

T.C

174376

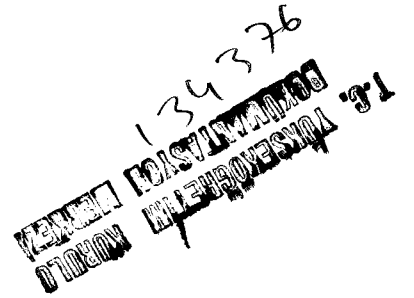


GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİT VE MANYETİT BENZERİ
KİLLERİN ATIKSU ARITIMINDA
KULLANILABİLİRLİĞİ

Özlem ŞAHİN GÜRBÜZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç. Dr. Güleda ENGİN



GEBZE

2003

Özlem Sahin Gürbüz.....'ın tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.06/2003 tarih ve 2007/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği..... Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Güleda ENGİN
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU

ÜYE : Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.10/2007 tarih ve 2007/13 sayılı kararı.

İmza/ Mühür
Prof. Dr. Adem KILIÇ
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Ağır metal kirliliği önemli ve üzerinde durulması gereken bir çevre mühendisliği problemidir. Su ve atıksuda bulunan ağır metaller genellikle, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz yöntemleriyle giderilirler. Ancak bu yöntemler çoğu zaman pahalı ve zaman alıcı olduklarından yeni, ucuz proseslere ihtiyaç vardır. Bu projenin amacı, Türkiye’de bol miktarda bulunan manyetik özelliğe sahip manyetit ve manyetit özelliği gösteren diğer sentetik kilin kesikli metotla atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılmasını incelemektir. Bu çalışmada, ayrıca, kullanılan killerin fiziksel yapısı ve kimyasal özellikleri zeta potansiyeli, X-Ray Difraksiyon, nitrojen adsorpsiyonu, tane boyutu gibi standart karakterizasyon teknikleriyle ölçülmüştür. Bunlara paralel olarak doğal manyetit ile manyetik özellik taşıyan kilin ağır metal giderimi incelenip bu adsorbantların ağır metal giderimi verimlerinin bir karşılaştırılması yapılmıştır. Tane boyutu oldukça küçük olan manyetik özellik gösteren hidrotalsit benzeri kilin bir mıknatıs yardımıyla sudan kolayca ayrılabilmesi, bu adsorbentlerin düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir.

SUMMARY

Heavy metal contamination is an important issue in environmental engineering applications and therefore should be taken care of. Heavy metals found in waters and wastewaters are usually removed by chemical precipitation, ion-exchange, ultra-filtration, reverse osmosis and electro-dialysis. However, these methods are expensive and time consuming, therefore novel and inexpensive processes are needed. The main purpose of this thesis is to examine the usage of natural magnetite which has magnetic properties, widely available in Turkey, and another synthetic clay which shows magnetic properties in the removal of heavy metals from the wastewaters by sorption. The physical structure and chemical properties of these two adsorbents were characterized using standard characterization techniques, such as zeta potential, X-Ray diffraction, nitrogen adsorption and particle size analyses. In addition, the removal of heavy metals by natural magnetite and synthesized clay was investigated by batch tests. Since the removal of natural magnetite and synthetic clay with relatively small particle sizes using a magnet is quite easy, it was seen that there might be a place for these adsorbents in the removal of pollutants with low concentration.

TEŞEKKÜR

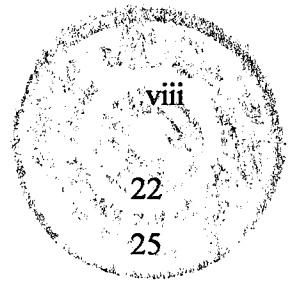
Bu tezin hazırlanmasında büyük özveri ve bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Güleda ENGİN'e, deneysel sonuçların analizinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL'e, laboratuvar çalışmalarında bölüm imkanlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU'ya, laboratuvarlarda yapmış olduğum deneylerde yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Hilal Yıldız AKBULUT'a ve teknisyen İpek AKIN'a, öğrenim süresince bana destek olan eşim Tuncay GÜRBÜZ'e teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri	1
1.2. Sularda İzlenen Bazı Elementler ve Özellikleri	2
1.2.1 . Bakır (Cu) İyonu	2
1.2.2 Krom (Cr) İyonu	3
1.2.3 Kurşun (Pb) İyonu	3
1.2.4 Kadmiyum (Cd) İyonu	5
1.2.5 Kobalt (Co) İyonu	5
1.3 Ağır Metal İçeren Atıksular	8
2. AĞIR METAL GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR	10
2.1 Ağır Metal Giderimi	10
2.1.1 Krom İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri	12
2.1.2 Demir İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri	12
2.1.3 Kurşun İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri	12
2.1.4 Bakır İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri	13
2.2 Ağır Metal'in Kil ve Benzeri Maddelerle Giderimi	13
2.3 Ağır Metalin Gideriminde Manyetit Kullanımı	15
3. ADSORPSİYON VE ADSORBSİYON MEKANİZMASI	17
3.1 Adsorpsiyonun Teorisi	17
3.2 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	18
3.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	19
3.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	21



3.2.3 BET Adsorpsiyon İzotermi	22
4. MATERYAL VE METOD	25
4.1 Kullanılan Adsorbentler	25
4.1.1 Manyetik Kilin Sentezlenmesi	25
4.1.2 Manyetit	25
4.2 İzoterm Çalışmaları	26
4.2.1 Deney Yöntemi	26
4.2.2 Analitik Yöntem	27
4.2.3 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	28
4.3 Kil ve Manyetitin Karakterizasyonu	28
5. SONUÇLAR	31
5.1 Giriş	31
5.2 Manyetit ve Mag-Ht Kilinin Karakterizasyonu	31
5.2.1 Zeta Potansiyeli Analiz Sonuçları	31
5.2.2 X-Ray Difraksiyon (XRD) Analiz Sonuçları	33
5.2.3 Yüzey Alanı Analiz Sonuçları (BET)	34
5.2.4 Partikül Boyutu Analiz Sonuçları	34
5.3 Adsorpsiyon ile Ağır Metal Giderimi	35
5.3.1 Kinetik Çalışmaları	35
5.3.2 Kurşun Giderimi	36
5.3.3 Bakır Giderimi	38
5.3.4 Nikel Giderimi	42
5.3.5 Kobalt Giderimi	45
6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

		Birim
y	adsorbant üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu	mg.g ⁻¹ , meq.g ⁻¹
m	kullanılan adsorbantın miktarı	g
V	çözeltinin hacmi	L
x ₀	çözeltinin ilk konsantrasyonu	mg.L ⁻¹ , meq.L ⁻¹
x	çözeltinin son konsantrasyonu	mg.L ⁻¹ , meq.L ⁻¹
a	ampirik Langmuir sabiti	-
b	ampirik Langmuir sabiti	-
Ce	Freundlich izotermi çözeltinin denge konsantrasyonu	mg.L ⁻¹ , meq.L ⁻¹
K _f , n	ampirik sabit	-
C	Bet izotermi çözeltinin denge halindeki konsantrasyonu	mg.L ⁻¹ , meq.L ⁻¹
y _m	max. adsorpsiyon	
Cs	Bet İzotermi çözeltinin doygunluk) konsantrasyonu	mg.L ⁻¹ , meq.L ⁻¹
b	sabit	
ζ	zeta potansiyeli	
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrometre	[-]
λ	X-Ray Dalga boyu	A ⁰
θ	Bragg Açısı	0
DSİ	Devlet Su İşleri	[-]
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği	[-]



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Langmuir Adsorpsiyon Prosesi	19
3.2. Langmuir İzoterminin Grafiksel Gösterimi	20
3.3. Freundlich İzoterminin Grafiksel Gösterimi	21
3.4. BET İzoterminin Grafiksel Gösterimi	24
4.1. Deney Düzeneği	26
5.1. Zeta potansiyel değerleri	32
5.2. Hidrotalsit benzeri manyetik kil ve doğal manyetit zeta Potansiyel grafikleri	32
5.3. Killerin X-Ray Diffraktogramları	33
5.4a. Kurşun metali kullanılarak sentetik kil üzerinde yapılan kinetik çalışması	35
5.4b. Kurşun metali kullanılarak manyetit üzerinde yapılan kinetik çalışması	36
5.5. Sentetik kil kullanarak kurşun giderimi	37
5.6. Manyetit kullanarak kurşun giderimi	38
5.7. Sentetik kil kullanarak bakır giderimi	39
5.8. Manyetit kullanarak bakır giderimi	40
5.9. Sentetik kil kullanarak bakır giderimi, başlangıç pH değeri 4.5	41
5.10. Manyetit kullanarak bakır giderimi, başlangıç pH değeri 4.5	41
5.11. Sentetik kil kullanarak nikel giderimi	42
5.12. Manyetit kullanarak nikel giderimi	43
5.13. Sentetik kil kullanarak nikel giderimi, başlangıç pH değeri 4.5	44
5.14. Manyetit kullanarak nikel giderimi, başlangıç pH değeri 4.5	45
5.15. Sentetik kil kullanarak kobalt giderimi	46
5.16. Manyetit kullanarak kobalt giderimi	47
5.17. Sentetik kil kullanarak kobalt giderimi, başlangıç pH değeri 4.5	48
5.18. Manyetit kullanarak kobalt giderimi, başlangıç pH değeri 4.5	49
6.1. Manyetit ve sentetik kil kullanarak ağır metal giderimi başlangıç pH değeri 4.5	51

TABLolar DİZİNİ



Tablo

Sayfa

1.1. SKKY Su Kalite Sınıfları	6
1.2. Sulama Sularında Bulunabilecek Ağır Metallerin Max.Değerleri	7
1.3. Bazı Ağır Metallerin Kaynakları	9
4.1. Deney Şartları İle İlgili Bilgiler	27
4.2. AAS ölçümü yapılan ağır metallerin dalga boyları ve atomizasyon sıcaklıkları	28
5.1. Yüzey Alanı Analizi Sonuçları	34
5.2. Partikül boyut sonuçları	34
5.3. Kurşun Giderimi Sonuçları	38
5.4. Bakır Giderimi Sonuçları	40
5.5. Nikel Giderimi Sonuçları	43
5.6. Kobalt Giderim sonuçları	47

1.GİRİŞ

Günümüzde evsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında, endüstriyel atık sular yüzey sularını kirleten, önemli kaynaklar haline gelmiştir. Her gün yüzlerce kirletici bu kaynaklardan çevreye verilmekte ve burada yaşayan canlılar etkilenmektedir. Bu kirleticiler başlıca; kimyasallar, gazlar, pestisitler, radyoaktif maddeler, mikroorganizmalar, ağır metaller ve diğer maddelerdir.

1.1. Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri

Atıksuların kirliliği, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir.

Atıksularda fiziksel kirlilik, bulanıklık, renk, koku, sıcak atıkların etkisiyle su kaynaklarının sıcaklığında yükselme, askıda maddeler ve köpüklenmeyle görülür. Fiziksel kirliliğe maruz kalmış sularda katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, rengi ve pH'ı tayin edilmesi gereken fiziksel parametrelerdir.

Atıksuların kimyasal özelliklerini ise toksik maddeler, çözülmüş organik maddeler, azot ve fosfor içeren maddeler ve eser elementler belirler. Başka bir deyişle kimyasal kirliliğe organik ve inorganik atıklarla, gazlar neden olur. İnorganik atıklar içinde en önemli kimyasal kirleticiler ağır metallerdir.

Biyolojik kirliliğe ise bitkisel ve hayvansal atıklarda üreyen bakteriler, alg, fungus ve virüsler neden olur. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bakteriyolojik testlerle saptanır (Pekin, 1983).

Kimyasal kirleticiler kalıcılıklarına göre üç grupta toplanabilir.

i-) Bozunmayan kimyasal kirleticiler

Bulunduğu ortamda kimyasal ve biyolojik parçalanmaya uğramayan klorür ve bunun gibi inorganik ve organik bileşiklerdir. Konsantrasyonları alıcı suda birikimden dolayı zamanla artar, yağmur suları ile azalır.

ii-) Bozunan kimyasal kirleticiler

Biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

iii-) Kalıcılar

Zamanla birikime yol açan alüminyum, krom, kurşun, bakır, civa, arsenik, kadmiyum gibi metaller ve tarım ilaçları gibi maddelerdir. Birçok radyoaktif madde de uzun yarı ömre sahip oluşundan dolayı kalıcı olarak kabul edilir (Clark, 1971)

İnorganik kirlilik, organik kirliliğe oranla daha kalıcı olup, organik kirlilik gibi kendi kendini temizleme imkanı yoktur. Seyrelme ve çökelme olmadığı sürece inorganik kirlilik sürekli artar ve zehirli boyutlara ulaşabilir.

Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemleri kirlenme etkileri insan ve diğer canlıların sağlığını da tehlikeye atmaktadır. Ancak yine de bu metaller endüstride yaygın olarak kullanılmakta ve belli bir kısmı besin zincirine girmektedir. Bu sebepten endüstriyel kaynaklardan çıkan ağır metal yüklü atıksuların alıcı ortama verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre limit değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

1.2. Sularda İzlenen Bazı Elementler ve Özellikleri

Doğal sularda bulunan elementler, genellikle birincil (başlıca) (1000-1 mg/L), ikincil (10-0.1 mg/L), üçüncül (az) ($1-10^{-5}$ mg/L) ve eser ($1-10^{-3}$ mg/L'den az) elementler olarak sınıflandırılabilir (Şahinci, 1991).

1.2.1. Bakır (Cu) İyonu

Bakır, doğada üç değişik değerde bulunur: Cu, Cu⁺ ve Cu⁺⁺. Doğal sularda en çok Cu⁺⁺ iyonuna rastlanır. Bakırın sudaki derişimi, taşınma uzaklığı, soğurma, sülfidlerin, fosfatların, hidrosülfürlerin oksitleşmesine bağlı olarak önemli miktarlara erişebilir. Tatlı sularda çok az konsantrasyonlarda bakıra rastlanır. Deniz suyunda bakırın çözünürlüğünü karmaşık karbonatlar (malakit) ve hidroksitler (atakamit) denetler. Bakır, çözünmüş organik maddelerle beraber bulunur. Karadeniz sularında çok az miktarlarda çözünmüş bakır bulunmaktadır. (ppb'den az) Çünkü, sudaki

bakır, sülfürlerin etkisiyle çökelir. Kara içindeki tatlı sularda, genellikle deniz suyundan daha fazla miktarlarda bakır bulunur (Şahinci, 1991).

Magmatik kayalarda ortalama 55 ppm kadar olan bakır, daha çok mafik kayalarda bulunur. Olivin, piroksen, amfibol, biyotit, plajyoklaz, manyetit gibi minerallerde oldukça boldur ve doğal sularda üçüncül olarak bulunan elementlerdir. Kalkofil bir element olan bakır, volkanojenik kökenli masif sülfür oluşuklarında, porfir tipi bakır yataklarında, ultrabazik platin oluşuklarında, bakırlı şeyllerde çoktur.

Bakır, suda asılı olan kil parçacıkları, organik maddeler ve Fe-Mn oksitler tarafından kuvvetli bir şekilde soğurulur, bu yüzden doğal sularda ve özellikle tatlı sularda bakır elementi serbest halde çok az bulunur. Tatlı sularda 5 ppm'den fazla bakır bulunması bir maden yatağına ya da kirlenmeye işaret eder. Kirlenmemiş topraklarda bakır içeriği 2-40 mg/kg kadardır. Kirlenmiş toprakta ise 1000 mg/kg kadar bakır bulunmuştur (Schachtschabel, 1993).

1.2.2. Krom (Cr) İyonu

Krom, doğada oksitlenmiş ortamlarda +6 ve +3 değerliklerinde daha çok bulunur. Bazı krom mineralleri eskolaid (Cr_2O_3), grimaldiit ($\text{CrO}(\text{OH})$), kromit (FeCr_2O_4), ureyit ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$), brezinaite (Cr_3S_4) ve benzerleridir. Magmatik kayalarda ortalama 100 ppm kadar olan krom, bazik kaya mineralidir. Mafiklerde, ortalama 200 ppm, ara kayalarda 20 ppm, felsiklerde 4 ppm, şeyllerde 100 ppm, toprak zeminde 50 ppm kadar krom vardır. Toprak zemindeki krom miktarı çok değişkendir (5-1000 ppm). Sıcak iklimlerde 7-300 ppm, kurak bölgelerde 200-500 ppm, nemli tropikal iklimlerde 150-300 ppm arasında krom bulunur. Krom, yüzey sularında 10^{-3} ppm, bitki küllerinde yaklaşık 90 ppm bulunur. Krom, doğal sularda çok az çözünür, ancak çok oksitleyici ve asit ortamlarda kromat iyonu şeklinde bulunabilir (Schachtschabel, 1993).

1.2.3. Kurşun (Pb) İyonu

Kurşunun başlıca minerali galendir (PbS). Sülfürlerin oksitleşmesi, bir çok Pb-Oksit bileşiklerini ortaya çıkarır. Kurşun +2 ve +4 değerliklidir, ancak en çok rastlanan ve duyarlı olan formu +2 değerlikli olanıdır. Kurşun doğada metal olarak

bulunabilir. Kurşunun jeokimyasal izotopları uranyum ve toryum ile sıkı ilişkilidir. Plajiyoklazlarda ortalama 19,5 ppm, amfibollerde 15 ppm, kuvarz ve saf olivinlerde 1 ppm den az kurşun bulunur. K-feldispatlar, magmatik kayalarda en fazla kurşun içeren minerallerdir. Üst kıtasal kabukta yaklaşık %20 K-feldispat ve %40 plajiyoklaz vardır. Buna göre, kıtasal kabuğun K-feldispatları 11 ppm, plajiyoklazlar 2 ppm kurşun getirirler. Ultramafik kayalarda kurşun miktarının çok değişken olması nedeniyle, ortalama bir değer vermek çok zordur ancak 0.3 ppm kurşun kabul edilebilir. Üst mantoda, ortalama 0.2 ppm, gabro ve bazaltlarda 3.2, diyorit ve andezitlerde 10.6 ppm, alkali kayalarda 14 ppm, granitlerde 20 ppm, dasitlerden 15.2 ppm, riyolit ve obsidiyende 24 ppm kurşun bulunmuştur. Kurşun ile potasyum arasında doğrusal bir ilişki saptanmamıştır. Yer kabuğunda, ortalama kurşun miktarı, 12.5 ppm dir. Kurşunun göçü için klorür iyonunun derişimi önemlidir. Kurşun, magmatik ve metamorfik kayalarda, özellikle K-feldispat ve mikalarda bulunur. Mika dışında, kurşunlu mineraller kimyasal bozunmaya dayanıksızdır. Çözünen bir kısım kurşun, yeni oluşan killer (kaolinit gibi) tarafından soğurulur. Galenin oksitlenmesi ile kurşun göç edebilir. Toprak zeminde kurşun 14 ppm kadardır. Kıta sularında, okyanuslara oranla daha fazla kurşun izlenir. Akarsu ve göllerde kurşunun azlığı, killer ve organik maddelerin soğurması, Pb-hidroksitlerin, fosfatların ve karbonatların çökmesindendir. İndirgenmiş ortamda, Pb-sülfid çok az çözünür. Pb-sülfid yataklarının atmosferik sular tarafından yıkanması, benzinli araçların eksoz gazları, fabrika ve konutlarda yakılan kömürlerden akarsular ve çevre, kurşun kirlenmesi etkisinde kalır. Her yıl 500.000 ton kurşun petrol sanayinde kullanılmaktadır. Eğer bu kurşunun tümü yeryüzüne dağılsaydı, akarsularda 0.013 ppm kurşun bulunurdu. İçme sularında 0.1 ppm den az kurşun bulunmalıdır. Kıta sularında ortalama $3 \cdot 10^{-3}$ ppm, okyanus ve denizlerde $3 \cdot 10^{-5}$ ppm kurşun izlenir. Güncel Mn-nodüllerinde bol miktarda kurşun saptanmıştır. pH'nın düşük, NaCl miktarı az termal sularda kurşun soğuk karasal sulara benzer. Çok tuzlu fosil sıcak sularda PbS çok çözünür; Salton Sea'da (Kaliforniya) 80 ppm, Kızıldeniz dibinde 0.6 ppm, Hazar Denizi'nde 10.7 ppm kurşun saptanmıştır. Otomobil yakıtları ile endüstriden yılda 500.000 ton kurşun buharı atmosfere karışmaktadır. Özellikle yerleşim alanlarındaki atmosfer, yüzey ve yeraltı sularında zehirleyici etkisi olan diğer elementlerle beraber kurşun yüksek değerlere ulaşır. Kuzey yarım küre atmosferindeki kurşun buharı, doğal miktarın 2-3 katıdır. Bir çok ülkeler,

atmosferdeki kurşun buharının üst sınırını $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak sınırlamıştır (Şahinci 1991).

Kontamine olmamış topraklar genel olarak 2–60 mg/kg içermektedir. Bu değer nadir olarak 100 mg/kg değerine kadar ulaşabilmektedir (Schachtschabel, 1993).

1.2.4. Kadmiyum (Cd) İyonu

Doğada kadmiyum yalnızca bileşikler halinde bulunur ve bazı durumlarda bir kısım elementlerin yerini alır (Zn^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Ca^{++}). Kadmiyum mineralleri, çinko yataklarının bozunumundan ortaya çıkan kadmiyum iyonları tarafından oluşturulur. En çok rastlanan kadmiyum mineralleri greenockit (CdS), octavit (CdCO_3) ve CdO 'dir. Magmatik kayalarda ortalama 0.2 ppm, mafiklerde, ara kayalarda, felsiklerde, şeyllerde 0.2 ppm, kireçtaşlarında 0.1 ppm kadar, bitki küllerinde ise 0.1 ppm kadmiyum bulunur. Kadmiyum doğal sulara genellikle +2 değerliklidir. İrlanda açık deniz sularında, ortalama kadmiyum 0.00011 ppm değerindedir. Kaliforniya'daki kaynak sularında ise 0.008 ppm kadmiyum bulunmuştur (Şahinci, 1991).

Sularda genel olarak Cd^{++} formunda bulunan kadmiyum, yer kabuğunda olduğu gibi, doğal sularda da çok az bulunur. Kirlenmemiş topraklarda Cd içeriği $<0.5 \text{ mg/kg}$ kadardır. Ana materyale bağlı olarak bu miktar $>3 \text{ mg/kg}$ kadar olabilir. Toprakta Zn/Cd oranı yaklaşık olarak 100 olmalıdır. Bu oranın küçük olması Cd kontaminasyonunu gösterir (Schachtschabel, 1993).

1.2.5 Kobalt (Co) İyonu

Kobalt dünyanın kabuğunda diğer metallere nazaran daha az bulunan bir elementtir. Fakat geniş olarak dağılmış ve biyolojik olarak öneme sahiptir. Vitamin B 12 oktahedral yapısında Co (III) içermekte olup, koenzimi CH_3B_{12} civa ve kalay metalleri içeren methyolate özelliği gösterir. Çevrede CH_3^- gruplarının diğer metallere transferi bunların inorganik benzerlerinden daha fazla toksiktir ve bu nedenle çevresel çalışmalarda geniş olarak ele alınır.

Kobaltın önemli oksidasyonu Co (II) ve Co (III) olmakla birlikte Co (I) kompleksi bilinmektedir ve oktahedral polycyclic kobalt kompleksleri sentezlenebilir ve vitamin B12'nin kimyasal davranışını anlamaya yardımcı olabilir.

1988 yılında yayınlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri verilmiştir. Tablo 1.1'de bu kriterlerden bazıları görülmektedir.

Tablo 1.1. SKKY Su Kalite Sınıfları

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite Sınıfları			
	I	II	LII	IV
C. İnorganik Kirlenme Parametreleri				
1. Civa ($\mu\text{gHg/L}$)	0.1	0.5	2	>2
2. Kadmiyum ($\mu\text{gCd/L}$)	3	5	10	>10
3. Kurşun ($\mu\text{gPb/L}$)	10	20	50	>50
4. Arsenik ($\mu\text{gAs/L}$)	20	50	100	>100
5. Bakır ($\mu\text{gCu/L}$)	20	50	200	>200
6. Krom (Toplam) ($\mu\text{gCr/L}$)	20	50	200	>200
7. Krom ($\mu\text{gCr}^{+6}/\text{L}$)	Ölçüleme- yecek kadar az	20	50	>50
8. Kobalt ($\mu\text{gCo/L}$)	10	20	200	>200
9. Nikel ($\mu\text{gNi/L}$)	20	50	200	>200
10. Çinko ($\mu\text{gZn/L}$)	200	500	2000	>2000
11. Siyanür (Toplam) ($\mu\text{gCl/L}$)	10	50	100	>100
12. Florür ($\mu\text{gF/L}$)	1000	1500	2000	>2000
13. Serbest Klor ($\mu\text{gCl}_2/\text{L}$)	10	10	50	>50
14. Sülfür ($\mu\text{gS/L}$)	2	2	10	>10
15. Demir ($\mu\text{gFe/L}$)	300	1000	5000	>5000
16. Mangân ($\mu\text{gMn/L}$)	100	500	3000	>3000
17. Bor ($\mu\text{gB/L}$)	1000	1000	1000	>1000
18. Selenyum ($\mu\text{gSe/L}$)	10	10	20	>20
19. Baryum ($\mu\text{gBa/L}$)	1000	2000	2000	>2000
20. Alüminyum ($\mu\text{gAl/L}$)	0.3	0.3	1	>1

Bir su kaynağının bu sınıflardan herhangi birine dahil edilebilmesi için bütün parametre değerleri, o sınıf için verilen parametre değerleriyle uyum halinde bulunmalıdır (SKKY, 1998).



Tablo 1. 2. Sulama Sularında Bulunabilecek Ağır Metallerin Maksimum Değerleri (National Academy of Sciences 1972)

Element	Kabul Edilen Max. Kons. (mg/l)	Notlar
Al	5.0	pH <5.5 olan topraklarda verimsizliğe yol açar
As	0.1	Bitkiler için zehirlidir.
Be	0.1	Bitkiler için zehirlidir.
Cd	0.01	Bitkiler için zehirli. Birikme eğiliminden dolayı insanlar için de zararlı
Co	0.05	Domates için zararlı, nötr ve alkali topraklarda zararsız
Cr	0.1	Bitkiler için gereksiz. Sınırlama bitkilere zararı bilinmediği için konulmuştur
Cu	0.2	Bir çok bitki için zararlıdır
F	1.0	Nötr ve alkali topraklarda zararsızdır
Fe	5.0	Bitkiler için zararsızdır. Fakat toprak asiditesini artırır. Yağmurlama ile sulamada bitkilerde birikme yapabilir.
Li	2.5	Bir çok bitki tarafından tolere edilebilir
Mn	0.2	Genellikle asit topraklarda bitkiler için zehirli
Mo	0.01	Normal konsantrasyonda bitkiler için zararsız Çok yüksek miktarlarda zararlı
Ni	0.2	0.5-1.0 mg/L civarında bir çok bitki için zararlı
Pb	5.0	Yüksek konsantrasyonlarda bitki hücre gelişimini etkiler
Se	0.02	Bitkilerde çok az miktarda bile zararlıdır. Hayvanlar için gerekli ama sınır aşılmamalıdır.s
Ti	--	Bitkiler tarafından dışlanır, kullanılmaz
V	0.1	Düşük konsantrasyonlarda bile zararlı
Zn	2.0	Çoğu bitkiler için zararlı. pH>6.0 ve ince taneli organik topraklar zararını azaltır



1.3 Ağır Metal İçeren Atıksular

Günümüzde her yıl yaklaşık 12 milyon ton ağır metal çevreye verilmektedir. Bunlar çevreye verildikten sonra presipitasyon, oksidasyon, redüksiyon, kompleks oluşumu ve adsorpsiyon gibi çeşitli süreçlerden geçerler. (Shah , 2000)

Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynakları başlıca üç grupta toplanabilir. Maden Endüstrisi , Metal Endüstrileri ve Sanayi Kuruluşları

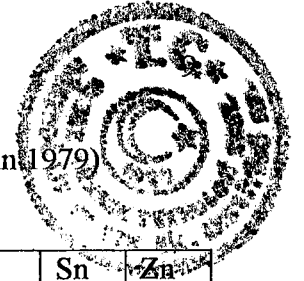
Maden endüstrisi atıksuları, kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları yüksek derişimlerde Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} düşük derişimlerde Al^{+3} , Mn^{+2} ve diğer metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır.

Metal Endüstrisinde, başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, krom, çinko ve diğer metal endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanır ve atıksuları da bu metal iyonlarını içerir.

Sanayi Kuruluşları en çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olup, bu grupta başta metal kaplama sanayi olmak üzere otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrilerinden kaynaklanan atıksular yer alır (Gurnham, 1965; Clark, ve Mark., 1971; D.S.İ., 1980)

Bu endüstrilerden gelen ve ham yüzey sularına karışan atıksular içerdikleri yüksek konsantrasyonlardaki ağır metallerin yanı sıra, organizma besleyici fosfatlar, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı)'nı yükselten keton, hidrokarbon, yüzey aktif maddeler, askıda maddeler, yağlar da içerebilirler (Dugan, 1972., D.S.İ., 1980).

Çeşitli sanayilerin atıksularında bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde çeşitli ağır metaller bulunabilir. Tablo 1.3'de bazı ağır metallerin kaynakları verilmiştir.



Tablo 1.3 Bazı Ağır Metallerin Kaynakları (Förstner ve Witmann 1979)

Kaynağı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt,mukavva		+	+		+		+	+		+
Organik Kimyasallar	+	+		+	+		+		+	+
Alkali,Klorlü İnorganik kimyasallar	+	+		+	+		+		+	+
Yapay Gübreler	+	+	+	+	+	+	+	+		+
Petrol Arıtımı	+	+	+	+			+	+		+
Çelik Fabrikaları	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Fe(II) İçermeyen metal işleme yerleri	+	+	+		+		+			+
Motorlu araçlar, hava ulaşımı	+	+	+		+			+		
Cam ürünleri		+								
Tekstil Fabrikaları		+								
Deri Endüstrisi		+			+					
Buharla çalışan fabrikalar		+								+

2. AĞIR METAL GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1 Ağır Metal Giderimi

Ağır metal içeren atıksuların arıtılması genellikle işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temelde kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır ve başlıca dört kısımda incelenebilir:

- **İndirgeme – Çökeltme Yöntemi**

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal çökebilen bir bileşiğine indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin fazlası metali çökeltir. Koagülasyon, flokülasyon, çökeltme ve filtrasyon işlemleri uygulanır. Bu yöntem özellikle kromlu atıksuların arıtılmasında kullanılır.

- **Yükseltgenme – Çökeltme Yöntemi**

Bu yöntemde indirgenmiş metal kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Böyle bir arıtma prosesinde, havalandırma, çöktürme ve filtrasyon olmak üzere üç basamak vardır. Çöktürme havuzunda yükseltgenmenin tamamlanması için gereken sürede tutulan atıksudan yükseltgenmiş metal filtrasyon ile ayrılır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için yalnızca havalandırma genel olarak yeterli olmaz. Bu durumda söz konusu prosese kimyasal yükseltgenme basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem genellikle demir ve mangan içeren atıkların arıtılmasında kullanılır (Gurnham, 1965).

- **Nötralizasyon – Çökelme Yöntemi**

Cr^{+6} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Cd^{+2} gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve NaOH ilave edilerek nötralize edilir ve hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksulardan uzaklaştırılır. Amonyak ve siyanür gibi maddelerle kompleksleşmiş

durumda bulunan metal iyonlarını çöktürmek için de sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılır. Yan ürün olarak oluşan hidrojen sülfürün ayrıca giderilmesi gerekir. Bu yöntem doğrudan çöktürme olarak da bilinir (D.S.İ., 1980).

• İyon Değişimi

Bu yöntem ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamda bulunan farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Eckenfelder, 1966).

Son yıllarda iyon değiştiriciler üzerinde ağır metal anyonlarının tutunması konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle pH'nın etkisi, iyonik kuvvet ve doğal adsorbentler geniş bir şekilde araştırılmıştır. Ağır metaller çeşitli endüstriyel atıksularda organik bileşenlerle birlikte bulunur. Bu şartlarda çeşitli metal bağlı yapılar bulunur ve sonuç olarak sulu çözeltilerden giderilen ağır metal katyonları ve bunların bileşenlerinden ayrılması karmaşıktır. Çünkü bu yapıların yüksek bir değişmezliği vardır. Hem kuvvetli hem de zayıf asitler gibi standart katyon değiştiricilerin fonksiyonel gruplarının ağır metal katyonları içeren birçok organik yapıyla başarılı olarak rekabet edemeyeceği bilinmektedir. Şelat reçine, ağır metallerin taşınmasında ve giderilmesinde konsantrasyon hazırlığında kullanılır. İminodiasetik asit, aminophosphonic asit ve dithiocarbamic asit gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içeren sentetik reçine geliştirilmiştir. Ancak bu reçineler çoğunlukla belirli metal iyonlarının ayrılmasında yeterli seçicilik göstermez. Bu yüzden çok fazla miktarda reçine kullanmak gerekir. İyon değiştiriciler kuvvetli şelat özellikleri sayesinde polimerik bağlarının kullanımı açısından bağlayıcı yapıdadırlar.

E.Pehlivan ve diğerleri (1995) tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerdeki Zn(II), Al(II) ve Cd(II) gibi temsil edici metal iyonlarının L. Clavatum'dan elde edilen metal-ligand komplekslerinin sorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Böylece metal bağlı değiştiricilerin giderim, kirlilik kontrolü ve bu anyonların atıksulardan giderimi için adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Bu çalışmada glyoxime ve bromoacetic asit fonksiyonel grupları içeren sporopollenin

türevlerinin geniş ortak bir adsorpsiyonu olduğu ve bu türevlerin çeşitli metal iyonlarıyla çok güçlü şelat yetenekleri olduğu görülmüştür. Bu reçineler eser miktarda bulunan zararlı ağır metallerin giderilmesinde kullanılabilir.

2.1.1. Krom İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri

Krom, su ortamında Cr^{+3} ve Cr^{+6} iyonik formlarında bulunur. Endüstriyel atıksularda krom, kromat (CrO_4^{-2}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) olarak, çoğunlukla altı değerlikli halde bulunur. Cr^{+6} içeren atıksuların bilinen arıtma yöntemleri; kimyasal indirgeme, iyon değişimi, elektrokimyasal indirgeme, buharlaştırarak geri kazanma olmak üzere dört kısma ayrılır. Bunların dışında aktif karbon adsorbsiyonu, ters ozmoz gibi daha spesifik arıtma prosesleri de vardır. Doğrudan Cr^{+3} kullanan endüstrilerden gelen ve Cr^{+6} 'nın kimyasal indirgemesi basamağının sonucu olarak meydana gelen Cr^{+3} 'ün klasik arıtma yöntemleri ise çöktürme ve iyon değişimi olmak üzere iki ana başlıkta toplanır (Patterson, 1977).

2.1.2. Demir İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri

Atıksularda demir, +2 (ferrous) veya +3 (ferric) değerlikli şeklinde bulunur. Fe^{+2} iyonlarının arıtılmasında en önemli yöntem, pH'ı 7.0 civarına getirip kimyasal çöktürme yapmaktır. Bu amaçla yükseltgeyerek çöktürme ve nötralize ederek çöktürme prosesleri kullanılır. Bunun dışında iyon değiştiriciler kullanılarak da Fe^{+2} 'yi çözünmeyen şekillerine dönüştürmek mümkündür (Patterson, 1977.)

2.1.3. Kurşun İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri

Pb^{+2} iyonlarının giderilmesinde çöktürme, koagülasyon ve iyon değişimi gibi yöntemler kullanılır. İyon değiştirme yöntemi hem organik, hem de inorganik kökenli kurşun için uygulanabilen bir yöntemdir (Patterson, 1977).

2.1.4. Bakır İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri

Bakır, atık sularda Cu^{+2} iyonları, hidroliz ürünleri CuCO_3 veya organik kompleksleri şeklinde bulunur. Cu^{+2} iyonlarının arıtılmasında kullanılan yöntemler indirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanma, elektroliz gibi yöntemlerdir (Patterson, 1977).

Yukarıda belirtilen metal iyonlarının dışındaki bütün ağır metaller de sularda bulunabilir. Bu iyonlar da farklı yöntemlerle sulardan uzaklaştırılır. Yukarıda bahsedilen arıtma yöntemleri en çok kullanılan yöntemlerdir. Bunların dışında bir çok arıtma yöntemi, ağır metallerin arıtılmasında kullanılmaktadır. Son yıllarda elektrokimyasal yöntemlerle arıtmadan iyi sonuçlar alınmaktadır.

2.2 Ağır Metalin Kil ve Benzeri Maddelerle Giderimi

Hidrotalsit-benzeri bileşikler (HT) yada tabakalı çift hidroksidler (LDH) kataliz, farmakoloji ,adsorbent v.b. birçok farklı alanda kullanım potansiyelleri yüzünden gittikçe artan ilgiye sahip maddelerdir. (Chibwe 1990,Carlino 1997)

Bu bileşiklerin genel formülleri $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x (\text{OH})_2 \text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ şeklinde olup; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ gibi; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ gibi; $\text{A}^{n-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ gibi ve x değeri de 0.2 ile 0.33 arasında değişmektedir.

Hidrotalsit-benzeri bileşiklerin en önemli özelliği olan yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve bununla ilgili olarak bu bileşiklerin katmanlı yapıları, kendine özgü anyonların sulu çözeltideki mevcut anyonlarla değişmesine izin verir. Hidrotalsit-benzeri bileşikler ve bunların yüksek sıcaklıkla muamele edilmiş ürünlerinin (500°C 'de), doğal sularda bulunan bazı organik kirleticileri adsorpladıkları belirtilmiştir. (Engin, G., 2000)

M.A Ulibari, I.Pavlovic, C.Barriga, M.C Hermosin, J.Cornejo yaptığı çalışmada hidrotalsit ve hidrotalsitin sıcaklıkla muamele edilmiş ürünlerinin adsorbsiyon kapasitesinde etkili olan 2 farklı faktör üzerinde durulmuştur: tabakalararası anyonların doğası ve hidrotermal işlem sıcaklığı. Bu çalışmada

hidrotalsit-benzeri bileşenler ve bunların kalsine ürünlerinin; TNP(2,4,6-trinitrophenol) ve DBS'nin (dodecylbenzylsulfonate) giderilmesinde ilginç adsorbsiyon özellikleri sergilediği gözlemlenmiştir. HTCl ($\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8 \cdot \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) adsorbsiyonda HTCO_3 'e ($[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) göre daha etkilidir.

Kesraoui ve Kavannagh yaptıkları bir çalışmada iki doğal zeolit çeşidi olan klinoptilolit ve chabazite'in karışık ağır metaller içeren atıksuların arıtımında giderim performansı ve bu zeolitlerin seçicilikleri değerlendirilmiştir. Bu ağır metaller; Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni ve Co'dır. Metal konsantrasyonu, pH ve rakip iyonların varlığı gibi parametreler incelenmiş ve giderme verimi tayin edilmiştir. İyon değiştirme kapasitesi oda sıcaklığında ölçülmüştür. Çalışma 1mg.L^{-1} ile 10 mg.L^{-1} konsantrasyon aralığında yapılmış ve zeolit optimum giderme veriminin 10 mg.L^{-1} metal konsantrasyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucu klinoptilolit ve chabazite kullanarak giderme veriminin %99 lara ulaşacağı belirtilmiştir. Clinoptilolite ve chabazite Pb dışında tüm metaller için farklı seçicilik profili sergilemiştir.

Chabazite için seçicilik sıralaması : $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$

Clinoptilolite için seçicilik sıralaması : $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ni}$ şeklindedir.

White ve Athanasiou (2000) tarafından yapılan çalışmada sentetik manyetik floklar farklı koşullar altında laboratuvar ortamında elde edilmiştir. Metot gayet basit olup oda sıcaklığında elde edilebilir. Yazarlar manyetik floküllerin su arıtımında önemli bir yere sahip olduğunu belirtmiş ve bulanıklık ile renk açısından giderim özelliklerini incelemiştir. Arıtma sonucu oluşan çamur hacminin diğer metotlara göre daha az olduğu belirtilmiştir. Demir(II) ve demir(III) iyonlarının karıştırılması ve kostik soda kullanarak manyetiklik özelliği bulunan floklar elde edilmiştir. Kalsiyum ve nikel iyonlarının giderimi araştırılmış ve bu iki metalin konsantrasyonunun çok yüksek olması halinde flokların manyetik özelliğini kaybettiği belirtilmiştir.

Criscenti ve Sverjensky (2001) yaptıkları bir çalışmada sulu çözeltilerdeki metallerin katı alanlar üzerinde adsorpsiyonunun katı malzemenin doğal yapısına, iyonik kuvvete, pH ve metal konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada okside yüzeyler üzerinde Co^{2+} adsorpsiyonunun araştırılması için 3

tabakalı model (TLM- Triple Layer Model) seçilmiştir. Ayrıca Langmuir İzotermi ile 3 tabakalı model arasındaki ilişki incelenmiştir.

2.3. Ağır Metal Gideriminde Manyetit Kullanımı

Catalette, J.Dumonceau, P.Ollar tarafından (1998) yapılan çalışmada üç farklı oksidasyon durumunda 3 farklı elementin değişik pH larda sorpsiyonu araştırılmıştır: Cs^+ , Ba^{2+} ve Am^{3+} nın kimyasal analogu olan Eu^{3+} . Bu çalışma Cs^+ , Ba^{2+} ve Eu^{3+} un manyetit üzerinde sorplanmasına ait ilk yaklaşımdır. Sezyum ve Baryumun önemli miktarları yakıt olarak kullanıldığından önemlidir. Sonuçta manyetitin, Ba^{2+} ve Eu^{3+} için tutma kapasitesinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Cs^+ , saf manyetit üzerinde tutulamamış, fakat manyetitin silika gibi yabancı maddeler içermesi durumunda tutunduğu görülmüştür. Bu durumda sorpsiyonun sodyum gibi diğer alkali metallerin bulunmasına kuvvetle bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu deneysel sonuç DLM (Diffuse Layer Model) ile yüzey kompleks teorisi kullanılarak elde edilmiştir.

Sorpsiyon Batch metoduyla ölçülmüştür. Sonuçta silika v.b. kalıntıların manyetitin davranışlarını ciddi bir şekilde etkilediği ve aynı zamanda sezyumun sorpsiyonundan sorumlu olduğu görülmüştür. Silikanın varlığında sezyumun adsorpsiyonu iyonik gücü sabitlemek için kullanılan sodyum gibi diğer alkali anyonların varlığına büyük ölçüde bağlıdır. Baryum ve Europiyum manyetit üzerinde çok iyi adsorbe edilir. Bunların davranışları Difüze Tabaka Modeli(DLM) ile modellendirilmiştir. Temsil edici çeşitler $XOHBa^{2+}$, $XOBaOH$, $XOHEu^{3+}$, $XOEU(OH)_2$ olup sorpsiyon katsayısı hesaplanmıştır

N. Ortiz, M.A.F Pires, J.C. Bressiani yaptıkları çalışmada (1999) çelik endüstrisinde dönüştürücü kalıntısının ana bileşeni olan manyetiti, sulu çözeltilerdeki $Ni(II)$ 'nin adsorpsiyonun da kullanılmıştır. Başlangıç metal konsantrasyonu ($10-100 \text{ mg.L}^{-1}$), karıştırma zamanı (2-240 dak), adsorbent dozajı (0.5 L metal çözeltisi için 1 g), sıcaklık ($20, 30$ ve 38°C) olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon prosesi Freundlich izoterm modeliyle gerçekleştirilmiştir. Dönüştürücü kalıntının atıksu arıtımında adsorber madde olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Çelik fabrikalarının atıklarında bu madde bolca bulunmakta ve oldukça düşük maliyetle elde edilebilmektedir. Sonuçta çeşitli nikel konsantrasyonlarında sulu çözeltideki Ni iyonlarının %78'nin adsorpsiyonla giderildiği görülmüştür.

D. Feng, C. Aldrich ve H. Tan (1999) tarafından yapılan çalışmada seyreltik çözeltilerdeki Pb, Cu, Cd iyonlarının klinoptilolit ve manyetit üzerinde, ko-presipitasyon (birlikte çökme) ve manyetik filtrasyonla giderimi laboratuvar ölçeğinde araştırılmıştır. Düşük miktardaki klinoptilolit tozları ağır metal gideriminde kullanılırken çok düşük dozajdaki manyetit tozları da manyetik taşıyıcı madde olarak kullanılmıştır. Ek olarak, hidrolize Fe^{3+} koagülant olarak kullanılmıştır. Manyetik klinoptilolit-manyetit- $Fe(OH)_3$ bileşimi manyetik filtrasyonla giderilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu prosesin son derece hızlı ve etkili olduğu, aynı zamanda çok düşük konsantrasyonda ağır metal kalıntısı içeren temiz bir çözelti elde edildiği belirtilmiştir. Çözeltide metal iyonlarının giderilmesi için gerekli klinoptilolit miktarının 0.5 g.L^{-1} gibi oldukça düşük bir miktar olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda Fe^{3+} konsantrasyonunun klinoptilolit-manyetit- $Fe(OH)_3$ formuyla proses verimini önemli derecede etkilediği görülmüştür. Daha da önemlisi adsorbentlerin yeniden kullanılabilir ve sistemin endüstriyel işlemler için çok daha verimli olduğu görülmüştür.

3.ADSORPSİYON VE ADSORBSİYONUN MEKANİZMASI

Adsorpsiyon prosesleri Çevre Mühendisliğinde kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Adsorpsiyon evsel ve sanayi atıksularının arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır.

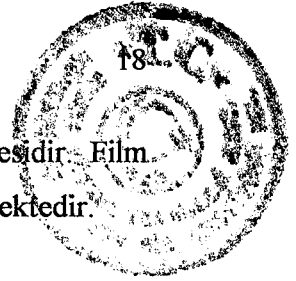
Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey ara kesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutulan maddeye de adsorban veya adsorbent denir.

3.1 Adsorpsiyonun Teorisi

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Kirletici bileşiklerin sulu çözeltilerinden katı adsorbentler tarafından adsorpsiyon hızı arıtım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyine birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyonun önemini ortaya koyar. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur.Bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorbsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda bağ oluşmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır.(Clark & Lykins ,1989)

Adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında geçiş mekanizması sonlandıktan sonra adsorpsiyon bağı oluşur. Fiziksel adsorpsiyonda bu işlem son derece hızlıdır.



Adsorpsiyonda en yavaş basamak giderim oranının kontrol edilmesi, Film difüzyonu ve por difüzyonu ile türbülans akımda giderim hızı kontrol edilmektedir.

Adsorpsiyona birçok faktör etki etmektedir. Bunlardan başlıcaları adsorbentın yapısı, yüzey alanı, karıştırma hızı, adsorbentın partikül boyutu, ortamın pH'ı, adsorpsiyon sıcaklığı, adsorbatın çözünürlüğü ve adsorbatın molekül büyüklüğüdür.

3.2 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Silikajel, zeolitler veya aktif karbon gibi diğer adsorbantların sorbsiyon mekanizması iyon değiştirme gibi kolay değildir. Birkaç değişik proses bir arada yer alabilir. Van der Waals kuvvetleri veya iyon atraksiyonu prosesi etkileyebilir. Dolayısıyla bunlar üzerinde çalışmalar yapmış ve değişik izotermi bulmuş kişilerin ortaya koyduğu modeller kullanılır. Yüzlerce model vardır. Su ile ilgili çalışmalarda genellikle kullanılan üç model vardır. Bunlar; Freundlich, Langmuir ve BET izotermi'dir. Sorbantın üzerinde tutulan iyonların konsantrasyonunu bulabilmek için kütle dengesi formülünden faydalanılabilir.

$$ym = V(x_o - x) \quad (3.1)$$

y : adsorbant üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg.g^{-1} , meq.g^{-1})

m : kullanılan adsorbantın miktarı (g)

V : solüsyonun hacmi (L)

x_o : solüsyonun ilk konsantrasyonu (mg.L^{-1} , meq.L^{-1})

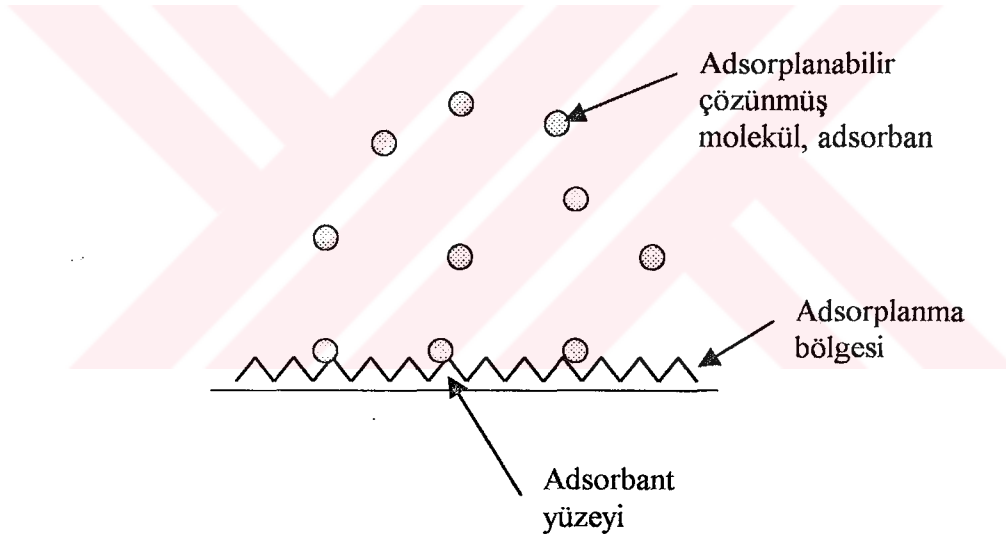
x : solüsyonun son konsantrasyonu (mg.L^{-1} , meq.L^{-1})

Sabit sıcaklıkta, solüsyonun denge halindeki konsantrasyonu ile sorbantın üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonunu bir grafikte gösterirsek bu bize bir izoterm gösterir. Adsorpsiyon prosesini tanımlayacak birkaç değişik izoterm mevcuttur ama özellikle sucul ortamda gerçekleşen adsorpsiyon için en yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir, Freundlich ve BET izotermi'dir.



3.2.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, solüsyonun denge halindeki konsantrasyonu ile sorbantın üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonunu bir grafikte gösterirsek bu bir izoterm gösterir. Sucul ortamda gerçekleşen adsorpsiyon genellikle tek kat (monolayer) adsorpsiyondur, ancak bazen çok katlı (multilayer) adsorpsiyonu gerçekleştiği de görülmüştür. Tek kat (monolayer) adsorpsiyon, iyon değiştirici üzerinde iyonların tutulması mekanizmasını da tanımladığı için, Langmuir izotermi bir çok araştırmacı tarafından tercih edilir. Langmuir modeli fosfat, kromat ve değişik ağır metallerin iyon değiştirme ile giderildiğini göstermek amacıyla kullanılır. Dolayısıyla Langmuir izotermi hem adsorpsiyon hem de iyon değiştirme proseslerini göstermek için kullanılır.



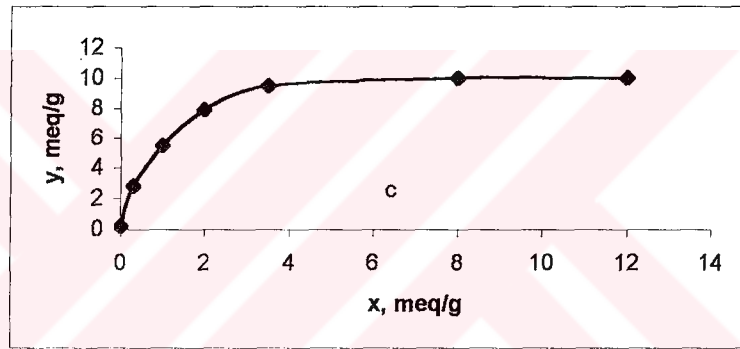
Şekil 3.1. Langmuir adsorpsiyon prosesi.

Anlaşılabacağı gibi Langmuir izotermi tek kat (monolayer) adsorpsiyon tezini savunur ve aşağıdaki şekilde formülize edilmiştir.

$$y = \frac{ax}{1 + bx} \quad (3.2)$$

Burada y , adsorbantın üzerinde tutulan madde miktarını, (mg.g^{-1} veya meq.g^{-1}); x , solüsyonun dengedeki konsantrasyonunu, (mg.L^{-1} veya meq.L^{-1}) ve a ile b , ampirik Langmuir sabitlerini ifade eder.

Langmuir izotermi iki hipotez varsayar: (1) adsorpsiyon tek katta gerçekleşir. (Adsorbantın üzerinde belli miktarda tutulabilecek bölge mevcuttur) ve (2) adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Moleküllerin adsorbantın üzerinde adsorplanma oranı moleküllerin adsorbanttan desorplanmasının oranına eşit olduğunda dengeye ulaşılmış olur. X yani moleküllerin solüsyon içindeki denge halindeki konsantrasyonu hep aynı kalacağından sonsuz olma eğilimindedir, dolayısıyla Langmuir sabitlerinin birbirine oranı (a/b nin değeri) adsorbantın kapasitesini verir. (Engin, G., 2000)



Şekil.3.2. Langmuir İzotermi'nin Grafikselleştirilmesi

a 'nın değeri konsantrasyon çok düşük ise önemlidir. Çünkü o zaman dengede $y = ax$ haline gelir. $x = 0$ iken, a sabiti K_d 'ye (distribution coefficient, dağılım katsayısı) eşitlenir. K_d ise adsorbantın pratikte kullanımının ne kadar iyi olduğunu gösteren önemli bir parametredir. İzoterm denklemini aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}x \quad (3.3)$$

x/y ile x pozitif tarafta lineer bir doğru ile verilmelidir. Grafikten a ve b sabitleri hesaplanabilir.

3.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

İzotermin adından anlaşılacağı gibi Freundlich adındaki bir araştırmacı sorpsiyon prosesinin analizinde kullanılmak üzere aşağıda görüldüğü gibi amprik bir formül geliştirmiştir.

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Burada;

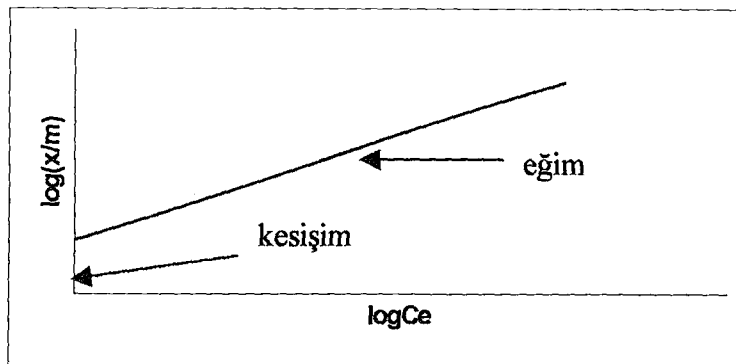
x/m : adsorbantın üzerinde tutulan madde miktarı, mg.g^{-1} veya meq.g^{-1}

C_e : solüsyonun dengedeki konsantrasyonu, mg.L^{-1} veya meq.L^{-1}

K_f, n : ampirik sabit

Denklemleri lineerleştirmek için her iki tarafın da logaritmasını alarak aşağıdaki denklemleri elde ederiz. Bu denklemleri kullanarak elde edilen grafik Şekil 3.3 de gösterilmiştir.

$$\log \frac{x}{m} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$



Şekil 3.3. Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi, $1/n$: eğim (slope), $\log K_f$: kesişim (intercept).

Freundlich izoterminin Langmuir'den farkını kısaca şöyle özetleyebiliriz: Langmuir izotermi, adsorbantın üzerinde bulunan bütün bölgeleri eşit kabul eder ve her birim bölgeye bir iyonun veya molekülün (adsorbantın) adsorplanacağı tezini savunur. Freundlich ise adsorbantın üzerinin eşit olmadığını ve adsorplanacak iyonlar/moleküller arttıkça prosesin daha da kompleksleştiğini savunur. Daha da önemlisi, Freundlich, adsorbantın yüzeyi tamamen kaplansa da adsorplama işleminin devam edeceğini söyler. Dolayısıyla maksimum tek kat (monolayer) adsorpsiyon diye bir şeyden bahsedilemez.

Freundlich'e göre bu izoterm adsorpsiyon prosesinin belli bir mekanizması için geliştirilmemiş tamamen ampirik bir formüldür. Düşük konsantrasyondaki prosesleri anlamak için Freundlich çok uygun bir izotermdir.

3.2.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

BET izotermi Brauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Langmuir izoterminin tersine BET adsorpsiyonunda monolayer (tek kat) değil multilayer (çok katlı) adsorpsiyon gerçekleştiği varsayılır. Bu izoterme göre adsorbantın yüzeyinde biriken moleküller bir sonraki moleküller için adsorbant yüzeyi görevini üstlenir, ikinci kattaki moleküller de üçüncü kattaki moleküller için böyle bir görev üstlenir. Dolayısıyla BET izotermi hem Langmuir hem de Freundlich izotermilerinden daha kompleks bir izotermdir. BET izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$y = \frac{y_m b C}{(C_s - C)[1 + (b - 1)C / C_s]} \quad (3.6)$$

- y : adsorbantın üzerinde adsorplanan madde miktarı, mg.g⁻¹ veya meq.g⁻¹
 C : çözeltinin denge halindeki konsantrasyonu, mg.L⁻¹ veya meq.L⁻¹
 y_m : max. adsorpsiyon
 C_s : çözeltinin saturasyon (doygunluk) konsantrasyonu, mg.L⁻¹ veya meq.L⁻¹
 b : sabit

Denklem şu şekilde de yazılabilir:

$$y = \frac{ax}{(c-x)(1+bx)} \quad (3.7)$$

y : adsorbantın üzerinde tutulan madde miktarı, mg.L⁻¹ veya meq.L⁻¹

x : solüsyonun dengedeki konsantrasyonu, mg.L⁻¹ veya meq.L⁻¹

c : solüsyonun doyumluk konsantrasyonu, mg.L⁻¹ veya meq.L⁻¹

a ile b, ampirik BET sabitlerini ifade eder.

3.7 de gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$\frac{x}{y} = \frac{c}{a} + \left[\frac{bc-1}{a} \right] x - \frac{b}{a} x^2 \quad (3.8)$$

Denklemini basitleştirirsek;

$$\frac{x}{y} = Z + Yx - Xx^2 \quad (3.9)$$

Burada

$$Z = \frac{c}{a} \quad Y = \frac{bc-1}{a} \quad X = \frac{b}{a}$$

c=aZ ve b=aX olduğuna göre

$$Y = \frac{a^2 XZ - 1}{a} \quad (3.10)$$

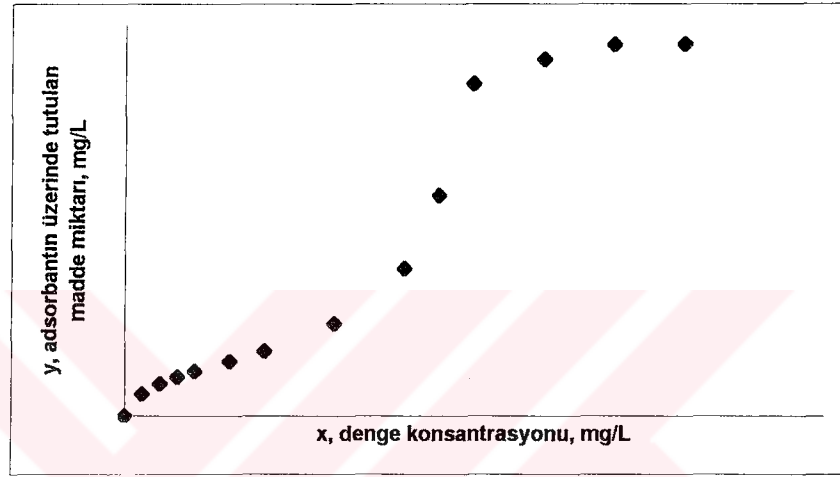
veya

$$a^2 XZ - aY - 1 = 0 \quad (3.11)$$

olur. Buradan a çekilerek;

$$a = \frac{Y(1 + \sqrt{1 + 4XZ/Y^2})}{2XZ} \quad (3.12)$$

olarak hesaplanır.



Şekil.3.4. BET izoterminin grafiksel gösterimi.

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Adsorbentler

Bu çalışmada sentetik olarak hazırlanmış manyetik kil ve doğal manyetit kullanılmıştır.

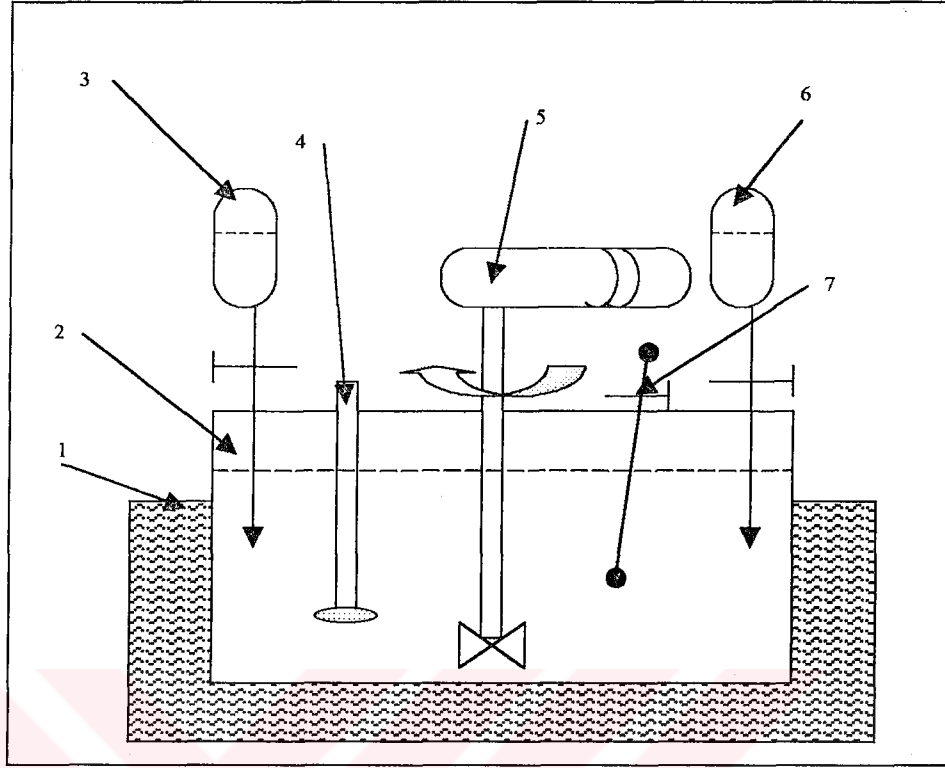
4.1.1. Manyetik Kilin Sentezlenmesi

AB_2O_4 formülüyle ifade edilen sentetik manyetit yada manyetik floklar su arıtım proseslerinde koagülant olarak kullanılırlar. (Anderson, 1994) A ve B harfleri Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını simgeler. Yaygın olarak kullanılan $FeCl_3$, $FeSO_4$ v.b koagülantlar üzerinde manyetik flokların avantajı; manyetik seperatörler aracılığıyla çözeltiden kolaylıkla geri alınabilmesidir.

Manyetik özelliğe sahip kil örneği $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ yapısındaki hidrotalsit kilinin sentezlenme prosesiyle elde edilmiştir. Bu sentezleme yolu hem basit olması hem de hidrotalsitin özelliklerinden biri olan katmanlaşmanın oluşması için seçilmiştir. Sentezleme sırasında Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzları Ca^{2+} tuzuyla birleştirilerek 0.4 M NaOH çözeltisi bu karışıma ilave edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.1’de verilmiştir. Karışımın süresi 30 dakika olup su banyosu içinde 35 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Karışım tamamlandıktan sonra elde edilen mayi 65 °C’de 18 saat bekletilerek kristalleşme sağlanmıştır. Ortamdaki serbest iyonların uzaklaştırılması maksadıyla numune destile su ile defalarca yıkanmıştır. Daha sonra numune filtre edilip 110 °C’de etüvde kurutularak desikatörde saklanmıştır.

4.1.2. Manyetit

Kullanılan doğal manyetit Kayseri ili Yeşilhisar’daki Skarn tipi manyetit yatağından alınmıştır. Yataktan alınan manyetit kütlesi dövülerek ufalandı. Miknatis yardımıyla manyetit diğer safsızlıklardan ayrıldı. Tane boyutu 40µ’nun altındaki manyetitle deneyler yapıldı.



Şekil 4.1. Deney düzeneği

1. Termostatlı su banyosu
2. Polyetilen reaktör
3. Çözelti kabı (dropwise)
4. pH-metre
5. Mekanik karıştırıcı
6. pH ayarlama ünitesi
7. Termometre

4.2. İzoterm Çalışmaları

4.2.1. Deney Yöntemi

Deneyler 250 ml konik cam erlenlerde yapılmıştır. Kullanılan kimyasallar Merck Ltd.'den temin edildi. İki değerlikli metal çözeltileri destile suyla hazırlandı. 1M stok çözelti hazırlandı ve uygun koşullarda saklandı. Değişik konsantrasyon aralıklarında (5-30 ppm) gerekli seyreltmeler yapıldı ve kör numune hazırlandı. 0.1 g adsorbent kullanıldı ve hassas terazi kullanarak ölçümler yapıldı. Numune çözeltisinin adsorbentle temas etmesi için çalkalayıcıda bir gece ortam sıcaklığında bırakıldı. Çalkalayıcıdan alınan numuneler mıknatısla süzüldü. Daha sonra bulanıklığı ölçüldü. Bulanıklık sonuçları iyi olmasına rağmen ölçüm yaptığımız AAS

cihazını etkileyebileceği göz önüne alınarak çözelti filtre kağıdı ile süzüldü. Tüm deney numunelerinin pH değerleri ölçüldü. Tablo 4.1’de deney şartlarıyla ilgili özet bilgiler verilmiştir.

Tablo 4.1., Deney Şartları ile ilgili Bilgiler

Çözelti	Bulanıklık (NTU)	Çözeltinin pH’ı
Pb(NO ₃) ₂	35-116	6.3-7.4
CoCl ₂	10-90	6.8-7.5
NiSO ₄	2-130	7.4-7.7
CuSO ₄ .6H ₂ O	2-230	6.6-6.9

Tablodan da anlaşılabileceği üzere hazırlanan numunelerin pH değerleri 7 nin üstünde ölçülmüştür. Ancak bu pH değerlerinde çözeltilerde çökme olabileceği ihtimali düşünüldüğünden pH değerleri düşürülerek deneyler tekrar edilmiştir.

Adsorbentin çözelti içindeki davranışını incelemek üzere kinetik çalışması yapılmıştır. Bunun için kurşun (Pb) çözeltisi üzerinde 1, 3, 6, 18 ve 24 saatlik numunelerde adsorpsiyon çalışması yapılmış ve sonuçlar Bölüm 5’de verilmiştir.

4.2.2. Analitik Yöntem

Bu çalışmada çözeltilerin konsantrasyonunun tayini için analitik metot olarak Atomik Adsorpsiyon Spektrometre kullanılmıştır.

Atomik Adsorpsiyon Spektrometre (AAS), çözeltideki metal konsantrasyonunun belirlenmesi için son derece hızlı ve elverişli bir yöntemdir. Bu tekniğin en önemli avantajı numunenin direkt olarak alet içine konulabilmesidir. Kullanılan AAS cihazı, Perkin Elmer Simaa 6000 tip grafit fırınlı AAS cihazıdır. Toplam Kurşun, Kobalt, Nikel, Bakır tayin edilmiştir. Kullanılan dalga boyu, tipik atomizasyon sıcaklıkları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo.4.2. AAS ölçümü yapılan ağır metallerin dalga boyları ve atomizasyon sıcaklıkları.

Metal	Dalga Boyu (nm)	Atomizasyon Sıcaklığı (C ⁰)
Pb	283.3	1500
Ni	232.0	2300
Cu	324.8	1900
Co	242.5	2400

4.2.3. Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Sorbent üzerinde temas süresi boyunca adsorbe edilen örneklerin konsantrasyonu aşağıdaki kütle-denge eşitliğiyle hesaplanmıştır:

$$ym = V(x_o - x) \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; y adsorbent üzerindeki numunenin bitiş konsantrasyonunu (mg.g⁻¹ yada meq.g⁻¹), x_o numunenin başlangıç konsantrasyonunu (mg.L⁻¹), x numunenin bitiş konsantrasyonunu (mg.L⁻¹), m kullanılan adsorbentin kütlesini (g) ve V çözeltinin hacmini (L) temsil eder. y dışındaki tüm parametreler deneysel olarak ölçülebilir, kütle denge eşitliği kullanılarak y hesaplanabilir. Veriler uygun izoterm ile ilişkilendirilir.

Kütle dengesi formülünden elde edilen sonuçlar değişik adsorpsiyon izotermelerinde denenmiştir. En uygun izoterm Langmuir İzotermi olarak bulunmuştur. Sonuçlar 5.bölümde sunulmuştur.

4.3. Kil ve Manyetitin Karakterizasyonu

- Zeta Potansiyeli

Partiküller etrafında elektriksel alan meydana geldiğinde, partiküllerin zeta potansiyelleri ölçülebilir. Anyonik değiştiricilerin pozitif zeta potansiyeline, katyonik

değiştiricilerin ise negatif zeta potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir (Rauti, 1994).

Kil ve manyetit zeta potansiyel değeri ölçtürülmüştür. Bunun için, 0.1 g kil numunesi 250 ml 0.01 M KNO₃ çözeltisi içine konulmuştur. Bu çözelti 20 dakika ultrasonik banyoda homojen hale getirilmiş ve KOH ve HNO₃ çözeltisi ile pH ayarlamaları yapılmıştır. pH 2 ile 12 arasında değerler kaydedilmiştir. Kullanılan adsorbentlerin zeta potansiyelleri Bölüm 5’de verilmiştir.

- X-Ray Difraksiyon (Kırınım) Analizi, XRD

X-Ray Difraksiyonu, kil numunelerinin kristalleşme derecesi ve yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılır. Bu çalışmada kristalleşmenin gözlenmesi için doğal manyetit ve sentetik kilin XRD analizi yaptırılmıştır. XRD metodu Bragg’s Kanuna dayandırılmıştır. Bu eşitlik denklem 4.2’ de görüleceği gibi :

$$n\lambda \equiv 2.d.\sin\theta \quad (4.2.)$$

λ = X-Ray dalga boyu (bu çalışmada 1.5406 Å CuK α radiation)

n = Kırınım sırası n=1,2,3.....

θ =Bragg açısı

d =Dikey mesafe

- Tane boyutu Analizi

Wachinski ve Etzel (1971) iyon-değiştirme uygulamalarında tane boyutunun en önemli etken olduğunu belirlemişlerdir. Değiştirme kinetiği tane çapı ve tane çapının karesiyle ters orantılıdır. Tane boyutunun iyon değiştirici sütununun hidroliği üzerinde büyük etkisi vardır.

Tane boyutu analizinin prensibi; yerçekiminin etkisi altında partiküllerin sıvı içersine geçerken ulaştığı denge hızının ölçülmesidir. Düşük enerjili X-Ray cihazı kütle konsantrasyonunu ölçmek için kullanılmıştır. Numunenin tane boyutu ölçtürülmüş olup sonuçlar Bölüm 5’de sunulmuştur.

- Azot (Nitrojen) Adsorpsiyon Analizi, BET

Bu metot çok ince ve gözenekli maddelerin yüzey alanının tayininde kullanılan standart bir metottur. Gözenekli maddelerin desorpsiyon izotermi ve nitrojen adsorpsiyon tayini bu maddelerin BET yüzey alanları, gözenek boyutu ve mikroporozite gibi özellikleri hakkında bilgi verir. Nitrojen adsorpsiyonu gravimetrik olarak ölçülür. Brunauer tarafından 5 ana izoterm tipi tanımlanmış olup, bu izotermiler farklı bağıl basınç ve sabit sıcaklıkta madde tarafından adsorbe edilen nitrojen molekülünün miktarı ile belirlenmiştir.

Azot adsorpsiyon analizi için, 0.1 g kil numunesi önce etüvde 110°C'de bırakılmış daha sonra 150°C'de ve sabit basınçta 3-4 saat tutularak gazı giderilmiştir. İzotermiler 77°K'de kaydedilmiştir.

5. SONUÇLAR

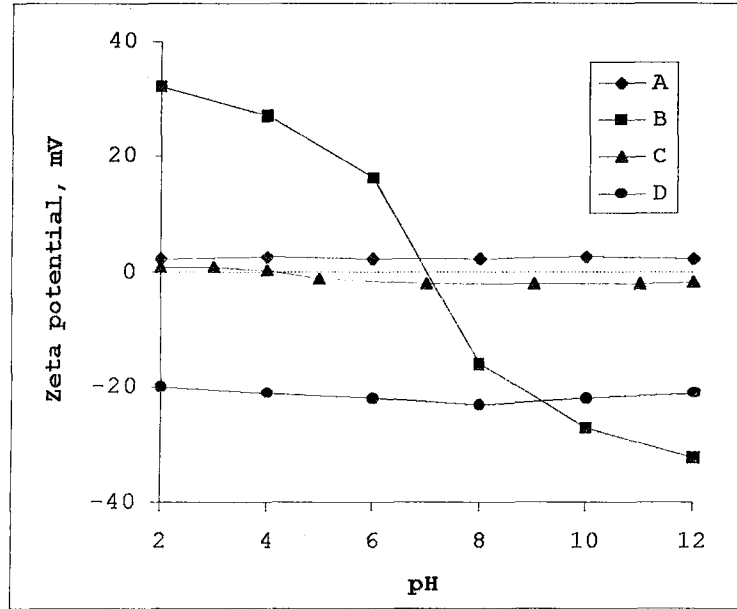
5.1. Giriş

Tez sırasında kullanılan killeri Bölüm 4’de belirtilen standart karakterizasyon metotları kullanılarak analiz edildiler. Bunlar zeta potansiyeli, X-Ray difraksiyonu, yüzey alanı ve partikül boyutu ölçümleridir. Killeri karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra killeri dört değişik ağır metalin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu bölümde bu karakterizasyon metotlarının sonuçları ile adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları sunulmuştur.

5.2. Manyetit ve Mag-Ht kilinin karakterizasyonu

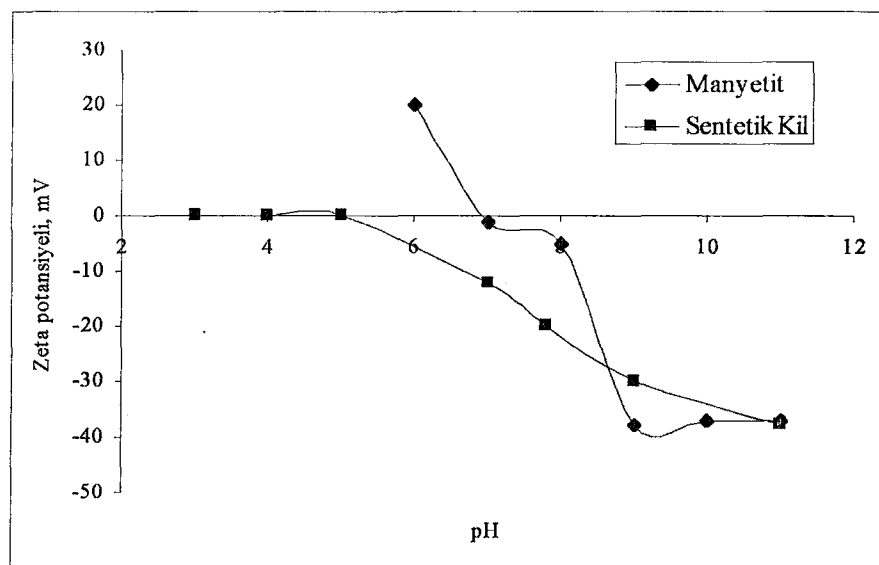
5.2.1. Zeta Potansiyeli Analizi Sonuçları

Bu tez kapsamında kullanılan killeri iyon değiştirme potansiyellerini görebilmek için zeta potansiyel (ζ) değerleri pH 2-12 arasında ölçtürülmüştür. Ancak bu sonuçlar verilmeden önce zeta potansiyelinin önemini anlamak için dört ayrı iyon değiştirici ve adsorbentin zeta potansiyel değerleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Verilen örnekler iyon değiştirici özelliği olmayan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve inorganik bir iyon değiştirici olan $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ’tır. Grafikten de görüldüğü gibi iyon değiştirici olmayan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ’ün zeta potansiyeli pH arttırıldıkça azalmıştır. Bu düşük ve yüksek pH değerlerinde H^+ and OH^- ‘nin adsorpsiyon etkisinden dolayıdır. Dolayısıyla $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ‘in *izoelektrik noktası* (i.e.n.) pH =7.0’dedir. Aynı grafikte iki değişik ticari olarak elde edilebilen organik iyon değiştirici verilmiştir. Şekil 5.1.a ve 5.1.d. Dowex 2x8 bilinen bir organik anyonik iyon değiştirici, Duolite C265 ise katyonik iyon değiştiricidir. (Engin, G.,2000) Her iki örnek de tüm pH’larda hemen hemen sabit bir değer elde edilmiştir. Son olarak iyi bir iyon değiştirici olan $(\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4)$ ’ın zeta potansiyeli verildi. Bu numunenin izoelektrik noktası pH 4’de gözlemlendi. Şekil 5.1.c’den görüldüğü gibi bu numune asidik ortamda anyonik, bazik ortamda ise katyoniktir. Dolayısıyla $(\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4)$ pH 4-8 aralığında amfoterik davranış sergilemektedir. (Răutiu, 1994).



Şekil 5.1. Zeta potansiyel değerleri (a) Dowex 2x8, (b) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (c) $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ve (d) Duolite C265 (Răutiu, 1994).

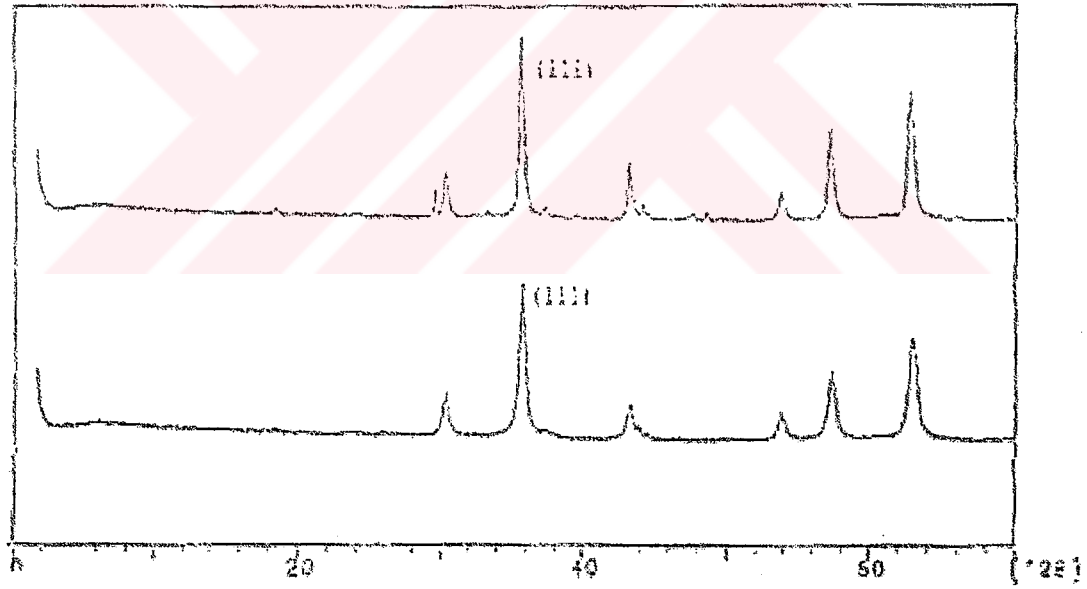
Bu tez kapsamında kullanılan hidrotalsit benzeri manyetik kil ve doğal manyetit zeta potansiyel grafikleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Zeta potansiyel modeline göre, zeta potansiyel değerinin 0'dan büyük olması numunenin anyonik, 0'dan küçük olması ise numunenin katyonik olduğunu göstermektedir. (Amphlett, 1964). Sentetik olarak elde edilen hidrotalsit benzeri manyetik kil ve doğal manyetit pH 2 ila 12 arasındaki değerleri Şekil 5.2'de görüldüğü gibidir.



Şekil 5.2. Hidrotalsit benzeri manyetik kil ve doğal manyetit zeta potansiyel grafikleri

5.2.2. X-Ray Difraksiyon (XRD) Analiz Sonuçları

Çalışılan iki numunenin X-Ray difraksiyon analizleri yapılmıştır. Böylece, hem sentezlenmiş kilin yapısı hem de doğal manyetit yapısı hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Numunelerin X-Ray difraktogramları Şekil 5.3’de verilmiştir. Kıyaslama yapabilmek amacıyla, veritabanında mevcut olan doğal manyetit X-Ray difraktogramı da bu şekilde gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, doğal manyetitin içinde bazı safsızlıklar bulunmaktadır. Bunun sebebi, Kayseri bölgesinden getirtilen doğal manyetitin herhangi bir işleme tabi tutulmadan ağır metal adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Sentezlenen hidrotalsit benzeri manyetik kilin yapısının doğal manyetite oldukça benzer olduğu görülmüştür. (111) noktasındaki karakteristik pik bunu göstermektedir. Ancak içinde bulunan kalsiyum tuzunun etkileri de gözlenmiştir. Oluşan piklerin inceliği sentezleme sırasında kristalizasyonun iyi bir şekilde olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 5.3. Killerin X-ray difraktogramları, (alttaki difraktogram manyetit’e, üstteki ise manyetik kile aittir).

5.2.3. Yüzey Alanı Analizi Sonuçları (BET)

Bu analiz ile kullanılan numunelerin yüzey alanları belirlenmiştir. Tablo 5.1’de elde edilen sonuçlar verilmiştir. Analizler TÜBİTAK’ta yaptırılmıştır.

Tablo 5.1. Yüzey alanı analizi sonuçları.

Numune	BET Yüzey Alanı, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Doğal manyetit	0.15
Sentezlenmiş kil	41.4

Tablo 5.1’den görüleceği gibi doğal manyetit ile sentezlenen manyetik kil arasında yüzey alanı bakımından çok büyük bir fark vardır. Bunun sebebi, kilin sentezlenmesi sırasında iki katman oluşturulmasındandır. Bu iki katman arasında iyonik çapı 22 pm olan Cl^- iyonu bulunmaktadır. Bu ara katmanın asıl yüzey alanı farkını oluşturduğu düşünülmektedir.

5.2.4. Partikül Boyutu Analizi Sonuçları

Sentezlenen kilin ortalama partikül boyutunun belirlenmesi amacıyla bu işlem gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.2’de partikül boyutları verilmiştir. Doğal manyetitin partikül boyutu ise elekten geçirilerek belirlenmiştir.

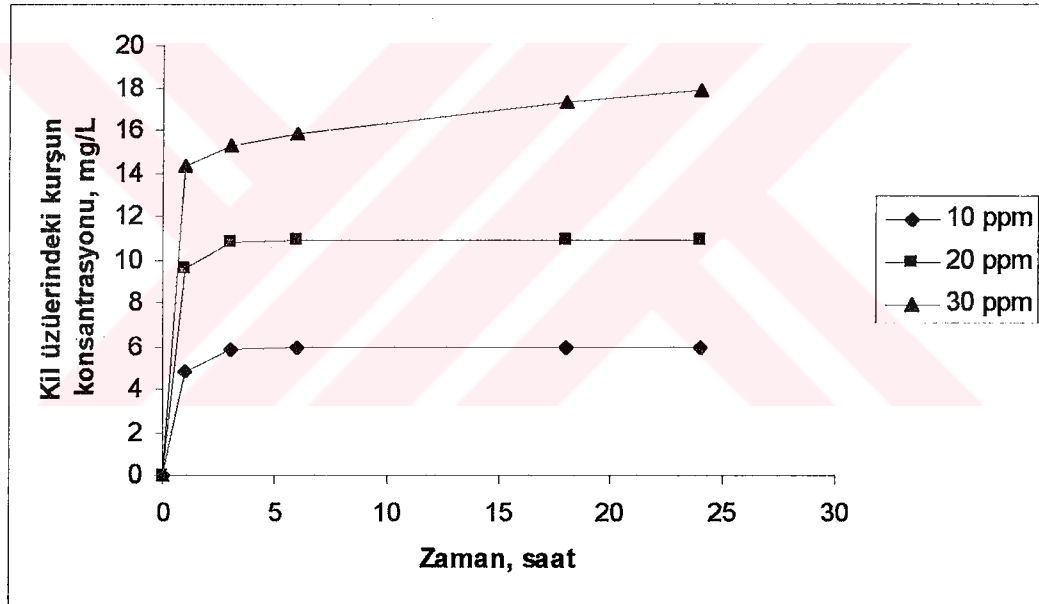
Tablo 5.2. Partikül boyutu sonuçları

Numune	Ortalama çap, μm	Özgül Yüzey Alanı, $\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$
Doğal manyetit	40’dan küçük çap	-
Sentezlenmiş kil	2.70	0.44

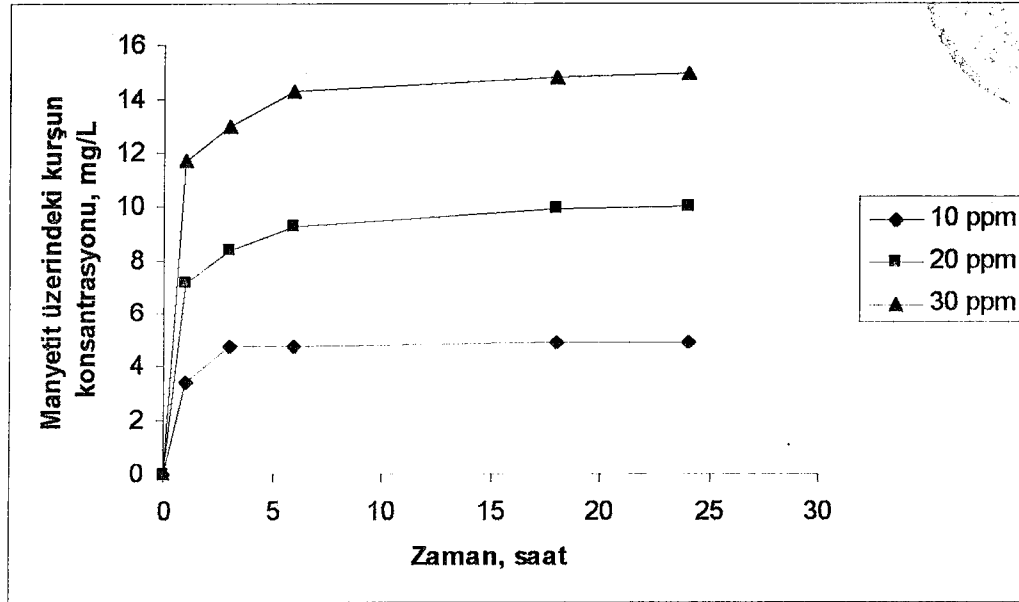
5.3. Adsorpsiyon ile Ağır Metal Giderimi

5.3.1. Kinetik Çalışmaları

Sentetik olarak elde edilen kilin ve doğal manyetitın başlangıç konsantrasyonunun verim hızı üzerine etkilerini ortaya koymak maksadıyla yapılan kinetik çalışmalarının sonuçları Şekil 5.4'de verilmiştir. Bu deneylerde giderme verimi genellikle yüksek olan kurşun çözeltisi ile çalışılmıştır. Görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyonlarda çözeltinin dengeye ulaşması için düşük konsantrasyonlara nazaran daha fazla zaman gerekmektedir. 10 saatlik bir sürenin dengeye ulaşmak için yeterli olduğu görülmüştür ancak laboratuardaki çalışma planına göre deneyler gece boyu yapılarak yaklaşık 18 saat sürmüştür.



Şekil 5.4a. Kurşun metali kullanılarak sentetik kil üzerinde yapılan kinetik çalışması

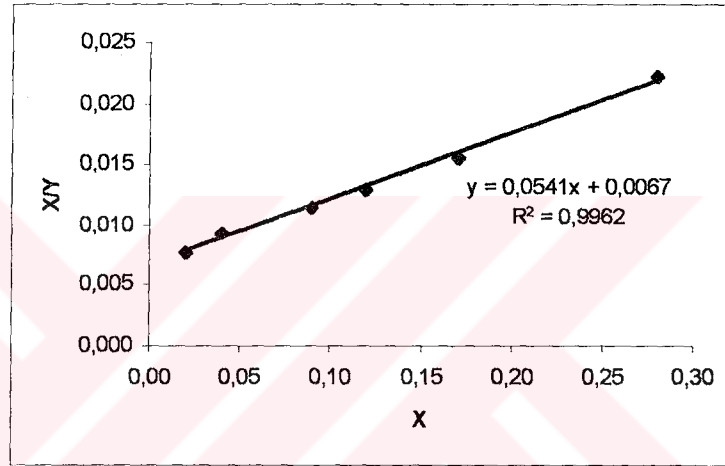
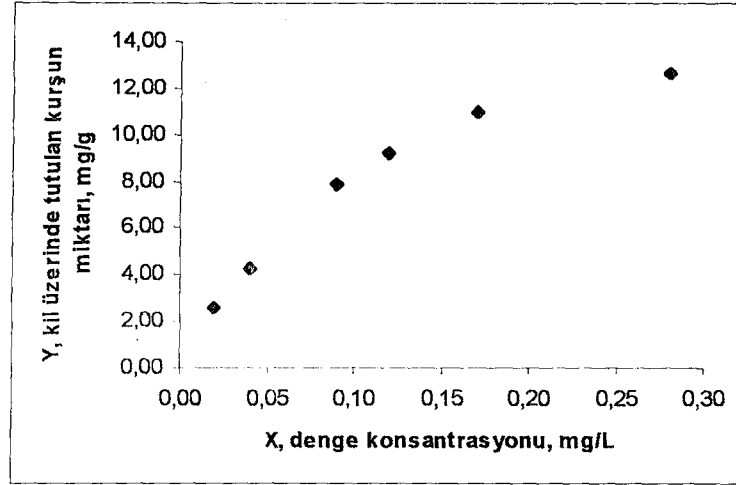


Şekil.5.4b. Kurşun metali kullanılarak manyetit üzerinde yapılan kinetik çalışması

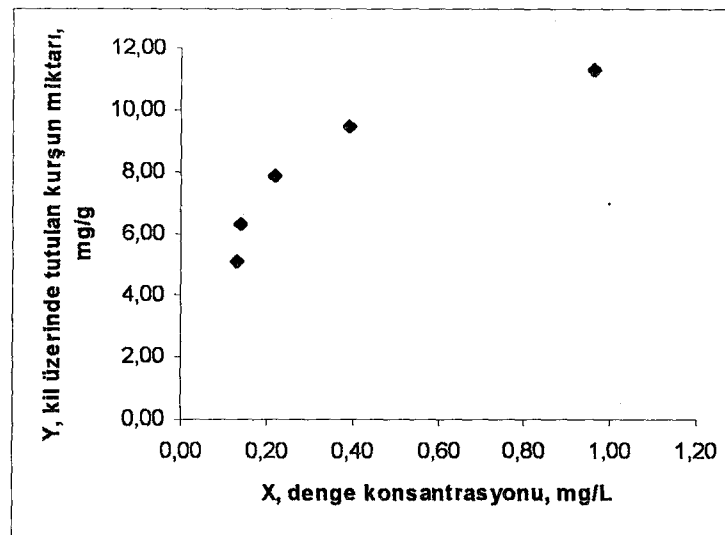
5.3.2. Kurşun Giderimi

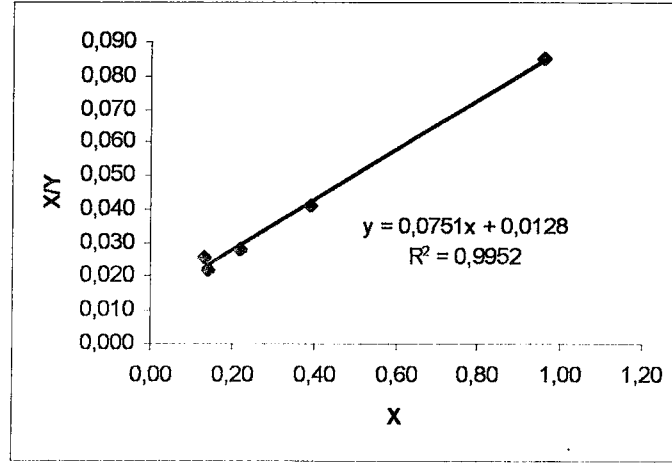
Kurşun gideriminde kullanılan adsorbentlerin kapasitelerini bulmak için, genel adıyla adsorpsiyon izotermi, kurşun çözeltisinin denge konsantrasyonları ile 1g adsorbent başına giderilen kurşun miktarı dataları grafik olarak gösterilmiştir (Şekil 5.5 ve 5.6). Görüldüğü gibi, kurşun konsantrasyonu arttıkça, adsorbent üzerine tutulmuş olan kurşun miktarı asimptota doğru gitmektedir.

Daha önce Bölüm 4’de verilen adsorpsiyon izotermi data üzerinde denenmiş ve en uygun izotermin Langmuir olduğu belirlenmiştir. Dataların birçoğu Freundlich izotermine uyum gösterdiyse de bu izoterm bize kullanılan adsorbentlerin kapasiteleri hakkında bir bilgi vermediği için Langmuir izotermi verilere uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.3’de özetlenmiştir.



Şekil .5.5. Sentetik kil kullanarak kurşun giderimi.





Şekil 5.6. Manyetit kullanarak kurşun giderimi.

Tablo 5.3. Kurşun giderimi sonuçları

Adsorbent	Kapasite, mg.g^{-1}	pH*	Türbidite, NTU	Konsantrasyon aralığı, mg.L^{-1}
Sentetik kil	18.48	7.5-7.8	61-97	5-30
Manyetit	13.32	7.5-7.8	24-49	5-30

*Verilen pH değeri proses tamamlandıktan sonraki değerdir.

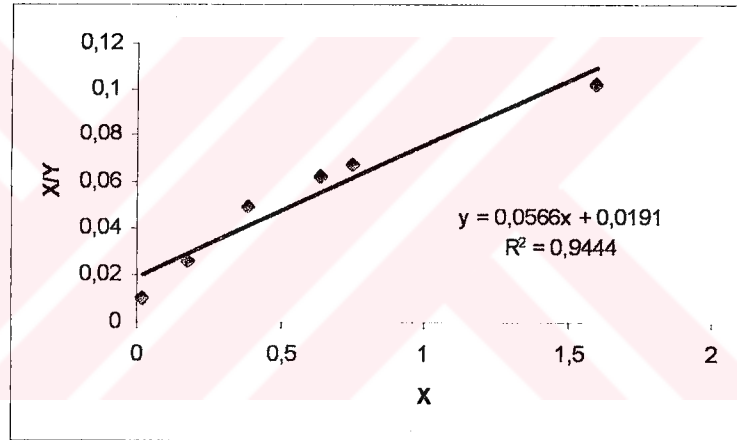
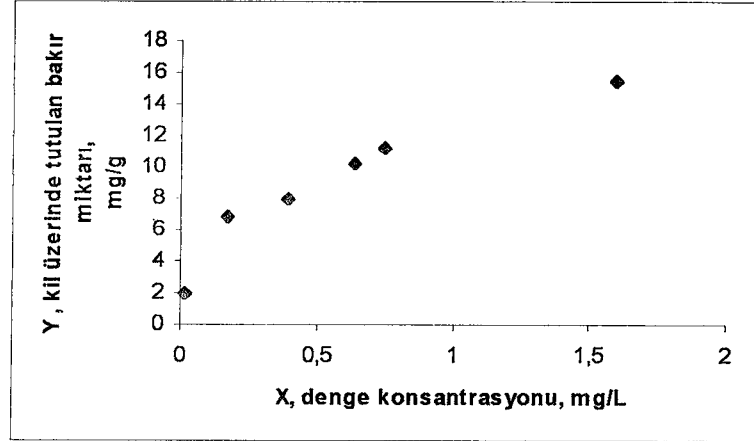
Deney sonucunda sentetik kilin 18.48 mg.g^{-1} tutma kapasitesine sahip iken manyetitin kapasitesinin 13.32 mg.g^{-1} olduğu görülmüştür. Kurşun çözeltisinin başlangıç pH'ı 6.4 olduğu için herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır.

5.3.3. Bakır Giderimi

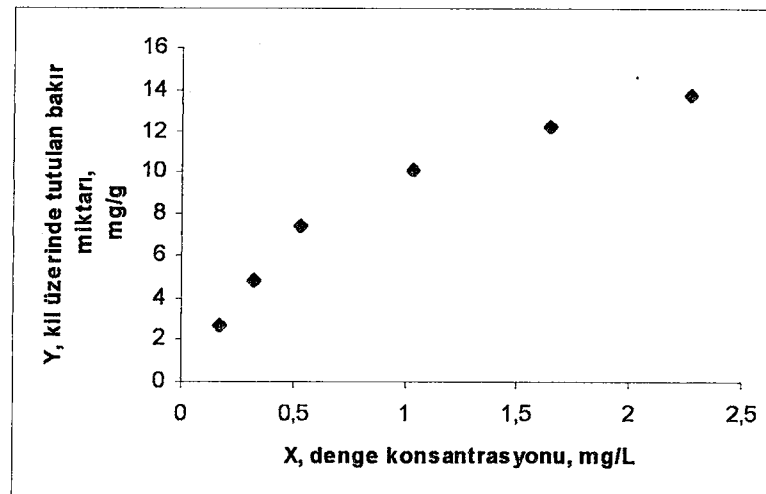
Bakır gideriminde kullanılan adsorbentlerin kapasitelerini bulmak için, genel adıyla adsorpsiyon izotermi, bakır çözeltisinin denge konsantrasyonları ile 1 g adsorbent başına giderilen bakır miktarı dataları grafik olarak gösterilmiştir (Şekil 5.7 ve 5.8). Grafikten de görüleceği üzere, bakır konsantrasyonu arttıkça, adsorbent üzerine tutulmuş olan bakır miktarı asimptota doğru gitmektedir.

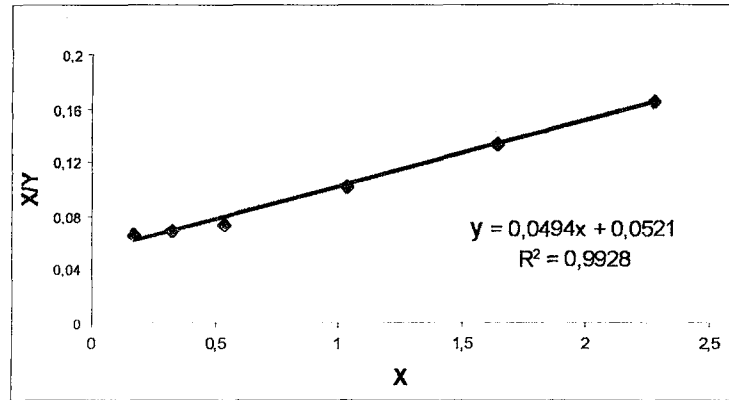
Bakır giderimi içinde daha önce Bölüm 4'de verilen adsorpsiyon izotermi data üzerinde denenmiş ve en uygun izotermin Langmuir olduğu belirlenmiştir.

Dataların birçoğu Freundlich izotermine uyum gösterdiyse de bu izoterm bize kullanılan adsorbentlerin kapasiteleri hakkında bir bilgi vermediği için Langmuir izotermi verilere uygulanmıştır. Sonuçlar, Tablo 5.4’de özetlenmiştir.



Şekil 5.7. Sentetik kil kullanarak bakır giderimi.





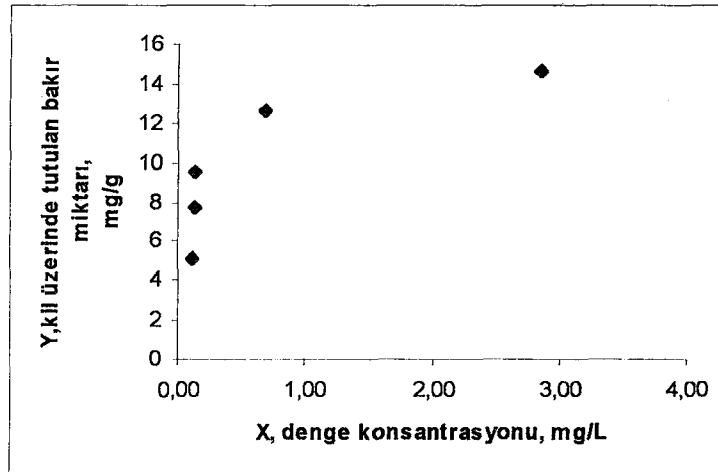
Şekil 5.8. Manyetit kullanarak bakır giderimi.

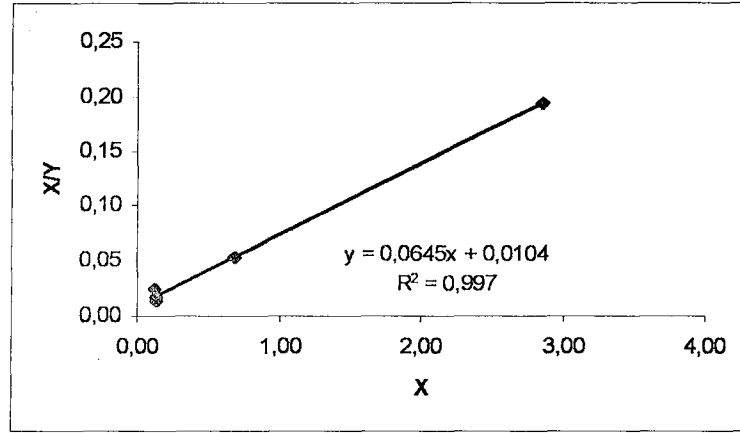
Tablo 5.4. Bakır giderimi sonuçları

Adsorbent	Kapasite, mg.g^{-1}	pH	Türbidite, NTU	Konsantrasyon aralığı, mg.L^{-1}
Sentetik kil	20.24	6.6-6.9	10-230	5-30
Manyetit	17.67	6.6-6.9	1-10	5-30
Sentetik kil	15.50	4.5*	16-30	5-30
Manyetit	14.32	4.5*	8-13	5-30

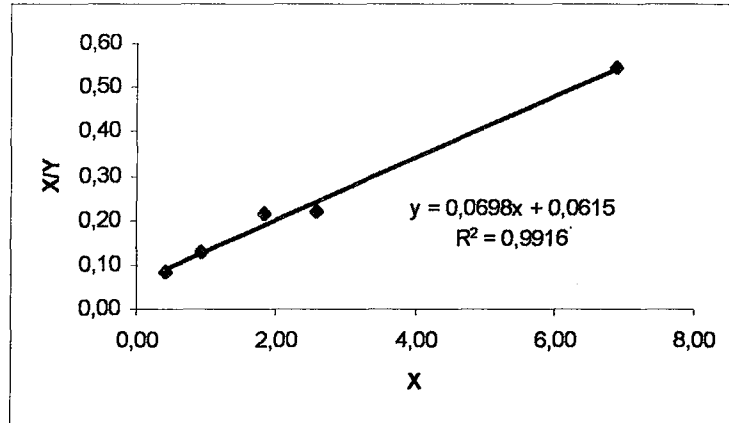
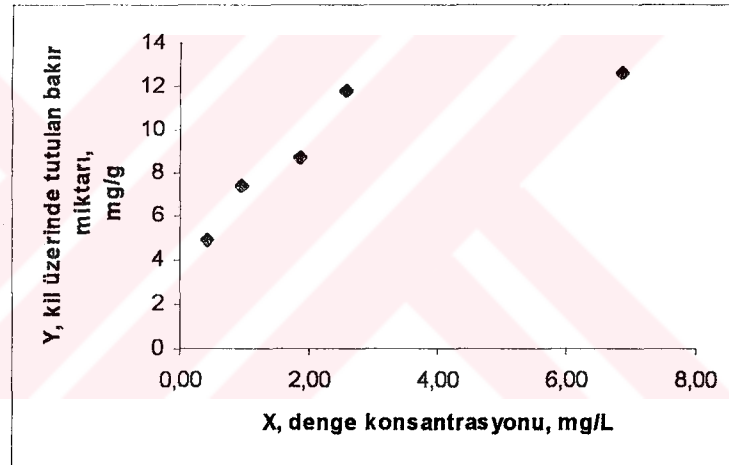
*Başlangıç pH değeridir.

Deney sonuçlarından görüleceği üzere sentetik kille giderme verimi %94 mertebesindeyken bu değer manyetitte %99 civarındadır. Yapılan deneylerde killerin kapasitesi belirlenirken bakırın sudaki özellikleri göz önüne alınarak çökelek oluşabileceğinden pH'ı 4.5 a düşürülüp deneyler tekrarlanmıştır. pH düşürüldükten sonra yapılan deneylerde, kapasitenin düştüğü görülmüştür buda yüksek pH'larda çökmenin olduğunu ortaya çıkarmıştır Sonuçlar Tablo 5.4 ve Şekil 5.9, 5.10' da verilmiştir.





Şekil 5.9. Sentetik kil kullanarak bakır giderimi, başlangıç pH değeri 4.5.

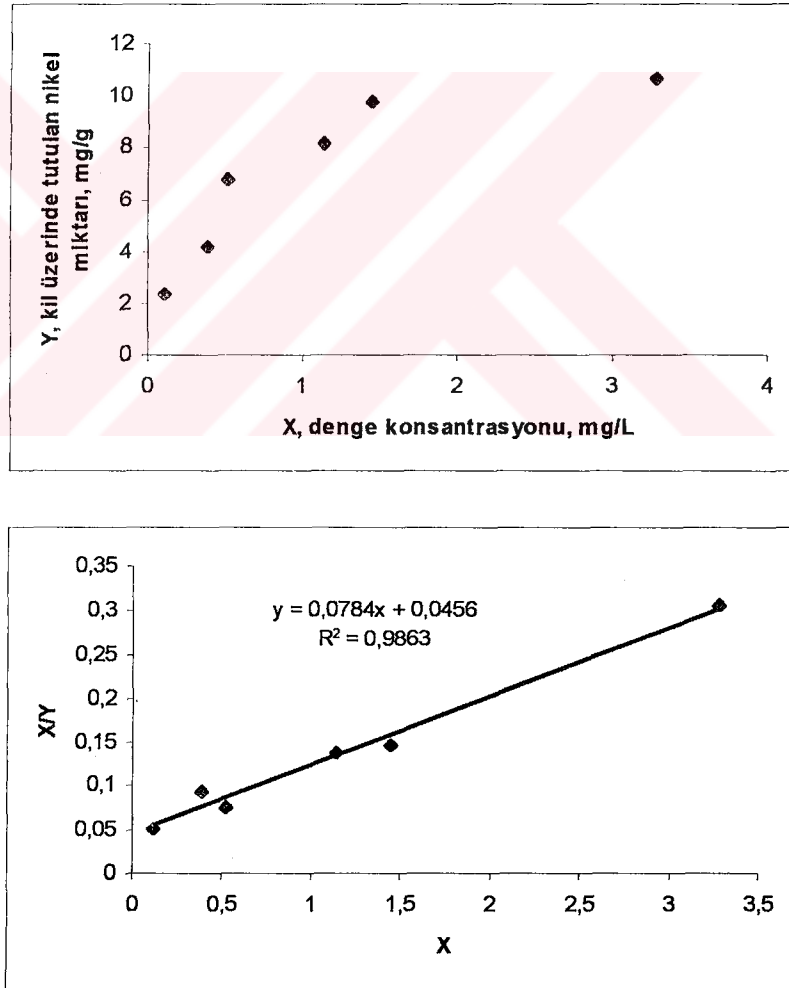


Şekil 5.10. Manyetit kullanarak bakır giderimi, başlangıç pH değeri 4.5.

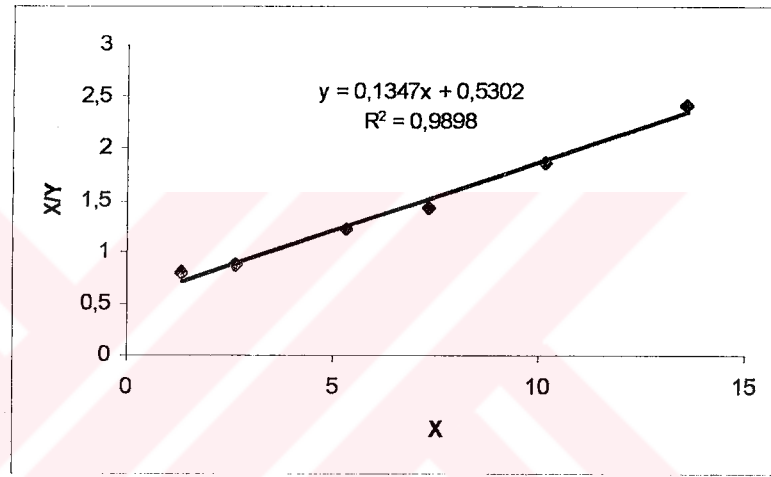
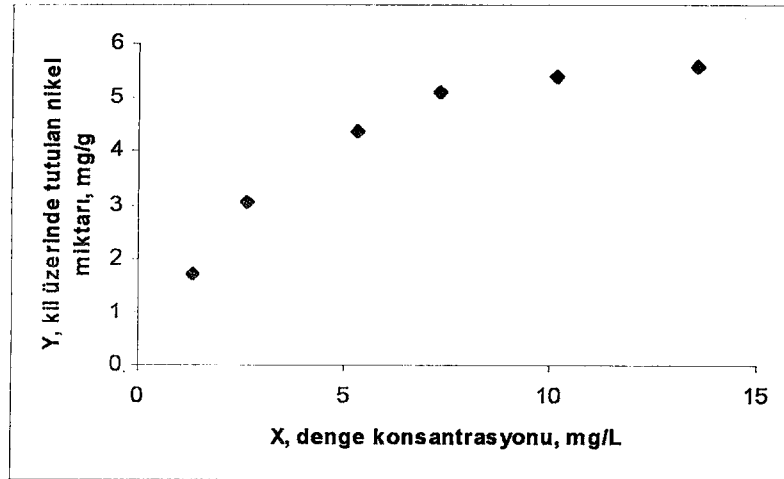
5.3.4. Nikel Giderimi

Nikel gideriminde kullanılan adsorbentlerin kapasitelerini bulmak için, adsorpsiyon izotermi, nikel çözeltisinin denge konsantrasyonları ile 1 g adsorbent başına giderilen nikel miktarı dataları grafik olarak gösterilmiştir (Şekil 5.11 ve 5.12). Yapılan deney sonuçlarına göre, nikel konsantrasyonu arttıkça, adsorbent üzerine tutulmuş olan nikel miktarı asimptota doğru gitmektedir.

Adsorpsiyon izotermi data üzerinde denenmiş , bakır ve kurşun giderimin de olduğu gibi en uygun izotermi Langmuir olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar, Tablo 5.5’de özetlenmiştir.



Şekil 5.11. Sentetik kil kullanarak nikel giderimi.



Şekil 5.12. Manyetit kullanarak nikel giderimi.

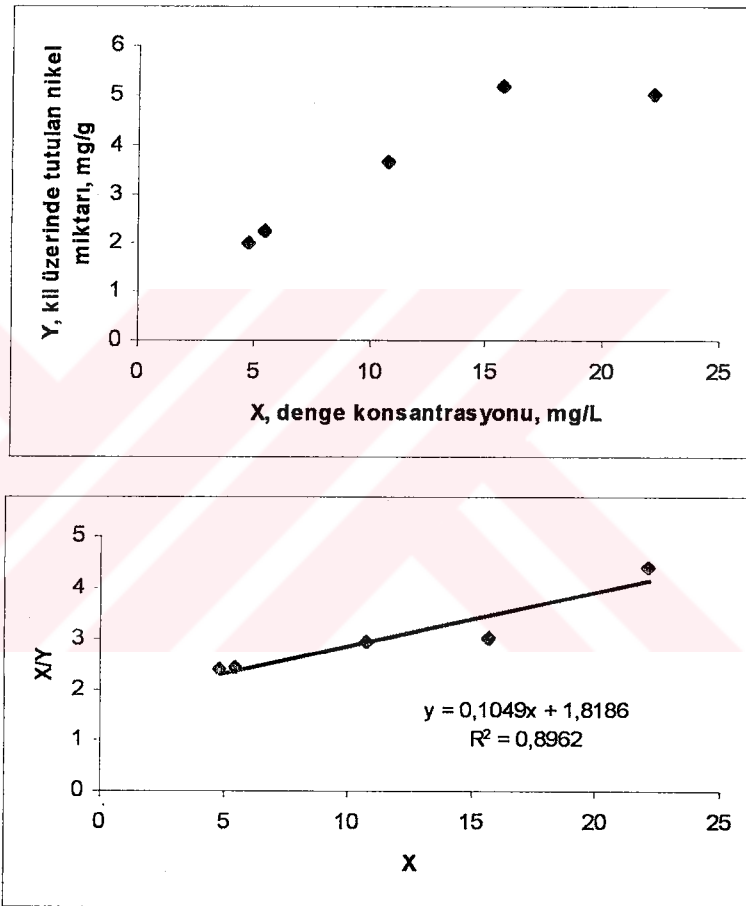
Tablo 5.5. Nikel giderimi sonuçları

Adsorbent	Kapasite, mg.g^{-1}	pH	Türbidite, NTU	Konsantrasyon aralığı, mg.L^{-1}
Sentetik kil	12.76	7.4-7.56	48-93	5-30
Manyetit	7.42	7.4-7.55	8-19	5-30
Sentetik kil	9.53	4.5*	22-28	5-30
Manyetit	6.99	4.5*	12-23	5-30

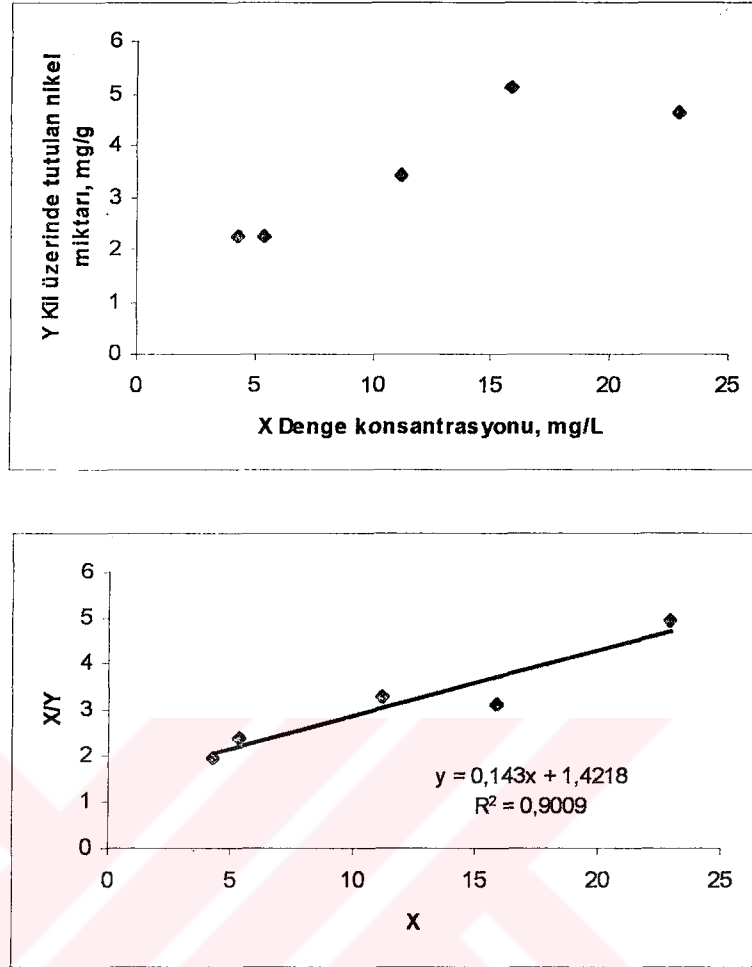
*Başlangıç pH değeridir.

Nikel gideriminde sentetik kilin tutma kapasitesi 12.76 mg.g^{-1} olarak hesaplanmış, bu değer manyetit de 7.42 mg.g^{-1} olarak bulunmuştur.

Yapılan deneylerde killerin kapasitesi belirlenirken nikelin sudaki özellikleri göz önüne alınarak çökelek oluşabileceğinden pH'ı 4.5'a düşürülüp deneyler tekrarlanmıştır. Çözeltinin pH düşürüldükten sonra tutma kapasitesi sentetik kil için 9.53 mg.g^{-1} manyetit için 6.99 mg.g^{-1} dur. pH düşürüldükten sonra yapılan deneylerde, kapasitenin düştüğü gözlenmiştir buda yüksek pH' larda çökelmenin olduğu varsayımını doğrulamıştır. Sonuçlar Tablo 5.5 ve Şekil 5.13 ve 5.14 de verilmiştir.



Şekil 5.13. Sentetik kil kullanarak nikel giderimi, başlangıç pH değeri 4.5.

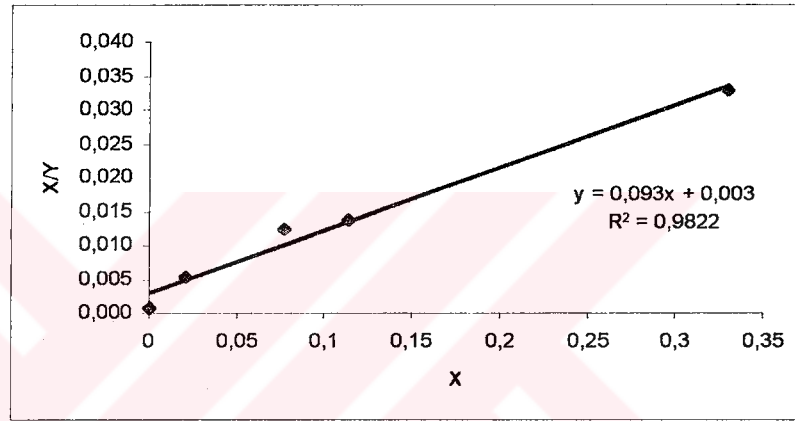
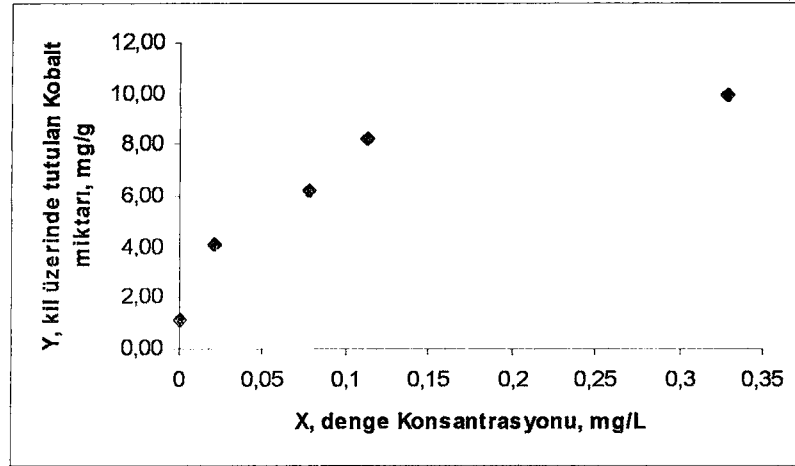


Şekil 5.14. Manyetit kullanarak nikel giderimi, başlangıç pH değeri 4.5.

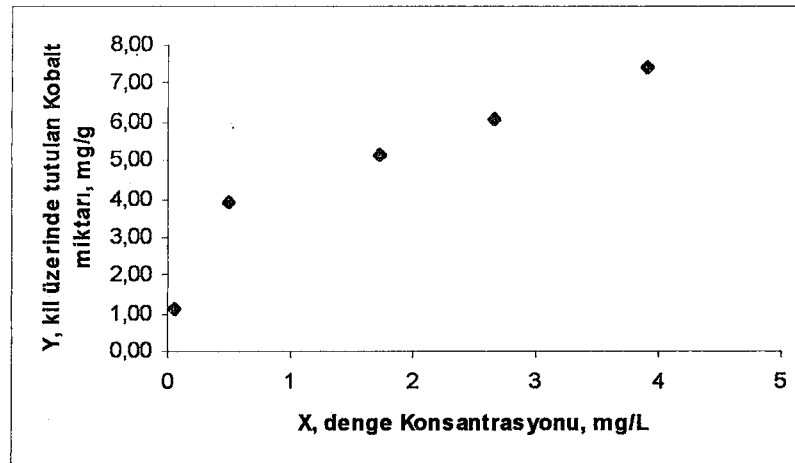
5.3.5. Kobalt Giderimi

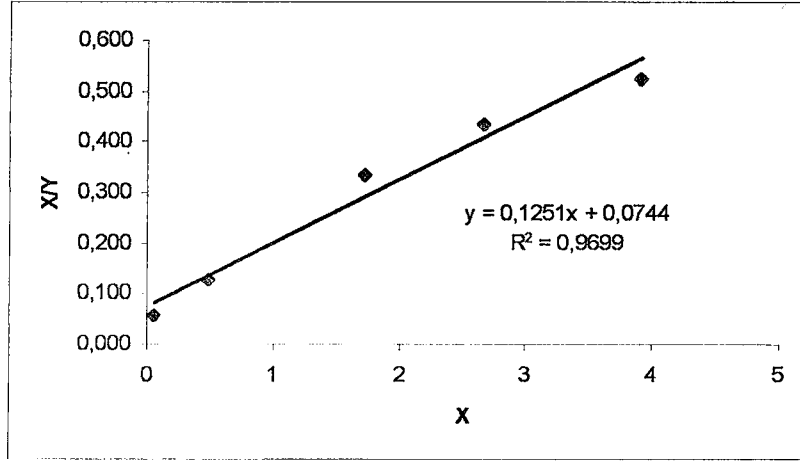
Kobalt gideriminde kullanılan adsorbentlerin kapasitelerini bulmak için, adsorpsiyon izotermi, kobalt çözeltisinin denge konsantrasyonları ile 1 g adsorbent başına giderilen kobalt miktarı dataları grafik olarak gösterilmiştir (Şekil 5.15 ve 5.16). Grafikte görüldüğü üzere, kobalt konsantrasyonu arttıkça, adsorbent üzerine tutulmuş olan kobalt miktarı asimptota doğru gitmektedir.

Daha önce Bölüm 4’de verilen adsorpsiyon izotermi data üzerinde denenmiş ve en uygun izotermin Langmuir olduğu belirlenmiştir. Dataların birçoğu Freundlich izotermine uyum gösterdiyse de bu izoterm bize kullanılan adsorbentlerin kapasiteleri hakkında bir bilgi vermediği için Langmuir izotermi verilere uygulanmıştır. Sonuçlar, Tablo 5.6’de özetlenmiştir.



Şekil 5.15. Sentetik kil kullanarak kobalt giderimi.





Şekil 5.16. Manyetit kullanarak kobalt giderimi.

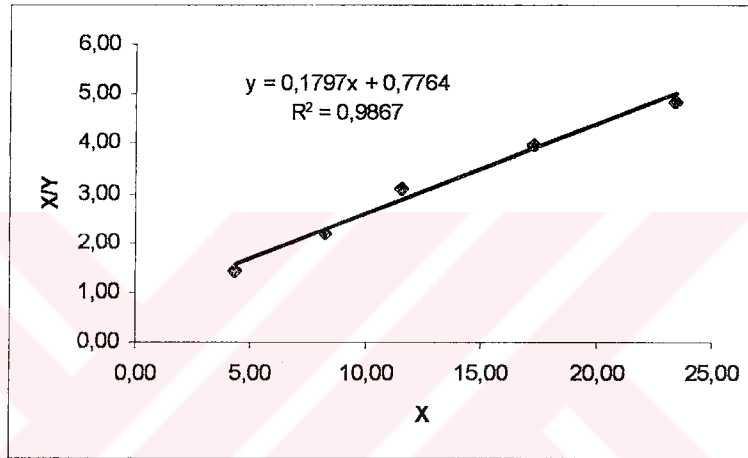
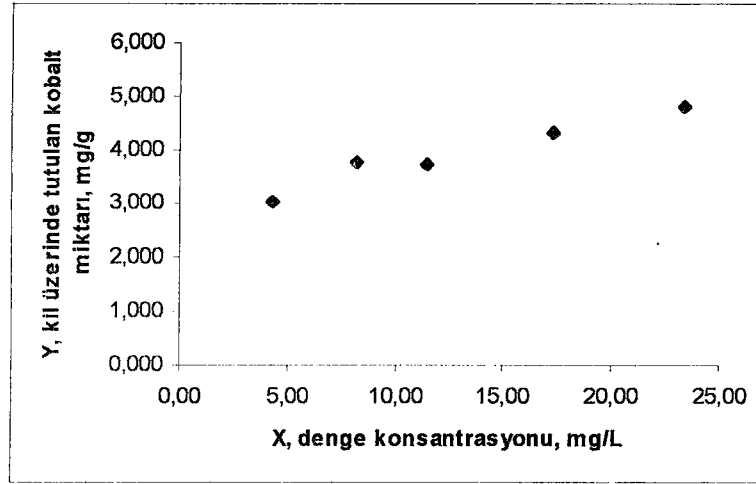
Tablo 5.6. Kobalt giderimi sonuçları

Adsorbent	Kapasite, mg.g ⁻¹	pH	Türbidite, NTU	Konsantrasyon aralığı, mg.L ⁻¹
Sentetik kil	10.75	7.5	12-98	5-30
Manyetit	7.99	7.5	1-12	5-30
Sentetik kil	5.56	4.5*	32-46	5-30
Manyetit	4.31	4.5*	14-23	5-30

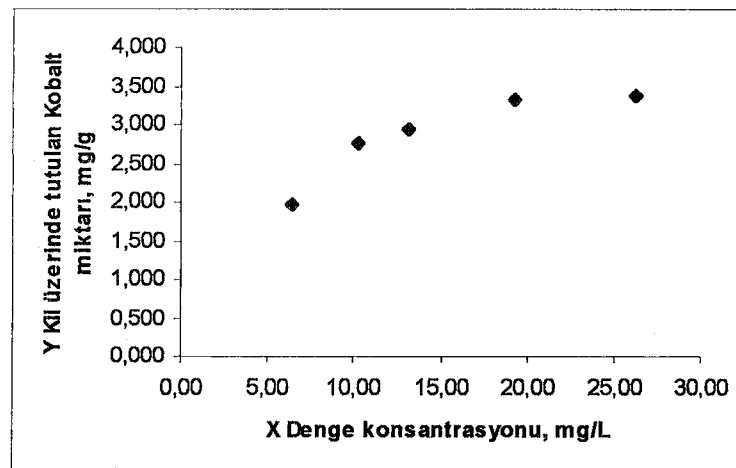
*Başlangıç pH değeridir.

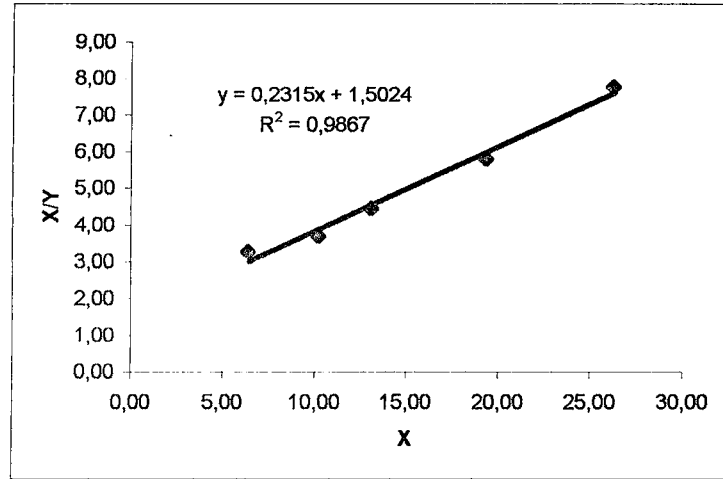
Sentetik kil kullanarak kobalt giderme verimi %98 iken, manyetit kullanıldığında giderim verimi %96 dır.

Yapılan deneylerde killerin kapasitesi belirlenirken kobaltın sudaki özellikleri göz önüne alınarak çökelek oluşabileceğinden pH'ı 4.5 a düşürölüp deneyler tekrarlanmıştır. pH düşüröldükten sonra yapılan deneylerde, kapasitenin düştüğü görölmüştür buda yüksek pH'larda çökelpmenin olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sonuçlar Tablo 5.6 ve Şekil 5.17 ve 5.18 de verilmiştir.



Şekil 5.17. Sentetik kil kullanarak kobalt giderimi, başlangıç pH değeri 4.5.





Şekil 5.18. Manyetit kullanarak kobalt giderimi, başlangıç pH değeri 4.5.

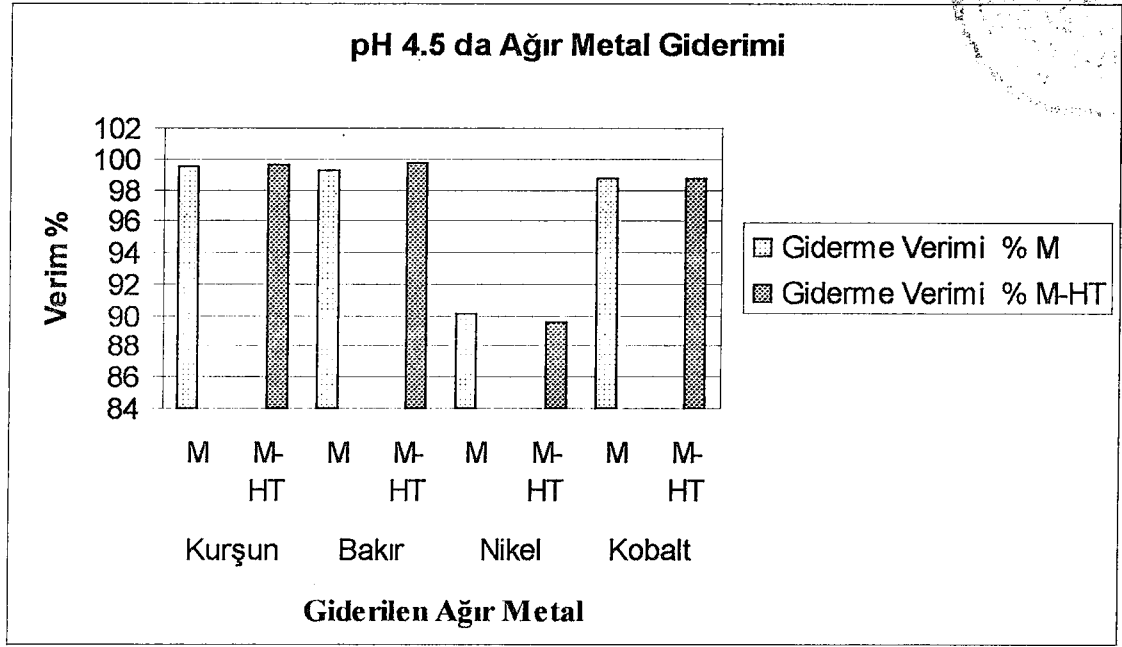
6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada doğal manyetit ve manyetik özelliğe sahip sentetik kilin fiziksel karakteri ve iyon değiştirici özelliği araştırılmıştır. Bu amaçla dört farklı ağır metal içeren çözeltiler hazırlanmıştır ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , NiSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Kil numunesinin ve doğal manyetitin bu ağır metalleri adsorblama derecesi tayin edilmiştir.

Çalışma sırasında kullanılan killerin fiziksel ve kimyasal yapılarını anlamak için; standart karakterizasyon metotları olan; zeta potansiyeli, X-Ray difraksiyonu, yüzey alanı ve partikül boyutu ölçümleri kullanılmıştır. Kil numunesinin ve doğal manyetitin iyon-değiştirici özellikleri zeta potansiyel analizi ile tayin edilmiştir. X-Ray difraksiyon analizleri ile sentezlenmiş kilin ve doğal manyetitin yapısı hakkında bilgi sahibi olunmuştur. X-Ray analizi sonucu doğal manyetitin içinde safsızlıkların olduğu görülmüştür. Kayseri bölgesinden getirilen doğal manyetitin bu şekilde kullanımı, herhangi bir işleme tabi tutulmadan ağır metal adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesi içindir. X-Ray difraksiyon analizleri sonucu sentezlenen hidrotalsit benzeri manyetik kilin yapısının doğal manyetite oldukça benzer olduğu görülmüştür. Yüzey alanı(BET)analizi sonucu, doğal manyetit ile sentezlenen manyetik kil arasında yüzey alanı bakımından çok büyük bir fark olduğu görülmüştür. Aradaki bu fark kilin sentezlenmesi sırasında iki katman oluşturulmasından kaynaklanmaktadır. Bu iki katman arasında Cl^- iyonu bulunmaktadır. Partikül boyutu analizi ile sentezlenene kilin ortalama partikül çapı belirlenmiştir. Analiz sonucu sentezlenen kilin ortalama partikül çapı $2.70 \mu\text{m}$ iken elekten geçirilen doğal manyetitin ki ise $40 \mu\text{m}$ 'den küçüktür.

Killerin karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra killere dört değişik ağır metalin adsorpsiyonu çalışılmıştır.

Analiz sonuçları göstermiştir ki ; doğal ve sentetik kil bu dört farklı ağır metal bileşiklerini %99 gibi çok yüksek bir oranda giderme verimine sahiptir.



Şekil 6.1. Manyetit ve sentetik kil kullanarak ağır metal giderimi, başlangıç pH değeri 4.5.

Ağır metallerin giderimi için çevre mühendisliğinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. İndirgeme – Çökeltme Yöntemi, Yükseltgenme – Çökeltme Yöntemi, Nötralizasyon – Çökeltme Yöntemi, İyon Değişimi gibi. Ancak bu yöntemlerin çoğu hem çok kademeli hem de pahalı yöntemlerdir. Düşük konsantrasyonlarda sentetik kil ve manyetitin kullanımı tavsiye edilir.

Ağır metal gideriminde doğal manyetit ve sentetik kilin kullanımı yukarıda anlatılan klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça düşük maliyetli bir arıtma şeklidir.

Doğal manyetit ülkemizde özellikle Kayseri bölgesinde oldukça sık bulunan bir malzemedir. Manyetik özelliğe sahip sentetik kilin ise laboratuvar şartlarında elde edilmesi kolaydır.

Normal koşullarda adsorpsiyonda partikül boyutu küçük olan adsorbentleri tutmak zordur. Ancak bu çalışmada kullanılan kil manyetik özelliği nedeniyle mıknatısla sudan kolayca uzaklaştırılabilmekte ve ayrıca bir çökeltmeye ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu da kullanılan kilin diğer ağır metal giderme yöntemleriyle kıyaslandığında en avantajlı yönüdür.

KAYNAKLAR

Amphlett, C.B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1964

Anderson, N.J., Kolaric, L.O., Bolto, B.A., Chin, C.T. and Priestly, A.J., Magnetic microparticles in water treatment, *Water Supply*, **12**, p:253-262, 1994

Catalette, H., Dumonceau, J. and Ollar, P., Sorption of cesium, barium, europium on magnetite, *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**, p:151-159, 1998

Carlino, S., Chemistry between the sheets, Chemistry in Britain, September, p:59-62, 1997

Chibwe, M. and Jones, W., the synthesis, Chemistry and Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides, *Elsevier Science Publishers*, p:67-77, 1990

Clark, W.J. Ve Ark., Water Supply And Pollution Control, 2nd Ed., International Textbook Company, 285-566, 1971

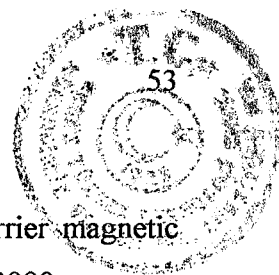
Criscenti, L.J and Sverjensky, D.A, A single-site model for divalent transition and heavy metal adsorption over a range of metal concentrations, *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, p:329-352, 2002

D.S.İ., Metal Kaplama Sanayii Atık Suları, D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma Ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, Ki-703, 1980

Dugan, P.R., Biochemical Ecology Of Water Pollution, Plenum Press, U.S.A., 12, 33-36, 57, 1972

Eckenfelder, W.W. Jr, Burleson, N.K. and Malina, J.F., Tertiary Treatment of Secondary Industrial Effluents by Activated Carbon, *23rd PIWC*, p: 474-483, 1966

Engin, G., Development of Anionic clays for water treatment, Imperial College of Science, Technology & Medicine Department of Chemical Engineering & Chemical Technology, 2000



Feng, D., Aldrich, C., Tan, H., Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates, *Hydrometallurgy*, **56**, p:359-368, 2000

Gurnhan, C.F., Industrial Waste Water Control, Academic Press, U.S.A., 169-199, 221-285, 339-357, 1965

Lazaridis, N.K, Matis, K.A. and Webb, M., Floatation of metal-loaded clay anion-exchangers. Part I: the case of chromates, *Chemosphere*, **42**, p:373-378, 2001.

Miyata, S., Physico-Chemical properties of Synthetic Hydrotalcites in relation to Composition, *Clays and Clays Minerals*, **28**, p: 50-56, 1980

Ooukubo, A., Ooi, K. and Hayashi, H., Preparation and phosphate ion exchange properties of a hydrotalcite-like compound, *Langmuir*, **9**, p:1418-1422

Ortiz, N., Pires, M.A.F. and Bressiani, J.C., Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment, *Waste Management*, **21**, p: 631-635

Ouki, S.K. and Kavannagh Mark, Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Waste Management&Research*, **15**, p:383-394, 1996

Papelis , C., Cation and anion sorption on granite from the project Shoal test Area, near Fallon, Nevada, USA, *Advances in Environmental Research*, **5**, p: 151-166, 2001.

Patterson, J.W., Waste Water Treatment, Science Publishers Inc., U.S.A., 69-81, 113-125, 247-255, 43-55, 59-67, 129-137, 1977

Pehlivan, E., Ersoz, M., Pehlivan, M., Yıldız, S. and Duncan H.J., The effect of pH and temperature on the zinc(II), cadmium(II), and Aluminum(III) onto new metal-ligand complexes of sporopollenin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **170**, p:320-325, 1995



Pekin, B., Biyokimya Mühendisliği (Temel İlkeler), E.Ü. Kimya Fak. Yayınları, İzmir, 254-260, 272-274, 1983

Rauti, R., White, D.A., Adeleye, S.A and Adkins, L., The use of zeta potential measurements in inorganic ion exchange studies, *Hydrometallurgy*, **35**, p:361-374, 1994

Rhee, S.W., Kang, M.J., Kim, H. And Moon, C.H., Removal of aquatic chromate ion involving rehydration reaction of calcined layered double hydroxide, *Environmental Technology*, **18**, p:231-236, 1997

Seida, Y. and Nakano, Y., Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron, *Water Research*, **35**, 5, p: 1487-1494, 2000

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Tablo 1.1. SKKY Su Kalite Sınıfları, *Türk Çevre Mevzuatı*, 1988

Ulibarri, M.A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosin, M.C., Cornejo, J., Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Applied Clay Science*, **18**, p:17-27, 2001

Wachinski, A.M. and Etzel, J.E., Environmental ion-exchange: Principles and Design, CRC Pres, USA, 1997

Webb, P.A. and Orr, C., Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997

White, D.A. and Athanasiou, G., Removal of heavy metals using magnetic flocs, *Institution of Chemical Engineers*, **78**, p:149-152, 2000

ÖZGEÇMİŞ



İstanbul'da doğan Özlem ŞAHİN GÜRBÜZ, ilkokul, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1992 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 1996 yılında mezun oldu. 2001 yılı Şubat ayında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Özel bir firmada Kalite ve Çevre Yönetim Sistemleri alanında çalışmaktadır.

