T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ AĞIR METALLERİN ÇEŞİTLİ ADSORBANLAR KULLANILARAK GİDERİLMESİ

ESMA BURCU RONA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

DANIŞMAN
DOÇ. DR. EMEK MÖRÖYDOR DERUN

İSTANBUL, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ AĞIR METALLERİN ÇEŞİTLİ ADSORBANLAR KULLANILARAK GİDERİLMESİ

Esma Burcu RONA tarafından hazırlanan tez çalışması 17.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve anlayış gördüğüm ve beni destekleyip motive eden danışman hocam Doç. Dr. Emek Möröydör Derun'a laboratuvar çalışmalarım sırasında ve derslerde büyük destek gördüğüm sayın hocalarım Araştırma Görevlisi Meral Yıldırım'a ve Dr. Öğretim Üyesi Tuğçe Şenberber'e,

Manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve mesai arkadaşlarıma,

Teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Mayıs, 2019

Esma RONA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ v
KISALTMA LİSTESİ vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
ÇİZELGE LİSTESİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xiii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 2
1.2 Tezin Amacı 8
1.3 Hipotez 9
BÖLÜM 2
AĞIR METAL TEHLİKESİ 10
2.1 Bakır 13
2.2 Çinko 15
2.3 Nikel 17
2.4 Türkiye'de Ağır Metal Kirliliği 18
BÖLÜM 3
AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ 21
3.1 Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon 22
3.2 İyon Değişimi 22
3.3 Ters Osmoz 23
3.4 Elektrokimyasal Metotlar 23
3.5 Pıhtılaşama/ Koagülasyon ve Flokulasyon 24
3.6 Biosorpsiyon 24
BÖLÜM 4
ADSORPSİYON 25

4.1 Adsorpsiyon Mekanizması 25
4.2 Adsorpsiyon Çeşitleri 26
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon 26
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon 27
4.2.3 İyonik Adsorpsiyon 27
4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 27
4.3.1 Adsorbat özellikleri 28
4.3.2 Adsorban özellikleri 28
4.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri 29
4.3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri 30
4.4 Düşük Maliyetli Adsorbanlar 31
4.4.1 Uçucu Kül 31
4.4.2 Taban Külü 31
4.4.3 Boraks Çamuru 32
BÖLÜM 5
MATERYAL VE YÖNTEM 33
5.1 Atık Su 33
5.2 Boraks Çamuru 33
5.3 Taban külü 34
5.4 Kullanılan Cihazlar 34
5.4.1 Etüv (İnkübatör) 34
5.4.2 Elek Çalkalayıcı 34
5.4.3 BET (Brunauer Emmett and Teller) 34
5.4.4 Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi (ICP-OES) 35
5.5 Deneysel Çalışmalar 35
5.5.1 Optimum pH tespiti 36
5.5.2 Farklı Adorbanlarla Ağır Metal Giderimi 36
5.5.2.1 Boraks Çamuru 36
5.5.2.2 Taban Külü 36
5.5.3 ICP Analizleri 37
BÖLÜM 6
DENEY SONUÇLARI 38
6.1 Ağır Metal Giderim Yüzdesi 38
6.2 Adsorpsiyon İsotermleri 41
6.2.1 Langmuir İzotermi 41

6.2.2 Temkin izotermi 46
6.2.3 Freundlich İzotermi 50
6.2.4 Harkins-Jura İzotermi 53
6.3 Adsorpsiyon Kinetiği 56
6.3.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model 57
6.3.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model 61
BÖLÜM 7
SONUÇ VE ÖNERİLER 65
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ 73

SİMGE LİSTESİ

A_H	Harkins-Jura sabiti
A_t	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
Å	Ångstrom
b_t	Temkin izoterm sabiti
B_H	Harkins-Jura sabiti
B	Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı sabit
°C	Santigrat derece
µm	Mikron
C_e	Aadsorplanana maddenin denge anındaki derişimi
C_o	Adsorblana maddenin başlangıç derişimi
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekare
cm^3	Santimetreküp
dk	Dakika
g	Gram
K	Kelvin
k_1	Birinci derece kinetik hız sabiti
k_2	İkinci derece kinetik hız sabiti
K_d	Dağılım katsayıları
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir isotermi
L	Litre
m	Adsorbanın ağırlığı
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
N	Avagadro sayısı
n	Freundlich heterogenlik faktorü
ng	Nano gram
nm	Nanometre
pH	Asitlik bazlık ölçütü
ppm	1 litredeki miligram madde miktarı
q_e	Adsorbatın dengeye ulaştığındaki adsorpsiyon kapasitesi
q_m	Adsorbatın adsorpsiyon kapasitesi
R	İdeal Gaz Sabiti (8.314J/mol/K)
R_L	Sabit ayırma faktörü

S	Yüzey alanı
T	Sıcaklık
V	Çözelti hacmi
W	Watt
ΔG^0	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔH^0	Entalpi Değişimi
ΔS^0	Entropi Değişimi

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda Katı Madde
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BKC	Benzalkonyum Klorür
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CFB	Sirkülasyonlu Akışkan Yatak (Circulated Fluidized Bed)
CPC	Setilpridinyum Klorür
CPC	Setilpridinyum Klorür
CSC	Kokonat Kabuğu Kömürü (Coconut Shell Charcoal)
DKR	Dubinin-Kaganer-Radushkevich
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
XRD	X Işını kırınımı (X-ray Diffraction)
ICP	Endüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
IR	Kızılötesi (Infrared)
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBAS	Metilen Mavisi Yüzey Aktif Maddeler (Methylene Blue Active Substances)
NQ	Doğal Kuartz (Doğal Quartz)
OES	Optik Emisyon Spektrometresi (Optical Emission Spectrometer)
ppm	milyonda bir (part per million)
rpm	dakikadaki dönüş (rounds per minute)
XRF	X-ışını floresan (X-ray Fluorescence)
YSA	Yapay Sinir Ağı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Bakır Küpler [27] ... 13
Şekil 2.2 Çinko Küp [30] ... 15
Şekil 2.3 Nikel Küpler [33] ... 17
Şekil 4.1 Adsorpsiyon Mekanizması [43] ... 25
Şekil 4.2 Fiziksel Adsorpsiyon[45] ... 26
Şekil 4.3 Kimyasal Adsorpsiyon [45] ... 27
Şekil 4.4 Taban Külü [63] ... 32
Şekil 4.5 Kurutulmuş Boraks Çamuru ... 32
Şekil 5.1 Ham Atık Suyun Görünüşü ... 33
Şekil 5.2 Cu, Zn ve Ni in farklı pH değerlerinde atıksudan giderim grafiği ... 36
Şekil 6.1 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Langmuir İzotermi ... 43
Şekil 6.2 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Langmuir İzotermi ... 43
Şekil 6.3 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Langmuir İzotermi ... 43
Şekil 6.4 Taban külü ile Cu gideriminin Langmuir İzotermi ... 44
Şekil 6.5 Taban külü ile Zn gideriminin Langmuir İzotermi ... 44
Şekil 6.6 Taban külü ile Ni gideriminin Langmuir İzotermi ... 45
Şekil 6.7 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Temkin İzotermi ... 47
Şekil 6.8 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Temkin İzotermi ... 47
Şekil 6.9 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Temkin İzotermi ... 48
Şekil 6.10 Taban külü ile Cu gideriminin Temkin İzotermi ... 48
Şekil 6.11 Taban külü ile Zn gideriminin Temkin İzotermi ... 49
Şekil 6.12 Taban külü ile Ni gideriminin Temkin İzotermi ... 49
Şekil 6.13 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Freundlich İzotermi ... 51
Şekil 6.14 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Freundlich İzotermi ... 51
Şekil 6.15 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Freundlich İzotermi ... 51
Şekil 6.16 Taban külü ile Cu gideriminin Freundlich İzotermi ... 52
Şekil 6.17 Taban külü ile Zn gideriminin Freundlich İzotermi ... 52
Şekil 6.18 Taban külü ile Ni gideriminin Freundlich İzotermi ... 52
Şekil 6.19 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Harkins-Jura İzotermi ... 54
Şekil 6.20 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Harkins-Jura İzotermi ... 54
Şekil 6.21 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Harkins-Jura İzotermi ... 55
Şekil 6.22 Taban külü ile Cu gideriminin Harkins-Jura İzotermi ... 55
Şekil 6.23 Taban külü ile Zn gideriminin Harkins-Jura İzotermi ... 55
Şekil 6.24 Taban külü ile Ni gideriminin Harkins-Jura İzotermi ... 56
Şekil 6.25 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Cu gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli ... 58

Şekil 6.26 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Zn gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli 58
Şekil 6.27 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Ni gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli 59
Şekil 6.28 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Cu gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli 59
Şekil 6.29 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Zn gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli 60
Şekil 6.30 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Ni gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli 60
Şekil 6.31 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Cu gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli 61
Şekil 6.32 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Zn gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli 62
Şekil 6.33 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Ni gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli 62
Şekil 6.34 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Cu gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli 63
Şekil 6.35 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Zn gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli 63
Şekil 6.36 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Ni gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli 64

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler [22] 11
Çizelge 2.1 Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler [22] (devam)..... 12
Çizelge 2.2 Ağır metallerin insan sağlığına olan etkileri [25] 13
Çizelge 2.3 Metal Sanayi Deşarj Limitleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Çizelge 15.3) 19
Çizelge 2.4 Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları [35] 20
Çizelge 3.1 Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin 21
Çizelge 3.2 Filtrasyon tipleri ve gözenek boyutları [39] 22
Çizelge 6.1 Boraks çamuru ile giderilen ağır metallerle ilgili sayısal veriler..... 39
Çizelge 6.2 Taban külü ile giderilen ağır metallerle ilgili sayısal veriler 40
Çizelge 6.3 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Langmuir İzoterm verileri. 42
Çizelge 6.4 Taban Külü ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Langmuir İzoterm verileri 44
Çizelge 6.5 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Langmuir İzoterm parametreleri 45
Çizelge 6.6 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Langmuir İzoterm parametreleri .. 45
Çizelge 6.7 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm verileri 47
Çizelge 6.8 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm verileri 48
Çizelge 6.9 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm parametreleri 49
Çizelge 6.10 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm parametreleri 50
Çizelge 6.11 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Freundlich izoterm verileri 50
Çizelge 6.12 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Freundlich izoterm verileri..... 52
Çizelge 6.13 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Freundlich İzoterm parametreleri 53
Çizelge 6.14 Taban külü ile ağır metal gideriminde Freundlich İzoterm parametreleri 53
Çizelge 6.15 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Harkins-Jura izoterm verileri 54
Çizelge 6.16 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Harkins-Jura izoterm verileri .. 55
Çizelge 6.17 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Harkins-Jura izoterm parametreleri 56
Çizelge 6.18 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Harkins-Jura izoterm parametreleri 56

ÖZET

ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDAKİ AĞIR METALLERİN ÇEŞİTLİ ADSORBANLAR KULLANILARAK GİDERİLMESİ

Esma B. RONA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Bu çalışmanın amacı endüstriyel gelişmeye bağlı olarak her geçen gün artan ağır metal tehlikesine dikkatleri çekmek ve ağır metal kirliliğinin en yoğun olduğu atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırma yöntemlerini araştırmaktır. Bu çalışmada, kendileri de birer atık olan boraks çamuru ve taban külü numuneleri kullanılarak atık sudan bakır, çinko ve nikel adsorbe edilerek atıkla atık arıtma gibi çevreci bir yaklaşımla numunelerin ağır metal giderim kapasiteleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalarda optimum reaksiyon sıcaklığı ve pH bulunduktan sonra farklı derişimler ve temas süreleri ile deneysel veriler toplanmış, elde edilen veriler ışığında Cu, Zn ve Ni in boraks çamuru ve taban külü ile adsorpsiyon mekanizmasının kinetik ve izotermik davranışları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Boraks çamurunun ağır metal uzaklaştırma potansiyelleri değerlendirildiğinde en uygun izoterm modelli sıralaması Cu için Langmuir=Temkin> Harkins-Jura>Freundlich; Zn ve Ni için Temkin>Langmuir>Freundlich>Harkins-Jura olarak tespit edilmiştir. Taban külünde ise en uygun izoterm modeli sıralaması Cu için Langmuir>Temkin> Freundlich>Harkins-Jura; Zn için Freundlich>Langmuir>Temkin >Harkins-Jura ve Ni için Harkins-Jura>Freundlich> Langmuir>Temkin olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda Temkin izoterm sabiti b_T değerleri adsorbat ve adsorban arasındaki fiziksel etkileşime işaret etmektedir.

Bu çalışmada kinetik modelleme yapılırken her iki adsorbanla (boraks çamuru ve taban külü) Cu, Zn ve Ni gideriminde; adsorbsiyon mekanizmasını açıklamak için yüksek regresyon katsayıları veren yalancı ikinci dereceden kinetik model uygun bulunmuştur.

Son olarak, q_{max} değerleri incelendiğinde hem boraks çamurunun hem de taban külünün ağır metal adsorbsiyonunda (Zn>Cu>Ni adsorbsiyon kapasitesi sırasıyla) alternatif düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Anahtar kelimeler: Endüstriyel atıksu, Ağır metal kirliliği, Adsorpsiyon, Kinetik, İzoterm

ABSTRACT

REMOVAL OF HEAVY METALS IN INDUSTRIAL WASTEWATER BY USING VARIOUS ADSORBENTS

Esma Burcu RONA

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

The aim of this study is to draw attention to the heavy metal danger which is increasing day by day due to industrial development and to investigate the methods of removing heavy metals from wastes where heavy metal pollution is the most intense.

In this study, the heavy metal removal capacities of the samples have been tried to be determined with an environmentalist approach, such as waste treatment with waste while removing copper, zinc and nickel by using boraks sludge and bottom ash samples, which are themselves waste.

After the optimum reaction temperature and pH were found in experimental studies, experimental data were collected with different concentrations and contact times. In the light of the data obtained, the kinetic and isothermic behaviors of the adsorption mechanism of boron sludge and bottom ash of Cu, Zn and Ni were investigated in detail.

When the heavy metal removal potentials of borax sludge were evaluated, the most suitable isotherm model ranks are Langmuir = Temkin> Harkins-Jura> Freundlich for Cu and Temkin>Langmuir> Freundlich> Harkins-Jura for both Zn and Ni.

In the base of bottom ash, they are Langmuir> Temkin> Freundlich> Harkins-Jura for Cu; Freundlich>Langmuir>Temkin >Harkins-Jura for Zn and Harkins-Jura>Freundlich> Langmuir>Temkin for Ni. In order to explain the adsorption mechanism, pseudo second order kinetic model were found to be the most appropriate model with high regression coefficients. At the same time, the precaution isotherm constants (b_T)indicate the physical interaction between the adsorbate and the adsorbent.

Finally, when q_{max} values are examined, it can be said that both borax sludge and bottom ash can be used as alternative low cost adsorbents in heavy metal adsorption (Zn>Cu>Ni adsorption capacity respectively).

Keywords: Industrial wastewater, Heavy metal pollution, Adsorbtion, Kinetic, Izotherm.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, plansız kentleşme ve endüstrileşmeyle beraber doğal kaynakların ölçüsüz kullanılması, insan ve çevre sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmekte, çevre kirliliği dünya çapında büyük bir soruna dönüşmektedir. Şüphesiz kirletilen doğal kaynakların en başında yaşam kaynağımız "Su" gelmektedir.

Su kirliliği, canlılara sonu ölümlere kadar gidebilen ciddi zararlar veren en büyük çevre sorunlarından biridir. Endüstriyel işlemler (seramik, metal, pil ve pigment üretimi), enerji santralleri, ilaçlar, yapay gübreler ve deterjanlar, tarım ve hayvancılık uygulamalarında kullanılan kimyasal maddeler sudaki kirliliğe neden olmaktadır.

Endüstriyel atık su, su kirliliğinin önemli bir kaynağıdır. Cu, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn ve As endüstriyel atık sularda bulunan ağır metallerdir. Bu metaller kok tesisi, boya ve mürekkep fabrikaları, petrol rafineleri, patlayıcı imalatı, metal kaplama, otomobil sanayi, baskılı devre kartı üretimi, kimyasallar ve böcek ilaçları endüstrisi gibi endüstrilerin atık sularında değişen konsantrasyonlarda bulunur. Neredeyse tüm ağır metallerin toprağı, suyu ve havayı kirletmeleri durumunda ekolojik çevre ve canlılar üzerinde çok çeşitli toksik etkileri vardır. Özellikle siyanitler, tiyosiyanitler, fenolik bileşikler, florürler ve radyoaktif maddeler insanlar için olduğu kadar hayvanlar için de zararlıdır.

Yukarıda bahsedilen birçok sebepten dolayı ağır metal kaynaklı su kirliliği her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması çevresel açıdan ayrı bir öneme sahiptir.

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için buharlaşma, iyon değişimi, ters ozmoz, flotasyon, pıhtılaşma, çökeltme, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [1].

Tüm bu yöntemler arasında adsorpsiyon; düşük kurulum ve bakım giderleri, enerji verimliliği gibi ekonomik sebeplerden uygun bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon uygulamalarında, aktif karbon en popüler ve en çok kullanılan adsorbandır [2]. Fakat nispeten muadillerine göre pahalı oluşu ve adsorpsiyonla arıtma maliyetini artırdığından, aktif karbonun yerine alternatif adsorban arayışı devam etmektedir.

Düşük maliyetleri ve yerel ortamlarda kendiliğinde bol miktarda bulunmalarında dolayı, kitosan, zeolitler, kil gibi doğal malzemeler veya uçucu kül gibi endüstriyel işlemlerden sonra atık olarak bertaraf edilmesi gereken ürünler düşük maliyetli adsorbanlar olarak sınıflandırılır [3]. Bu bağlamda su kirliliğinde başrolleri oynayan ve endüstriyel kaynaklı atık sularda bol miktarda bulunan ağır metallerin düşük maliyetli adsorbanlarla giderilmesi üzerine alanda birçok çalışma yapılmıştır.

1.1 Literatür Özeti

Erdem ve arkadaşları tarafından, 2004 yılında, metal kaplama atık sularının saflaştırılmasında doğal (klinoptilolit) zeolitlerin Co^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2} ve Mn^{+2} 'ye karşı adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Çözeltide 100-400 mg/l arasında değişen metal konsantrasyonları kullanılarak kesikli model uygulanmış, adsorpsiyon yüzdesi ve dağılım katsayıları (K_d) belirlenmiştir. Çalışmanın iyon değişim değerlendirmesi bölümünde, her konsantrasyonda klinikoptilolit metal katyonlarının adsorpsiyon oranları Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) adsorpsiyon izoterm verileri ile eşleşince her katyon için değişim kapasiteleri hesaplanmıştır. Sonuçta; adsorpsiyon olayının yük yoğunluğu ve hidratlanmış iyon çapına bağlı olduğundan yola çıkılarak denge çalışmalarına göre seçicilik sırası $Co^{+2} > Cu^{+2} > Zn+^{2} > Mn^{+2}$ olarak bulunmuş ve doğal zeolitlerin endüstriyel atık sulardaki katyonik ağır metalleri uzaklaştırmak için büyük potansiyel taşıdıklarını gözlenmiştir [4]

2007 yılında Baran A. ve arkadaşları Cr (VI) iyonlarının çeşitli adsorbanlarla adsorpsiyonu ile ilgili karşılaştırmalı çalışmalar yapmışlardır. Çalışmada Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu için çeşitli adsorbanlar (kitin, kitosan, iyon değiştiriciler; Purolite CT-275 (Purolite I), Purolite MN-500'e (Purolite II) ve Amberlite XAD-7) kullanılmıştır. Cr (VI) iyonlarının konsantrasyonu, pH, ajitasyon periyodunun bir fonksiyonu olarak kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Kitin ve kitosan ile Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum pH değeri 3.0 seçilmiş, Cr (VI) un iyon değiştiriciler tarafından tutunmasının adsorpsiyon ortamının pH'ındaki değişikliklere çok duyarlı

olmadığı görülmüştür. Maksimum krom adsorpsiyonu kitin için yaklaşık 50 dakika, Purolite II için 40 dakika ve kitosan, Purolite I ve Amberlite XAD-7 için 30 dakikada gerçekleşmiş ve kolayca temin edilebilen ekonomik bir adsorban olan kitosanın, sulu çözeltilerden kromun uzaklaştırılması için uygun olduğu tespit edilmiştir [5].

Bu konudaki önemli çalışmalardan biri de Alkan tarafından 2008 yılında yapılmıştır. Bardakçı Kili Kullanılarak Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi başlığıyla yapılan çalışmanın amacı endüstriyel gelişmeye bağlı olarak her geçen gün büyüyen ağır metal tehlikesinin etki alanının en fazla olduğu sulu ortamdan ağır metalleri uzaklaştırma yöntemlerini ve doğal kil numuneleri üzerine; çinko, bakır gibi ağır metallerinin adsorplanma kapasitelerini araştırmaktır. Deneysel çalışmalarda Van ili Bardakçı yöresinden alınan kil numuneleri kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, pH ve derişim parametre olarak seçilmiş, reaksiyon sıcaklığının, konsantrasyonun, pH' ın adsorpsiyon kapasitesine etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilerin Freundlich adsopsiyon izotermlerine uygun olduğu belirlenmiştir [6].

2009'da M. Uçurum, Linyit ve yeni ucuz bir adsorban (linyit yıkama tesisi atıkları) kullanarak sulu çözeltiden Pb ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine yaptığı çalışmada atık yönetimi için alternatif bir yöntem önermiş, linyit atıklarının ağır metal (Pb) gideriminde kullanılmasını incelemiştir. İlk deneyde, boyut dağılımının absorban üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu nedenle, linyit numunesi azot (N_2) altında beş boyuta (D80 = 0.600, 0.355, 0.250, 0.106 ve 0.063 mm) ve atık linyit numunesi yedi boyuta (orijinal hali: D60 = 0.063, 1 + 0.600, 0.600 + 0.355, 0.355 + 0.250, 0.250 + 0.106, 0.106 + 0.063 ve 0.063 mm) e düşürülmüştür. Test sonuçları linyit ve atıklar için optimum boyut dağılımlarının d80 = 0.063 mm, 29,92 mg Pb iyonu için en iyi sonuçların pH 9'da, 120 dakikalık bir temas zamanı ile ve 300 ppm başlangıç metal konsantrasyonunda olduğunu göstermiştir [7].

A. El-Bayaa ve arkadaşları 2009 yılında iyonik kuvvetin bakır ve krom iyonlarının vermikülit saf kil minerali ile adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Vermikülit saf kil mineralinin bakır ve kroma göre adsorpsiyon davranışı tek metal iyonu çözeltilerindeki iyonik kuvvetin işlevi olarak çalışılmıştır. Aynı zamanda, Cr (III), Cu (II), Ni(II) ve Co(II) gibi bazı ağır metal iyonlarının vermikülit saf kil minerali ile rekabetçi adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Sonuçta ağır metallerin vermikülit saf kil minerali üzerine adsorpsiyon özellikleri çözeltide rekabet halindeki çözünmüş

katyonların varlığının güçlü etkisinde olduğu tespit edilmiş ve elde edilen adsorpsiyon değerlerine göre ikili karışımın deney sonuçları tek bileşenliden düşük çıkmıştır [8].

Yine 2009 yılında yapılan bir başka çalışmada I. Ghorbel-Abid ve arkadaşları sulu çözeltiden bentonitik kil ile krom (Cr^{+3}) adsorpsiyonunu gözlemek için Jebel Çakır depolama sahasında (Tunus'un kuzeybatısında, Tunus, Kuzey Afrika) bulunan yerel doğal kilin, süzüntülerden gelen ağır metalleri tutma kapasitesini incelemiştir. Mineralojik ve kimyasal bileşimler X ışını kırınımı (XRD), kızılötesi spektroskopi (IR) ve indüktif çift plazma tekniği (ICP) ile tespit edilmiştir. Dolgu toprakta krom etkisini değerlendirmek için krom (Cr^{+3}) sulu solüsyonlarından doğal kil ve Na-saflaştırılmış kil ile adsorpsiyonu çeşitli deneysel yöntemlerle yapılmıştır. Sonuçlar Cr adsorpsiyonunun pH4'de çok hızlı olduğunu göstermiştir. Çözeltiden uzaklaştırılan maksimum miktar 15 dk karıştırma süresi ve 1 saat bekleme süresi sonucunda doğal kil ile olmuştur. Doğal kilin adsorpsiyon miktarı 117,5 gr iken Na ile saflaştırılan kilde 61,4 gr dır [9].

2010 yılında Mohammed A. Al-Anber, doğal inorganik materaller (Bentonit (NB) ve kuvartz (NQ)) kullanarak sulu solüsyondan yüksek seviyeli Fe^{+3} iyonlarının adsorpsiyonunu incelenmiştir. Fe^{+3} iyon konsantrasyonları artırılarak (100, 200, 300 ve 400 mg.L-1) ve değişen adsorban ağırlıklarıyla test edilmiştir. Fe^{+3} 'un adsorpsiyon yüzdesi NB (yaklaşık % 60) ile NQ (yaklaşık % 40) 'dan daha yüksek bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon 60. dakikada elde edilmiş bu dakikadan sonra desorpsiyon oluşmuştur. NB kullanıldığında ilk iyon konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmış ama NQ kullanıldığında ilk konsantrasyondan etkilenilmemiştir. En yüksek adsorpsiyon yüzdesi 30-40^{0}C de bulunmuştur. Hem NQ hem de NB için deneysel datanın Freundlich İzoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir [10].

Aynı yıl Güldem Güney'in, Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması çalışmasında 99% saflıkta bakır (II) nitrate trihydrate ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$), katyonik yüzey aktif maddeler, setilpridinyum klorür (CPC) ve benzalkonyum klorür (BKC) kullanılmıştır. Bu çalışmada atık sulardaki Cu^{+2} katyonlarının kil ve yüzey aktif madde kullanarak adsorpsiyon-çöktürme yoluyla uzaklaştırılması incelenmiştir. Yüzey aktif madde olarak CPC ve adsorpsiyon çöktürme yönteminin kullanılması çalışmanın özgün yönüdür. Sonuçta; sürfaktanların adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece denkleme ve adsorpsiyon izotermi için Langmuir modeli uygunluğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan biri de sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesinde çok da etkin olmadığıdır. Ama kilin adsorpsiyon kapasitesi CPC nin artmasıyla azalmıştır [11].

Yine 2010 yılında Nikolaos Koukouzasa ve arkadaşları CFB-kömür uçucu külünden hibrit zeolitik malzemeler sentezleyerek atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanmıştır. Sıcaklık, NaOH konsantrasyonu ve inkübasyon süresi sabit tutularak zeolitik sentez üzerinde FA/NaOH oranının etkisi incelenmiştir. Katyon değişim kapasitesi, spesifik yüzey alanı ve deney ürünlerinin gözenekli yapısı iyileştirilmiştir. Sulu çözeltilerden metallerin uzaklaştırılmasında gelecekteki büyük ölçekli uygulamalar için cesaret verici sonuçlara ulaşılmıştır [12].

Sinan Mehmet'in 2012 yılında perlit ve zeolit kullanılarak atıksulardan Ni, Zn, Pb giderim verimlerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmasında $ZnSO_4.7H_2O$ $NiCl2.6H_2O$ Nikel Tuzu, $Pb(NO_3)_2$. NaOH, H_2SO_4, Perlit ve Zeolit kullanılmıştır. Bu çalışmada atıksuyun içerisindeki nikel, çinko ve kurşun ağır metallerinin, perlit ve zeolit ile adsorpsiyonu deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, her bir ağır metal için nikel, çinko ve kurşun giderim verimini ayrı ayrı tahmin eden bir yapay sinir ağı (YSA) modeli geliştirilmiş ve modelin kullanılabilirliği test edilmiştir. Geliştirilen YSA modelinde girdi değişkenleri olarak giriş derişimi, temas süresi, adsorban miktarı alınmış ve çıktı değişkeni olarak da nikel giderim verimi, çinko giderim verimi ve kurşun giderim verimi alınmıştır. Sonuç olarak geliştirilen YSA modelinin nikel, çinko ve kurşunun giderim verimlerini tahmin etmede etkili olduğu görülmüştür. Nikel ve Zeolit ile yapılan YSA giderim verimindeki belirlilik katsayısı 0,997, Nikel - Perlit ile yapılan YSA giderim verimindeki belirlilik katsayısı 0,93, Çinko ve Zeolit ile yapılan YSA giderim verimindeki belirlilik katsayısı 0,98'dir. Çinko ve Perlit ile yapılan deneysel verimlerin YSA'ya uygulanmasından alınan sonuçlar ortalama karesel hata ve belirlik katsayısı sırasıyla 0,0002679 ve 0,995'tir. Ancak kurşun ağır metali ihtiva eden bir atıksuda zeolit ile çok daha iyi giderim verimi elde edilemesine rağmen, perlit doğal malzemesiyle giderim sağlanamamıştır. Ancak perlitin, diğer iki ayrı ağır metalde (çinko ve nikel) iyi verimler (%83-91) elde ettiği görülmüştür [13].

2012' de Firdevs İklim Özcanlı' nın Peloid Kullanılarak Pb^{+2}, Ag^{+}, Cd^{+2} ve Hg^{+2} 'nin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi çalışmasında adsorban olarak peloid çamuru kullanılmış ve kesikli sistem çalışmalarında temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, adsorban dozu, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlarda temas süresi arttıkça adsorplanan metal miktarının arttığı belirlenmiş, optimum temas süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Optimum sıcaklıklar Pb^{+2} için 40^{o}C, Ag^{+} ve Hg^{+2} için 30^{o}C, Cd^{+2} için 20^{o}C, optimum pH değerleri

ise Pb^{+2}, Ag^{+} ve Hg^{+2} için pH 6, Cd^{+2} için ise pH3 olarak belirlenmiştir. Belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri; Pb^{+2}, Ag^{+}, Cd^{+2} ve Hg^{+2} için optimum sıcaklıkta sırasıyla 2.46, 9.61, 9.98 ve 1.94 mg/g, optimum pH değerlerinde ise sırasıyla 2.07, 9.54, 9.9 ve 1.99 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorban dozunun azalması adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmuş, optimum adsorban dozu Pb^{+2}, Cd^{+2} ve Hg^{+2} için 25g/L, Ag+ için ise 5g/L olarak bulunmuştur. Çalışmada ayrıca adsorpsiyon izotermleri oluşturulmuş, kinetik çalışmalar ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi ile adsorpsiyon mekanizması açıklanmıştır [14].

Tayfun Deniz'in 2014'de çay atığından üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerinden ağır metallerin giderimi çalışmasında ağır metal olarak birçok endüstrinin atık suyunda bulunan Ni, Cu, Cr ve Pb seçilmiştir. Ni için $N_2NiO_6.6H_2O$, Cr için $K_2Cr_2O_7$, Cu için $CuN_2O_6.3H_2O$, Pb için $Pb(NO_3)_2$ bileşenlerinden hazırlanan sulu çözeltiler kullanılmıştır. Amaç; çay fabrikası atıklarından mikrodalga ön işlemli fosforik asit aktivasyonu ile aktif karbon üretmek ve üretilen aktif karbonun sulu çözeltide bulunan nikel, bakır, krom ve kurşun ağır metallerini giderim kapasitesini incelemektir. Karşılaştırma amacı ile su ile yıkama yapılmış çay fabrikası atığı adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında çay fabrikası atığı fosforik asit ile karıştırılmış, mikrodalga önişleminin ardından yüksek sıcaklık fırınında karbonize edilmiştir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş çay atığı ise sadece saf su ile yıkanmıştır. Üretilen aktif karbonun yüzey alanı 1387 m^2/g olarak ölçülmüş ve mezo gözenekli yapının baskın olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise hazırlanan adsorbanlar ile sulu çözeltiden nikel, bakır, krom ve kurşun ağır metallerinin giderim kapasiteleri incelenmiştir. Adsorban ve ağır metallerin temas süreleri belirlenmiştir. Adsorban miktarı ve ağır metal derişimlerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Her bir ağır metal adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Sonuç olarak; sadece su ile yıkanmış olan çay fabrikası atıklarının sulu çözeltiden kurşun, çay atığından üretilen aktif karbonun ise nikel ve krom gideriminde daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Bakırda ise her iki adsorbanın birbirine yakın adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Nikel ve bakır adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline, kurşun ve kromun adsorpsiyon verilerinin ise Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir [15] .

2014'de Emine Erdem Doğal'ın adsorban olarak tüf (Doğantarla-Aksaray) ile sulardan ağır metal gideriminin incelenmesinde Langmuir izoterminde elde edilen maksimum

adsorpsiyon kapasiteleri (Qmax); Ni^{+2}>Pb^{+2}>Zn^{+2}> Cd^{+2}> Cu^{+2} iyonları için sırasına göre 18.31, 16.00, 13.77, 12.00 ve 8.12 (mg g^{-1}) olduğu bulunmuştur. Yalancı ikinci derece kinetik modeli Cd^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için sırası ile hız sabiti (k_2) değerleri 0,0028, 0,0661, 0,0503, 0,0498 ve 0,0469 g/mg.dk olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar neticesinde Cd^{+2}, $Cu^{2+,}$ $Ni^{2+,}$ Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için sırasıyla ΔG^0 değeri -0.98, -2.85, -7.36, -7.23 ve -4.01 kJ/mol ve ΔH^0 değerleri ise 27.14, 27.14, 4.73, 6.89 ve 35.69 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG^0 ve ΔH^0 değerlerine göre Doğantarla tüfü üzerindeki adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir [16].

2014 yılında Fatmagül Uzun'un doğal adsorban olarak zeolit (Bigadiç/Balıkesir) ile sulardan ağır metal gideriminin incelenmesinde krom (Cr), bakır (Cu) ve nikel (Ni) stok çözeltilerini hazırlamak için distile su, çözeltilerin pH'larının ayarlamasında HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Adsorban olarak; 10-230 mesh aralığında boyutlanmış olan Bigadiç/Balıkesir zeoliti kullanılmıştır. Tüm metallerin adsorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci derece kinetik modele ve Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. Q_e ve K_F değerleri sırasıyla Cr^{+3} için 1,89 ve 3,11, Cu için 1,16 ve 2,66, Ni için 3,00 ve 4,29 olarak bulunmuştur. Cr^{+3} 293 ºK'de ΔG^0 değeri -1,98 kJ/mol, 298 ºK'de -2,83 kJ/mol, 303 ºK'de -4,41 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri sırasıyla 5,79 kJ/mol ve 0,02 kJ/mol.K 'dir. Cu 293 ºK'de ΔG^0 değeri -5,56 kJ/mol, 298 ºK'de -5,45 kJ/mol, 303 ºK'de -5,43 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri sırasıyla -9,56 kJ/mol ve -0,02 kJ/mol.K'dir. Ni 293 ºK'de ΔG^0 değeri 1,81 kJ/mol, 298 ºK'de 0,76 kJ/mol, 303 ºK'de 0,19 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri sırasıyla 4,00 kJ/mol ve 0,01 kJ/mol.K'dir. Cr^{+3} ve Ni için optimum tanecik boyutu 120 mesh, Cu için 230 mesh, optimum karıştırma hızı Cr^{+3} için 250 devir/dk, Cu için 200 devir/dk ve Ni için 50 devir/dk, optimum pH ise her bir ağır metal için pH5 olarak bulunmuştur [17].

2014'de Müge Yılmaz'ın modifiye edilmiş perlit ve zeolit ile ağır metal giderimi için yapılan deney çalışmalarında aktifleştirici madde olarak kitosan kullanılmıştır. Cu^{+2}, Pb^{+2} ve Zn^{+2} ağır metalleri ile laboratuvar ortamında hazırlanan çözeltiler için beş farklı gramajda, dört farklı sürede ve oda sıcaklığında adsorpsiyon yöntemi ile giderim çalışmaları yapılmıştır. Deney sonuçları ICP ile incelenerek çıkan sonuçlar neticesinde adsorpsiyon giderim verimleri gözlemlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada, atık sularda sıkça rastlanan ağır metallerin doğal maddeler ile adsoprsiyonları incelenmiştir. Otomotiv sanayii atık sularında sıkça rastlanan ağır metaller arasında Cd^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2} bileşikleri

başta gelmektedir. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların, otomotiv sanayisine ait atık sular üzerinde yapılacak modelleme çalışmalarına ışık tutması amaçlanmıştır. Sonuç olarak atık sulardan ağır metal giderimi için doğal maddeler ile adsorpsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Kesikli çalışmada 0,4-6 g/L aralığında değişen yedi farklı aktivasyon formundaki klinoptilolit doz miktarları için 15-120 dk zaman aralığında, değişen pH değerlerinde ve iki farklı sıcaklıkta elde edilen ağır metal giderme verimleri incelenmiştir. Neticede optimum adsorban dozunun 2 g/L olduğu tespit edilmiştir. Optimum pH değeri 7-9 aralığında bulunmuştur. Kolon deneyleri için en uygun karıştırma ve temas süresinin 60 dk, uygun sıcaklığın 293 K, aktivasyon çalışmalarında en iyi verim veren klinoptilolit formunun, A tipi aktivasyon olduğu belirlenmiştir [18].

2015'de Veysel Benek, Van Bölgesindeki Doğal Pomza Taşının Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılması adlı çalışmasında adsorban olarak Van Pomzası kullanılmış, suyun önemli fizikokimyasal özelliklerinden biri olan pH=5‟deki adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen metal konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Çözeltininin pH ını pH 5 olarak ayarlamak için HCl kullanmış, farklı konsantrasyonlarda (75 ppm, 100 ppm, 125 ppm) Cu ve Co çözeltileri hazırlanmıştır. Sonuçta çözeltideki ağır metal iyon konsantrasyonun ve Van Pomzası ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun kapasitesinin ilk dakikalarda temas süresi ile doğru orantılı olarak hızla arttığı ve belli bir dakikadan daha sonra sabitlendiği görülmüştür [19].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı endüstriyel gelişmeye bağlı olarak her geçen gün büyüyen ağır metal tehlikesine dikkatleri çekerek özellikle etki alanının çok fazla olduğu sulu ortamdan ağır metalleri uzaklaştırma yöntemlerini ve yine kendisi de atık olan çeşitli düşük maliyetli adsorbanların (boraks çamuru ve taban külü); bakır, çinko ve nikel ağır metallerini adsorplama kapasitelerini ve adsorpsiyon davranışlarını araştırmaktır.

Deneysel çalışmalarda Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları'ndan alınan (Balıkesir, Türkiye) dolomit esaslı boraks atığı ve Seyitomer Termik Santrali'nden alınan taban külü; düşük maliyetli ve etkin bir adsorban olarak İkitelli Organize Sanayi Bölgesi'ne ait atık su arıtma tesisinin giriş suyu hattından alınan atık sudan bakır, çinko ve nikelin, uzaklaştırılması için kullanılmıştır.

Optimum reaksiyon sıcaklığı ve pH bulunduktan sonra derişim ve temas süresi parametre olarak seçilmiş ve elde edilen verilerle adsorpsiyon davranışı incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Alan taramasından çıkarılan sonuçlara göre ağır metallerin adsorpsiyonunda gözenekli yapıdaki düşük maliyetli ürünlerin kullanılması verimli sonuçlar vermektedir. Çıkartılan sonuçlardan bir diğeri de adsorpsiyon prosessinin oda sıcaklığında ve ek bir kimyasal maliyeti getirmeden iyi sonuç vermesidir. Tüm bunlardan yola çıkarak zaten kendisi atık olan boraks çamuru ve taban külünün ağır metal adsorpsiyonunda başarılı olacağı düşünülmüştür. Proseslerdeki maliyetlerin düşürülmesi ve atıkların değerlendirilmesinin önemi söz konusu olduğunda bu çalışmanın atık yönetiminde farkındalığı artıracağı söylenebilir.

Deneylerin başında endüstriyel atık suyun içerisinde bulunan tüm metallerle ilgili ön deneme analizleri yapılmış, elde edilen verim değerlerine göre Cu, Zn ve Ni elementleri ile çalışmaya devam edilmiştir.

BÖLÜM 2

AĞIR METAL TEHLİKESİ

Doğada bulunan maddeler benzer özelliklerine göre gruplandırılmıştır. Örneğin elementler elektron davranışlarına göre metaller, ametaller (metal olmayanlar) ve soy gazlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Metaller elektron verme eğiliminde iken ametaller elektron almaya yatkındır. Doğada bilinen elementlerin sadece 17 tanesi ametal, 6 tanesi de soy gaz olarak sınıflandırılırken diğerleri metaldir.

Yerkürede bulunan metaller aynı zamanda insan vücudunda da bulunmaktadır. Kan üretiminde rolü olan demir ve 100'den fazla enzim reaksiyonunda yer alan çinko gibi vücudumuzda çok düşük oranda doğal olarak bulunan metaller faydalı olmakla beraber, bu oran yükseldiği takdirde, vücutta toksik etki yapmaya başlarlar.

Metallerin toksik etkileriyle ilgili bulgular çok eskilere dayanmaktadır. Tarih öncesi dönemlere ait kayıtlarda metal işçiliği ile ilgilenen insanların genellikle topal olduğu belirtilir. Muhtemelen bu durum, değerli olmasına rağmen bir o kadar da zehirli metallerle uzun süre etkileşim içerisinde bulunmalarından kaynaklanmaktaydı. Ayrıca tarihçiler, Roma İmparatorluğu'nun çöküşünde tüketilen şarap ve diğer üzümden üretilen içeceklerinin kurşun kaplar içinde saklanmasının büyük katkısı olduğunu söylemektedir.

İnsan ve çevre sağlığı açısından metal toksiditesi değerlendirlirken, yoğunluğu 5 g cm^3 ten daha büyük olan ve "ağır metaller" olarak adlandırılan 60'dan fazla metal (kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa, çinko vs) ve bu metallerin çevre ve insan sağlığına etkileri üzerine binlerce çalışma yapılmıştır.

1493-1541 yılları arasında yaşamış olan Paracelsus; ''Bütün maddeler zehirdir, zehir olmayan hiçbir şey yoktur. Doğru doz zehri ve devayı (ilacı) ayrı kılar'' demiştir [20]. Bu söz maddelerin alım miktarının önemini ortaya koymaktadır. Faydalı ve gerekli bir maddenin belli bir miktardan fazla alımı zehirli olabilmektedir.

Ağır metaller, endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan atık sularda, çöp sızıntı sularında ve asidik maden sızıntı suları gibi birçok atık kaynağına bulunur. Ağır metaller içeren bu sular göl, nehir, yeraltı suları gibi alıcı ortamlara karışır ve sedimentlerde birikebilir; bu biriktirme yüzünden deşarj noktasından kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden koruyabilirler. Metalik kirliliğe sebep olan maddeler, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle parçalanamamaktadır. Metal bileşikleri diğer metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler. Bazen bu dönüşme esnasında, bir metalin zehirli bileşiği de ortaya çıkabileceği gibi, suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir [21].

Arıtma çamurlarında önemli miktarda ağır metal bulunur. Çözünmüş kısımlar yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller bünyeden atılamazlar ve bünyede birikirler [22].

Atık sularda bulunabilecek ağır metaller, biyolojik olarak bozunmazlar. Ağır metallerin bazılarının yaygın kullanım alanları onların atıksu içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Endüstriyel atık suların da bünyesinde yüksek miktarda bulunan ağır metaller "öncelikli kirleticiler" dir. Atık sularında ağır metal derişimleri yüksek olan endüstriler: kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrilerdir [23]. Aşağıda Çizelge 2-1' de çeşitli endüstrilerin atık sularında rastlanılan ağır metaller verilmiştir [22].

Çizelge 2.1 Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler [22]

Endüstri Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Metal Alaşımı	*		*	*	*	*			*		*	*	*	*		*			*
Bateri ve Pil Üretimi		*						*	*		*	*		*					*
Tarım	*							*	*						*	*			
Seramik ve Cam Üretimi	*			*							*	*		*			*		
Kimya, ilaç, dişçilik	*		*		*	*		*		*		*	*	*	*			*	*
Kaplama			*		*	*				*		*			*				*
Elektronik Cihaz Üretimi		*						*					*						
Gübre	*		*		*			*	*		*	*							*

Çizelge 2.1 Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler [22] (devam)

Fosil yakıt yakımı	*		*					*				*	*	*					
Madencilik	*	*	*		*	*		*	*		*	*	*	*		*	*		*
Boya ve Pigment	*		*	*	*	*					*	*	*	*		*			*
Petrol Rafinerisi	*			*	*	*					*	*						*	*
Makine						*	*					*							
Plastik Üretim			*									*							
Kâğıt Üretimi					*	*		*				*							
Tekstil	*				*	*													

Atık sularda bulunan ağır metallerin düşük derişimleri bile çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Çok az miktarda bile toksik etki yapabilen ağır metallerin en önemlileri: Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, ve Zn dur. Canlı organizmalarda birikme eğilimleri (biyobirikim) vardır. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanmaları oldukça hızlıdır [24].

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metaller, belirli bir miktarda ve düzenli olarak besinler yoluyla alınmalıdır. Yaşamsal olmayan ağır metaller ise sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı, organizmaya göre değişir. Örneğin nikel bitkiler için zararlıdır. Hayvanlarda ise iz elementi olarak bulunması gerekir. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin derişimi, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda almış şekli, çevrede bulunma sıklığına bağlı olarak değişir [21].

Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkileyerek insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır ve vücutta birçok sistemin çalışmasını etkilerler. Kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemleri ağır metallerden etkilenen sistemlerdir. Ayrıca ağır metallerin, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin ölümüne ve doku hasarına neden olduğu da bilinir. Ağır metallerin etkili olduğu sistemler ve zararları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir [25].

Çizelge 2.2 Ağır metallerin insan sağlığına olan etkileri [25]

Ağır Metaller	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb	Merkezi Sinir Sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Hg, As	Üretim Sistemleri	Üreme organlarının hasarı
Pb, Cd, As	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretiminde azalma Anemi
Cd	Böbrek	Glomerular Hasarı
Cd, As, Hg, Se, Zn, Cu	Solunum Sistemi	Solunum Yolları İltihabı Akut Zehirlenmeler Akciğer Hastalıkları
Hg, Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd, Se, Zn	İskelet	Osteomolozi Dişlerde çürüme Adele, eklem ağrıları
Cd, As, As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

2.1 Bakır

Bakır (Cu) doğada bol bulunan, endüstride ve tarımda yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri yüzünden yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Kuru havaya maruz bırakıldığında işlevsel kapasitesi çok az değişir. Karbon dioksit içeren nemli bir atmosferde yeşil bir karbonatla kaplanır. Bakır, insan metabolizmasında önemli bir yere sahiptir [26].



Şekil 2.1 Bakır Küpler [27]

Bakır metalin en önemli uygulaması elektrik kablolamasıdır. Bakır için diğer uygulamalar arasında su boruları, çatı kaplama malzemeleri, mutfak gereçleri, kimyasal ve farmasötik ekipman ve bakır alaşımları üretimi sayılabilir. Bakır ayrıca bir pigment olarak ve selenyumun çökelti maddesi olarak kullanılır.

Özel amaçlar için çok sayıda bakır alaşımları geliştirilmiştir. Örneğin, yüzde 90 bakır ve yüzde 10 kalay içeren silah metali adı üstünde silah yapmak için kullanılan bir alaşımdır. Monel metal, paslanmaya dayanıklı nikel katkılı bir alaşımdır [28].

Bakır kullanıldığı endüstrilerin (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) atıklarından, fosil yakıtların yanması sonucu ve metalurjik faaliyetler sonucunda atmosfere yayılmaktadır. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5-50 ng/m^3 'dür [29].

Bakır, hem bitkiler hem de hayvanlar için temel bir mikro besindir. Bir mikro besin, bir organizmada sağlığını korumak için eser miktarlarda gereken bir elementtir. Sağlıklı bir insanın her kilogram vücut ağırlığı için yaklaşık 2 miligram kadar bakıra ihtiyacı vardır.

Bakır, enzim üretimi için kritik bir öneme sahiptir. Enzimler vücuttaki bazı kimyasal reaksiyonları uyaran bir maddelerdir. Enzimler olmadan, reaksiyonlar çok yavaş olacaktır. Bakır enzimleri kan damarlarının, tendonların, kemiklerin ve sinirlerin üretiminde işlev görür. Hayvanlar nadiren bakır eksikliğinden hastalanır, bakır eksikliği olan topraklarda yaşayan hayvanlarda bakır yetersizliğinden kaynaklanan sorunlar ortaya çıkabilir.

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, antibakteriyel madde ve böcek zehri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı kullanılır. Bakır eksikliği mineral topraklarda, özellikle kumlu ve çakıllı topraklarda görülür. Bakır hayvansal gıdalarda, kabuklu deniz ürünlerinde, fındık ve tohumlarda bulunmaktadır.

Bakır bitkilerde klorofil oluşumuna yardım eder. Eksikliğinde kloroz ve büyüme geriliği gözlenir. Bakır birçok gıdada, içme suyunda ve havada bulunabildiği için her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Vücutta bakır Cu^{+1} ve Cu^{+2} formlarında bulunur.

Bakır tozuna maruz kalındığında karaciğer, böbrek ve beyinde hasarlar oluşur. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten

bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir. Akut bakır zehirlenmelerinde bulantı, kusma, ishal, karın ağrısı, ağızda metalik tat, idrar miktarında azalma, dolaşım yetmezliği, hipertansiyon, kasılmalar, felçler, koma ve ölüm görülebilir. Kronik zehirlenmelerde sindirim sistemi, sinir sistemi belirtileri, kan hücrelerinde işlev bozuklukları ortaya çıkmaktadır. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için sınır değerleri 1 mg/m^3'dür. Ayrıca alınan doza bağlı olarak koma ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gün 'dür [28, 29].

2.2 Çinko

Çinko (Zn), yer kabuğunda yaklaşık % 0.02'sini oluşturan miktarlarda yaygın olarak bulunmaktadır. Doğada birçok mineralle birlikte sülfit (sfalerit), karbonat, oksit veya silikat (kalamin) olarak bulunur. Temel çinko minerali ve en az % 90 metalik çinko kaynağı olan sfalerit, safsızlıklar olarak demir ve kadmiyum içerir. Neredeyse her zaman kurşun, sülfit olarak zaman zaman da bakır veya diğer baz metal sülfürleri içeren cevherlerle birlikte bulunur.



Şekil 2.2 Çinko Küp [30]

Havayla temas eden çinko metali daha fazla oksidasyona uğramasını engelleyen bir oksit filmi ile kaplanır. Atmosferik korozyona karşı bu direnç, metalin en yaygın kullanım alanlarından biri olan çeliğin galvanizleme ile korunması için temel oluşturur.

Çinko metali, otomobil endüstrisindeki, elektrikli ekipman endüstrisindeki ve hafif makinelerde, donanım ekipmanlarındaki, oyuncaklardaki ve lüks eşya sektörlerindeki

bileşenler için döküm olarak kullanılır. Çatı, hava sıyırma, kuru piller için kılıflar, baskı plakaları vb. için haddehanelerde levhalar halinde üretilir. Çinko ayrıca bakır, nikel, alüminyum ve magnezyum ile alaşım oluşturur. Bakırla alaşımlandığında, pirinç olarak bilinen önemli alaşım gruplarını oluşturur.

Çinko oksit (ZnO) veya çinko beyazı (çinko çiçekleri) buharlaştırılmış saf çinkonun oksidasyonu veya çinko oksit cevheri ile üretilir. Boya, vernik ve verniklerin yanı sıra plastik ve kauçuk için dolgu maddesi olarak, çinko oksit, kozmetiklerde, hızlı sertleşen çimentolarda ve eczacılıkta kullanılır. Ayrıca cam, otomobil lastikleri, kibritler, beyaz tutkal ve baskı mürekkeplerin imalatında kullanışlıdır. Çinko oksit, elektronik endüstrisinde yarı iletken olarak da kullanılır [26].

Çinko, bitkiler, insanlar ve hayvanlar için temel bir mikro besindir. Çinko eksikliğinin bir bitkinin sağlığı üzerinde nispeten az etkisi vardır, ancak üremeyi engeller. Çinkodan yoksun bezelye bitkileri, örneğin çiçekler oluşturur fakat çiçekler tohumlara dönüşemez.

İnsanlarda çinko eksikliği daha ciddi sorunlara yer açar. Çinko, DNA moleküllerini oluşturmak için kullanılır. DNA, vücudumuzdaki hücrelere hangi kimyasalları üretmeleri gerektiğini söyleyen kimyasaldır. İnsanların üremelerini de yönlendirir. Çinkodan yoksun olan fetüsler (henüz doğmamış bebekler) zihinsel veya fiziksel problemlere sahip olarak büyüyebilir. Diyetlerinde yeterince çinko alamayan küçük çocuklar saç ve cilt lezyonlarında kayıplar hatta cücelik denilen gecikmeli büyüme yaşayabilirler. Kimyacılar çinkonun insan vücudunda birçok önemli kimyasalların üretiminde önemli bir rol oynadığını bulmuşlardır. Çinko insanlar için temel bir mikro besindir. Ancak çok fazla veya çok az olması sağlık sorunlarına neden olabilir.

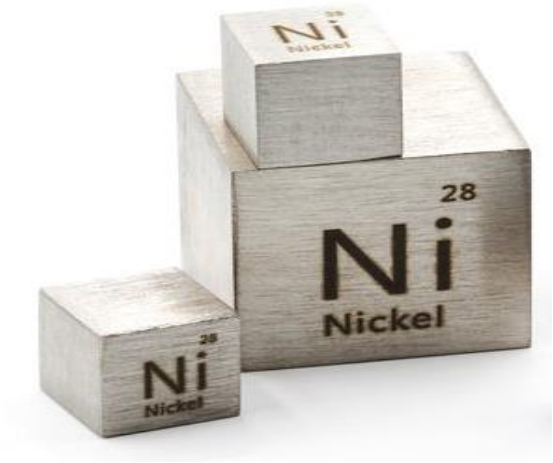
Fazla miktarda çinko sağlık sorunlarına neden olabilir. Çinko tozunun solunması boğazda kuruluğa, öksürüğe, genel halsizlik ve ağrıya, titreme, ateş, bulantı ve kusmaya neden olabilir. Çinko zehirlenmesinin bir işareti, ağızda, tatlı yiyecekleri yemekle ilişkilendirilemeyen tatlı bir tattır. Bazı çinko bileşikleri de sağlığa zararlı olabilir. Örneğin, çinko klorür cilt döküntülerine ve boğaz ağrısına neden olabilir [31].

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksinliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksinliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği $Zn^{2}+$ yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin

kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı soluyanlarda "Çinko-Ateşi" olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve belirtiler herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur [29].

2.3 Nikel

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli minerolojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin başlı başına bir element olduğu 1775'de Torbern Bergman ve arkadaşları tarafından kanıtlanmış ancak 1804'e kadar herhangi bir üretimi yapılmamıştır. İlk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından yapılmıştır. İlk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımlar üretilmiştir. 1830'larda "Alman Gümüşü" olarak bilinen bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya'da büyük miktarlarda üretilmiştir. 1870'de çelik alaşımlandırma elementi olarak önem kazanan nikel daha sonra elektrolitik olarak kaplama teknolojisinin geliştirilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatların yapısında yer almaktadır. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0.008'dir [32].



Şekil 2.3 Nikel Küpler [33]

Parlak gümüşümsü sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir. Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80),

korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır [32].

Nikel, cam ve metal endüstrisi gibi birçok endüstriyel atık sularda bulunmaktadır. Nikel, temel olarak korozyon önleyici özellikleri nedeniyle sanayide yoğun olarak kullanılan önemli bir metaldir. Endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır. Kullanılmış piller ve katalizörler, atık su ve sızdırma elektrolitleri gibi nikel içeren atıklar çeşitli işlemlerde üretilir. Bu atıkların, toprağı, suyu ve havayı kirletmesi durumunda çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olabilir [32].

İnsanlar çeşitli kaynaklardan (hava, su ve yiyecek) nikele maruz kalabilirler. Ni, doğal ortamlarda her zaman bulunduğundan, düşük miktarlarda Ni'e maruz kalmaktan kaçınılamaz ve bu kadar bir miktar insanlara zarar vermeyebilir. Fakat yüksek oranda Ni ile kirlenmiş ortamlara maruz kalma, insanlarda kontakt dermatitten akciğer fibrozuna, kardiyovasküler ve böbrek hastalıklarına ve hatta kansere kadar çeşitli patolojik etkiler üretme potansiyeline sahiptir. Sağlık sorunları, Ni işleme bölgelerinin yakınında bulunan ve yüksek Ni dozlarına maruz kalınması nedeniyle ortaya çıkar [32].

2.4 Türkiye'de Ağır Metal Kirliliği

Türkiye'nin hızla gelişmekte olan ülkeler arasında yer alışı, oluşan atıksuları arıtılma ihtiyacının giderek artmasına ve bu konuda hem kirliliğin oluşmasını engellemek hem de oluşan kirliliği temizlemek yolunda çözümler aranmasına neden olmuştur. Ele alınan meselelerin en başında atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması gelmektedir. Belediyelerin atık sularda ilgilendiği ağır metaller özellikle kadmiyum, bakır, çinko, civa ve kurşun'tur. Yerel mevzuat, ağır metal seviyelerini çok düşük konsantrasyonlarla sınırlamak için birçok endüstri kolunda olduğu gibi elektro ve metal kaplama gibi endüstrilerinden gelen atıkların ön arıtmaya tabi tutulmasını zorunlu kılmaktadır. Örneğin; yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemek amacıyla 13.08.2004 tarih ve 25687 sayılı T.C. Resmî Gazete'de yayınlanan: "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" bu amaçla hazırlanmıştır. Bu yönetmeliğin kapsamı su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atıksuların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su

kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarıdır [34] ve yönetmeliğin Ek'ler kısmında sektörlere göre deşarj limitleri yer almaktadır. Çalışmamıza konu olan metal kaplama endüstrisine ait atık suyun limitleri aşağıdaki Çizelge 2.3 de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 Metal Sanayi Deşarj Limitleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Çizelge 15.3)

Parametre	**Birim**	**Kompozit Numune 2 Saatlik**	**Kompozit Numune 24 Saatlik**
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/ L	600	-
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/ L	125	-
Yağ ve Gres	mg/ L	20	-
Amonyum Azotu (NH_4-N)	mg/ L	100	-
Aktif Klor	mg/ L	0,5	-
Toplam Krom	mg/ L	2	-
Krom (Cr^{+6})	mg/ L	0,5	-
Kurşun (Pb)	mg/ L	1	-
Toplam Siyanür (CN^-)	mg/ L	0,2	-
Kadmiyum(Cd)	mg/ L	0,5	-
Alüminyum(Al)	mg/ L	3	-
Demir (Fe)	mg/ L	3	-
Florür (F^-)	mg/ L	50	-
Bakır (Cu)	mg/ L	2	-
Nikel (Ni)	mg/ L	3	-
Çinko(Zn)	mg/ L	5	-
Gümüş (Ag)	mg/ L	0,1	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)		8	-
pH		6-9	-

Yukarıda bahsi geçen yönetmeliğin 13.02.2008 tarih ve 26786 sayılı T.C. Resmî Gazete'de yayınlanan 'Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik' ile değişen 52. maddesi Tablo 25 'de ise atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjını düzenlemek amacıyla aşağıdaki Çizelge 2.4'de yer alan limitler belirlenmiştir [35].

Çizelge 2.4 Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları [35]

Parametre	**Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerınde**	**Kanalizasyon Sistemlerı Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerınde**
Sıcaklık (˚C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ($BOİ_5$) (mg/L)	-	400
Sülfat ($SO4^{=}$) (mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	- (a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	- (a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN^{-}) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl^{-} (Klorür) (mg/L)	10000	-
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri(MBAS) (mg/L)	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

a) Bu parametrelere atıksu değerlendirilmesinde bakılmayacaktır.

BÖLÜM 3

AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ

Su ortamlarındaki yüksek çözünürlükleri nedeniyle, ağır metaller canlı organizmalar tarafından absorbe edilebilir. Besin zincirine girdikten sonra insan vücudunda büyük konsantrasyonlarda ağır metaller birikir. Metaller izin verilen konsantrasyonun ötesinde yutulursa, ciddi sağlık bozukluklarına neden olabilirler. Bu nedenle, metalle kirlenmiş endüstriyel atık suların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir. Bu konuda kanunlar ve yönetmelikler bu çalışmanın 2.4 maddesinde belirtildiği üzere kısıtlamalar getirmektedir.

İyon değiş tokuşu, kimyasal çökelme, ters osmoz, buharlaşma, membran filtrasyonu, biyolojik absorbsiyon gibi yöntemler ağır metal giderimi için geniş uygulama alanı bulan metotlardır. Bu işlemlerin, yetersiz giderim, yüksek enerji gereksinimi ve toksik çamur üretimi gibi önemli dezavantajları vardır [36]. Çizelge 3.1'de ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları yer almaktadır.

Çizelge 3.1 Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları [37, 38]

METOT	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme	İnaktivasyon	Ortam Hassasiyeti
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere karşı hassas ve reçinelerin pahalı olması
Ters Osmos	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç, Membran boyutu, Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

3.1 Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon

Kimyasal çökelme, çözünmüş metalleri toksik metal içeren atık su çözeltisinden uzaklaştırmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Çözünmüş metalleri katı parçacık formuna dönüştürmek için karışıma bir çökeltme maddesi eklenir.

Reaktif tarafından tetiklenen kimyasal reaksiyon, çözünmüş metallerin katı parçacıklar oluşturmasına neden olur. Daha sonra parçacıkları karışımdan uzaklaştırmak için filtrasyon kullanılır. İşlemin verimliliği, metalin türüne, konsantrasyonuna ve kullanılan reaktife bağlıdır. Kalsiyum veya sodyum hidroksit, katı metal hidroksitleri oluşturmak için kullanılan bir reaktif örneğidir. Bununla birlikte, atık suyun içindeki çözünmüş metal parçacıklarından hidroksit oluşturmak içerisinde birçok farklı metal barındırdığı için aynı zamanda karmaşık bir işlemdir [39].

Filtrasyon içinden yalnızca sıvının geçebileceği bir ortam sağlayarak katıları sıvılardan (sıvılar veya gazlar) ayıran çeşitli mekanik, fiziksel veya biyolojik işlemlerden herhangi biridir. Geçen sıvı, süzüntü olarak adlandırılır. Fiziksel filtrelerde, büyük boy sıvıdaki katı maddeler tutulur ve biyolojik filtrelerde partiküller tutularak yutulur ve metabolitler tutularak çıkartılır. Ancak, ayırma tam olarak gerçekleşmez; katı fazda bir miktar sıvı ve süzülen kısımda ise gözenek büyüklüğüne, filtre kalınlığına ve biyolojik aktiviteye bağlı olarak bir miktar katı tanecik kalmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 3.2 de gözenek boyutlarına göre filtrasyon tipleri belirtilmiştir [39].

Çizelge 3.2 Filtrasyon tipleri ve gözenek boyutları [39]

Filtrasyon Tipi	**Gözenek Boyutu (micron)**
Hiper Filtrasyon	≤ 0.001 µm
Nano Filtrasyon	0,001-0,01 µm
Ultra Filtrasyon	0,01-0,1 µm
Mikro Filtrasyon	0,1-1,0 µm
Parçacık Filtrasyon	1,0-100 µm

3.2 İyon Değişimi

İyon değiştirme, iyonların çözeltiden katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltiye transfer edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemdir. Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki

iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değiştirme yumuşatmanın yanı sıra, baryum, arsenik, krom, flor, nitrat, radyum ve uranyum gibi zehirli veya radyoaktif metallerin giderilmesinde de sıkça kullanılır.

Atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması sırasında kullanılan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfotlanmış hidrokarbonlardır.

İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamın rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Dezavantajı; iyon değiştiricilerde tutulan ağır metallerden ve yağ, gres, kum, kil, kollaidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliğin yaşanabilmesidir. Bu durumda, uygun temizleme programı uygulanarak eski verim sağlanabilmektedir [40,41].

3.3 Ters Osmoz

Ters Ozmos işlemi yarı geçirgen bir membran üzerine besleme çözeltisinin ozmotik basıncından daha büyük bir hidrostatik basınç uygulanarak, katyonik bileşiklerin sudan (çözücü) ayrılmasıdır. Bu işlem, tuzlu sudan tuzun uzaklaştırılmasıyla popüler olmuş bir metottur [39].

Ters osmoz aynı zamanda su yumuşatmada en etkili yöntemlerden biridir. Birkaç aşamadan oluşmaktadır, ilk aşama suyun yarı geçirgen bir zardan ve diğer daha büyük parçacıklardan geçirilmesini içerir. Kalsiyum ve magnezyum iyonları gibi sert sudaki parçacıkların bir kısmı ozmotik zar haznesinde uzaklaştırılmaktadır. Bu bölmede, bu iyonlar sudan ayrılır çünkü zar sadece su moleküllerine izin veren çok küçük deliklere sahiptir. Bu yöntem sadece su yumuşatma için değil, aynı zamanda su arıtma için de kullanılır. Bununla birlikte, bu sürecin üstesinden gelmek için çok fazla su ve enerji gerekir. Ek olarak, yarı geçirgen alana daha fazla basınç uygulanmalıdır.

3.4 Elektrokimyasal Metotlar

Atık su arıtımındaki son gelişmeler, organik bileşikler içeren sulu atıkların arıtılması için çekici bir alternatif ve daha çevre dostu bir işlem sunabilen elektrokimyasal tekniklerin geliştirilmesine yol açmıştır. Elektrokimyasal işlemler, atıksu arıtma işleminde, kimyasal

ilaveler gerektirmeyen yöntemlerdir. Bu teknikte elektronlar, reaksiyonu simüle etmek için işleme eklenen tek reaktiflerdir. Bu işlemler elektro oksidasyon ve elektrokoagülasyonu içerir [39].

3.5 Pıhtılaşama/ Koagülasyon ve Flokulasyon

Pıhtılaşma-flokülasyon, ağır metallerle yüklü atık suları arıtmak için kullanılabilir. Prensip olarak, pıhtılaşma işlemi bir pıhtılaştırıcı ekleyerek koloidal parçacıkları kararsızlaştırır ve tortulaşma ile sonuçlanır. Parçacık boyutunu artırmak için, pıhtılaşmayı parçacıkların büyük hacimlerde topaklanması izler. Bu tekniğin genel yaklaşımı pH'ın ayarlanması ve parçacıklar arasındaki itici kuvvetlerin üstesinden gelmek için pıhtılaştırıcı olarak ferrik / alum tuzları eklenmesidir.

Genel olarak, pıhtılaşma-flokülasyon, inorganik atık maddeyi, 100 mg / L'den az veya 1000 mg/L'den yüksek bir metal konsantrasyonuyla işlemden geçirebilir. Kimyasal çökeltme gibi, 11.0 ila 11.5 arasında değişen pH'ın pıhtılaşma-flokülasyon işlemi ile ağır metal uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olduğu bulunmuştur. Ağır metallerin çevreye sızmasını önlemek için toksik çamurun stabilize edilmiş bir ürüne dönüştürülmesi gerçeğinden yola çıkarak, geliştirilmiş çamur çökeltme, susuzlaştırma ve çamur stabilitesinin artması ile bakteriyel inaktivasyon kabiliyeti pıhtılaşma yönteminin avantajları olarak gösterilebilir. Ancak avantajlarına rağmen, pıhtılaşma-topaklanma, fazla miktarda kimyasal kullanımı gerektirdiğinden yüksek işletme maliyeti ve kimyasal kirliliğe yol açma gibi dezavantajlara sahiptir. Bunlara ek olarak pıhtılaşma-topaklanmadan kaynaklanan artan çamur hacmi, bu yöntemin atıksu arıtımı için küresel bir strateji olarak benimsenmesini engelleyebilir. [42].

3.6 Biosorpsiyon

Ağır metallerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması konusundaki araştırmalara ilgi artarken, tarımsal yan ürünlerin adsorban olarak kullanımına da odaklanılmıştır. Tarımsal yan ürünlerin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı, biyosorpsiyon olarak bilinir. Ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yoluyla bağlamak ve sonrasında yoğunlaştırmak için canlı olmayan mikrobiyal biyokütle kullanır. Fındıkkabuğu, pirinç kabuğu, ceviz kabuğu, tatlı kabak, mısır koçanı veya kabuğu gibi yeni kaynaklar, kimyasal modifikasyondan sonra veya aktif karbona dönüştürüldükten sonra ağır metal giderimi için bir adsorban olarak kullanılabilmektedir [36].

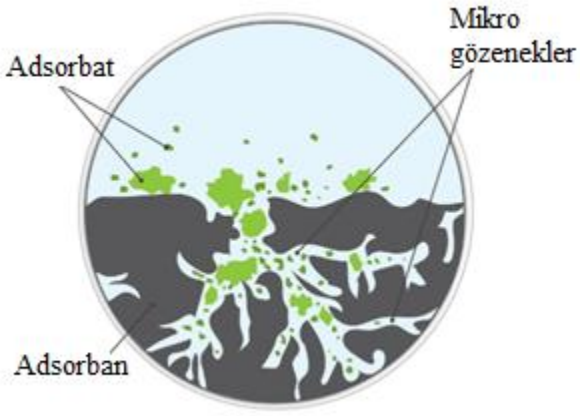
BÖLÜM 4

ADSORPSİYON

4.1 Adsorpsiyon Mekanizması

En genel tanımıyla bir maddenin, fazları teşkil eden maddelerden birinin yüzeyi üzerinde birikmesine "adsorpsiyon", yüzeyde tutulan maddeye "adsorbat", maddeyi tutan yüzeye ise "adsorban" adı verilmiştir. Adsorpsiyon sıvı-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzeyinde moleküllerin çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşebilir. Adsorbatın adsorban yüzeyinden ayrılması olayına desorpsiyon denir. Adsorpsiyon tersinir özelliğe sahiptir ve denge hali vardır.

Adsorpsiyon, koku, organik maddeler, ağır metal, boyar madde, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde, çözelti içerisinde bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak alınmasında düşük maliyetli ve etkili bir yöntemdir. Aynı zamanda ağır metallerle yüklü atık suların arıtımında da kullanılan alternatif arıtma tekniklerinden biridir [42].



Şekil 4.1 Adsorpsiyon Mekanizması [43]

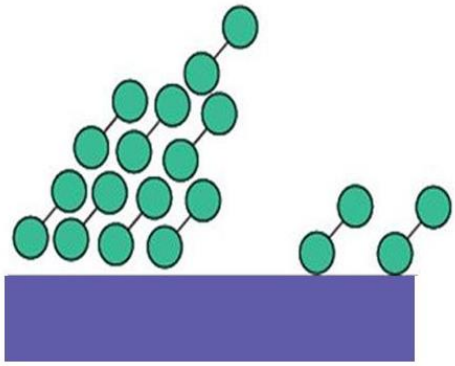
Bir mol adsorbatın adsorban üzerine adsorbe edildiğinde oluşan ısı miktarı, adsorpsiyon entalpisi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon ekzotermik bir işlemdir ve entalpi değişimi her zaman negatiftir. Adsorbat molekülleri yüzeyde adsorbe edildiğinde, moleküllerin hareket serbestliği kısıtlanır ve bu, entropide azalmaya neden olur. Adsorpsiyon, sabit basınç ve sıcaklıkta kendiliğinden bir süreçtir, böylece Gibb's Serbest Enerjisi de azdır [44].

Adsorpsiyonun gerçekleşmesinde önemli bir itici güç, sulu çözeltide bulunan adsorbatın hidrofilik (su seven) veya hidrofobik (su sevmeyen) özellikte olması ile ilgilidir. Hidrofilik karakterdeki maddeler, arayüzeye transfer olarak adsorbe olma eğilimi göstermezler. Yani bu maddelerin adsorpsiyonu daha zor gerçekleşir. Bu tip maddeler suyu sevdikleri için sulu çözeltide kalma eğilimi gösterirler. Buna karşılık hidrofobik maddeler suyu sevmedikleri için katı yüzeyine transfer olma eğilimi gösterirler. Bu şekilde adsorbat madde, bir fazdan diğerine doğru hareket eder ve fazların birinde birikir.

4.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

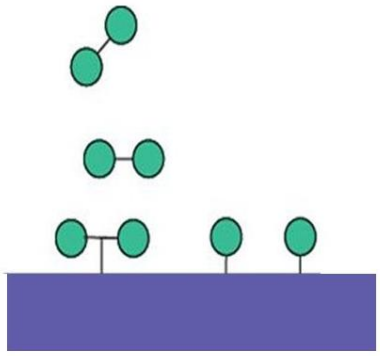
Zayıf van der Waals çekim güçleri ile gerçekleşen adsorpsiyona "fiziksel adsorpsiyon" denir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi (2-5 kJ/mol) düşük olduğu için yüzeye tutunma ve kopma çabuk gerçekleşir. Bu şekilde adsorbe olan bir adsorbat kolayca desorbe olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, molekül veya iyon, adsorbanın belirli bölgelerine değil, yüzeyin her tarafına serbestçe bağlanabilir [44].



Şekil 4.2 Fiziksel Adsorpsiyon[45]

4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı adsorbatın adsorban ile kimyasal bir etkileşimi sonucunda meydana geliyorsa bu olaya "kimyasal adsorpsiyon" veya "kemisorpsiyon" denir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat ile adsorban arasında oluşan bağ kovalent veya iyonik olabilir. Bu bağlar, fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlara göre daha kısa ve daha yüksek enerjilidir. Kimyasal adsorpsiyonda genellikle tek molekül tabakası şeklinde bir adsorpsiyon olur. Kimyasal bağ, adsorban yüzeyindeki belirli fonksiyonel gruplara has olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda oluşan bağın enerjisi diğer adsorpsiyon türlerinin hepsinden daha fazladır [46].



Şekil 4.3 Kimyasal Adsorpsiyon [45]

4.2.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler [47].

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının tespitinde adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir.

Etkili olan bu parametreler genel olarak adsorban, adsorbat ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir.

4.3.1 Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyon sisteminde adsorbatın kimyasal yapısıyla doğrudan bağlantılı özelliklerden çözünürlük oldukça önemli bir parametredir. Çözünürlük yalnızca adsorplanacak moleküllere bağlı olmayıp, esasında sıvı fazdan adsorpsiyon ele alındıında çözücüye ait bir özellik gibi de düşünülebilmektedir. Lundelius' un önerdiği sonrasında da Traube' nin desteklediği yaklaşımlara [19] göre temel prensip olarak adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip adsorban yüzeyine daha az ilgi duyacağı kabul edilmektedir. Yani aynı ortamda bulunan türlerden hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde yapısında farklı grupları barındıran bir molekülün katı adsorban yüzeyinde tutunması moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleşecektir.

Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri de adsorbat moleküllerinin büyüklüğüdür. Endüstriyel uygulamalarda sisteme en uygun adsobanın seçilmesinde en başta dikkate alınması gereken özelliklerden biri ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutlarıdır. Eğer molekül büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre büyük olan adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür [48].

Yine adsorbata ait özelliklerden olan iyonizasyon etkisi ortamın pH değeri ile yakından ilgilidir. Bu durumda nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olur. Kompleks moleküllerde ise iyonizasyon etkisi basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir [48].

4.3.2 Adsorban özellikleri

Adsorbatta olduğu gibi adsorbanın hem kimyasal özellikleri hem de fiziksel özellikleri adsorpsiyonu doğrudan etkileyen parametrelerdir. Adsorbanın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır [48].

Adsorbana ait bir diğer fiziksel özellik olan gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılır. IUPAC adsorban olarak kullanılan maddeler için gözenek boyutlarını dört sınıfa ayırmıştır. Buna göre yarıçapı 25 nm' den büyük olan gözenekler makro gözenek, 1 ile 25 nm arasındaki gözenekler mezo gözenek, 0,4 ile 1 nm aralığındaki gözenekler mikro gözenek ve 0,4 nm' den küçük olan gözenekler ise submikro gözenek olarak adlandırılır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat molekülünün adsorban içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesini sağlarken mikro gözeneklerde ise genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşir [49,50]. Adsorbanın yüzey alanının ve gözenek dağılımının yanı sıra tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar şeklinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığında birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artacaktır. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde adsorbanlar farklı amaçlara yönelik kullanılmaktadırlar [49,50]. Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirlemektedir [47].

4.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği adsorpsiyon veriminde son derece önemlidir. Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir [48, 51, 52].

Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda kapasite azalmaktadır. Ortam pH değeri özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışına çıkıldığında çökebilirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini artırarak ya da azaltarak da kapasiteyi etkilmektedir [48, 51].

Adorpsiyon ortamının bileşiminin adsorpsiyona etkisi de yarışan iyonların etkisi olarak tanımlanabilir. Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf haline göre daha az adsorplanacaktır. Bu durumda ortamdaki diğer iyonlar da adsorban yüzeyine doğru

yöneleceklerinden esas uzaklaştırılmak istenen iyonların daha az sayıdaki merkeze tutunması söz konusu olacaktır [48]. Adsorpsiyonla ilgili gerçek uygulamalarda ortam bileşminin önceden tespit edilip ona uygun adsorban seçilmesi önemlidir.

4.3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri

Gözenekli hemen her katı adsorban olarak kullanılabilir diye düşünülse de endüstriyel alanda kullanılmak istenen adsorbanların bir takım özelliklere sahip olması beklenir:

- Fazla miktarlarda, kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olması ve tekrar kullanılabilmek için rejenere edilebilmesi,
- Adsorpsiyon yapılan ortamda çözünmemesi,
- Yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması,
- Yüksek seçicilikte olması gerekmektedir [48, 49].

Günümüzde gerek laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorbanlar en genel ifadeyle doğal ve yapay adsorbanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir.

Doğal adsorbanlar arasında kok, fuller toprağı, alüminyum oksit, linyit, turba ve doğal zeolitler sıralanabilir. Esas olarak karbon, alüminyum ve silis içeren bu maddeler doğada bol miktarda bulunmakta olup doğrudan adsorban olarak kullanılmakta ve/veya çeşitli aktivasyon işlemlerine uğratılarak daha etkin hale getirilebilmektedirler.

Alümina silikatlar olarak bilinen yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriği yüksek olan maddelerin aktifleştirilmeleri sonucu elde edilen aktif karbonlar yapay adsorban sınıfına girmektedirler [55, 56]. Endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan adsorbanları oksijen içerikli, karbon içerikli ve polimer yapısında olanlar şeklinde sınıflandırmak da mümkündür. Buna göre silika jel ve zeolitler gibi hidrofilik ve polar olan yapılar oksijen içerikli sınıfa dâhil edilirken, hidrofobik ve polar olmayan aktif karbon ve grafit karbon bazlı adsorbanlar olarak sınıflandırılırlar. Yapısında polar ve/veya polar olmayan grupları barındırabilen polimer bazlı adsorbanlara ise doğal polimer olarak bilinen kitozan örnek verilebilir [56, 57].

4.4 Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Bugüne kadar, ağır metal atık sularının arıtılması için düşük maliyetli adsorbanların kullanımı ile ilgili yüzlerce çalışma yayınlanmıştır. Atıksulardan ağırmetal gideriminde tarımsal atıklar, endüstriyel yan ürünler, atıklar ve doğal maddeler adsorban olarak incelenmiştir.

Bhattacharyya ve Gupta (2008) doğal ve modifiye kaolinit ve montmorilloniti, Sud vd. (2008) tarımsal bir atık malzemeyi, Wan Ngah ve Hanafiah (2008) kimyasal olarak değiştirilmiş bitki atıklarını araştırmıştır [58].

Jiang vd. (2010) Çin'den elde edilen kaolinit kilini, Pb (II), Cd (II), Ni (II) ve Cu (II) metal iyonlarını gerçek atık sudan uzaklaştırmak için kullanmış, max. adsorpsiyon hızına 30 dakika içinde ulaşıldığını tespit etmiştir. Bu çalışmada Pb (II) konsantrasyonu 160,00 mg/L'den 8,00 mg / L'ye düşürülmüştür [59].

Agoubordea ve Navia (2009) tuzlu su sedimentleri, talaş ve her iki malzemenin karışımını kullanarak sulu çözeltilerden çinko ve bakırın giderildiğni bildirmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, çinko için 4,85, 2,58 ve 5,59 mg / g ve bakır için 4,69, 2,31 ve 4.33 mg / g olarak bulunmuş, 1/40 adsorban / çözelti oranı kullanılmıştır [60].

4.4.1 Uçucu Kül

Uçucu Kül, doğal olarak simantasyonlara sahip bir kömür yakma yan ürünüdür. Kirliliği azaltmak için kömür yakan santrallerin bacalarındaki çöktürücüler tarafından elde edilir. 1960'larda ve 1970'lerde kirlilik kontrol sistemleriyle uçucu kül bertarafı sorununa çözüm yolları aranırken toprak stabilizatörü ve yapısal beton katkısı olarak nasıl bir performans gösterdiğini anlamak için kapsamlı bir araştırmalar yapılmıştır [61].

4.4.2 Taban Külü

Kömür yakma sırasında, karbondioksit ve diğer gazlarla birlikte büyük miktarda kül oluşur. Baca gazlarıyla birlikte yükselen ince parçacık külü, uçmayan ya da baca olarak bilinirken, yükselmeyen daha ağır kül taban külü olarak bilinir. Alttaki kül, modern sert kömür yakıtlı elektrik santrallerinin çevre dostu kuru fırınlarında üretilir. Kömür ateşlendiğinde yanıcı olmayan mineral artıkları kalır. Bunun en büyük kısmı elektrostatik çökelticiler ile baca gazından çıkan uçucu küldür. En alçak noktaya düşen daha ağır kalıntılar, taban külünü oluşturur. Sıklıkla bu parçacıklar oldukça gözeneklidir ve

volkanik lavlara benzerler. Taban külünün içinde $Si0_2$, $A1_20$, Fe_20 ve CaO bulunur. Taban külünün en yaygın kullanımlarından biri yapısal dolgu maddesidir. Birçok inşaat sahasında, inşaat ve drenaj amaçları, inşaat dolguları, doldurma hendekleri, dolgu temelleri, vb. için alçak yerleri düzlemek için sık sık taban külü kullanılır [62].



Şekil 4.4 Taban Külü [63]

4.4.3 Boraks Çamuru

Türkiye, toplam dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahiptir ve 2,2 milyon ton/yıl ile dünyanın en büyük borat üreticilerinden biridir. Bor rezervlerinin çoğu Türkiye'de kolemanit ($2CaO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}5H_2O$) ve tincal ($Na_2O{\cdot}2B_2O_3{\cdot}10H_2O$) şeklindedir. Boratlar cam, seramik, emayeler, deterjanlar ve izolasyon elyafları dahil 100'den fazla endüstride kullanılmaktadır [59]. Boraks çamuru, bor minerallerinin kullanımı ve Türkiye'deki bor bileşiklerinin üretimi sırasında önemli miktarlarda üretilir. Tinkal tesislerinde yılda 400.000 ton boraks atığı oluşuyor. % 8 -% 20 B_2O_3 içeren bu atıklar havuzlara boşaltılır. Boraks çamuru esas olarak B_2O_3, CaO, MgO, Na2O ve SiO_2 içerir [63].



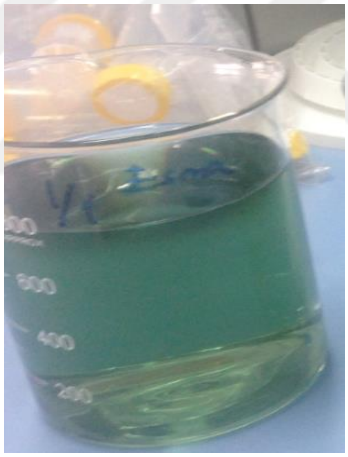
Şekil 4.5 Kurutulmuş Boraks Çamuru

BÖLÜM 5

MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Atık Su

Atık su, metal kaplama endüstrilerinden gelen atık suyun toplandığı İkitelli Organize Sanayi Bölgesi'nde atık su arıtma tesisinin giriş suyu hattından alınmıştır. Atık suyun (Şekil 5.1) ağır metal içeriği Cu, Cr, Ni, Al, Cd, Zn, Pb olarak tespit edilmiş olup bu çalışmada Cu, Zn ve Ni adsorpsiyonu incelenmiştir.



Şekil 5.1 Ham Atık Suyun Görünüşü

5.2 Boraks Çamuru

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları'ndan (Balıkesir, Türkiye) Boraks çamuru alınmıştır. Çamur deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce, nem içeriğini azaltmak için, inkübatörde (Ecocell 111, Almanya) 2 saat boyunca 105 ° C'de kurutulmuştur.

Kurutulmuş adsorban havanda öğütülmüş ve bir titreşimli elek çalkalayıcı (Fritsch, Almanya) ile elenmiş ve böylece tanecik boyutu 90 μm'nin altına düşürülmüştür. Bu hazırlık aşamasından sonra, bir Cu-Kα tüpü ve 45 kV ve 40 mA parametreleri olan bir

PANalytical Xpert Pro (PANalytical B.V., Hollanda) X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak tanımlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorbanların bileşimi PANalitik Minipal X-ışını floresan (XRF) spektrometresi (PANalytical B.V., Hollanda) tarafından belirlenmiştir. Adsorbanların BET yüzey alanları, adsorbanın 8 saat boyunca 300° C'de gazdan arındırılmasından sonra N_2 adsorpsiyonu kullanılarak Micromeritics ASAP 2020 cihazında ölçülmüştür.

5.3 Taban külü

Seyitomer Termik Santrali'nden elde edilen taban külü akik havanda öğütülmüş ve bir titreşimli elek çalkalayıcı (Fritsch, Almanya) ile elenmiş ve böylece tanecik boyutu 90 μm'nin altına düşürülmüştür.

5.4 Kullanılan Cihazlar

5.4.1 Etüv (İnkübatör)

Etüv, belirli sıcaklıklarda mikrop üretme, sterilize etmekte, ısıtma, pişirme veya kurutma amaçlı kullanılan laboratuvar fırınıdır. Etüvler değişik hacimlerde olup, sıcaklık 60 °C ile 250 °C arasında analog veya dijital termostat ile ayarlanabilen, iki kat saç levhadan oluşmuş, hava geçirmez yapıdadırlar [64].

5.4.2 Elek Çalkalayıcı

Belirli bir parçacık büyüklüğü analizinde kullanılan elek sistemidir. Bu sistemde en büyük gözenekli deliklere sahip elek en üste olacak şekilde aşağıya doğru gözenek boyutu küçülerek gitmektedir.

5.4.3 BET (Brunauer Emmett and Teller)

BET (Brunauer, Emmett ve Teller) ile numunenin gözenek ebadı dağılımı dahil spesifik yüzey alanı ölçülür. Bu bilgi çözünme hızını tahmin etmek için kullanılır, çünkü bu oran spesifik yüzey alanı ile orantılıdır.

BET Teorisi ne göre bir tozun spesifik yüzey alanı, katı yüzeyinde bir gazın fiziksel adsorpsiyonu ve yüzeydeki monomoleküler bir tabakaya karşılık gelen adsorbat gazı miktarının hesaplanmasıyla belirlenir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbe gaz molekülleri ile toz numunesinin adsorban yüzey alanı arasındaki nispeten zayıf kuvvetlerden (van der

Waals kuvvetleri) kaynaklanır. Belirleme genellikle sıvı azotun sıcaklığında gerçekleştirilir. Adsorbe edilen gaz miktarı, hacimsel veya sürekli akış prosedürü ile ölçülebilir.

BET cihazı, farmasötik numunelerin spesifik yüzey alanını (m^2/g) belirlemekte de kullanılır. Geleneksel olarak azot adsorbat gazı olarak kullanılır. Numuneler azotla veya yüksek sıcaklıktaki vakumda kurutulur. Parçacıkların yüzeyine adsorbe edilen gazın hacmi azotun kaynama noktasında (-196°C) ölçülür. Adsorbe edilmiş gazın miktarı, yüzeydeki gözenekleri içeren parçacıkların toplam yüzey alanı ile ilişkilidir. Gaz adsorpsiyonu, mikroporların (0,35-2,0 nm) büyüklük ve hacim dağılımının belirlenmesini de sağlar [65].

5.4.4 Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES, (çoğunlukla suda çözünmüş) numunelerdeki elementlerin kompozisyonunun plazma ve bir spektrometre kullanılarak belirlenebileceği bir analiz tekniğidir. 1974'ten beri kullanılan bu teknolojisi sayesinde sıvı örneklerde birçok element aynı anda ve çok düşük derişimlerde (nanogram-pikogram/l) yüksek güvenilirlik ve verimde analiz edilebilmektedir.

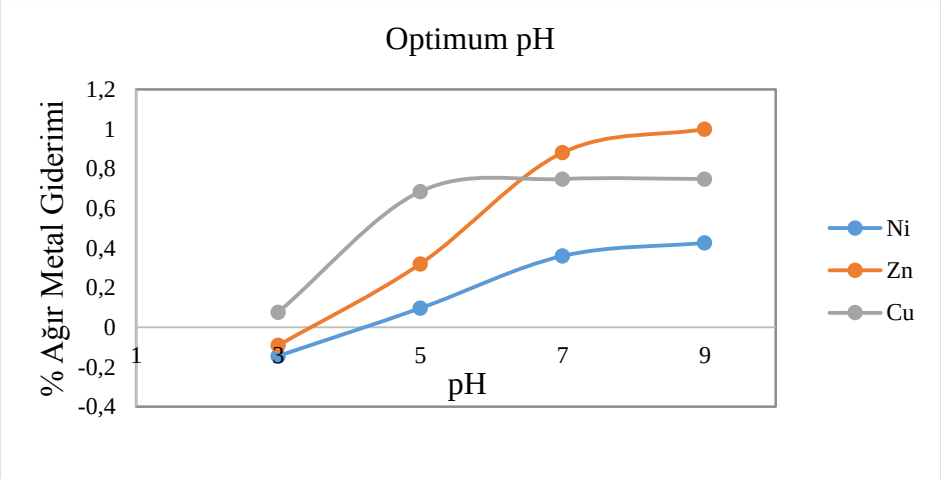
Cihazın çalışma prensibi numunenin, çok yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesi ile gaz fazına geçerek uyarılan atomların yaptıkları emisyonun ölçümüne dayanır. Analiz edilecek çözelti, bir peristaltik pompa ile nebülizör boyunca bir sprey haznesine gönderilir. Üretilen aerosol, yüksek frekanslı alternatif akımın aktığı, soğutulmuş bir endüksiyon bobini tarafından bir torçun sonunda üretilen 6000-10000 °C sıcaklıktaki argon plazmasına iletilir. (Plazma, katı, sıvı ve gaz dan sonra maddenin dördüncü halidir) Plazma örneği buharlaştırır ve iyonize eder. Bu oluşan atom ve iyonlar plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra karakteristik dalga boylarında ışınım yaparak tekrar eski enerji seviyelerine dönerler. Elektronlar ilk seviyesine düştüğünde, enerjilerini foton olarak yayarlar. Her elementin spektrometre ile ölçülen kendine has karakteristik emisyon spektrumu vardır. Dalga boyu üzerindeki ışık yoğunluğu ölçülür ve elementin numune içindeki konsantrasyonu hesaplanır [66].

5.5 Deneysel Çalışmalar

Deneyler oda sıcaklığında üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

5.5.1 Optimum pH tespiti

İlk adım pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlenmesidir. 4 farklı pH değerini (pH 3, pH 5, pH 7 ve pH 9) ayarlamak için 10 M Sodyum Hidroksit (NaOH, Merck Chemicals.) çözeltisi kullanıldı. Her 100 ml atık suda 0, 2 gr boraks çamuru eklenmiş ve 200 rpm hızıyla karıştırılmıştır.



Şekil 5.2 Cu, Zn ve Ni in farklı pH değerlerinde atıksudan giderim grafiği

Şekil 5-2 den de görüldüğü üzere optimum pH değeri 7 olarak tespit edilmiş ve NaOH ile pH ayarlaması yapılarak tüm numuneler pH 7'da çalışılmıştır.

5.5.2 Farklı Adorbanlarla Ağır Metal Giderimi

5.5.2.1 Boraks Çamuru

İzoterm çalışmaları için ikinci aşamada aynı miktarda boraks çamuru (0,2 g) aynı miktarda atık suya (100 ml) 4 farklı konsantrasyonda (1/1, 1/2, 1/3, 1/4 seyreltme oranları) eklenmiştir. Deneyler 200 rpm hızda 6 farklı temas süresinde (15 dakika, 30 dakika, 45 dakika, 60 dakika, 90 dakika ve 120 dakika) gerçekleştirilmiştir.

5.5.2.2 Taban Külü

İki deney grubundan ilk set, farklı adsorban oranlarında (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 g / L) için İkinci set, farklı başlangıç konsantrasyonlarında (% 100, %50, % 33, % 25) çalışılmıştır. Her iki set de manyetik karıştırıcı ile 20 ℃, 150 rpm pH değerinde ve 120 dakika temas süresinde çalışılmıştır. İkinci setin her bir konsantrasyon değeri için, 5., 15., 45., 60., 90. ve 120. dakikada numune alınmıştır.

5.5.3 ICP Analizleri

Her bir adsorpsiyon periyodunun sonunda, adsorbanlar 110 mm Ø filtre kağıdı (Blue ribbon, Chmlab) ile filtrelenmiş ve kalan ağır metal konsantrasyonları İndüktif Eşlenik Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) (Optima DV 2100, Perkin Elmer, ABD) ile analiz edilmiştir.

BÖLÜM 6

DENEY SONUÇLARI

6.1 Ağır Metal Giderim Yüzdesi

Ağır metallerin boraks çamuru ve taban külü tarafından giderim oranları yüzde olarak (6.1) ile hesaplanmıştır:

$$\% \, Ads = \frac{c_o - c_t}{c_o} x100 \tag{6.1}$$

Burada;

% Ads= t zamanda adsorbanın giderim yüzdesi,

C_o = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L),

C_t = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) t zamandaki derişimi (mg/L, mol/L) dir.

Boraks çamurunun ve taban külünün çözeltilerden uzaklaştırdığı metal miktarı, (6.2) deki ifade kullanılarak çözeltilerdeki metal konsantrasyonunun azalmasıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{c_o - c_e}{\mathrm{m}} xV \tag{6.2}$$

q_e = Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g),

C_o = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L),

C_e= Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L),

V = Çözelti hacmi (L),

m = Adsorbanın ağırlığı (g)

Çizelge 6.1 Boraks çamuru ile giderilen ağır metallerle ilgili sayısal veriler

Adsorban		Adsorban Dozu (g/l)	Başlangıç konsantrasyonu (100 ml)	pH	Temp. (C°)	Karıştırma Hızı (rpm)	Temas Süresi (dk)	Giderim Oranı Bakır (%)	Giderim Oranı Çinko (%)	Giderim Oranı Nikel (%)
Boraks Çamuru	0							0.00%	0.00%	0.00%
	1	0.2	100%	7	20	150	15	82,21	97,85	53,77
	2	0.2		7	20	150	30	81,77	93,70	34,49
	3	0.2		7	20	150	45		96,88	99,69
	4	0.2		7	20	150	60	82,34	92,14	44,11
	5	0.2		7	20	150	90	77,95	99,90	55,48
	6	0.2		7	20	150	120	88,34	99,94	63,95
Boraks Çamuru	0							0.00%	0.00%	0.00%
	1	0.2	50 %	7	20	150	15	74,95	94,39	99,98
	2	0.2		7	20	150	30	79,17	95,22	54,06
	3	0.2		7	20	150	45	76,27	95,33	55,64
	4	0.2		7	20	150	60	80,12	99,31	31,30
	5	0.2		7	20	150	90	76,23	99,72	29,48
	6	0.2		7	20	150	120	73,56	99,82	17,31
Boraks Çamuru	0						0	0.00%	0.00%	0.00%
	1	0.2	33%	7	20	150	15	81,20	97,77	59,23
	2	0.2		7	20	150	30	76,82	99,00	46,83
	3	0.2		7	20	150	45	81,54	99,55	57,75
	4	0.2		7	20	150	60	82,47	99,55	50,42
	5	0.2		7	20	150	90	81,61	99,77	45,69
	6	0.2		7	20	150	120	80,98	99,78	60,25
Boraks Çamuru	0						0	0.00%	0.00%	0.00%
	1	0.2	25%	7	20	150	15	78,75	97,15	59,65
	2	0.2		7	20	150	30	80,60	97,15	51,30
	3	0.2		7	20	150	45	80,13	98,37	50,34
	4	0.2		7	20	150	60	82,61	99,52	51,25
	5	0.2		7	20	150	90	79,77	99,74	41,24
	6	0.2		7	20	150	120	83,00	99,76	56,54

Çizelge 6.2 Taban külü ile giderilen ağır metallerle ilgili sayısal veriler

Adsorban		Adsorban Dozu (g/l)	Başlangıç konsantrasyonu (50ml)	pH	Temp. (C°)	Karıştırma Hızı (rpm)	Temas Süresi (dk)	Giderim Oranı Bakır (%)	Giderim Oranı Çinko (%)	Giderim Oranı Nikel (%)
Taban Külü	0						0	0.00%	0.00%	0.00%
	1	0.8	100%	7	20	150	5	92,24	99,84	75,35
	2	0.8		7	20	150	15	92,84	99,75	76,81
	3	0.8		7	20	150	45	90,04	99,56	66,24
	4	0.8		7	20	150	60	90,07	99,55	67,35
	5	0.8		7	20	150	90	88,80	99,08	66,13
	6	0.8		7	20	150	120	88,53	99,32	70,96
Taban Külü	0							0.00%	0.00%	0.00%
	1	0,8	%50	7	20	150	5	82,07	30,27	17,45
	2	0,8		7	20	150	15	92,73	76,35	34,75
	3	0,8		7	20	150	45	93,10	68,47	32,29
	4	0,8		7	20	150	60	94,57	96,04	62,24
	5	0,8		7	20	150	90	94,82	85,77	48,52
	6	0,8		7	20	150	120	94,10	45,14	19,33
Taban Külü	0						0	0.00%	0.00%	0.00%
	1	0.8	33%	7	20	150	5	95,33	96,60	63,36
	2	0.8		7	20	150	15	93,74	99,79	73,27
	3	0.8		7	20	150	45	93,82	99,28	71,75
	4	0.8		7	20	150	60	95,33	96,98	64,22
	5	0.8		7	20	150	90	94,13	94,80	56,95
	6	0.8		7	20	150	120	95,73	86,81	46,86
Taban Külü	0						0	0.00%	0.00%	0.00%
	1	0.8	25%	7	20	150	5	96,41	99,57	80,62
	2	0.8		7	20	150	15	95,99	99,57	84,90
	3	0.8		7	20	150	45	90,37	99,85	73,98
	4	0.8		7	20	150	60	93,13	99,91	55,08
	5	0.8		7	20	150	90	93,85	97,75	64,96
	6	0.8		7	20	150	120	92,73	99,62	72,39

6.2 Adsorpsiyon İsotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulan matematiksel modellerdir. Adsorpsiyon olayında, zamanla adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge oluşur [48]

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, deneysel olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Bu amaçla kullanılan izoterm modellerinden en yaygın olanları Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, BET, Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir. Bu modellere ait lineerleştirilmiş eşitliklerden elde edilen regresyon katsayıları kıyaslanarak, en büyük regresyon katsayısına sahip olan eşitlik belirlenir. Ancak, adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine bağlı olarak denge adsorpsiyon izoterm modellerinden bir ya da birkaçı adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir. Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir, Temkin, Freundlich ve Harkins Jura izoterm modelleri kullanılmıştır.

6.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir denklemi yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla bilinen Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir [67]. Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında da kullanılabilmektedir. Langmuir, adsorbanın mikro gözenek boyutundaki aktif merkezlerinin birden çok tabakada adsorpsiyon yapamayacak kadar küçük olduklarını vurgulayarak, izoterm modelini tek tabakalı(monomoleküler) adsorpsiyon süreci için geliştirmiştir [67, 68].

Adsorban yüzeyinde sıkı bir şekilde istiflenmiş durumdaki molekülleriyle dengede olan adsorplanan maddeler için kimyasal adsorpsiyon ifadesi aşağıdaki şekilde verilmektedir [67].

Dengede;

Adsorpsiyon hızı = Desorpsiyon hızı

$$k_1 C_e(q_m - q_e) = k_2 q_e \quad (6.3)$$

Genel denklem ;

$$q_e = \frac{q_m k_1 C_e}{1 + k_2 C_e} \quad (6.4)$$

Bu denklemdeki k_1/k_2 değeri $K_L=k_1/k_2$, Langmuir isotermi olarak bulunur;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6.5)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (6.6)$$

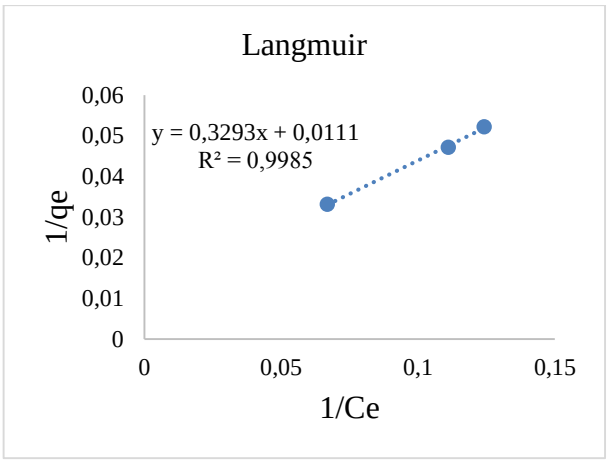
Son olarak Langmuir İsoterm eşitliği aşağıdaki şekilde bulunur;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} \quad (6.7)$$

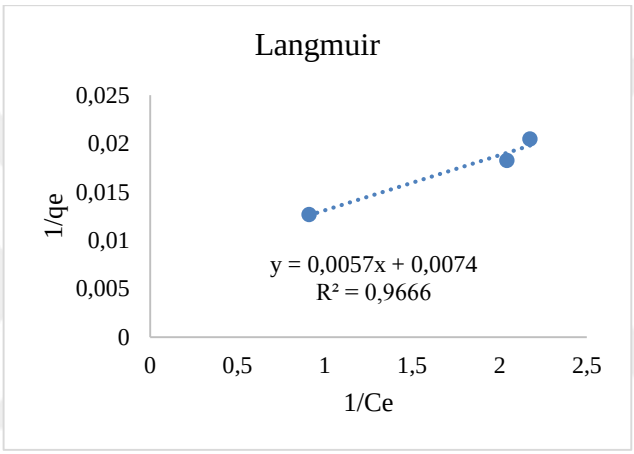
Deney sonuçlarına göre adsorbe edilen bakır, çinko ve nikel konsantrasyonları hesaplanmıştır. Bu verilerle Langmuir İzotermleri (6.7) denklemi ile çizilmiştir. $1/q_e$ 'ye karşılık $1/C_e$ grafiğinin eğim çizgisi sayesinde q_m ve Langmuir sabiti olan K_L değerleri heaplanmıştır.

Çizelge 6.3 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Langmuir İzoterm verileri

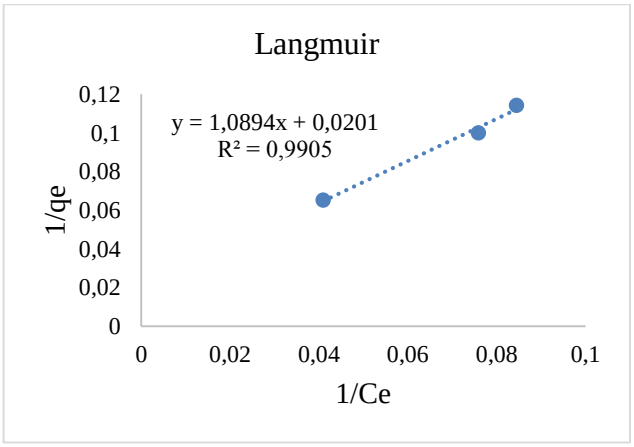
Bakır		**Çinko**		**Nikel**	
$1/q_e$	**$1/C_e$**	**$1/q_e$**	**$1/C_e$**	**$1/q_e$**	**$1/C_e$**
0,0332	0,0669	0,012663	0,909091	0,0652	0,0409
0,0472	0,1110	0,01826	2,040816	0,1001	0,0759
0,0522	0,1241	0,020485	2,173913	0,1143	0,0845



Şekil 6.1 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Langmuir İzotermi



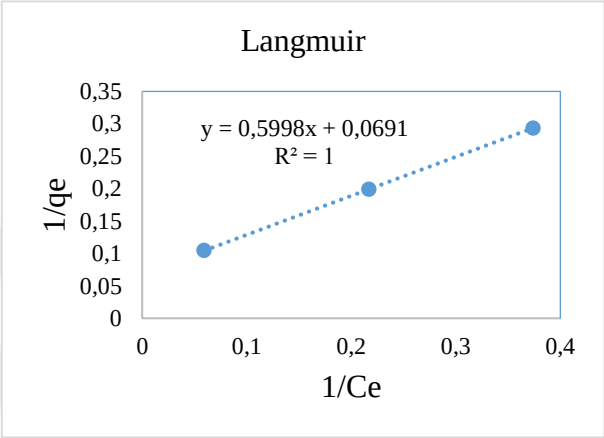
Şekil 6.2 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Langmuir İzotermi



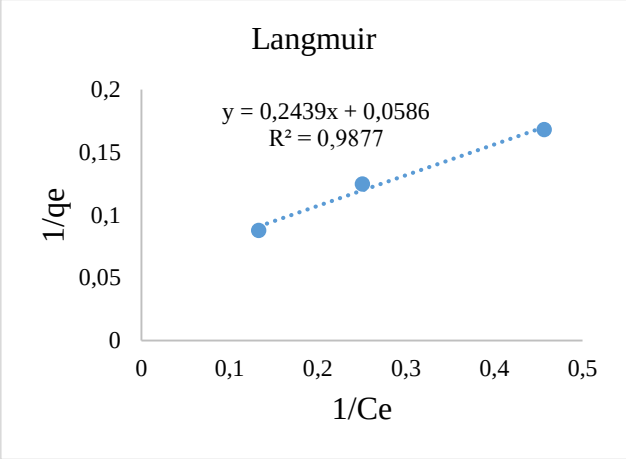
Şekil 6.3 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Langmuir İzotermi

Çizelge 6.4 Taban Külü ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Langmuir İzoterm verileri

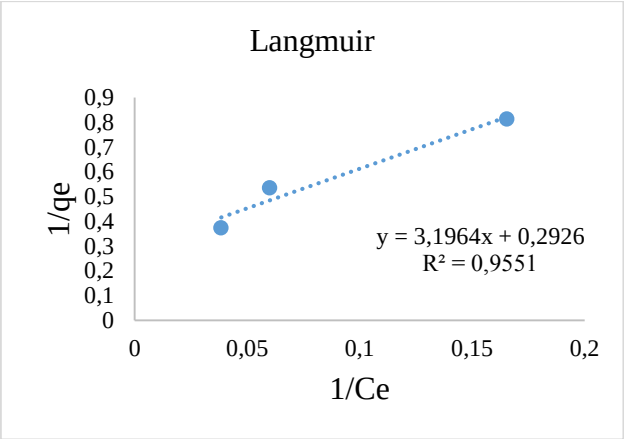
Bakır		**Çinko**		**Nikel**	
$1/q_e$	**$1/C_e$**	**$1/q_e$**	**$1/C_e$**	**$1/q_e$**	**$1/C_e$**
0,1046	0,0593	0,0878	0,1330	0,373413	0,038476
0,1992	0,2168	0,1247	0,2503	0,535547	0,060096
0,2933	0,3740	0,1680	0,4564	0,813173	0,165563



Şekil 6.4 Taban külü ile Cu gideriminin Langmuir İzotermi



Şekil 6.5 Taban külü ile Zn gideriminin Langmuir İzotermi



Şekil 6.6 Taban külü ile Ni gideriminin Langmuir İzotermi

Langmuir izoterminin temel özelliklerinden biri olan sabit ayırma faktörü (R_L) değerleri aşağıdaki (6.8) ile hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Ci} \tag{6.8}$$

R_L değeri adsorpsiyon prosesisinin uygunluğu hakkında bilgi vermektedir [69].

- R_L>1 ise Uygun değil,
- R_L=1 ise Lineer,
- 0< R_L<1 ise Uygun,
- R_L=0 ise Tersinmezdir.

Çizelge 6.5 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Langmuir İzoterm parametreleri

	Langmuir Denklemi	**K_L (L/mg)**	**q_m**	**R^2**	**R_L**
Bakır	$1/q_e$ = 0,3293 (1/Ce)+ 0,0111	0,0337	90,0900	0,9985	0,282845
Çinko	$1/q_e$= 0,0057 (1/Ce) +0,0074	1,2982	135,1351	0,9666	0,010136
Nikel	$1/q_e$=1,0894 (1/Ce) + 0,0201	0,01845	49,7512	0,9905	0,418787

Çizelge 6.6 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Langmuir İzoterm parametreleri

	Langmuir Denklemi	**K_L (L/mg)**	**q_m**	**R^2**	**R_L**
Bakır	$1/q_e$= 0,5998(1/C_e)+ 0,0691	0,1152	14,47	1	0,103458
Çinko	$1/q_e$=0,2439 (1/C_e)+ 0,0586	0,24026	17,06	0,9877	0,052431
Nikel	$1/q_e$=3,1964 (1/C_e)+0,2926	0,09154	3,417	0,9551	0,126812

Çizelge 6.5 ve 6.6 da belirtilen R^2 (regresyon katsayılarının) değerlerinin hepsinin 1'e yakınlığı Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere iyi bir şekilde uyduğunu göstermektedir. Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6 da belirtilen R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ aralığında oluşu Langmuir izoterm modelinin boraks çamuru ve taban külünün Cu, Zn ve Ni adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için kullanılabileceğini gösterir.

6.2.2 Temkin izotermi

Temkin ve Phyzhev, adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşimden dolayı adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma olacağı varsayımından çıkarak (6.9) no' lu Temkin izoterm eşitliğini türetmişlerdir. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir [70, 71].

$$q_e = \frac{RT}{b} \times \ln(A_t C_e) \tag{6.9}$$

Temkin eşitliğinin lineer formu Eşitlik (6.10)' de verilmiştir

$$q_e = B \ln(A_t) + B\ln(C_e) \tag{6.10}$$

Deneysel verilerden elde edilen qe ve ln Ce grafiği çizilerek Kt ve b Temkin Sabitleri hesaplanır.

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln(A_t) + \frac{RT}{b}\ln(C_e) \tag{6.11}$$

$$B = \frac{RT}{b} \tag{6.12}$$

(6.11)'in doğrusallaştırılmasıyla (6.13) elde edilir.

$$q_e = B \ln(A_t) + B \ln(C_e) \tag{6.13}$$

A_t= Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)

b = Temkin izoterm sabiti

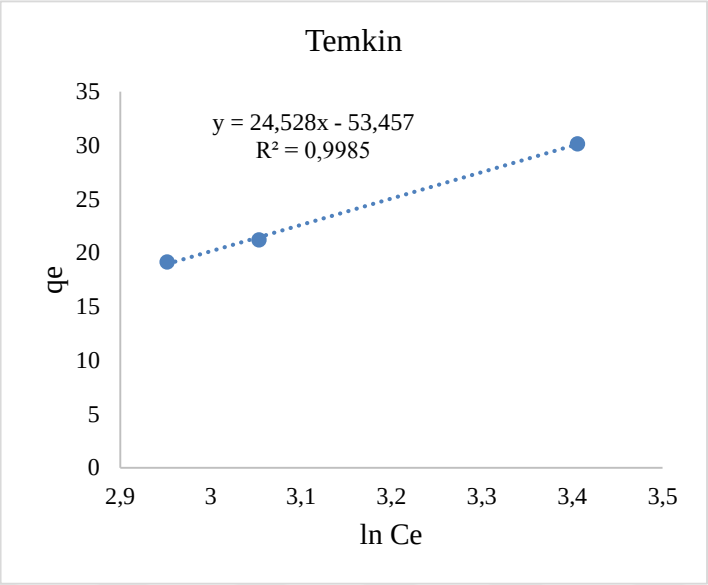
R= İdeal Gaz Sabiti (8.314J/mol/K)

T= Sıcaklık 298 K. (Bu çalışmada T=293 K)

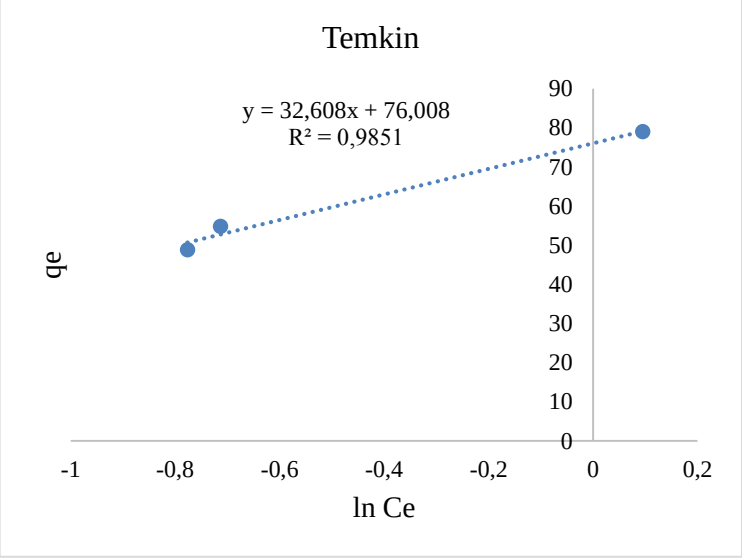
B = Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı sabit(J/mol) tir.

Çizelge 6.7 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm verileri

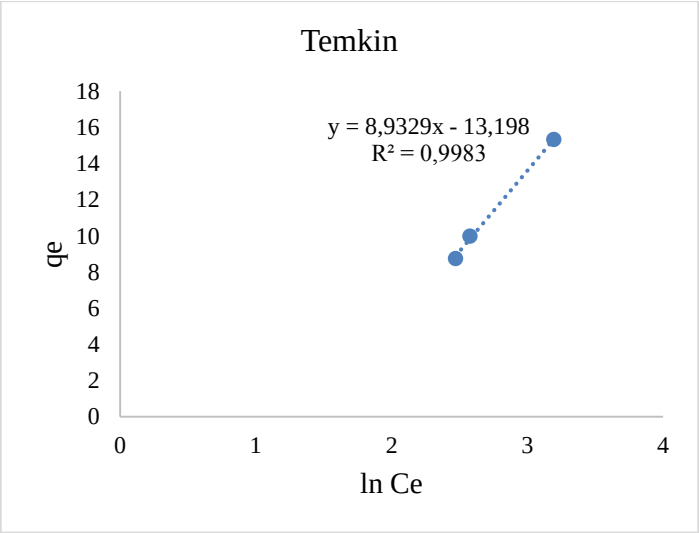
Bakır		Çinko		Nikel	
q_e	lnC_e	q_e	lnC_e	q_e	lnC_e
30,1350	3,4057	78,97	0,09531	15,335	3,1966
21,1860	3,0533	54,765	-0,71335	9,9900	2,5787
19,1405	2,9518	48,816	-0,77653	8,7500	2,4715



Şekil 6.7 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Temkin İzotermi



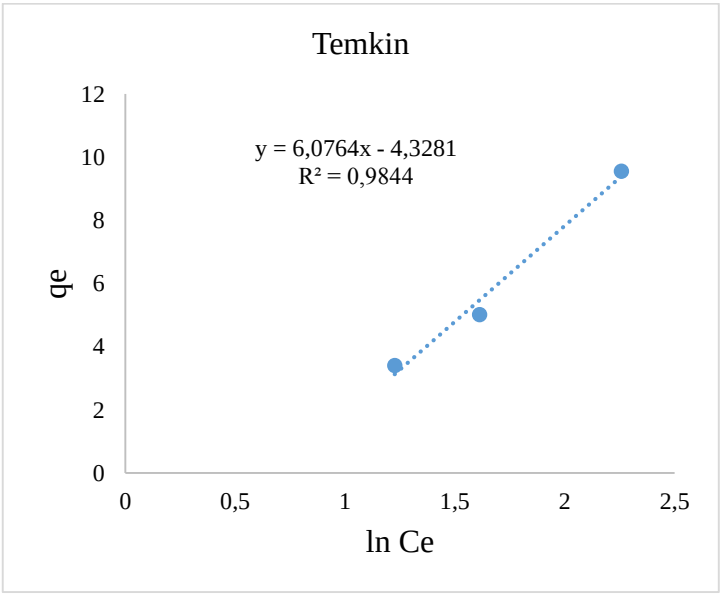
Şekil 6.8 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Temkin İzotermi



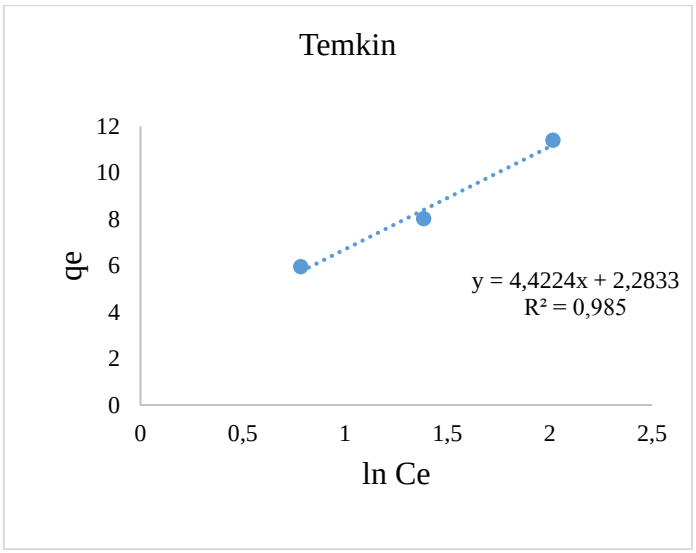
Şekil 6.9 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Temkin İzotermi

Çizelge 6.8 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm verileri

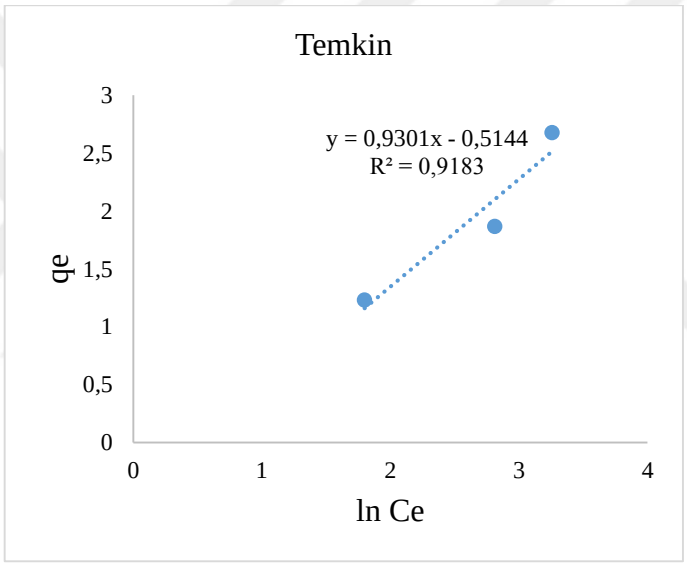
Bakır		**Çinko**		**Nikel**	
q_e	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**	**q_e**	**lnC_e**
9,5628	2,2579	11,3949	2,0176	2,678	3,257712
5,0205	1,6135	8,0203	1,3850	1,86725	2,811809
3,4091	1,2265	5,9512	0,7844	1,22975	1,798404



Şekil 6.10 Taban külü ile Cu gideriminin Temkin İzotermi



Şekil 6.11 Taban külü ile Zn gideriminin Temkin İzotermi



Şekil 6.12 Taban külü ile Ni gideriminin Temkin İzotermi

Çizelge 6.9 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm parametreleri

	Temkin Denklemi	**A_t (L/g)**	**B**	**b_t**	**R^2**
Bakır	qe= 24,528 ln Ce -53,457	0,113106255	24,528	101,0099	0,9985
Çinko	qe= 32,608 ln Ce+76,008	10,28783086	32,608	75,9805	0,9851
Nikel	qe= 8,9329 ln Ce -13,198	0,228216685	8,9329	277,3536	0,9983

Çizelge 6.10 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Temkin İzoterm parametreleri

	Temkin Denklemi	**At (L/g)**	**B**	**b**	**R^2**
Bakır	qe= 6,0764 ln Ce -4,3281	0,49052438	6,0764	407,7368	0,9844
Çinko	qe= 4,4224 ln Ce+2,2833	1,675821285	4,4224	560,2325	0,9851
Nikel	qe= 0,9301 ln Ce -0,5144	0,575187726	0,9301	2663,769	0,9183

Çizelge 6.9 ve 6.10 da belirtilen R^2 (regresyon katsayılarının) değerlerinin hepsinin 1'e yakınlığı Temkin izoterm modelinin deneysel verilere iyi bir şekilde uyduğunu göstermektedir. Temkin izoterm modeli boraks çamuru ve taban külünün Cu, Zn ve Ni adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için kullanılabilir.

6.2.3 Freundlich İzotermi

Freundlich eşitliği orta basınç veya konsantrasyon aralığında geçerli olan bir denklemdir. Yüksek basınç ve konsantrasyonlarda yanlış sonuçlar veren bu denklem heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır. Aşağıdaki formülle ifade edilir.

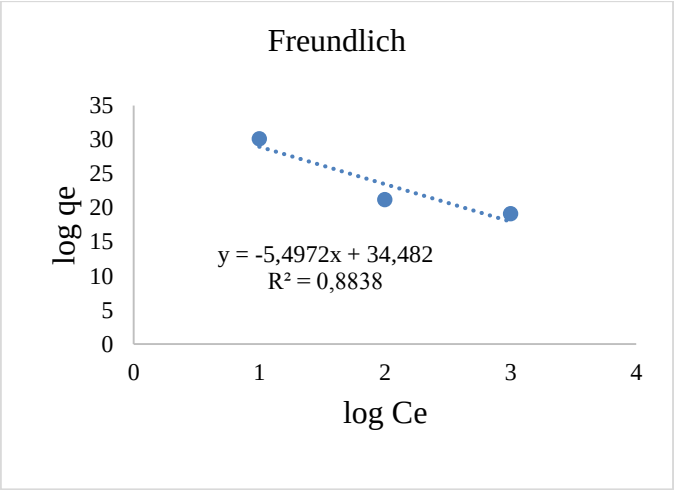
$$q_e = K_F \times {C_e}^{1/n} \tag{6.14}$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \times \log(C_e) \tag{6.15}$$

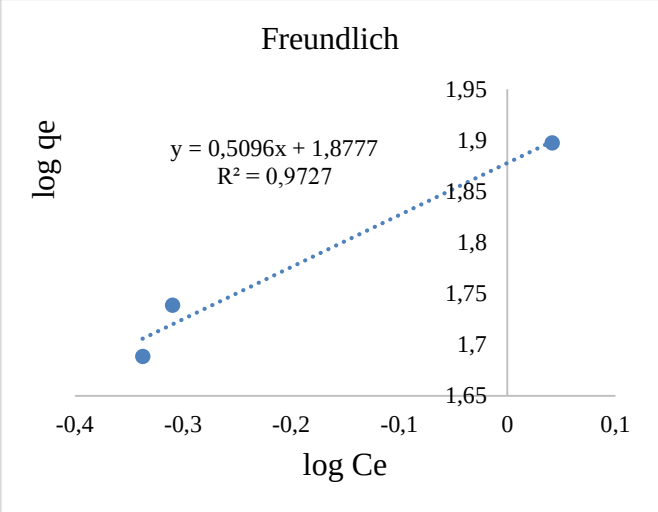
Bu denklemde; K_F Freundlich izoterm sabiti ((mmol/g)/ (l/mmol) n), n Freundlich heterogenenlik faktorü, qe (mmol/g) denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/l), Ce, denge konsantrasyonu (mg/l), and 1/n heterogenlik faktörünü temsil eder. (6.15), (6.14) denkleminin doğrusal formudur. Şekiller ve (6.15) denkleminin yardımı ile Freundlich izoterm sabiti bulunur [72, 73].

Çizelge 6.11 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Freundlich izoterm verileri

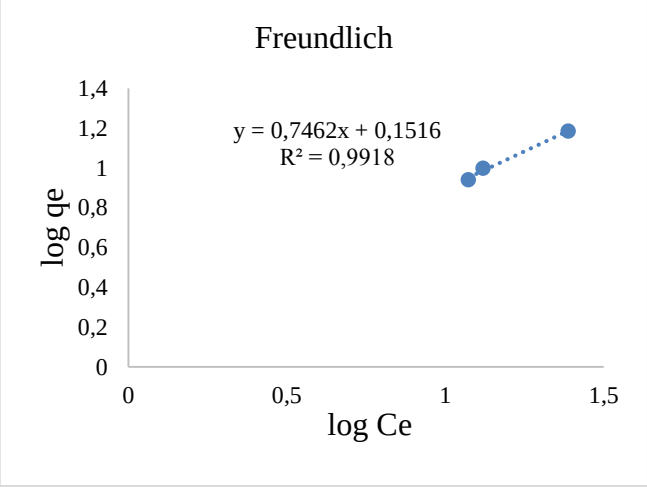
Bakır		**Çinko**		**Nikel**	
$\log(q_e)$	**$\log(C_e)$**	**$\log(q_e)$**	**$\log(C_e)$**	**$\log(q_e)$**	**$\log(C_e)$**
1,4790	1,1746	1,897462	0,041393	1,1857	1,3883
1,3260	0,9546	1,738503	-0,3098	0,9996	1,1199
1,2820	0,9063	1,688562	-0,33724	0,9420	1,0734



Şekil 6.13 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Freundlich İzotermi



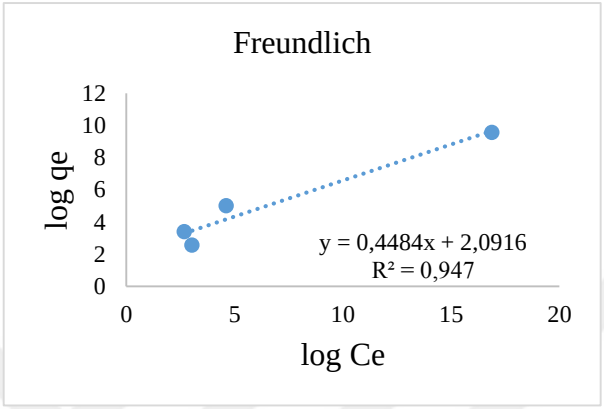
Şekil 6.14 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Freundlich İzotermi



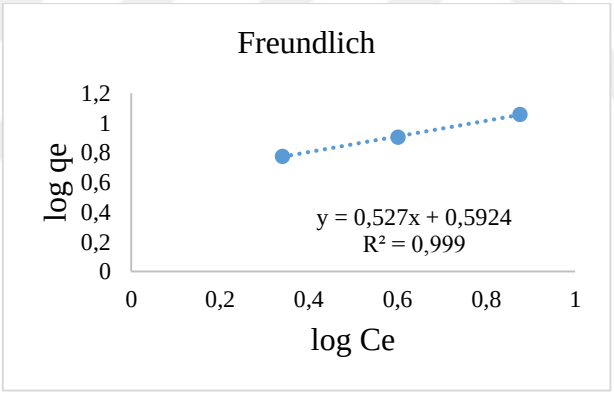
Şekil 6.15 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Freundlich İzotermi

Çizelge 6.12 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Freundlich izoterm verileri

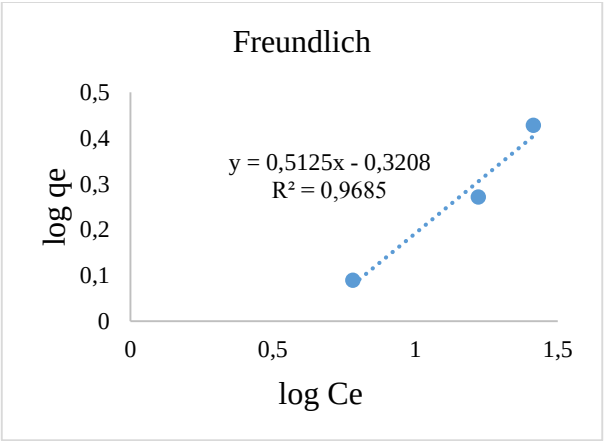
Bakır		Çinko		Nikel	
log(q_e)	**log(C_e)**	**log(q_e)**	**log(C_e)**	**log(q_e)**	**log(C_e)**
0,980583	1,22727	1,05671	0,876218	0,427811	1,414806
0,700747	0,663889	0,904191	0,601517	0,271202	1,221153
0,532643	0,427161	0,774604	0,340642	0,089817	0,781037



Şekil 6.16 Taban külü ile Cu gideriminin Freundlich İzotermi



Şekil 6.17 Taban külü ile Zn gideriminin Freundlich İzotermi



Şekil 6.18 Taban külü ile Ni gideriminin Freundlich İzotermi

Çizelge 6.13 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Freundlich İzoterm parametreleri

	Freundlich Denklemi	**K_F (mg.L/g^2)**	**n**	**R^2**
Bakır	$\log(q_e)$=-5,4972 $\log(C_e)$+34,482	9,44805E+14	-0,18191	0,8838
Çinko	$\log(q_e)$=0,5096 $\log(C_e)$+1,8777	6,538449122	1,962323	0,9727
Nikel	$\log(q_e)$= 0,7462 $\log(C_e)$+0,1516	1,163694665	1,340123	0,9918

Çizelge 6.14 Taban külü ile ağır metal gideriminde Freundlich İzoterm parametreleri

	Freundlich Denklemi	**K_F (mg.L/g^2)**	**n**	**R^2**
Bakır	$\log(q_e)$=0,4484 $\log(C_e)$+2,0916	8,097861383	2,230152	0,9471
Çinko	$\log(q_e)$=0,527 $\log(C_e)$+0,5924	1,808323187	1,897533	0,9991
Nikel	$\log(q_e)$= 0,5125 $\log(C_e)$-0,3208	0,72556835	1,95122	0,9685

Çizelge 6.13 belirtilen R2 değerlerine bakıldığında Freundlich İzoterm modelinin boraks çamurunun Zn ve Ni i tutma mekanizmasını açıklama konusunda başarılı olduğu söylenebilir Ni için n değerinin 1ile 10 arasında oluşu da bu yaklaşımı destelemektedir. Cu ın absorbsiyon mekanizmasında etkin bir model olmadığı görülmektedir.

Taban Külünün ağır metalleri adsorpsiyon mekanizmasınında Freundlish izotermi Ni için değerlendirildiğinde R^2 değerinin düşüklüğü, Cu da ise n değerinin 1 in üstünde oluşu bu iki metalin tutunma davranışlarını açıklayamadığını göstermektedir. Fakat Zn için bu durum farklılık göstermektedir. Freundlish izoterminin R^2 değerinin 1' e yakın olması Zn'nun taban külü ile adsorblama mekanizmasının açıklamak için Freundlich Modelinin uygun olduğu söylenebilir.

6.2.4 Harkins-Jura İzotermi

Harkin-Jura adsorpsiyon yeterliliğini gözlemlemek için kullanılan izotermlerden biridir. Harkins-Jura izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyonun heterojen gözenek dağılımının varlığıyla mümkün olduğunu açıklar. Harkins-Jura izoterm modeli, 6.16 denklemi ile ifade edilebilir. B_H ve A_H Harkins-Jura sabitleridir Çizelge 6.15 ve 6.16'da belirtilen değerler, bu modelin (6.16) denklemine göre hesaplanmıştır. Deneysel verilerle $1/q_e^2$ ve log C_e grafiği çizilmiş ve B_H ve A_H Harkins-Jura sabitleri hesaplanmıştır [73].

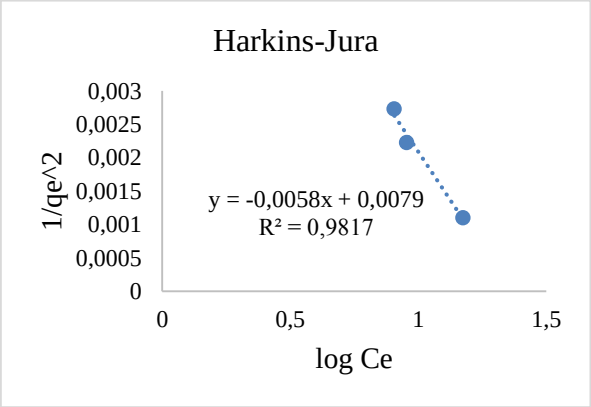
$$q_e = \sqrt{\frac{A_H}{\log C_e + B_H}} \tag{6.16}$$

(6.16) denkleminin doğrusal hali (6.17) denklemiyle ifade edilmektedir.

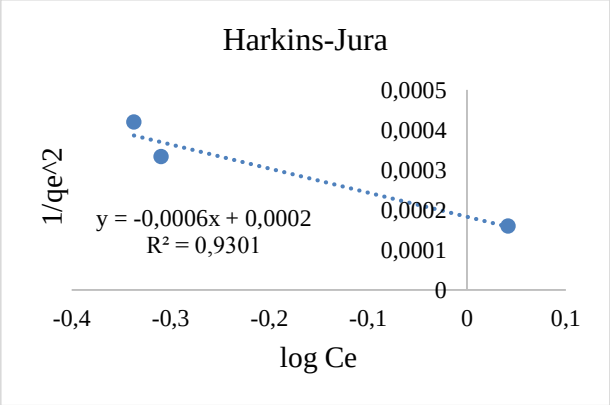
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A_H}\log C_e + \frac{B_H}{A_H} \tag{6.17}$$

Çizelge 6.15 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Harkins-Jura izoterm verileri

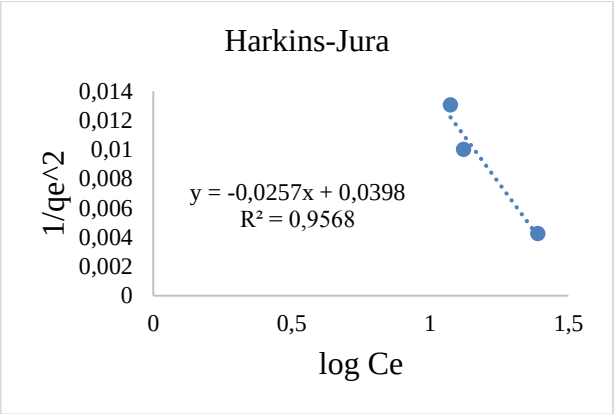
Bakır		**Çinko**		**Nikel**	
$1/q_e^2$	**log C_e**	**$1/q_e^2$**	**log C_e**	**$1/q_e^2$**	**log C_e**
0,001101	1,174641	0,000159	-0,55440	0,00016	0,041393
0,002228	0,954628	0,000332	-0,61979	0,000333	-0,3098
0,002730	0,906281	0,000425	-0,63451	0,00042	-0,33724



Şekil 6.19 Boraks çamuru ile Cu gideriminin Harkins-Jura İzotermi



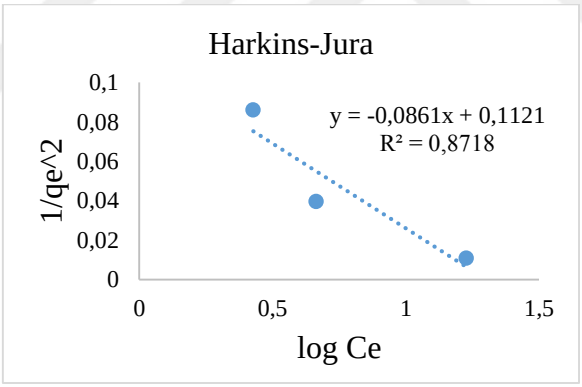
Şekil 6.20 Boraks çamuru ile Zn gideriminin Harkins-Jura İzotermi



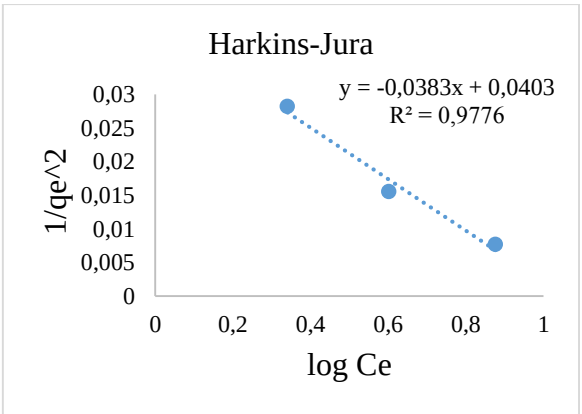
Şekil 6.21 Boraks çamuru ile Ni gideriminin Harkins-Jura İzotermi

Çizelge 6.16 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni gideriminin Harkins-Jura izoterm verileri

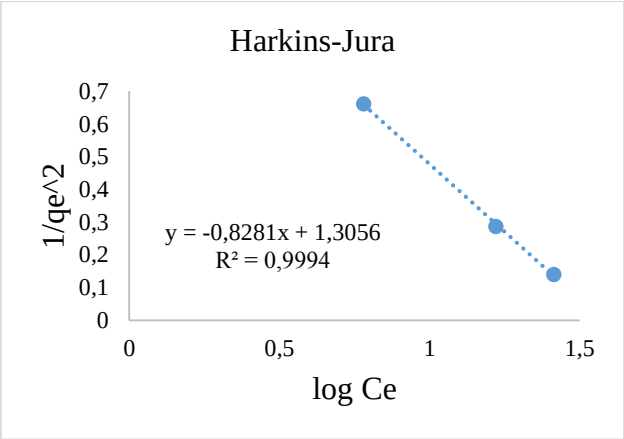
Bakır		**Çinko**		**Nikel**	
$1/q_e^2$	**log C_e**	**$1/q_e^2$**	**log C_e**	**$1/q_e^2$**	**log Ce**
0,010935	1,22727	0,007702	0,876218	0,139437	1,414806
0,039674	0,663889	0,015546	0,601517	0,286811	1,221153
0,086043	0,427161	0,028235	0,340642	0,661251	0,781037



Şekil 6.22 Taban külü ile Cu gideriminin Harkins-Jura İzotermi



Şekil 6.23 Taban külü ile Zn gideriminin Harkins-Jura İzotermi



Şekil 6.24 Taban külü ile Ni gideriminin Harkins-Jura İzotermi

Çizelge 6.17 Boraks çamuru ile Cu, Zn ve Ni giderimi Harkins-Jura izoterm parametreleri

	Harkins-Jura Denklemi	**A**	**B**	**R^2**
Bakır	$1/(q_e)^2$=-0,0058 log(Ce)+0,0079	172,4138	1,3620	0,9817
Çinko	$1/(q_e)^2$=-0,0006log(Ce) +-0,0002	1666,667	0,3333	0,9301
Nikel	$1/(q_e)^2$=-0,0257log(Ce) +0,0398	38,91051	1,5486	0,9568

Çizelge 6.18 Taban külü ile Cu, Zn ve Ni giderimi Harkins-Jura izoterm parametreleri

	Harkins-Jura Denklemi	**A**	**B**	**R^2**
Bakır	$1/(q_e)^2$=-0,00861log(Ce) +0,1121	11,6144	1,3020	0,8718
Çinko	$1/(q_e)^2$=-0,0383 log(Ce) +0,0403	26,1097	1,0522	0,9776
Nikel	$1/(q_e)^2$=-0,8281log(Ce) +1,3056	1,207584	1,5802	0,9994

6.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltiden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı - adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana dek geçen süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltiden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir. Çözeltiden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde yalancı

birinci dereceden [74] ve yalancı ikinci dereceden [75] kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

Reaksiyon derecesini kinetik olarak anlamak için Şekiller çizildi ve regresyon değerleri Nikel Çinko ve Bakır için birbirleriyle karşılaştırıldı.

6.3.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

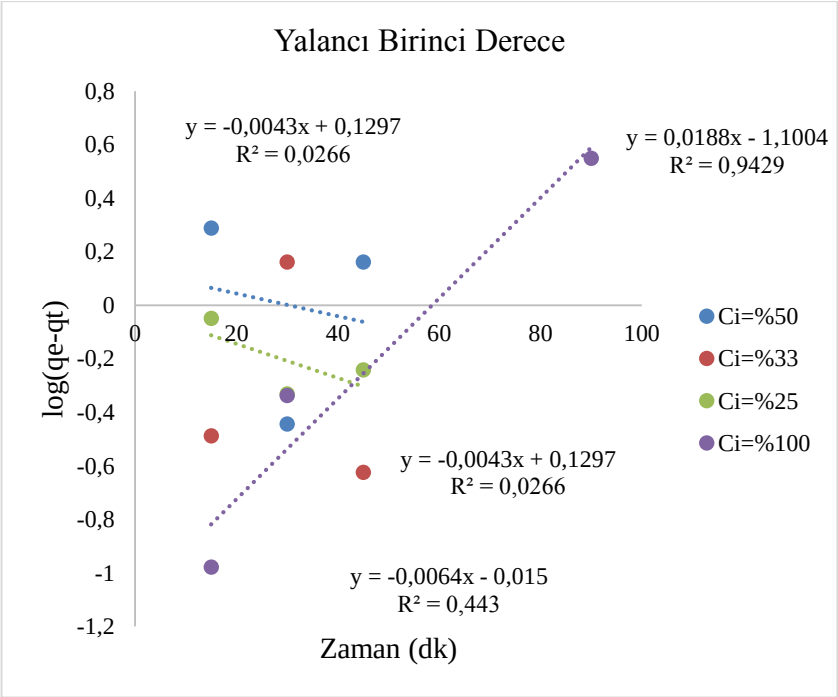
Lagergren [74] tarafından geliştirilen yalancı birinci derece kinetik modele göre katı sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir:

$$q_t = q_e\,(1 - \exp(-k_1\,t)) \tag{6.18}$$

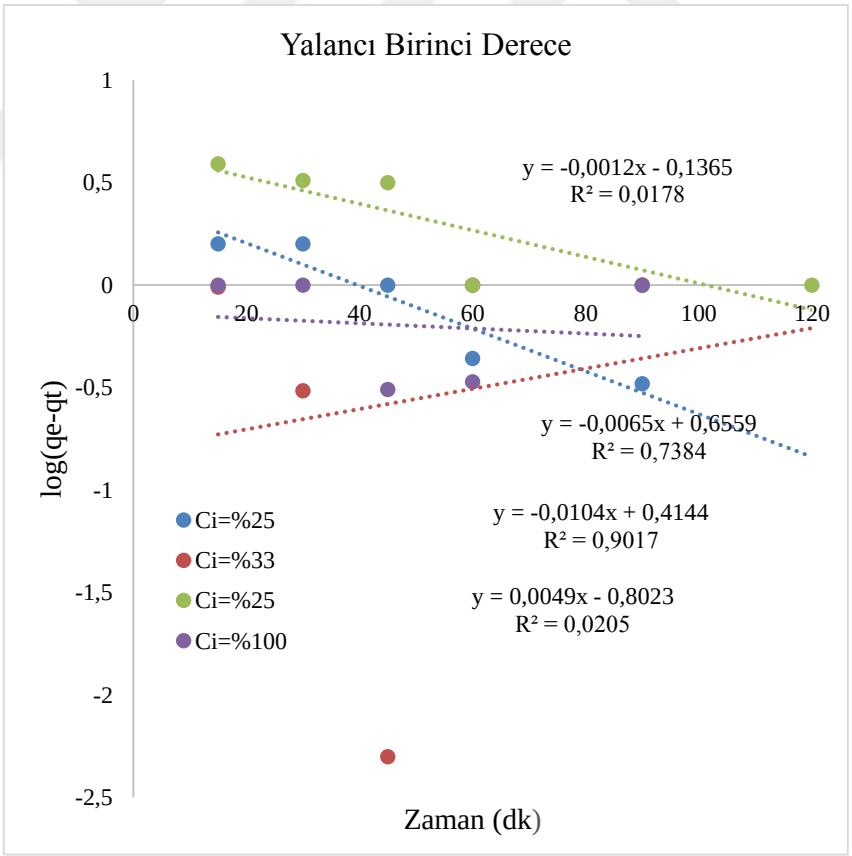
Bu eşitlikteki, qe ve qt (mg/g) denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorblanan adsorbat miktarı (adsorpsiyon kapasitesi), k1 (dak-1) ise adsorpsiyon hız sabitidir. (6.18) denkleminin t=0 için qt=0 ve t=t için qt=qt sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log\, q_e - \frac{k_1}{2{,}303}\,t \tag{6.19}$$

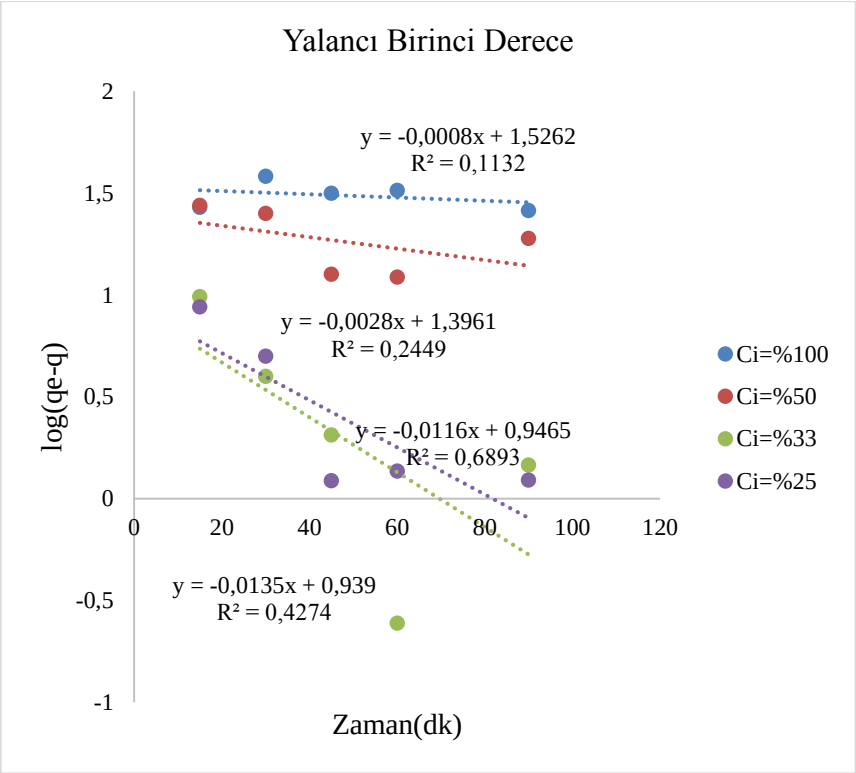
Lineer olan (6.19) denklemine göre zamana (dk) karşı log (q_e-q_t) değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden sırasıyla k_1 ve q_e değerleri hesaplanır.



Şekil 6.25 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Cu gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

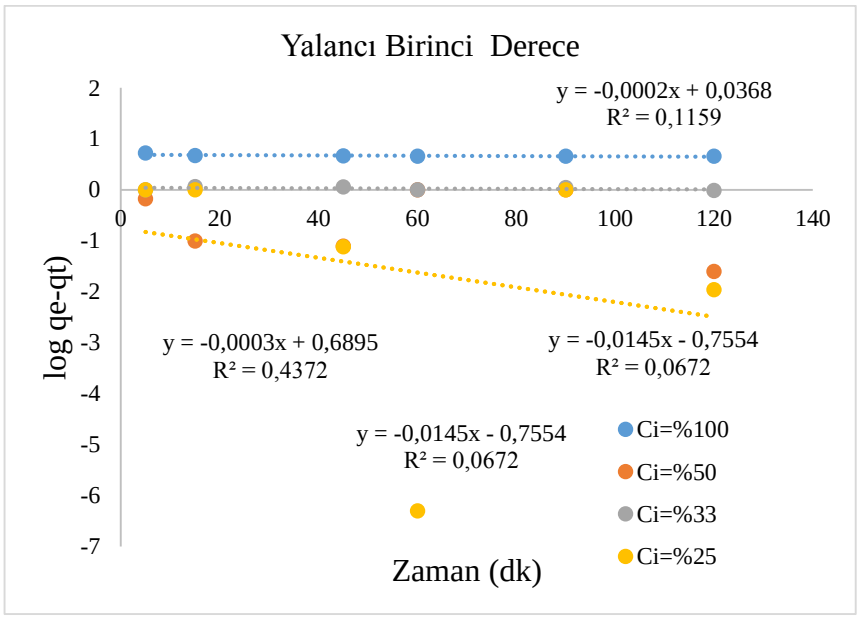


Şekil 6.26 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Zn gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

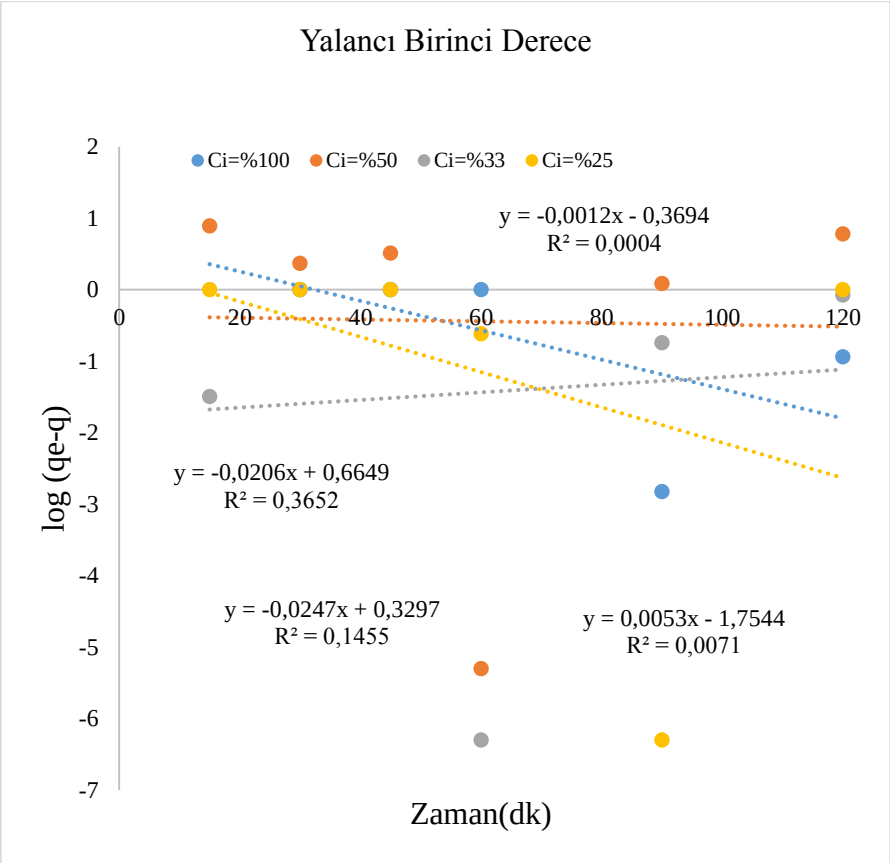


Şekil 6.27 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Ni gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

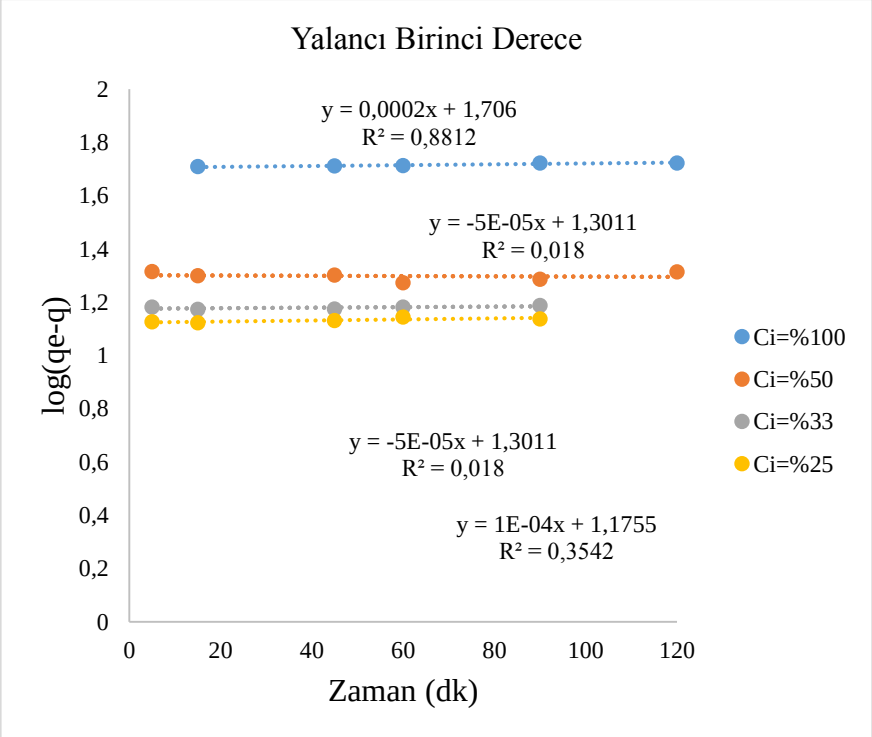
Şekil 6.25,6.26 ve 6.27 de ortaya çıkan regresyon katsayılarının (R^2) düşüklüğünden de görüldüğü üzere boraks çamuru ile atık sudan ağır metal giderimini açıklamakta Yalancı Birinci Derece Kinetik Model uygun bir model değildir.



Şekil 6.28 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Cu gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli



Şekil 6.29 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Zn gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli



Şekil 6.30 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Ni gideriminin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Şekil 6.28,6.29 ve 6.30 da ortaya çıkan regresyon katsayılarının (R^2)düşüklüğünden de görüldüğü üzere taban külü ile atık sudan ağır metal giderimini açıklamakta Yalancı Birinci Derece Kinetik Model uygun bir model değildir.

6.3.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

Ho&McKay [75, 76] tarafından geliştirilen yalancı ikinci derece kinetik modele göre adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{6.20}$$

Bu eşitlikteki k2 adsorpsiyon hız sabiti olup birimi (g/mg.dak)dır. (6.20) denkleminin t=0 için qt=0 ve t=t için qt=qt sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda

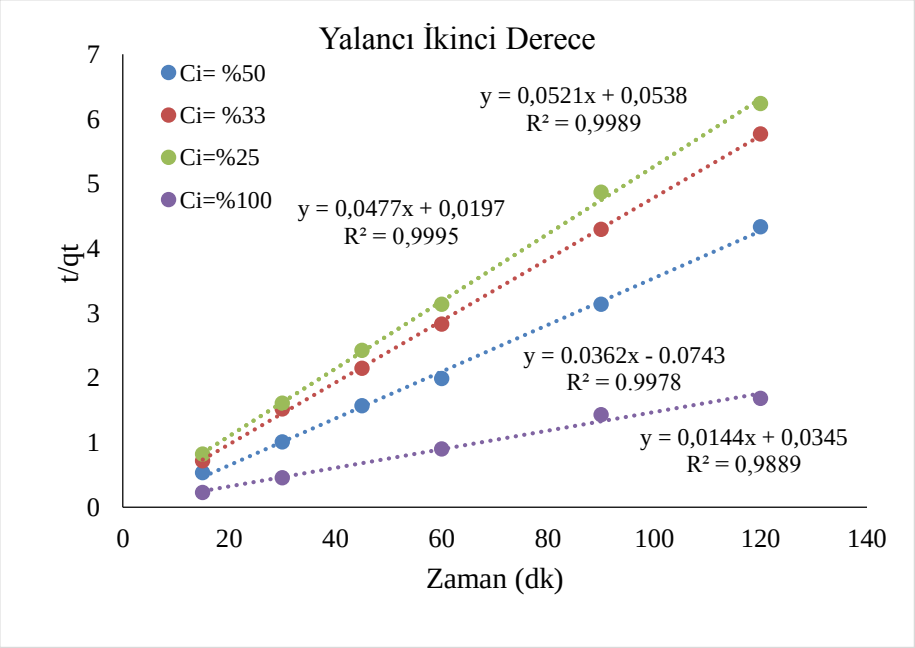
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2\, t \tag{6.21}$$

(6.21) denklemi elde edilir. (6.21) denkleminin lineerleştirlip düzenlenmesi ile

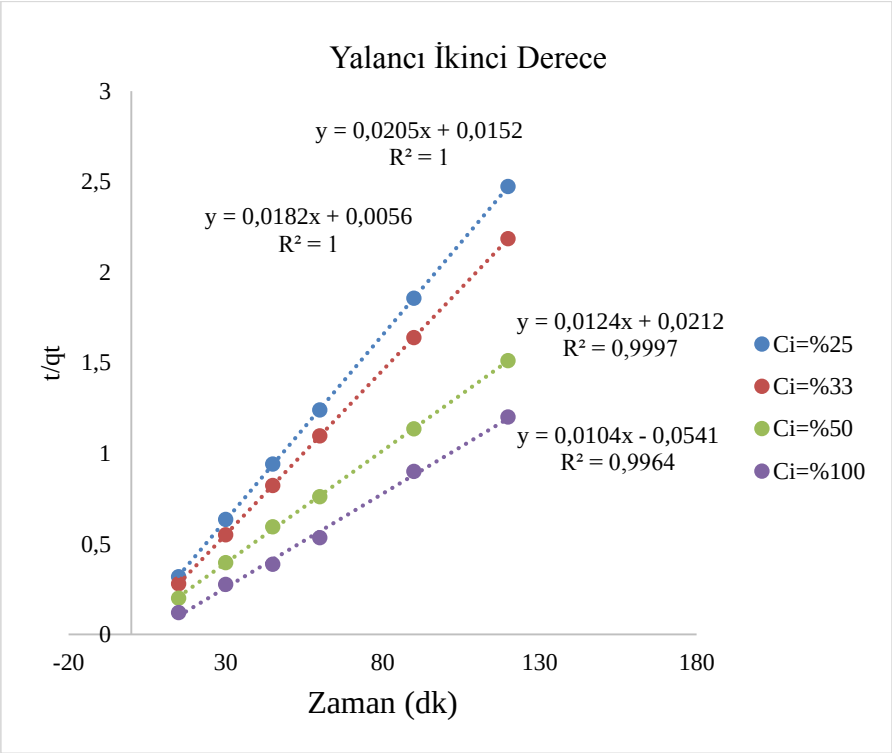
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}\, t \tag{6.22}$$

Denklemi elde edilir.

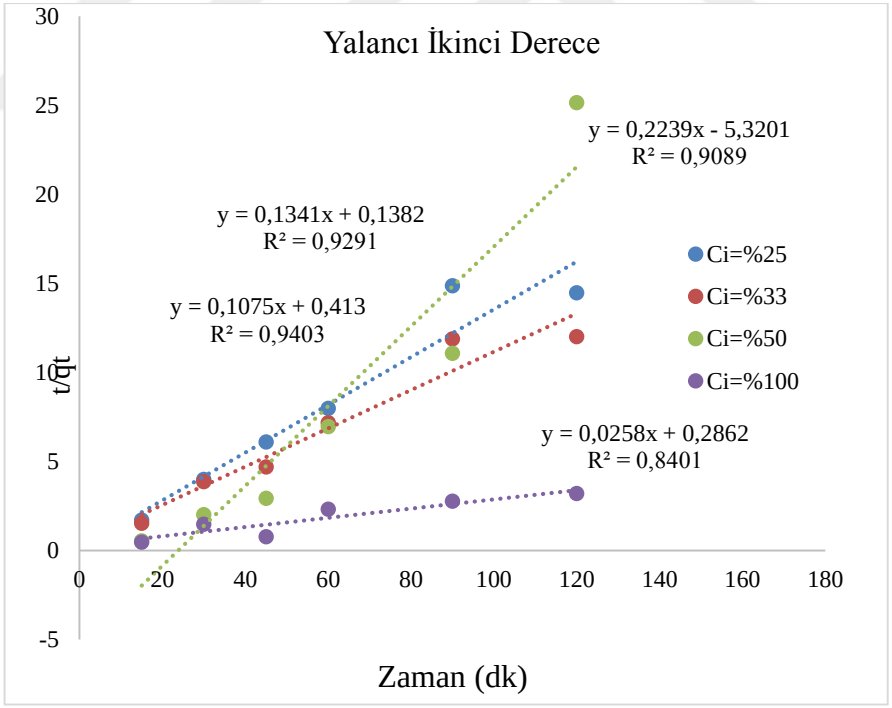
(6.22) denklemine göre zamana (t) karşı t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden q_e ve k_2 değerleri hesaplanır.



Şekil 6.31 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Cu gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



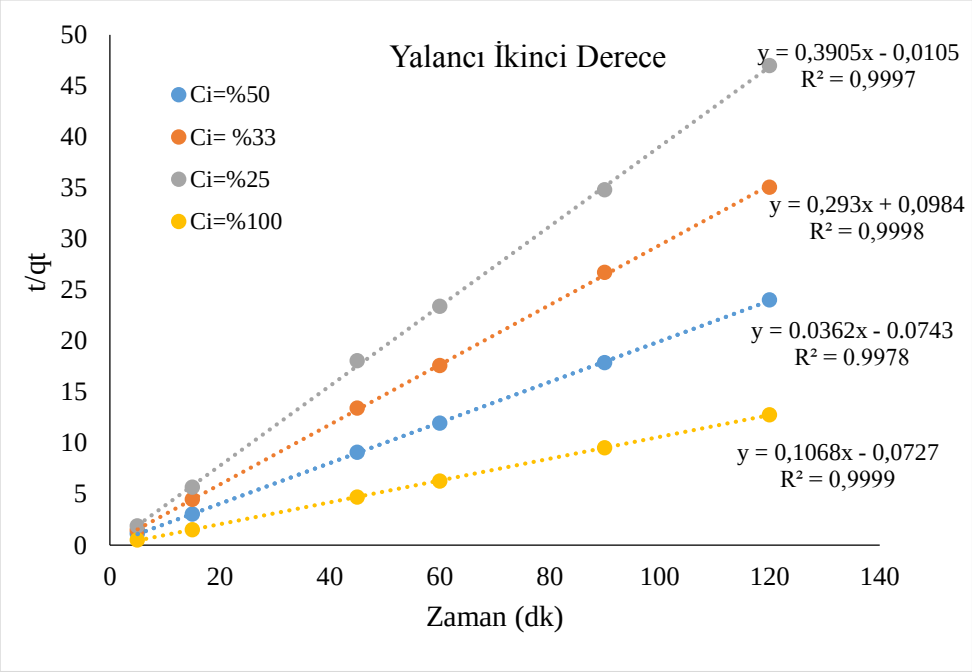
Şekil 6.32 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Zn gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



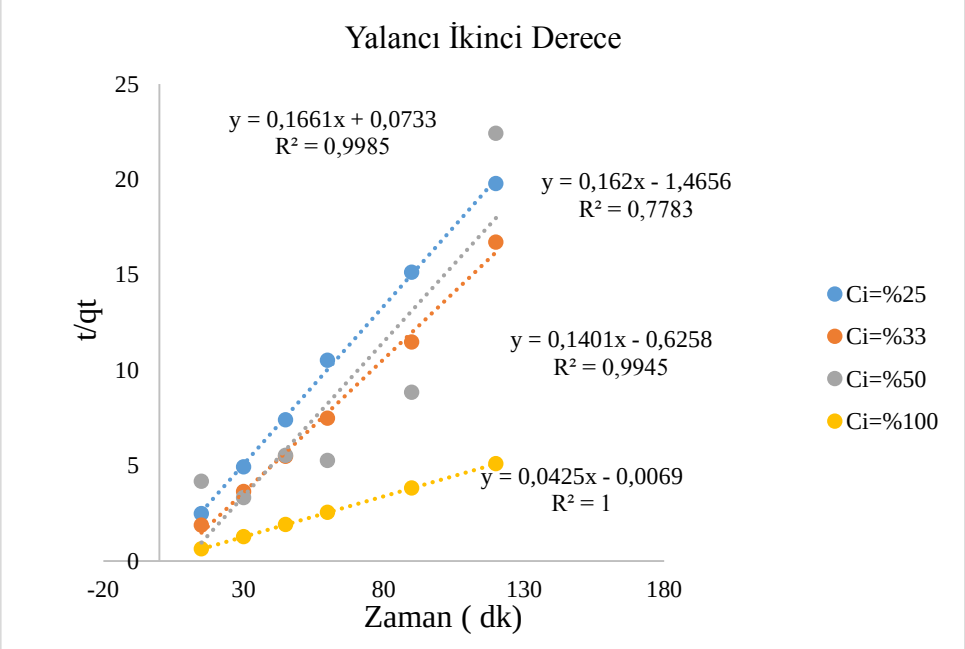
Şekil 6.33 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan boraks çamuru ile Ni gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Şekil 6.31,6.32 ve 6.33 de ortaya çıkan regresyon katsayılarının (R^2) 1 'e yakınlığı görüldüğü üzere boraks çamuru ile atık sudan Cu, Zn ve Ni ağır metallerinin giderimini

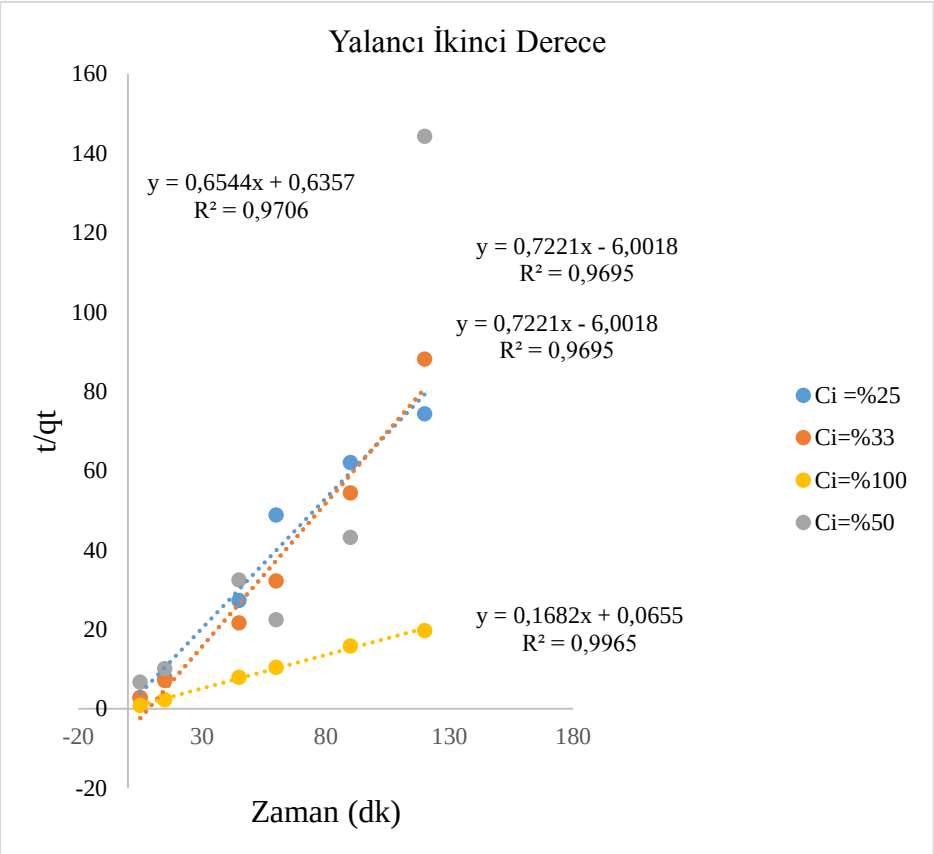
açıklamakta Yalancı İkinci Derece Kinetik Model'in uygun bir model olduğu söylenebilir.



Şekil 6.34 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Cu gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



Şekil 6.35 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Zn gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli



Şekil 6.36 Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki atık sudan taban külü ile Ni gideriminin Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Şekil 6.34, 6.35 ve 6.36 de ortaya çıkan regresyon katsayılarının (R^2) 1 'e yakınlığı görüldüğü üzere taban külü ile atık sudan Cu, Zn ve Ni ağır metal giderimini açıklamakta Yalancı İkinci Derece Kinetik Model'in uygun bir model olduğu söylenebilir.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans çalışmasında Cu, Zn ve Ni in atıksudan uzaklaştırılması için adsorban olarak boraks çamuru ve taban külü kullanılmıştır. Adsorbanların ağır metalleri adsorblama kapasiteleri üzerine yapılan çalışmalarda temas süresi, ağır metal başlangıç konsantrasyonları ve pH etkisi değişken parametreler olarak kullanılmıştır. Optimum pH değeri (pH=7) tespit edildikten sonra tüm deneyler sabit pH da gerçekleştirilmiştir. Adsorbsiyon mekanizmasını modellemek için Langmuir, Temkin, Freundlich ve Harkins-Jura izoterm modelleri, reaksiyon kinetiği için Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece Kinetik modelleri uygulanmışır.

Boraks çamurunun Cu uzaklaştırma potansiyeli değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Langmuir=Temkin> Harkins-Jura > Freundlich olarak tespit edilmiştir. En yüksek regresyon katsayıları (R^2 =0,9985) Langmuir ve Temkin izoterm modellerinde elde edilmiştir. Langmuir izoterm modellemesinde sabit ayırma faktörü değerinin (R_L=0.28) elverişli aralıkta ($0<R_L<1$) olduğu gözlenmiştir. Bu durumda adsorbsiyon mekanizmasının tek katmanlı olduğu ve adsorban yüzey alanının artmasıyla reaksiyon sıcaklığının lineer/doğrusal azaldığı söylenebilmektedir. Aynı zamanda Temkin izoterm sabiti (b_T=101,0099) adsorbat ve adsorban arasındaki fiziksel etkileşime işaret etmektedir.

Taban külünün Cu uzaklaştırma potansiyeli değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Langmuir>Temkin >Freundlich> Harkins-Jura olarak tespit edilmiştir. En yüksek regresyon katsayıları, Langmuir (R^2 =1) ve Temkin (R^2 =0,9844) izoterm modellerinde elde edilmiştir. Langmuir izoterm modellemesinde sabit ayırma faktörü (R_L=0.103) değerinin elverişli aralıkta ($0<R_L<1$) olduğu gözlenmiştir. Bu durumda adsorbsiyon mekanizmasının tek katmanlı olduğu ve adsorban yüzey alanının artmasıyla reaksiyon sıcaklığının lineer/doğrusal azaldığı söylenebilmektedir. Aynı zamanda

Temkin izoterm sabiti (b_T=407,7368) adsorbat ve adsorban arasındaki fiziksel etkileşime işaret etmektedir.

Boraks çamurunun Zn uzaklaştırma potansiyeli değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Temkin>Langmuir>Freundlich > Harkins-Jura olarak tespit edilmiştir. En yüksek regresyon katsayıları Temkin (R^2 =0,9851) ve Langmuir (R^2 =0,9804) izoterm modellerinde elde edilmiştir. Langmuir izoterm modellemesinde sabit ayırma faktörü (R_L=0.01) değerinin elverişli aralıkta ($0<R_L<1$) olduğu gözlenmiştir. Bu durumda adsorbsiyon mekanizmasının tek katmanlı olduğu ve adsorban yüzey alanının artmasıyla reaksiyon sıcaklığının lineer/doğrusal azaldığı söylenebilmektedir. Aynı zamanda Temkin izoterm sabiti (b_T=75,9808) adsorbat ve adsorban arasındaki fiziksel etkileşime işaret etmektedir.

Taban külünün Zn uzaklaştırma potansiyeli değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Freundlich > Langmuir > Temkin> Harkins-Jura olarak tespit edilmiştir. En yüksek regresyon katsayısı (R^2 =0,9991) Freundlich İzoterm Modelinde elde edilmiş, heterojenlik faktörü (n = 1,897) bulunmuştur. Bu durumda adsorbsiyon mekanizmasının adsorban yüzey alanı ve gözenek yapısına göre çok katmanlı olduğu söylenebilmektedir.

Boraks çamurunun Ni uzaklaştırma potansiyeli değerlendirildiğinde en uygun izoterm modelli sıralaması Temkin > Freundlich > Langmuir > Harkins-Jura olarak tespit edilmiştir. En yüksek regresyon katsayıları Temkin (R^2 =0,9983) ve Freundlich (R^2 =0,9918) izoterm modellerinde elde edilmiştir. Freundlich heterojenlik faktörü (n=1,34) bulunmuştur. Bu durumda adsorbsiyon mekanizmasının adsorban yüzey alanı ve gözenek yapısına göre çok katmanlı olduğu ve adsorban yüzey alanının artmasıyla reaksiyon sıcaklığının lineer/doğrusal azaldığı söylenebilir. Aynı zamanda Temkin izoterm sabiti (b_T=277,3536) adsorbat ve adsorban arasındaki fiziksel etkileşime işaret etmektedir.

Taban külünün Ni uzaklaştırma potansiyeli değerlendirildiğinde en uygun izoterm modelli sıralaması Harkins-Jura>Freundlich>Langmuir>Temkin olarak tespit edilmiştir. En yüksek regresyon katsayıları Harkins-Jura (R^2 =0,9994) ve Freundlich (R^2 =0,9784) izoterm modellerinde elde edilmiştir. Freundlich heterojenlik faktörü (n=1,95) bulunmuştur Bu durumda adsorbsiyon mekanizmasının heterojen gözenek dağılımının varlığıyla çok katmanlı olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada kinetik modelleme yapılırken her iki adsorbanla (boraks çamuru ve taban külü) Cu, Zn ve Ni gideriminde yalancı ikinci dereceden kinetik model; yüksek regresyon katsayıları ile adsorbsiyon mekanizmasını açıklamak için uygun bulunmuştur. K sabitleri boraks çamuru için 0,0005-0,1301; taban külü için 0,0176-9,0934 aralığında hesaplanmıştır.

Sonuç olarak; q_{max} değerleri incelendiğinde boraks çamurunun; 90,09 mg/g Cu, 135,13 mg/g Zn ve 49,75 mg/g Ni adsorpsiyon kapasitesi ile atıksulardan ağır metal gideriminde (Zn>Cu>Ni) düşük maliyetli ve etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği, aynı şekilde boraks çamurundan elde edilen q_{max} değerlerinin biraz altında kalan taban külünün de 14,47 mg/g Cu, 17,06 mg/g Zn ve 3,42 mg/g Ni adsorpsiyon kapasitesi ile düşük maliyetli bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmalar ışığında bundan sonraki araştırmalarda; boraks çamuru ve taban külünün adsorbsiyon mekanizması üzerinde sıcaklık etkisi, farklı sektörlerden alınan atık su örneklerindeki farklı ağır metallerin boraks çamuru ve taban külü ile giderimi, boraks çamuru ve taban külü tarafından adsorblanan ağır metallerin geri kazanımı, ağır metal yüklü atık boraks çamuru ve taban külünün uygun şartlarda bertarafı ile ilgili ve pilot ölçekli çalışmaların yapılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Vinod, K. vd (2003) , "Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste", Water Research, 37: 4038–4044.

[2] Türkmen, Ş. N., (2015), Çeşitli Meyve Kabuklarından Biyochar Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yildız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[3] Babel, S. ve Kurniawan, T.A., (2003), "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review", Journal of Hazardous Materials, 97: 219–243.

[4] Dikmen Usta A. (2008). Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolitin Çinko, Kurşun Ve Kadmiyum İçin İyon Değişim Kapasitesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

[5] Baran A.vd, (2006) "Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents", Science Direct, Bioresource Technology, 98: 661–665.

[6] Alkan E., (2008), Bardakçı Kili Kullanılarak Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

[7] Uçurum M., (2009), "A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings)", Elsevier, Fuel, 88:1460–1465.

[8] Bayaa A.A. vd, (2009) "Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral", Journal of Hazardous Materials, 170: 1204–1209.

[9] Ghorbel-Abid I. vd, (2009), "Sorption of chromium (III) from aqueous solution using bentonitic clay", Desalination, 246: 595–604.

[10] Al-Anber M.A. (2010), "Removal of high-level Fe3+ from aqueous solution using natural inorganic materials: Bentonite (NB) and quartz (NQ)", Desalination, 250: 885–891.

[11] Güney G., (2010), Removal Of Heavy Metal Ions By Adsorptıon Method, Yüksek Lisans Tezi, Ege Unıversıty Graduate School Of Applıed And Natural Scıences, İzmir.

[12] Koukouzas N. vd, (2010), "Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials", Journal of Hazardous Materials 173: 581–588.

[13] Turp S. M., (2012), Perlit ve zeolit kullanılarak atıksulardan Ni, Zn, Pb giderim verimlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

[14] Özcanlı F. İ.(2012), Peloid Kullanılarak Pb+2,Ag+, Cd+2 Ve Hg+2 'nin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, İzmir.

[15] Deniz T., (2014), Çay atığından üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerinden ağır metallerin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[16] Erdem, E. ve Altaş, L. (2014). Doğal Adsorban Olarak Tüf (Doğantarla-Aksaray) ile Sulardan Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray.

[17] Uzun F., (2014), Doğal adsorban olarak zeolit (Bigadiç/Balıkesir) ile sulardan ağır metal gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.

[18] Yılmaz M., (2013), Modifiye edilmiş perlit ve zeolit ile ağır metal giderim çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[19] Benek .V., (2015), Van Bölgesindeki Doğal Pomza Taşının Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

[20] Miandji A.,(2019), Tıbbi Bitkiler Atlası, 5. Baskı, Bilgi Yayınevi, Ankara.

[21] Kahvecioğlu, Ö. vd; Metallerin Çevresel Etkileri (I), İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.

http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, 02 Ocak 2019.

[22] Siegel, F. R., (2002). Environmental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.

[23] McKay, G., (1996), Use of Asdorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA, 114.

[24] Freedman, B., (1995.) Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press.

[25] Siegel, F. R., (2002). Enironmental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.

[26] Encyclopaedia of Occupational Health and Safety, Chapter 63-Metal: Chemical Properties and Toxicity http://www.ilocis.org/documents/chpt63e.htm, 11 Ocak 2019.

[27] Luciteria, https://luciteria.com/metal-cubes/copper-cube, 8 Ocak 2019.

[28] Özkan G., (2009), Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısal Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy'de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsüsü, Gebze.

[29] Seven T., (2018) Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi, Sayı 1(2): 91-103 (Derleme Makale) 91 Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi, 1(2): 91-103.

[30] Luciteria, https://luciteria.com/metal-cubes/zinc-cube, 8 Ocak 2019.

[31] Chemistry Explained, Zinc, http://www.chemistryexplained.com/elements/T-Z/Zinc.html , 4 Şubat 2018.

[32] Kartal, G. vd, Metallerin Çevresel Etkileri –II https://metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf , 19 Mart 2018.

[33] Luciteria, https://luciteria.com/metal-cubes/nickel-metal-cubes-9999, 8 Ocak 2019.

[34] T.C. Resmî Gazete, 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (25687), 01.12.2004

[35] T.C. Resmî Gazete, 26786 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (26786), 13.02.2008

[36] Barakat M.A., (2010), "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", Arabian Journal of Chemistry, Saudi Arabia.

[37] İleri, R. (2000). Çevre Biyoteknolojisi. 1. Baskı. Adapazarı: Değişim Yayınları: 501-22.

[38] Hamutoğlu, R., vd (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4): 235-53.

[39] Martinez, C.A. vd, Electrochemical Water and Wastewater Treatment, https://www.elsevier.com/books/electrochemicalwaterandwastewatertreatment, 11 Ocak 2019.

[40] Ho, Y.S. ve McKay, G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34, 451–465.

[41] Ho, Y. S. ve McKay, G., (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research , 34, No. 3, 735-742.

[42] Kurniawan A., vd ; May (2006). Science Direct " Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals "118, Issues 1–2, 1, 83-98.

[43] https://kimyaca.com/aktif-karbon-nedir/,8 Ocak 2019.

[44] https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface chemistry adsorption 8 Ocak 2019.

[45] https://www.cevreportal.com/adsorpsiyon-nedir/, 8 Ocak 2019.

[46] https://slideplayer.biz.tr/slide/10284333/, 8 Ocak 2019.

[47] Özçimen, D. (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[48] Weber, W.J., (1972), Physicochemical Processes: For Water Quality Control, Wiley Interscience, NY.

[49] Özçimen,D.,(2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[50] Othmer, K.,(2008). Seperation Technology, John Wiley & Sons Inc, 2nd Ed, 1, USA.

[51] Li, W., vd. (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, industrial crops and products, 28, 294-302.

[52] Han, R., vd. (2006). Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand ,I.Characterization and kinetic study, Journal of Hazardous Materials, B137, 384–395.

[53] Küçükgül, E.Y., (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56.

[54] Aygün, A., (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[55] Erdoğan, Y.A, (2005). Atık sulardan çeşitli adsorpbanlarla arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[56] http://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption, 11 Nisan 2018.

[57] Filiz, E., (2007). Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, TÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[58] Bhattacharyya K.G. ve Gupta S.S., (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. Adv Colloid Interface Sci.

[59] Jiang L, et al. (2010). Proper levels of the Arabidopsis cohesion establishment factor CTF7 are essential for embryo and megagametophyte, but not endosperm, development. Plant Physiol 154(2): 820-32.

[60] Agouborde L, ve Navia R., (2009). Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. J Hazard Mater.

[61] Hegazi, H. A. (2013). "Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents" HBRC Journal, 9, Issue 3, 276-282.

[62] Gorme1, Joan B., vd , (2010). Characterization of Bottom Ash as an Adsorbent of Lead from Aqueous Solutions, Environ. Eng. Res. December,15(4) : 207-213

[63] http://www.etimaden.gov.tr/ , 20 Ocak 2109.

[64] https://www.tech-worm.com/etuv-inkubator-nedir/,8 Şubat 2019.

[65] http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet, 8 Şubat 2019.

[66] https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/, 1 Mart 2019.

[67] Condon, J.B., (2006). Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands.

[68] Sarıkaya, Y., (2000). Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara, 63.

[69] Cengiz S, vd. (2012). "An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: Posidonia Oceanica (L.)". Chemical Engineering Journal; 189-190: 32-40.

[70] Nunes, A.A.vd , (2009). "Activated Carbons from waste biomass:An alternative us efor biodiesel production solid residues", Bioresource Technology, 100, 1786-1792.

[71] Hameed, B.H. ve Daud, F.B.M., (2008). "Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis eed coat", Chemical Engineering Journal, 139, 48–55.

[72] Qiu G. vd , (2015), Appl Clay Sci., , 118, 107–115. https://doi.org/10.1016/j.clay, 8.Eylül 2018.

[73] V. S. Munagapati, ve D. Kim, (2017). Ecotoxicol. Environ.141, 226–234.

[73] R. Slimani, vd, (2017). "Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters," Chemical Data Collections, 9, 184-196,

[74] Lagergren, S., (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, Band 24 4, 1–39.

[75] Ho, Y.S. ve McKay, G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem., 34, 451–465.

[76] Ho, Y. S. ve McKay, G., (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research, 34, No. 3, 735-742.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Esma Burcu RONA

Doğum Tarihi ve Yeri : 1974-Ankara

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : erona@iski.gov.tr, esmaburcurona@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Boğaziçi Üniversitesi	1998
Lise		İstanbul Atatürk Fen Lisesi	1991

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008	İSKİ	Kimya Mühendisi
2005	İSMEK	Usta Öğretici (İng)

YAYINLARI

Bildiri

1. Rona, E. B. vd, 2018. “Removal of Cu (II) from Wastewater of Metal Coating Process by Boraks Sludge” Eurasia Waste Management Symposium, 2018, İstanbul

ÖDÜLLERİ

1. 1991 TÜBİTAK Liseler Arası Kimya Olimpiyatları Seçmeleri Türkiye 1.liği