

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

AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARDAN
DOĞAL KİL MİNERALİ BEYDELLİT İLE
KADMIYUM VE KURŞUN GİDERİMİ

Özlem ETCİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2008

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARDAN
DOĞAL KİL MİNERALİ BEYDELLİT İLE
KADMIYUM VE KURŞUN GİDERİMİ**

Özlem ETCİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

TEZ DANIŞMANI

Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

GEBZE

2008

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi

Yazar Adı: Özlem ETCİ

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

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

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

SUMMARY

THESIS TITLE: Removal of Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solutions Using Natural Clay Beidellite

WRITER NAME: Özlem ETCİ

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

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

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanması süresince her türlü kolaylıkları sağlayan, yol gösteren tez yöneticisi hocam Sayın Doç.Dr.Nihal BEKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmamın başından sonuna kadar tüm aşamalarda gösterdiği yakın ilgi ve destekten dolayı Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda manevi desteği ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan nişanlım Özgür ASLAN'a, sevgi ve imkanlarını esirgemeyen, bana her zaman destek olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
1.GİRİŞ	1
2.AĞIR METALLER	2
2.1.KADMİYUM(Cd)	4
2.1.1. Kadmiyumun Özellikleri	4
2.1.2. Kullanım Alanları	4
2.2.KURŞUN(Pb)	5
2.2.1 Kurşunun Özellikleri	5
2.2.2 Kullanım Alanları	5
3. BEYDELLİT	6
3.1. Kil Mineralleri	6
3.2.Beydellit	8
4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYONUN MEKANİZMASI	9
4.1Adsorpsiyon Teorisi	9
4.2.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	11
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	13
4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin	13
4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin	15
4.3.3. Temkin Adsorpsiyon İzoterminin	15
4.4. Adsorpsiyon Kinetikleri	16

4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	16
4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli	16
4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	17
4.4.4. Elovich Kinetik Modeli	18
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	18
5.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	20
6. MATERYAL VE METOD	22
6.1. Kullanılan Cihazlar	22
6.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
6.3. Adsorbent	22
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
7.1. Kesikli Sistemde Kinetik Çalışmalar	26
7.1.1. Adsorban Dozajının Etkisinin İncelenmesi Deneyleri	26
7.1.2. pH Değişiminin İncelenmesi Deneyleri	27
7.2. İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar	27
7.3. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları	27
8. SONUÇLAR	28
8.1. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi	28
8.2.Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyon Kinetikleri	30
8.3 Adsorbent Miktarı	35
8.4. pH'nın Etkisi	36
8.5. İzoterm Çalışmaları	38
8.6. Termodinamik Çalışmalar	44
8.7. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları	46
9. DEĞERLENDİRME	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- b : Langmuir izoterminde enerji ile ilgili bir sabit veya net entalpi
- cm : Santimetre
- C₀: Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
- C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L)
- K_F : Freundlich sabiti
- n : Freundlich sabiti
- pH : Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
- Q⁰ : Yüzeyde oluşan tek tabaka tamamlandığında adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, mg/g
- q_e : Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, mg/g
- R : Reel gaz sabiti, J/mol K
- T : Sıcaklık, °K
- ΔG : Standart serbest enerji, kJ/mol
- ΔH : Entalpi değışimi, kJ/mol
- ΔS : Entropi değışimi, J/mol
- AAS : Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
- ASTM : Amerikan Society for Testing and Materials
- g : Gram
- mL : Mililitre
- μm : Mikrometre
- rpm : Karıştırma hızı, devir/dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 Beydellitin XRD analizi	24
6.2 Beydellitin SEM görünümü (a) X500, (b): X2000	25
6.3 (a) etüvden çıktıktan sonra doğal beydellit, (b) 0.175 µm (25mesh) tanecik boyutundaki beydellit	26
8.1 Beydellit ile kurşun iyonlarının giderimine temas süresine etkisi	29
8.2 Beydellit ile kadmiyum iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi	30
8.3 Kurşun (a) ve kadmiyum (b) gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi.	32
8.4 Kurşun (a) ve kadmiyum (b) gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi.	33
8.5 Kurşun (a) ve kadmiyum (b) gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi.	34
8.6 100 mg/L Pb (a) ve 50 mg/L Cd (b) başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi.	36
8.7 Farklı pH değerlerinde kurşun ve kadmiyum için çözünmüş metal türlerinin değişimi	37

8.8	100 mg/L Pb (a) ve 50 mg/L Cd (b) başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi	38
8.9	Kurşun(a) ve kadmiyum ile beydellit ile iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisi	40
8.10	(a) Kurşun ve kadmiyum (b) gideriminin farklı sıcaklıklarda Langmuir İzotermi	41
8.11.	(a) Kurşun ve kadmiyum (b) gideriminin farklı sıcaklıklarda Freundlich İzotermi	42
8.12	Kurşun(a), kadmiyum (b) iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki.	46
8.13	Beydellit ile kurşun ve kadmiyum iyonları içeren çözeltiden metal giderimine temas süresinin etkisi	48
8.14	Kurşun (a) ve kadmiyum (b) ikili adsorpsiyonun tekli ile karşılaştırmalı izoterm eğrileri	49
8.15	Kurşun (a) ve kadmiyum (b) ikili adsorpsiyonun tekli ile karşılaştırmalı Langmuir izotermine göre analizleri	50
8.16	Kurşun (a) ve kadmiyum (b) ikili adsorpsiyonun tekli ile karşılaştırmalı Freundlich izotermine göre analizleri.	51

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	11
6.1 Beydellitin Majör Kimyasal Bileşimi.	24
8.1 Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.	35
8.2 Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm sabitleri	43
8.3 Adsorpsiyon Kapasitesinin Farklı Adsorbentlerle Karşılaştırma	44
8.4 Beydellit İçin Hesaplanan Termodinamik Parametreler	47
8.5 İkili Adsorpsiyonun Tekli ile Karşılaştırmalı İzoterm Sabitleri.	52

1.GİRİŞ

İnsanoğlu ve diğer canlıların yaşamı boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortam, çevre olarak adlandırılır. İnsanların her türlü aktiviteleri sonucu havada, suda ve toprakta oluşan, olumsuz gelişmeler ile ekolojik dengenin bozulmasına neden olan ve aynı aktiviteler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede oluşturduğu istenmeyen sonuçlar çevre kirliliğini meydana getirir.

Hızla artan nüfus ve sanayinin gelişmesi çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de bir olumsuzluk olarak beraberinde getirmiştir. Günümüzde içme ve kullanma suları içindeki kirlilik parametrelerden biri de ağır metallerdir ve halk sağlığı için de büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu kirliliğin en önemli kaynaklarından birisi endüstriden kaynaklanan atıksulardır.

Atıksulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir hatta bazı durumlarda birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonu gerekmektedir. Ayrıca bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletim maliyetine sahip ve çoğunlukla arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar oluşturabilirler. Bunun yanı sıra ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan proseslerden birisi de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Bu çalışmanın amacı, ağır metal içeren atıksulardan kadmiyum ve kurşun giderilmesinde, doğal kil minerali beydellitin adsorbent olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır. Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri kullanılarak fonksiyonlara ait parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır. Ayrıca kurşun ve kadmiyumun birlikte bulunduğu durumların adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve sonuçlar verilmiştir.

2.AĞIR METALLER

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Kimyasal anlamda çok kolay bozulmaz ve yok olmazlar. İnsan bünyesine eser miktarlarda besin zinciri, içme suyu ve hava yolu ile girebilirler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gerekli olmakla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler. Ağır metaller biyobirikme yani canlı organizmalarda zaman içinde birikmeye eğilimli olduklarından canlı yaşam için oldukça tehlikeli olabilirler.

Fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller "**Ağır Metal**" olarak tanımlanır. Kurşun, Kadmiyum, Krom, Demir, Kobalt, Bakır, Nikel, Civa ve Çinko olmak üzere 60 dan fazla metal bu gruba dahildir. Doğaları gereği bu elementler yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak yada silikatlar içinde kapanımlar şeklinde bulunurlar.

Genel olarak, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında değişik kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ters ozmoz, solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon şeklinde sıralandırılabilir. Bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletim maliyetleri ve arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar ürettikleri için sınırlı kullanım alanlarına sahiptirler [1].

Atıksularda yüksek konsantrasyonlarda ağır metal bulunması halinde kimyasal çöktürme yolu ile giderilebilir. Düşük konsantrasyonlardaki ağır metalleri bu şekilde giderme için uygun olmayabilir. Ayrıca kimyasal çöktürme işleminde kimyasalların maliyeti ve oluşan çamurun tasfiyesi de önemli birer dezavantajdırlar [2].

Membran filtrasyonu ile ağır metal gideriminde, kullanılan ileri bir arıtım tekniğidir. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'ın üzerinde verime sahiptir. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ve yüksek maliyeti ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır [2].

Biyosorpsiyon ise; kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlerde birikimi olarak ifade edilmektedir [2]. Ölü bakteriler, mayalar, mantarlar ve aktif çamur atık suların arıtılmasında biosorbent olarak kullanılabilir [3]. Atık sularda bulunan kimyasal maddelerin cinsi ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyası, biyosorpsiyonu direk etkilemekte ve avantajlı hale getirebilmektedir. Biyosorpsiyon, biyolojik türleri oluşturan bileşikler ve metal türleri arasında meydana gelen fiziko-kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleşmektedir [4].

Ağır metal atıklarını içeren sularda, geleneksel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderme veriminin düşük ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı adsorpsiyon teknikleri son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik olarak uygun bir yöntemdir ve yüksek kalitede arıtma sağlar. Adsorpsiyon prosesi, metal adsorbent etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Metallerin giderilmesinde en çok kullanılan adsorbent aktif karbondur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun karakteristiğine bağlıdır. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Aktif karbonun maliyet dezavantajı rejenerasyon ve tekrar kullanımla aşılmaya çalışılmaktadır. Ancak rejenerasyon da bir maliyet getirmekte ve ayrıca adsorpsiyon performansını da düşürmektedir [4]. Adsorbent olarak kullanılabilen diğer bir malzeme de bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü atık sulardaki ağır metallerin yanı sıra boyaları ve polar organik bileşiklerini de adsorplayabilmektedir. Bataklık kömürü nispeten ucuz bir maddedir, fakat aktif karbon kadar fazla bir yüzey alanına sahip değildir. Adsorbent olarak değişik maddeler kullanılabilir. Örnek olarak, ağaç kırıntıları, kül-kömür karışımı, silikajeller, doğal killeri, mısır koçanı, pirinç kabuğu, fındık kabuğu vb. gibi malzemeler ağır metal gideriminde adsorbent olarak kullanılabilir. Bu maddelerin ucuz ve elde edilebilir olması adsorbsiyonla metal giderim prosesini cazip kılmaktadır [4].

Ağır metal iyonlarının değişik adsorbentlerle giderimi üzerine birçok çalışma yer almaktadır. Başta zeolit ve kil gibi doğal mineraller olmak üzere endüstriyel atıklardan ve tarımsal ürünlerden elde edilen adsorbentlerin ağır metal giderimi için oldukça etkili oldukları gözlenmiştir.

2. 1.KADMİYUM (Cd)

2.1.1. Kadmiyumun Özellikleri

Gümüş renkli Kadmiyum doğada katı metal şeklinde bulunur. Bileşikleri yüksek derecede zehirli maddedir. Kadmiyum Cd sembolü ile gösterilir. Kadmiyum ilk kez 1817 yılında Almanya’da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedildi. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Bazı durumlarda bir kısım elementlerin yerini alır (Zn^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Ca^{++}). Kadmiyum mineralleri, çinko yataklarının bozunmasından ortaya çıkan kadmiyum iyonları tarafından oluşturulur. Kadmiyum tabiatta Kadmiyum Sülfür (CdS) ve Kadmiyum karbonat ($CdCO_3$) halinde ve çinko cevherlerinin yanında bulunur [5].

Atom numarası 48 ve kütle numarası 112,4 tür. Metalik parlaklığa sahiptir. Yoğunluğu $8,64 \text{ g/cm}^3$, normal şartlarda kararlı ortamlarda CdO vermek üzere yükseltgenir. Yükseltgen olmayan asitlerde zor, seyreltik nitrat asitte ise kolay çözünür.

Sularda genel olarak Cd^{++} formunda bulunan kadmiyum, yer kabuğunda olduğu gibi, doğal sularda da çok az bulunur. Kirlenmemiş topraklarda Cd içeriği $<0.5 \text{ mg/kg}$ kadardır. Ana materyallere bağlı olarak bu miktar $>3 \text{ mg/kg}$ kadar olabilir [6].

2.1.2. Kullanım Alanları

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak Nikel/Kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımlı olması nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayisinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum safsızlık olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur. Buna bağlı olarak da çok yaygın kullanımı sonucu önemli miktarda kadmiyum kirliliği meydana gelir.

Düşük erime noktalı alaşımlarda, yarı iletken olarak, televizyon tüplerinde, CdS sarı pigment olarak, düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu için yıpranmayı önlemek amacıyla da kullanılmaktadır.

2.2.KURŞUN(Pb)

2.2.1 Kurşunun Özellikleri

Kurşun, yaklaşık 16 mg/kg konsantrasyonla yer kabuğunun doğal bir bileşenidir. Kurşun belirli sayıda mineralin içerisinde bulunur, bunlardan birisi galen (PbS) dır. Bunlardan başka kurşun cevher olarak Seruzit (PbCO₃), Aglezit (PbSO₄), Krom sansı (PbCrO₄) şeklinde bulunmaktadır (Baykurt, 1979). Kurşun +2 ve +4 değerliklidir, ancak en çok rastlanan ve duyarlı olan formu +2 değerlikli olanıdır.

Kurşun metali mavimsi-gri renkte olup, yumuşaktır, Pb sembolü ile gösterilir. Blei, Plumbum, Lead olarak adlandırılır. Atom numarası 82 ve kütle numarası 207.19 dur. Metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir. Yoğunluğu 11.4 g/cm³'tür .

2.2.2 Kullanım Alanları

Çevreye zararlı etkileri bilinmesine rağmen ağır metallerin kullanımı endüstrileşmeyle paralel olarak artmaktadır. Bunlardan kurşun kullanılmakta olan en eski metallerden biridir.

Kurşun endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Petrol endüstrisi, akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında, kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır (DPT, 1992).

3. BEYDELLİT

3.1. Kil Mineralleri

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Kil genel olarak tane boyu ölçüsü, petrografik ve mineralojik bakımdan üç farklı anlam taşımaktadır. Tane boyu 2 ile 0.2 mikron boyutundaki partiküller, petrografik olarak kohezif, kohezyonlu malzeme veya çok ince taneli sedimanter kayaçlar, mineralojik olarak da bir Al silikat mineral grubu anlamlarında kullanılmaktadır [7].

Tabakalı ve kil içeren kayaçlar (kiltası, çamurtaşı, silttaşı, şeyl v.b) stratigrafik kolonun üçte ikisini ve toplam kara alanlarının üçte birini oluşturmaktadır. Ayrıca kil içeren kayaçlar yer kabuğunun %35'ten daha fazlasını kapsamaktadır. Bu durum, yapılacak atıksu arıtım çalışmalarında killi kayaçlar ya da bozuşma sonucu killeşmiş kayaçlarda çalışmanın ekonomik ve lokal olarak erişilebilen malzemelerin kullanımı kolaylığı açısından önemli olacaktır[13].

Kil minerallerinin değişik özellikleri esas alınarak pek çok sınıflandırma yapılmıştır. Bunlardan en çok kullanılanları jenetik, mineralojik ve kullanma alanlarına göre yapılan sınıflandırmalardır [7].

KİLLERİN SINIFLANDIRMASI

JENETİK SINIFLANDIRMA

1-Rezidüel killer

i-Kaolenler

ii-Kırmızı pişen killer

2-Kolloidal killer

3-Taşınmış killer
kili

i-Sedimanter killer
killi

ii-Buzul killer

iii-Rüzgar killer

MİNERALOJİK SINIFLANDIRMA

1-Amorf killer

2-Kristalli killer

i-iki tabakalı killer(kaolinit grubu)

Kaolinit

Dikit

Nakrit

Anoksit

Halloysit

Endelit

ii-Genişleyen kafesli üçlü tabakalı killer (montmorillonit g).

Monmorillonit

Nontronit

Saponit

Beydellit

iii- Genişlemeyen kafes yapılı üç tabakalı killer (İllit g).

İllit

Profillit

iv- zincirli yapılı killer

Atapulgit

Sepiolit

v- Karışık tabakalı killer (klorit g)

KULLANIM ALANLARINA GÖRE SINIFLANDIRMA

1- Kaolenler

2- Plastik killer

3- Ateşli killer

4- Saksı kili

5-Döşeme ve künk

6-Tuğla ve kiremit

3.2. Beydellit

Beydellit, oktahedral katmanında esas olarak alüminyum içeren bir dioktaedral smektit mineralidir. Beydellit ilk kez 1925 yılında Larsen ve Wherry tarafından Beidell (Colorado) bölgesinde tanımlanmıştır (Weir ve Greene-Kelly, 1962). Daha sonra, Nagelschmidt (1938), Grim ve Rowlands (1942), Greene-Kelly (1957), Weir ve Greene-Kelly (1962) tarafından beydellitin değişik özellikleri (optik, DTA, XRD, SEM vb.) incelenmiş ve oluşumu üzerinde çalışılmıştır. Bentonit yatakları içindeki beydellit oluşumu ile ilgili araştırmalar ise, Anderson ve Reynolds (1966), Nadeau ve diğ. (1985), Post (1995) ve Post ve diğ. (1997) gibi araştırmacılar tarafından yapılmıştır [8].

Miyosen yaşlı volkanik kayalar içinde bulunan Ayvacık (Çanakkale) bentonit yataklarında beydellit oluşumu daha önce yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Bu çalışmalar göre bölgedeki volkanik kayalar başlıca bol kırıklı andezit, trakiandezit ve çok gözenekli türlerden meydana geldiği gözlenmiştir. Bölgede; hidrotermal sıvılar kırık sistemleri boyunca yükselerek volkanik kayaları bentonitleştirmiştir. Beydellit, bentonitleşme arasında özellikle andezitik kayalardaki plajioklasların ve camsı türlerin alterasyon ürünü olarak meydana geldiği saptanmıştır [9]. Beydellit mineralinin özellikleri [10,11];

Kimyasal formülü :	$\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
Molekül Ağırlığı:	389.27gm
Yoğunluk:	2-2.3 (ortalama:2.15)
Eksen oran:	a:b:c = 0.576 : 1 : 1.959
Kristal Sistem:	Monoklinik
Hücre boyutları:	a = 5.17Å, b = 8.97Å, c = 17.57Å $\beta = 90^\circ$
Sertlik :	1-2 (talk ile jibs arasında)
Parlaklık:	Mat
Renk:	Beyaz, gri, açık sarı, kahverengimsi, kırmızımsı
Çizgi rengi :	Beyaz

4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYONUN MEKANİZMASI

4.1. Adsorpsiyon Teorisi

Bir katının yada bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı adsorpsiyon olarak tanımlanır. Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir [12]. Moleküllerin yüzeyine transfer olduğu maddeye adsorbent (adsorplayıcı), yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye adsorbat (adsorplanan) denir. Adsorpsiyon dayandığı kuvvetlerin tabiatına bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üçe ayrılır. Tablo 4.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkin durumdadır. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle beraber adsorbat molekülleri tüm adsorbent yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışardan herhangi bir enerji verilme gereksinimi yoktur [12].

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorbent ile adsorbat birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Bu durum kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyona imkan vermez. Adsorbat, adsorbent yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışardan ilave enerji vermek gerekir .

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi

adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Tablo 4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması [13].

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan -adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

Adsorbentler gözenekli materyallerdir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2nm den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50nm den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilir. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzel alanı da artacaktır.

4.2.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

a. Adsorbentin yüzey alanı; kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbentin yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

b. Adsorbentin gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı, adsorbent üzerine almak olduğunu daha önce söylemiştik. Burada adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

c. Adsorbatın çözünürlüğü; bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltilen ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

d. Adsorbatın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

e. Adsorbatın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorbent yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorbent üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilen adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

f. Çözeltinin pH değeri; parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

g. Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

h. Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

i. Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır.

j. Adsorbentin diğer özellikleri; adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olmasında adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır.

Polar adsorbatlar hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbatlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbatlar, polimer adsorbatlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

k. Basınç; gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorbent daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir [14].

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir [15].

4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi, yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar [16]. Daha açık olarak her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağını kabul ederek oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında bir tabaka olacağını söyler. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun artışı ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur.

Bu durumdan itibaren adsorbe edilen adsorbat miktarı sabitlenir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir [17]. Langmuir ifadesi Eşitlik 4.1' de verilmiştir.

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

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

b : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/gr)

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

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

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

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

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

4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz [18]. Freundlich denklemi;

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

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

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

$\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve ordinatı kestiği nokta ise $\log K_F$ 'yi verir. “ n ” değerinin 1'den küçük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [18].

4.3.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (4.5)'de gösterilmiştir [19].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (4.5);$$

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (4.6)'da verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A) + \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (4.6);$$

RT/b yerine B yazılır ve A ile B Temkin sabitleri olarak adlandırılır. Burada R ; gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T ise ; ortamın sıcaklığıdır (K).

4.4. Adsorpsiyon Kinetikleri

4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir [20].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.7);$$

(4.7) eşitliğinin integrali alındığında ise, eşitlik (4.8)' e dönüşür.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (4.8);$$

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

4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Yalancı ikinci dereceden kimyasal sorpsiyon kinetik modeli, aşağıdaki gibi ifade edilir [21,22].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.9);$$

Bu eşitlik ise sınır değerlerle birlikte integre edildiğinde eşitlik (4.10)' e ulaşılır.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2.t \quad (4.10);$$

İntegre edilmiş olan bu eşitlikteki k_2 ; yalancı ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.min). Eşitlik (4.10)'ün lineer duruma getirilmesi ile, (4.11) ve (4.12) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.11);$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4.12);$$

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

4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir [23]. Genel olarak başlangıç hızı eşitlik (4.13) ile gösterilir.

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (4.13);$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirildiğinde ise eşitlik (4.14) elde edilir.

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (4.14);$$

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

4.4.4. Elovich Kinetik Modeli

Elovich denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir [24,25].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot qt} \quad (4.15);$$

Bu eşitliğin integrali alındığında ise lineer duruma getirilmiş Elovich kinetik modeli elde edilmiş olur. Bu eşitlik, eşitlik (4.16)'da gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t) \quad (4.16);$$

Bu eşitlikteki α ; başlangıç sorpsiyon hızı (mg/g.dak), β ise; yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal sorpsiyonun aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiş bir parametredir (g/mg).

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve ΔH° ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS° ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir [26].

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

Negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve reaksiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir [26].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.17);$$

ΔG° : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değeri denge sabiti olan K_c (b) ile Eşitlik.4.18 yardımı ile hesaplanır. Daha sonra $\ln K_c$ (b) ile $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir [26]. R = Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4.18);$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.19);$$

5.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ağır metallerin değişik adsorbentlerle giderimi üzerine literatürde bir çok çalışma yer almaktadır. Başta zeolit ve kil gibi doğal mineraller olmak üzere endüstriyel atıklardan ve tarımsal ürünlerden elde edilen adsorbentlerin ağır metal giderimi için etkili oldukları görülmüştür. Ancak beydellit minerali ile yapılan çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Ağır metal giderimin de kullanılan diğer adsorbent maddeler dışında beydellit minerali ile yapılan deneysel çalışmalar hakkında da bilgi verilmiştir.

Kesraoui ve Kavannagh 1993, yaptıkları bir çalışmada iki doğal zeolit çeşidi olan klinoplitolit ve chabazite'in karışık metaller içeren (Pb, Cd, Zn, Cr, Ni ve Co) atıksuların arıtımında giderim performansı değerlendirilmiştir. Bu çalışmaya göre klinoplitolit ve chabazite kullanılarak giderme veriminin %99'lara ulaştığı tespit edilmiştir [27].

Örnek 2006, tarafından yapılan bir çalışma sonucunda adsorbent olarak kullanılan palamut posasının, giderim veriminin Pb metalinde %75, Zn ve Cd metallerinde ise %45-50 seviyelerinde olduğu tespit etmiştir [28].

Türkmen ve ark. 2001, tarafından yapılan deneylerde iyon değiştirici klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atıksulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmada 1.0-2.0 mm boyutundaki zeolit, aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. Aktive edilmiş zeolit için 5 ve 10 dakika karıştırma sürelerinde kurşun giderme verimi aktive edilmemiş göre %11-%15 daha fazla olmuştur. Aktive edilen zeolit 30 dakika karıştırma süresi sonunda maksimum giderme verimi %98 olarak belirlenmiştir [29].

Kloprogge 2005, tarafından yapılan çalışmada sentetik ve doğal beydellitin spektroskopideki çalışmaları anlatmıştır. Beydellitin yerel yapısı ve bu yerel yapılarıdaki sıcaklık değişimlerinin orta kızılötesi, yan kızıl ötesi, kızıl ötesi emilimi,

nükleer manyetik rezonans ve X-ray fotoelektron spektroskopi tarafından gerçekleştirildiği ile ilgili ayrıntılı bilgi vermiştir [30].

Catrinescu ve ark. 2003, tarafından yapılan çalışmada sulu fenol atıklarının ıslak hidrojen peroksit oksidasyonu için Fe değişim ve Al kolonu sentetik beydellitin kataliz veriminin ölçülmesini içerir. Çalışmadaki önemli faktörler sıcaklık pH değeri, katalizör konsantrasyonu ve katalizörün stabilitesidir. Oksidasyondan sonraki demir çözeltisinin pH=5'te, sıcaklığın 50°C'de ve 180 dakikada KOI uzaklaştırması üzerine etkisinin %87.9 olduğu görülmüştür [31].

Post ve ark. 2002, tarafından yapılan çalışmada Idaho'nun batısındaki bölgede bulunan illit ve beydellit fiziksel özellikleri ve bunların kızılötesi spektrumu çalışılmıştır. Altın ve gümüş madenlerinde yer altı sularından gümüş ve altının çıkarılması için illit ve beydellit kullanıldığından bahsetmektedir [32].

Gier 2000, tarafından mikas ve kil mineralleri üzerindeki ağır metal adsorpsiyonu, X Ray fotoelektron spektroskopisi ile çalışılmıştır. Cs⁻, Ba⁻, Cu⁻, Zn⁻, and Pb⁻ iyonları üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmasında X Ray fotoelektron spektroskopisi kullanılmıştır. Çalışma sonucunda Cu²⁺ and Zn²⁺ nin tek değerlikli (CuOH.¹⁺ ve ZnOH¹⁺) iyonlar gibi adsorbe edildiği görülmüştür [33].

Secundo ve ark. 2007, tarafından yapılan çalışmada değişik bileşimleriyle sentetik beydellit kili ile lipaz enzimi aktiviteleri ve adsorbsiyonu incelenmiştir. Kilin yüzeyindeki lipaz miktarının artışı tetrahedral katmandaki alüminyumun yer değiştirme seviyesinin azalışıyla tespit edilmiştir [34].

Öncel 2008, tarafından yapılan bir çalışma sonucunda adsorbent olarak kullanılan beydellit mineralinin, bakır metalinde giderim verimi ölçümleri tespit edilmiştir [35].

6. MATERİYAL VE METOD

6.1. Kullanılan Cihazlar

Deneyde metallerin konsantrasyonlarını tayin etmek için Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS-1100 Model, Perkin Elmer) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, GFL 1068 marka mekanik karıştırıcılar kullanılarak yapılmıştır.

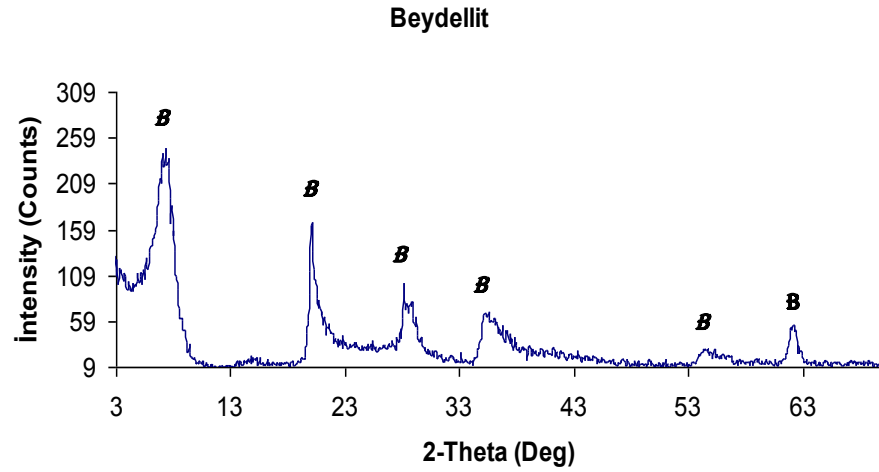
Kullanılan adsorbentin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için mineralojik tayininde GYTE Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan X-Ray Diffractometer “XRD” (Rigaku D-max 1000) kullanılmıştır. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri GYTE Malzeme Mühendisliği Bölümünde (SEM, Philips XL30S-FEG) yapılmıştır. Kimyasal bileşenler majör analizleri için TUBİTAK, MAM’da XRF analizi yaptırılmıştır.

6.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada Pb^{+2} iyonları için $Pb(NO_3)_2$ tuzu ve Cd^{+2} iyonları için $CdCl_2 \cdot H_2O$ tuzu kullanılmıştır. Metal tuzları ve deneylerde kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir. Analiz kalibrasyon standart için sertifikalı standartlar kullanılmıştır. Kullanılan cam malzeme ve tartım cihazı kalibrasyonlu ve sertifikalıdır. Kullanılan saf su $18.2 \mu s$ iletkenliğine sahip olup Mini Q marka cihazla temin edilmiştir.

6.3. Adsorbent

Deneyisel çalışmalarda kullanılan beydellite minerali Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir. Beydellitin mineralojik özelliklerini ve beraberinde bulunan gang mineralleri tespit için XRD analizi yapılmıştır (Şekil6.1). XRD den elde edilen sonuçlara göre örneğimiz beydellit mineralinden oluştuğu gözlenmiştir.

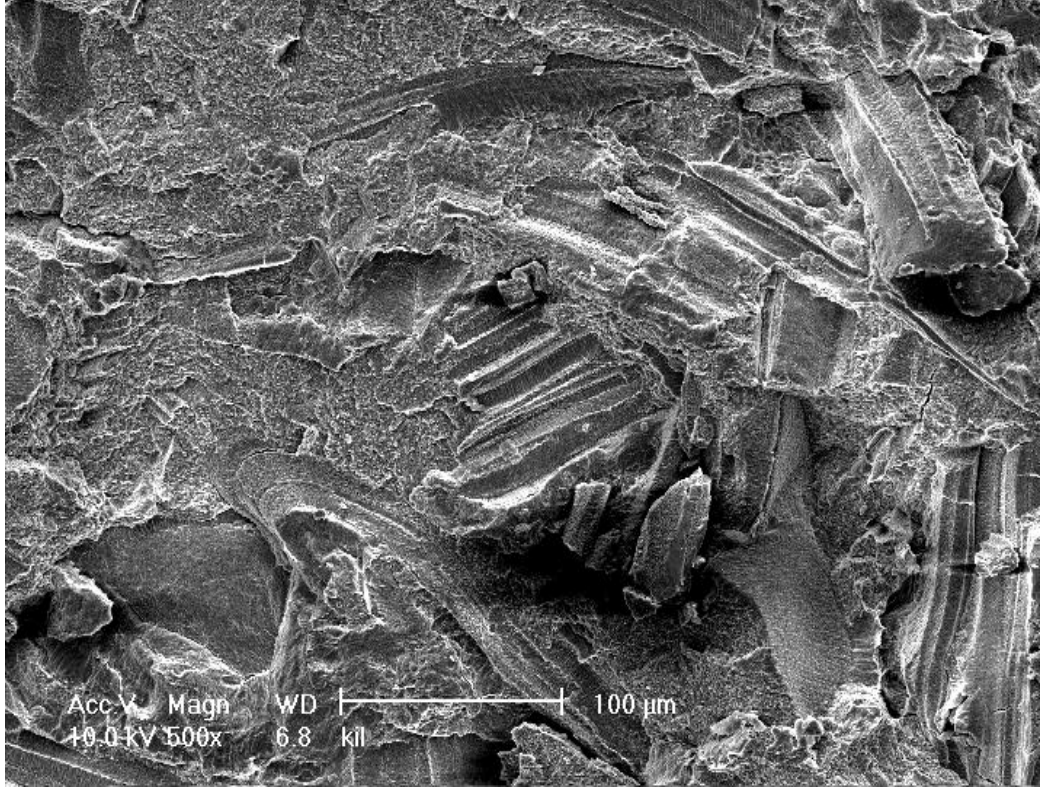


Şekil 6.1 Beydellitin XRD Analizi

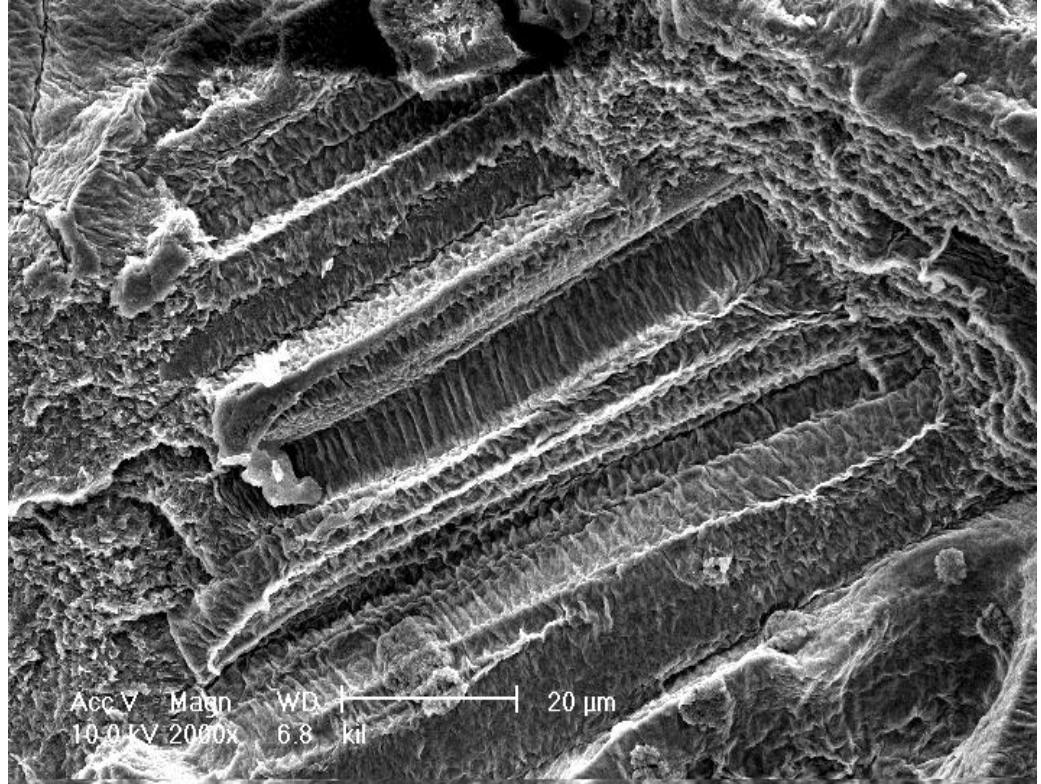
SEM fotoğrafları beydellitin tabakalı yapısını ve yüzey şeklini göstermektedir. Bu tipik kil morfolojisi killerin adsorpsiyon kapasitelerini doğrudan etkilemektedir (Şekil 6.2). Tablo 6.1 de beydellitin XRF analizi sonucunda elde edilen majör kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 6.1 Beydellitin Majör Kimyasal Bileşimi.

Majör Oksitler	Bileşenler (%)
SiO ₂	58.08
Al ₂ O ₃	29.92
MgO	5.48
Fe ₂ O ₃	2.96
Na ₂ O	1.85
As ₂ O ₃	0.003
BaO	0.129
Br	0.002
CaO	0.633
Cl	0.044
K ₂ O	0.225
MnO ₂	0.008
P ₂ O ₅	0.109
PbO	0.002
Rb	0.001
SO ₃	0.09
SrO	0.045
TiO ₂	0.224
Y ₂ O ₃	0.002
ZnO	0.157
ZrO ₂	0.035



(a)



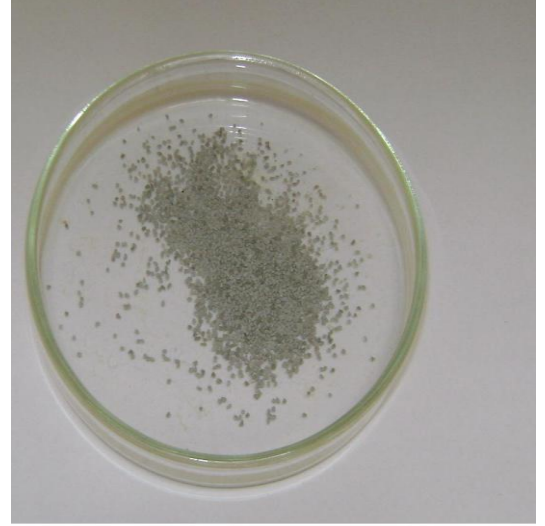
(b)

Şekil 6.2 Beydellitin SEM Görünümü (a) X500, (b): X2000

Beydellit yataklarından çıktığı haliyle yeşil, koyu yeşil renklerde gözlenmiş olup yeşil renk kuruduktan sonra açık gri rengi almaktadır. Sertliği 1-2 (talk-jibs) aralığında, yoğunluğu ise ortalama 2.15' dir. Yapılan çalışmada orijinal nem içeriği yaklaşık %10 bulunmuştur.



(a)



(b)

Şekil 6.3 (a) Etüvden çıktıktan sonra doğal beydellit, (b) 0.175 μm (25mesh) tanecik boyutundaki beydellit.

Beydellite etüvden çıkarıldıktan sonra porselen kapta kırıldıktan sonra, ASTM standart elekleri kullanılarak elenmiş ve 0.175 μm (25mesh) tanecik boyutunda ayrıştırılmıştır Şekil 6.3 (a-b).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Stok kurşun çözeltisi $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak $1000 \text{ mgPb}^{+2}/\text{L}$ çözeltisi ve $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanarak $1000 \text{ mg Cd}^{+2}/\text{L}$ çözeltisi günlük hazırlanmış olup; bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak 25, 50, 75, 100, 150, 250, 300, 400, 500 ppm lik kurşun ve kadmiyum çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere $0.175 \mu\text{m}$ (25mesh) tanecik boyutunda hazırlanan farklı ya da sabit miktarlarda beydellit eklenmiştir. İki saatlik çalışma süresince belirtilen aralıklarla numuneler alınıp, santrifüjlenip, AAS ile ölçümleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

7.1. Kesikli Sistemde Kinetik Çalışmalar

Deneyler karıştırma hızı da sabit tutularak 250 rpm hızında çalışabilen çalkalayıcı yardımı (GFL 1068 marka) ile yapılmıştır. Daha öncesinde hazırlanan stok kurşun ve kadmiyum çözeltilerinden 50'şer ml'lik şilifli erlenlere konmuş ve üzerine 0,2 g beydellit eklenmiştir. Deney süresince 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120 dakika olarak belirtilen aralıklarla numuneler alınıp, santrifüj ile berraklaştırılıp AAS ile ölçümler yapılmış ve deneyin sonuçları değerlendirilmiştir. Sıcaklık 25°C olarak sabit tutulmuştur.

7.1.1. Adsorban Dozajının Etkisinin İncelenmesi Deneyleri

Her bir metal için farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmış, beydellit için ayrı ayrı 0.05, 0.1, 0.2 ve 0.3 g adsorent tartılıp beherlere eklenmiştir. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj işlemiyle berraklaştırıldıktan sonra, AAS ile ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar 25°C , 250 rpm, 25mesh tane çapı ve çözeltini doğal pH değerinde gerçekleşmiştir.

7.1.2. pH Değişiminin İncelenmesi Deneyleri

Kurşun ve kadmiyum çözeltileri hazırlanarak, 0.2 g adsorbent eklendikten sonra deneyler yapılmıştır. Deneylerde pH değerleri 1, 2, 3, 4 ve 5 olacak şekilde ayarlanmış, bir saatlik çalkalama süresinden sonra numuneler alınmış, santrifüjlenmiş ve AAS ile ölçümler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar 25⁰C, 250 rpm, 0.2 g ve 25mesh tane çapı ile gerçekleştirilmiştir.

7.2. İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar

Deneyler farklı sabit sıcaklıklarda 298, 308 ve 318 K (25, 35 ve 45 ⁰C) yapılmıştır. Stok kurşun çözeltisi Pb(NO₃)₂ kullanılarak 1000 mgPb⁺²/L çözeltisi ve CdCl₂.H₂O kullanarak 1000 mg Cd⁺²/L çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak 25, 50, 75, 100, 150, 250, 300, 400, 500 ppm lik kurşun ve kadmiyum çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 0.175 µm (25mesh) tanecik boyutunda hazırlanan 0.2 g beydellit eklenmiştir. Numuneler 60 dakika 250 rpm sabit hızla çalkalayıcı da çalkalanmıştır. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüj işlemiyle berraklaştırıldıktan sonra, AAS ile ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

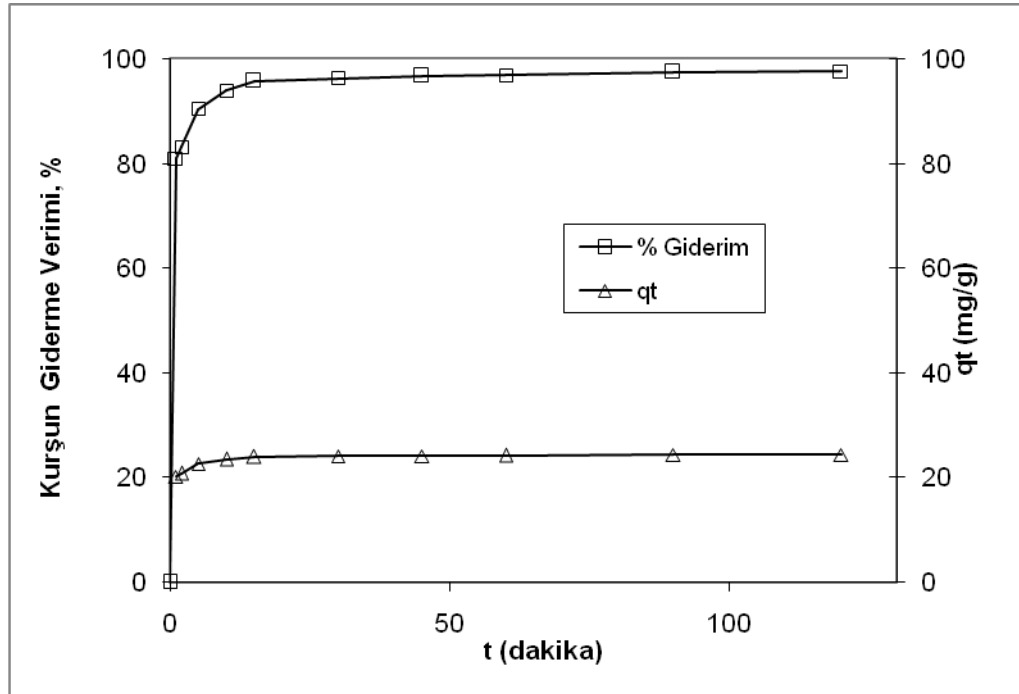
7.3. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Beydellit ile kurşun ve kadmiyum giderimin birbirlerine göre etkilenmeleri izlemek için 100 mg/L Pb⁺² ile 50 mg/L Cd⁺² içeren karışım hazırlanmış, 25 °C, 250 rpm, pH=6'da, 0.2 g beydellit miktarı ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Ayrıca ikili metal içeren çözeltiler ile izoterm çalışmaları yapılmıştır (25 °C, 250 rpm, pH=6'da, 0.2 g).

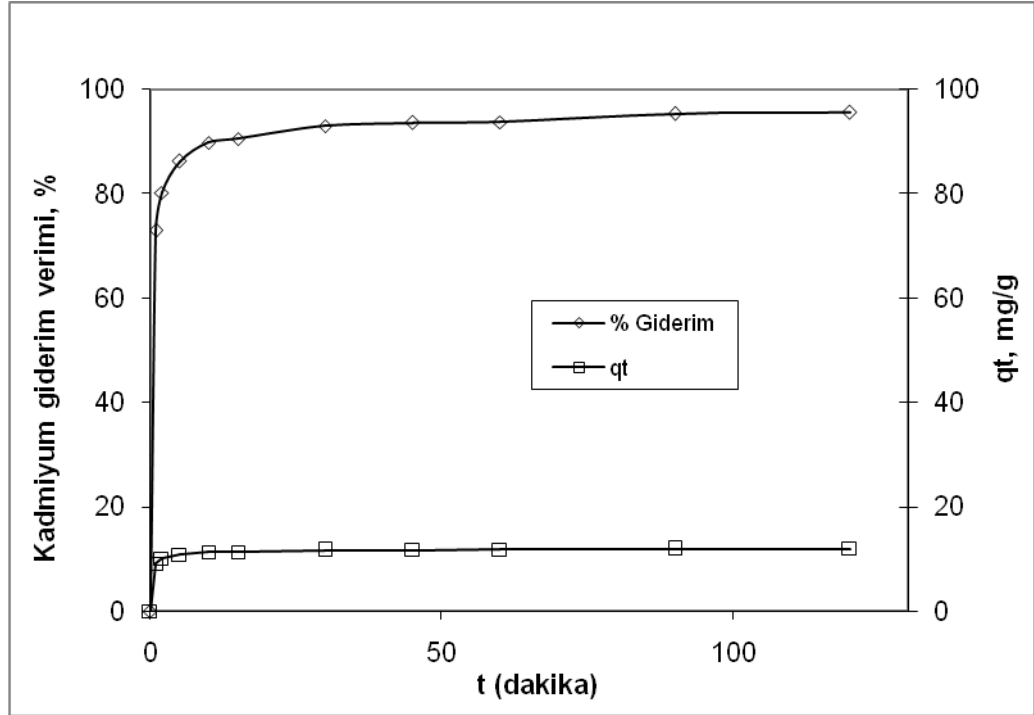
8. SONUÇLAR

8.1. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Öncelikle beydellit ile sulu çözeltilerden başlangıç kurşun ve kadmiyum adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini ve optimum temas süresini bulmak amacıyla sonuçlar irdelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L Pb^{+2} ve 50 mg/L Cd^{+2} için qt ve % giderim verimleri, sırasıyla şekil 8.1 ve 8.2’ de verilmiştir.



Şekil 8.1 Beydellit ile kurşun iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (100 mg/L Pb, 25 °C, 250 rpm, pH=6.0, 0.2 g)



Şekil 8.2 Beydellit ile kadmiyum iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (50 mg/L Pb, 25° C, 250 rpm, pH=6.0, 0.2 g)

Şekil 8.1 ve 8.2’ de görüldüğü gibi beydellit ile sulu çözeltilerde hem kurşun hem de kadmiyum giderimi ilk dakikalardan itibaren hızla gerçekleşme ve kısa zamanda dengeye ulaşmaktadır. Bu da beydellitin ağır metal adsorplamasının çok hızlı olduğunu göstermektedir. Kesikli sistemde yapılan bu çalışmalar bir sonraki bölümde kinetik modellerle değerlendirilecektir. Denge zamanı 60 dakika olarak seçilmiştir.

Temas süresinin kurşun ve kadmiyumu birlikte içeren sulu çözeltilere olan etkisini incelemek için 100 mg/L Pb ve 50 mg/L Cd içeren bir karışım hazırlanmış, aynı şartlarda (100mg/L Pb+50 mg/L Cd, 25° C, 250 rpm, pH=6.0, 0.2 g) giderim verimleri incelenmiştir.

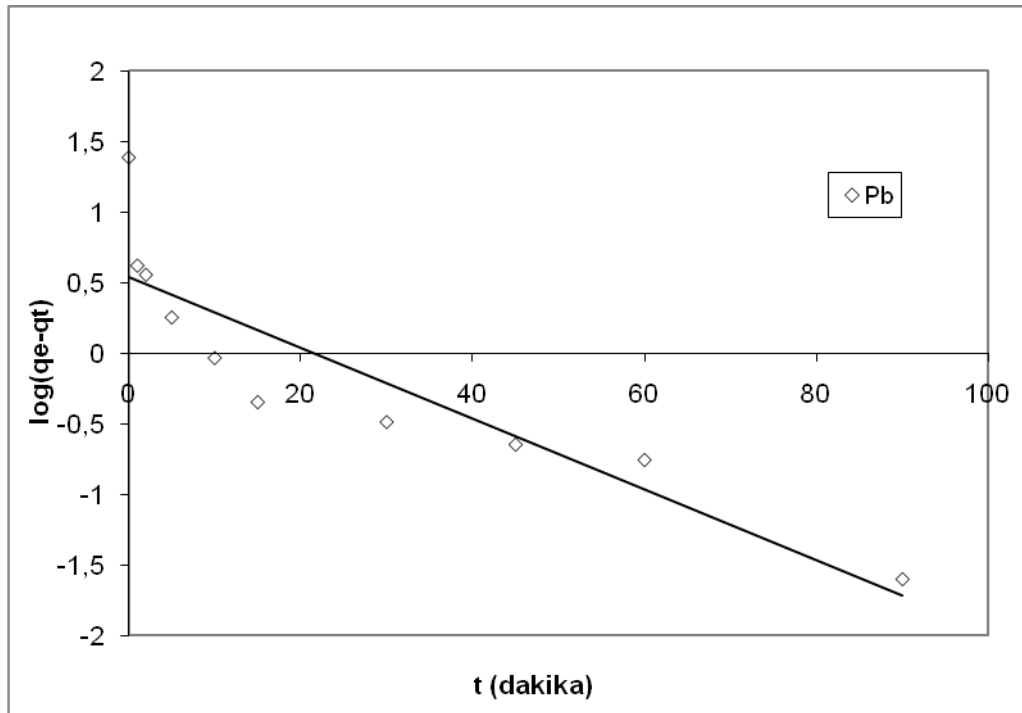
8.2.Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetikleri sulu çözelti içinde çözünmüş maddenin adsorbent madde tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Bu çalışmada genel olarak Yalancı birinci derece kinetik modeli, Yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır.

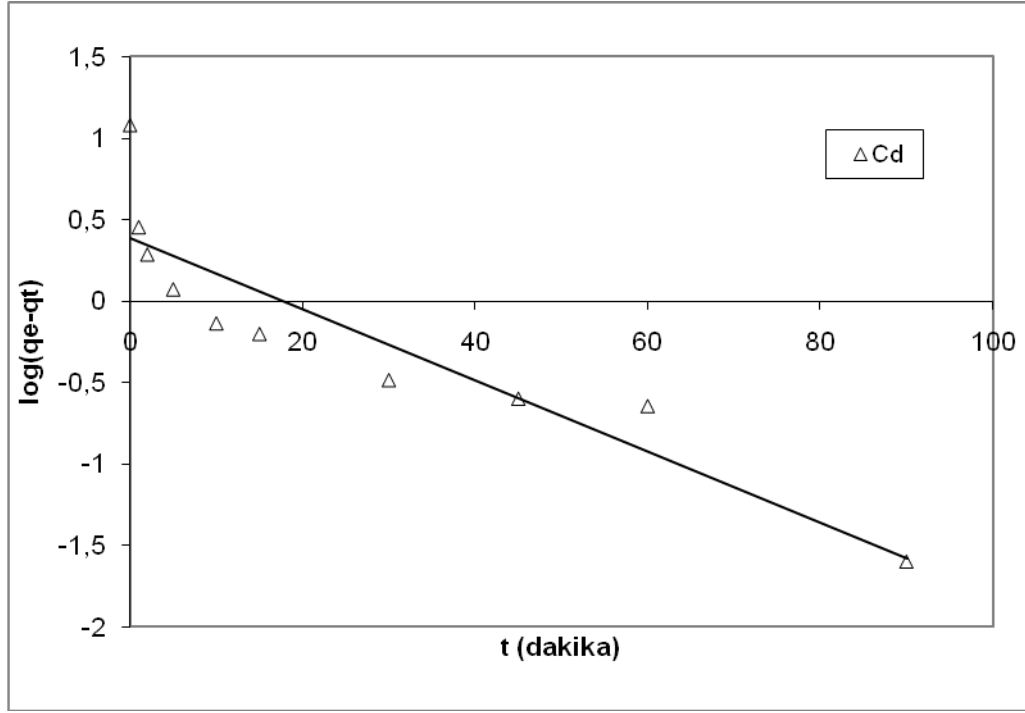
$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

Bu eşitliklerde k_1 ve q_e Yalancı birinci derece kinetik modelinin sabitleridir. Bu sabitler $\log(q_e - q_t)$ karşı t (dakika) grafiğinin lineer eşitliğinde yararlanılarak bulunmuştur.

Şekil 8.3(a-b) de kurşun ve kadmiyum gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi verilmiştir. Elde edilen kinetik sabitler tablo 8.1’de verilmiştir.



(a)

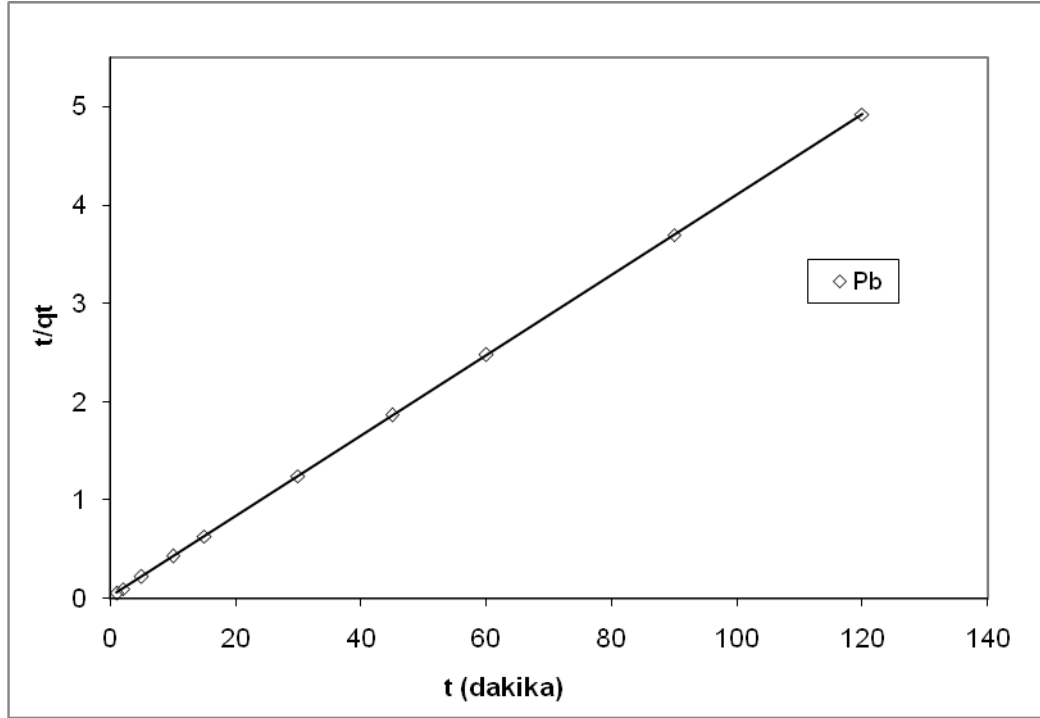


(b)

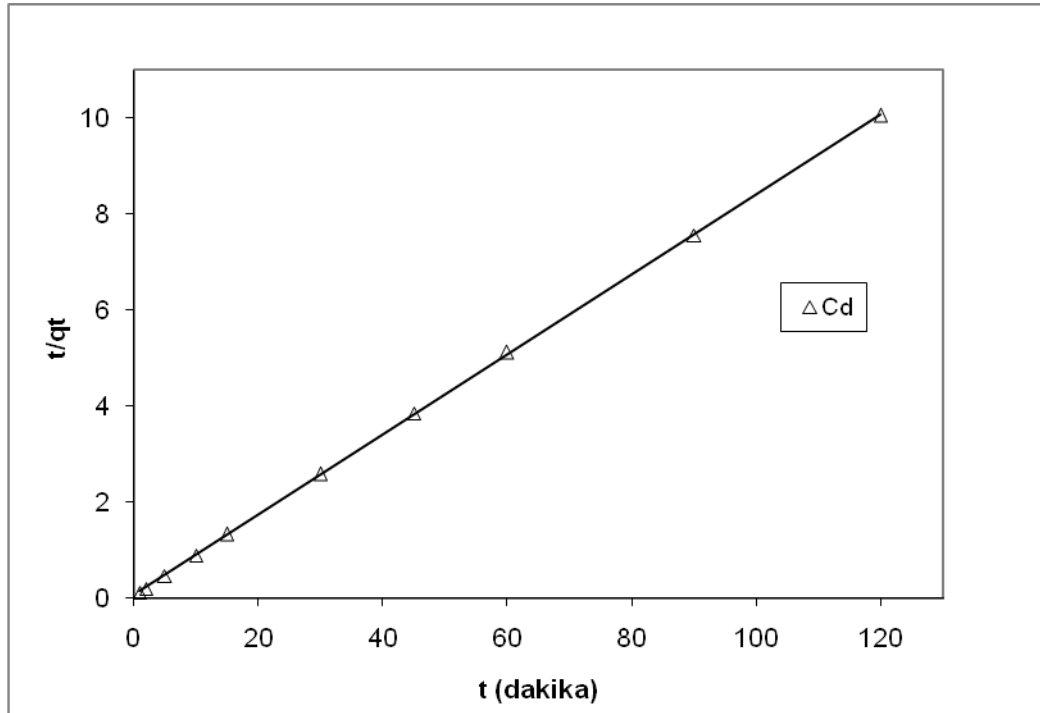
Şekil 8.3 Kurşun (a) ve kadmiyum (b) gideriminin yalancı birinci derece kinetik modele göre analizi.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad h = k_2 q_e^2$$

Bu eşitliklerde k_2 , q_e ve h Yalancı ikinci derece kinetik modelinin sabitleridir. Bu sabitler t/q_t karşı t (dakika) grafiğinin lineer eşitliğinde yararlanılarak bulunmuştur Şekil 8.4(a-b).

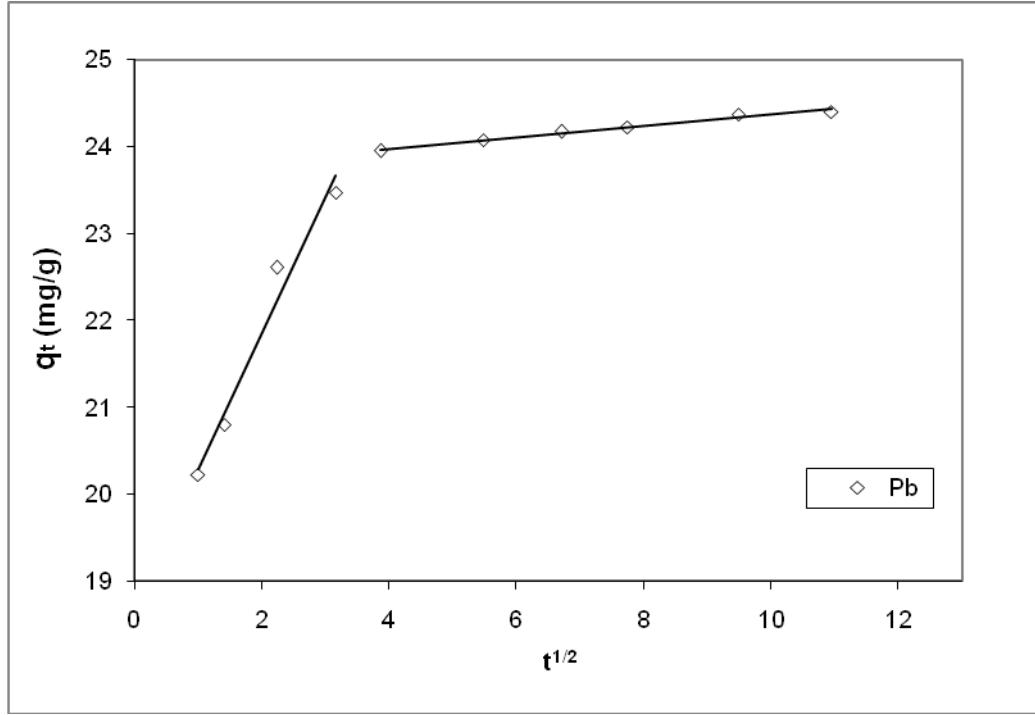


(a)

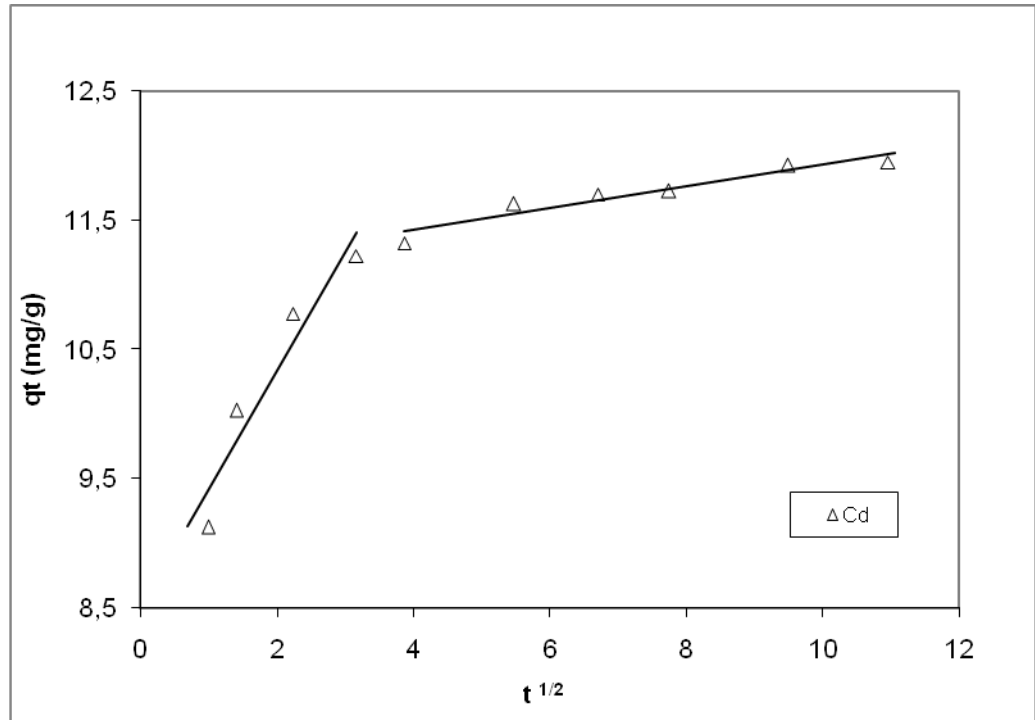


(b)

Şekil 8.4 Kurşun (a) ve kadmiyum (b) gideriminin yalancı ikinci derece kinetik modele göre analizi.



(a)



(b)

Şekil 8.5 Kurşun (a) ve kadmiyum (b) gideriminin partikül içi difüzyon kinetik modele göre analizi.

$$q_t = k_i t^{1/2}$$

Bu eşitlikte k_i partikül içi difüzyon model sabitidir. Bu sabit q_t karşı $t^{1/2}$ (dakika) grafiğinin lineer eşitliğinde yararlanılarak bulunmuştur (Şekil 8.5).

Kinetik deneylerde elde edilen grafiklerden kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve Tablo 8.1’de verilmiştir. Bu regresyon katsayıları hesaplandığında kurşun ve kadmiyum için deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelline uyduğu görülmüştür ($r^2 > 0.9999$).

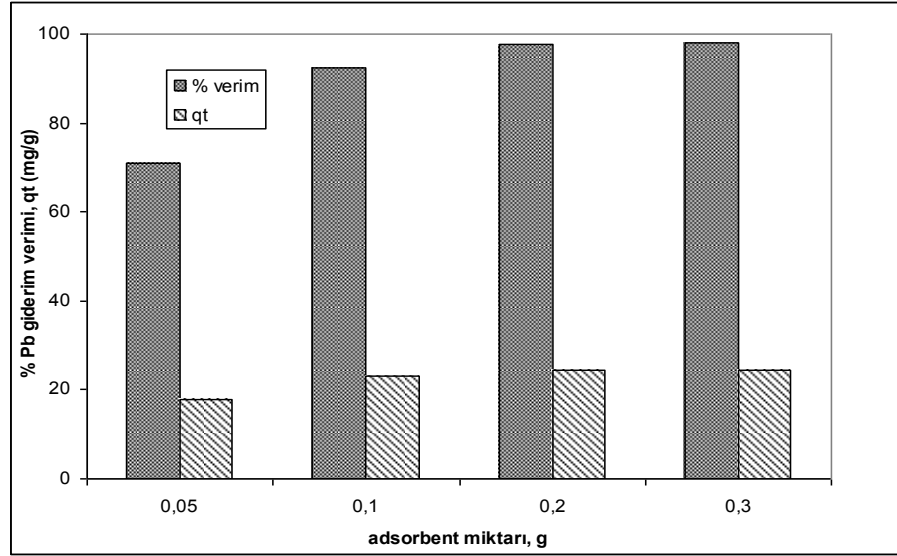
Tablo 8.1 Kinetik Model Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.

	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli			Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli				Partikül içi difüzyon modeli			
	k_1	q_e	R^2	k_2'	q_e	h	R^2	ki_1	r^2	ki_2	r^2
Kurşun	0.058	3.474	0.806	0.105	24.450	62.893	1.0	1.566	0.9699	0.066	0.978
Kadmiyum	0.050	2.409	0.828	0.119	11.990	17.182	0.9	0.919	0.9131	0.084	0.918

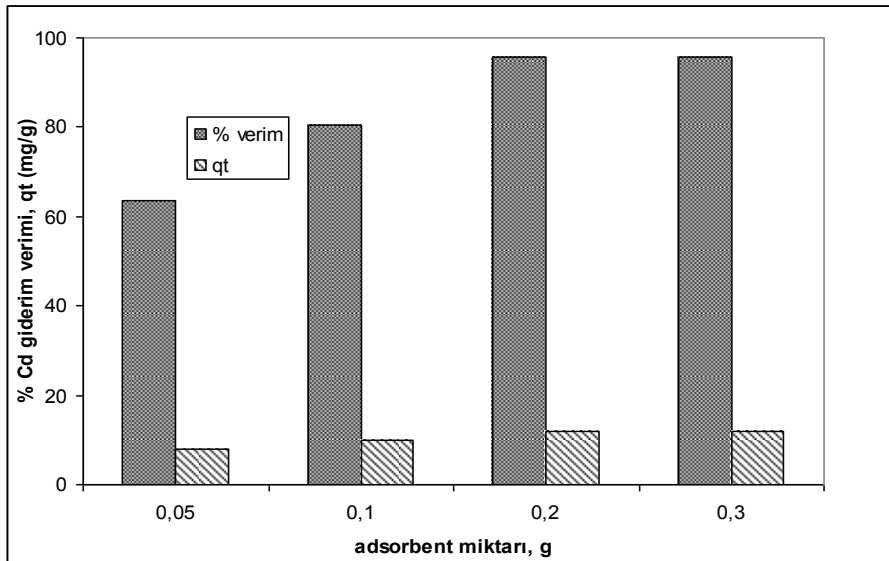
(Şekil 8.5 a-b) adsorpsiyon prosesinin film veya por difüzyonun etkili olduğunu bulmak için partikül içi difüzyon modelinden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasında baskın proses genellikle bu etkilerin biriyle veya her ikisinin kombinasyonlarıyla etkili olabilmektedir. Bazı durumlarda film difüzyonu sadece adsorpsiyonun ilk anlarında etkili olmakta daha sonra por difüzyonu etkin hale geçebilmektedir. Şekil 8.5 a-b de görüldüğü üzere her iki grafikte de iki ayrı lineer kısım bulunmaktadır. Bu durum kurşun ve kadmiyum adsorpsiyonunda ilk anda film difüzyonundan daha sonra da por difüzyonun etkisini göstermektedir. Grafik denkleminin kesişme noktası bize tabaka kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Eğim ise adsorpsiyonun hızı ile orantılıdır. Düşük eğim adsorpsiyonun yavaş olduğunu gösterir. Şekil 8.5a-b’den kolayca anlaşılabileceği gibi grafiklerin birinci parçası oldukça yüksek bir eğime sahiptirler, bu da adsorpsiyonun hızla gerçekleştiğini göstermektedir. Grafiklerin hiçbirinin orijinden geçmemesi intra-partikül modelinin, hızı doğrudan kontrol etmediğini göstermektedir.

8.3 Adsorbent Miktarı

Şekil 8.6'da 100 mg/L Pb ve 50 mg/L Cd başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, adsorpsiyon, adsorbent miktarı ile artış göstermekte daha sonra sabit hale gelmektedir. 0.2 ve 0.3g adsorbent miktarı için giderim verimleri kurşun için % 97.9 (24.4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi) ve kadmiyum için %95.7 (11.97 mg/g) değerine ulaşmaktadır. Bu durum adsorbent konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir. Optimum adsorbent miktarı 0.2 g olarak seçilmiştir.



(a)

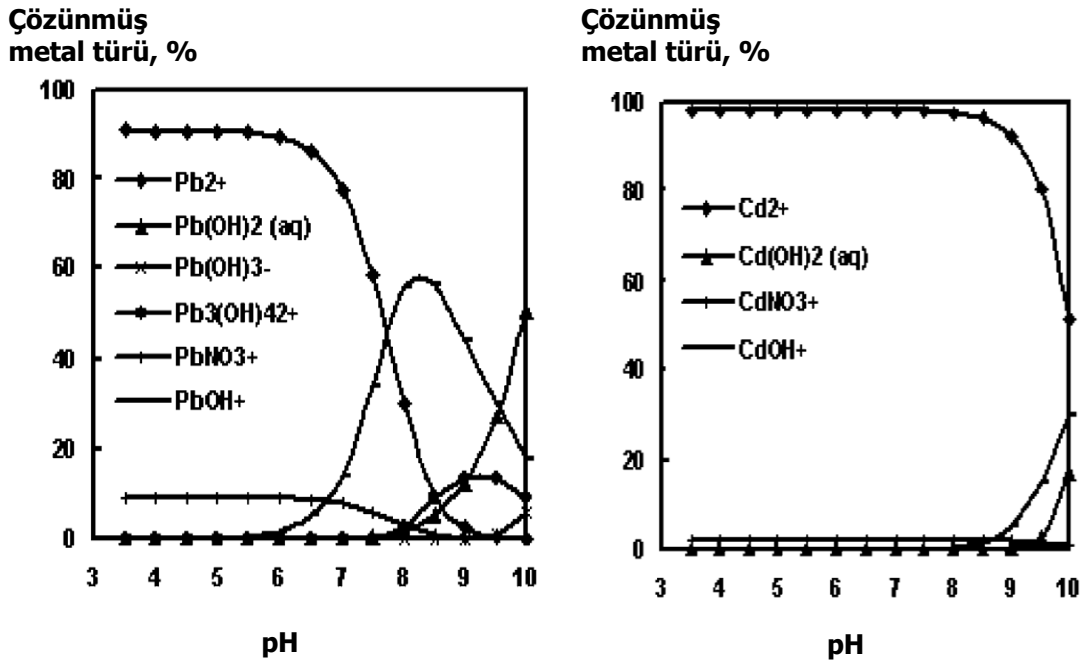


(b)

Şekil 8.6 100 mg/L Pb (a) ve 50 mg/L Cd (b) başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi.

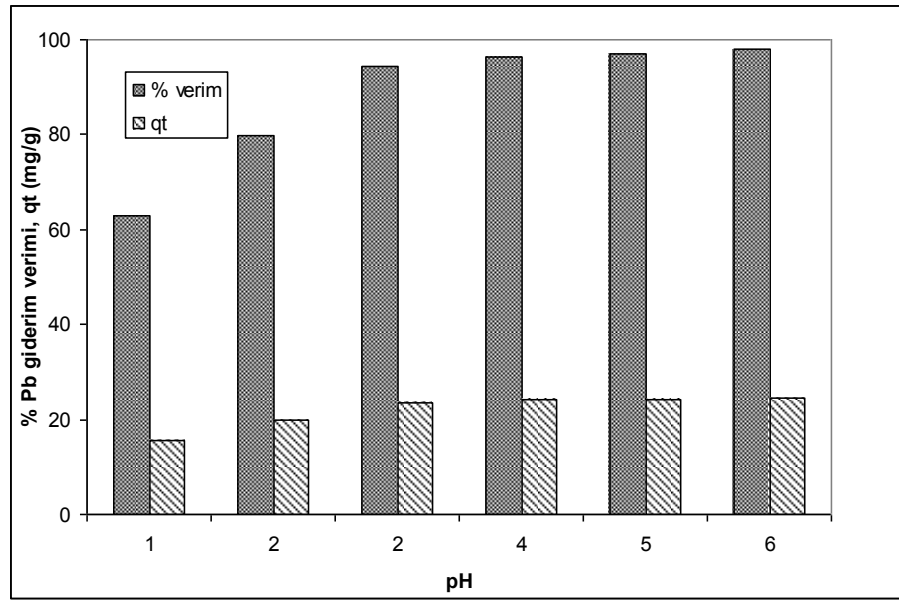
8.4. pH'nın Etkisi

Metal uzaklaştırma büyük ölçüde pH değerlerine bağlıdır. Bu yüzden çalışılan pH aralığı, kurşun ve kadmiyumun hidroksitlerinin çökme pH değerinin uzağında seçilmiştir (Şekil 8.7).

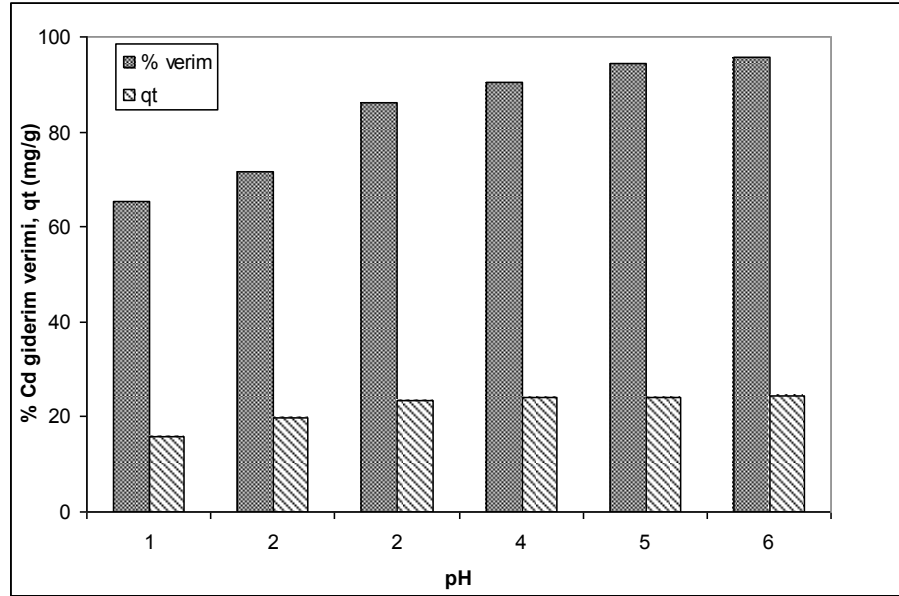


Şekil 8.7 Farklı pH değerlerinde kurşun ve kadmiyum için çözünmüş metal türlerinin değişimi [36].

Şekil 8.8 a-b de kurşun ve kadmiyum için farklı pH değerlerinde (1-6) adsorpsiyon veriminin değişimi verilmiştir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun düştüğü (yaklaşık %60'a) her iki metal içinde gözlenmiştir. Görüldüğü gibi adsorpsiyon miktarı artan pH ile artmaktadır. Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi, ortamda H^+ iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonunun adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemesinden kaynaklanmaktadır. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir. Bu nedenle çözeltilerin kendi pH (~6) değeri optimum olarak bulunmuştur.



(a)

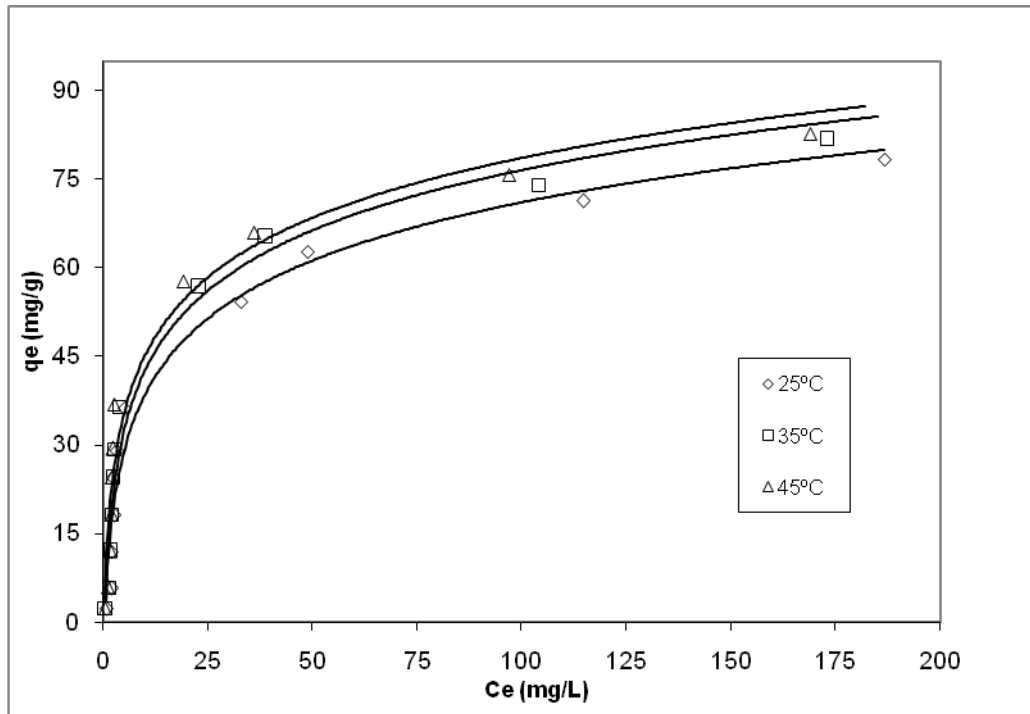


(b)

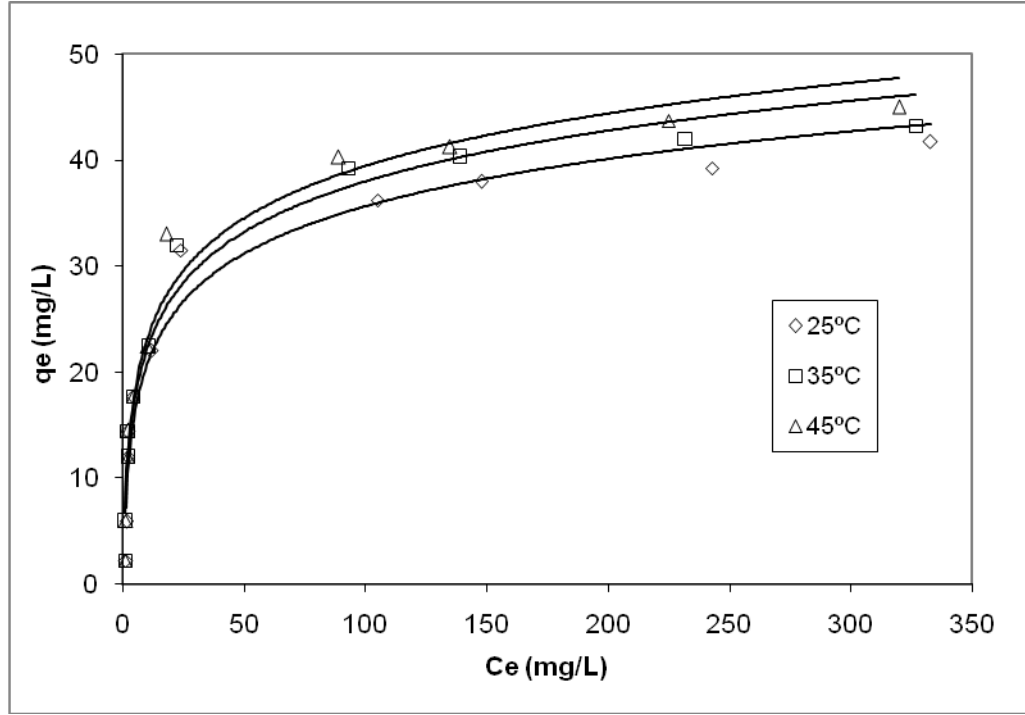
Şekil 8.8. 100 mg/L Pb (a) ve 50 mg/L Cd (b) başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi.

8.5. İzoterm Çalışmaları

Kurşun ve kadmiyumun beydellit üzerine adsorpsiyon izotermeleri sıcaklık kontrollü karıştırıcıda kesikli denge metoduna göre incelenmiştir. Ortamdaki kurşun ve kadmiyum iyon derişimleri 10-500mg/L arasında değıştirilerek gram adsorbent üzerine adsorplanan kirletici miktarının (25, 35 ve 45 °C sabit sıcaklık ve 250 rpm sabit karıştırma hızında çalışan karıştırıcıda) dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değışimi belirlenerek elde edilen izotermeler şekil 8.9 a-b, 8.10 a-b, 8.11 a-b verilmiştir.

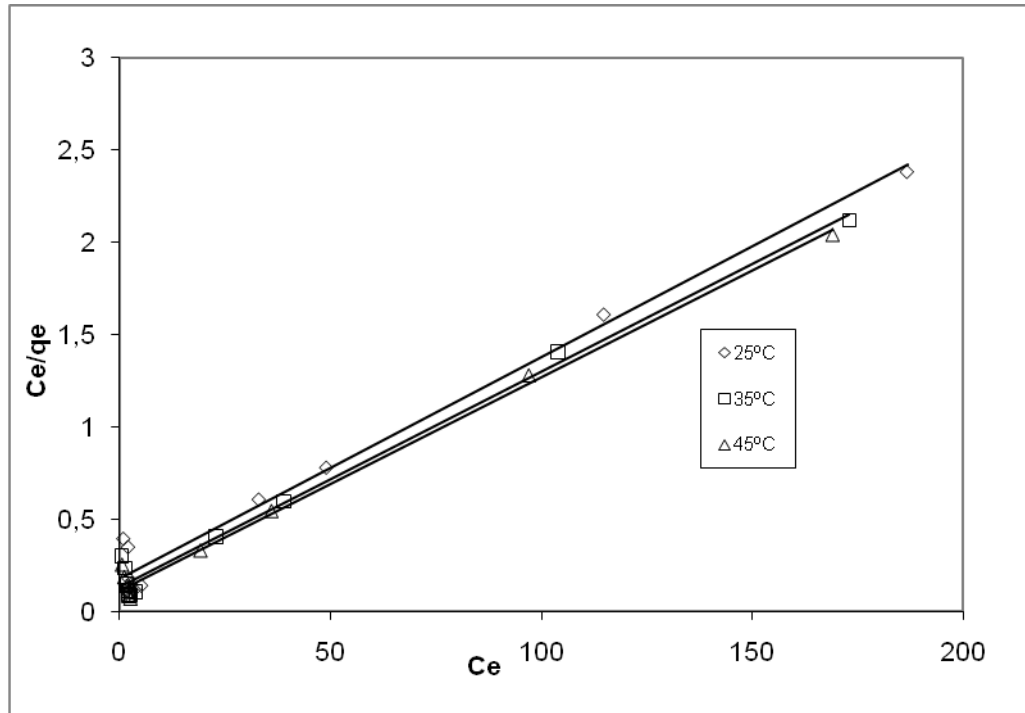


(a)

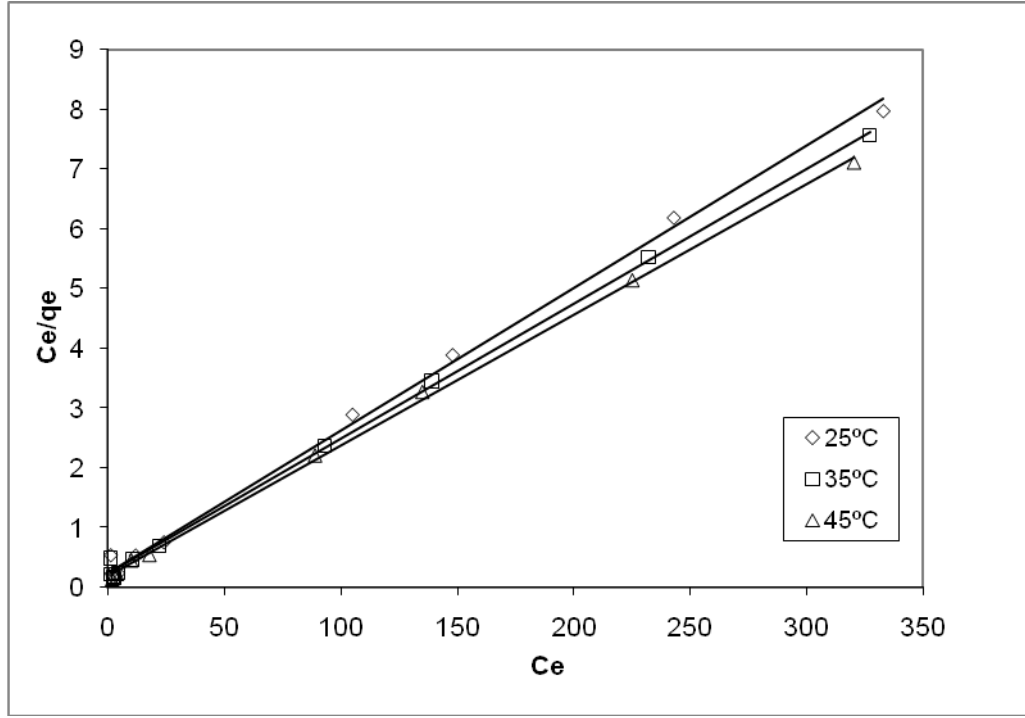


(b)

Şekil 8.9. Kurşun(a) ve kadmiyum ile beydellit ile iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisi

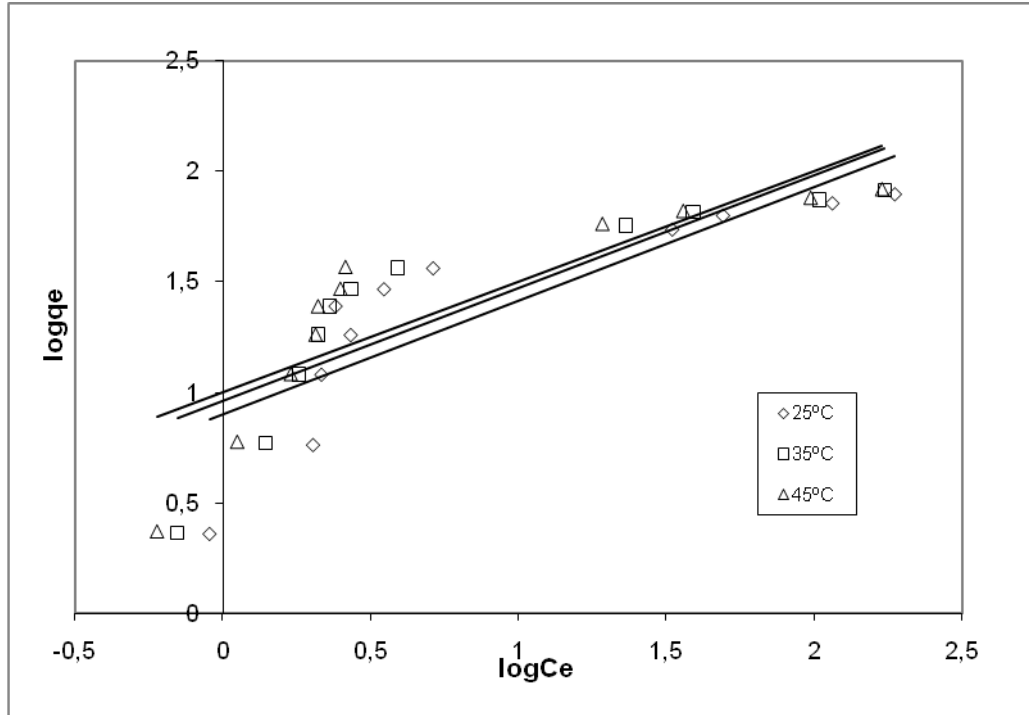


(a)

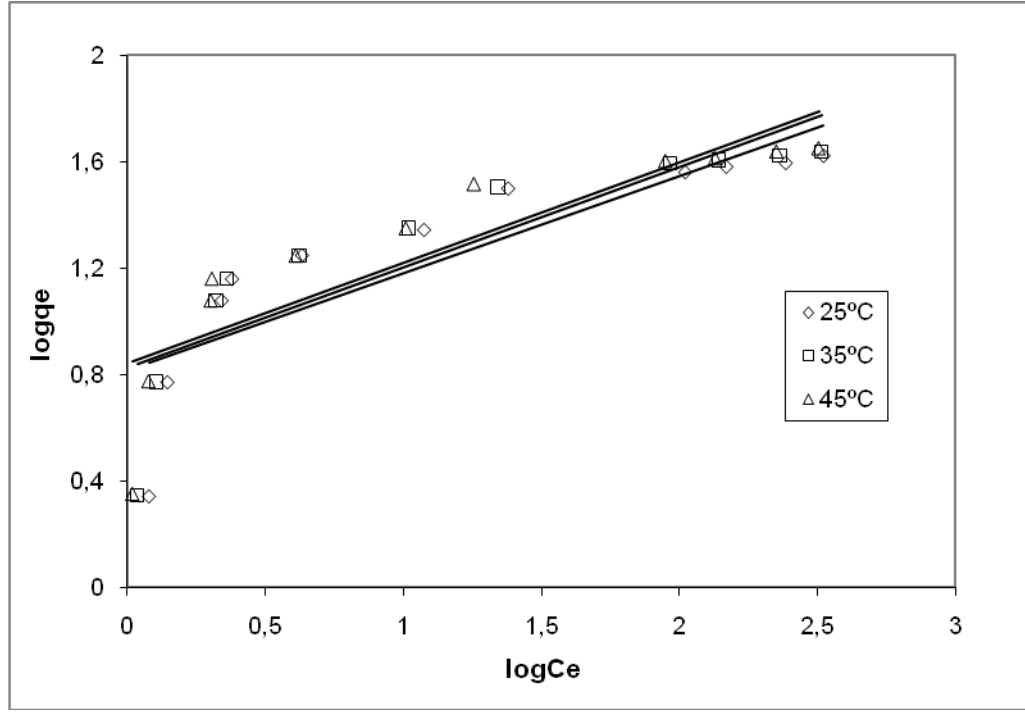


(b)

Şekil 8.10 (a) Kurşun ve kadmiyum (b) gideriminin farklı sıcaklıklarda Langmuir İzotermi



(a)



(b)

Şekil 8.11. (a) Kurşun ve kadmiyum (b) gideriminin farklı sıcaklıklarda Freundlich İzotermi

25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık aralığında Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri sırasıyla şekil 8.9 a-b, 8.10a-b ve 8.11 a-b gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri Tablo 8.2’ te verilmiştir. Bu sıcaklık aralıklarında kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regrasyon katsayıları R^2 incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda 25°C, 35°C ve 45°C’de kurşun için sırasıyla R_L değeri 0.60-0.02, 0.54-0.02, 0.50-0.01, kadmiyum için sırasıyla 0.51-0.02, 0.49-0.01, 0.46-0.01 aralığındadır. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir (Tablo 8.2).

Tablo 8.2 Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

	Kurşun				Kadmiyum		
Sıcaklık	T	25°C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir adsorpsiyon izotermi	Q°	83.33	86.20	86.95	42.01	44.05	45.66
	b	0.0661	0.0851	0.0984	0.0944	0.1031	0.1164
	R^2	0.9804	0.9874	0.9907	0.9979	0.998	0.9974
	R_L	0.60-0.02	0.54-0.02	0.50-0.01	0.51-0.02	0.49-0.01	0.46-0.01
Freundlich adsorpsiyon izotermi	K_F	7.976	9.151	10.013	6.576	6.731	6.969
	n	0.5121	0.5100	0.5005	0.3649	0.3756	0.3775
	R^2	0.7150	0.7301	0.7244	0.7317	0.7503	0.7502

Maksimum adsorplama kapasitesi kurşun için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 83.33, 86.20, 86.95 mg/g, kadmiyum için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 42.01, 44.05, 45.66 mg/g olarak hesaplanmıştır (Tablo 8.2).

Tablo 8.3' te literatürdeki farklı adsorbent maddelerle yapılan çalışmalar adsorplanma kapasiteleri karşılaştırmak amacıyla verilmiştir.

Tablo 8.3. Adsorpsiyon Kapasitesinin Farklı Adsorbentlerle Karşılaştırma

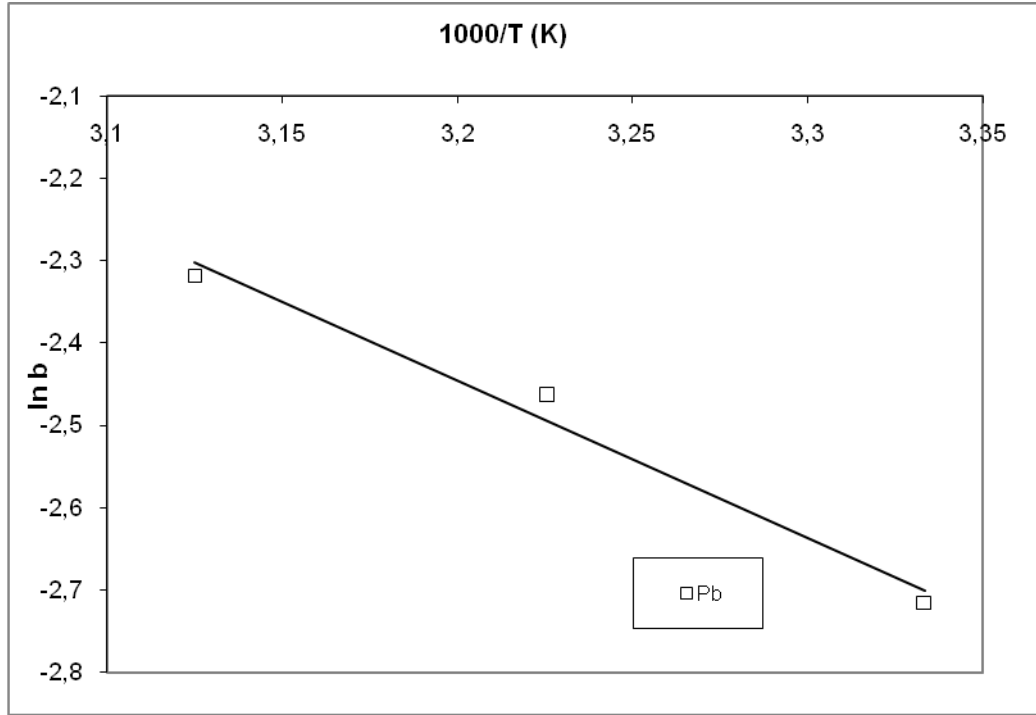
Adsorbent	Q° (mg/g)		Referans
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	
Karbon aerojel	15.53	37.72	[37]
Sawdust(bıçkı tozu)	15.90	5.76	[38]
Kaolinit	126.58	113.64	[39]
Penicillium Simplicissimum	87.22	61.35	[40]
Şeker Pancarının Selülozu	43.5	46.1	[41]
Biopolymeric	8.52	1.64	[42]
Turmalin(tourmaline)	15.4	66	[43]
Heilongjiang kömürü	88.6	32	[44]
Hardal kabuğu(mustard husk)	30.48	42.85	[45]
Modifiye Sepiolit		142	[46]
Palygorskite		1.095	[47]
Sepiolit		5.180	
Kalsit		0.263	
Zeolit	246.56	130.39	[48]
Beydelit	86.95	45.66	Bu çalışma

8.6. Termodinamik Çalışmalar

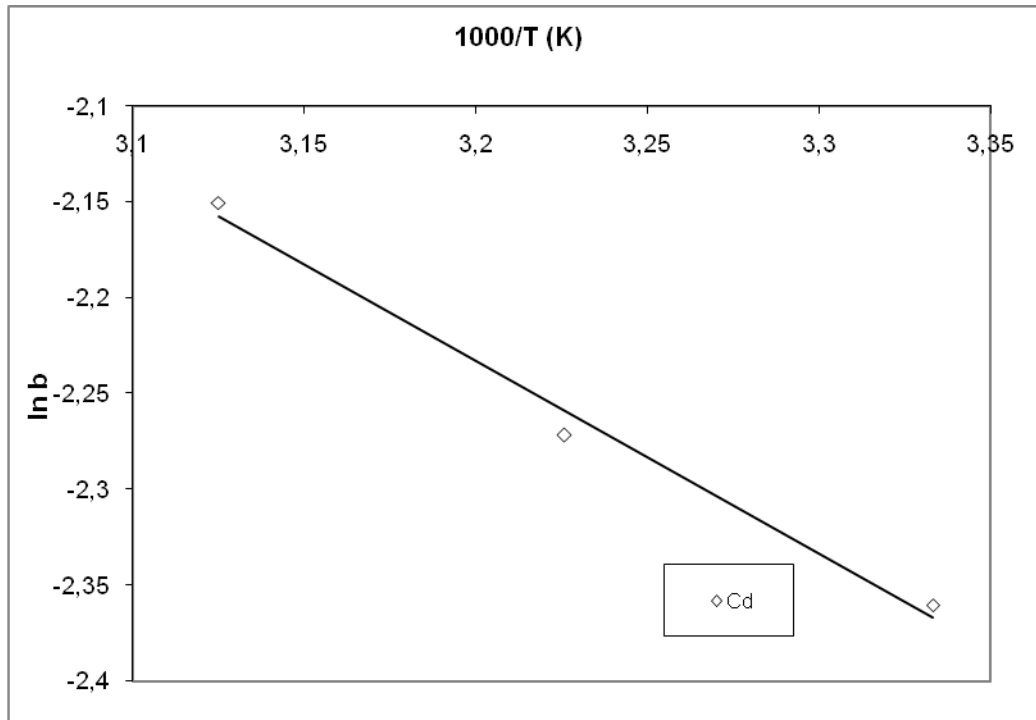
Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler.

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

Kurşun ve kadmiyumun $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki Şekil 8.13' te gösterilmiş ve elde edilen termodinamik ifade değerleri ise Tablo 8.4' de verilmiştir. Tablo 8.4'de görüldüğü gibi ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup sırasıyla kadmiyum için; 8.25kJ/mol ve 7.99 J/molK, kurşun için; 15.71kJ/mol ve 30.25J/molK olarak bulunmuştur. Burada görülen reaksiyon endotermiktir. ΔG° değeri ise sıcaklık artıkça kadmiyum için 5.848, 5.817, 5.686 kJ/mol'e, kurşun için; 6.691, 6.388, 6.086 kJ/mol değerine doğru azalmaktadır. Kurşun ve kadmiyum gideriminin yüksek sıcaklıklarda iyi olduğu görülmektedir. Sudaki metal iyonlarının yüksek sıcaklıklarda daha iyi çözünmeleri adsorpsiyon sıcaklığının endotermik özelliğini açıklayan bir faktördür.



(a)



(b)

Şekil 8.12 Kurşun(a), kadmiyum (b) iyonları için $\ln b$ 'ye karşı $1000/T$ arasındaki ilişki.

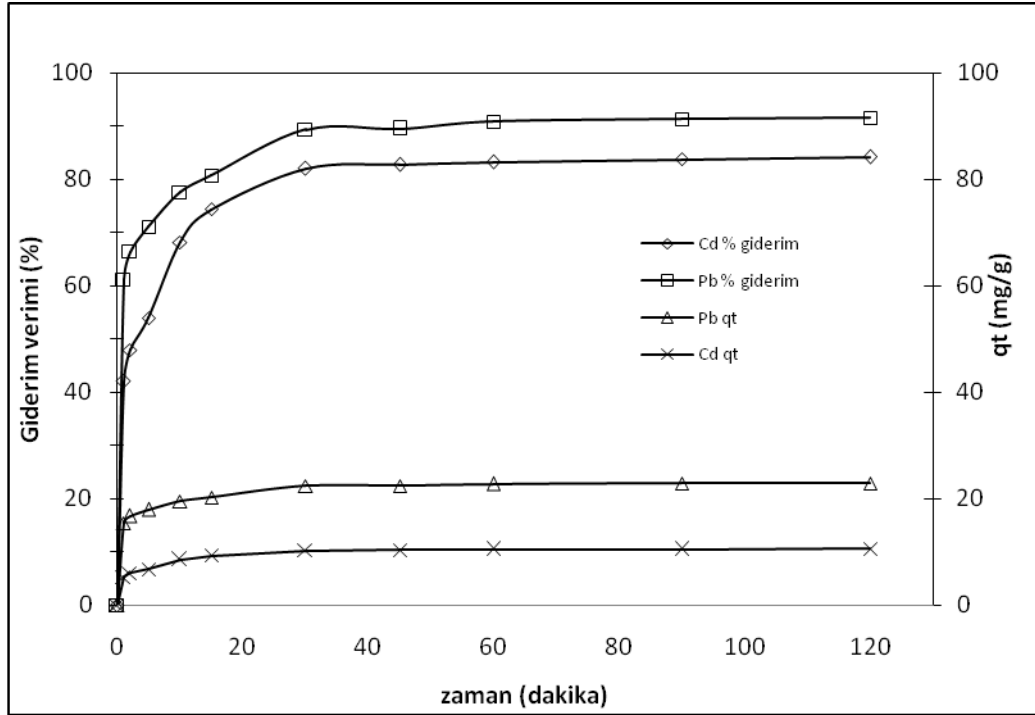
Tablo 8.4. Beydellit İçin Hesaplanan Termodinamik Parametreler.

	Kadmiyum			Kurşun		
Sıcaklık	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)
25 °C	5.848	8.25	7.99	6.691	15.71	30.25
35 °C	5.817			6.388		
45 °C	5.686			6.086		

8.7. İkili Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

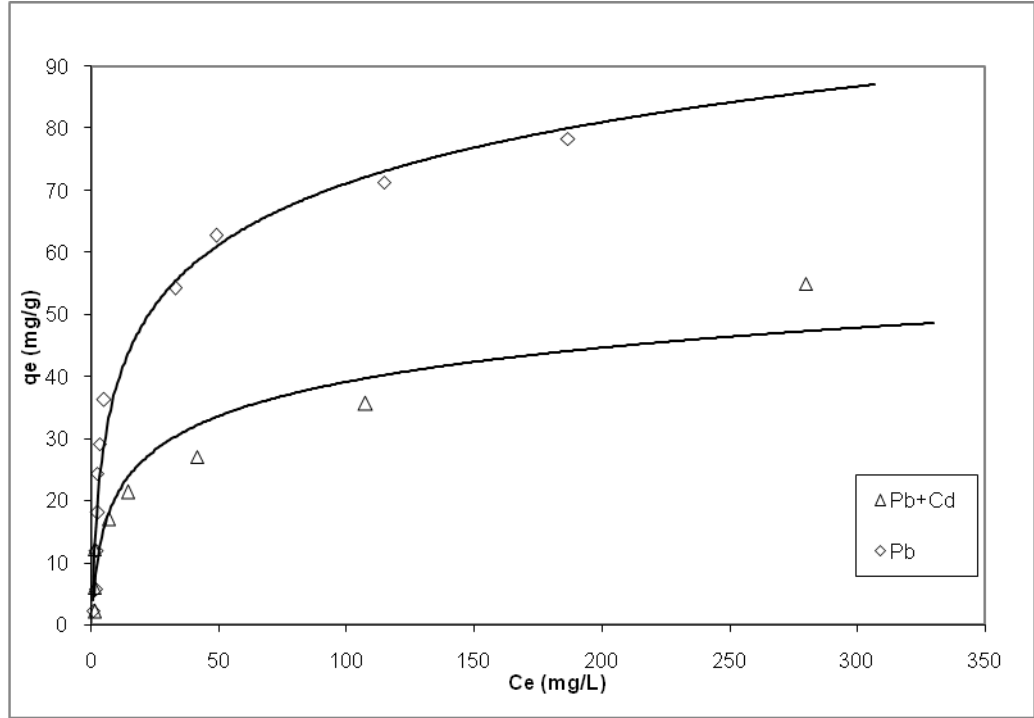
Beydellit ile kurşun ve kadmiyum giderimin birbirlerine göre etkilenmeleri izlemek için 100 mg/L Pb^{+2} ile 50 mg/L Cd^{+2} içeren karışım hazırlanmış, 25 °C, 250 rpm, pH=6'da, 0.2 g beydellit miktarı ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Şekil 8.13' de kurşun ve kadmiyum karışımı içeren sulu çözeltilerin beydellit adsorpsiyonu ile giderim verimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere adsorplamanın ilk hızı, tek başlarına oldukları hallerine göre biraz daha yavaş gerçekleşmiştir. Giderim verimi ilk 30 dakika boyunca hızlanarak 1 saat içinde dengeye ulaşmıştır. Bu da giderimin karışım durumlarında biraz daha yavaş geliştiğini göstermiştir.

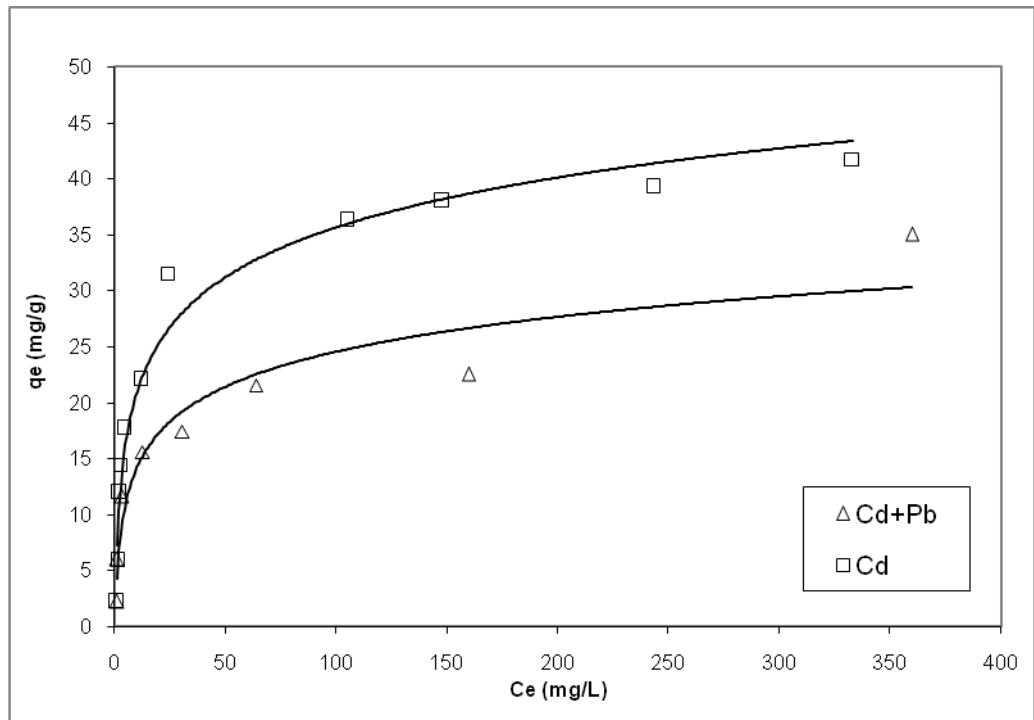


Şekil 8.13 Beydellit ile kurşun ve kadmiyum iyonları içeren çözeltiden metal giderimine temas süresinin etkisi (100 mg/L Pb²⁺, 50 mg/L Cd²⁺, 25 °C, 250 rpm, pH=6, 0.2 g)

Kurşun ve kadmiyumun karışımın beydellit üzerine adsorpsiyon izotermeleri kesikli denge metoduna göre incelenmiştir. Ortamdaki kurşun ve kadmiyum iyon derişimleri 10-500mg/L arasında değiştirilerek gram adsorbent üzerine adsorplanan kirletici miktarının (25 °C sabit sıcaklık ve 250 rpm sabit karıştırma hızında çalışan karıştırıcıda) dengedeki çözeltide kalan kirletici miktarı ile değişimi belirlenerek elde edilen izoterm eğrileri Şekil 8.14 verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre analiz grafikleri sırasıyla Şekil 8.15 ve 8.16 de verilmiştir. Doğal olarak adsorpsiyon kapasiteleri tek başlarına oldukları hallerine göre daha az olarak hesaplanmıştır.

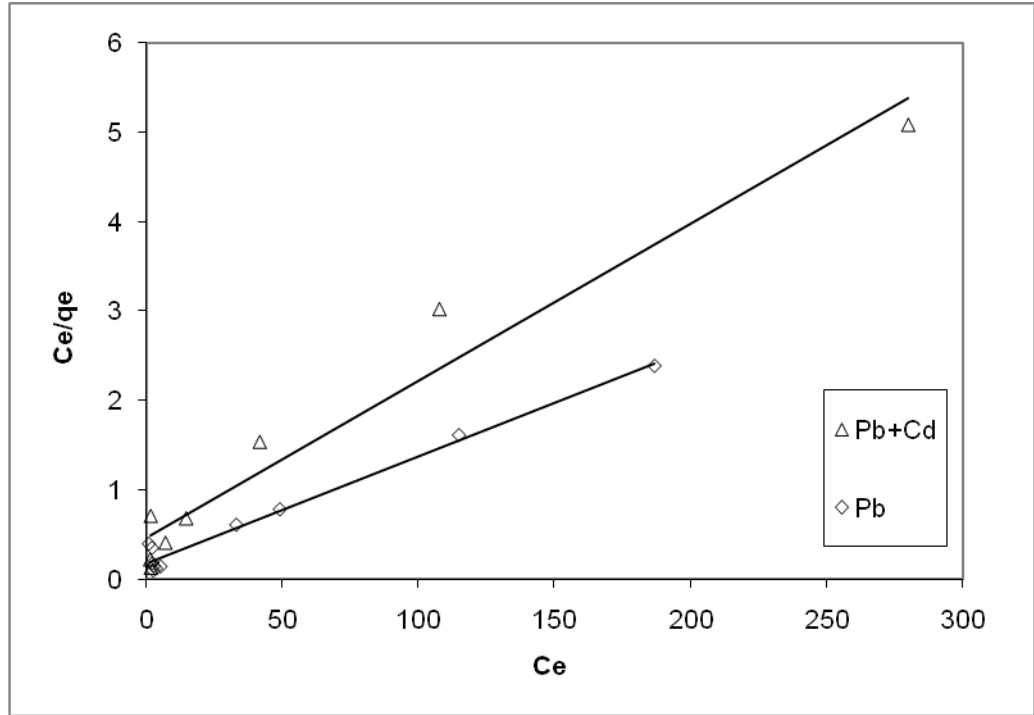


(a)

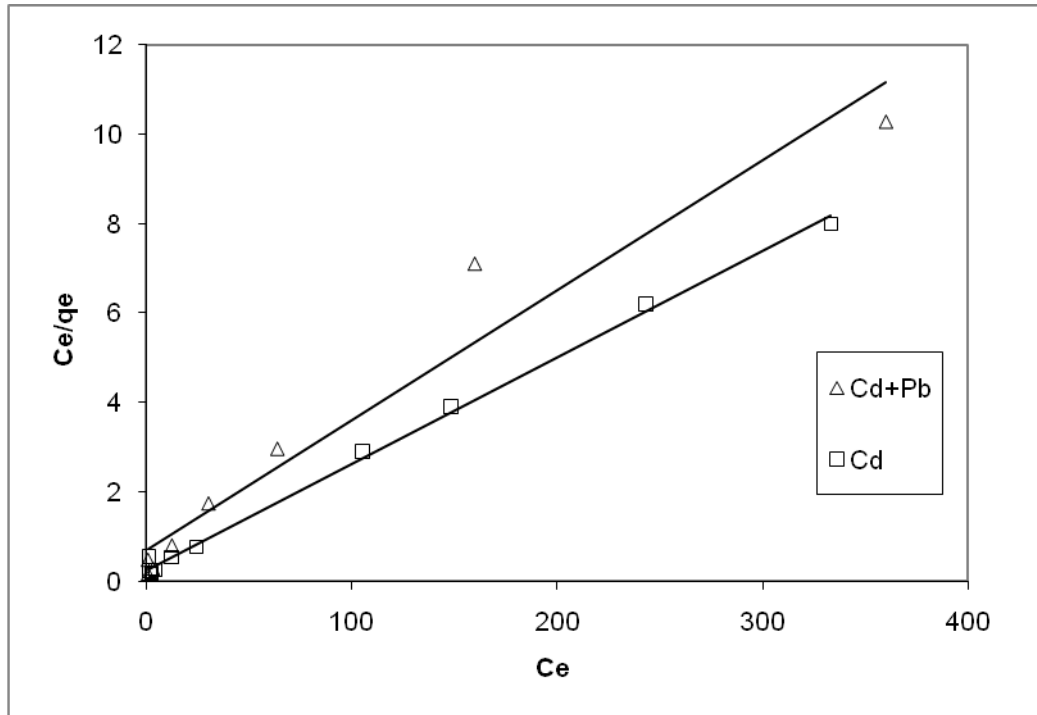


(b)

Şekil 8.14. Kurşun (a) ve kadmiyum (b) ikili adsorpsiyonun tekli ile karşılaştırmalı izoterm eğrileri

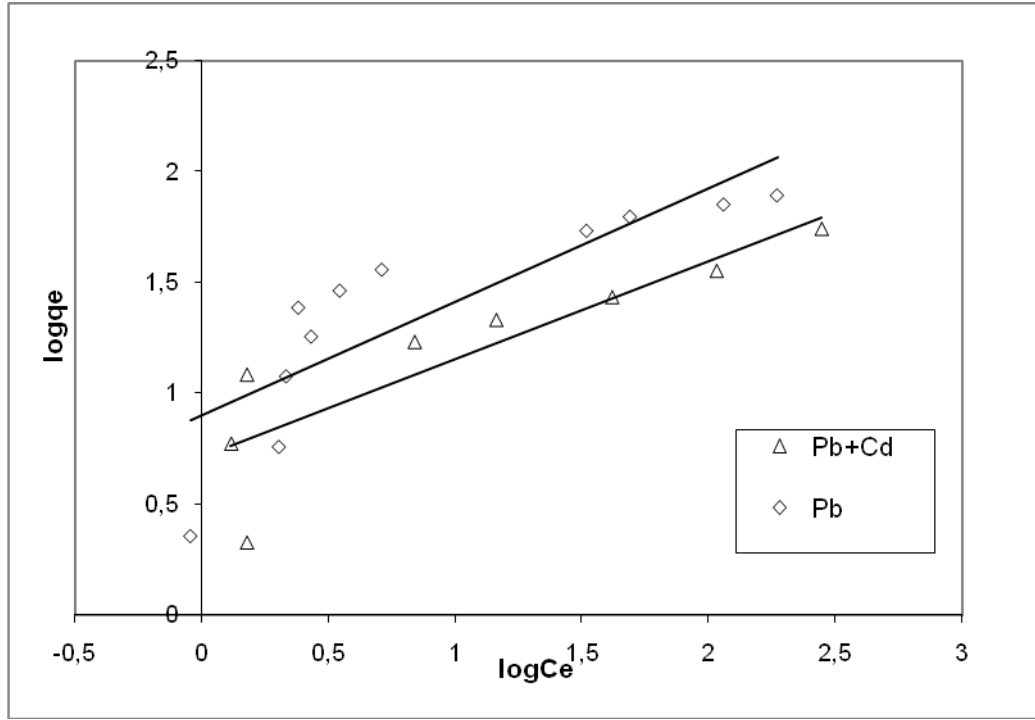


(a)

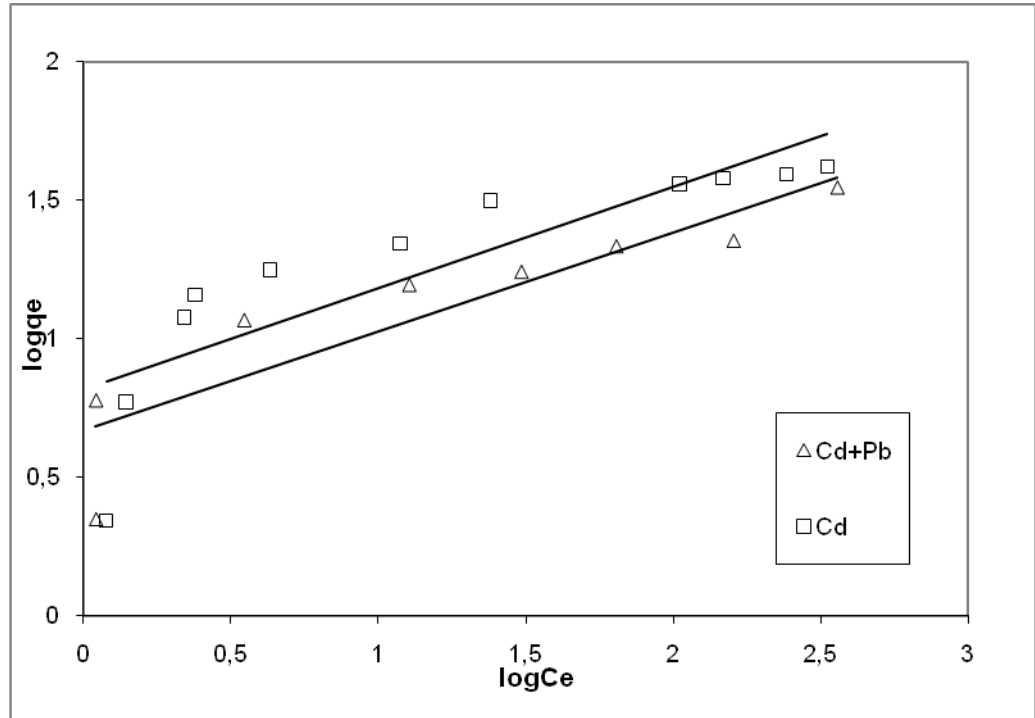


(b)

Şekil 8.15 Kurşun (a) ve kadmiyum (b) ikili adsorpsiyonun tekli ile karşılaştırmalı Langmuir izotermine göre analizleri



(a)



(b)

Şekil 8.16. Kurşun (a) ve kadmiyum (b) ikili adsorpsiyonun tekli ile karşılaştırmalı Freundlich izotermine göre analizleri.

25°C de yapılan kurşun, kadmiyum ikili çalışma sonucunda Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 8.16, ve 8.17 gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri, Tablo 8.5' te verilmiştir. Kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları R^2 incelendiğinde; adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Tablo 8.5. İkili Adsorpsiyonun Tekli ile Karşılaştırmalı İzoterm Sabitleri.

Sıcaklık, C°	Langmuir adsorpsiyon izotermi				Freundlich adsorpsiyon izotermi		
	Q°	b	R^2	R_L	K_F	n	R^2
Kurşun karışım	58.823	0.0357	0.096	0.73-0.05	5.153	0.44	0.764
Kurşun	83.333	0.0661	0.98	0.60-0.02	7.976	0.512	0.715
Kadmiyum karışım	34.482	0.0418	0.951	0.70-0.04	4.656	0.357	0.809
Kadmiyum	42.016	0.0944	0.099	0.51-0.02	6.576	0.364	0.731

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda 25°C'de yapılan ikili çalışma sonucunda kurşun için R_L değeri 0.73-0.05, kadmiyum için 0.70-0.04 aralığındadır. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir (Tablo 8.5).

Yapılan ikili çalışmada maksimum adsorplama kapasitesi kurşun için 58.82 tekli çalışmada ise 83.33mg/g, kadmiyum için 34.48mg/g tekli çalışmada 42.01 olarak hesaplanmıştır (Tablo 8.5).

9. DEĞERLENDİRME

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

100 mg/L Pb ve 50 mg/L Cd başlangıç konsantrasyonlarında kullanılan 0.2-0.3g beydellit miktarlarında kurşun ve kadmiyum iyonun giderim verimi üzerindeki değişimi incelenmiştir. Farklı adsorbent miktarları kullanılarak yapılan deneylerde giderim verimleri kurşun için % 97.9 (24.4 mg/g adsorpsiyon kapasitesi) ve kadmiyum için %95.7 (11.97 mg/g) olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun, adsorbent miktarı ile artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir. Optimum adsorbent miktarı 0.2 g olarak seçilmiştir.

Kurşun ve kadmiyum iyonlarının beydellit ile giderimi üzerine pH' nın etkisi tespit edilmiştir. pH değerleri 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 olarak değiştirilerek kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyon dengesi üzerine etkisine bakılmıştır. Çalışmada her iki metal içinde düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun düştüğü (yaklaşık %60'a) gözlenmiştir. Adsorpsiyon miktarı artan pH ile artmıştır. Düşük pH değerlerindeki ortamda H^+ iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonu adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemektedir. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir. Bu nedenle çözeltilerin kendi pH (~6) değeri optimum olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli, partikül içi difüzyon model eşitliklerine göre kinetik analiz yapılmıştır. Kinetik deneylerde elde edilen grafiklerden kinetik katsayıları ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Regresyon katsayıları hesaplandığında kurşun ve kadmiyum için deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelline uyduğu görülmüştür ($r^2 > 0.9999$).

Çalışmada 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık aralığında Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin lineer ilişkilerden yararlanılarak izoterm sabitleri ile oluşan izoterm eşitlikleri hesaplanmıştır. Kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunda regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Maksimum adsorplama kapasitesi kurşun için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 83.33, 86.20, 86.95 mg/g, kadmiyum için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 42.01, 44.05, 45.66 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Yapılan çalışmalarda 25°C, 35°C ve 45°C’de Kurşun için sırasıyla R_L değeri 0.06-0.02, 0.54-0.02, 0.50-0.01, Kadmiyum için sırasıyla 0.51-0.02, 0.49-0.01, 0.46-0.01 aralığındadır. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

Yapılan termodinamik hesaplar sonucunda, kurşun ve kadmiyum iyonlarının beydellit adsorpsiyonda ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup; kadmiyum için, 8.25 kJ/mol ve 7.99 J/molK, kurşun için, 15.71 kJ/mol ve 30.25 J/molK olarak hesaplanmıştır. Burada görülen reaksiyon endotermiktir. ΔG° değeri ise sıcaklık arttıkça kadmiyum için 5.848, 5.817, 5.686 kJ/mol’e, kurşun için; 6.691, 6.388, 6.086 kJ/mol değerine doğru azalmaktadır. Kurşun ve kadmiyum gideriminin yüksek sıcaklıklarda iyi olduğu görülmektedir. Pozitif ΔH° adsorpsiyon sıcaklığının endotermik özelliğini açıklayan bir faktördür.

Kurşun ve kadmiyum karışımı içeren sulu çözeltilerin beydellit adsorpsiyonu ile giderim verimi tek başlarına oldukları hallerine göre biraz daha yavaş gerçekleşmiştir. Giderim verimi ilk 30 dakika boyunca hızlanarak 1 saat içinde dengeye ulaşmıştır. Kurşun ve kadmiyumun karışımın beydellit üzerine adsorpsiyon izotermeleri kesikli denge metoduna göre incelenmiştir. Doğal olarak adsorpsiyon kapasiteleri tek başlarına oldukları hallerine göre daha az olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak uygun işlemler ve optimum şartlar sağlandıktan sonra doğal beydellit minerali. Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] COUGHLIN, M. F., KINKLE, B.K., TEPPER, A. And BISHOP, P.L., “Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity in Biofilms” Water Science and Tecnology, 36(1) 215-220, 1997
- [2] KILIÇ, M., KESKİN, M. E., MAZLUM, S. “Aktif Çamur Biyosorpsiyon Özelliği ile Atıksulardan Pb(II) İyonunun Uzaklaştırılmasının İncelenmesi” Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 9- 1, 89-94, 2005
- [3] KAPDAN, İ.A. ve KARGI, F., “Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin *Coriolus Versicolor* ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi”. İTÜ, 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu. İstanbul. 1-7, 2000
- [4] HO. Y.-S., OFOMAJA, A.E., “Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber” , Journal of Hazardous Materials, 129(1-3), 137-142, 2006.
- [5] ŞAHİNCİ, A., “Doğal suların jeokimyası”, Reform matbaası 546 s., İzmir 1991.
- [6] SCHEFFER, F., and SCHACHTSCHABEL, P., 1989. Lehrbuch der Bodenkunde. 12 neu Bearb, Aufl, Unter Mitarb, Von W.R., Fischer Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- [7] TEMUR. S. Endüstriyel Hammaddeler Kitabı, Çizgi Kitapevi, (s1994) 84-86.
- [8] WEIR, A. H., and R. Greene-Kelly, Rothamsted, Experimental Station, Harpenden, Herts, England. The American Mineralogist, vol. 47, 1962.
- [9] ÇOBAN, F., Türkiye Jeoloji Bülteni Geological Bulletin of Turkey Cilt 425, Sayı 1, 47-55.
- [10] www.mindat.org./min

[11] www.mineralienatlas.de

[12] GLASSTONE, S.. LEWIS, D.. “Elements of Physical Chemistry”. Second Edition. London. 1960

[13] YILDIZ, N., “Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu” Ankara Üniversitesi 13.7.2004.

[14] SEADER, J.D., and HERLEY, E.J., Separation Process Principles, John Wiley& Sons. New York, 1988.

[15] AKSU, A., SAG, Y., NOURBAKHS, M., KUTSAL. T., 1993. “Atıksulardaki Bakır, Krom Ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi”, Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences, 19: 285-293

[16] SEADER J.D. and HERLEY E.J., “Separation Process Principles”, John Wiley&Sons, New York, 1998.

[17] LANGMUIR, I., AM J., “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica Plantinum” Chem. Soc. 40(1918) 1361-1403.

[18] FREUNDLICH, H.M.F., “ Over The Adsorpstion in solition”, Zeitschrift für Physikalische. Chemie”, 57A (1906) 385-470.

[19] TEMKİN, M.J., PYZHEV, V., “Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysis, Acta Physiochim”. Acta Pysiochim USSR, 12, 217, 1940.

- [20] LAGERGREN, S., "About the theory of so-called adsorption of soluble substance" Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- [21] HO, Y.S., "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions" Scientometrics, 59 (2004) 171-177.
- [22] HO, Y.S. and MCKAY, G., "Pseudo-second order model for sorption processes" Process Biochem. 34 (1999) 451-465.
- [23] WEBER, W.J. and MORRIS, J.C., "Kinetics of adsorption on carbon from solution" J Saint Eng Div Am Soc Civ Eng. 89 (1963) 31-39.
- [24] CHEUNG, C. V., PORTER, J. F, McKAY, G., "Sorption Kinetics for the Removal of Copper and Zinc from Effluents Using Bone Char" Sep. Purif. Technology, 19: 55- 64, 2000.
- [25] SAĞ, Y., AKTAY, Y., "Kinetic Studies on Sorption of Cr(IV) and Cu(II) İons by Chitin, Chitosan and Rhizopus Arrhizus" Biochem. Eng. J., 12: 143- 153, 2002.
- [26] SMİTH, J.M., and VAN NESS, H.C., Introduction to chemical engineering thermodynamics. 4th., Singapore. McGraw-Hill, 1987.
- [27] KESRAOUİ-OUKİ, S., C.R., and Perry. R.. 'Effects of Conditioning and treatment of Chabazite anad Clinoplitolite Prior To Lead and Cadmium Removal'. Environ. Sci. Technol., Vol. 27. pp. 1108-1116, 1993.
- [28] ÖRNEK, A. "Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{2+} . Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonların adsorpsiyonu", Sakarya üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [29] TÜRKMAN, A., ASLAN Ş., EGE İ., "Doğal Zeolitlerle Atıksulardan kurşun giderimi", DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13-19 Mayıs 2001.

- [30] KLOPROGGE, J.T., “Spectroscopic studies of synthetic and natural beidellites: A review”, *Applied Clay Science* 31 (2006) 165–179.
- [31] CATRÎNESCUA, C., TEODOSIUA, C., MACOVEANUA M., MÎEHE-BRENDLE, J., LE DRED, R., “Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe exchanged pillared beidellite ”, *Water Research* 37 (2003) 1154–1160
- [32] POST, J.L., BORER, L., “Physical properties of selected illites. beidellites and mixed-layer illite–beidellites from southwestern Idaho and their infrared spectra”, *Applied Clay Science* 22 (2002) 77– 91
- [33] GIER S., JOHNS, W.D., “Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy”, *Applied Clay Science* 16_2000.289–299
- [34] SECUNDO, F. , MÎEHE-BRENDLE, J., CHELARU, C. , FERRANDÎ, E., DUMÎTRIÎ, E., “Adsorption and activities of lipases on synthetic beidellite clays with variable composition”, *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 350–361
- [35] ÖNCEL, S., 2008 “Adsorption of copper(II) from aqueous solution by natural clay mineral”, Gebze Institute of Technology, Department of Environmental Engineering
- [36] SRÎVASTAVA, P., SÎNGH B., ANGOVE, M., “Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite” *Journal of Colloid and Interface Science* 290 (2005) 28–38
- [37] KADÎRVELU, K., GOEL J., RAJAGOPAL C., “Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 502–507.

[38] BULUT, Y., TEZ Z., “Removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorptions ” Journal of Environmental Sciences 19 (2007) 160-166

[39] UNUABONAH, E.I., OLU-OWOLABI, B.I., ADEBOWALE, K.O., OFOMAJA, A.E., “adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 292 (2007) 202-211.

[40] FAN, T., LIU, Y., FENG B., ZENG, G., YANG, C., ZHOU, M., ZHOU, H., TAN, Z., WANG, X., ‘Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead (II) by penicillium simplicissimum: Isotherms, kinetics and thermodynamics’ Journal of Hazardous Materials, Hazmat-8048; No. of Pages 7, 2008.

[41] PEHLIVAN, E., YANIK, B.H., AHMETLI, G., PEHLIVAN, M., ‘Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions sugar beet pulp’ Bioresource Technology 99 (2008) 3520-3527.

[42] ÜNLÜ, N. ERSOZ, M., “Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions” Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 272-280

[43] JIANG, K., SUN T. , SUN, L., LI, H., “Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline” Journal of Environmental Sciences Vol. 18, No. 6, pp. 1221--1225, 2006

[44] Qin, F., WEN, B., SHAN, X., XIE, Y., LIU T., ZHANG, S., KHAN, S.U., “Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat” Environmental Pollution 144 (2006) 669-680

- [45] MEEANA, A.K., KADİRVELU, K., MİSHRAA, G.K., RAJAGOPAL, C., NAGAR, P.N., ‘ ‘Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk’’ Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 619–625.
- [46] DEMİRBAŞ, Ö., ALKAN, M., DOĞAN, M., TURHAN, Y., NAMLI, H., TURAN, P., ‘ ‘Elektrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane’’ Journal of Hazardous Materials 149 (2008) 650-656.
- [47] SHIRVANI, M., SHARIATMADARI, H., KALBASI, M., NOURBAKHSH, F., NAJAFI, B., ‘ ‘Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics’ Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 287 (2006) 182-190.
- [48] CASTALDI, P., SANTONA, L., ENZO, S., PIETRO, M., ‘ ‘Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} cations’’ Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 428-434

ÖZGEÇMİŞ

Özlem Etcı 1983 yılında İstanbul/Bakırköy’de doğdu. İlkokulu Ankara Çankaya İlköğretim Okulunda. orta ve lise öğrenimini Ankara Ayrancı Lisesinde lise 2.sınıfa kadar okuduktan sonra lise son sınıfı Adana Paksoy Lisesinde tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans eğitimine başladı.