

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

ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİNDE
SEPIYOLİTİN KULLANILANILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ

Danışman: Yard.Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

Burcu AKMAN AĞIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

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

ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİNDE
SEPIYOLİTİN KULLANILANILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ

Burcu AKMAN AĞIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

KABUL VE ONAY SAYFASI

ÖZET

Bu çalışmada doğal sepiyolit ile sulu çözeltilerden kurşun giderimi farklı deneysel koşullarda araştırılmıştır. Sepiyolit ile kurşun iyonlarının giderim verimi üzerine başlangıç konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık, pH ve dane boyutunun etkisi çalışılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri ve bu sistem için farklı koşullardaki doğrulama katsayıları hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır. Denge prosesinin en iyi Langmuir izotermiyle maksimum sorpsiyon kapasitesiyle ve 51-185 mg/g kurşun arasında olduğu olduğu bulunmuştur.

Lagregen, Elovich ve yalancı ikinci dereceden kinetik reaksiyon için sorpsiyon kinetiği değişik deneysel koşullarda araştırılmıştır. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için saptanan sorpsiyon oran sabitlerinin kurşun giderimi prosesinde yalancı ikinci mertebe kinetik modeli izlediği görülmüştür.

SUMMARY

In this study, the removal of lead ions from aqueous solution using natural sepiolite under different experimental conditions was investigated. The effects of the initial metal concentration, agitation speed, temperature and pH on the removal efficiency of lead were studied. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm constants and correlation coefficients for the present system at different conditions were calculated and compared. The equilibrium process was described well by the Langmuir isotherm model with the maximum sorption capacities were found to be in the range of 51-185 mg/g of lead on sepiolite.

The sorption kinetics were tested for the first order reaction, pseudo-first order and pseudo-second order reaction at different experimental conditions. The rate constants of sorption for all these kinetic models were calculated. Good correlation coefficients were obtained for the pseudo second-order kinetic model showing that lead uptake process followed the pseudo-second order rate expression.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca; deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım başta danışmanım Yrd.Doç.Dr.Nihal BEKTAŞ, Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL ve Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA olmak üzere bütün bölüm hocalarıma,

Deney çalışmalarımda ve ölçümlerimde yardımlarını esirgemeyen asistan arkadaşlarım Serdar Kara ve Mahir İnce'ye,

Deney çalışmalarımdeki yardımlarından dolayı TSE Kimya Laboratuar çalışanı Mehmet ARSLAN'a,

Desteklerinden dolayı iş yerimdeki amirlerim Doç.Dr.Turan Karagöz, Dr.Ergun Karahallı, Semra Dikenlitarla ve Erdoğan Gülsoy'a,

Hep yanımda hissettiğim, sınırsız destek ve fedakarlığından dolayı eşim Çağlayan AĞIM'a ve

Bütün öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen aileme, teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
 1. GİRİŞ	 1
 2. AĞIR METALLER ve KURŞUN	
2.1. Sulardaki Ağır Metaller ve Çevresel Etkileri	3
2.2. Kurşun Özellikleri	5
2.2.1. Kurşun Kaynakları	5
2.2.2. Kurşunun İnsan Sağlığına Etkileri	6
2.3. Atıksularda Kurşun	7
2.4. Kurşun Arıtım Yöntemleri	11
2.4.1. Kimyasal Çöktürme	11
2.4.2. Koagülasyon	14
2.4.3. İyon Değiştirme	15
2.4.4. Adsorbsiyon	15
2.4.5. Kurşun Arıtım Yöntemlerinin Karşılaştırılması	16
 3. SEPIYOLİT	
3.1. Sepiyolit	18
3.2. Sepiyolitın Özellikleri Ve Bunlara Bağlı Olarak Kullanım Alanları	20
3.3. Sepiyolitın İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	22
3.4. Türkiye’deki ve Dünyadaki Sepiyolit Yatakları	23
3.5. Sepiyolit İle İlgili Araştırmalar	23

4. ADSORBSİYON

4.1. Adsorpsiyonun Teorisi	26
4.2. Adsorbsiyonun Çeşitleri	28
4.2.1 Değişim Adsorbsiyonu	28
4.2.2 Fiziksel Adsorbsiyon	28
4.2.3 Kimyasal Adsorbsiyon	29
4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	29
4.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	29
4.3.2. Adsorbentin Partikül Boyutu	30
4.3.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekül Büyüklüğü	30
4.3.4. Adsorbatın Çözünürlüğü	31
4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	31
4.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	32
4.3.7. Karıştırma Hızı	33
4.4. Adsorbsiyon Dengesi ve Adsorbsiyon İzotermi	33
4.4.1. Langmuir İzotermi	35
4.4.2. Freundlich İzotermi	36
4.4.3. Temkin İzotermi	37
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği	38

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Sepiyolit numuneleri	41
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler	42
5.3. Kesikli Sistemde Kurşun İyon Giderimi	42
5.4. Adsorpsiyon Denge Çalışmaları	42
5.5. Çözeltilerde Kurşun Analizi	43
5.6. Deneysel Sonuçların Analizi	43

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	44
6.2. Kurşun Adsorpsiyon Kinetikleri	45
6.2.1. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	45
6.2.2. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Kurşun Konsantrasyonu Etkisi	47
6.2.3. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Sepiyolit Boyutunun Etkisi	49
6.3. Kurşun Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	53
6.3.1. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	54
6.3.2. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	59
6.3.3. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine pH'ın Etkisi	63
6.3.4. Kurşun İyonu Gideriminde Sepiyolit Dane Boyutunun Etkisi	67

7. DEĞERLENDİRME

8. ÖNERİLER

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR

	Birim
a_F : Frundlich izoterm sabiti	m^3/g
a_L : Langmuir izoterm sabiti	m^3/g
a_T : Temkin izoterm (toth) sabiti	m^3/g
K_a : Adsorpsiyon prosesinde gözlenen denge sabiti	L/mg
K_{ad} : Lagergren hız sabiti	$L.dak^{-1}$
k_a : Adsorpsiyon orantı sabiti	dak^{-1}
K_F : Freundlich izoterm sabiti	L/mg
K_a : Adsorpsiyon prosesinde gözlenen denge sabiti	L/mg
K_L : Langmuir izoterm sabiti	L/mg
q_t : t anında adsorplanan kurşun konsantrasyonu	$mg\ g^{-1}$
C_e : Çözültiden adsorplanan kurşun denge konsantrasyonu	mg/L
C_o : Başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu	mg/L
α : Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti	$mg\ g^{-1}\ dak^{-1}$
β : desorpsiyon sabiti	$g\ mg^{-1}$
q_e : Dengedeki birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan kurşun konsantrasyonu	mg/g
q_t : t anında sepiyolit tarafından adsorplanan kurşun miktarı	mg/g
q_{max} : Adsorplanan maksimum kurşun miktarı	mg/g
R : Uluslararası Gaz Sabiti	J/mol^0K
T : Sıcaklık	^0K veya ^0C
X_o : Katı fazdaki denge konsantrasyonu	mg/L
w_R : Adsorbent miktarı	g
ω : Karıştırma hızı	$rpm.devir/dak$
pH : Çözeltideki Hidrojen iyonu konsantrasyonu	--
ΔH^0 : Entalpi değişimi	kJ/mol
ΔG^0 : Gibbs serbest enerjisi	kJ/mol
ΔS^0 : Adsorpsiyonun entropi değişimi	$kJ/Kmol$
EPA : Çevre Koruma Teşkilatı	--
WHO : Dünya Sağlık Teşkilatı	--
EC : Avrupa Topluluğu Çevre Komisyonu	--

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Sepiyolit kristal yapısı [Kumbasar I.,1977]	18
3.2. Sepiyolit moleküler tabakaları [Kumbasar I.,1977]	19
5.1. Sepiyolit numunelerinin X-Ray Analizi.	41
6.1. Sepiyolit ile Kurşun İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi.	44
6.2. Sepiyolit ile Kurşun İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi.	45
6.3 Farklı Karıştırma Hızlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analizi.	46
6.4. Farklı Karıştırma Hızlarında Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi.	46
6.5. Farklı Karıştırma Hızlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeline Göre Analizi.	47
6.6. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analizi.	48
6.7. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi.	48
6.8. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeline Göre Analizi.	49
6.9. Sepiyolit ile Kurşun Giderimi Üzerine Farklı Sepiyolit Partikül Boyutunun Etkisi.	50
6.10. Sepiyolit ile Kurşun Giderim Verimi Üzerine Farklı Sepiyolit Partikül Boyutunun Etkisi.	50
6.11. Farklı Dane Boyutlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analizi.	51
6.12. Farklı Dane Boyutlarında Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi.	51
6.13. Farklı Dane Boyutlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeline Göre Analizi.	52
6.14. Farklı Sıcaklıklardaki Kurşun Adsorbsiyonunun Değişimi	54
6.15. Farklı Sıcaklıklardaki Kurşun Adsorbsiyon Giderim Verimleri	54

6.16.	Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analizi.	55
6.17.	Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analizi.	56
6.18.	Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analizi.	56
6.19.	Sepiyolit için $K_a - 1/T$ arasındaki ilişki	58
6.20.	Sepiyolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.	59
6.21.	Sepiyolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimine Karıştırma Hızının Etkisi.	60
6.22.	Farklı Karıştırma Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analizi.	61
6.23.	Farklı Karıştırma Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analizi	61
6.24.	Farklı Karıştırma Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analizi.	62
6.25.	Sepiyolit ile Kurşun Giderimi Üzerine pH'ın Etkisi.	63
6.26.	Sepiyolit ile Kurşun Giderim Verimine pH'ın Etkisi	64
6.27.	Farklı pH'larda Langmuir İzotermine Göre Analizi.	64
6.28.	Farklı pH'larda Freundlich İzotermine Göre Analizi.	65
6.29.	Farklı pH'larda Temkin İzotermine Göre Analizi.	65
6.30.	Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Dane Boyutunun Etkisi.	67
6.31.	Kurşun İyonu Giderim Verimine Sepiyolit Dane Boyutunun Etkisi.	68
6.32.	Farklı Dane Boyutlarda Langmuir İzotermine Göre Analizi.	68
6.33.	Farklı Dane Boyutlarda Freundlich İzotermine Göre Analizi.	69
6.34.	Farklı Dane Boyutlarda Temkin İzotermine Göre Analizi	69

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Maden Prosesi Atıksularındaki Kurşun İçeriği	8
2.2. Asit Maden Drenajının Kurşun İçeriği	8
2.3. Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri	9
2.4. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine Göre Bazı Endüstriyel Atıksuların Alıcı Ortama Deşarjında Maksimum Kurşun Değerleri	10
2.5. Kurşun Gideriminde pH'ın Etkisi	13
2.6. Literatürdeki Kurşun Arıtım Prosesleri ve Verimleri	17
3.1. Sepiyolitın Yüzey Alanı İle İlgili Yapılan Çalışmalar	20
5.1. Deneysel Verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	43
6.1. Farklı Karıştırma Hızlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları	47
6.2. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları	49
6.3. Farklı Partikül Boyutlarında Kinetik Modelde Analiz Sonuçları	52
6.4. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri	57
6.5. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	57
6.6. Sepiyolit için Gözlenen Denge Sabiti Değerleri	58
6.7. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	62
6.8. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	62
6.9. Farklı pH'larda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	66
6.10. Farklı pH'larda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	66
6.11. Farklı Dane Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	70
6.12. Farklı Dane Boyutlarından Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	70

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren endüstriyel atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atık suların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve bu su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarj öncesi arıtılması büyük önem taşımaktadır.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere bir de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularında bulunur. Metal sanayi atıksuları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte olmaları nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Kurşun alkali bileşikleri oldukça toksik olmalarının yanı sıra biyolojik birikime uğrama eğilimindedir.

İçme suyundaki kurşun konsantrasyonu Avrupa Topluluğu Çevre Komisyonu ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)'ya göre 10 µg/L'ye inmesini tavsiye etmektedir [WHO, 1993; europa.eu.int]. Türkiye'de ise sınır değeri 50 µg/L'dir [TS266, 1997].

Atıksulardan kurşun, kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon, ters osmoz gibi yöntemlerle giderilmektedir. Kurşunu; kurşun hidroksit ($Pb(OH)_2$) şeklinde çöktürmek için kireç veya kostik, kurşun karbonat şeklinde ($PbCO_3$) çöktürmek için soda külü, kurşun fosfat şeklinde ($Pb_3(PO_4)_2$) çöktürmek için fosfat gibi kimyasal çöktürücüler kullanılır. Bunun yanında amonyak trisodyum fosfat, sodyum sülfür, demir sülfat gibi kimyasallar da çöktürme işlemi için kullanılmaktadır. $Ca(OH)_2$ ve $FeSO_4$ gibi koagülantlar kullanılarak koagülasyonla kurşun giderilebilir. İyon değiştirme yöntemiyle çözeltideki kurşun, iyon değiştirici

tarafından sorbe edilerek ortamdan uzaklaştırılır. Ayrıca kurşunu çeşitli adsorplayıcı maddeler ile adsorpsiyon yöntemiyle de ortamdan uzaklaştırmak mümkündür.

Bu çalışmanın amacı kurşun giderme verimliliği açısından günümüzde yeni araştırılmaya başlanılan kil minerallerinden sepiyolit atıksudaki kurşun gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Öncelikle sepiyolit ile kurşun iyonlarının giderilmesi üzerine pH, sıcaklık, kurşun konsantrasyonu, dane boyutu gibi birçok parametrenin etkisi araştırılmış, adsorbsiyon reaksiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, adsorpsiyon sabitleri saptanmıştır.

2. AĞIR METALLER ve KURŞUN

2.1. Sulardaki Ağır Metaller ve Çevresel Etkileri

Ağır metaller atom ağırlıkları 63,546-200,590 arasında olan elementlerdir. Yaşayan canlılar kobalt, bakır, demir, mangan, molibden, vanadyum ve çinko gibi bazı ağır metallere ihtiyaç duyarlar. Buna rağmen bu metallerin aşırı seviyelerde bulunması organizmaya zararlı olabilmektedir. Canlılara gerekli olmayan ağır metallerden bazıları kadmiyum, krom, civa, kurşun, arsenik ve antimonudur.

Tüm ağır metaller yüzey sularda kolloidal, partikül ve çözünmüş fazlar halinde bulunur. Bunların çözünmüş konsantrasyonları genelde düşük derişimlerde olur. Kolloidal ve partikül metal, hidroksitler, oksitler, silikatlar ve sülfidlerde bulunur veya kil, silika ve organik maddelere adsorbe olmuş halde bulunur. Çözünmüş şekilleri genelde iyonlar veya iyonize olmamış organometalik bileşiklerdir.

Doğal sularda metal davranışı sedimentin, askıdaki sediment bileşimlerinin ve su kimyasının bir fonksiyonudur. İnce kumlu ve alüvyon bileşimli sediment genellikle quartz, feldspar ve detrital gibi karbonatça zengin sedimentlere oranla daha yüksek seviyelerde metal adsorplar. Ayrıca metallerin humik asitlere, organo killer ve organik kaplanmış oksitlere de eğilimleri vardır.

Sistemin su kimyası metallerin sedimentlere ve sedimentlerden adsorpsiyon ve desorbsiyon oranını kontrol eder. Adsorbsiyon sudan metali giderir ve sedimentte saklar. Desorbsiyon, resirkülasyon ve biyoassimilasyon olduğunda metali su ortamına geri verir. Metaller eğer sudaki tuzlulukta bir artış olduğunda, redoks potansiyelinde ya da pH değerinde bir azalma olduğunda sedimentten desorbe olabilirler [www.watersourcecharacterizationDSS].

Aquatik organizmalar ortamdaki ağır metallerce olumsuz şekilde etkilenirler. Toksiditesi su kimyası ve yüzey su sistemindeki sediment içeriğine bağlı olarak değişir. Doğal sulardaki hafifçe artan metal seviyeleri aquatik organizmalar için aşağıdaki ölümcül etkilere neden olur.

- Dokularda histolojik veya morfolojik değişiklik
- Büyümeyi ve gelişmeyi durdurma, düşük yüzme performansı gibi fizyolojik değişiklikler
- Enzim aktivasyonu ve kan kimyası gibi biyokimyasal değişiklikler
- Davranış değişiklikleri
- Üreme fonksiyonunda değişiklikler

Pek çok organizma dokularındaki metal konsantrasyonunu kontrol altına alma yeteneğine sahiptirler. Balık ve kabuklular fazla olan bakır, çinko ve demir gibi gerekli metalleri dışkıları ile dışarıya atarlar.

Araştırmalar aquatik bitkileri ve yosunların başarıyla metal alımlarını kontrol altına alma yeteneklerinin olmadıklarını göstermiştir. Bundan dolayı yosunlar kirlenmiş çevre ortamında metal birikimine maruz kalıp etkilenirler. Haliç sistemlerinde yosunların olması kirliliği gösteren bir biyomonitör görevi görürler.

Tatlı suda yaşayan balık ve omurgasızlar ile aquatik bitkiler karşılaştırıldığında , kadmiyum, bakır, kurşun, civa, nikel ve çinkoya karşı eşit veya daha az hassastırlar. Bundan dolayı da su kaynağı, aquatik bitki yaşamını garantilemek, balık ve omurgasızları korumak için kontrol edilmelidirler.

Metal adsorpsiyon oranı organizma ve metalin türüne göre değişir. Fitoplankton ve zooplanktonlar ortamdaki metali, kendi yüksek yüzey alanlarından dolayı hacimsel olarak bünyelerine alırlar. Balık ve omurgasızlar metalin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak metali adsorplarlar [www.watersourcecharacterizationDSS].

2.2. Kurşun Özellikleri

Kurşun her yerde bulunan çevresel ve endüstriyel bir kirletici olup çevresel ve biyolojik sistemin her evresinde bulunur. 20.yy da kullanılan toplam kurşun miktarı daha önceki çağlarda toplam tüketilen kurşun miktarını geçmiştir. Kurşun yeryüzünde doğal olarak küçük miktarlarda bulur. Kurşun-asetat, kurşun klorit, kurşun kromat, kurşun nitrat ve kurşun oksit gibi değişik bileşikler halinde bulunur. Saf kurşun suda çözünmemesine rağmen kurşun bileşikleri suda çözünürler. Kimyasal sembolü Pb, atomik ağırlığı 207.2 g/mol, atom numarası 82, ergime noktası 327°C ve kaynama noktası (1 atmosferde) 1525°C'dir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir. Özgül ağırlığı 11,4 t/m³'tür [Harrison, 1996].

2.2.1. Kurşun Kaynakları

Kurşun metali doğada doğal ya da antropojenik kaynaklardan kaynaklanır. Doğal kaynaklar volkanik ve metamorfik kayalar ve toprakların, kimyasal ve fiziksel süreçler boyunca sedimentlere ve havaya kurşun ağır metali bırakmaları ve bitki ve hayvan artıklarının bozunması, çökeltme veya volkanik olaylardan çıkan hava parçacıklarının atmosferdeki yer değiştirmesi, rüzgar erozyonu, orman yangın dumanı gibi olaylar sayılabilir. Antropojenik kaynaklar da madencilik faaliyetleri sonucu meydana gelen yüzey akışı, fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan metal partiküller, evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları ve atık çamurlar olarak sayılabilir. Son zamanlarda antropojenik metal kaynakları doğal kaynakları geçmektedir. Bununla ilgili bir çalışma yapılmış; havadaki antropojenik kurşun emisyonu 332×10^6 kg/yıl ve havadaki doğal kurşun emisyonu 12×10^6 kg/yıl olarak ölçülmüştür [Nriagu, 1989].

2.2.2. Kurşunun İnsan Sağlığına Etkileri

Kurşun çok zehirli bir element olup çok düşük seviyelerde bile çeşitli etkilere neden olur. İnsanlarda kısa süreli yani akut olarak kurşuna maruz kalma sonucu beyin böbrek hasarları ve mide hastalıkları ortaya çıkar. Uzun dönemli yani kronik olarak kurşuna maruz kalma sonucunda da kan, merkezi sinir sistemi, tansiyon ve D vitamin metabolizmasına etki eder. Özellikle çocuklar kurşunun kronik etkilerine hassastırlar öyle ki gelişme dönemlerini yavaşlattığı, büyümeyi durdurduğu saptanmıştır. Yüksek kurşun seviyelerine maruz kalan erkeklerde sperm sayısını azaldığı, kadınlarda da düşüklere neden olduğu belirtilmiştir. Büyümekte olan ceninin de belirli bir risk altında olduğu; düşük ağırlıkta doğumlara ve doğumdan sonra sinirsel hareketlerin gelişimini yavaşlattığı anlaşılmıştır [TTB, 2001].

Kurşun, kalp hastalıklarını körükleyen faktörlerden biri olan hipertansiyona neden olur; bunun sonucu olarak sert sularda ulaşılan düşük kurşun seviyeleri sağlanması önerilmektedir. Kurşun-alkil bileşikleri içeren petrolle çalışan makinalarda kurşun birikimini önlemek için petrole dikloroetan ($C_2H_4Cl_2$) ve dibrommetan ($C_2H_4Br_2$) eklenir. Kurşun, klor ve bromla birleşerek uçucu halojenli bileşikler meydana getirip eksoz gazıyla dışarıya çıkar. Soğumuş (cooled) bileşikler rahatça yayılıp akciğere kolayca alınabilen küçük partiküller (2 μm çaptan daha az) oluştururlar [O'Neill, 1993].

Kurşun birikebilen bir zehirdir. Vücuda giren Pb'nin %90'ı kemiklerdedir ki, bu da tekrar remobilize olur. WHO haftada kişi başına maksimum 3 mg Pb alımını tavsiye eder. Kurşun zehirlenmesine yetişkinlerden daha duyarlı olan çocuklar ve bebeklerin kurşun alımını haftada 1mg'dan daha az olması gerekir. Beslenmeyle absorblanan ortalama kurşun oranı % 8, atmosferden akciğerlere absorblanan kurşun oranı % 40'dır. Bu kurşun adsorbsiyon oranlarının 2/3'ü beslenmeyle, 1/3'ü atmosferden alınan miktarlardır. Günde 20 sigarayla da bu oran yaklaşık %5 artar. Absorblanan Pb kan sistemine ortalama 1 ay bekleme süresi içinde kırmızı kan hücrelerinde girer [O'Neill, 1993].

Arıtım uygulanmamış doğal sularda kurşun seviyesi çok düşüktür. İçme sularında ise kurşun su şebeke hattındaki borular ve birleşim yerlerindeki lehimden kaynaklanmaktadır. İçme suyunda kurşun EC ve WHO'ya göre $10\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 'e inmesini tavsiye etmektedir [WHO, 1993; europa.eu.int]. Türkiye'de ise bu oran $50\mu\text{g}/\text{L}$ 'dir [TS266, 1997].

2.3. Atıksularda Kurşun

Kurşun endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Özellikle petrol endüstrisi ile akümülatörlerin, pillerin, boyaların, kurşunlanmış cam, levha ve boru, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır.

Kurşunun en çok tüketildiği alan piller olup onu benzin katkı maddeler üretimi yapılan petrol endüstrisi takip eder. Pil üretimi yapılan 8 adet fabrikada yapılan araştırmaya göre pil başına tüketilen kurşun miktarı 4,54–6,810 mg arasında olup pil başına kullanılan su miktarı 11–77 galondur [Haas and Miller, 1972]. En yüksek kurşun konsantrasyonu plaka hazırlama bölümünden kaynaklanır. Yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş kurşun bulunduran bu suyun pH değeri 3'ün altındadır. Eski pillerden kurşun geri kazanımı yapan ikincil kurşun-pil tesisinden kaynaklanan atıksularda $11,7\text{ mg}/\text{L}$ kurşun olduğu belirtilmiştir [Mezey, 1979].

Petrol rafinasyonunda kullanılan kurşun genellikle kurşunun geri kazanılabildiği kurşun çamuru oluşturur. Kurşun ayrıca bir çok kaplama atıklarında bulunur. Kurşun koruyucu bir tabaka gibi civata somunu, civata ve mil yatağı ve dolu pil parçalarının üzerine kaplanır. Fluorasilikat ve fluoraborat kaplama banyolarında çok kullanılır. Kaplama işlemleri durulama atık sularının kurşun konsantrasyonu önemli derecede yüksektir.

Kromat-sarı pigmentleri aslında boya olarak kullanılan sodyum kromat veya dikromatın kurşun nitrat ya da asetat ile beraber reaksiyona girmesiyle üretilir. Kromat sarısı pigmentler çok fazla kullanılan pigmentlerdir. Buna benzer olarak ama daha az kullanılan diğer bir pigment olan molibdat kromat-oranj pigmenti

sülfat, kromat ve molibdat içerir. Kromat- sarısı pigmenti üretiminde atıksuyun kurşun konsantrasyonu 0,2–172 mg/L arasında değişmektedir. Molibdat kromat-oranj pigment üretiminde atıksu kurşun konsantrasyonu 843 mg/L olduğu görülmüştür. Burdaki kurşun çözünmeyen kurşundur [Patterson, 1985].

Kurşun maden ocaklarından, madencilik ve eritme işlemlerinde kurşun kirliliği görülmektedir. Tablo 2.1’de maden prosesi atıksularının özellikleri verilmiştir. Ayrıca Tablo 2.2’de asit maden drenaj işlemlerinde bulunan önemli kurşun konsantrasyonları gösterilmiştir. Her iki tabloda belirtilen pH değerlerinde kurşun çözünmüş formda bulunmaktadır.

Tablo 2.1. Maden Prosesi Atıksularındaki Kurşun İçeriği

ENDÜSTRİ	PROSES	pH	KURŞUN (mg/L)
Kurşun	Ergitme	---	0.007 – 0.16
	Cüruf Granülasyonu	7.6 – 8.3	0.30 – 0.85
	Fırçalama Sonrası	6.5 – 6.8	0.50 – 0.52
Bakır	Cüruf Granülasyonu	6.4 – 8.1	0.04 – 7.4
	Fırçalama Sonrası	1.8 – 2.5	0.91 – 9.77
	Arsenik Geri Kazanımı	3.8 – 4.4	7.7

Tablo 2.2. Asit Maden Drenajının Kurşun İçeriği

KAYNAK	PH	KURŞUN (mg/L)
Maden filizi ayrıldıktan sonraki tortuların depolandığı atık havuzu	2.0	0.67
Maden Drenajı	2.6	0.3
	3.2	2.5
	---	0.02
	2.5 – 2.9	1.6 – 4.5
	2.0 – 3.4	1.4 – 4.6
	2.9 – 3.5	0.9 – 3.1
	---	0.04.-0.5

Bir çok kurşun atığında kurşun inorganik formdadır. Buna rağmen tetraetil kurşun endüstrisinin atıksuyu önemli konsantrasyonlarda organik kurşun bileşikleri içerir. Çünkü tetraetil kurşun bileşikleri, inorganik kurşun için kullanılan standart çöktürme işlemiyle giderilememektedir.

Diğer kurşun içeren atıksu kaynakları çelik üretimi, klor üretimi ve lastik hortum üretimi yapan tesislerden gelen atıksulardır. Tablo 2.3 'de endüstriyel atıksulardaki kurşun konsantrasyonları verilmiştir [Patterson, 1985].

Tablo 2.3. Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri

Endüstri	Konsantrasyon (mg/L)
Batarya üretimi	11.7 – 319.4
Partikül kurşun	0.4 – 66.5
Çözünür kurşun	0.5 – 25
Kaplama	0 – 140
Kaplama asit suyu	10
Televizyon tüpü üretimi	380 – 400
Baskılı devre kart üretimi	1.65
Cam üretimi	0.43 – 100
Porselen emaye kaplama	2.9
Klor – alkali tesisi	1.160
Maden proses suyu	0.018 – 0.098
Cephane tesisi	6.5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126.7 – 144.8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66.1 – 84.9
Kullanılmış mürekkep	94
Boya ve mürekkep formülasyonu	1 – 200
Boya üretimi	1.1 – 10
Pigment üretimi	0.2 – 843
Tekstil boyama	8.4
Çelik üretimi (vakumla gaz giderimi)	0.47 – 1.39
Lastik hortum üretimi (kurşun kaplama)	63
Dökümhaneler	7.7 – 170
Piston halka üretimi	94.6

Aşağıda Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj standartlarında müsaade edilen maksimum kurşun konsantrasyon değerleri verilmiştir [Su Kontrolü Yönetmeliği, 1988].

Tablo 2.4. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine Göre Bazı Endüstriyel Atıksuların Alıcı Ortama Deşarjında Maksimum Kurşun Değerleri

SEKTÖR		KOMPOZİT NUMUNE * (2 saatlik) (mg/L)	KOMPOZİT NUMUNE * (24 saatlik) (mg/L)
1	Maden Sanayii (demir ve demir dışı metal cevherleri, kalsiyum, florür, grafit vb. cevherlerin hazırlanması)	0,5	-
2	Maden Sanayii (seramik ve topraktan kapkacak yapımı vb.)	1,0	-
3	Cam Sanayii	-	1,0
4	Kimya Sanayii (boya hammadde ve yardımcı madde üretimi vb.)	2,0	1,0
5	Kimya Sanayii (petrokimya ve hidrokarbon üretim tesisleri)	1,0	0,5
6	Metal Sanayii (demir-çelik üretimi)	-	0,5
7	Metal Sanayii (demir-çelik işleme, kurşunlama ve patentleme üniteleri)	-	2,0
8	Metal Sanayii (genelde metal hazırlama ve işleme)	-	1,0
9	Metal Sanayii (galvanizleme)	2,0	-
10	Metal Sanayii (iletken plaka imalatı)	1,0	-
11	Metal Sanayii (akü imalatı)	1,0	-
12	Metal Sanayii (demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme)	2,0	-
13	Seri makine imalatı, elektrik makinaları ve techizatı, yedek parça sanayii	2,0	1,0
14	Taşıt Fabrikaları	0,3	-
15	Katı Atık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	2,0	1,0

* **Kompozit numune;** evsel ve endüstriyel atıksularda belirli zaman aralıklarında atıksu debisiyle orantılı olarak alınan karışık numune.

2.4. Kurşun Arıtım Yöntemleri

Atıksulardaki çözünür kurşun arıtımı kurşunu çöktürme ve bu çökeltinin giderimi şeklinde olur. Çöktürme işlemi için çöktürme kimyasallarından kireç ya da kostik kullanarak kurşun hidroksit $Pb(OH)_2$, soda külü kullanarak kurşun karbonat $PbCO_3$ ve fosfat kullanarak kurşun fosfat $Pb_3(PO_4)_2$ çöktürülür. Ayrıca alüm, Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu, iyon değiştirme, adsorpsiyon, ters osmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme, yükseltgeme gibi yöntemler de sulardan kurşun gideriminde kullanılan yöntemlerdir [Peters, 1996].

2.4.1. Kimyasal Çöktürme

Atıksulardaki kurşun çöktürme işleminde genellikle kurşun karbonat ($PbCO_3$) veya kurşun hidroksit ($Pb(OH)_2$) şeklinde çöktürülür. Kimyasal çöktürme işlemi atıksudaki karbonat ya da ilave edilecek karbonat miktarına ya da pH değerine bağlıdır. Kurşun içeren atıksular genelde asidik olduklarından karbonat miktarları düşüktür ve bu atıksulara karbonat ilavesi olmazsa atıksudaki kurşun, kurşun hidroksit ($Pb(OH)_2$) şeklinde çöker. Kurşun karbonatın çökmesi istenen çökeltinin oluşması ve çamur susuzlaştırılmasına ait özellikleri açısından kurşun hidroksitten daha iyidir. Daha fazla çökelti oluşur. Ayrıca ortalama pH değerinde kurşun karbonat kurşun hidroksitten daha az çözünür. Kurşunun kurşun karbonat şeklinde çöktürülmesi için ortalama karbonat seviyesi 200 mg/L $CaCO_3$ olduğu belirtilmiştir [Naylor and Dague, 1975]. Aşırı miktarda karbonat ilavesi ya da arıtma pH değerini 9'un üzerinde olması, arıtımda çöktürme verimini azaltacaktır. Kurşun karbonat $PbCO_3$ şeklinde çöktürme için optimum pH aralığı 7.5–9.0 arasında olduğu gözlenmiştir [Rohrer, 1975; Naylor and Dague, 1975; Hem and Durum, 1973; Day et al, 1974; Patterson et al, 1977].

Kurşunun $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum çökme pH değeri için literatürde farklı görüşler mevcuttur. Bir çalışmada Pb^{2+} 'nin $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum pH değerinin 6 olduğu [Dean et al, 1972], diğer bir çalışmada ise optimum pH değerinin 6-7 arasında olduğu ileri sürülmüştür [Hill

,1972]. Bir metal kaplama işleminden oluşan kurşun atıklarının etkili bir şekilde gideriminin pH değerinin 8.7–9.3 aralığında olduğu ve yüksek pH değerlerinde (pH=10'un üzerinde) daha yüksek giderimin olduğu görülmüştür [Nilson, 1971].

Hem teorik çözünürlük hesaplamaları hem de tesis verileri, en etkin kurşun hidroksit $Pb(OH)_2$ çöktürülmesinin pH 10 civarlarında meydana geldiğini göstermektedir [Day et al., 1974].

Bu pH aralığında çıkış kurşun konsantrasyonunun 0.01–0.03 mg/L arasında değiştiği belirtilmiştir. $Pb(OH)_2$ çöktürülmesi için optimumu pH aralığının sınırlı olduğu ve yüksek pH değerlerinde hidroksit çökeltisinin oluşumunu hızla azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca çökelti çamurlarından kurşunun geri kazanılabileceği de belirtilmiştir [Patterson, 1985].

Çoğu çöktürme işlemlerinde kurşun giderimini iki faktör etkilemektedir. Bunlar kurşunun çözünürlüğü ve çöktürülen kurşunun filtrasyon uygulanmadan kurşun çökebilirliğidir. Tablo 2.5'de yapılan iki ayrı çalışmanın bu faktörlerle ilgisi görülmektedir.

Yapılan çözeltinin ilk fazıyla ilgili çalışmada kurşunu değişik pH değerlerinde çöktürülmüş ve çökeltinin üstündeki duru fazdan alınan numunelerde kurşunun analizi yapılmıştır. Bu sonuçlar en düşük kurşun konsantrasyonunun pH 10.8'de olduğunu göstermiştir. İkinci çalışmada çözünebilir kurşunun değerleri değişik pH değerlerinde, karbonatın olmadığı ve 3-5 mg/L karbonat varlığında ölçülmüştür. Karbonat olmadığında $Pb(OH)_2$ şeklinde çökelme mümkün olmakta, minimum kurşun çözünmesi pH 8.5 da olduğu ve yüksek pH ile beraber bu çözünürlüğün arttığı gözlenmiştir. Ortamda düşük seviyelerde karbon olduğunda ise minimum kurşun çözünürlüğü pH 7.4 civarında meydana geldiği ve daha yüksek pH değerlerinde karbonat sistemlerinde kurşunun daha çok çözünür olduğu görülmüştür [McAndrew, 1979].

Tablo 2.5. Kurşun Gideriminde pH'ın Etkisi

Çökelti Üst Fazı		Çözünür Konsantrasyon		
PH	Konsantrasyon (mg/L)	PH	Kurşun ^a (mg/l)	Kurşun ^b (mg/L)
5.2	107	-	-	-
-	-	6.3	24.6	1.30
-	-	6.6	1.10	-
7.1	37	7.1	-	0.035
-	-	7.4	0.131	0.025
-	-	7.6	-	0.040
8.0	11.9	8.5	0.055	0.075
9.2	10.7	9.4	0.215	4.10
10.5	2.9	10.5	0.150	-
10.8	1.5	10.8	-	8.36
11.0	4.2	-	-	-
11.6	8.9	-	-	-

(**a** : inorganik karbon 2 mg/l den daha az , **b** : inorganik karbon 3-5 mg/l)

Bu deneysel sonuçlara göre gerçek arıtım tesis performansı; arıtım pH değeri, atıksudaki karbonat konsantrasyonu ve buna ek olarak da katı giderim verimi gibi kompleks etkileşimleri içerir. Düşük konsantrasyonda karbonat içeren bir tesiste sadece çöktürücü kullanılarak yapılan arıtmada pH 10.5–11 de en iyi sonucu vermektedir. Aynı tesiste filtrasyon kullanılarak pH 8.5 da en düşük kurşun konsantrasyonu elde edilmiştir. Buna rağmen eğer atıksu içerisindeki düşük konsantrasyonlarda bile karbonat varsa optimum arıtım pH değeri 7–7.5 olarak önerilebilir.

Kaplama durulama atıksuları için yapılan bir arıtma tesisinde, arıtmanın optimum olmayan pH değerlerinde $Pb(OH)_2$ olarak çöktürülerek giderimin etkisi incelenmiştir. Atıksu kesikli bir sistemde pH=7'de arıtılmış ve 8 saat çöktürme uygulanmıştır. Bu pH değerinde giriş konsantrasyonu 98 mg/L'den 39 mg/L'ye %40'luk bir azalma ile sağlanmıştır. Diğer bir örnek de pH 5.5–8 arasında kireç ile arıtmada ortalama kurşun çıkış değeri 3 mg/L, pik deşarj değeri ise 100 mg/L olmuştur. Bu arıtım sonuçları optimum olmayan pH değerlerinde işletilen proseslerin verimlerinin gösteren örnekler olup, etkin olmayan katı çöktürme verimini

azaltmaktadır. Kısmi bir çözüm olarak, askıdaki katı maddeleri gidermek için filtrasyon sistemi kullanılabilir. Giderme verimi çöktürme işleminden daha iyi olan filtrasyon sistemi ile daha iyi kalitede çıkış suyu sağlanır. Bir pil fabrikasından elde edilen atıksuyun doğrudan filtrasyonunu gösteren çalışmada filtre çıkışı kurşun konsantrasyonu 0.03–0.08 mg/L arasında kalmaktadır [Patterson, 1985].

Çözünmeyen $Pb(OH)_2$ oluşturmak için kimyasal olarak halen kostik kullanılmasına rağmen kireç tercih edilmelidir. Yapılan bir çalışmada kostik ile kireç karşılaştırılmış, $Pb(OH)_2$ çökmesinin kalsiyum iyonu konsantrasyonunun artışından etkilendiği ifade edilmiştir [Naylor and Daque, 1975].

Kurşun gideriminde Na_3PO_4 kullanılarak kurşunun $Pb_3(PO_4)_2$ şeklinde çöktürülerek giderilebileceği ifade edilmiştir [Rohrer, 1971]. Kurşun fosfatın çözünürlüğünü arıtım pH değeri ve fosfat dozajı belirlemektedir. Genellikle bütün arıtma şartlarında pH değerinin 7'nin üzerinde olması ve 3.7 lb Na_3PO_4 /lb kurşun olacak şekilde sodyum fosfat ilavesi yapılması gerektiği belirtilmiştir [Patterson, 1985].

2.4.2. Koagülasyon

Atıksulardaki çözünür kurşun iyonunu alüm, Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu ile etkili bir şekilde arıtılır. Bir tetraetil kurşun tesisi atıksuyu arıtma tesisi incelenmiş, çözeltide ve askıdaki katı maddede inorganik ve inorganik kurşun tuzları içeren çıkış atıksuyunun alkali özellikte olduğu ifade edilmiştir. pH 8–9'a ayarlanmış, kireç ilavesi ile inorganik kurşun çökeltmiştir. Çökeltilmeye yardımcı olarak koagülant maddesi demir sülfat kullanılmıştır. Arıtma çıkışına sedimentasyon tankı ilave edilmiştir. Sedimentasyon tankından alınan kurşun çamuru bir filtre susuzlaştırılmış ve bir cüruf rafinasyonu ile geri kazanılmıştır [Patterson, 1985].

Bir tetraetil kurşun üretim prosesi inorganik ve organik kurşun içeren atıksuların bulunduğu iki kategoride ele alınmıştır. İnorganik kurşun atıksuları (66.1 mg/L) Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu ile etkili bir şekilde arıtılarak çöktürme ile katı kurşun ve kurşun oksit şeklinde tutularak geri kazanılmıştır. 13.3 mg/L ve

84.9 mg/L konsantrasyonlarda organik ve inorganik kurşun içeren atıksuların birlikte arıtımının etkili olmadığı belirtilmiştir. Çıkış atıksuyu eser miktarda 1.4 mg/L inorganik kurşun ve bunun çoğunluğu da giriş organik kurşunu içerir. Kesikli ölçekli diğer bir arıtma tesisinde organik kurşun çıkışı değerlendirilmiş ve organik kurşun bileşiklerinin kuvvetli bir katyon değiştirici reçine ile etkili bir şekilde giderildiği görülmüştür. Organik kurşun konsantrasyonunun 126.7–144.8 mg/L’den 0.020–0.53 mg/L’ye kadar düştüğü rapor edilmiştir. İyon değiştirici reçine üzerine adsorplanan organik kurşun bileşiklerinin kostik soda ile rejenerasyonu rejeneratın 45 dakika, 95°C’de klor gazının enjekte edildiği bir reaktörde toplanarak gerçekleştirilmiştir. Organik kurşun bileşikleri tamamen inorganik kurşun bileşiklerine dönüştürülmüş ve arıtma tesisi çıkışında toplam kurşun 1 mg/L’nin altına düşürülmüştür. Bu işlemi takiben organik kurşun giderimi tamamlanmıştır [Nozaki and Hatotani, 1967].

2.4.3. İyon Değiştirme

Pek çok çalışmada organik ve inorganik kurşunun iyon değişimiyle etkili bir şekilde arıtıldığı belirtilmiştir. Cephane endüstrisi atıklarının arıtımı için yapılan bir çalışmada, çöktürme işlemi ile kurşun konsantrasyonu 6.5 mg/L’den 0.1 mg/L’ye düşürülmüştür. Fosforik asit tipi bir reçine ile çıkış pH’ı 5–5.2 olan atıksuyun iyon değişim sistemiyle arıtımında kurşun konsantrasyonu 0.01 mg/L’ye indirgenmiştir [Shannon, 1973]. Kuvvetli bir katyon değiştirici reçine ile organik kurşunun 100 mg/L’den 0.5 mg/L’ye düşürüldüğü saptanmıştır [Nozaki and Hatotani, 1967].

2.4.4. Adsorbsiyon

Organik kurşunun arıtımı için aktif karbon önerilse de bunun tam ölçekli bir sistemde uygulanması yapılmamıştır. Bir laboratuvar çalışmasında aktif karbon ile kurşun konsantrasyonu 6 mg/L’den 0.4 mg/L’ye düşürülmüştür [Otto, 1978]. Diğer bir çalışmada ise aktif karbon ile organik kurşun giderimi 58–96 % oranında olmuştur [Edmondson, 1977].

Mikroorganizmalar Kullanılarak Kurşun Giderim Çalışmaları

Günümüzde kullanılan arıtım yöntemleri, suda çok düşük metal konsantrasyonları varlığında hem pahalı hem de bazen yetersiz olmaktadır. Yeni çalışma alanlarından biri de bazı bitkilerin ağır metalleri kendi bünyelerine alarak çevresel ortamı iyileştirme yetenekleridir. Çalışmalar, yaşayan canlılara ilaveten varlıklarını sürdüremeyen bitki biyokütlesinin toksik metalleri etkin bir şekilde bünyelerine bağlayabildikleri ve solüsyondan metal gideriminde kullanılabildiklerini göstermiştir. Bu teknoloji özellikle etkin, çevreyle dost oluşu ve ucuz olduğundan caziptir.

Bu amaçla *Solanum elaeagnifolium* adlı bir çöl bitkisi, toprak ve suya karışmış ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Bu çalışmada da kurşun Pb (II) giderimi için *Solanum elaeagnifolium* biyokütlesi hem NaOH ile modifiye ederek hem de tek başına incelenmiştir. pH profili, zaman ve biyokütlenin metal bağlama kapasitesi incelenmiş; Pb (II) için optimum pH 5.0 ve optimum zaman 10-15 dakika olduğu gözlenmiştir. Kurşun bağlama kapasitesi mg metal/g biyomass olarak 20.6 mg Pb(II)/g olduğu saptanmıştır. Buna rağmen NaOH ile modifiye edilmiş olan *Solanum elaeagnifolium* biyokütlesinde metal giderimi artmıştır. Bu sonuçlara göre *Solanum elaeagnifolium* biyokütlesi NaOH ile modifiye edilip sulu çözeltilerden birçok metal iyonu giderilebilir [Baig et al., 1999].

2.4.5. Kurşun Arıtım Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Kireç veya dolomit ile çöktürme sonucu oluşan atık çamurundaki kurşunun geri kazanımında iyon değişimi etkilidir. Tam ölçekli ve pilot arıtma tesislerinde çökeltme işlemini takiben sedimantasyon yapıldığında arıtım veriminin 99% oranlarına yaklaştığı ve filtrasyon işlemi ile de kurşun konsantrasyonlarında önemli derecede düşüşler gözlenmiştir. Ayrıca uzun çökeltme süresi (bir gün ya da daha uzun) filtre verimlerini etkilemediği anlaşılmıştır [Patterson, 1985].

Kurşun içeren atıksuların arıtımı konusundaki bilgiler Tablo 2.6'da özetlenmiştir.

Tablo 2.6. Literatürdeki Kurşun Arıtım Prosesleri ve Verimleri [Patterson, 1985].

Arıtım Prosesi	Arıtım pH'ı	Kurşun Konsantrasyonu (mg/L)		Verim (%)
		Giriş	Çıkış	
İyon değiştirme	5.0-5.2	0.1	0.01	90
İyon değiştirme ^a	-	0.055	0.0015	97.3
	-	126.7-144.8	0.020-0.053	99.9
Kireç+çöktürme	8.3	11.7	0.27	97.7
	7.1	0.91	0.19	79.1
	8.2	1.2	0.15	87.5
	-	30	1	96
	-	6.5	0.1	98.5
	-	0.31	0.1	97
Kireç+8 saat	7.7	98	39	40
çöktürme				
Kireç+30 saat	6.8	-	0.48	-
çöktürme				
Kostik+1 saat	5.5	-	1.6	
çöktürme				
Kostik+24 saat	7.0	-	0.04	
çöktürme				
Amonyum hidroksit	7.8	-	23.9	
Kireç+demirsülfat+	10.0	5.0	0.25	95
çöktürme+filtrasyon ^a			0.029	99.4
Kireç+demirsülfat+	11.5	5.0	0.20	96
filtrasyon ^a			0.019	99.6
	9.5	0.9-4.6	0.11-0.21	-
	9.5	0.9-4.6	0.10-0.17	-
Kostik+soda külü ^a	9.0-9.5	5.0	0.01-0.03	99
Sodyum	6.4-8.7	10.2-70.0	0.2-3.6	82-99
karbonat+filtrasyon ^a				
Sodyum	7.2-7.5	3.0-5.0	0.2-0.6	83-93
fosfat+filtrasyon ^a				
Demir	6.0	5.0	0.25	95
sülfat+çöktürme+				
filtrasyon ^a	6.0	5.0	0.03	99.4
Demir	10.4-10.8	45	1.7	96.2
sülfat+çöktürme				

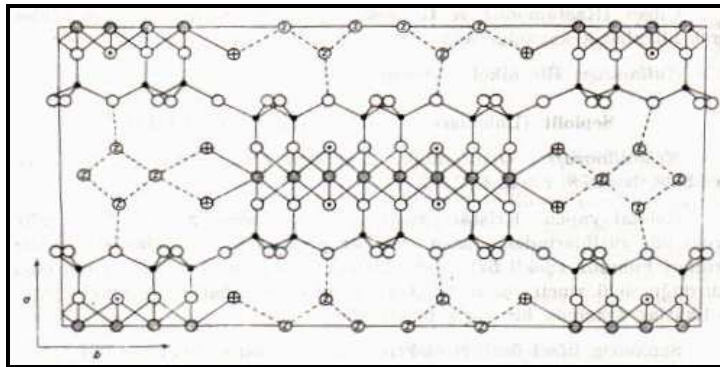
^a: pilot tesis sonuçları

3. SEPİYOLİT

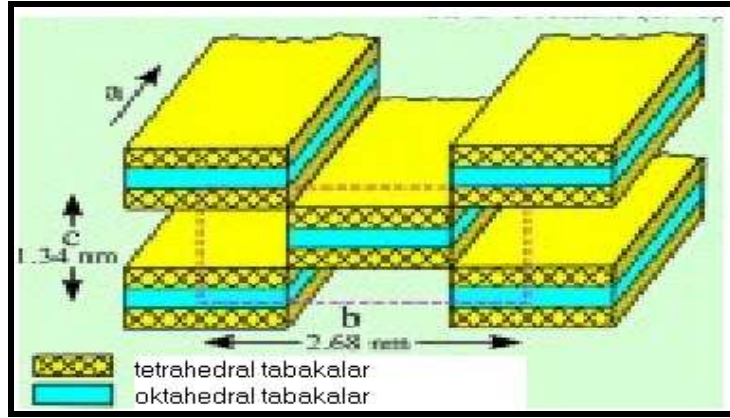
3.1. Sepiyolit

Sepiyolit $Mg_4 (Si_6O_{15}) (OH)_2 \cdot 4H_2O$ bileşiminde bir magnezyum hidrosilikattır. Sepiyolit, ortorombik hücre yapısında olup hesaplanmış kristal hücre boyutları $a=13.5A^0$, $b=26.88A^0$, $c=5.28A^0$, $Z=2$ şeklindedir. Kristal yapısı amfibollere benzer, fakat silisyum tetraederlerden oluşan zincirler arasındaki boşluklarda su molekülleri bulunur. Yapı silisyum-oksijen tetraederlerinin oluşturduğu üçlü zincir içerir($Si_{12}O_{31}$). Böylece tabakalı ve zincir yapılı silikatlar arasında bir geçiş oluşturur. Kompakt, beyaz veya sarımsı renkte, bazen gözenekli veya toprağımsı görünümündedir. Sertlik 2-2.5, yumuşak bıçakla kesilebilir. Yoğunluğu 2gr/cm³ tür. Çok ince taneli olup ufak taneli opak ve kuru halde suda yüzer. Suyla karıştırıldığında elastik davranış gösterir, erimez ve asitlerde çözünmez. Sepiyolitın lifsel özelliği elektron mikroskobu altında görülür [Çelik ve Karakaya, 1988]. Kimyasal bileşimi oldukça değişken olup yapısında alüminyum, demir II, demir III ve nikel içerebilir [Kumbasar, 1977].

İki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süresiz oktahedral tabakalardan oluşurlar. Sepiyolitın moleküler yapısını ve tabakalarını gösterir şekiller aşağıdadır [Kumbasar, 1977].



Şekil 3.1. Sepiyolitın kristal yapısı [Kumbasar, 1977]



Şekil 3.2. Sepiyolit moleküler tabakaları [Kumbasar, 1977]

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına temel olan fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısı, ısı muamelelere karşı hassastır. Adsorblanmış su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir. Sepiyolit ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asit işlemleri, sepiyolit yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin adsorpsiyon, kolloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir.

Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile adsorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, sepiyoliti tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmiştir [DPT, 2001].

Sepiyolit yüzey alanı oldukça geniş olup bununla ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Tablo 3.1’de yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Sepiyolitın Yüzey Alanı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Sepiyolitın Yüzey Alanı (m ² /g)	Referans
350	[Türker, 1997]
272	[Garcia-Sanchez, 1999]
263	[Balci and Dincel, 2002]
340	[Rytwo G. et al., 2000]
≈360	[Radojevic M. et al., 2002]

3.2. Sepiyolitın Özellikleri Ve Bunlara Bağlı Olarak Kullanım Alanları

Aşağıda sepiyolitın özelliklerine göre kullanıldığı alanlar sıralanmıştır:

Adsorpsiyon özelliği : Zincir yapısına sahip minerallerin kristal strüktürlerinde üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar; (1) tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, (2) yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri, (3) lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır.

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolitın kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Isıtma işlemi mineralin adsorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikroporlar yıkılır. Sepiyolitın genleşme özelliği yoktur.

Yukarda özetlenen özgül yüzey alanı ve buna bağlı yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolitın başlıca kullanım alanları şunlardır:

1) Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvanlar ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde (pet-litter),

- 2) Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
- 3) Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
- 4) Atık su arıtma sistemlerinde,
- 5) Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
- 6) Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
- 7) Deterjan ve temizlik maddelerinde.

Katalitik Özellik : Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etanolden butadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proseste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, Al, Mg'un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır.

Sepiyolitin katalitik uygulamaları şunlardır :

- 1) Olefinlerde doygun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonu,
- 2) Otomobil ekzosları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre üretimi,
- 3) Etanolden butadien üretimi,
- 4) Metanolden hidrokarbon üretimi,
- 5) Sıvı yakıtların hidrojenasyonu.

Reolojik Özellikler : Sepiyolit, su veya diğer sıvılarla, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli (1000-40.000 cps/5 rpm, Brookfield viskozimetresi) ve duyarlı süspansiyonlar oluşturur. Sepiyolitten yapılan süspansiyonlar tiksotropik özellik gösterdiğinden, kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı (thickener) olarak kullanılır. Ayrıca sepiyolit, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır.

Reolojik özelliklerinden dolayı kullanıldığı alanlar şunlardır :

- 1) Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde,

- 2) Yüksek elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığa sahip derin sondajlarda çamur malzemesi olarak,
- 3) Tarımda toprak düzenleyicisi olarak; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında, haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak ,
- 4) Bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı olarak,
- 5) Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk sanayiilerinde dolgu maddesi olarak,
- 6) Tuğla ve seramik ürünlerde,
- 6) Deterjan sanayiinde .

Ayrıca besicilikte yemle karıştırıldığında verim artışı sağlamakta ve hayvanlarda amonyum dengesini kontrol etmektedir. Yine son zamanlarda, özellikle Japonya'da yürütülen araştırmalarla, atık sulardan biyogaz üretiminde metanojenik bakteri taşıyıcısı ya da biyoreaktör olarak kullanımı geliştirilmiştir. Lifsi yapıda olması, buna karşılık kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması, asbest yerine kullanılmasını da gündeme getirmiştir [DPT, 2001].

3.3. Sepiyolitın İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Sepiyolitın veya asbest içermeyen diğer lifli yapıların solunmasının insan sağlığına etkileri belli değildir. Hayvan deneyleri, 0,25µm'den az çapta ve 8µm'den yüksek uzunluktaki lifli yapıların kanserojen etkileri olduğunu göstermektedir [Bellmann et al., 1997].

MTA Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen çalışmalarda Türk sepiyolitlerinin (Eskişehir-Sivrihisar ve Ankara-Polatlı yöreleri, Türktaciri, Kurtseyh, Oğlakçı sepiyolit oluşumları) lif boyu 2-5 µm arasında bulunmaktadır. Dolayısıyla Türkiye'deki bu lif boyutlarındaki sepiyolit minerallerinin kanserojen olmadıkları belirtilir [DPT, 2001].

3.4. Türkiye’deki ve Dünyadaki Sepiyolit Yatakları

Ülkemizde sepiyolit oluşumları, Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakla birlikte, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilenler, Eskişehir ilinin yakın çevresinde yer almaktadır. Eskişehir doğusunda Sepetçi, Margı, Sarısu, Kayı, Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesi ile batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından en önemli bölgelerdir. Eskişehir yataklarında yaklaşık 60 milyon ton sepiyolit rezervi bulunmaktadır. Yunak’ta ise 1400 ton rezerv hesaplanmıştır.

Türkiye dışında dünyadaki belli başlı sepiyolit yatakları Somali, Tanzania, Kenya, A.B.D ve Meksika’da bulunmaktadır. Somali’de toplam rezervleri, 2 milyon tonu görünür olmak üzere 50-100 milyon ton civarında tahmin edilmektedir. Diğer ülkelerin rezerv miktarları hakkında yeterli bilgi yoktur. Ayrıca Çekoslovakya, Yunanistan, Fransa, İspanya ve Fas’ta sepiyolit oluşumları bulunmaktadır [Temur, 1994].

3.5. Sepiyolit ile İlgili Araştırmalar

Sepiyolit fiziksel özellikleriyle ilgili pek çok araştırmalar mevcuttur. Balcı asitle arındırılmış ve termal arıtımın uygulandığı sepiyolit gözenek yapısındaki etkilerinin incelendiği çalışmada asitle ön aktivasyon ve termal arıtım sırasında kristal deformasyona uğramaması gözlenmiştir. Mikro gözenek hacmi % 20 artmış ve BET yüzey alanı asitle arıtılmış numuneler için $148 \text{ m}^2/\text{g}$ ’den $500 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ulaşmıştır [Balcı, 1999]. Dékany ve arkadaşları sepiyoliti asitle şartlandırarak yapısındaki değişiklikler incelenmiş; yüzey alanının $195.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan $306.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ’ye arttığı saptanmışlardır [Dékany et al., 1988]. Diğer bir araştırmaya göre de zayıf HCl ile yıkanan sepiyolit saflaştırıldığı, üzerindeki dolamitin giderildiği bulunmuştur. [Arık ve Kadir, 1999]. Molino-Sabio ve arkadaşları sepiyolit yüzey ve adsorbatif özelliklerini 110 ve 500 °C lik hava ile temas ettirerek incelemişler ve sepiyolit hidrofilik karakterinin hidrofobik hale getirdiğini görmüşlerdir [Molino-Sabio et al., 2001]

Ayrıca sepiyolitın adsorpsiyon özelliğinden yararlanarak amonyum iyonu giderilmeye çalışılmıştır. Yaklaşık 2.05 mm dane boyutlu sepiyolit, 8-222 mmol NH_4^+ /L aralığındaki başlangıç konsantrasyonlu çözeltilerin kullanıldığı çalışmalar 25°C 'de yapılmıştır. % 60'luk amonyum gideriminin % 90'ı ilk 500 saniyede elde edilmiştir. Maksimum adsorplanan amonyum miktarı 3.5 mmol/g'dır [Balci and Dinçel, 2002].

Akkurt ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise sulardaki nitratin giderilmesi için sepiyolitın iyi bir adsorban olduğu, adsorplama kapasitesi ve adsorpsiyon verimi açısından pH'ın önemli bir etkisinin olmadığı, ancak düşük konsantrasyon değerlerinde yüksek adsorpsiyon verimine erişilmesinin nötr veya asidik ortamda mümkün olacağı belirtilmiştir [Akkurt ve ark., 2002].

Bir diğer çalışmada da divalent organik katyonlardan paraquat, diquat ve metil yeşilinin sepiyolit ile adsorpsiyonunun deneysel olarak incelenmesidir. Diquat, paraquat ve metil yeşilinin büyük miktarı sepiyolitın katyon değişim kapasitesinin %100-400 arasında adsorplanmıştır [Rytwo G. et al., 2002].

Endüstriyel atıksulardan kadminyum, bakır, çinko, nikel gibi ağır metallerin sepiyolit ile giderimi incelenmiş, sepiyolitın kadminyum (Cd^{2+}) adsorpsiyon kapasitesinin 8,2 mg/g ve sırasıyla adsorplama kapasitelerinin $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ olduğu gözlenmiştir [Sanchez A.G et al., 1999]. Sepiyolit ile ağır metallerin adsorpsiyon etkinlikleri sırasıyla $\text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ [Brigatti, 2000] bulunmuş ve sepiyolitın kurşun sorplama kapasitesi 10,3 mg/g olarak bulunmuştur. Diğer bir çalışmada da bazı ağır metallerin giderim verimleri sırasıyla $\text{Ni}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ [Helios-Rybicka, 1985] olarak bulunmuştur. Ayrıca kobalt ağır metalinin de sepiyolit ile adsorbsiyonu araştırılmış, sonuçları ve olumlu sonuçlar alınmıştır [Kara et al., 2003].

Çeşitli ağır metaller ile kirletilmiş toprağı iyileştirmek için sepiyolit kullanımıyla ilgili araştırma yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır [Sanchez et al., 1999].

Doğal sepiyolit ile sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonu dolgulu kolon ile incelenmiş ve artan sıvı debisinde adsorbsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca pH, sıcaklık ve konsantrasyonun verime sabit bir etkisinin olmadığı saptanmıştır [Alicilar and Ozer, 2001].

Sepiyolit minerali mikroorganizmalarla şartlandırarak ağır metal gidermede kullanılır. Bununla ilgili de çalışmalar vardır. Bağ ve arkadaşları, *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmasını sepiyolit üzerine sabitleyerek demir ve nikel metallerini gidermesini incelemişlerdir. Bu çalışmaya göre % 95 demir ve % 99,5 nikel giderilmiştir [Bağ ve ark., 1998]. Ayrıca sepiyolit üstünde sabitlenmiş aynı mikroorganizmayla şartlandırılarak bakır, çinko ve kadmiyumu kolon metoduyla adsorplaması araştırılmış, % 98,3 bakır, % 94,2 çinko ve % 99,04 kadmiyum giderimi sağlanmıştır [Bağ et al., 1999].

Yabani otların kontrolünde kullanılan fotosentetik elektron alışverişini yok eden sistemik herbisitlerden olan atrazin ve izoproturanın ve merkezi sinir sistemlerinde çok etkin olan yeni bir inteksitin çeşidi olan imidaclopridin doğal sepiyolit ile sulardan giderilmesi incelenmiştir. Bunun sonucunda batch deneyleri sepiyolit imidacloprid ve isoproturandan daha çok atrazini adsorpladığı görülmüş, İspanya sepiyolitinin bu gibi pestisitlerde kontamine olan sularda filtre görevi görebileceğini göstermiştir [Gonzalez et al., 1999].

4. ADSORBSİYON

4.1. Adsorpsiyonun Teorisi

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda içinde bulunan polar olmayan çözülmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirletici birleşiklerin sulu çözeltilerden katı adsorbentler tarafından adsorbsiyon hızı arıtım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Kirletici maddelerin, çözeltilerden gözenekli adsorbentler tarafından adsorbsiyonu birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözeltilerden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki macro ve micro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise gözenek ve kapiler yüzeyinde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorbsiyon hızı arttırılmak istenirse kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış olur. Ancak karıştırma işlemi adsorbentin gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

Adsorbantın bir fazdan diğer fazın üzerinde birikecek şekilde hareketi yüzey gerilimi adsorbsiyon arasındaki ilişki önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorbsiyonda değişime neden olacak şekilde etkiler. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. Adsorbsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur. Bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorbsiyonda parçacıklar bağlar

vasıtası ile yerleşirler, fiziksel adsorbsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorbsiyon kimyasal adsorbsiyona göre daha zayıftır.

Adsorbantın, çözelti hacminden adsorbant partikülünü çevreleyen su tabakasının sınırına doğru taşınım sözkonusudur. Bu taşınım eğer adsorbant durağan haldeki su içerisinde çökelti halinde bulunuyorsa difüzyonla ya da ortamda türbülans varsa türbülansla gerçekleşir.

Moleküllerin adsorbsiyonu film difüzyonu ile de taşınabilir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası), su geçişi esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Bu adım için gereken süreyi parçacık üzerinden geçen debi belirler. Debinin yüksek olması taşınım süresini kısaltır.

Kirletici moleküllerin adsorbent gözeneğine geçişi ise; adsorbant hidrodinamik sınır tabakasına geçtikten sonra adsorbsiyona elverişli adsorbant gözeneklerine geçer. Çözelti boyunca moleküler difüzyona partiküller arası geçiş olur (gözenek difüzyonu) veya adsorbsiyon olduktan sonra adsorbe edici yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu olur.

Adsorbsiyon da geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbent ve adsorbat arasında adsorbsiyon bağı oluşur. Bu adım fiziksel adsorbsiyonda son derece hızlıdır. Eğer adsorbsiyon moleküler yapısını değiştirecek bir kimyasal reaksiyonla beraber geliyorsa kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından küçük olacağından giderim hızını kimyasal reaksiyon kontrol edecektir.

Adsorbsiyon kinetiklerinde taşınımı dolayısıyla giderim oranını kontrol edecek olan adım en yavaş adımdır. Türbülans akımda giderim hızı çoğu zaman film difüzyonu ve por difüzyonu ile kontrol edilir. İlk aşamada film difüzyon hızı sınırlanmakta olup adsorbentin gözenekleri içerisinde birikmektedir. Sonuçta gözenek difüzyonu hızı kontrol edecektir.

4.2 Adsorbsiyonun Çeşitleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise sulu çözeltiden o kadar az adsorbe olur. Bunun karşısı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorbsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorbsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapısıdır. Bunlar sırası ile değişim adsorbsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorbsiyondur.

4.2.1 Değişim Adsorbsiyonu

Değişim adsorbsiyonu adsorbsiyonun birinci tipidir. İyon değişimine dayanan adsorbsiyondur. Değişim adsorbsiyonu adında anlaşılacağı gibi bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektro statik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbant için iyonun yükü değişim adsorbsiyonu için faktördür. Bundan dolayı bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda üç değerlikli iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilir.

4.2.2 Fiziksel Adsorbsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda ise düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki birçok kirleticilerin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına sıvılaşımlarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde

nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

4.2.3. Kimyasal Adsorbsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $10\text{--}50\text{ kcal/mol}$ 'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyonunkinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır.

4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır.

4.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorbsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey akımı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısım olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentin sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek kolay

olmadığından adsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbantın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artacaktır.

4.3.2. Adsorbentin Partikül Boyutu

Bir adsorbent partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorbantın dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonundaki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların hızından daha büyüktür.

4.3.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekül Büyüklüğü

Molekülleri adsorplamak amacıyla bir karbon partikülünün gözeneklerine girdiği için moleküler boyut adsorpsiyonda önemli rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbondaki adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir.

Birçok atıksu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin daha küçük boyutlu taneciklerin aktif karbon gözenekleri içerisine girmeleri tehlikesi vardır. Bu olaya moleküler perdeleme adı verilmektedir. Bununla birlikte hem moleküllerin hem de porların düzensiz şekilleri bu tür bir engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması daha büyük hızda difüze olmalarına ve büyük moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girmelerini sağlamaktadır.

4.3.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyonun en önemli faktörlerinden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunu gerçekleştirdiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbantın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural, polar bir madde daha polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşikler de bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler.

4.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken aniyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır.

4.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir.

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH^0 (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS^0 (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH^0 değeri negatif ve ΔS^0 değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH^0 değeri pozitif ve ΔS^0 değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH^0), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH^0 pozitifdir. ΔH^0 pozitif ise reaksiyon *endotermiktir*. ΔH^0 negatif ise reaksiyon *ekzotermiktir*. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (4.1)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T(\Delta S^0) \quad (4.2)$$

Negatif ΔG^0 değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir .

$$d \ln(K)/dT = \Delta H^0/RT^2 \quad (4.3)$$

Bu eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integre edilirse eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln (K_1/K_2) = - (\Delta H^0_{ads}/R) [(1/T_2) - (1/T_1)] \quad (4.4)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı $\ln(K)$ -($1/T$) verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0_{ads} belirlenebilir.

4.3.7. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir.

4.4. Adsorbsiyon Dengesi ve Adsorbsiyon İzotermi

Adsorbsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbant ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorblanan maddenin konsantrasyonu, adsorbant yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorbsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorblanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu

sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorblanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen konsantrasyona karşı, birim adsorbant ağırlığında, adsorblanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorbsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorbsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur.

Adsorbsiyon izotermi yaygın olarak su ve atıksularda kirleticiler için adsorbsiyon davranışının tanımlamakta kullanılmaktadır. Bir adsorbsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı ile su ve atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorbsiyon izotermi; adsorbent verili atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbent adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorblayıcı içindeki adsorbent ömrünü tahmin etmede kullanılır.

İzoterm çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı konsantrasyonlardaki atıksuyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorbsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir. Adsorblayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorblanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorbant üzerinde biriken madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorbsiyon izotermi olarak adlandırılır. Farklı tipte izoterm modelleri mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır. Bu çalışmada Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri çalışılmıştır.

Adsorplama kapasitesini bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4.5)$$

C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

m : Çözeltideki adsorbent miktarı(g),

C_e : Denge de adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen (mg/L)

V : Kullanılan çözelti hacmini ifade etmektedir (L)

4.4.1. Langmuir İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorbsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorbsiyon tek tabaka şeklinde oluşur ve maksimum adsorbsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygün bir tabaka oluşturduğu andaki adsorbsiyondur. Ayrıca, adsorbsiyon hızı adsorblanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorblanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır [Yang, 1987].

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{a_L} C_e \quad (4.6)$$

a_L : (mg/g) ve K_L (L/mg): Langmuir izoterm sabiti

C_e : Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g)

Langmuir modelini ifade eden bu eşitlik lineerleştirilir ve aşağıda verilen eşitlik elde edilir. Adsorbsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere göre (C_e/q_e) değerlerine karşı C_e değerleri arasında çizilen doğrudan yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri, a_L ve K_L bulunur.

$$q_e = (K_L a_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4.7)$$

$$(C_e / q_e) = [(1 / K_L a_L) + (1 / a_L) \cdot (C_e)] \quad (4.8)$$

4.4.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden biri olan Freundlich eşitliği yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorbsiyon verisini

tanımlayan ampririk bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur., adsorbsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır [Yang, 1987].

$$q_e = K_F (C_e)^{a_F} \quad (4.9)$$

Bu eşitlikte K_F ve a_F izoterm sabitleri olup, $a_F > 1$ durumunda K_F aşağıdaki

$$K_F \propto R T \ln(e^{\Delta H/RT}) \quad (4.10)$$

Freundlich eşitliği temel olarak ampriktir. Fakat verilerin tanımlanmasında faydalıdır. Veriler genellikle eşitliğin logaritmik formuna uyar. Eşitliğin logaritması alınır aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (4.11)$$

K_F sabiti adsorbantın adsorbe edilen madde için kapasitesidir. a_F ise adsorpsiyonun kuvvetidir. Sabit C_e ve a_F değerleri için K_F 'nin büyümesi ile q_e kapasitesi artar. K_F ve C_e sabit olduğundan a_F 'in küçülmesi ile adsorpsiyon bağı kuvvetlenir. a_F değeri çok küçüldüğünde kapasite C_e 'den bağımsız olmaya yönelir ve izoterm yatay hale gelir. Sonuçta q_e değeri sabitleşir, izoterm tersinir olmayan hale gelir. a_F değeri büyükse, adsorpsiyon bağı zayıftır, q_e değeri C_e deki küçük değişimlerden etkilenir.

Freundlich eşitliği ampririk olmasına rağmen daha sonra geliştirilmiştir. Doğrunun eğimi a_F olacaktır. Doğrunun orjinden uzaklığı ise $C=1$ için ($\log C=0$) olacağından $\log K_F$ değerini verecektir. Bu uzaklık kabaca tutulma kapasitesini ve eğim de adsorpsiyonun şiddetini gösterir. Orta konsantrasyonlardaki deney verileri ile Langmuir ve Freundlich denklemleri uyumludur. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminden farklı olarak çok düşük konsantrasyonlarda lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. Çok yüksek konsantrasyonlarda Langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında a_F bir limite yaklaşmak zorundadır.

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen a_L ve K_L değerleri tüm konsantrasyonlarda sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküller arası etkileşim ihmal edilmiştir. Endüstriyel atıksular için genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır. Bu atıksular Freundlich izoterminde daha uygun sonuçlar verir. İzotermiye etki eden önemli adsorbant karakteristikleri, yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey kimyasıdır. Maksimum adsorpsiyon miktarı, adsorplanan madde miktarının ulaşabildiği gözeneklerin içindeki yüzey alanı büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Adsorbe edilecek maddenin sudaki çözünürlüğü düştükçe adsorplanabilme oranı artar. Molekül boyutu büyüdükçe çözünürlük düşer, adsorbe edilebilirlik artar.

4.4.3. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermilerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler (adsorbantlar) arasındaki etkileşimleri gözönüne alan bir izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorbsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbantların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e) \quad (4.12)$$

(4.12) lineerleştirilir ve bu eşitlikte $(RT)/b=B$ şeklinde tanımlanırsa, (4.13) eşitliği elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (4.13)$$

Bu eşitlikte R: gaz sabiti (J/mol K), T:sıcaklık (K) ve a_T :Toth sabiti (dm^3/g)'dir. Deneysel adsorbsiyon verileri (4.13) eşitliğe göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modelleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

Lagergren ampririk kinetik modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden olan Lagergren ampririk kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1.dereceden hız ifadesidir. Genel Lagergren eşitliği aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad} (q_e - q_t) \quad (4.14)$$

Bu eşitlikte, K_{ad} , birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir ($l \text{ dak}^{-1}$), q_e : dengede adsorplanan kurşun miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir ($mg \text{ g}^{-1}$), q_t : ise t anında adsorplanan kurşun konsantrasyonudur ($mg \text{ g}^{-1}$). (4.15) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - t \frac{K_{ad}}{2,303} \quad (4.15)$$

Bu eşitlikte $(q_e - q_t) - t$ (zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir [Lagergren, 1898].

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Ho ve McKay'a göre sorpsiyon sistemlerinin bir çoğu bu kinetik modele uyduğunu rapor etmişlerdir [Ho and McKay, 1999]. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (4.16)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k t \quad (4.17)$$

Bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{k q_e} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (4.18)$$

Bu eşitlikte;

k yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g mg dak⁻¹).

q_e : dengedeki adsorblanan kurşun miktarı (mg g⁻¹),

q_t: t anında adsorplanan kurşun konsantrasyonudur (mg g⁻¹).

Bu eşitliğe göre (t/q_t)⁻¹ karşı t grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

Elovich modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir.

Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4.19)$$

Bu eşitlikte; α ve β Elovich model kinetik sabitleridir.

α: başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg g⁻¹ dak⁻¹),

β ise: desorpsiyon sabitidir (g mg⁻¹).

q_t: ise t anında adsorplanan kurşun konsantrasyonudur(mg g⁻¹).

Elovich eşitliği ($\alpha \beta t > t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş ve sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek düzenlenirse;

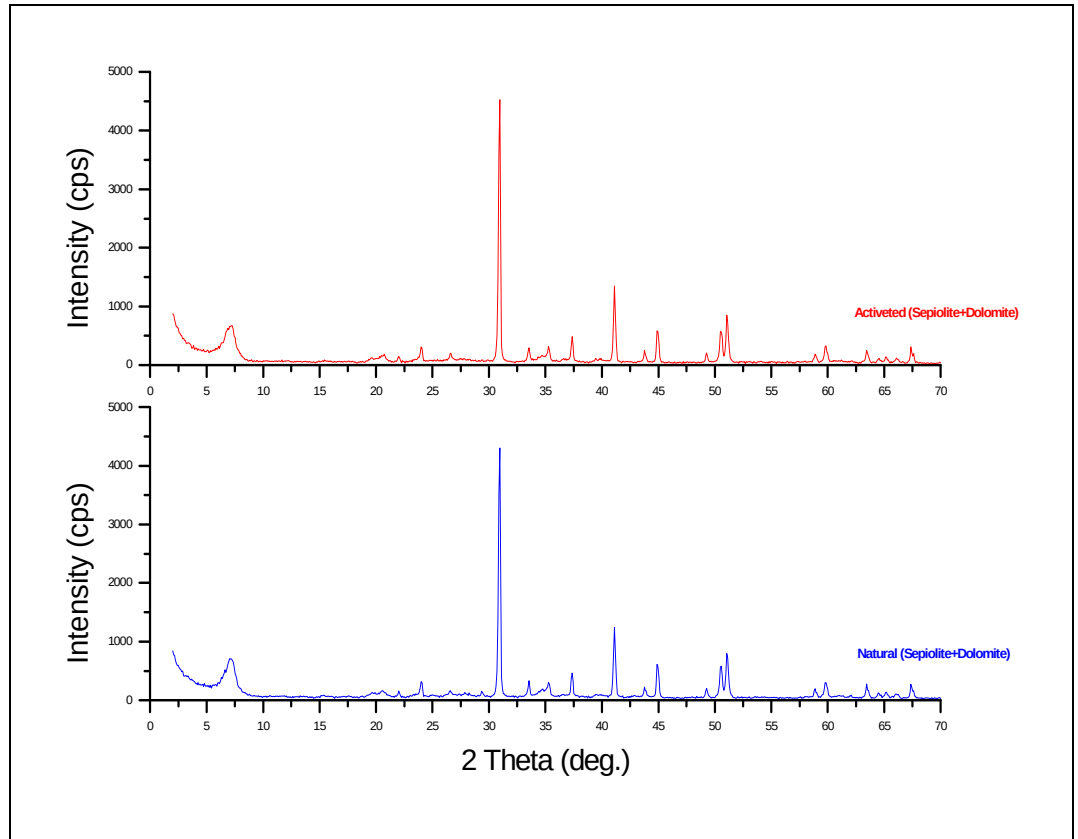
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4.20)$$

(4.20) eşitliğinde $(q_t)-\ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır [Yiacoumi and Chi Tien, 1995]

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Sepiyolit numuneleri

Bu çalışmada kurşun iyonlarının sorpsiyon ile giderilmesini sağlamak için kullanılan sepiyolit Eskişehir yöresinden alınmıştır. Numuneler parçalara ayrıldıktan sonra, numunelerinin yapısını bozmadan üzerindeki kalıntılardan arındırmak için 1 M'lık HCl çözeltisiyle yıkanıp saf su ile temizlenip oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Yapısının bozulmadığını yıkanmadan önceki ve sonraki Rigaku D-max 1000 model diffractomer cihazı ile yapılan x-ray analizi sonuçları (Şekil 5.1) doğrulamaktadır. Kuruyan sepiyolit numuneleri elek analizine tutulmuş; 0.315–0.500, 0.500–0.800, 0.800–1.00, 1.00–1.600 mm boyutlarında dört farklı sepiyolit numunesi hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. Sepiyolit numunelerinin X-Ray Analizi.

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Stok Kurşun Çözeltisi: $Pb(NO_3)_2$ (Merck, %98) kullanılarak 500 mg Pb^{+2} /L çözeltisi günlük hazırlanarak uygun seyreltmeler yapılarak istenen konsantrasyonlarda kurşun çözeltisi hazırlandı.

Standart Kurşun Çözeltisi: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS 6000 model, Perkin Elmer) kurşun analizinde sertifikalı 1000 mg Pb^{+2} /L çözeltisi kullanıldı.

Hidroklorik Asit Çözeltisi: HCl (Merck, % 35) kullanılarak 1 N HCl çözeltisi hazırlanarak sepiyotinin yıkanması için kullanıldı.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: NaOH (Merck, %99.5) kullanılarak 1 N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Nitrik Asit Çözeltisi: $H_2(NO_3)$ (Merck, %99.5) kullanılarak 1 N $H_2(NO_3)$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

5.3. Kesikli Sistemde Kurşun İyonu Giderimi

Kesikli sistemde sorpsiyon deneyleri sabit sıcaklıkta çalışabilen çalkalayıcı (GFL 1068 marka) ile yapılmıştır. Daha önce hazırlanan stok kurşun çözeltisinden istenen konsantrasyonlarda seyreltme yapılmış, bu çözeltiden 25'şer ml alınarak 100 mL'lik erlenlere konulmuş ve üzerine 0,25g miktarda sepiyolit ilave edilmiştir.

5.4. Adsorpsiyon Denge Çalışmaları

Kesikli sistemde adsorbsiyon denge deneyleri, farklı konsantrasyonların (25-50-100 ppm), farklı zaman aralıklarında (5-300 dak) deneyler yapılarak denge süresi tayin edilmiştir. Optimum denge süresi saptandıktan sonra bu süre için farklı çalkalama hızlarında ($\omega=100,150,175,225$ rpm), farklı pH değerlerinde (3,4,5,6,7) ve farklı dane boyutlarında (0.3–1.6 mm) deneyler yapılmış giderim verimleri ölçülmüştür.

Optimum çalkalama hızının tespiti için yapılan deneylerin dışında çalkalama hızı $\omega=175$ rpm’de sabit tutulmuştur. pH deneyleri dışındaki deneylerde pH ayarlaması yapılmadan pH 5,8 de sabit tutulmuştur. Tane boyutunun etkisini tespiti için 4 farklı boyutta sepiyolit incelenmiş ve diğer deneylerde 0.315-0.500 mm çapındaki sepiyolit kullanılmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyondaki etkisi dışındaki tüm deneylerde $T=20^0$ C’de sabit tutulmuştur.

5.4. Çözeltilerde Kurşun Analizi

Sorpsiyon deneylerinde yapılan her numunenin kurşun konsantrasyonu, Grafit fırın (THGA:Graphite Furnace Transverse Heated Graphite Atomizer) Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) kullanılarak ölçülmüştür.

Sertificali 1000 mgPb⁺²/L çözeltisinden 250 µg Pb⁺²/L’lik çözelti hazırlanmış ve absorbans değerleri okunmuştur. Dalga boyu (λ) 283.3 de Hollow Kurşun Lambası ile 62.5, 125, 187.5 ve 250 µg Pb⁺²/L’lik standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri okunarak çizilen lineer doğru kullanılarak numunelerdeki kurşun konsantrasyonları tespit edilmiştir.

5.5. Deneysel Sonuçların Analizi

Elde edilen deneysel verilerin analizinde kullanılan ve düzenlenmiş izoterm eşitlikleri Tablo 5.1’ de özet halinde verilmiştir.

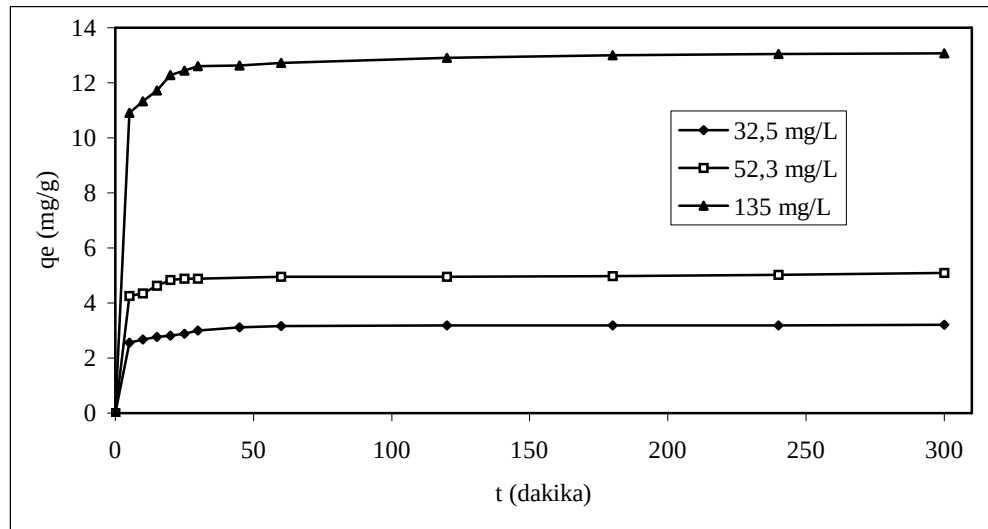
Tablo 5.1. Deneysel Verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

İzoterm	Genel İzoterm Eşitliği	Lineerleştirilmiş İzoterm Eşitliği	Sabitler
Langmuir	$q_e = (a_L K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$	$(C_e/q_e) = [1/a_L K_L + (1/a_L) C_e]$	K_L, a_L
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$	K_F, a_F
Temkin	$q_e = (RT/b) \ln (a_T C_e)$	$q_e = K_T \ln (a_T) + K_T \ln (C_e)$	K_T, a_T

6. TARTIŞMA ve SONUÇ

6.1. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

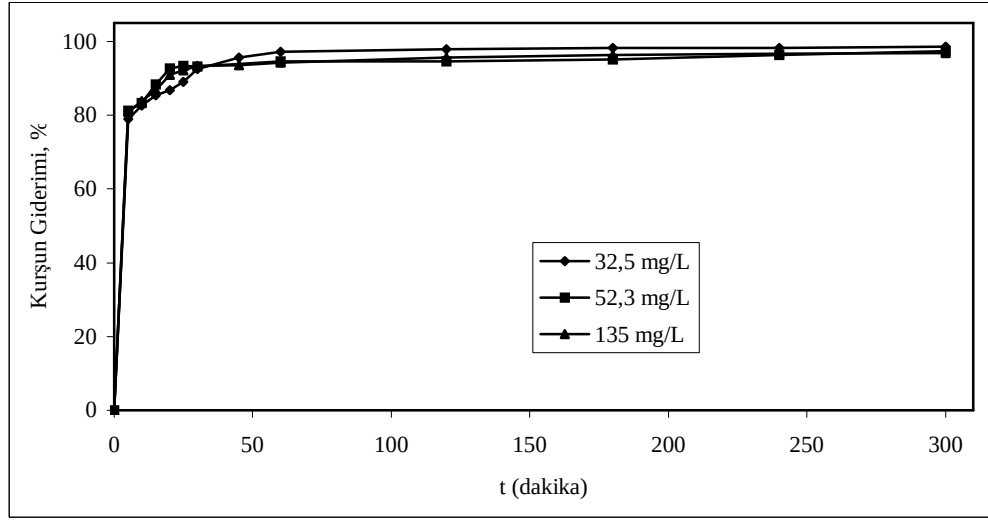
Kesikli olarak yürütülen deneylerde 100 mL'lik erlenlere 25mL kurşun çözeltisi ve 0.25g sepiyolit ilave edilmiştir. Sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 175 rpm ve pH=5,8 olarak alınmıştır. Başlangıç kurşun konsantrasyonları 32.5, 52.2 ve 135 mg/L olarak seçilmiştir. Bölüm 5'deki açıklanan metoda göre kurşun analizi yapılmıştır. Her bir konsantrasyonda temas süresine bağlı olarak adsorbsiyon yoluyla oluşan q_e (mg Pb²⁺/g sepiyolit) değerleri ve yüzde giderim verimleri hesaplanmış ve sırasıyla Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Sepiyolit ile Kurşun İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi.

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi ilk 50 dakikada çok hızlı giderimin olduğu, yaklaşık 120 dakikada sonunda sulu çözeltideki kurşun iyonu konsantrasyonları dengeye gelmektedir. Şekil 6.2' te ise her bir başlangıç kurşun konsantrasyonlarının giderim verimleri gösterilmiştir. Kurşun giderim veriminde ise başlangıç kurşun konsantrasyonunun etkisinin olmadığı görülmüştür. 32.5, 52.3 ve 135 mg Pb²⁺/L C₀

değerleri için 120 dakikalık temas süresi sonunda kurşun iyonu giderim verimleri sırasıyla % 98, %95 ve %96 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.2. Sepiyolit ile Kurşun İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi.

6.2. Kurşun Adsorpsiyon Kinetikleri

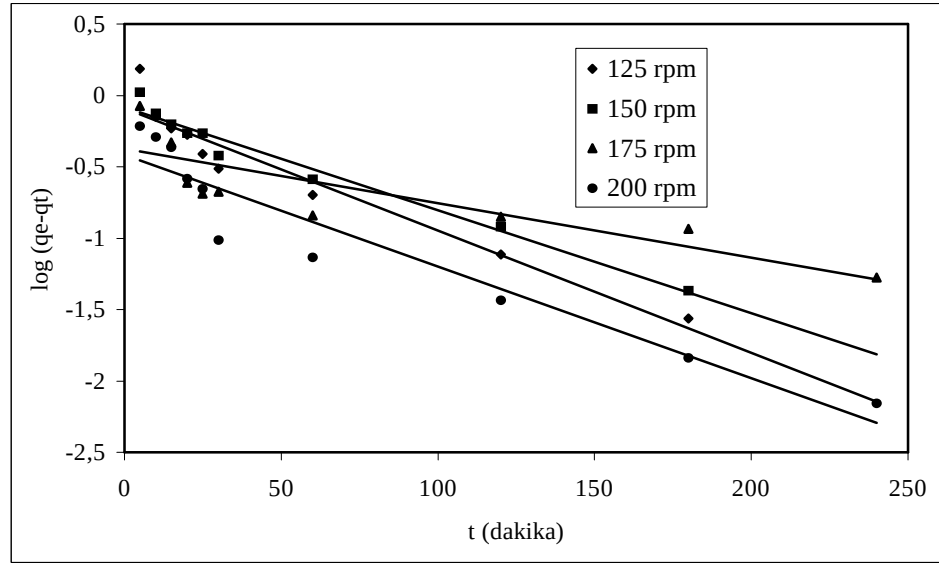
Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan kinetiklerden Lagergren ampirik kinetik model, Elovich kinetik model ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Kurşun adsorpsiyon kinetiği üzerine; karıştırma hızı (ω), başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu (C_0) ve sepiyolit partikül boyutunun (d) etkisi incelenmiş olup, her bir kinetik modele göre analiz edilmiştir.

6.2.1. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

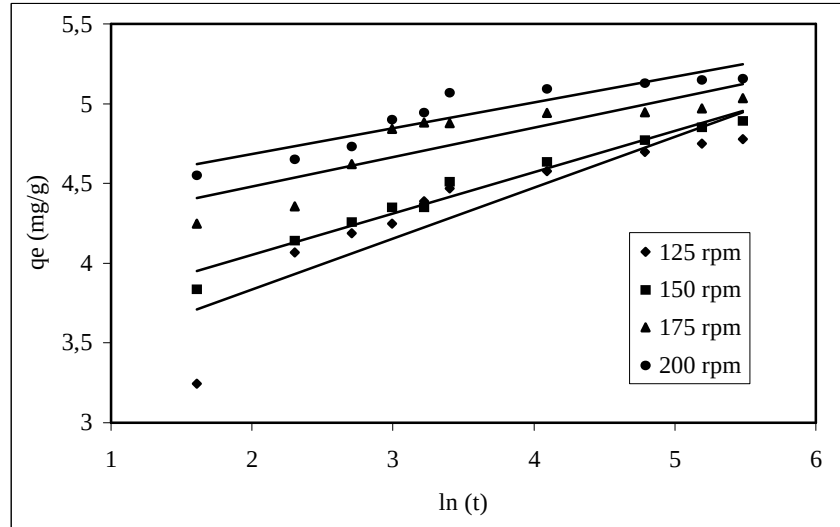
Çalkalama hızının kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi deneyleri; $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.8$, $C_0 = 52.3 \text{ mg/L}$, $0.315 \text{ mm} - 0.500 \text{ mm}$ dane çapındaki sepiyolit dane çapında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen veriler Bölüm 4' te ifade edilen Lagergren ampirik kinetik model, Elovich kinetik model ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model eşitliklerine göre analiz edilmiştir. Lagergren kinetik modeline göre analizi Şekil 6.3'de, Elovich

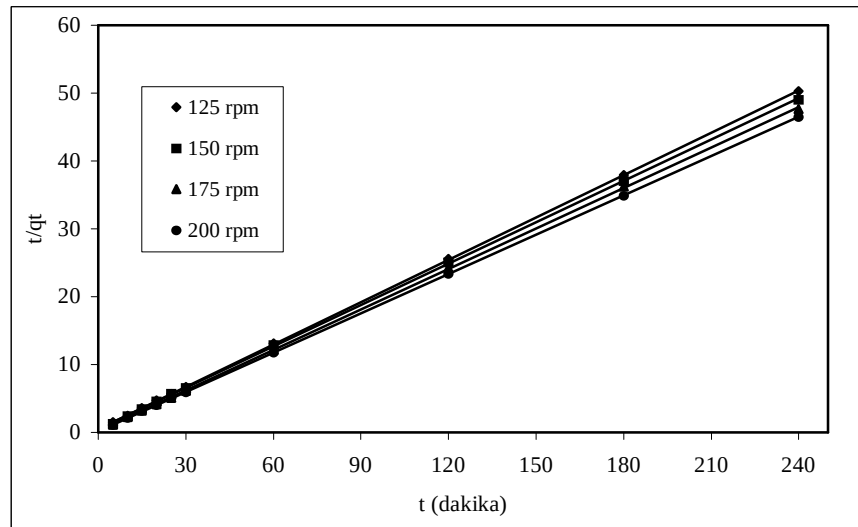
kinetik modele göre analizi Şekil 6.4' de ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modele göre analizi ise Şekil 6.5'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Farklı Karıştırma Hızlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analizi.



Şekil 6.4. Farklı Karıştırma Hızlarında Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi.



Şekil 6.5. Farklı Karıştırma Hızlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeline Göre Analizi.

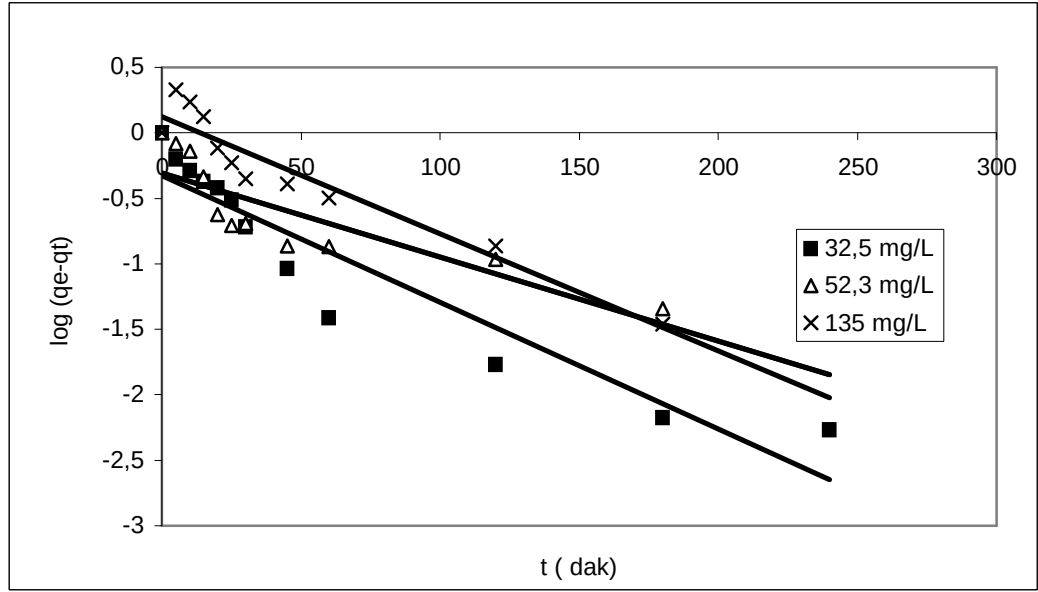
Tablo 6.1. Farklı Karıştırma Hızlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları

Karıştırma Hızı (ω)	Lagergren Modeli		Elovich Modeli			Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	
	$K_{ad} \cdot 10^3$	r^2	α	β	r^2	K	r^2
125 rpm	-19,8058	0.931	0,87	3,13	0,8021	4,8169557	1
150 rpm	-16,5816	0.972	0,71	3,85	0,9698	4,9285362	0,999
175 rpm	-8,7514	0.7045	0,50	5,42	0,75	5,0352467	0,99
200 rpm	-17,9634	0.9141	0,44	6,21	0,8591	5,1813472	1

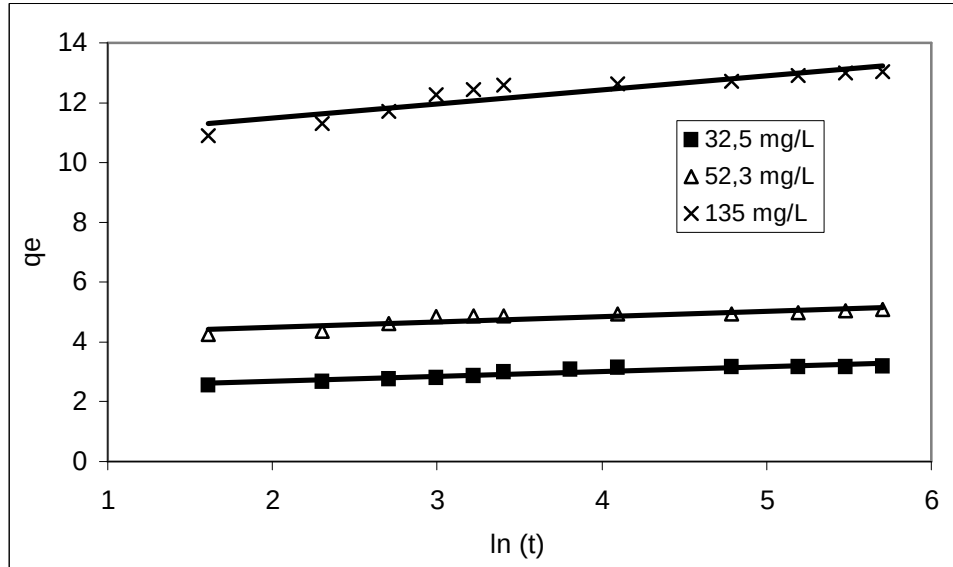
Farklı çalkalama hızlarında yapılmış olan deneylerde deneysel verilerin modele uygunluğu Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliklerine göre regresyon katsayıları incelendiğinde deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmektedir.

6.2.2. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Kurşun Konsantrasyonu Etkisi

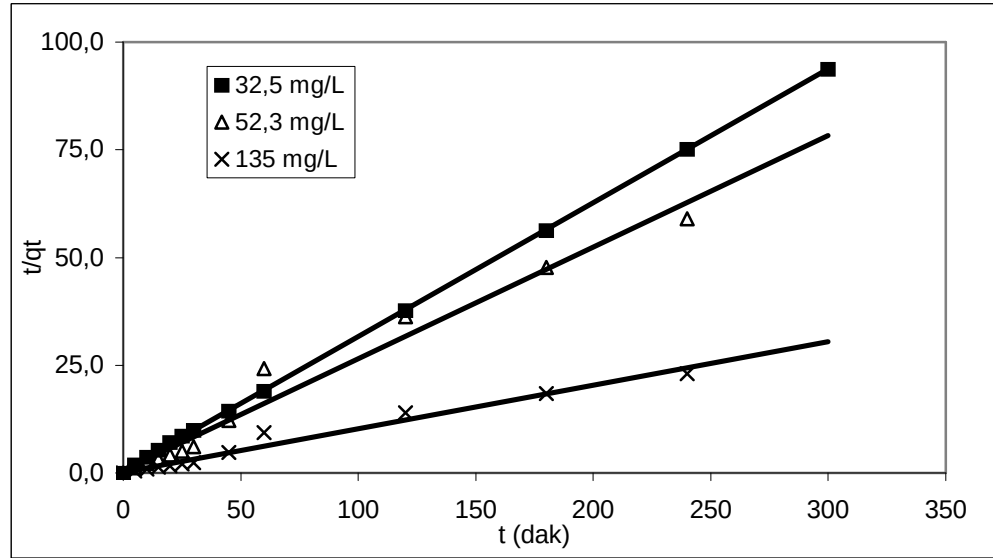
Farklı başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonlarında ($C_0 = 32.5, 52.3$ ve 135 mg /L) zamana bağlı olarak gram sepiyolit başına adsorplanan kurşun miktarı (qt) incelenmiştir. Lagergren kinetik modeline göre analizi Şekil 6.6' da, Elovich kinetik modele göre analizi Şekil 6.7' de ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modele göre analizi ise Şekil 6.8' de verilmiştir.



Şekil 6.6. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analizi.



Şekil 6.7. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi.



Şekil 6.8. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeline Göre Analizi.

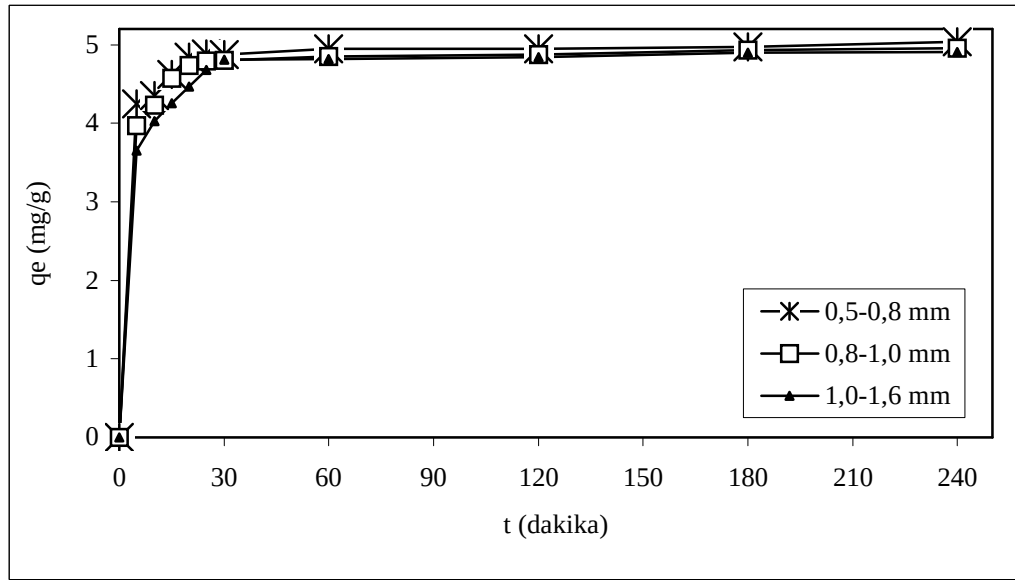
Tablo 6.2. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları

Başlangıç Konsantrasyonu	Lagergren Modeli		Elovich Modeli			Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	
	K_{ad}	r^2	α	β	r^2	k	r^2
32,5 mg/L	0,002	0,89	$3,06 \cdot 10^5$	6,12	0,89	0,17	0,99
52,3 mg/L	0,015	0,73	$2,40 \cdot 10^9$	5,66	0,78	0,12	0,97
135 mg/L	0,020	0,92	$2,03 \cdot 10^5$	2,11	0,84	0,05	0,98

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan bu deneylerde, deneysel verilerin Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliklerine göre korelasyon katsayıları incelendiğinde yalancı ikinci mertebeden kinetik modeline uyduğu anlaşılr.

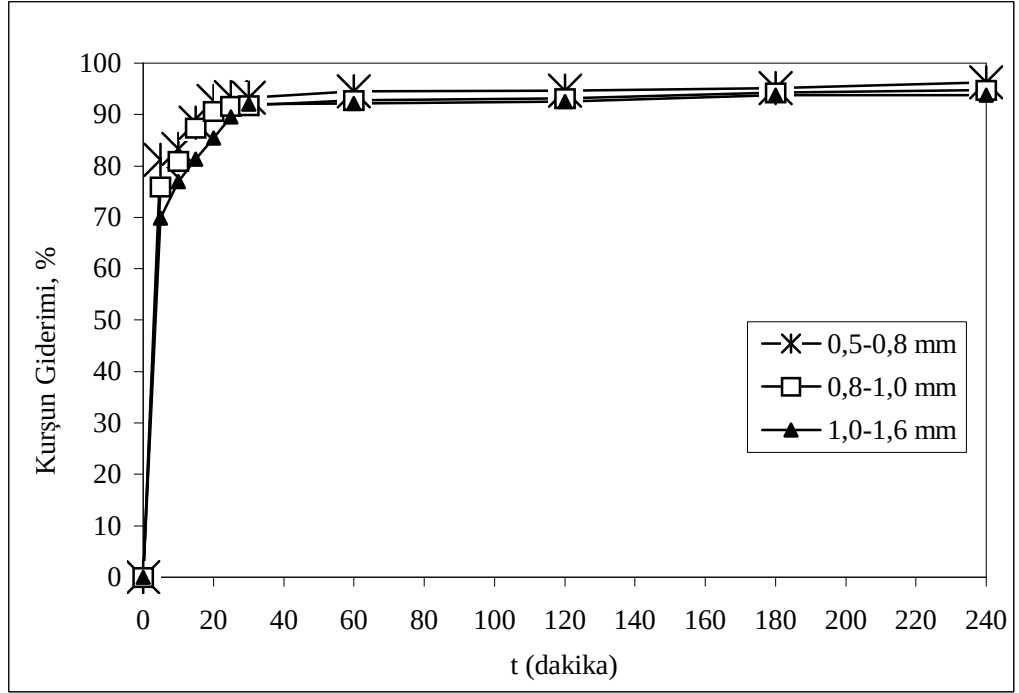
6.2.3. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Sepiyolit Boyutunun Etkisi

Kurşun adsorpsiyon kinetiği üzerine sepiyolit boyutunun etkisi üç değişik dane boyutunda (0.500-0.800 mm, 0.800-1.000 mm, 1.000-1.600 mm) incelenmiştir. Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi (q_e , mg /g) üzerine partikül boyutu etkisinin karşılaştırılması Şekil 6.9’da gösterilmiştir.



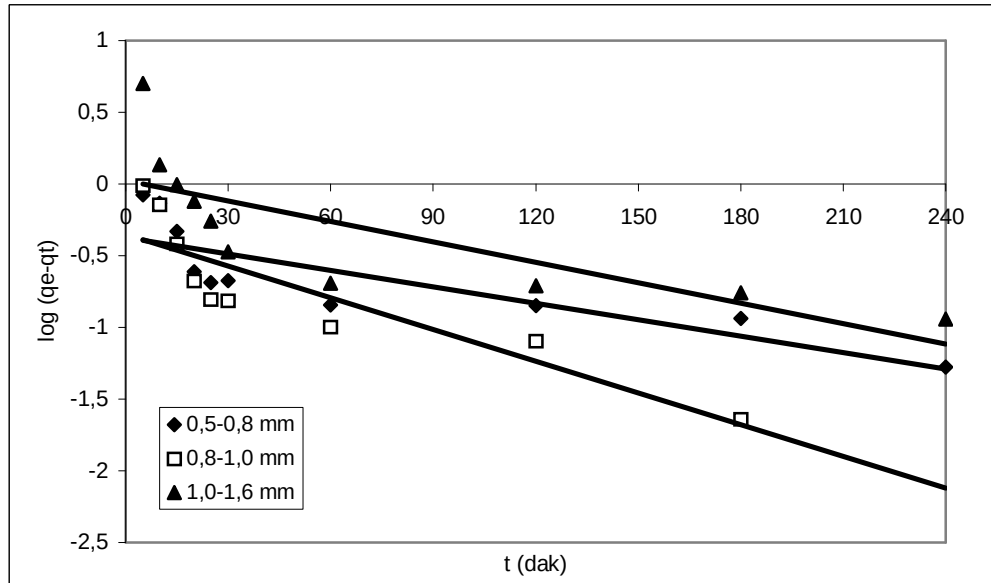
Şekil 6.9. Sepiyolit ile Kurşun Giderimi Üzerine Farklı Sepiyolit Partikül Boyutunun Etkisi.

Şekil 6.9’a göre 120 dakikalık temas süresi sonunda sepiyolit adsorpsiyon kapasitesinin dengeye geldiği görülmektedir. Değişik çaptaki dane boylarının adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında, dane çaplarının adsorpsiyona pek bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bütün dane boyutlarında kurşun gideriminin ilk 30 dakikasında hızla arttığı ve 120 dakikaya gelinceye kadar yavaş bir şekilde artışın olduğu gözlenmiştir. Sepiyolit kurşun giderme verimleri ile dane boyutu arasındaki ilişkiler ise Şekil 6.10’de gösterilmiştir.

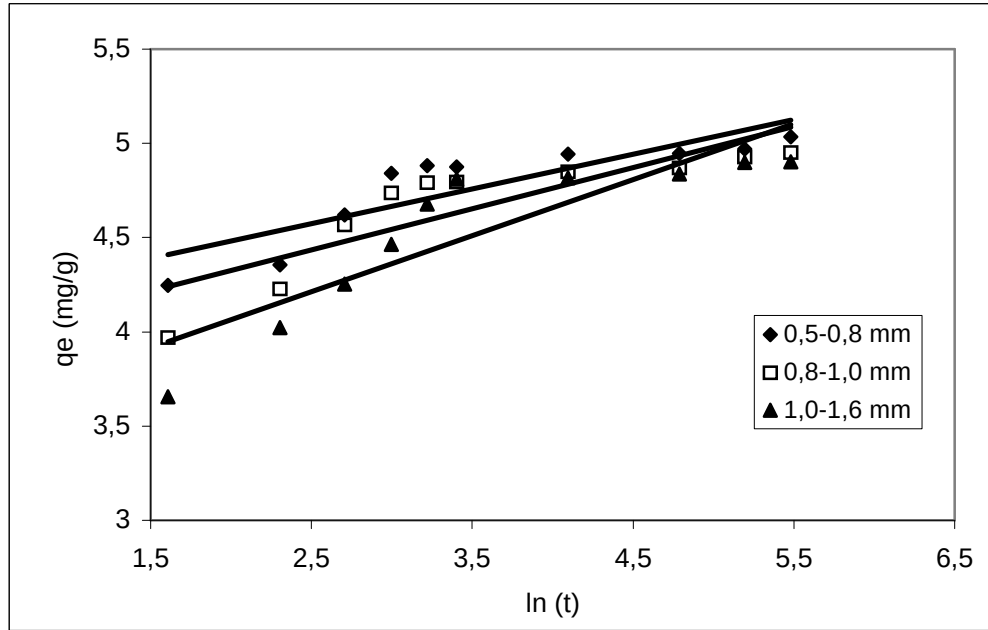


Şekil 6.10. Sepiyolit ile Kurşun Giderim Verimi Üzerine Farklı Sepiyolit Partikül Boyutunun Etkisi.

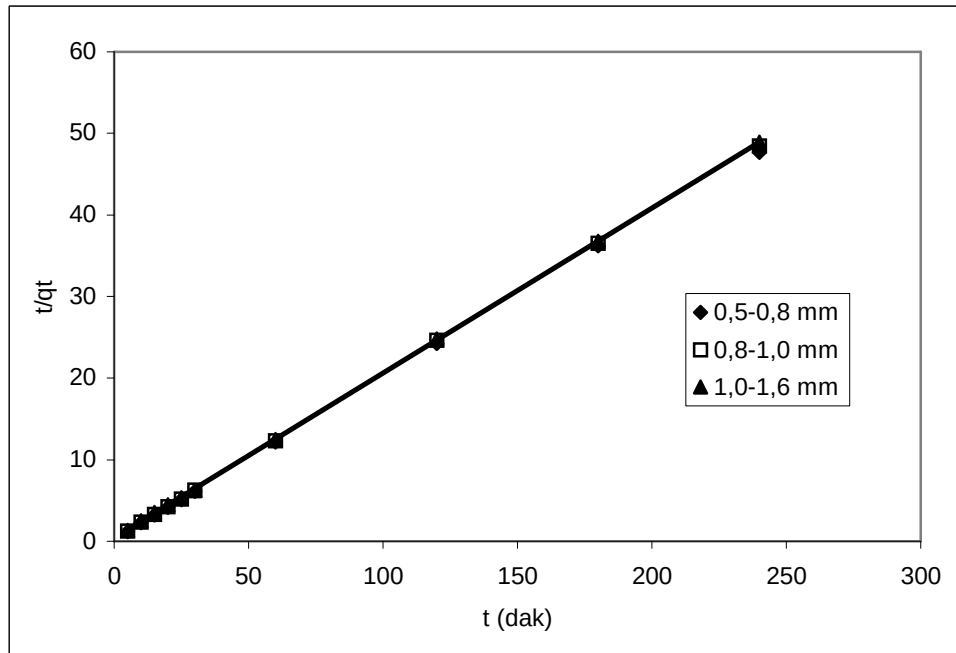
Elde edilen kinetik veriler kinetik modellere göre analiz edilmiştir. Lagergren kinetik modeline göre analizi Şekil 6.11’de, Elovich kinetik modele göre analizi Şekil 6.12’de ve yalancı ikinci mertebe kinetik modele göre analizi Şekil 6.13’de verilmiştir.



Şekil 6.11. Farklı Dane Boyutlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analizi.



Şekil 6.12. Farklı Dane Boyutlarında Elovich Kinetik Modeline Göre Analizi.



Şekil 6.13. Farklı Dane Boyutlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeline Göre Analizi.

Farklı dane boyutlarında yapılmış deneylerde deneysel verilerin modele uygunluğu Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebe kinetik eşitliklerin regresyon katsayıları incelendiğinde deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmektedir.

Tablo 6.3. Farklı Partikül Boyutlarında Kinetik Modelde Analiz Sonuçları

Dane Boyutu (d)	Lagergren Modeli		Elovich Modeli			Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	
	K_{ad}	r^2	α	β	r^2	k	r^2
0,5-0,8mm	0,0088	0,70	$8,1 \cdot 10^8$	5,4	0,75	0,17	0,99
0,8-1,0mm	0,017	0,77	$8,5 \cdot 10^6$	4,5	0,73	0,15	1
1,0-1,6mm	0,011	0,59	$3,9 \cdot 10^4$	3,4	0,78	0,11	1

6.3. Kurşun Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Buna göre farklı konsantrasyonlarda kurşun çözeltilerine belirli miktarda adsorbent olarak sepiyolit minerali ilave edildiğinde, çözeltide adsorplanan kurşun konsantrasyonu adsorbent ile dengeye gelinceye kadar azalacaktır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, çözeltideki kurşun konsantrasyonu sabit kalacaktır. Bu durumda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu (q_e) grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen sonuç fraksiyonu elde edilir. Daha sonra bulunan deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilmiştir.

Yapılan bu kesikli sistem denge deneylerinde 32.5, 52.3 ve 135 mg/l başlangıç kurşun konsantrasyonları aralığındaki çözeltiler kullanılarak birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan mg kurşun konsantrasyonu (q_e) ve dengedeki kurşun konsantrasyonu (C_e) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığında sırasıyla; sıcaklık (T), karıştırma hızı (ω), pH ve dane boyutu (d) etkileri incelenmiştir. Bir parametrenin kurşun iyonlarının giderimi üzerine etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sonuç olarak her bir parametre için (q_e) ve (C_e) değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen (q_e) ve (C_e) değerlerinin Bölüm 3' de teorileri verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunluğu ortaya konmuştur. Elde edilen C_e ve

qe değerleri, aşağıda sırasıyla verilen, Langmuir, Freundlich ve Temkin lineer izoterm eşitliklerine göre analiz edilmiştir.

$$(C_e/q_e) = [1/a_L K_L + (1/a_L)C_e] \quad (6.1)$$

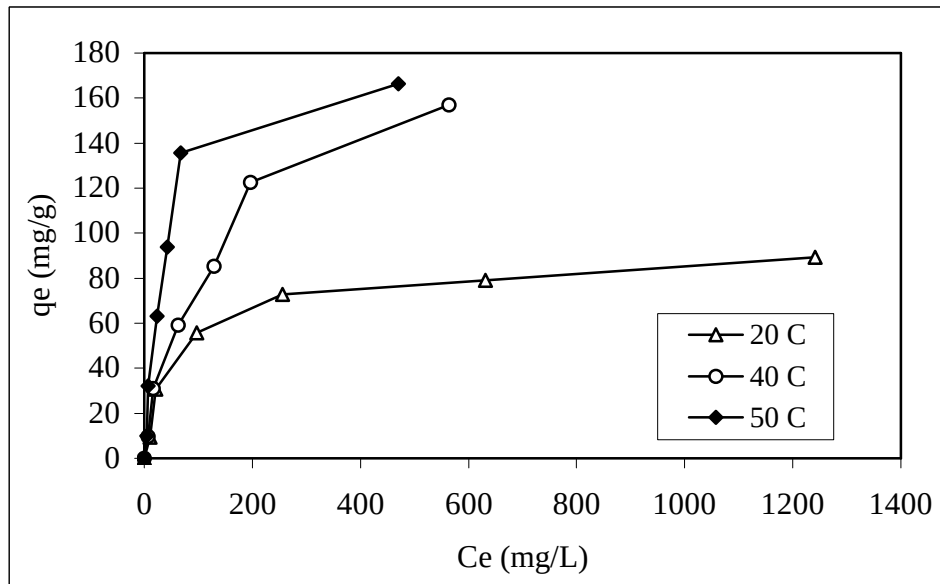
$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (6.2)$$

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (6.3)$$

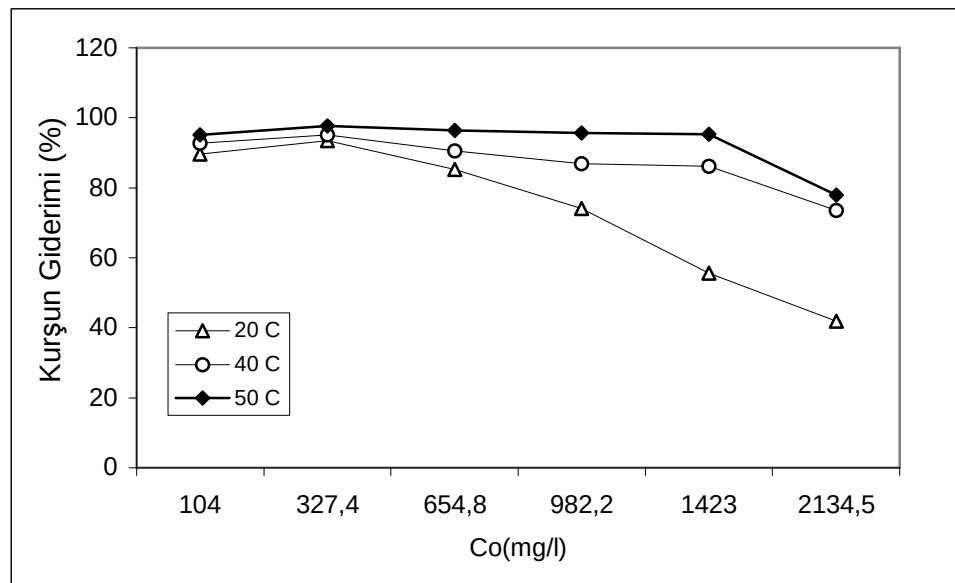
Bu eşitliklerde K_L ve a_L Langmuir, K_F ve a_F Freundlich, K_T ve a_T ise Temkin izoterm sabitleridir. Bu sabitler lineer eşitliklerin regreasyon analizi ile belirlenmiştir.

6.3.1. Kurşun İyonu Giderimi zerine Sıcaklığın Etkisi

Kurşun iyonunun sepiyolit ile giderimi 104-2134 mg/L başlangış kurşun konsantrasyonu aralığında 20, 40 ve 50°C sıcaklıklarda ayrı ayrı yrtlmştir. Sıcaklıkla ilgili yapılan çalışmada; ω :175 rpm, çözeltinin pH 5.75, wd: 0.25g sepiyolit/25 ml çözelti ve d: 0.315-0.5 mm aralığında, temas süresi 180 dakikadır. Deneylerde kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen qe ve Ce değerleri şekil 6.14'de gösterilmiştir.



şekil 6.14. Farklı Sıcaklıklardaki Kurşun Adsorbsiyonunun Değişimi (pH=5,75 , ω =175rpm, d=0.5-0.8)

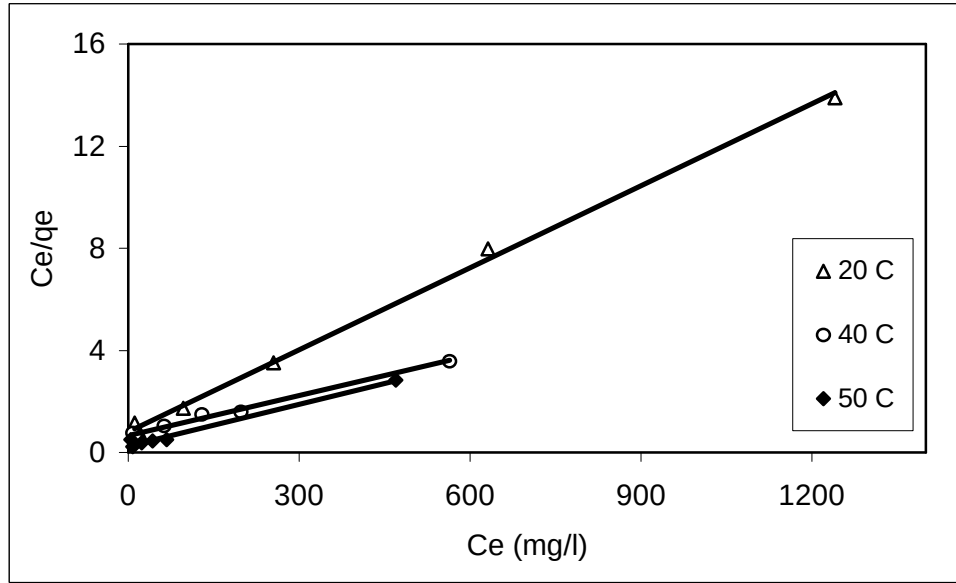


Şekil 6.15. Farklı Sıcaklıklardaki Kurşun Adsorbsiyon Giderim Verimleri (pH=5,75 , ω =175rpm, d=0.3-0.5)

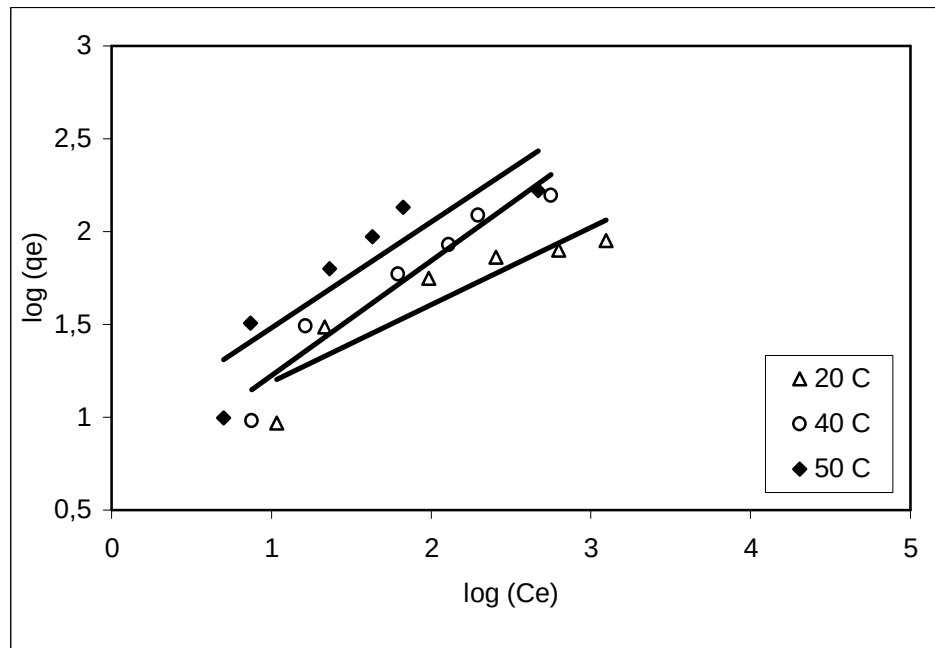
Şekil 6.14’de görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda, dengedeki C_e değeri arttıkça sepiyolit birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu da (q_e) artmaktadır. Ayrıca sıcaklığın artması ile de sepiyolit birim ağırlığı başına adsorpladığı kurşun miktarının arttığı görülmektedir.

Şekil 6.15 incelediğinde ise tüm başlangıç konsantrasyon değerlerinde sıcaklığın artışıyla kurşun giderim veriminde bir artış gözlenmiştir. Örneğin 104mg/L başlangıç konsantrasyonunda 20°C’de kurşun giderim verimi %89 iken 50°C’de kurşun giderim verimi %95 olmaktadır. 2134mg/L başlangıç konsantrasyonunun 20°C’de kurşun giderim verimi %42 iken 50°C’de kurşun giderim verimi %78 olduğu saptanmıştır. Buna rağmen başlangıç konsantrasyonlarının artmasıyla kurşun gideriminde bir düşüş gözlenmiştir.

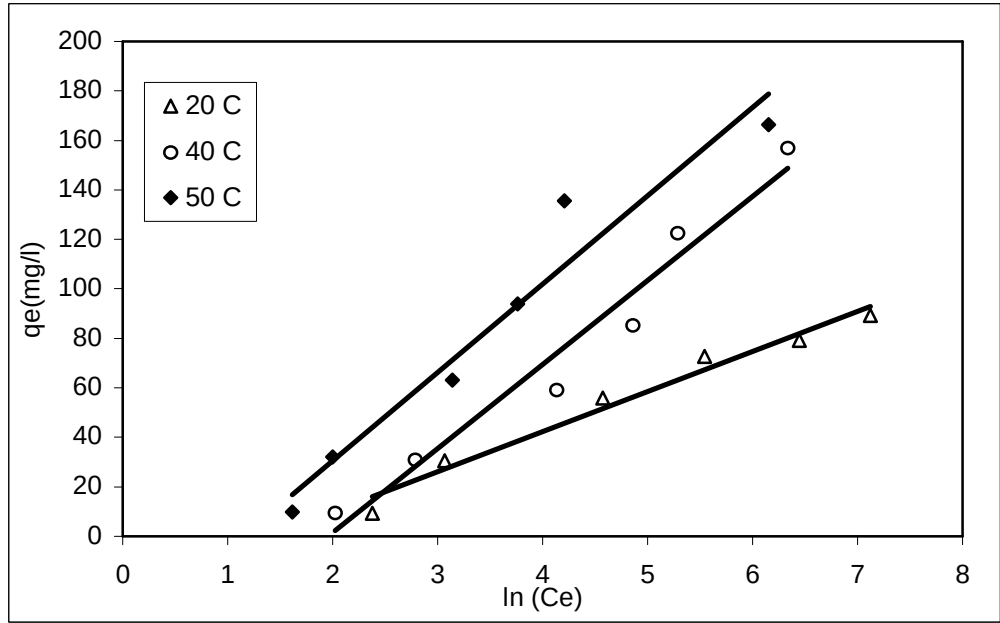
20-40-50 °C sıcaklıklarda Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 6.16, 6.17 ve 6.18’de gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri sırasıyla Tablo 6.4 ve Tablo 6.5’ de verilmiştir.



Şekil 6.16. Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.17. Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.18. Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analizi.

Tablo 6.4. Langmuir, Freundlich ve Temkin İzoterm Sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
20	0,0133	93,46	0,997	5,93	0,42	0,824	16,237	0,247	0,974
40	0,0078	192,31	0,984	4,03	0,62	0,934	33,980	0,141	0,960
50	0,0209	185,19	0,985	9,66	0,57	0,793	35,664	0,321	0,947

Bu sıcaklık aralıklarında kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve r^2 (korelasyon katsayıları)'ler incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu anlaşılr. 20-50 °C sıcaklık aralığında Langmuir izoterm sabitleri; $0,078 \leq K_L \leq 0,0209$ ve $93,46 \leq a_L \leq 192,31$ aralığında değişmektedir.

Tablo 6.5. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

T (°C)	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
20	$Q_e = 1,24 C_e / (1+0,0133 C_e)$	$q_e = 5,93 (C_e)^{0,42}$	$q_e = 16,237 \ln(0,247 C_e)$
40	$Q_e = 1,5 C_e / (1+0,0078 C_e)$	$q_e = 4,03 (C_e)^{0,62}$	$q_e = 33,980 \ln(0,141 C_e)$
50	$Q_e = 3,87 C_e / (1+0,0209 C_e)$	$q_e = 9,66 (C_e)^{0,57}$	$q_e = 35,664 \ln(0,321 C_e)$

Langmuir izoterminde adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabitler, adsorpsiyon olayı üzerine etkisinin olup olmadığını göstermektedirler. Bir adsorpsiyon prosesinin gözlenen denge sabiti (K_a), Langmuir denge izoterm sabitlerinin çarpımıdır.

$$K_a = K_L \cdot a_L \quad (6.4)$$

Sepiyolit ile kurşun iyonlarının giderimi 20 – 50 °C sıcaklık aralığında en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Dolayısıyla elde edilen Langmuir izoterm sabitleri çarpımından elde edilen K_a değerleri Tablo 6.6’da verilmiştir.

Tablo 6.6. Sepiyolit için Gözlenen Denge Sabiti Değerleri

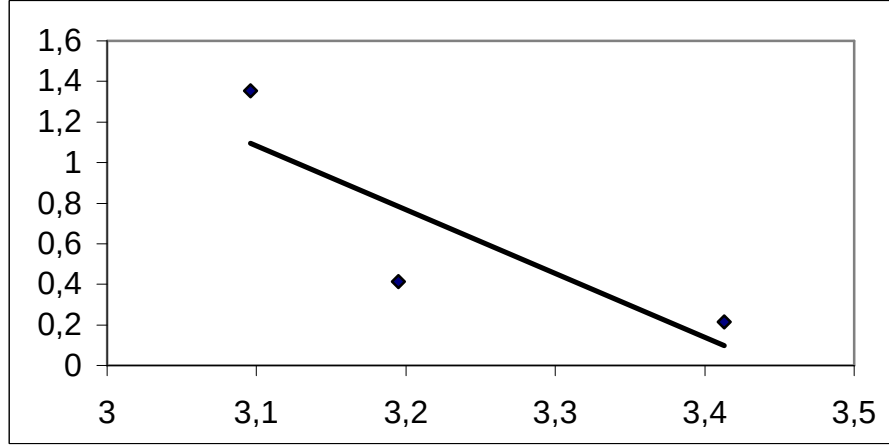
T (°C)	K_a (dm ³ /g)
20	1,24
40	1,51
50	3,87

Bir reaksiyonun adsorpsiyon entalpi değişimi (ΔH°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) arasındaki ilişki ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$(\Delta G^\circ) = - RT \ln(K_a) \quad (6.5)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T (\Delta S^\circ) \quad (6.6)$$

Sepiyolit için $\ln (K_a)$, $(1/T)$ ' ye karşı grafiğe geçirilerek Şekil 6.19'de gösterilmiştir. Buradan $(\Delta H_{ads})= 25,6$ kJ/mol olarak hesaplanır. Kurşun iyonlarının sepiyolit ile bu sıcaklık aralığında adsorpsiyonu endotermiktir.



Şekil 6.19. Sepiyolit için $K_a - 1/T$ arasındaki ilişki ($r^2= 0,7$).

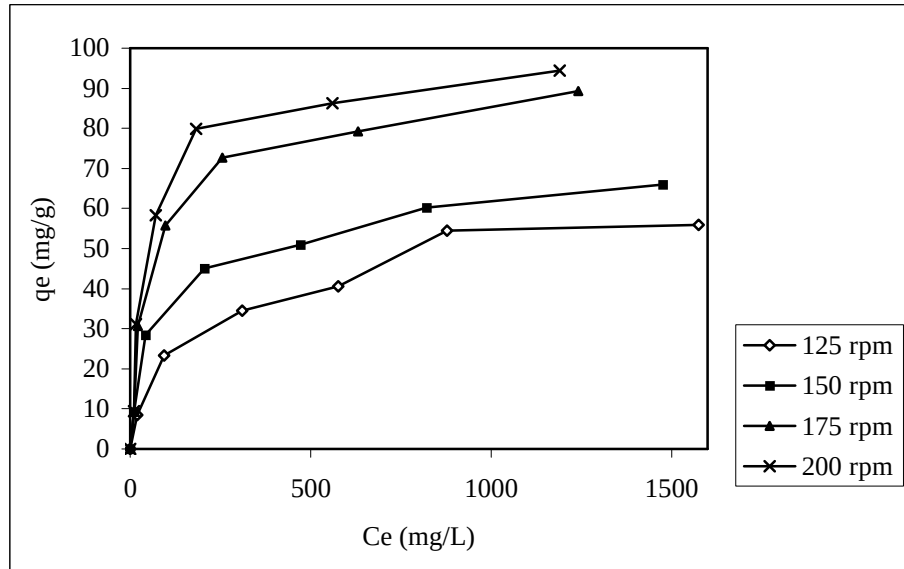
20, 40 ve 50⁰C sıcaklıklarda Gibbs serbest enerji değişim değerleri sırasıyla -0.5, -1.05, -3.55 kJ/kmol olarak bulunmuştur.

20, 40 ve 50⁰C sıcaklıklarda adsorpsiyonun entropi değişim değerleri ise sırasıyla 1.836, 3.433, 11.083 kJ/mol olarak bulunmuştur.

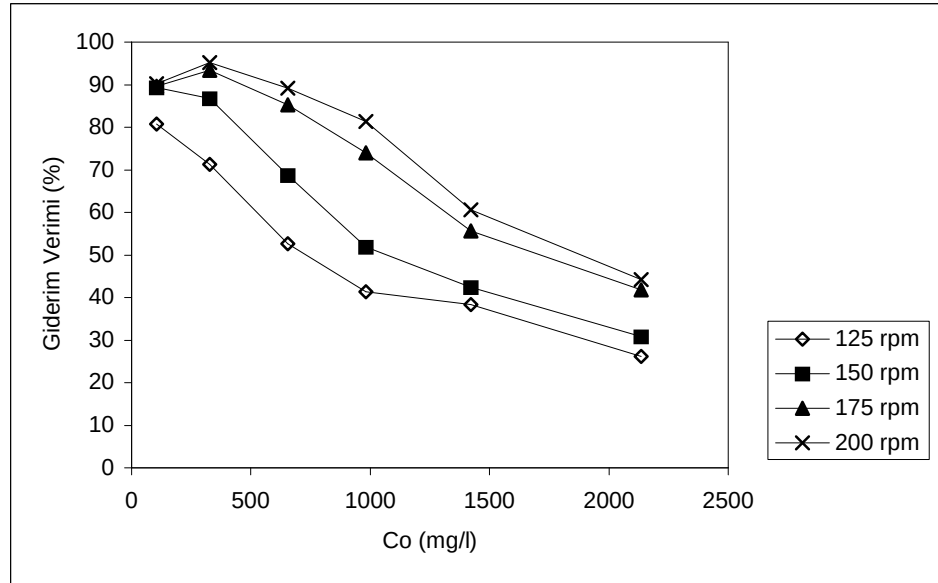
6.3.2. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Bu deneyde 125, 150, 175 ve 200 rpm hızlarında 4 adet karıştırma hızı üzerinde araştırmalar yapılmış ve izoterm eşitlikleri hazırlanmıştır. Sıcaklık 20 °C, karıştırma zamanı 3 saat ve sepiyolit miktarı 0,25 g olarak alınmıştır.

Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle kurşun iyonunun iyon değişim dengesi üzerine karıştırma hızının etkisinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Her bir karıştırma hızında elde edilen q_e ve C_e değerleri ile ilgili durum Şekil 6.20' de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde tüm karıştırma hızlarında, dengedeki C_e değeri arttıkça sepiyolit birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonunun da (q_e) arttığı görülmektedir.



Şekil 6.20. Sepiyolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.

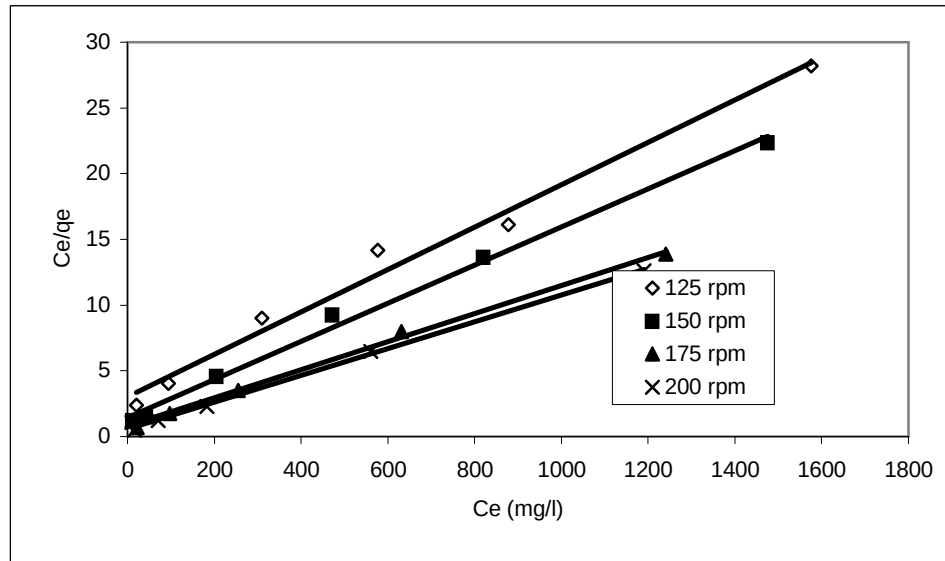


Şekil 6.21. Sepiyolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimine Karıştırma Hızının Etkisi.

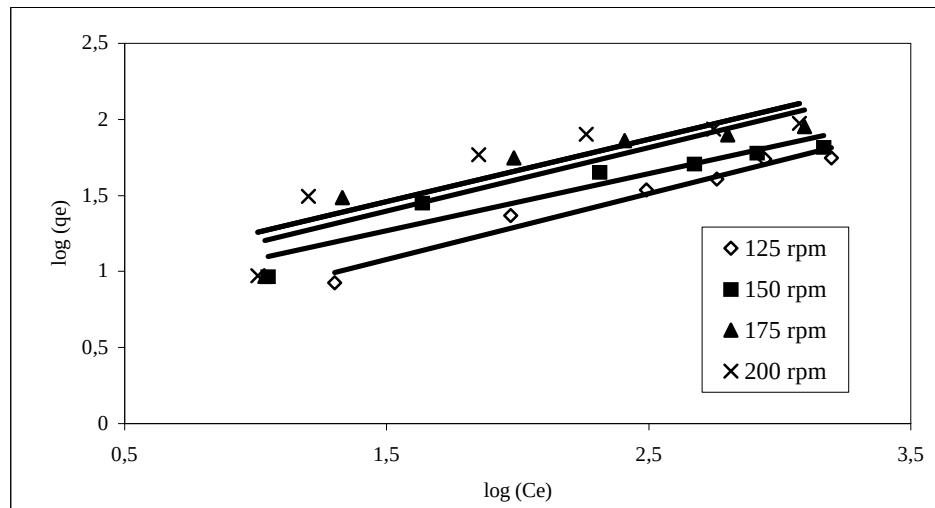
104 mg/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda 125, 150, 175 ve 200 rpm karıştırma hızlarında adsorplanan kurşun miktarları (q_{max}) sırasıyla 8.40, 9.29, 9.32 ve 9.38 mg/g sepiyolit iken; 2134,5 mg/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda her bir karıştırma hızı için ise sırasıyla 55.85, 65.95, 89.35 ve 94.35 mg/g sepiyolit olarak bulunmuştur. Karıştırma hızının artmasıyla kurşun giderim veriminin artması, kurşun çözeltisi ile sepiyolit partiküllerinin daha iyi temas etmesinin sonucudur. Şekil 6.21'de kurşun iyonu giderim verimi ile başlangıç kurşun konsantrasyonu arasındaki ilişki gösterilmiştir. Her bir karıştırma hızında başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu arttıkça kurşun giderim veriminin düştüğü görülmüştür.

104 mg/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda kurşun iyonu giderim verimi her bir karıştırma hızı için yaklaşık %90 olurken 2134 mg/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda kurşun iyonu giderim verimi 125 rpm için %26, 150 rpm için %31, 175 rpm için %42 ve 200 rpm için ise %44'e kadar düşmektedir.

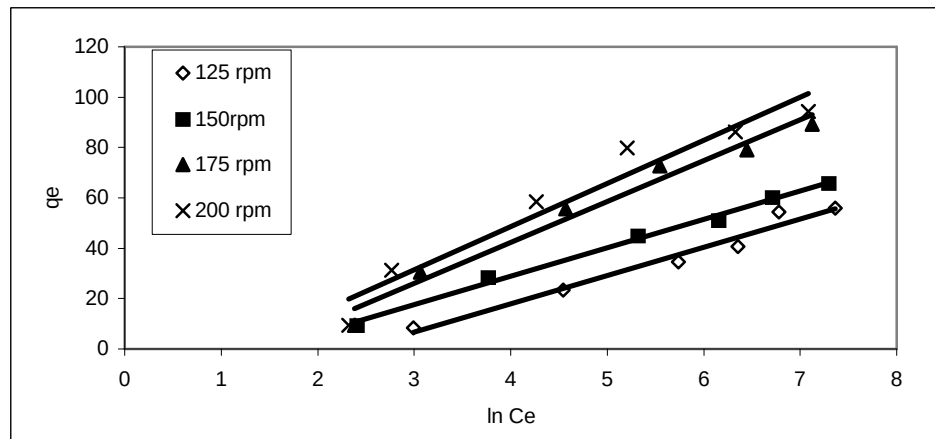
125, 150, 175 ve 200 rpm karıştırma hızlarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 6.22, 6.23 ve 6.24 'de gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri ise Tablo 6.7 ve 6.8' de verilmiştir.



Şekil 6.22. Farklı Karıştırma Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.23. Farklı Karıştırma Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.24. Farklı Karıştırma Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analizi.

Tablo 6.7. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

Karıştırma Hızı (ω)	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
125 rpm	0,0053	62,1118	0,985	2,68	0,43	0,962	11,189	0,091	0,967
150 rpm	0,0101	68,9655	0,995	5,07	0,38	0,907	11,313	0,235	0,994
175 rpm	0,0133	93,4579	0,9971	5,55	0,42	0,824	16,237	0,247	0,974
200 rpm	0,0171	99,0099	0,9974	6,98	0,41	0,775	17,153	0,311	0,944

Bu karıştırma hızlarında kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve korelasyon katsayıları (r^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu anlaşılr.

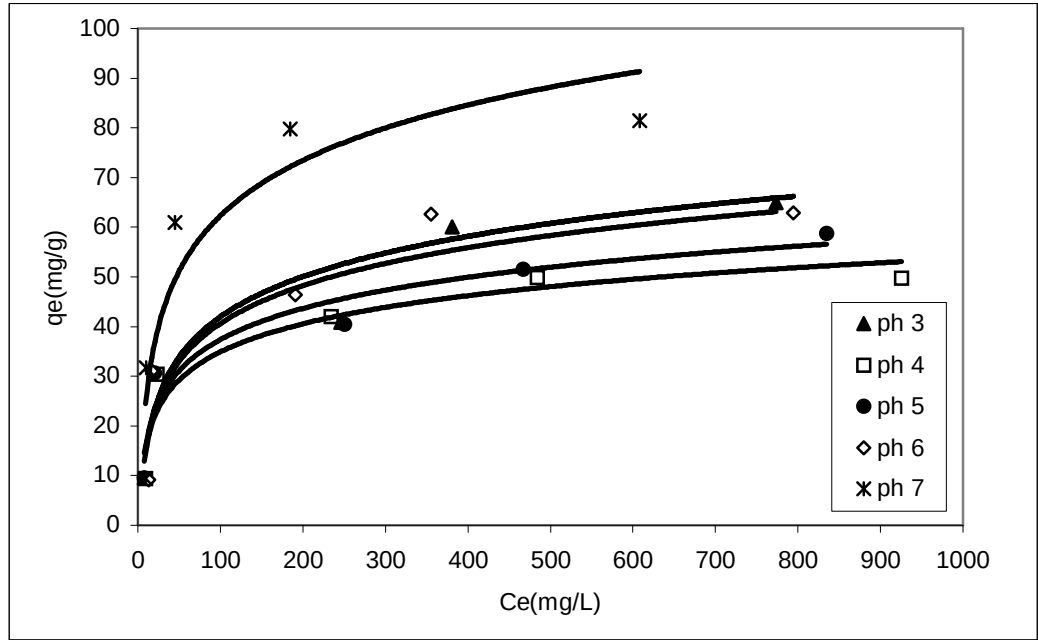
Tablo 6.8. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

Karıştırma Hızı (ω)	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
125 rpm	$q_e = 0,33 C_e / (1+0,0053 C_e)$	$q_e = 2,68 (C_e)^{0,43}$	$q_e = 11,189 \ln(0,091 C_e)$
150 rpm	$q_e = 0,69 C_e / (1+0,0101 C_e)$	$q_e = 5,07 (C_e)^{0,38}$	$q_e = 11,313 \ln(0,235 C_e)$
175 rpm	$q_e = 1,24 C_e / (1+0,0133 C_e)$	$q_e = 5,55 (C_e)^{0,42}$	$q_e = 16,237 \ln(0,247 C_e)$
200 rpm	$q_e = 1,69 C_e / (1+0,0171 C_e)$	$q_e = 6,98 (C_e)^{0,41}$	$q_e = 17,153 \ln(0,311 C_e)$

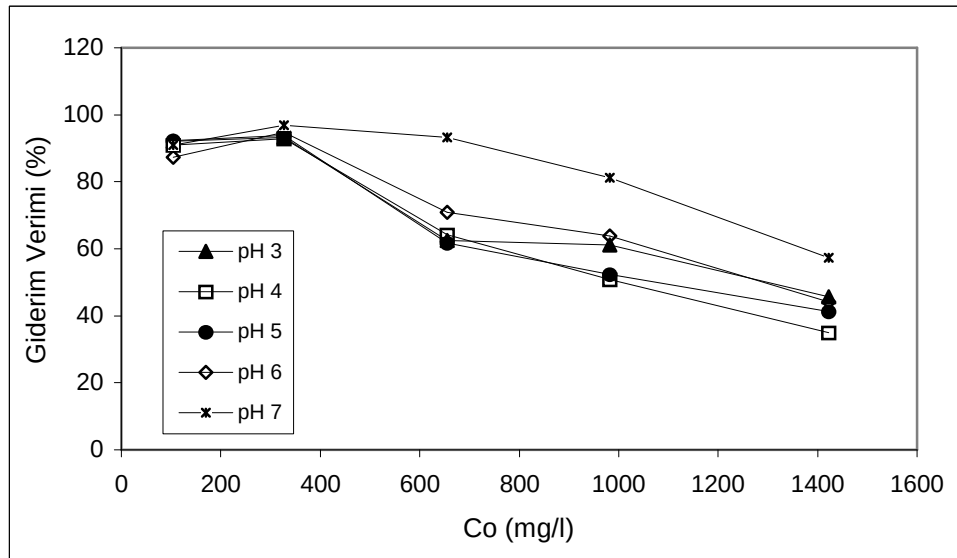
6.3.3. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine pH'ın Etkisi

Kurşun iyonunun sepiyolit ile giderimi pH = 3, 4, 5, 6 ve 7 değerlerinde olmak üzere 5 ayrı pH değerinde incelenmiştir. pH ile ilgili yapılan deneylerde; ω :175 rpm, T = 20 °C, w_d : 0.25 g sepiyolit/25 ml çözelti ve d: 0.315-0.500 mm aralığında, temas süresi 3 saat alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine pH'ın etkisi tespit edilmiştir. Farklı pH'larda elde edilen q_e ve C_e değerleri Şekil 6.25' de verilmiştir. Tüm pH değerlerinde dengedeki C_e değeri arttıkça sepiyolit birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu (q_e)' nun arttığı görülmektedir. Şekil 6.26' de ise pH 2-7 aralığında 104mg/L ve 1423 mg/L giriş konsantrasyonlarında elde edilen kurşun

giderim verimleri gösterilmiştir. Kurşun iyonunun pH 7 de giderimin iyi olduğu görülmüştür.



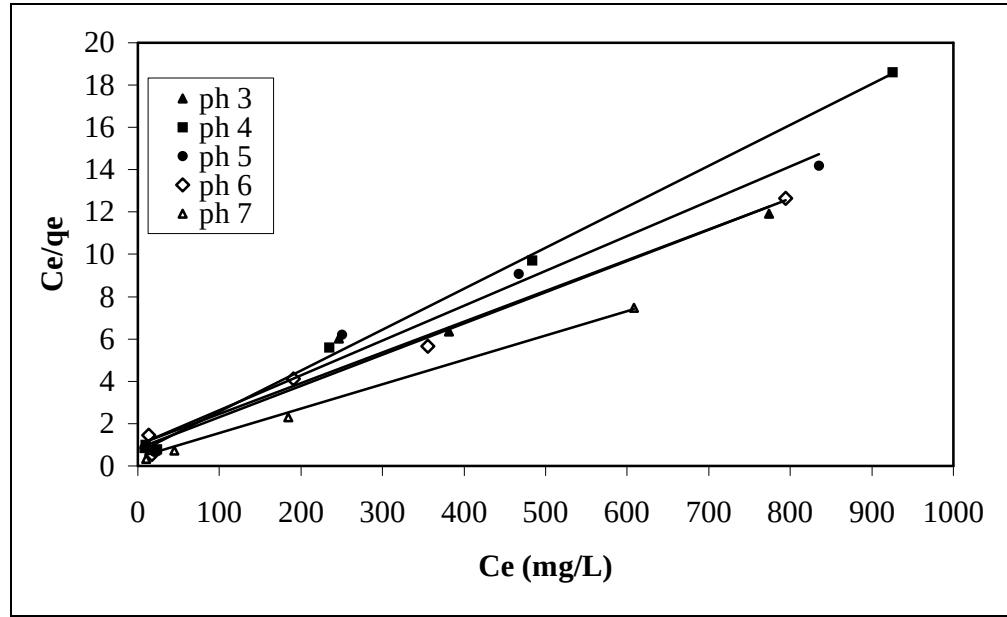
Şekil 6.25. Sepiyolit ile Kurşun Giderimi Üzerine pH'ın Etkisi.



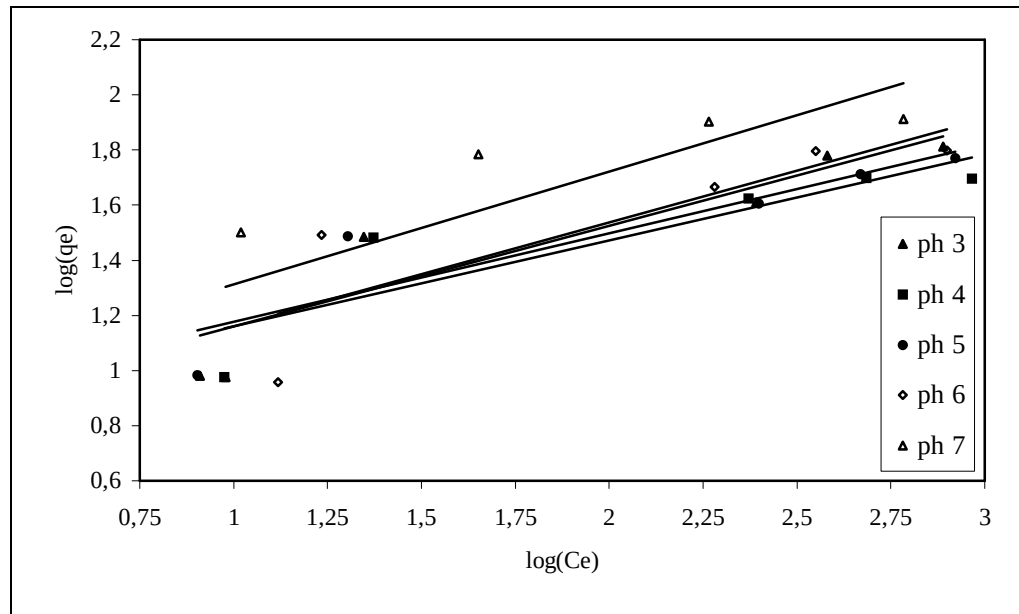
Şekil 6.26. Sepiyolit ile Kurşun Giderim Verimine pH'ın Etkisi

pH 3-7 aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 6.27, 6.28 ve 6.29'da gösterilmiştir. Bu eşitliklerin lineer

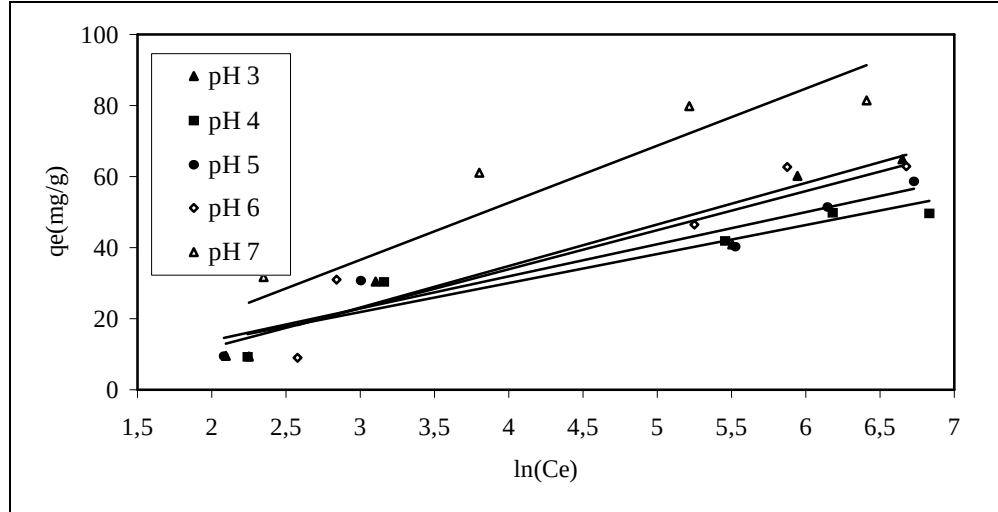
regreasyonundan elde edilen izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri de sırasıyla Tablo 6.9 ve 6.10' da verilmiştir.



Şekil 6.27. Farklı pH'larda Langmuir İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.28. Farklı pH'larda Freundlich İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.29. Farklı pH’larda Temkin İzotermine Göre Analizi.

Tablo 6.9. Farklı pH’larda Elde Edilen İzoterm Sabitleri

PH	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
pH 3	0,0143	68,9655	0,969	6,251	0,37	0,8523	11,02	0,40	0,9152
pH 4	0,0298	51,8135	0,9982	7,063	0,31	0,7798	8,16	0,72	0,9076
pH 5	0,0167	60,6061	0,9838	7,178	0,32	0,8155	9,05	0,62	0,9198
pH 6	0,0177	67,5676	0,9908	6,095	0,38	0,7353	11,69	0,36	0,8881
pH 7	0,0290	86,9565	0,9895	7,979	0,41	0,6695	16,08	0,48	0,8607

Tablo 6.10. Farklı pH’larda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

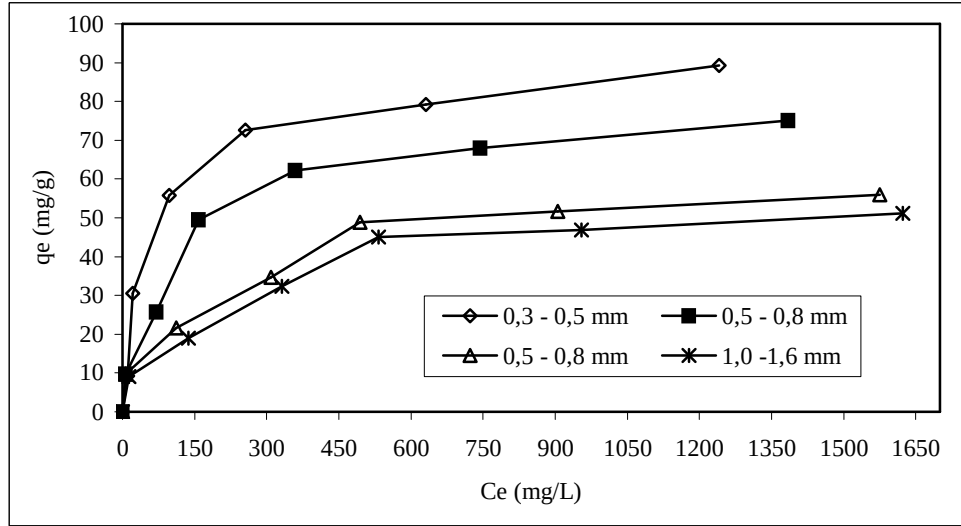
pH	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
pH 3	$q_e = 0,99 \text{ Ce} / (1+0,0143 \text{ Ce})$	$q_e = 6,251 (\text{Ce})^{0,37}$	$q_e = 11,02 \ln (0,40 \text{ Ce})$
pH 4	$q_e = 1,54 \text{ Ce} / (1+0,0298 \text{ Ce})$	$q_e = 7,063 (\text{Ce})^{0,31}$	$q_e = 8,16 \ln (0,72 \text{ Ce})$
pH 5	$q_e = 1,01 \text{ Ce} / (1+0,0167 \text{ Ce})$	$q_e = 7,178 (\text{Ce})^{0,32}$	$q_e = 9,05 \ln (0,62 \text{ Ce})$
pH 6	$q_e = 1,19 \text{ Ce} / (1+0,0177 \text{ Ce})$	$q_e = 6,095 (\text{Ce})^{0,38}$	$q_e = 11,69 \ln (0,36 \text{ Ce})$
pH 7	$q_e = 2,52 \text{ Ce} / (1+0,0290 \text{ Ce})$	$q_e = 7,979 (\text{Ce})^{0,41}$	$q_e = 16,08 \ln (0,48 \text{ Ce})$

Bu pH aralığında kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve korelasyon katsayıları (r^2) incelendiğinde adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu ifade edilebilir.

6.3.4. Kurşun İyonu Gideriminde Sepiyolit Dane Boyutunun Etkisi

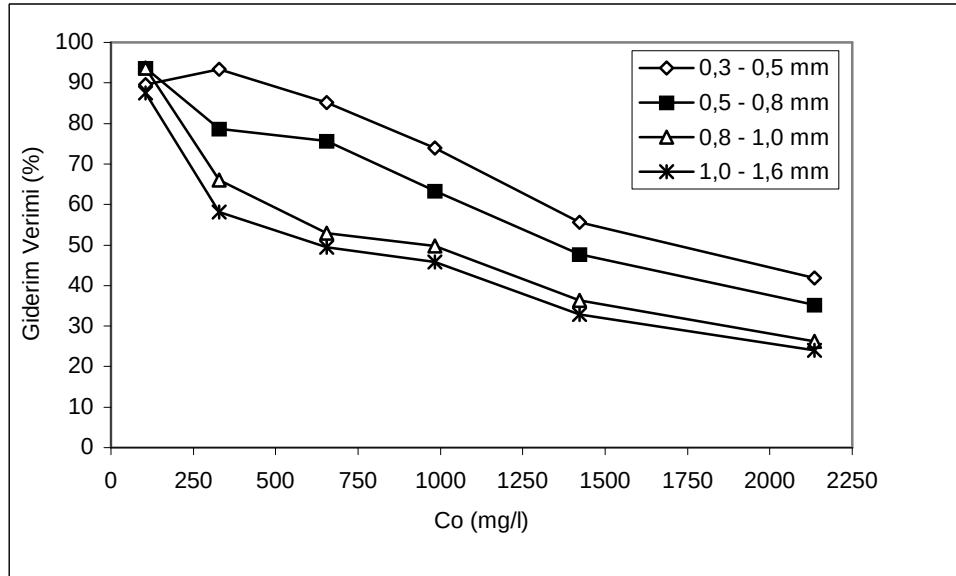
Kurşun iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonunda dane boyutunun önemini incelemek üzere dane çapları 0.315-0.500, 0.500-0.800, 0.800-1.000, 1.000-1.600 mm olmak üzere elekten geçirilmiştir. 104 ile 2134 mgPb²⁺/L arasında değişen 6 farklı konsantrasyonda kurşun çözeltisi hazırlanmış ve her bir çözelti bu farklı dane çaplarındaki sepiyolit ile karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Kurşun iyonlarının giderimi üzerine sepiyolit dane çapının etkisini gösteren grafik Şekil 6.30'de görülmektedir. Buna göre en düşük konsantrasyon olan 104 mg/L kurşun çözeltisinde her bir gruptaki sepiyolit partikülleri için (0.315 mm' den 1.6 mm' ye kadar) q_e değerleri sırasıyla 9.32, 9.74, 9.75 ve 9.11 mg/g sepiyolit olarak bulunmuştur. En yüksek konsantrasyon olan 2134 mg/L kurşun çözeltisindeki q_e değerlerini incelediğimizde; 0.315-0.500 mm için 89,35 mg/g sepiyolit, 0.5-0.8 mm için 75.05 mg/g sepiyolit, 0.8-1.0 mm için 55.95 mg/g sepiyolit ve 1.0-1.6 mm için ise 51.15 mg/g sepiyolit olarak bulunmuştur. Bu durumda daha küçük partikül boyutundaki sepiyolit kurşun gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür. Bu olay sulu çözelti içerisindeki küçük boyutlu sepiyolit partiküllerinin yüzey alanlarının daha fazla olması ve kurşun iyonları ile daha iyi etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır.

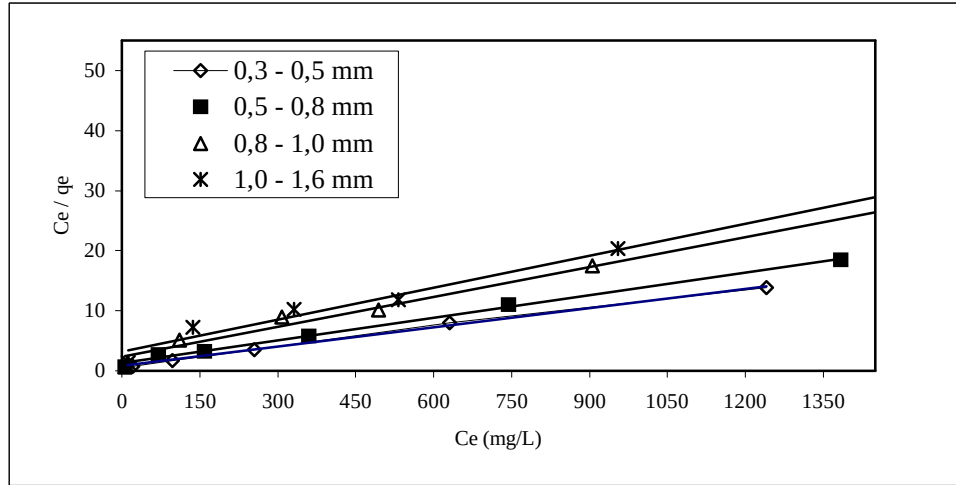


Şekil 6.30. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Dane Boyutunun Etkisi.

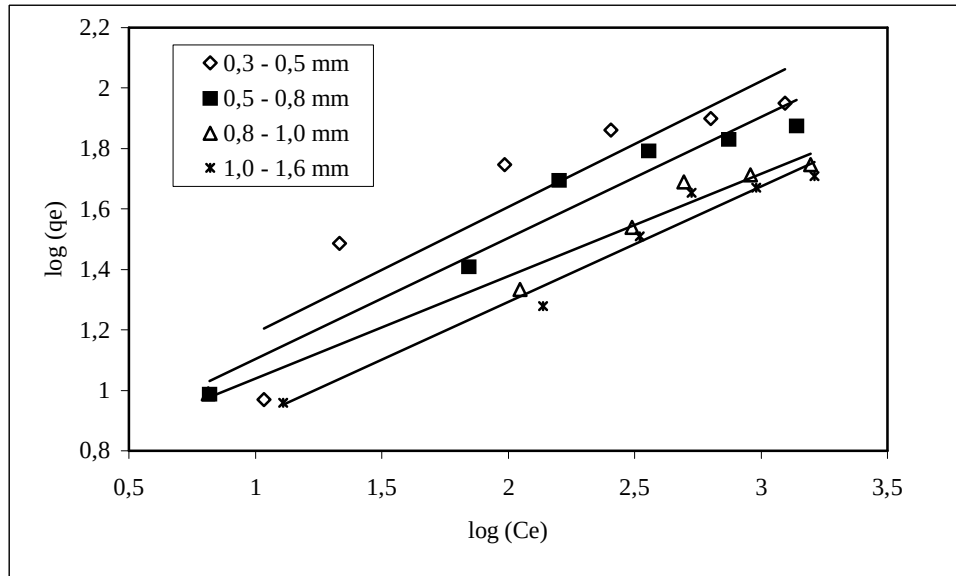
Kurşun giderim verimleri üzerine sepiyolit dane boyutunun etkisini gösteren grafik Şekil 6.31’de görülmektedir. 104 mg/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda her bir dane boyutu için kurşun iyonu giderim verimi %92 civarında olup 2134 mg/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda ise kurşun iyonu giderim verimleri 0.315-0.500 mm için %41.85, 0.5-0.8 mm için %35.16, 0.8-1.0 mm için 26.21 ve 1.0-1.6 mm için ise %23.96 olarak bulunmuştur.



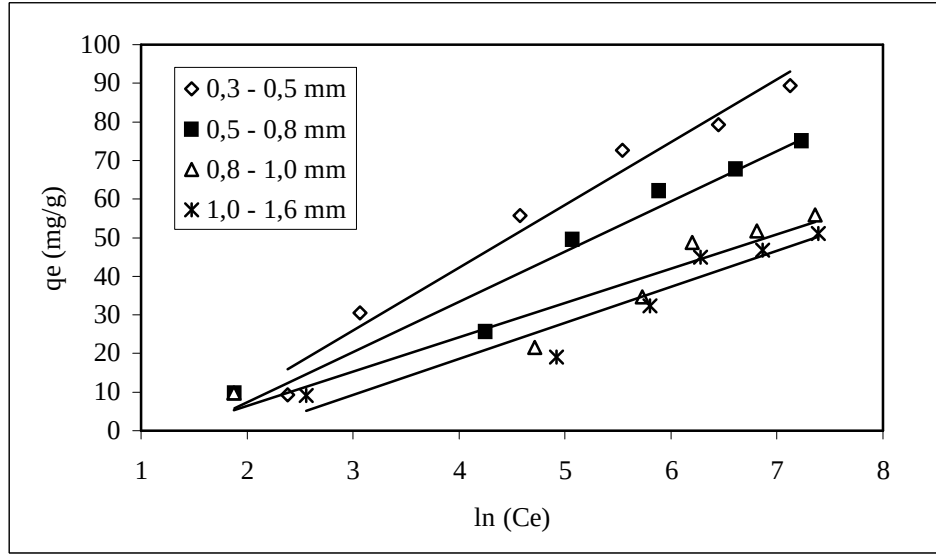
Şekil 6.31. Kurşun İyonu Giderim Verimine Sepiyolit Dane Boyutunun Etkisi.



Şekil 6.32. Farklı Dane Boyutlarda Langmuir İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.33. Farklı Dane Boyutlarda Freundlich İzotermine Göre Analizi.



Şekil 6.34. Farklı Dane Boyutlarda Temkin İzotermine Göre Analizi.

Kurşun giderimi üzerine dane boyutunun Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi analizinden çıkan izoterm sabit ve eşitlikleri sırasıyla Tablo 6.11 ve Tablo 6.12’de verilmiştir. Bu izotermelerin korelasyon katsayılarına göre (r^2) deney sonuçları en iyi Langmuir izotermine uymaktadır.

Tablo 6.11. Farklı Dane Boyutlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri

d(mm)	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	R^2
0.315-0.500	0,0133	93,4579	0,997	5,943	0,42	0,824	16,237	0,247	0,974
0.5-0.8	0,0100	79,3651	0,995	5,058	0,40	0,953	13,016	0,238	0,952
0.8-1.0	0,0070	60,241	0,987	5,016	0,34	0,975	8,894	0,278	0,906
1.0-1.6	0,0056	56,1798	0,985	3,358	0,38	0,9678	9,320	0,136	0,914

Tablo 6.12. Farklı Dane Boyutlarından Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

D(mm)	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
0.315-0.500	$q_e = 1,24 C_e / (1+0,0133 C_e)$	$q_e = 5,943 (C_e)^{0,42}$	$q_e = 16,237 \ln (0,247 C_e)$
0.5-0.8	$q_e = 0,79 C_e / (1+0,0100 C_e)$	$q_e = 5,058 (C_e)^{0,40}$	$q_e = 13,016 \ln (0,238 C_e)$
0.8-1.0	$q_e = 0,42 C_e / (1+0,0070 C_e)$	$q_e = 5,016 (C_e)^{0,34}$	$q_e = 8,894 \ln (0,278 C_e)$
1.0-1.6	$q_e = 0,31 C_e / (1+0,0056 C_e)$	$q_e = 3,358 (C_e)^{0,38}$	$q_e = 9,320 \ln (0,136 C_e)$

Optimum Şartlar:

Kesikli sistemde yapılan bu deneylerde en iyi giderim veriminin 0.315-0.500 mm dane çaplı sepiyolit, pH 7’de, 200 rpm karıştırma hızında 120 dakikada sorpsiyonu sonunda alındığı saptanmıştır.

7. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada Eskişehir yöresinden alınan sepiyolit ile sulu çözeltilerden kurşun giderimi yapılmıştır. Bu amaçla kesikli sistemde kurşunlu çözeltiden kurşun giderimi üzerine sıcaklık, karıştırma hızı, sepiyolitın dane boyutu gibi parametreler incelenip elde edilen verilerin adsorpsiyon kinetik modelleri ve adsorpsiyon denge izotermine uygunluğu incelenmiştir.

125, 150, 175 ve 200 rpm hızlarında 4 adet karıştırma hızlarında başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu arttıkça kurşun giderim veriminin düştüğü görülmüştür. Karıştırma hızının artmasıyla kurşun giderim verimi artmış, böylece, kurşun çözeltisi ile sepiyolit partiküllerinin daha iyi temas etmesi sağlanmıştır.

Sepiyolitın kurşun iyonlarını maksimum derecede adsorplama kapasitesi 104-2134,5 mg/L aralığında araştırılmış; başlangıç kurşun konsantrasyonu 2134,5 mg /L olduğunda $q_{\max} = 89,4$ mg/g olmuştur. Literatürde yapılan bir çalışmada sepiyolitın adsorplama kapasitesi kurşun için 10.3 mg/g olarak bulunmuştur [Brigatti et al., 2000]. Başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu arttıkça sepiyolitın birim ağırlığı başına adsorpladığı maksimum kurşun konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Başlangıç kurşun konsantrasyonunun kurşun giderim veriminde etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyonun ilk 50 dakikasında çok hızlı giderimin olduğu, yaklaşık 120 dakikada sonunda sulu çözeltideki kurşun iyonu konsantrasyonlarının dengeye geldiği gözlenmiştir.

Kurşun iyonunun sepiyolit ile giderimi pH = 3, 4, 5, 6 ve 7 değerlerinde olmak üzere 5 ayrı pH değerinde incelenmiş kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine pH'ın etkisi tespit edilmiştir. Birim adsorbent başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyon bu pH değerleri için 51.0-86.9 mg/g aralığında bulunmuştur. Tüm pH değerlerinde dengedeki C_e değeri arttıkça sepiyolitın birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu (q_e)' nun arttığı gözlenmiş; kurşun iyonunun pH 7 de giderimin maksimum olduğu bulunmuştur.

Değişik çaptaki dane boylarının adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında, 100 mg/L kurşun konsantrasyona kadar dane çaplarının adsorpsiyona pek bir etkisinin olmadığı görülmüştür ($q_{\max}=5$ mg/g). Ayrıca tüm dane boyutlarında kurşun gideriminin ilk 30 dakikasında hızla arttığı ve 120 dakikaya gelinceye kadar yavaş bir şekilde artışın olduğu gözlenmiştir. Ancak kurşun konsantrasyonu artıkça tane çapının etkili olduğu tane çapıyla artıkça kapasitenin azaltığı belirlemiştir (56.0-93.45 mg/g). Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan tane çapı azaldıkça yüzey alanı artması kapasitenin artmasına neden olmuştur.

Kullanılan tüm sıcaklıklarda (20-50°C aralığında), dengedeki C_e değeri arttıkça sepiyolit birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu da (q_e) arttığı gözlenmiş olup, sıcaklığın artması ile de sepiyolit birim ağırlığı başına adsorpladığı kurşun miktarının (93.0-185.2 mg/g) arttığı görülmektedir. Tüm başlangıç konsantrasyon değerlerinde sıcaklığın artışıyla kurşun giderim veriminde bir artış gözlenmiştir.

Kurşun adsorpsiyon kinetiği üzerine; karıştırma hızı (ω), başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu (C_0) ve sepiyolit partikül boyutunun (d) etkisi incelenmiş olup, Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellere uygunluğu analiz edilmiştir. Bu üç ayrı parametrede de yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur.

Kurşun adsorpsiyon dengesi üzerine sıcaklık (T), karıştırma hızı (ω), pH ve dane boyutunun (d) etkisi incelenmiş olup Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu analiz edilmiştir. Bu dört parametrede de Langmuir izotermine uygunluğu saptanmıştır.

8. ÖNERİLER

Giderim veriminin yüksek oluşu ve ülkemizde bol bulunması nedeniyle sepiyolit mineralinin ileride su arıtım sistemlerinde kullanılacağı şüphesizdir. Bu çalışmada kesikli sistemle sepiyolit kurşun sorpsiyonu incelenmiştir. Adsorplama kapasitesi çok yüksek olduğu bulunan (62-185 mg/g farklı deneysel koşullarda) sepiyolit gerçık atıksuyla kesikli ve kolon sistemlerinde denenmesi yapılmalıdır. Ayrıca diğır iyonların varlığında kurşunun giderim kapasitesinin değışip değışmeyeceğı incelenebilir. Sepiyolit ısı ve asit şartlandırılması ile yüzey alanının değıştirilebileceğı literatürde bildirilmiştir. Bu çalışmalar yapılarak adsorplama kapasitesinin artırılarak pilot ölçekli uygulamalar düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- 1) http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-drink/index_en.html
- 2) TS 266, İçme ve Kullanma Suları; İçilebilir Suların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ, 1997.
- 3) EPA (Environmental Protection Agency), “Environmental Pollution Control Alternatives: Drinking Water Treatmentfor Small Communities”, EPA/625/5-90/025, Cincinnati, USA, 1990, 1-82.
- 4) www.watersourcecharacterizationDSS.Heavymetals.htm
- 5) Harrison R.M., “Pollution, Causes, Effects and Control”, 3rd Edition, Royal Society of Chemistry, 1996, 55-71.
- 6) Nriagu J.O., “Control and Fate of Atmosferic Trace Metals”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, 3.
- 7) Türk Tabibler Birliği, İşyeri Hekimliği Ders Notları, Türk Tabibler Birliği Yayını, Ankara, 2001, 79-86.
- 8) O'Neill, Environmenral Chemistry, University of Plymouth Dep. Of Env.Science, UK, 1993, 203-208.
- 9) Hass W.R. and S.Miller, “Evaluations of Lead Plant Wastewater Treatment Methods”, ITT Research İnstitutue, 1972, 8213-2.
- 10) Mezey E.J., “Characterization of Priority Pollutants from a Secondary Lead and Battery Manufacturing Facility”, USEPA 600/2-79 039, 1979.
- 11) Patterson J., Industrial Wastewater Treatment Technology, Second Edition, USA, 1985, 175-190.
- 12) Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 19919 sayılı Resmi Gzete, 1988
- 13) Peters R.W, “Industrial Wastewater Heavy Metal Removal”, CRC Press, 1996.
- 14) Naylor L.M. and Dague R.R., “Similation of Lead Removal by Chemical Treatment”, Journal of American Water Works Association, 651, 1973, 560-565 .
- 15) Rohrer K.L., “Chemical Precipitants for Lead-Bearing Wastewaters”, Industrial Water Engineering, 1975, 13-17.

- 16) Hem J.D. and Durum W.H., "Solubility and Occurance of Lead in Surface Water", Journal of American Water Works Association, 651, 1973, 562-568.
- 17) Day R.V., Lee E.T. and Hochuli E.S., "Bell Systems Metals Recovery Plant", Industrial Wastes, 20, 1974, 26-29.
- 18) Patterson J.W., Allen H.E. and Scala J.J., "Carbonate Precipitation of Heavy Metals Pollutants", Journal of Water Pollution Control Fed., 49, 1977, 2397-2410.
- 19) Dean J.G., Bosqui F.L., and Canonette K.L., "Removing Heavy Metals from Waste Water", Environmental Science Technology, 6, 1972, 518-522 .
- 20) Hill J.B., "Waste Problems in the Petroleum Industry", Industrial Environmental Chemistry, 31, 1939, 1361-1363.
- 21) Nilsson R., "Removal of Heavy Metals by Chemical Treatment of Municipal Waste Water", Water Research, 5, 1971, 51-60.
- 22) McAndrew P., "Corrosion Control trough Carbonate Supplementation", M.S. thesis, Illinois Institue of Technology, 1979.
- 23) Rohrer K.L., "An Integrated Facility for The Treatment of Lead and Fluoride Wastes", Industrial Water, 17, 1971, 36-39.
- 24) Nozaki M. and Hatotani H., "Treatment of Tetraethyl Lead Manufacturing Wastes, Water Research, 1, 1967, 167-177.
- 25) Shannon R.E., "Some Examples of The Concentration of Trace Heavy Metals with Ion Exchange Resins", Traces of Heavy Metals in Water ,Removal Processes and Monitoring Center for enviromental Studies, Princeton University, 1973.
- 26) Otto J.M., "Removing Dissolved Organo-Lead Compounds from Water" , Chem. Abstr., 88, 1978, 372.
- 27) Edmondson T., "Removal of Organo-Lead Compounds from Aqueous Media by Reaction and Adsorption", Chem.Abstr., 87, 1977, 307.
- 28) Baig T., Garcia A.E., Tiemann K.J. and Gordea-Torresday J.C., "Adsorption of Heavy Metal Ions by the Biomass of *Solanum Elaeagnifolium* (Dilverleaf night-shade)", Conference on Hazardous Waste Research, 1999, 131-142.
- 29) Çelik M. ve Karakaya N., Sistematik Mineroloji, Bizim Büro Basımevi, Konya, 1988, 149.
- 30) Kumbasar I., "Silikat Mineralleri", İTÜ Maden Fakültesi, sayı 1098, 1977, 129-130.

- 31) DPT, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Lületaş Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001.
- 32) Bellmann B., Muhle H. and Ernst H., “ Investigations on Health-related Properties of Two Sepiolite Samples”, Environmental Health Perspectives, 105, Suppl 5, 1997
- 33) Temur S., “Endüstriyel Hammaddeleri”, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Konya, 1994, 120-122.
- 34) Balci, s., “Effect of Heating and Acid Pre-treatment on Pore Size Distribution of Sepiolite”, Clay Minerals, vol34, Issue 4, 1999, 647-655.
- 35) Arık H.ve Kadir S.,”Orijinal ve Saflaştırma İşlemi Gören Kahverengi, Bej ve Beyaz Sepiyolitlerin Karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi, cilt 12, no 4, Ekim 1999.
- 36) Balci S. and Dinçel Y.,”Ammonium Ion Adsorption With Sepiolite: Use of Transient Uptake Method”, Chemical Engineering and Processing, vol 41, 2002, 79- 85.
- 37) Sabio M.M., Caturla F., Reinoso R.F., Kharitonova G.V., “Porous Structure of a Sepiolite as Deduced From the Adsorption of N₂, CO₂, NH₃ and H₂O”, Microporous and Mesoporous Materials, 47, 2001, 389-396.
- 38) Dékany I., Turi L., Fonseca A., Janos B.N., “The Structure of Acid Treated Sepiolites: Small-angle X-ray Scattering and Multi MAS-NMR Investigations”, Applied Clay Science, 14, 1999, 141-160.
- 39) Radojevic M., Vidojko J., Karaulic D., Vitorovic D., “ Study of Sepiolite from Goles (Kosova, Yugoslavia). II.Acid activation”, J.Serb.Chem.Soc., 67, 7, 2002, 499-506.
- 40) Akkurt F., Alıcılar A.ve Şendil O., “Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması, Gazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi, cilt 17, no:4, sf 83-91, 2002, Ankara
- 41) Rytwo G., Tropp D. and Serban C., “Adsorption of Diquat, Paraquat and Methyl Green on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations”, Applied Clay Science, 20, 2002, 273-282.
- 42) Sanchez A.G., Ayuso E.A. and De Blas O.J., “Sorption of Heavy Metals From Industrial Waste Water by Low-Cost Mineral Silicates, 34, Issue 5, 1999, 469-477 .
- 43) Brigatti MF., Lugli C. And Poppi L., “Kinetics of Heavy Metal Removal and Recovery in Sepiolite”, Applied Clay Science, 2000, 16, 45-57.

- 44) Helios R.E., "Sorption of Ni, Zn and Cd on Sepiolite", Clay Minerology, 1985, 20, 525-7.
- 45) Kara M., Yuzer H., Sabah E. And Celik M.S., "Adsorption of Cobalt from Aqueous Solutions onto Sepiolite", Water Researc, 37, 2003, 224-232.
- 46) Sanchez A.G., Alastuey A. And Querol X., "Heavy Metal Adsorption by Different Minerals: Application to the Remedition of Polluted Soils", The Science of the Total Environment, 242, 1999, 179-188.
- 47) Bağ H., Lale M. and Türker A.R., "Determination of Iron and Nickel by Flame Atomic Absorbtion Spectrophotometry After Preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized Sepiolite", Talanta, 47, 1998, 689-696.
- 48) Bağ H., Lale M. and Türker A.R., " Determination of Cu, Zn and Cd in Water bf FAAS after Preconcentration by baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) Immobilized on Sepiolite", Fresenius Journal Anal Chem, 1999, 363, 224-230.
- 49) Alıcılar A and Ozer D., "Removal of Cromium Pollution in Waters by Adsorption on Natural Sepiolite in Packed Beds", Fresenius Environmental Bulletin, vol 10, Issue 8, 2001, 679-683.
- 50) Gonzalez P.E., Villafranca S.M., Socias V.M., Fernandez P.M., Urena A.MD., "Preliminary Studies in Removing Atrazine, Isoproturan and Imidacloprid from Water by Natural Sepiolite", Journal of Chemical Technology and Biotechnology ,74, 1999, 417-422.
- 51) Benefield L.D., Judkins J.F., Weand B.L., " Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1982, 365-399.
- 52) Yang R.T., "Gas Seperation by Adsorption Processes", Chapter1, Butterworths, Boston, 1987, 26-33.
- 53) Lagergren S., "About the Theory of so-called Adsorption of Soluble Substances", K.Sven Vetenskapsakad.Handl., 24(4), 1839, 1-39.
- 54) Ho Y.S., McKay G., "A Comparison of Chemisorption Kinetics Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents", Trans. Ins.Chem.Engineering, 76B, 1998, 1-10.
- 55) Yiacoumi S. and Chi Tien, "Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions", Models, Algorithms and Applications, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılı Ankara doğumlu olan Burcu (Akman) Ağım, ilk, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 1998 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olup; 2000 yılı güz döneminde GYTE Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen 2001 yılında başladığı SSK Süreyyapaşa Göğüs Kalp ve Damar Hastalıkları Eğitim Hastanesi’nde Kalite Biriminde çalışmaktadır