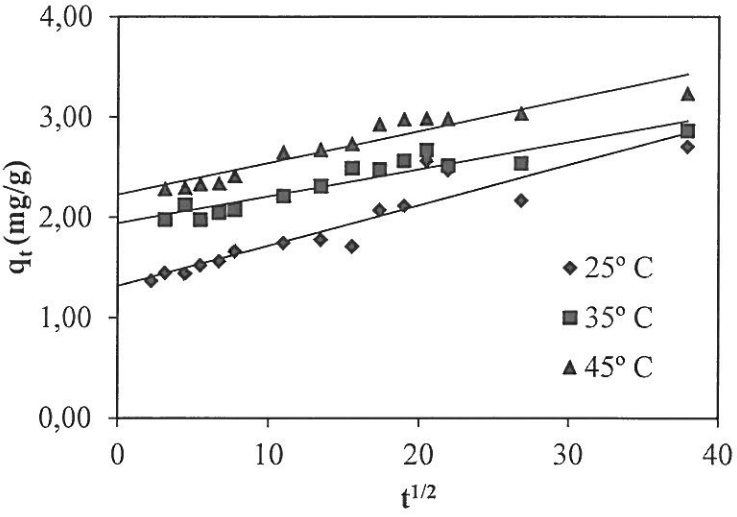
Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri farklı temas sürelerinde elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 7.5 – Şekil 7.7'de verilmiştir. Kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.5. Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 7.6. Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 7.7. Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon model eğrileri

Çizelge 7.4. Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

T (°C)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece			Tanecik içi difüzyon	
	q_e (mg/g)	k_1 (1/dk)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg dk)	R^2	k_p (mg/g $dk^{1/2}$)	R^2
25	1,23	$2,30x10^{-3}$	0,5634	2,65	$8,06x10^{-3}$	0,9816	0,040	0,8526
35	1,02	$2,30x10^{-3}$	0,8884	2,99	$11,55x10^{-3}$	0,9945	0,027	0,8792
45	1,04	$4,15x10^{-3}$	0,9186	3,27	$16,60x10^{-3}$	0,9986	0,032	0,9043

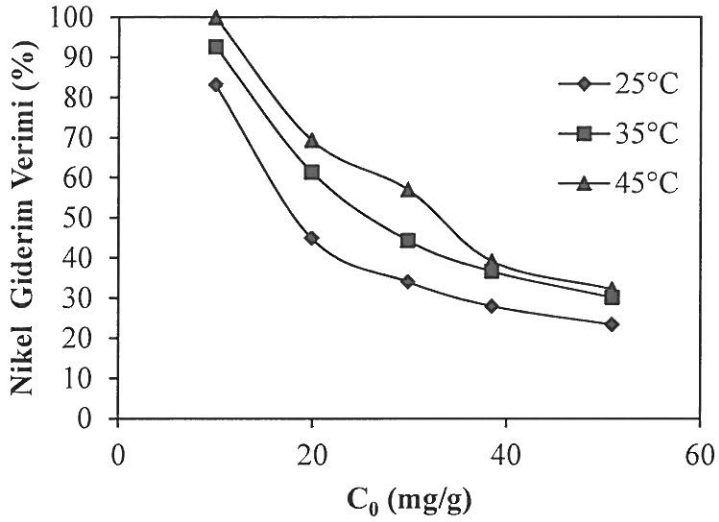
Üç kinetik modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyum sağladığı görülmektedir (Çizelge 7.4). Ayrıca bu modelle hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel olarak elde edilen değerler ile uyumludur. Sıcaklıktaki artış ile hız sabitlerindeki artma adsorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

7.1.5. Başlangıç çözelti derişiminin etkisi

Nikel adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 10-50 mg/L çözelti derişimi aralığında ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.5 ve Şekil 7.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.5. Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine ve nikel giderim verimine etkisi (pH: 6; adsorban dozu: 0,15g; temas süresi:1440 dk)

Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	q_e (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
10	2,71	3,02	3,26	83,09	89,69	99,71
20	2,96	4,07	4,65	44,91	61,37	69,34
30	3,37	4,37	5,72	33,98	44,29	56,95
40	3,60	4,72	5,07	27,97	36,62	39,17
50	3,94	5,12	5,53	23,34	30,12	32,18

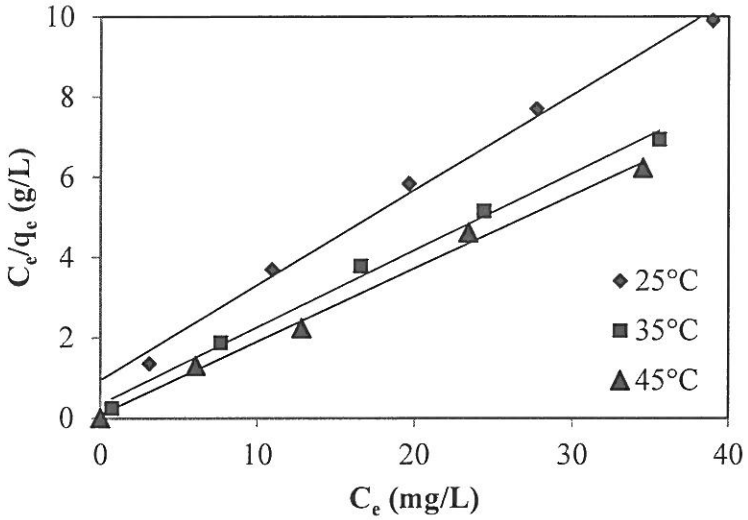


Şekil 7.8. Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda nikel giderim verimine etkisi

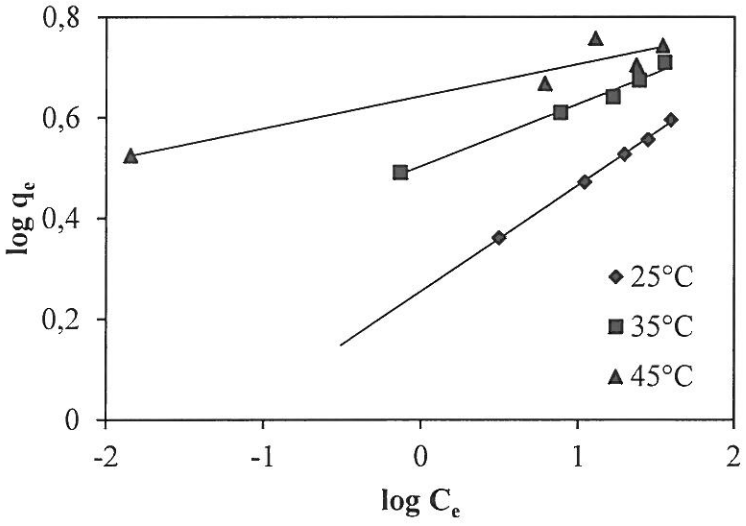
Çizelge 7.5 ve Şekil 7.8 incelendiğinde başlangıç nikel derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artmasına karşın, nikel giderim verimi azalmıştır. Bu durum nikel iyonu başına düşen aktif merkez sayısının azalması ve yüksek derişimlerde adsorbanın doygun hale gelmesi ile açıklanabilir.

7.1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Manyezit artığı ile nikel adsorpsiyonu için elde edilen denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.9. Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun Langmuir izoterm model eğrileri



Şekil 7.10. Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun Freundlich izoterm model eğrileri

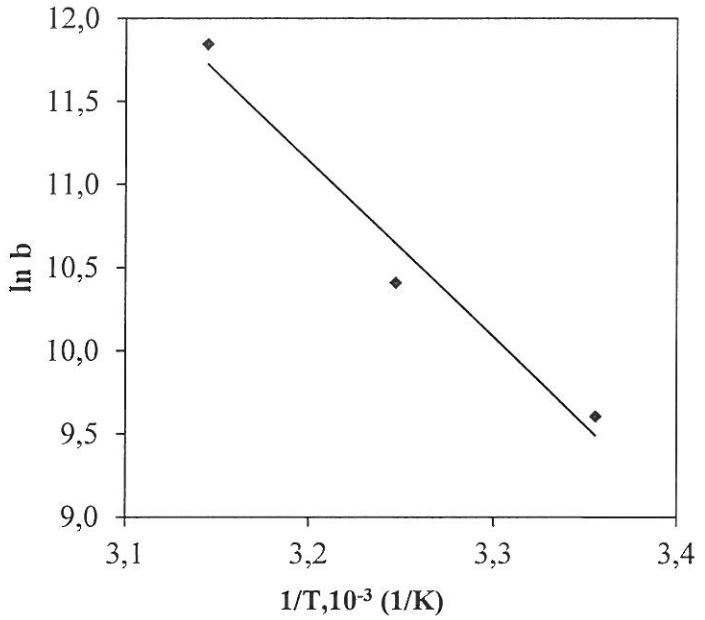
Çizelge 7.6. Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

T (°C)	Langmuir İzoterm Modeli				Freundlich İzoterm Modeli		
	q_0 (mg / g)	b (L / mg)	R^2	R_L	K_f (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	n	R^2
25	4,22	0, 25	0,9932	0,07-0,28	1,80	4,74	0,9981
35	5,21	0,56	0,9927	0,03-0,15	3,19	8,05	0,9848
45	5,48	2,38	0,9944	0,01-0,04	4,39	15,7	0,9078

İzoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları manyezit artığı ile nikel adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu durum nikel adsorpsiyonunun tek tabakalı kimyasal tutunma olduğunu ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Hesaplanan R_L değerlerinin 0 - 1 aralığında olması izotermin uygun olduğunu gösterir. Manyezit artığının maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklar için srasıyla 4,22, 5,21 ve 5,48 mg/g olarak belirlenmiştir. Literatürde verilen modifiye kil, uçucu kül, doğal kaolin, volkanik tüf, çeşitli mineral içerikli kayaçlar ile yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Vengris et al., 2001; Gupta et al., 2003; Bhattacharyya and Gupta, 2008; Alemayehu and Lennartz, 2010).

7.1.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Denklem 3.11'e göre çizilen 1/T'ye karşı lnb grafiği Şekil 7.11'de ve hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.11. Nikel adsorpsiyonunun 1/T'ye karşı lnb grafiği

Çizelge 7.7 Manyezit artığının nikel adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ /mol)	ΔH° (kJ /mol)	ΔS° (J/ molK)
25	-111,42	87,99	374,20
35	-115,16		
45	-118,90		

Gibbs serbest enerji değişiminin her üç sıcaklık için negatif değere sahip olması, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunun göstergesidir. ΔG° değerinin artan sıcaklık değerleri ile büyük negatif değerlerde olması, manyezit artığının nikel iyonuna olan ilgisinin sıcaklıkla arttığını gösterir. ΔH°'ın pozitif değeri adsorpsiyon sürecinin

endotermik olduğunu, $\Delta S°$'in pozitif değeri ise katı-sıvı yüzeyinde düzensizliğin arttığını ifade eder. Düzensizlikteki artış adsorplanan maddede meydana gelen bazı yapısal değişiklikleri göstermektedir.

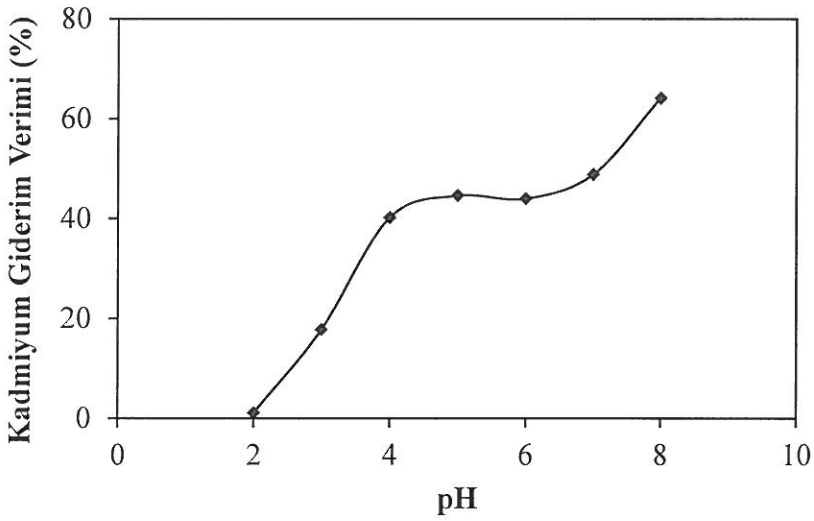
7.2. Kadmiyum Adsorpsiyonu

7.2.1. pH etkisi

Kadmiyum adsorpsiyonuna pH'ın etkisi kadmiyum çözeltisinin pH değeri 2-8 arasında ayarlanarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.8 ve Şekil 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.8. pH'ın adsorpsiyon kapasitesine ve kadmiyum giderim verimine etkisi (Başlangıç çözelti derişimi: 10 mg/L; sıcaklık 25°C; adsorban dozu: 0,01g; temas süresi 1440 dk)

pH	q (mg/g)	Giderim Verimi %
2	0,50	1,09
3	8,14	17,77
4	17,72	40,18
5	21,03	44,58
6	20,69	43,99
7	22,37	48,84
8	30,26	64,13



Şekil 7.12. pH'ın kadmiyum giderim verimine etkisi

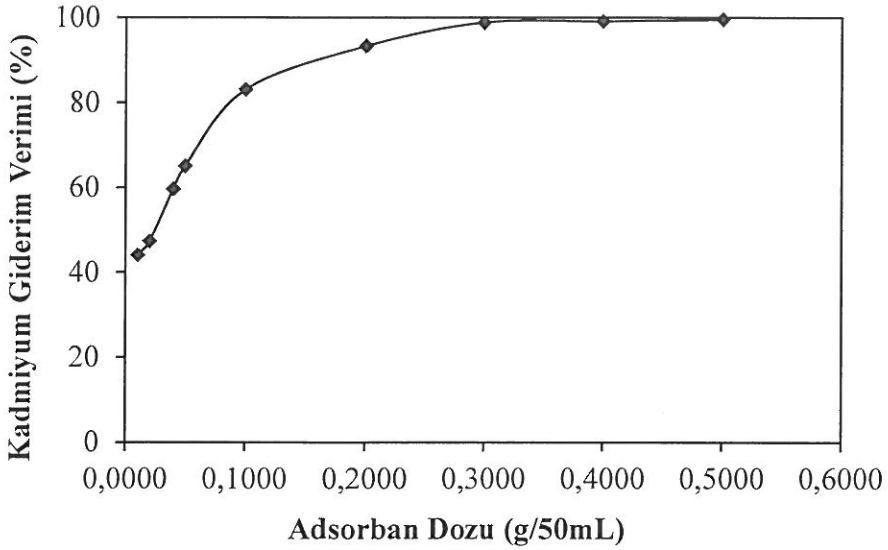
Kadmiyum giderim veriminin düşük pH değerlerinde çok düşük olduğu ve artan pH değerleri ile giderim veriminin arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.12). Düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyi pozitif yüklü olup, yüzeydeki aktif merkezler için H^+ ve metal iyonları yarışırlar. pH 2 - 6 aralığında giderim veriminin artması, metal iyonlarının adsorban ile adsorplandığını gösterir. pH arttıkça giderim verimindeki artış, adsorban yüzeyinin negatif yüklenmesi ile yüzeydeki H^+ ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarışın azalması ve elektrostatik çekme kuvvetlerinin artması ile açıklanabilir. 6'dan büyük pH değerlerinde kadmiyum iyonunun hidroksit şeklinde çökmesinden dolayı adsorpsiyon verimi % 48,84'ten % 64,13'e artmıştır. Benzer sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Gupta et. al., 2006; Alemayehu and Lennartz, 2010). Bu sonuçlara göre bundan sonraki çalışmalar pH 6'da gerçekleştirilmiştir.

7.2.2. Adsorban dozunun etkisi

Kadmiyum adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi 0,01 - 0,5 g/50 mL aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.9 ve Şekil 7.13'te verilmiştir.

Çizelge 7.9. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesine ve giderim verimine etkisi (pH: 6 ; başlangıç çözelti derişimi: 10 mg/L; sıcaklık 25°C; temas süresi 1440 dk)

Adsorban Dozu(g) (g/50mL)	**q (mg/g)**	**Giderim Verimi (%)**
0,01	20,69	43,99
0,02	11,60	47,29
0,04	7,41	59,56
0,05	6,49	64,99
0,10	4,13	83,04
0,20	2,32	93,31
0,30	1,64	98,84
0,40	1,23	99,12
0,50	0,99	99,51



Şekil 7.13. Adsorban dozunun kadmiyum giderim verimine etkisi

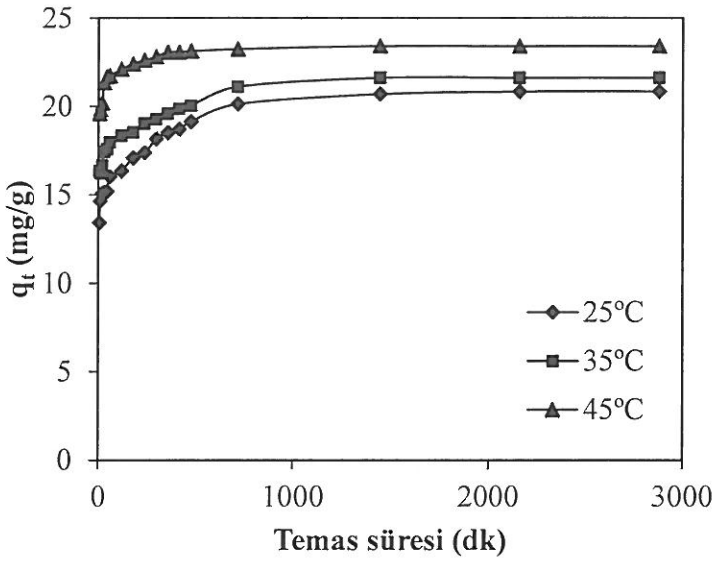
Şekil 7.13'te görüldüğü gibi kadmiyum giderim verimi 0,1 g adsorban miktarına kadar hızla artmıştır, bu artış 0,3 g adsorban miktarına kadar azalarak devam etmiştir ve 0,3 - 0,5 g arasında sabitlenmiştir. Adsorban miktarının 0,01 g'dan 0,1 g'a arttırılması ile kadmiyum giderim verimi yaklaşık % 44'ten % 83'e artmıştır. Bu durum adsorban dozunun artması ile adsorban yüzey alanının artmasına bağlıdır.

7.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Kadmiyum adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi 5 - 2880 dk zaman aralığında ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.10 ve Şekil 7.14'te verilmiştir.

Çizelge 7.10. Temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi ve kadmiyum giderim verimine etkisi (pH: 6; başlangıç çözelti derişimi: 10 mg/L; adsorban dozu: 0,01g)

Temas Süresi (dk)	q_t (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25 °C	**35 °C**	**45 °C**	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
5	13,43	16,33	19,61	30,58	36,73	38,93
10	14,63	16,21	19,83	34,31	37,17	42,27
20	15,08	16,67	20,21	36,38	37,50	43,08
30	15,13	17,42	21,36	36,14	38,06	44,63
45	15,19	17,58	21,68	36,97	39,18	45,30
60	16,02	17,96	21,73	40,45	38,47	46,78
120	16,34	18,33	22,11	41,62	39,65	47,13
180	17,09	18,53	22,41	46,23	40,50	47,77
240	17,38	19,03	22,61	45,05	42,40	48,67
300	18,15	19,27	22,82	38,77	49,05	49,59
360	18,52	19,58	23,07	39,64	49,36	49,66
420	18,71	19,85	23,08	39,66	49,55	50,17
480	19,13	20,03	23,12	40,66	50,83	49,29
720	20,13	21,10	23,24	43,45	51,96	50,51
1440	20,69	21,61	23,41	43,99	53,59	51,37
2160	20,84	21,61	23,40	43,72	55,46	50,38
2880	20,84	21,61	23,40	45,61	55,92	49,39

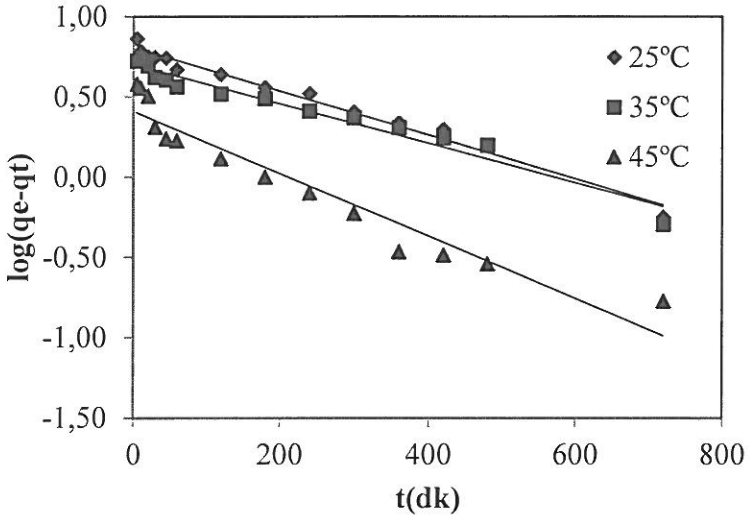


Şekil 7.14. Temas süresinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine etkisi

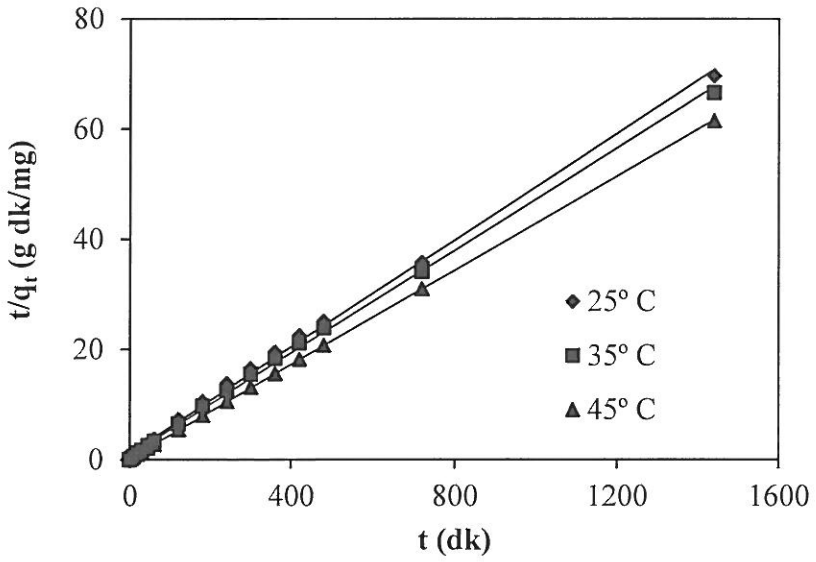
Adsorpsiyon kapasitesi temas süresi artışı ile artmıştır ve adsorpsiyon 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklar için sırasıyla 720, 480 ve 360 dakikada dengeye ulaşmıştır. Manyezit artığının adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın 25 °C sıcaklığından 45 °C sıcaklığına artması ile 20,69 mg/g'dan 23,41 mg/g'a artmıştır. Bu sonuç kadmiyum adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermiştir.

7.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

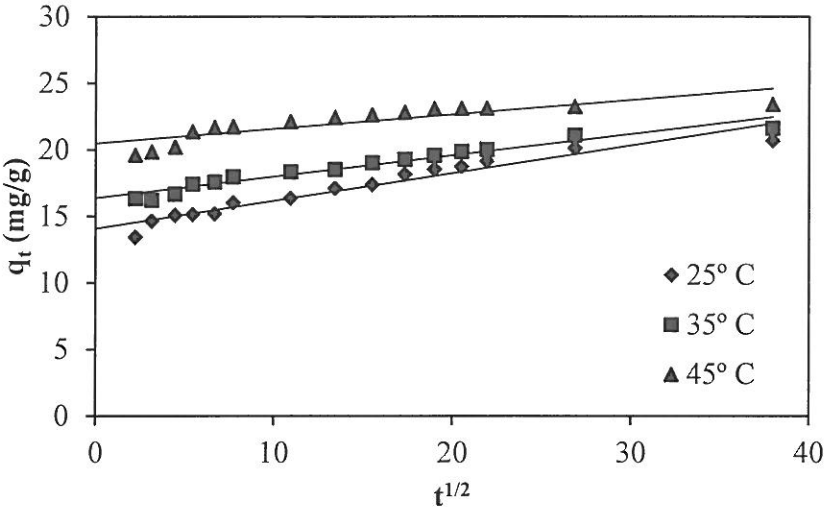
Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve tanecik içi difüzyon modelleri farklı temas sürelerinde elde edilen verilere uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 7.15 – Şekil 7.17'de verilmiştir. Kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.11'de gösterilmiştir.



Şekil 7.15. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 7.16. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri



Şekil 7.17. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon kinetik model eğrileri

Çizelge 7.11. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

T (°C)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece			Tanecik içi difüzyon	
	q_e (mg/g)	k_1 (1/dk)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg dk)	R^2	k_p (mg/g $dk^{1/2}$)	R^2
25	6,44	$3,22x10^{-3}$	0,9814	20,66	$2,18x10^{-3}$	0,9978	0,208	0,9349
35	5,06	$2,76x10^{-3}$	0,9596	21,55	$2,71x10^{-3}$	0,9984	0,160	0,9467
45	2,57	$4,38x10^{-3}$	0,9256	23,42	$9,28x10^{-3}$	0,9999	0,109	0,7327

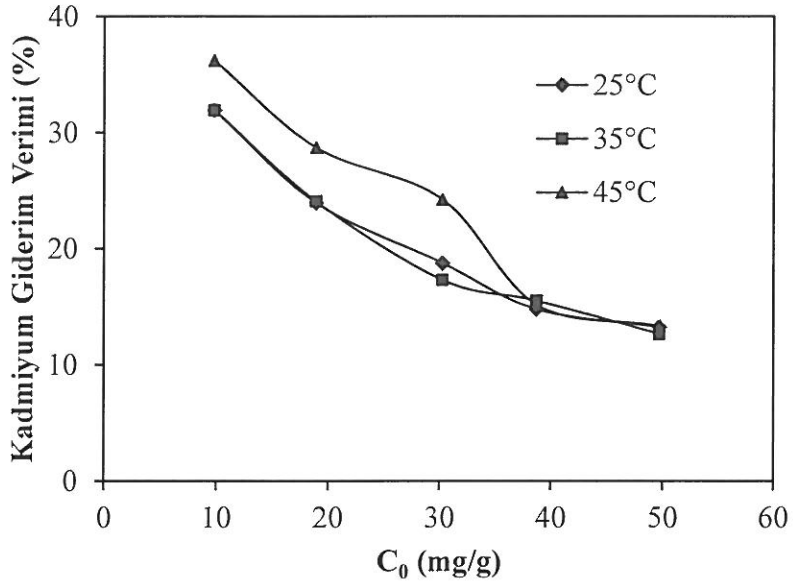
Çizelge 7.11 incelendiğinde yalancı ikinci derece model için hesaplanan korelasyon katsayılarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel olarak bulunan değerlerle karşılaştırıldığında yalancı ikinci derece modelin oldukça yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu nedenle, kadmiyum iyonunun manyezit artığı ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

7.2.5. Başlangıç çözelti derişiminin etkisi

Kadmiyum adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 10-50 mg/L çözelti derişimi aralığında ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.12 ve Şekil 7.18'de verilmiştir.

Çizelge 7.12. Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesine ve kadmiyum giderim verimine etkisi (pH: 6; adsorban dozu: 0,01g; Temas süresi 1440 dk)

Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	q (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
10	13,50	14,37	16,15	31,91	31,93	36,20
20	20,21	21,27	23,18	23,96	24,08	28,71
30	24,46	26,43	32,15	18,76	17,30	24,23
40	27,28	28,60	30,62	14,79	15,51	15,19
50	28,63	29,98	31,88	13,25	12,67	13,35

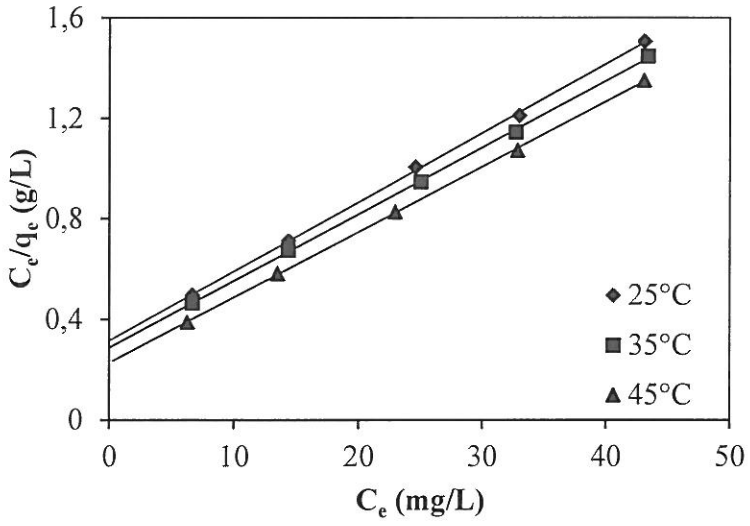


Şekil 7.18. Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi

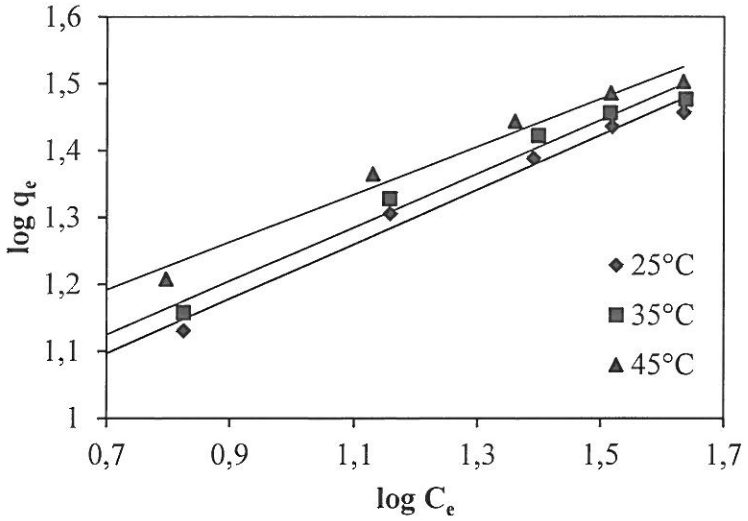
Adsorpsiyon deneylerinde, metal derişiminin artmasıyla adsorplanan metal miktarında önce hızlı bir artış görülmekte, sonra derişimin daha fazla artmasıyla belli bir değerden sonra sabit kalmaktadır. Artan ağır metal derişimiyle ters orantılı olarak giderim verimi azalmıştır (Çizelge 7.12 ve Şekil 7.18). Bu durumun iki muhtemel sebebi olabilir. Birincisi; her adsorbanın sınırlı sayıda aktif yüzeyi vardır ve sabit adsorban dozunda metal derişimi artarken adsorban yüzeyleri doygunluğa ulaşabilmektedir. Böylece sabit bir adsorban dozu için belirli derişime kadar adsorpsiyon artar ve bundan sonra daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyonu artırmaz, çünkü bütün aktif yüzeyler dolmuştur. İkinci muhtemel sebep olarak başlangıç ağır metal derişimi artarken adsorban yüzeyindeki bağ etkileşme oranının dereceli olarak azalması, buna karşılık ağır metalleri tutmak için daha düşük bir yatkınlığa sahip olan elektrostatik etkileşme oranının artması gösterilebilir (Yu et al., 2000; Yu et al., 2001; Argun., 2007).

7.2.6. Adsorpsiyon izotermi

Manyezit artığı ile kadmiyum adsorpsiyonu için elde edilen denge verilerine Langmuir ve Freunlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 7.19 ve Şekil 7.20'de gösterilmiştir. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.13'te verilmiştir.



Şekil 7.19. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli eğrileri



Şekil 7.20. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli eğrileri

Çizelge 7.13. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun izoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

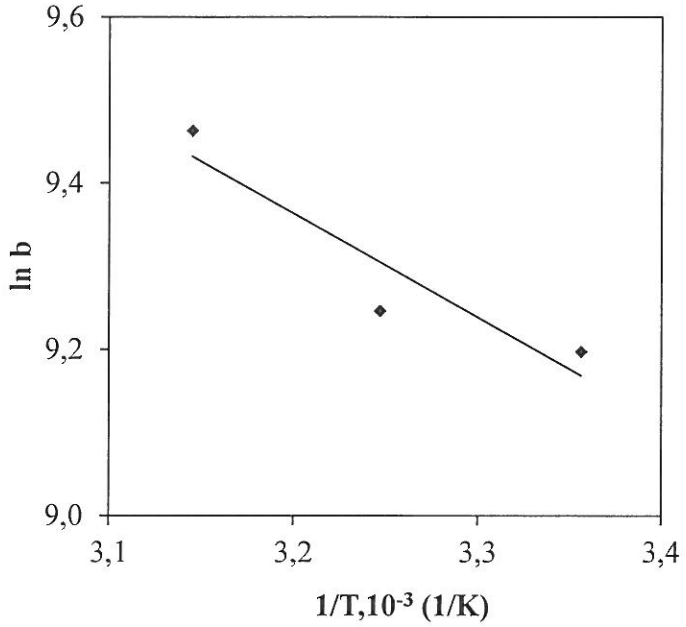
T (°C)	Langmuir İzoterm Modeli				Freundlich İzoterm Modeli		
	q_0 (mg / g)	b (L / mg)	R^2	R_L	K_f (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	n	R^2
25	36,23	0,088	0,9994	0,19-0,54	6,47	2,45	0,9805
35	37,74	0,092	0,9995	0,18-0,53	6,98	2,49	0,9769
45	38,46	0,115	0,9998	0,15-0,47	8,74	2,80	0,9747

Çizelge 7.13'te verilen korelasyon katsayıları incelendiğinde Langmuir izotermi için elde edilen korelasyon katsayılarının oldukça yüksek değerlerde olduğu görülmektedir.

Bu sonuç, kadmiyum iyonunun manyezit artığı üzerine adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermektedir. Manyezit artığının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklar için sırasıyla 36,23, 37,74 ve 38,46 mg/g olarak saptanmıştır. Adsorban olarak kaolin, kırmızı çamur, nehir sedimenti, montmorillonit ve volkanik tüf kullanılan çalışmalardaki adsorpsiyon kapasitelerinden daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir (Angove et al., 1998; Lopez et al., 1998; Jain, 2001; Gupta and Bhattaryya, 2006; Alemayehu and Lennartz, 2010).

7.2.7 Adsorpsiyon termodinamiği

Denklem 3.10'a göre çizilen 1/T'ye karşı lnb grafiği Şekil 7.21'de ve hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 7.14'te verilmiştir.



Şekil 7.21. Kadmiyum adsorpsiyonunun 1/T'ye karşı lnb grafiği

Çizelge 7.14. Manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri (pH: 6; adsorban dozu: 0,01g; temas süresi 1440 dk)

Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ /mol)	ΔH° (kJ /mol)	ΔS° (J /molK)
25	-33,19	10,40	111,10
35	-34,21		
45	-35,32		

Çizelge 7.14 incelendiğinde pozitif ΔH° değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, pozitif ΔS° değeri adsorpsiyon süresince katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin

arttığını gösterir. ΔG°'nin negatif değeri ise adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunun göstergesidir. Negatif ΔG°'nin artan sıcaklıkla daha büyük negatif değere sahip olması, adsorban üzerine metal adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla daha kolay olduğunu gösterir. Bu sonuçlar literatürde verilen kil mineralleri ile kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik çalışmalarının sonuçları ile uyumludur. Gupta ve Bhattaryya (2006) ve Gupta ve Bhattaryya (2008), kaolin ve montmorillonit minerallerini sulu çözeltilerden Cd(II) giderilmesinde adsorban olarak kullandıkları çalışmalarda ΔH°, ΔS° ve ΔG° değerlerini sırasıyla (25-46,2) kJ/mol, (66,3-147,3) J/kmol ve (-20,4-(-45,4)) kJ/mol olarak belirlemişlerdir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde manyezit tesisi artığının adsorban olarak etkinliğini araştırmak amacıyla kesikli adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır.

Manyezit artığının nikel ve kadmiyum iyonlarını absorplama kapasitesinin düşük pH değerlerinde çok düşük olduğu ve artan pH değerleri ile adsorplama kapasitesinin arttığı saptanmıştır. pH 6'dan yüksek pH değerlerinde metal iyonları metal hidroksitler şeklinde çökebileceğinden en uygun pH değeri 6 olarak belirlenmiştir.

Adsorban dozunun artması ile metal iyonu giderim verimlerinin belli bir değere kadar arttığı ve sonrasında sabit kaldığı gözlenmiştir. Aynı adsorban dozları için manyezit artığının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi, nikel adsorpsiyon kapasitesine göre daha yüksek elde edildi.

Adsorpsiyon dengesine nikel iyonu için 25 °C sıcaklıkta 1440 dk'da 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda yaklaşık 720 dk'da , kadmiyum iyonu için 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda sırasıyla 720 dk, 480 dk ve 360 dk'da ulaşılmıştır. Sıcaklığın artması ile dengeye gelme süresinin kısaldığı gözlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, nikel ve kadmiyum adsorpsiyon süreçlerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermektedir. Hız sabitleri nikel için $8{,}06.10^{-3}$-$16{,}60.10^{-3}$ g/mg.dk ve kadmiyum için $2{,}18.10^{-3}$ - $9{,}28.10^{-3}$ g/mg.dk aralığında değişmektedir.

Başlangıç çözeltisinin metal iyonu derişimi arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi artmasına karşın, metal giderim verimi azalmıştır.

Manyezit artığı ile nikel ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunun denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu bulunmuştur. 45 °C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Ni(II) ve Cd(II) için sırasıyla 5,48 mg/g, 38,46 mg/g olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon termodinamiği incelemeleri ile her iki metal iyonu için adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik olarak gerçekleştiği ve düzensizliğin arttığı saptanmıştır.

Sonuç olarak manyezit tesislerinde oluşan herhangi bir şekilde kullanılmayıp depolanan manyezit artıklarının sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda ardı ardına tekrarlanan adsorpsiyon - desorpsiyon işlemleri ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp olmadan tekrar kullanılabilirliğinin uygunluğunu saptamak üzerine araştırma yapılabilir. Ayrıca manyezit artıklarının adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla adsorbana çeşitli modifikasyon teknikleri uygulanabilir.

Adsorpsiyon süreci farklı iyonların birarada bulunduğu ikili veya çoklu sistemlere uygulanarak düşük maliyetli adsorban olarak nitelendirilen manyezit artığının diğer metallerin varlığında da nikel ve kadmiyum iyonları için istenilen giderimi sağlayıp sağlamayacağı belirlenebilir. Adsorpsiyon süreci kolon denemeleri ile devam ettirilerek adsorbanın sürekli sistemlerde metal giderimi için kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adriano, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, Second Edition, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York 867 p.

Aksu, Z., 1988, Atık Sulardaki Ağır metal iyonlarının yeşil alglerden Chlorella vurgaris'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, 227 s.

Alemayehu, E. and Lennartz B., 2010, Adsorptive removal of nickel from water using volcanic rocks. Applied Geochemistry, 25, 1596-1602.

Angove, M.J., Johnson, B.B. and Wells J.D., 1998, The influence of temperature on the adsorption of cadmium (II) and cobalt(II) on kaolinite, Journal of Colloid İnterface Science, 204, 93-103.

Argun, M. E., Dursun, İ., Özdemir, C., Karataş, M., 2007, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 141, 77–85.

Bhattacharyya, K.G., Gupta S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, Journal of Colloid and İnterface Science 140, 114-131.

Berkem, A.R., Baykut,S., Berkem, M.L., 1994, Fizikokimya, Cilt 2 , İ.Ü. Yayınları, 230 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cebe, E., , 1987, Wıde angle X-Ray-Scatterıng study of heat treated peek and peek composıte, Journal of Applıed Polymer Scıence, 34 , 2273-2283.

Cooney, O.D., 1999, Adsorption design for wastewater treatment, Lewis Publishers, Washington, DC., 657 p.

Çakır, D., 2007, Asidik ortamda manyezit artığından magnezyumun özütlenmesi, Yüksek lisans tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 70s.

Çetiner, E. G., Ünver, B. ve Hindistan, M. A., 2006. Maden Atıkları ile İlgili Mevzuat, Avrupa Birliği ve Türkiye, Madencilik, 45, 23-34.

Denizli A., Salih, B., 2001, Çevre Sularında Ağır Metal Kirliliği, standart ekonomik ve Teknik Dergisi, Çevre Özel Sayısı, 5, İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İSKİ, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi, İstanbul.

Durmaz F., 2008, Akış enjeksiyon-katı faz ekstraksiyon sistemi ile bazı metal iyonlarının tayin edilmesi, S. Ü., Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 139 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

D.P.T., 1995, Madencilik ÖİK Raporu, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, Seramik-Refrakter- Cam hammaddeleri çalışma grubu raporu, Cilt 2, 41-120.

D.P.T., 2001a, Madencilik ÖİK Raporu, Metal madenler alt komisyonu diğer metal madenler çalışma grubu raporu Cilt1, 24-41s.

D.P.T., 2001b, Madencilik ÖİK Raporu, Metal madenler alt komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum çalışma grubu raporu Cilt1, 121-157.

Filiz, E., 2007, Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Yüksek lisans Tezi, İTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi, 123s.

Freedman, B., 1995, Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press, 749 p.

Freundlich, H.,1926, Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, 524 p.

Gupta, S. and Bhattacharyya, K.G., 2006, Adsorption of Ni(II) and Cd(II) on clays, Journal of Colloid and Interface Science, 295, 21-32.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gupta, S., Bhattacharyya, K.G., 2008, Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, Journal of Environmental Management, 87, 46-58.

Gupta, V.K., Jain, A.K., Ali, I., Sharma, M. and Saini, V.K., 2003, Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, Journal of Water Resource, 37, 4038-4044.

Gür, N., Topdemir, A., Munzuroğlu, Ö. ve Çobanoğlu, D., 2004. Metal iyonlarının (Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II)) *Clivia* cp. Bitkisi polenlerinin çimlenmesi ve tüp büyümesi üzerine etkileri, F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(2), 177-182.

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamental, 5, 212-223.

Hasar, H. and Cuci, Y., 2000, Removal of Cr(VI), Cd(II) and Cu(II) by activated carbon prepared from almond husk, Environmental Technology, 12, 1337-1342.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ho Y.S. and McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Journal of Chemical Engineering, 70, 115-124.

Humphrey, A.G. and Milis, N.F., 1973, Adsorption, Biochemical Enginering, 2nd edition, Academic Press, Tokyo, 434 p.

Jain, C.K., 2001, Adsorption of zinc onto bed sediments of river the River Ganga; Adsorption models and kinetics, Hydrological Sciences Journal-des Sciences Hydrologiques, 46, 419-434.

Jeon, C. and Cooper W.C.Kwon J.S., 2003, Comparison of modified clay adsorbents, Applied of Geochemistry, 24, 32-43.

Kandah, M.I., 2004, Zinc and cadmium adsorption on low grade phosphate, Seperation And Purification Technology, 35, 61-70.

Kıpçak, İ. and Özdemir M., 2012, Removal of boron from aqueus solutions using calcined magnesite tailing, Chemical Engineering Journal, 189-190, 68-74.

Kırbıyık, Ç., Pütün, A.E., Kılıç M. and Pütün, E., 2012, Sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorbsiyonunda tarımsal atık esaslı aktif karbonun kullanımı, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Kitabı, İstanbul.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lagergreen, 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, 1-39.

Langmuir, 1918, The Adsoption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of Chemical Society, 40, 1361-1403.

Lopez, E., Soto, B., Arias, M., and Nunez, A., 1998, Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, Water Resources, 32, 1314-1322.

Mathialagan, T. and Viraraghavan, T., 2002, Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite, Journal of Hazardous Materials, B94, 291-303.

McKay, G., 1996, Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, CRC Press, USA, 578 p.

Mohan, D. and Pittman., C.U., 2007, Arsenik removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review, Journal of Hazardous Materials, 142, 1-53.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mutlu, S.F., Saracoglu, N. and Dilmac, G., 1998, A comparative kinetic study of acidic hemicellulose hydrolysis İn corn cob and sunflower seed hull, Bioresource Technology, 65, 29-33.

Mutluay, H., 1996. Su Kimyası, Beta Basım, Yayın, Dağıtım A.Ş., İstanbul, 230s.

Özer, A., Tanyıldızı, M.S. and Tümen, F., 1998, Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar pulp, Environmental Technology, 19, 1119-1125.

Panday, K. K., Prasad, G. and Singh, V. N., 1985, Copper (II) removal from aqueous solutions by fly-ash, Water Research, 19, 869-873.

Parcher, E. and Hyver, H., 1984, Adsorptıon equilibria of bınary-mıxtures of benzene and acetone vapors on graphitized carbon-black, Journal of Chemical and Engineerıng Data, 29, 420-423.

Pekin , B., 1996, Fizikokimya 2, Cilt 2, İkinci Baskı, Çağlayan Kitabevi, İstanbul,436 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ruthven, E. and Kumar, U., 1980, Experımental-study of sıngle-component and binary adsorption equilibria by a chromatographic method, Industrial and Engineerıng Chemistry Fundamentals, 19, 27-32.

Sarıiz, K., Nuhoğlu, A., 1992, Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 62, 448 s.

Sarıkaya, Y., 2004, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1149 s.

Saterfield, C.N., 1980, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, New-York 416 p.

Schäfer, S.G., Dawes, R.L.F., Elsenhans, B., Forth, W. and Schümenn, K., 1999, Toxicology, part III Toxicology of Compounds, Chapter 32, Elsevier, ISBN:978-0-12-473270-4.

Siegel, F. R., 2002. Environmental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 428 p.

Slejko, D.F., and Beller, J.A., 1985, Sootblowing optimization lowers total-cost of recovery boiler operation, Isa Transactions, 24, 41-44.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., 2005, Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of Pinus Sylvestris, Journal of Hazardous Materials, B 105, 121-142.

The Merck index, 1983.

Treybal, R.E.,1981, Mass-Transfer Operations, 3rd ed. McGraw-Hill, New-York.

Uğurlu, M., 2005, Removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electrocoagulation method, Journal of environmental Science and Technology, 14, 315-321.

Uslu, O. ve Türkman, A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, , T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi, Ankara, 1, 336 s.

Ünlü ,N., 2004, Bazı toksik metallerin fonksiyonel grup baskılanmış sporopollenin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 124 s.

Wang, X.S., Li, Z.Z. and Tao, S.R., 2009, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, Journal of Environmental Management, 90, 721-729.

Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89, 31-59.

Weber, T.W. and Chacravorti, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, Chemical Engineering, 20, 228-238.

Vengris T., Binkiene, R. and Sveikauskaite A., 2001, Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, Applied Clay Science, 18, 183-190.

Yanık, S., 2004, Hümik asidin çözünürsüzleştirilmesi ve iyon değiştirici özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, S.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü, 98 s.

Yörükoğulları, E., 1997, Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi, 139 s.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L., 2000, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper, Journal of Hazardous Materials, B 80, 33–42.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L., 2001, The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of lead and comparison of its adsorption with copper, Journal of Hazardous Materials, B 84, 83–94.