

754048

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



DÜŞÜK MALİYETLİ BİR SORBENT OLAN
UÇUCU KÜL İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
AĞIR METAL SORPSİYONU

Serpil ÇETİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONYA, 2004

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK MALİYETLİ BİR SORBENT OLAN UÇUCU KÜL İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL SORPSİYONU

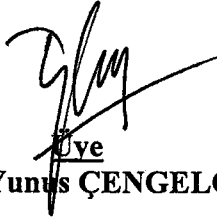
Serpil ÇETİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 15/ 01/ 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Danışman
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN



Üye
Doç.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU



Üye
Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DÜŞÜK MALİYETLİ BİR SORBENT OLAN UÇUCU KÜL İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL SORPSİYONU

Serpil ÇETİN

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2004, 64 Sayfa

Jüri:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Bu çalışmada, Konya Şeker Fabrikası'nda Ermenek linyitinin yakılması sonucu bacadan toplanan uçucu kül ve yapay adsorban olan aktif karbon (Merck firmasından temin edilen) üzerine ağır metal sorpsiyonu incelenmiştir. Adsorban maddeler, Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) katyonlarının sulu çözeltilerinin sorpsiyonu için, kesikli kaplara konulmuştur. Denge sorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich ve Langmuir sorpsiyon izotermi kullanılarak çizilmiş ve bu izotermilerden adsorpsiyon parametreleri (k , n , A_s ve K_b) hesaplanmıştır. Metal-adsorban denge çalışmaları, metal konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı ve zamanın etkileri incelenerek tamamlanmıştır. Bütün çözeltilerdeki toksik metal miktarları AAS cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Uçucu Kül, Aktif Karbon, Sorpsiyon, AAS, Freundlich ve Langmuir izotermi.

ABSTRACT**M.Sc. Thesis****SORPTION OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING
FLY ASH, A LOW –COST SORBENT**

Serpil ÇETİN

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2004, page: 64

Jury:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ

Doç. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU

In this study, heavy metal sorptions from aqueous solutions onto fly ash which is collected from the chimney of Konya Sugar Factory after combustion of Ermenek lignite and activated carbon (from Merck Company) which is an artificial sorbent are investigated. Batch experiments were carried out for the sorption of aqueous solutions of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) cations onto adsorbents. The isotherm curves of equilibrium sorption were drawn by using Freundlich and Langmuir sorption isotherms and the adsorption parameters (k , n , A_s and K_b) were calculated from these isotherms. The effect of metal concentration, pH, amount of adsorbent and time on the adsorption process were studied. The toxic metal content of all solutions were measured with AAS instrument.

Keywords: Heavy Metal, Fly Ash, Activated Carbon, Sorption, AAS, Freundlich and Langmuir Isotherms.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Erol PEHLİVAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve özellikle bu çalışmanın yürütülmesi aşamalarında her türlü fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarından Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU'na ve yine çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan, önemli fikir ve katkılarından dolayı Arş. Gör. Gülşin ARSLAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, bu çalışmayı BAP 2003 / 028 no'lu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğüne de teşekkürlerimi sunarım.

OCAK-2004

Serpil ÇETİN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER	2
2.1 Ağır Metaller ve Başlıca Kullanım Alanları	2
2.1.1 <i>Kadmiyum</i>	3
2.1.2 <i>Çinko</i>	4
2.1.3 <i>Nikel</i>	4
2.1.4 <i>Bakır</i>	5
2.1.5 <i>Kurşun</i>	5
2.1.6 <i>Krom</i>	5
2.1.7 <i>Civa</i>	6
2.2 Ağır Metallerin Etkileri	6
2.3 Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları	7
2.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri	8
2.4.1 <i>Kimyasal Çöktürme</i>	9
2.4.2 <i>İyon Değişimi</i>	9
2.4.3 <i>Biyolojik Arıtım</i>	10
2.4.4 <i>Kimyasal Redüksiyon-Oksidasyon</i>	10
2.4.5 <i>Flotasyon</i>	11
2.4.6 <i>Ters Osmoz</i>	11
2.4.7 <i>Adsorpsiyon</i>	11
3. ADSORPSİYON	12
3.1 Adsorpsiyon İzotermi	14
3.1.1 <i>Langmuir İzoterm Denklemi</i>	15
3.1.2 <i>Freundlich İzoterm Denklemi</i>	16
3.1.3 <i>BET İzoterm Denklemi</i>	17
3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	18
3.3 Adsorpsiyon Hızı	19
3.4 Adsorban Maddeler	19
3.4.1 <i>Aktif Karbon</i>	20
3.4.2 <i>Uçucu Kül</i>	20
3.4.2.1 <i>Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri</i>	21
3.4.2.2 <i>Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri</i>	23

3.4.2.3 Uçucu Külün Kullanım Alanları	24
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)	26
5. KAYNAK ARAŞTIRMASI	29
5.1. Literatür Özetleri	29
5.2 Çalışmanın Amacı	34
6. MATERYAL-METOT	35
6.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı	35
6.1.1. Adsorban Maddeler	35
6.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
6.1.3. Kullanılan Aletler	35
6.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	35
6.3 Uçucu Kül ve Aktif Karbon ile Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Metallerinin Adsorpsiyon Çalışmaları	36
6.3.1 Kesikli Kap Adsorpsiyon Çalışması	36
6.3.2 Metal Sorpsiyonuna pH'nın Etkisi	36
6.3.3 Metal Sorpsiyonuna Zamanın Etkisi	37
6.3.4 Metal Sorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	37
6.4 AAS ile Çalışma Dalga Boyları	37
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
7.1 Uçucu Kül için Kesikli Adsorpsiyon Sistemi	38
7.1.1 Uçucu Kül Adsorpsiyonuna Çözelti pH'sının Etkisi	38
7.1.2 Uçucu Kül Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi	41
7.1.3 Uçucu Kül Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	43
7.2 Aktif Karbon ile Yapılan Deney Sonuçları ve Uçucu Kütle Karşılaştırılması	45
7.3 Farklı Konsantrasyonlardaki Metal İyonlarının Adsorpsiyon İzotermelerinin Grafikleştirilmesi	52
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
9. KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

1. GİRİŞ

Son zamanlarda dünyada nüfus artışına paralel olarak sanayi faaliyetlerinin gelişmesi sonucunda su, hava ve toprak kirliliği canlı yaşamı tehdit etmektedir. Ülkemizde de bu tip problemler gün geçtikçe artmaktadır (Tüfek, 1999).

Özellikle çevre kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturan ve özellikle endüstriyel atık sularda yer alan ağır metaller, kirlenmede taşıdıkları önem ve arıtılma yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar açısından dikkatle değerlendirilmesi gereken bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulanması gereken arıtma teknolojileri, atık suların kalitatif ve kantitatif özellikleri göz önünde bulundurularak belirlenmektedir. Atık sularda ağır metal iyonlarının giderilmesinde iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, koagülasyon ve adsorpsiyon gibi birçok metot yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ulubaş, 2000). Son birkaç yıldır su ve atık sudan iz metallerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon alternatif bir metot olarak gösterilmektedir (Bayat, 2002)

Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorban seçimi ve dozları gerek arıtma verimi, gerekse maliyet açısından çok önemlidir. Bu yüzden temelde adsorban olarak yaygın kullanım alanına sahip aktif karbonun pahalı bir element olmasından dolayı, daha ucuz alternatif adsorbanların araştırılmasına gidilmiştir. Uçucu kül bu alternatiflerden birisidir (Ulubaş, 2002; Tüfek, 1999).

Ülkemizde artan enerji ihtiyacını karşılamak üzere birçok termik santral kurulmaktadır. Kömür kullanımı sonucu bu santrallerde büyük miktarlarda uçucu kül oluşmaktadır. Çevreyi kirletici atık özelliği olan uçucu kül için çeşitli kullanım alanları araştırılmaya başlanmıştır. Uçucu külün %10'dan daha az bir kısmı dolgu malzemesi, yol, baraj ve köprü yapımı, briket, tuğla ve çimento imalatı ve atık su arıtımında koagülant ve adsorban olarak değişik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Uçucu kül; yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg, Si gibi elementlerden dolayı birçok organik ve anorganik kirleticiyi uzaklaştırma kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle, uçucu küllerin etkili bir adsorban olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir (Tüfek, 1999).

Çalışmamızda Konya Şeker Fabrikası atık uçucu külü kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) giderimi incelenmiştir.

2. AĞIR METALLER

2.1 Ağır Metaller ve Başlıca Kullanım Alanları

İnsanoğlunun çeşitli aktiviteleri sonucu meydana gelen atıklar, çevrede hızla artarak bazı önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Çevre kirlenmesi ile ilgili sorunların büyük bir kısmı, insanların kırsal alanlardan şehirlere göçmeleri ile şehir nüfuslarındaki hızlı artış sonucu ortaya çıkmıştır.

Günümüzde metal iyonları içeren atık sular, kirlenmede taşıdıkları önem ve arıtılma yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar açısından dikkatle değerlendirilmesi gereken bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır (Çakır, 1997).

Uygulanması gereken arıtma teknolojileri, atık suların kalitatif ve kantitatif özelliklerine göre belirlenir. Bu özellikler: organik madde miktarı, bakteriyolojik kirleticiler, askıda katı maddeler, renk ve bulanıklık, çözünmüş tuzlar, zehirli maddeler, yüzey aktif maddeler, radyoaktif maddeler, fenol ve fenol türevleri, sıcaklık, pH, asitler ve bazlar, tarım ilaçları, petrol ve petrol türevleri ve diğer bozunmayan atıklar olarak özetlenebilir.

Endüstrinin her dalında farklı üretim işlemleri uygulanmakta, çeşitli maddeler kullanılmakta ve bu kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı atıklara karışmaktadır. Her endüstri kuruluşu kendine özgü bazı özellikler taşımakta ve doğayı farklı şekillerde etkileyip yaşam dengesini bozmaktadır. Bunda en büyük payı, su kirlenmesinde önemli bir yer tutan, metal kaplama, otomotiv, petrol endüstrileri ile kimyasal üretim ve elektro kaplama gibi proseslerin çevreye verdikleri ağır metaller oluşturmaktadır (Ulubaş, 2000).

Endüstriyel atık suların çoğu istenmeyen oranlarda ağır metal iyonları içermektedir. Ağır metallerin sularda toplanması, sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde birikme şeklinde de olabilmektedir. Bu şekilde bir kirlenme, şehir endüstriyel ve zirai atıklardan ileri gelebilmekte, herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de kaynaklanabilmektedir. Atmosfere verilen bu metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerek akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenmektedirler (Gündüz, 1994).

Suda bulunabilecek her türlü madde belirli bir konsantrasyonun üzerinde sağlık için zararlıdır. Toksik metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları

halinde bile insan sağlığına zarar verecek hastalıklara ve hatta 6l6me neden olabilirler. Eser miktarlarda toksik olabilen bu maddeler arasında en 6nemli grubu ‐ağır metaller‐ olarak adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Ni, Hg, Se, T, U, V, Zn, Cu gibi elementler oluşturur (Topbaş, Brohi ve Karaman, 1998).

Metaller hidrosfere çeşitli kaynaklardan girebilir. Bunlar doğal kaynaklar ve insanın neden olduğu kaynaklardır. Doğal kaynaklar, kimyasal kayaların kimyasal yaşlanması ve erozyondur. Diğer i se, antropojenik faaliyetlerden gelen kirlilik ve end6striyel kirliliği oluşturan ağır metal iyonlarının neden olduğu kirliliktir.

Metal kirliliği içeren atık su kaynakları 6 grupta incelenebilir. Birinci grup, maden ocakları ve işletmeleridir. Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, U gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi, 6đ6t6lmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır. İkinci grup, metal end6strileridir. Demir elik end6strisi, bakır, krom, çinko end6strileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atık sularında toksik metalleri içerirler. 66nc6 grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip çeşitli sanayi kuruluşlarıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kaps6l, t6fek, makine ve boya end6strileri atık suları bu grubun içinde yer alırlar (Gamsız ve Ağacık 1985, Schiewer 1996, Kalebaşı 1994).

2.1.1 Kadmiyum

Kadmiyum ve bileşikleri; metalurjik alaşımlar, seramikler, elektro kaplama, kumaş boyama, kimyasal end6striler, cam, elektrik, pil, insektisid, kurşun madenciliği ile sentetik polimerlerin 6retiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer metallere g6re demir, pirinç ve elik kaplamada daha fazla avantaja sahiptir. Korozyona karşı ince tabaka oluşturarak iyi bir koruma sağlamaktadır. Bunların yanı sıra, kadmiyumun en 6nemli kullanım alanlarından biri de Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. 6zellikle Ni-Cd pilleri kurşun asit pillerden daha pahalı ve daha uzun 6m6rl6 olup kullanımlarında %100'e yakın bir geri d6n6ř6m m6mk6nd6r. Kadmiyum, d6ř6k kaynama sıcaklığı olan alaşımlarda da kullanılmaktadır (Ulubaş, 2000).

2.1.2 Çinko

Metal kaplama ve alaşımlarda kullanılan önemli bir element olan çinko, yoğun endüstri alanlarından bırakılan atık suları, kanalizasyon suları ve asitli yağışların çinko üzerine yapmış olduğu aşındırıcı etkisi sonucu çevrede konsantrasyonu artan ve toksik düzeylere ulaşan bir iz elementtir. Ayrıca mürekkep, kopye kağıtları, kozmetik sanayi, boya ve lastik sanayinde de geniş ölçüde kullanılmaktadır (Topbaş, Brohi ve Karaman, 1998).

Çinko atıkların başlıca kaynağı elektrolitik kaplama banyolarıdır. Bu banyoların çoğunluğu çinko siyanür içeren bazik çözeltilerdir. Bu banyolardan ortaya çıkan atık suda çinko genellikle çinko siyanür $Zn(CN)_2$ ve çinko ferrosiyanür $Zn_2[Fe(CN)_6]$ halinde bulunur, pH genellikle 9.0'ın üzerindedir. Galvanizleme, bazik çözeltide siyanürlü ortamda ve asidik ortamda çinko sülfat varlığında yapılabildiğinden atık sularda bu iyonların yanında demir iyonları bulunur. Çözünme ve havalandırma yolu ile yeryüzünde yılda 720 000 ton çinkonun yayıldığı hesaplanmıştır. Yüzeysel sularındaki çinko konsantrasyonları insan aktiviteleri ve şehirleşmeler ile bağlantılıdır. Düşen pH ve ortamın artan redoks potansiyeli sedimanlardaki çinkonun çözünerek çözeltiye geçmesini sağlamaktadır. Yetişkin bir insanda günlük Zn ihtiyacı 8-20 mg kadardır. İnsan vücudu 2 gram kadar çinko içerir ve Zn birçok enzim sistemine girer (Baykut ve ark. 1987, Twort ve ark. 1985).

2.1.3 Nikel

Nikelin en önemli kullanım alanları çelik ve alaşım üretimleri, boya pigmentleri, kozmetik, makine parçaları, pil ve elektrik endüstrileridir (Topbaş, Brohi ve Karaman, 1998).

Nikel, metal işleme ve kaplama endüstrisinden atık sulara geçer. Nikel kaplama banyoları genellikle sülfat-borat ve klorürlü, asidik çözeltilerle sülfonat, klorür ve fluoroborat içeren nikelli çözeltilerdir (Baykut ve ark. 1987). Siyanür gibi kompleks yapan ajanların varlığında, nikel iyonları çözünebilir kompleks formda olmaktadır (Ulubaş, 2000).

2.1.4 Bakır

Elektrik kabloları, oto radyatörleri, elektrolitik kaplama, bakır ve pirinç üretim fabrikaları, alet, edevat imalatları atıklardaki bakırın kaynağıdır. Bakırın elektrolitik kaplama banyoları asidik sülfatlı, pirofosfatlı, fluroboratlı ve alkali siyanürlü olmak üzere 4 grupta toplanabilir. Kaplanan materyalin iyonları çözeltide serbest veya kompleksleri halinde bulunmaktadır (Baykut ve ark. 1987, Twort ve ark. 1985).

Bakırın çinko ile yapmış olduğu bir alaşım olan pirinç, çubuk, levha, şerit, boru ve pres döküm ürünleri olarak geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bakırın birincil kaynakları metal ve madeni kaplama prosesleridir. Aynı zamanda bakır tuzları ve bakır katalizleri kullanan kimyasal üretim proseslerinin atık sularında da bakıra rastlanmaktadır (Ulubaş, 2000).

2.1.5 Kurşun

Kurşunun büyük bir kısmı otomobil endüstrisinde kullanılmaktadır. Pil ve benzin katkısı olarak kullanılan tetraetil ve tetrametil önemli kurşun kaynaklarıdır. Daha az düzeylerde de, tarımsal alanda kullanılan pestisitler, kurşun üretimi ve işlemleri, matbaacılık, badana, boya ve diğer bazı endüstriyel işlemler esnasında da kurşun açığa çıkmaktadır (Topbaş, Brohi ve Karaman, 1998).

2.1.6 Krom

Krom, teknikte oldukça fazla kullanılan bir maddedir. Endüstride, kimya ve boya endüstrisinde, deri imalatında, cam endüstrisinde, tekstil boyacılığında, fotoğraf sanayinde, paslanmaya dayanıklı alaşımların imalinde ve küçük miktarlarda da olsa vernik ve mürekkep üretiminde kullanılmaktadır (Topbaş, Brohi ve Karaman, 1998). Ayrıca, katalizör üretimi ve kullanımı, kromoksit, kaplama ve krom tuzları sanayinde kullanılır. Krom, genellikle çevrede Cr(II), Cr(III), Cr(VI) olmak üzere üç temel oksidasyon basamağında bulunur. Cr(III) en kararlı şekli olup ağız yolu ile alındığında toksik etki göstermezken, Cr(VI)'nın çok kuvvetli yükseltgen ve daha

kararsız olup kanserojen olduğu ve ağızla alındığında zehirli etki gösterdiği belirtilmiştir (Tüfek, 1999).

2.1.7 Civa

Civa, plastiklerin üretiminde katalizör olarak, ölçü ve kontrol aygıtlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, sodyum klorürden sodyum hidroksit ve klor üretiminde elektrot olarak, tarım ilaçlarında fungusit olarak, boya ve kağıt sanayinde de kullanılmaktadır. Bu elementin buharları ve bütün bileşikleri zehirlidir (Tüfek, 1999; Topbaş, Brohi ve Karaman, 1998).

2.2 Ağır Metallerin Etkileri

Çevreyi tehdit eden sanayi kirletici kaynaklarının kontrol altına alınması; bu kaynaklardan çıkan sıvı atıklarının insan sağlığını tehlikeye sokmayacak, su ürünlerine zarar vermeyecek veya daha genel bir ifadeyle yüzeysel suların kullanma maksatlarını bozmayacak şekilde tasfiye edilmesi gerekmektedir. Kullanılmış suların hiçbir muameleye tabi tutulmadan doğrudan doğruya alıcı ortama verilmesi insan sağlığını ilgilendiren problemlere sebep olduğu gibi yüzeysel sulardan çeşitli maksatlarla istifade etmeyi gittikçe imkansız hale getirmekte, su ürünleri için önemli olan su ortamındaki hayatı da yok etmektedir (B. Belediyesi 2001).

Çağımızda endüstriyel atık sular, kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında, yüzey sularını kirleten önemli kaynak haline gelmiştir. Atık sular fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Fiziksel kirlilik renk, koku, sıcak atıkların etkisi ile su kaynağının sıcaklığında yükselme, asılı maddeler ve köpüklenme ile kendini gösterir. Atık suların kimyasal kirliliği ise, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler ve fosforlu maddelerden gelir. Ağır metaller atık sulardaki önemli kimyasal kirleticilerden sayılmaktadır. Hayvansal, bitkisel ve organik atıkların etkisiyle aşırı üreyen bakteriler, yosunlar, mantarlar ve virüsler ise biyolojik kirliliğe neden olur.

Sularda iz halde bulunan organik ve anorganik zehirlilik unsurlarının belirlenmesi ve etkinliklerinin saptanabilmesi için çok duyarlı numune alma ve analizleme tekniklerinin geliştirilmesi gerekmiştir. Bu nedenle son yıllarda araştırmaların büyük bir bölümü bu konuya ayrılmıştır. Toksik metaller, zehirleyici

özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklarda belli miktarlar besin zincirine girmektedir.

Kirliliği oluşturan krom, kurşun, nikel, demir, bakır, çinko, arsenik, civa, kadmiyum gibi ağır metal iyonlarıdır. Bu metallerin bazıları biyolojik yaşamda gerekli olup, örneğin yeterli miktarlarda bulunmayışı alglerin çoğalmasını sınırlandırabilir. Ancak özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrilerinden gelen atık sular içindeki ağır metallere kadmiyum, civa, kurşun ve krom besin zincirleriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için canlılarda birikime neden olurlar. Bünyede belirli sınır konsantrasyonlarının aşılması halinde ise canlıda toksik etkiler söz konusu olur. Bu birikim sonucunda sulara yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir ve hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların bile olumsuz etkilerine uğramaları söz konusu olabilir. Bu etkiler moleküler seviyede biyokimyasal mekanizmaya zarar vermektan başlayıp, DNA veya RNA gibi hücre yapılarıyla olan etkileşimlere yol açabilir (Kalender 1993). Çalıştığımız bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) metallerinin insan sağlığına etkileri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Tayini Yapılan Ağır Metal İyonlarının İnsan Sağlığına Etkileri

Metal	Sağlığa Etkileri
Bakır	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, solunma zorluğu, akyuvar çoğalması
Çinko	Buharlarının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi; peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir.
Nikel	Fazla dozlarda kansere sebep olabilmektedir

2.3 Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları

Suyun, kullanılacağı yere ve amaca göre değişen kalite kriterleri vardır. Bu kriterler herhangi bir amaçla kullanılacak suyun, o amaca uygun ve yeterli özelliklerinin ayrıntılı tarifidir. Kalite ve kriterlerini saptamak için gerekli olan parametre ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Atık su standartları ise, kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak atık suyun özelliklerinin tanımlanmasıdır. Atık su artımında temel amaç, kent ve endüstride

atılan suların kirlilik derecelerinin, kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Çalıştığımız bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) metallerinin izin verilebilir maksimum değerleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Sulama Sularında İz Elementlerin İzin Verilebilir Maksimum Değerleri (Uslu ve Türkman 1987)

Elementler	Sürekli Kullanım İçin (g/m ³)	Kısa Süreli Kullanım ve İnce Tanecikli Zemin İçin (g m ³)
Bakır	0.2	5.0
Nikel	0.5	2.0
Çinko	5.0	5.0

Çoğunlukla metal kaplama ve çelik endüstrisi atık sularında bulunan ağır metaller aerobik ve anaerobik arıtımında ve deşarj edildikleri alıcı ortamlarda olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu bakımdan ağır metal içeren atık suların mevcut yasal standartlar ile öngörülen sınır değerlerde deşarjları için çeşitli arıtım yöntemleri ile ön arıtım veya ön deriştirme zorunlulukları söz konusu olmaktadır (Uslu ve Türkman 1987). Tablo 2.3’ de toksik maddelerin, karşılaştırmalı olarak Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)’nın değerleri verilmiştir.

Tablo 2.3: TSE, WHO ve EPA’ ya Göre Toksik Maddelerin Sınır Değerleri (İSKİ 2001)

Parametre (mg/L)	Türk Standartları Enstitüsü (TSE 266)	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)	ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)
Çinko	5	-	5
Bakır	3	-	1

2.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metallerin yaşayan türlere zararlı olması nedeniyle, su ve atık sulardan giderilmesi çok önemlidir. Ağır metalleri atık sulardan, çözeltilerin konsantrasyonunu yükselterek çözünürlüğü düşük bileşik veya doğrudan doğruya element olarak ayırmak için birçok yöntem uygulanmaktadır (Ulubaş, 2000).

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, biyolojik arıtım, kimyasal redüksiyon-oksidasyon, flotasyon, adsorpsiyon gibi tekniklerle sağlanmaktadır. Ancak hangi tekniğin uygulanacağı, metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak bu yöntemlerden biri ya da birkaçı uygulanarak atık sulardaki metal konsantrasyonları alıcı ortama verilecek seviyelere düşürülür. Ağır metal içeren atık suların arıtımı genelde işletmenin kapasitesine, atık su debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlı olmakla birlikte, temeli, kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır.

Arıtım yöntemlerinden halen kullanımı devam eden yöntemler ise şu başlıklar altında toplanır:

2.4.1 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, atık sulardan fosfor ve ağır metal giderimi için en sık uygulanan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, metal giderilmesinde çözünürlüğü az olan tuz kavramından ortaya çıkan bir işlemdir. Ağır metallerin kimyasal çöktürme ile giderilmesinde sülfür ve hidroksit çöktürmeleri en sık rastlanan iki yöntemdir. Sülfür çöktürmesi sağladığı avantajlar yanında, uygulama açısından bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunun yanı sıra ağır metallerin, minimum çözünür bir pH'da kostik veya kireç ilavesiyle hidroksit çöktürülmesi, işletim kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırılmasının kolaylığı açısından daha yaygın bir uygulamaya sahiptir (Ulubaş, 2000).

2.4.2 İyon Değişimi

Bu yöntem ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır (Tüfek, 1999). Çeşitli metallerin arıtımı için farklı reçineler geliştirilmiştir. Atık sulardan eser miktarda metallerin iyon değiştirici ile arıtımı en uygun yöntemlerden biri olmasına rağmen ekonomik açıdan uygulanması sınırlı kalmaktadır. Bu yöntemin dezavantajları ise şunlardır: iyon değiştiricilerde (Fe, Mn, Cu, vs.) yağ, gres, kum, kil, koloidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik olabilmekte, uygun temizleme programının uygulanması ile verim

sağlanabilmektedir. Ayrıca, oldukça yüksek işletim maliyetine sahip bir yöntemdir (Çakır, 1997).

2.4.3 Biyolojik Arıtım

Sudaki birçok mikroorganizma çözülmüş ağır metalleri adsorblayarak bünyelerine alabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanılarak endüstriyel atık sularındaki belirli dozdaki ağır metallerin giderimi ve geri kazanımı bu sayede biyolojik işlemlerle mümkün olabilmektedir (Tüfek, 1999). Ağır metal iyonlarının adsorblanarak atık suyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar başarı ile kullanılabilir. Bu yöntem ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan diğer yöntemlere göre bir takım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Maliyetinin düşük olması, işlem süresinin kısa olması ve kolay işletilebilir olması avantajları arasında sayılırken, bu yöntemle ağır metal giderilmesinin düşük olması en önemli dezavantajdır (Ulubaş, 2000).

2.4.4 Kimyasal Redüksiyon-Oksidasyon

Redüksiyon-oksidasyon reaksiyonları tehlikeli atıklar için önemli diğer bir kimyasal arıtım metodudur. Elektronlar atom, molekül veya iyondan ayrıldığında madde yükseltgenmekte, elektronlar eklendiğinde ise madde indirgenmektedir. Oksidasyon veya redüksiyonun her ikisi de aynı reaksiyonda meydana gelmektedir. En önemli redoks arıtım proseslerinden biri Cr^{+6} 'nın Cr^{-3} 'e indirgenmesidir. İndirgenme reaktifi olarak genellikle SO_2 kullanılmaktadır. Cr^{-3} , Cr^{-6} 'ya göre daha az zehirli olmakla birlikte Cr^{-6} 'dan daha kolay çökmektedir.

Diğer önemli bir redoks arıtımı ise metal endüstrisinde kullanılan siyanür atıklarının oksidasyonunu içermektedir. İlk olarak siyanür, alkali klorlama uygulanması ($pH > 10.0$) ile daha az zehirli olan siyanata, daha sonra klorlama ile siyanat, CO_2 ve NO_2 'ye oksitlenmektedir (Ulubaş, 2000).

2.4.5 Flotasyon

Ağır metal giderilmesinde kullanılan bir yöntem olan flotasyonun avantajları şunlardır; işlem kolaylığı, sınırlı alan ihtiyacı, az konsantre çamur üretimi, işletme uygunluğu ve etkinliği. enerji ve kimyasal madde açısından işletmede düşük maliyet ve büyük ölçekli uygulamalarının olması (Ulubaş, 2000).

2.4.6 Ters Osmoz

İçme suyu kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde kullanılan bir yoldur. Birbirinden yarı geçirgen membranla ayrılmış iki hücre; konsantrasyonları farklı bir tuzun iki çözeltisiyle doldurulursa. konsantrasyonları eşit oluncaya kadar derişik çözelti tarafındaki hücrede bulunan iyonlar, seyreltik çözelti tarafına geçer. Konsantrasyonları eşit oluncaya kadar geçiş devam eder. buna osmoz olayı denir. Ters osmoz olayında ise membrandan, iyonlar değil, su molekülleri geçer (Gündüz, 1994).

2.4.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon ile arıtım. zeolit, aktif karbon, tabii ve yapay adsorbanlar gibi çeşitli adsorban maddeler kullanarak atık sularda bulunan ağır metallerin tutulması şeklinde olmaktadır. Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemi kullanıldığı için bir sonraki bölümde daha detaylı şekilde ele alınmıştır.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon; bir yüzey ve arakesit üzerinde maddelerin birikimi ve derişiminin artmasıdır. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorban”. yüzeyinde tutulana “adsorbat” denir. Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon, sıvı-katı adsorpsiyonu olup çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikmesi veya dağılması, adsorban ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Fiziksel, kimyasal, biyolojik ve iyonik olmak üzere dört tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

a) *Fiziksel adsorpsiyon*: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorblanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, van der Waals kuvvetleri cinsindedir; katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon hızı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuk dengeye gelir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen tüm katılar adsorblayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlarda adsorblanan olabilirler.

Molekül adsorblayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşması sırasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalır.

Değişik gazlar ve maddelerin aktif karbon ve uçucu kül üzerinde adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur (Şengül ve Küçükgül, 1995).

b) *Kimyasal adsorpsiyon*: Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon), adsorblanan moleküller adsorbanın yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent bağlarla tutunurlar. Bir mol gazın fiziksel olarak adsorblanmış olması için gerekli ısı, genellikle 20 kJ'den daha azdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bundan dolayı kemisorpsiyon, aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılır. Oysa, van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan

daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorblanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar Tablo 3.1'de özetlenmiştir (Tüfek, 1999).

Tablo 3.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar

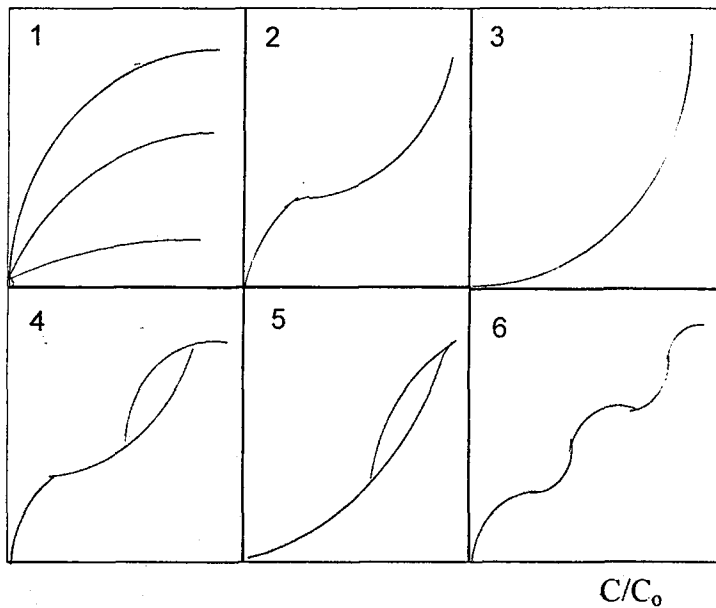
Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler, kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler, bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek (Reaksiyon ısısına uygun)
Hız (Aktivasyon Enerjisi)	Çok hızlı (Düşük Enerji)	Aktif olmayan, düşük enerji Aktif olan, yüksek enerji
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksekçe geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

c) *Biyolojik Adsorpsiyon*: Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fiziko-kimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Daha önceki çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda işlemin gerçekleştiği belirtilmiştir. Tutuklanmış mikroorganizmalar tarafından çözültideki anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik degradasyonunun gerçekleşmesi "Biyosorpsiyon" olarak tanımlanmıştır. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon) için mikroorganizma tutuklanmış özel katılar adsorban, çözünmüş maddeler adsorbat olarak kullanılabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre düşük aktivasyon enerjisi geçerlidir (Tüfek, 1999).

d) *İyonik Adsorpsiyon*: Yüzeydeki yüklü bölgelere. çözeltideki iyonik karakterli adsorblananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Farklı özelliklerine rağmen fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamadığından çoğu durumda birlikte veya ard arda oluşurlar.

3.1 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir, ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilen izotermeler atık su arıtımında aktif karbon, reçine uygulanmalarında çok yaygın olarak kullanılır. Şekil 3.1' de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrileri, yapılan değişik deneyler sonucundan çıkarılmıştır. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözeltiden olan adsorpsiyon için de geçerlidir (şekildeki C/C_0 bağıl denge derişimini göstermektedir).

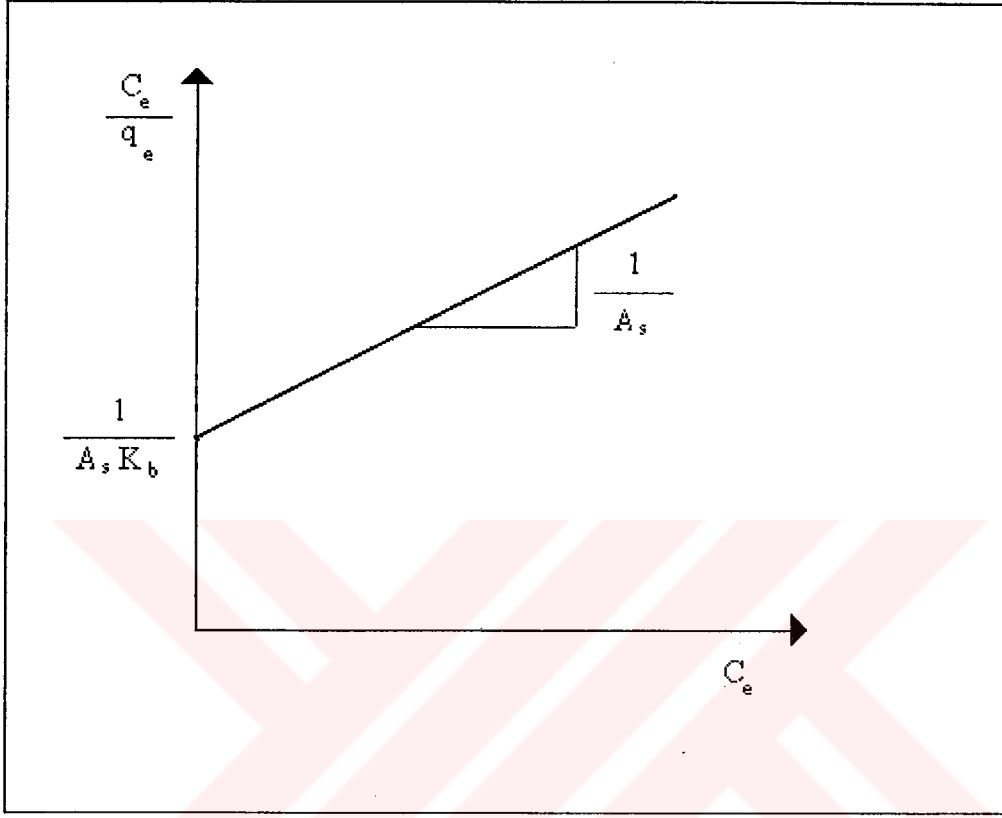


Şekil 3.1 Adsorpsiyon İzotermelerinin 6 Karakteristik Tipi

3.1.1 Langmuir İzoterm Denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi deneysel olarak ifade edilir.

$$C_e/q_e = 1/(A_s K_b) + C_e/A_s \quad (1)$$



Şekil 3.2 Langmuir İzoterminin Lineerize Edilmiş Şekli (Şengül ve Küçükgül,1990)

Denklemdede;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı (g/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (g/l)

A_s : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g adsorban veya mg/g adsorban)

K_b : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mol)

A_s ve K_b sabitleri Şekil 3.2'de grafiğin ordinatı kestiği nokta ve eğimden bulunur. Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzeyi üzerinde bulunabilen sabit sayıda alanların var olduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır. Adsorpsiyonun ilerleme hızı, belli bir konsantrasyonda adsorbe olabilecek miktar ve adsorbe olmuş miktar arasındaki

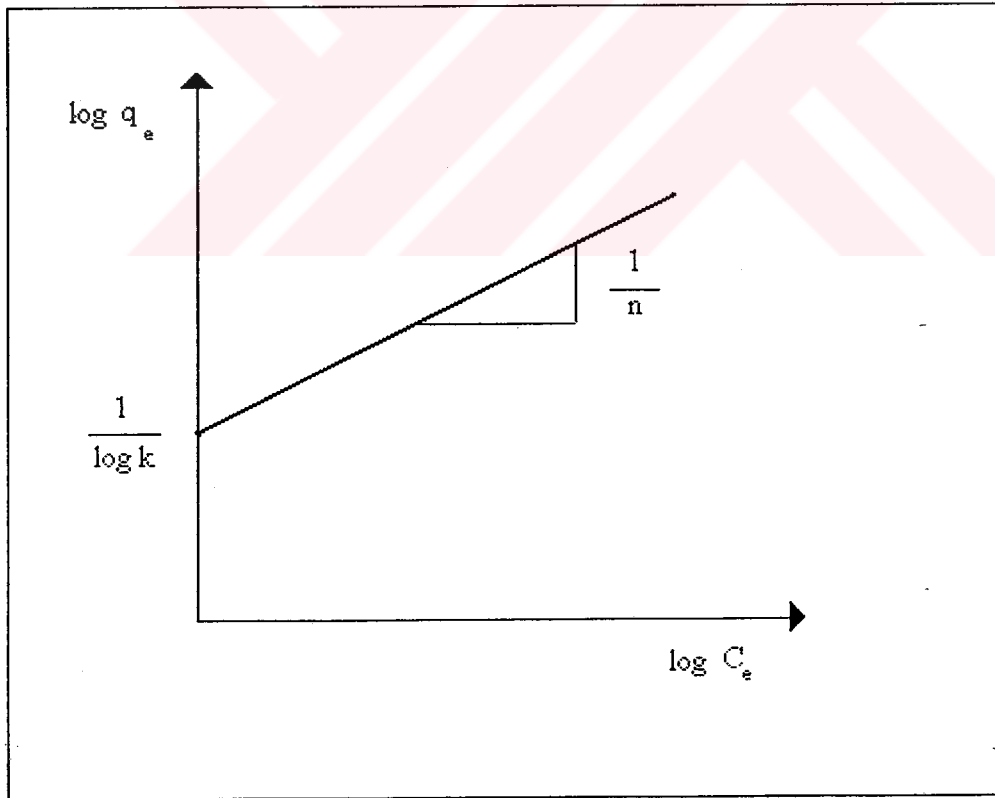
fark olan ve adsorblanacak madde hareketini oluşturan kuvvetle orantılıdır. Denge konsantrasyonunda bu fark sıfırdır. Şöyle ifade edecek olursak:

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir.
3. Belli bir bölgede adsorblanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu bölgelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

3.1.2 Freundlich İzoterm Denklemi

Çoğu sistem, Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorblanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı empirik izotermelere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorblanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad \log q_e = \log k + 1/n \log C_e \quad (2)$$



Şekil 3.3 Freundlich İzotermine Lineerize Edilmiş Şekli (Şengül ve Küçükgül,1990)

Denklemdede;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı (g/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (g/L)

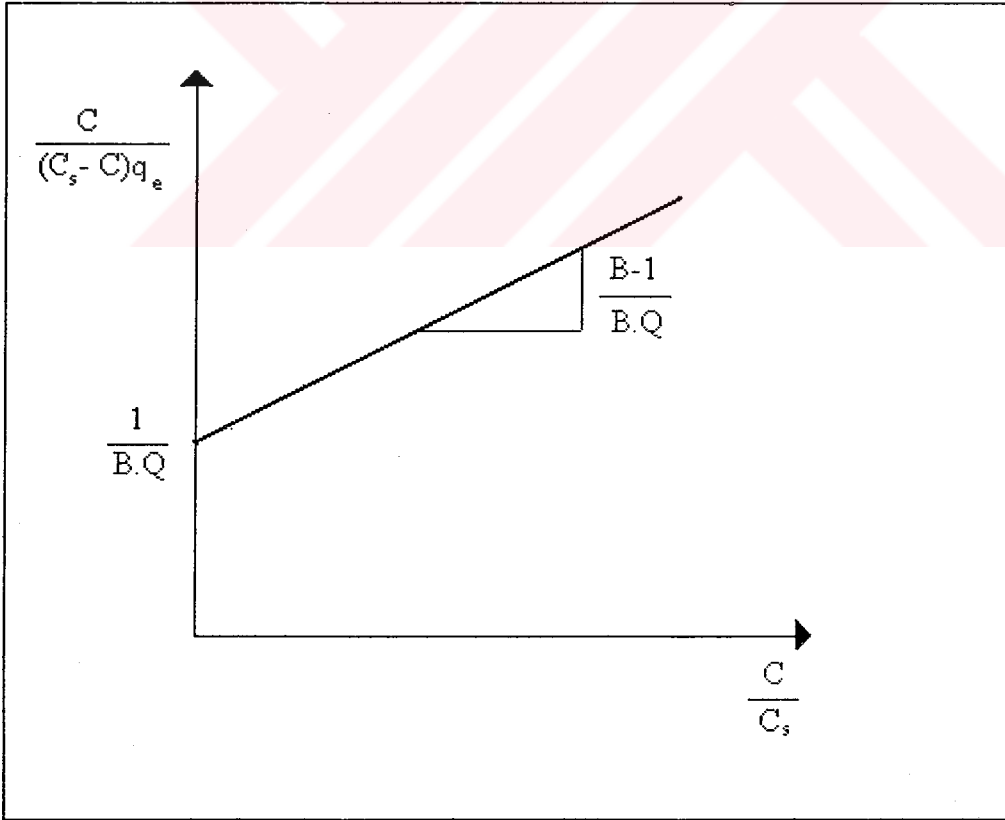
k, n : Ampririk sabitler

Denklemdaki sabitler q 'ya karşı C 'nin logaritmik kağıttaki grafiğinden çıkarılabilir (Şekil 3.3).

3.1.3 BET İzoterm Denklemini

Başlangıçta adsorblanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse, izoterm eğrisinin belli bir doygunluk değerinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili en yaygın olarak kullanılan izoterm, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilen BET izotermidir. BET izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \frac{B \cdot C \cdot Q}{(C_s - C)[1 + (B-1)(C/C_s)]} \quad (3)$$



Şekil 3.3 BET İzoterminin Lineerize Edilmiş Şekli (Şengül ve Küçükgül,1990)

Denkleimde;

B, Q: Sabitler

B: Yüzeyle enerji alışverişi ile ilgili bir sabit

C_s : Adsorblanan maddenin doyunluk konsantrasyonu

C: Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

Denklemin lineerize edildikten sonra eşitlikten yararlanılarak çizilen $C/(C_s-C)q_e$ 'ye karşı C/C_s grafiğinden (Şekil 3.4) sabitler tayin edilir.

3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminde etkili olan faktörler şunlardır:

i. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun da tipini karakterize eder.

ii. Ortamın pH Değeri

Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanma kapasiteleri yüksektir.

Katyonik metal iyonlarının adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

iii. Adsorbantın Parçacık Boyutu

Parçacık boyutunun azalması ile adsorblanma kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.

iv. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorblanan miktar da artar.

v. Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu

Adsorpsiyon hızı çözünen adsorbat konsantrasyonu ile orantılıdır.

vi. Denge Süresi

Adsorbanın adsorblama işlemini en iyi şekilde yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarır.

3.3 Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon işlemi iki basamakla incelenebilir; 1. basamakta adsorplanacak moleküllerin adsorban etrafındaki film tabakasına doğru taşınımı ve 2. basamakta eğer adsorban gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere difüzyonu.

Gözenekli olmayan adsorbanlar birkaç dakika gibi bir süre içinde dengeye ulaşabilir. 1. ve 2. adımlar genellikle hızı sınırlandırır. Adsorpsiyon hızı çözelti içine hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına veya film tabakası ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır.

3.4 Adsorban Maddeler

Su arıtımında, adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olan veya olmayan, tüm katılar, az ya da çok adsorblama gücüne sahiptirler. Adsorblama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanırlar. Makroporöz reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Bunlara ilave olarak termik santral uçucu külünün kadmiyum,

kurşun, nikel, civa, bakır, krom, çinko, gümüş gibi metallerin atık sulardan giderilmesinde ticari olarak yaygın halde kullanılan aktif karbon kadar etkili olduğu saptanmıştır (Bayat, 2002; Rao ve ark., 2002).

3.4.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, turba linyit, kömür ve mangal kömüründen ve Hindistan cevizi kabuğu gibi çok değişik maddelerden çeşitli işlemler sonucu hazırlanmaktadır. Son yıllarda endüstriyel atık sularda aktif karbon adsorpsiyon işleminin kullanımı oldukça yaygındır.

Aktif karbon, su arıtımında 1920 yılından sonra kullanılmaya başlanmıştır. Kadirvelu ve ark. (2001), hindistan cevizi liflerinden hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonla endüstriyel atık sulardan toksik metallerin Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Cu(II) metallerinin uzaklaştırmasını çalışmışlardır. Yine Gabaldon ve ark. (2000), tarafından, kolon sistemlerinde Darco 12-20 mesh granül aktif karbonla sulu çözeltilerden Cd ve Cu tek ve yarışmalı olarak uzaklaştırılmıştır.

Aktif karbonun kullanılması, onun adsorblama özelliğine sahip olmasından ileri gelir. Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşur, yani adsorbe eder. Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar:

- i- Belirli cins maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye sahip olması.
- ii- Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

3.4.2 Uçucu Kül

Modern yakma tekniklerinin ortaya çıkmasıyla birlikte büyük miktarlarda katı yanma ürünleri oluşmuştur. Bu ürünlerin büyük çoğunluğu yanma sonucunda oluşan, baca tarafından çekilen gazlarla beraber yukarı doğru sürüklenen ve uçucu kül (fly ash) adı verilen çok ince boyutlu kül tanecikleridir. Bu ince kül parçacıkları çeşitli yöntemlerle tutulmakta (elektrofiltre, siklon, vs.) ve baca gazları ile atmosfere yayılmaları önlenmektedir.

Uçucu kül koyu renkte, çeşitli büyüklükte taneciklerden ibaret, elle dokunulduğunda yumuşak bir malzemedir. Uçucu küller 1-150 µm tane iriliğinde

düzensiz şekilli parçacıklar halinde bulunmasına karşın, yakma kazanının içinden kısa geçişleri boyunca eridiklerinden genellikle amorf yapıda küresel şekilde olup mineral parçacıklar ve yanmamış taneciklerden ibarettir.

Uçucu küllerin su, toprak ve havayı kirletebileceği bilinmektedir. Külün atıldığı veya kullanıldığı ortamlarda bu olumsuz etki dikkate alınmalıdır. Kül partikülleri atmosferde toz kirliliğine, buldukları ortama toksik elementlerin geçmesine ve pH değişimlerine neden olmaktadır.

Son yıllarda uçucu kül, bilinen kullanım alanlarının dışında atık su arıtımında da etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle ağır metal giderilmesinde bir çok araştırma yapılmıştır. Uçucu kül endüstriyel atık sularından ağır metal giderilmesinde aktif karbon ve iyon değiştiricilere göre ucuz olmasından dolayı tercih edilmektedir (Çakır, 1997).

3.4.2.1 Uçucu Külün Fiziksel Özellikleri

Morfoloji

Aydınlatmalı ve elektron mikroskoplarla yapılan morfolojik çalışmalar, uçucu külün heterojen bir yapıya ve çok farklı tane çeşitlerine sahip olduğunu göstermektedir. Fisher ve ark. (1978) uçucu kül içindeki taneciklerin 11 temel morfolojik yapıda olduğunu tanımlamışlardır. Bunlar:

- Şekilsiz, saydam taneler,
- Şekilsiz, opak taneler,
- Şekilsiz, opak ve saydam karışık taneler,
- Yuvarlak, kabarcıklı, saydam taneler,
- Yuvarlak, kabarcıklı, opak ve saydam karışık taneler,
- Köşeli, delikli, opak taneler,
- İçi gaz dolu küresel taneciklerle dolu küresel taneler (Cenospheres),
- İçi küresel taneciklerle dolu küresel taneler (Plerospheres),
- Saydam, katı küresel taneler,
- Opak, küresel taneler,
- Yüzeylerinde veya içinde kristal oluşumlu küresel taneler.

Opak (şekilsiz veya köşeli-delikli) taneler oksitlenmemiş karbonatlı malzemeler veya demiroksitler olarak sınıflandırılır. Opak küresel tanelerin ise manyetit (demiroksit) olabileceği düşünülebilmektedir. Şekilsiz (yuvarlak-kabarcıklı veya saydam) taneler, alumina-silikatların kömürün yanması sırasında tanelerin yanmaya karşı maruz kaldığı süreye bağlı olarak yuvarlak veya kabarcıklı oluşum şeklinde ortaya çıkmaktadır. Küresel taneler ise (cenospheres, plerospheres veya katı küresel taneler) daha uzun süreli yakma sonucu oluşmaktadır. Şekilsiz-opak taneler ise yanmamış karbondur.

Mineraloji

Uçucu kül mineralojik olarak üç ana gruba ayrılabilir: cam, mullit-kuvars ve ferrit spinel. Uçucu küldeki başlıca kristal fazları aşağıda verilmiştir:

Kuvars (SiO_2): Uçucu kül içinde hemen her yerde mevcuttur. Orijinal kömürdeki yanmadan arta kalan kuvarstan gelir.

Kireç (CaO): Bütün yüksek kalsiyum içerikli linyit ve yarı-bitümlü kömür uçucu küllerinde gözlenir.

Anhidrit (CaSO_4): Yüksek kalsiyumlu küllerde CaO ve SO_3 'ten ileri gelir.

Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$): Uçucu kül içinde yaygın olarak rastlanan bir fazdır.

Hematit (Fe_2O_3): Yanma sırası ve sonrasında piritin nihai oksidasyon ürünü olarak oluşur ve uçucu külde bulunur.

Ferrit Spinel [(Mg, Fe) (Fe, Al) $_2\text{O}_4$]: Hemen hemen bütün uçucu küller manyetit ve magnezyoferrit (MgFe_2O_4)'e benzer bir x-ışını difraktogramlarında gözlenmektedir.

Periglas (MgO): Periglas, dolomitten veya daha düşük dereceli kömürlerdeki organik magnezyumun oksidasyonu sonucu oluşur.

Cam: Uçucu külde alümino-silikat camlar; Na₂O, K₂O, MgO, CaO ve FeO'nun inklüzyonuyla değiştirilir.

Kahverengi Millerit : Uçucu küllerde olması muhtemel temel fazdır.

Diğer Fazlar: Dikalsiyum silikat bir veya daha çok şekilde gözlenebilir.

Tane İriliği Dağılımı

Taban külü taneleri ağırlıklı olarak 0.1-10 mm arasında değişirken, mekanik tutucularda yakalanan uçucu kül taneleri taban külünden çok daha küçük boyutlara sahiptir. Uçucu kül tanelerinin büyük bir bölümü 5-100 µm çapındadır. Uçucu külün ağırlıkça % 20-40'ı 10 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip olmasına rağmen %80-90'ının tane boyutu 200 µm'den küçüktür (Tüfek, 1999).

Yoğunluk

Uçucu külün ortalama özgül ağırlığı 2.4 ile 2.8 g/cm³ arasında değişmektedir. Kaba yoğunluğu ise yaklaşık olarak 0.8 g/cm³ 'tür.

Özgül Yüzey Alanı

Uçucu kül birim hacim başına büyük bir özgül yüzey alanına sahiptir. Ortalama özgül yüzey alanı 3500-10500 cm²/cm³ arasında değişir.

3.4.2.2 Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri

Uçucu külün kimyasal bileşimi kullanılan kömürdeki minerallerin tipine ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Yapılan kimyasal incelemelere göre uçucu

külde bulunan temel elementler Si, Al ve Fe'dir. Bununla birlikte küçük miktarlarda Ca, P, Na, Ti ve S içerirler.

Birçok uçucu külün %85'inden fazla bir kısmı SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO ve SO_3 ' ün yer aldığı kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Uçucu külün karbon içeriği yanma kaybına bağlı olarak %1-60 arasında değişmektedir (Tüfek, 1999).

3.4.2.3 Uçucu Külün Kullanım Alanları

Uçucu küllerin depolanması için gerekli olan alan ihtiyacı her yıl artmaktadır. Uçucu külün tamamını tüketebilecek düzeyde olmamakla beraber bazı kullanım alanları bulunmaktadır. Sü arıtımı ve toprak ıslahı gibi bazı alanlarda yararlanılabilirse de halen en çok inşaat malzemesi yapımında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları, uçucu külün uzaklaştırılması, depolanması ve oluşturduğu çevre problemlerinin bir kısmının önlenmesine yardımcı olmaktadır.

Çimento ve Beton

Uçucu küller beton içinde genellikle üç ayrı şekilde kullanılmaktadır:

1. Uçucu kül çimento klinkerine katılarak birlikte öğütülür. Bu karışım uçucu küllü çimento adını alır.
2. Uçucu kül beton malzemesi olarak doğrudan beton için kullanılan malzemeye katılır.
3. Uçucu küller 1150-1200 °C'de hafifçe eriyerek birbirine yapışmakta ve uygulanan sinterleşme metoduna bağlı olarak yuvarlak ve silindirik taneli agregalar oluşmaktadır. Doğal agregaya oranla daha hafif olan bu agregaların betonda kullanılması ile hafif beton bloklar ve yapıda hafif beton elde edilmektedir.

Karayolları

Yol yapımında uçucu kül iki şekilde kullanılmaktadır:

1. Dolgu malzemesi olarak
2. Toprak stabilizasyonu sağlanacak alt temel veya temel malzemesi olarak.

Özellikle sıkıştırılabilme özelliği yüksek zeminlerle birlikte ve köprü ayaklarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Gaz Beton

Gaz beton, çimento veya kireç ile uçucu kül karışımından otoklavda hava ya da başka bir gaz geçirilmesi ile elde edilmektedir. Ateşe karşı son derece dayanıklı, hafif ve ısı yalıtımı sağlayabilen gaz betonlar uçucu kül karışımının kullanılması ile daha ucuza mal edilebilirler.

Tuğla

Uçucu kül çok ince taneli olması ve sinterleştiğinde yüksek dayanıklılık vermesi nedeniyle tuğla üretiminde kullanılmaktadır.

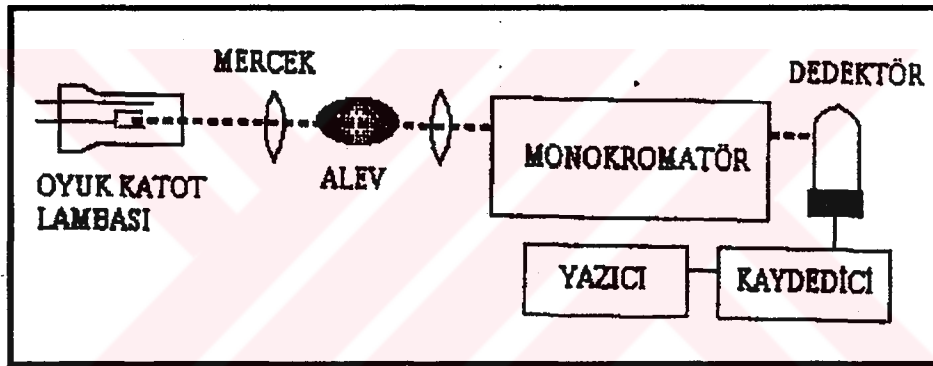
Koagülant ve Adsorbant

Uçucu kül birim hacim başına büyük bir özgül yüzey alana ve çok geniş bir tane dağılımına sahiptir. Bu atık malzemenin karbon içeriği %1-60 arasında değişmektedir. Uçucu külün adsorbant olarak etkinliği içeriğindeki karbon miktarı arttıkça artmaktadır. Ayrıca uçucu kül bileşiminde bulunan silika, demir, alüminyum, kalsiyum, magnezyum ve toprak alkali maddeleri, herhangi bir derişik asit çözeltisinde veya çok az oranlarda olmak üzere su içinde açığa çıkar.

4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

Spektroskopi, madde ile ışının etkileşimi olarak tanımlanmaktadır. Spektroskopik çalışmalarda, madde ile ışının etkileşimi sonucu, ışığın absorblanması, yayılması ve dağılması gibi özellikleri kullanılarak, maddelerin hem kalitatif hem de kantitatif analizi yapılabilmektedir.

AAS, elementlerin temel durumda gaz haldeki atomlarının, üzerlerine gönderilen ışını absorblaması ilkesine dayanmaktadır. Işını absorblayan atomlar, temel haldeki serbest atom sayısına bağlı olarak değişmektedir. AAS tekniğinde, incelenen elementin konsantrasyonu, atomların üzerine gönderilen ışın şiddeti ile atomlar tarafından absorblanan ışın şiddetinin mukayese edilmesiyle tespit edilebilir. AAS'nin temel kısımları Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

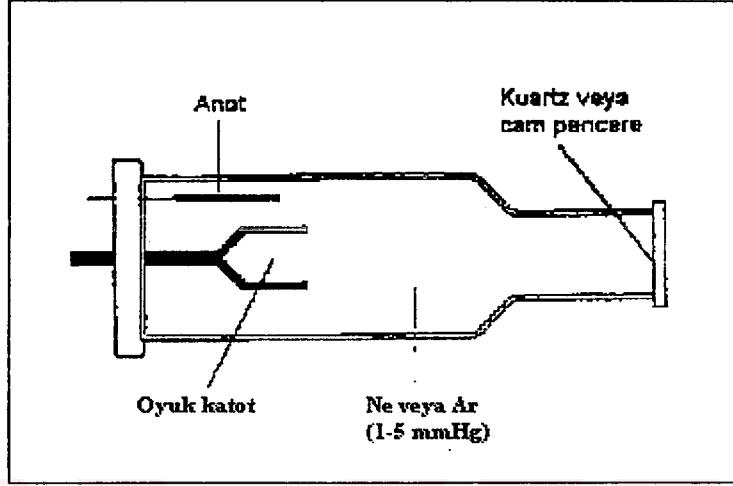


Şekil 4.1 AAS'nin Temel Kısımları

AAS'nin temel bileşenleri, incelenen elementin atomları tarafından absorblanacak ışınları sağlayan ışın kaynağı, numunenin atomlarına ayrıştıran atomlaştırıcı, incelenen elementin dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektörden oluşmaktadır.

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır (Şekil 4.2). Katot lambası, anot ve katot olmak üzere iki kutuptan oluşur ve 1-2 mmHg basıncında inert bir gaz lambanın içine doldurulmuştur. Katot kutbu yalnızca incelenen elementten, anot kutbu ise, tungsten veya nikel bir telden yapılmaktadır. Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulanması durumunda, lamba içindeki gaz iyonlaşarak, iyon ve elektronlardan oluşan bir ortam sağlanmış olur. Söz

konusu iyonlar katot kutbuna hızlı bir şekilde çarparak yüzeyindeki metal iyonlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken kendilerine has dalga boyuna sahip olan rezonans ışını yayarlar. Rezonans ışını atomlaştırmacıda bulunan serbest atomlar tarafından absorbe edilerek ölçüm gerçekleştirilir.



Şekil 4.2 Oyuk Katot Lambası

AAS cihazlarında atomlaştırmacının görevi, numunedeki incelenen elementin gaz halde, temel durumdaki atomlarını oluşturmaktır. Alevli ve alevsiz atomlaştırmacılar olarak ikiye ayrılır. Alevli atomlaştırmacılar, numunenin kurutulması, atomlarına ayrılması işlemlerinin tamamı alev içinde oluşur ve alev sıcaklığı, kullanılan yanıcı ve yakıcı gaz karışımına bağlı olarak değişmektedir. Yanıcı ve yakıcı gaz karışımına göre elde edilebilecek alev sıcaklığı değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan Yanıcı ve Yakıcı Gaz Çeşidine Göre Elde Edilebilecek Sıcaklıklar

Yanıcı Gaz Türü	Yakıcı Gaz Türü	Elde Edilebilecek Sıcaklık, K
Hidrojen	Hava	2000-2100
Asetilen	Hava	2100-2400
Hidrojen	Oksijen	2600-2700
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800

Her molekülün atomlarına ayrışabilmesi için, değişik sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin, Cu, Pb, Zn, Cd gibi elementler düşük sıcaklıklarda atomlarına ayrışabilmektedir. Alev içinde oksitleri halinde bulunabilen ve

atomlaştırılabilmesi için yüksek sıcaklık gerektiren elementler için genellikle asetilen-oksijen veya asetilen-azot oksit karışımlarının kullanılması gerekmektedir.

AAS yönteminde, kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olmak üzere girişimleri sınıflandırabiliriz.

Kimyasal girişimler; özellikle alevli atomlaştırıcılarda oluşan, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom konsantrasyonunun azalmasına, dolayısıyla hatalı ölçüme neden olur.

Fiziksel girişimler; analizi yapılacak maddenin ve standartın fiziksel hallerinin farklı olmasından ileri gelir. Bu fiziksel haller, çözelti veya standartın: akıcılıklarının, sisleşme oranlarının ve yoğunluklarının farklı olmasıdır.

İyonlaşma girişimleri: atomlaştırıcıda bulunan atomların büyük bir kısmının verilen sıcaklıkla iyonlaşmasıyla oluşur.

Spektral girişimler; pozitif veya negatif hatalara sebep olabilirler. Burada, absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorblaması veya yayması sonucu girişimler oluşmaktadır.

Zemin girişimleri ise; örnek çözeltilisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorblaması sonucu ortaya çıkarlar. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi çeşitli yollarla olabilir. Kullandığımız AAS'de zemin girişimleri, sürekli ışık kaynağı kullanılarak önlenmektedir. Spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak, geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yapabilen döteryum ışık kaynağı yerleştirilmiştir. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık, atomlaştırıcıda bulunan analizi yapılan elementin atomları ve zemin girişimine sebep olan türler tarafından absorblanır. Döteryum lambasının yaydığı ışın ise sadece zemin girişimlerine sebep olan moleküller ve diğer türler tarafından absorblanacağından, girişim önlenmiş olur (Acar, 1996; Tor, 2001; Çakır, 1997; Yıldız ve ark., 1997; Faton ve ark., 1995; Gündüz, 1993).

5. KAYNAK ARAŞTIRMASI

5.1. Literatür Özetleri

Bayat (2002), sulu çözeltiden nikel, bakır ve çinkonun uzaklaştırılmasında iki farklı uçucu külün (Afşin-Elbistan ve Seyitömer) karşılaştırmasını yapmıştır. Her iki uçucu kül için maksimum uzaklaştırmanın olduğu pH değerleri Ni(II) için 8.0, Cu(II) için 6.0 ve Zn(II) için 7.0 olarak bulundu. Türk uçucu külleriyle Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin uzaklaştırılması 120 dakikaya kadar artmış, sonra belirgin bir fark gözlenmemiştir. İlk 120 dakikada Afşin-Elbistan ve Seyitömer uçucu külleri için sırasıyla Cu'da %98-94, Ni'de %98-90 ve Zn'da %94-85 uzaklaştırma olmuştur. Ayrıca kül yüzeyinde bulunan fonksiyonel oksitli grupların (SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3) ve sistemin pH'sının atık sularında bulunan Ni, Cu ve Zn gibi çeşitli iyonik türlerin adsorpsiyonunu çok etkilediği bulunmuştur. Bayat (2002), yaptığı diğer bir çalışmada, her iki uçucu külün adsorpsiyon kapasitelerinin Cr(VI) uzaklaştırılmasında aktif karbondan üç kat daha az, Cd(II) uzaklaştırılmasında ise yüksek kalsiyum içeriğine sahip Afşin-Elbistan uçucu külünün aktif karbon kadar etkili olduğunu bulmuştur.

Gupta ve arkadaşları (1997), Salisbury atıksu arıtma tesislerinden aldıkları atık suyun uçucu kül ile muamelesinden sonra ağır metal ve toksiklikteki değişimlerini incelemiştir. Uçucu kül ile muameleden sonra atık su pH'sında önemli bir artış gözlenirken atık suyun fosfat (%88), Cu (%42) ve Pb (%85) içeriğinde önemli bir azalma, nitrat içeriğinde %18 azalma, ancak amonyak ve çinko içeriğinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca uçucu kül ile belediye atık suyu toksikliği uzaklaştırılmış ve bu işlemlerde uçucu külden herhangi toksik maddenin serbest bırakılmadığı belirtilmiştir.

Hèquet ve arkadaşları (2001), sorpsiyonla uçucu kül ve uçucu kül karışımları kullanarak sulardan Cu^{2+} ve Zn^{2+} 'nin uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. İyonların uçucu kül ile uzaklaştırılmasında sıcaklık, metal/adsorban oranı ve uçucu kül kompozisyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sonuçlardan genel olarak, bakırın çinkodan daha verimli bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir. Her iki metal için artan sıcaklıkla artan bir uzaklaştırma kapasitesi gözlenmiştir. Cu^{2+} ve Zn^{2+} 'nin uzaklaştırılma yeterlilikleri uçucu kül kalitesi, kireç ve silika-alumina

içeriğinin bir fonksiyonu olduğundan farklı uçucu külleri karıştırma, çinko uzaklaştırılmasında belirgin bir etkiye sahip değilken bakır uzaklaştırılmasında düşük kireç içeriğine sahip uçucu küle rağmen az bir artışa sahiptir.

Ricou ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada kömür uçucu külünü adsorban olarak çeşitli deney şartlarında bazı katyonlar (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+}) için kullanmışlar ve kuru-ıslak uçucu kül, pH, metal iyonu/uçucu kül oranı gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Verilen bir uçucu kül konsantrasyonunda ayırma yüzdeleri karşılaştırıldığında veya maksimum uzaklaştırma kapasiteleri kullanılarak $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ sıralaması elde edildi. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar pH kontrolünün önemini belirtmektedir. Sabit olmayan pH'daki deneyler için, nikel ve çinko serbest iyon formlarında adsorblanırken, bakır ve kurşun hidroksit türleri şeklinde adsorblandı. Sabit pH'daki deneyler içinse, Ni, Zn, Pb ve Cd serbest iyon formlarında, Cu ve Cr hidroksit türleri şeklinde pH ve hidroliz ürünlerine karşı sorplandı. Uçucu kül için sabit ve sabit olmayan pH'da metal iyonlarının eğilimi yine aynı sıra ile verilmiştir.

Lin ve Chang (2001), laboratuarda ısıtılmış hazırlanmış farklı miktarlarda karbon ve mineral içeren uçucu küller sulu Cu(II) 'in uzaklaştırılmasında çökelme ve adsorpsiyonun katkılarını incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar uçucu külün karbon fraksiyonunun pH=5.0'da Cu(II) için çok önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Bu değişken, uçucu külün spesifik yüzey alanını etkilemiştir ve böylece Cu(II) 'nin uzaklaştırılma verimliliğini belirlemiştir. Uçucu külün spesifik yüzey alanı $0.6 \text{ m}^2/\%$ karbon fraksiyonu ile artmıştır. Ayrıca kesikli adsorpsiyon deneylerinde bakır denge konsantrasyonunun karbon fraksiyonuna ve adsorban dozajına bağlılığı bulunmuştur; bakırın denge konsantrasyonu artan adsorban miktarı ve karbon fraksiyonu ile azalır. Bu çalışmada uçucu külün hem minerale hem de karbonla adsorpsiyon yaptığı tahmin edilmiş ve Cu(II) uzaklaştırılmasının karbon ve mineral arasında yarışmalı adsorpsiyonla başarıldığı belirtilmiştir.

Ayala ve arkadaşları (1998), yaptıkları çalışmada kullandıkları her iki uçucu kül için başlangıç Cu ve Cd konsantrasyonları azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmektedir. Uçucu kül ile Cd ve Cu uzaklaştırma kapasitelerinin başlangıç metal çözeltisinin pH'sına bağlı olduğu, pH azaldıkça kapasitelerin azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca, iyonik kuvvetin kalsiyum ve klorür iyonlarının

varlığına etkisi çalışılmıştır ve sonuçta bakır için, bu maddelerin varlığının metal uzaklaştırılmasına etkisinin olmadığı, kadmiyum çözeltisi içinse benzer davranışın sergilendiği, ancak klorür iyonu konsantrasyonu arttığında daha düşük metal alıkonmasının gerçekleştiği bulunmuştur. Yapılan diğer bir çalışma ile farklı tanecik boyutlarının etkisi incelenmiş, Cangas del Narcea (CVN) uçucu külü için fraksiyon <32 µm olduğunda en yüksek uzaklaştırmanın gerçekleştiği belirtilmiştir. Aboño (CVA) uçucu külü kullanıldığında 90 µm'den daha düşük tüm fraksiyonlar, kütlece %90'dan daha fazla metal uzaklaştırılmasına sahiptir.

Rao ve arkadaşları (2002), çalışmalarında şeker değirmenlerinden elde edilen posa ve yine kazanlardan elde edilen uçucu külü Cr(VI) ve Ni(II)'in sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullandılar ve sonuçları toz halindeki aktif karbonun sonuçlarıyla karşılaştırdılar. Buna göre, toz aktif karbonun diğer adsorbanlara göre daha fazla adsorpsiyon kapasitesi olduğunu belirtmişler. Ancak, endüstriyel atık sulardan krom ve nikelin uzaklaştırılmasında daha maliyetli olan toz aktif karbona göre uçucu külün ve posanın kullanımının karşılaştırılabilir olduğu belirtilmektedir ve önerilmektedir. Ayrıca Cr(VI) uzaklaştırılmasında posa ve uçucu kül ile verimli olarak pH 6.0-7.0 arasında çalışılabildiği, bunun toz aktif karbon ile daha düşük olan pH 2.0'de olmasına göre tercih edildiğini belirtmişlerdir. Sorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Bhattacharya ve Venkobachar adsorpsiyon modelleri ile incelenmiştir.

Apak ve arkadaşları(1998), metalurjik bir atık olan kırmızı çamurları ve uçucu külleri kullanarak bakır(II), kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarını uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Deneyler neticesinde her iki sorbentin, ağır metaller için $Cu(II) > Pb(II) \geq Cd(II)$ sırasıyla yüksek bir kapasite gösterdiği ve sonuçların ilgili metal hidroksitlerin çözünürlük sırasıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Metaller tersinmez şekilde tutunmuştur.

Gabaldon ve ark. (2000), tarafından, kolon sistemlerinde Darco 12-25 mesh granül aktif karbonla sulu çözeltilerden Cd ve Cu tek ve yarışmalı olarak uzaklaştırılmıştır. pH ve akış hızı değiştirilerek her iki metal için sorbent olarak aktif karbonun kullanılabilceği gösterilmiştir.

Yu ve ark. (2000), talaş tozunu sorpsiyon işlemlerinde kullanarak sulu çözeltilerden bakır uzaklaştırmasını, kesikli kap metodu ile çalışmışlardır.

Adsorbsiyon dengesine pH'nın, temas süresi ve sorbant konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bakır için talaşın denge adsorbsiyon kapasitesi lineer Freundlich ve Langmuir izotermi kullanarak bulunmuştur.

Seco ve ark. (1999), yayınlarında, granüler aktif karbonla Cd ve Cu uzaklaştırmasında pH, katyon konsantrasyonu ve sorbent konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri yüzey kompleks formasyonu Triple Layer Model ile modelleyerek Freundlich izotermi ile kontrol edilmiştir.

Kadirvelu ve ark. (2001), zirai katı atıklardan hazırlanan aktif karbon üzerine adsorbsiyonla endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırmasını çalışmışlardır.

Arpa ve ark. (2000), tarafından Türkiye Beypazarı düşük ranklı kömür kullanarak düşük ya da orta seviyede kirlilik gösteren sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Kömür yüzeylerinde karboksilik ve fenolik hidroksit fonksiyonel grupları bulunduğu için, iyon değişimle çözüldükten katyonları uzaklaştırmak, bu adsorbsiyon bölgeleriyle olmaktadır. Atık su numuneleri Ege Bölgesinde maden endüstrisi bölgesinden alınmıştır. Düşük ranklı kömürlerin etkili bir şekilde sulardan Hg, Cd ve Pb katyonlarını uzaklaştırabileceği gözlenmiştir. Yüksek pH'da daha iyi tutulma kömürle metal iyonlarının şelatlaşmayla daha iyi reaksiyona girmelerindedir. Karabulut ve ark. (2000), düşük ranklı Türk kömürlerinde sulu çözeltilerden Cu ve Zn' nin kesikli uzaklaştırmışlardır.

Huang ve Shih (1995), tarafından GFAAS ile deniz suyunda çinkonun doğrudan tayini ve Chen ve ark. (1996), tarafından aktif karbonla bakır adsorbsiyonunun denge ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Mohan ve Chander (2001), çalışmalarında aktif karbonla adsorpsiyon ile asitli maden atıklarından metal iyonlarının geri kazanılması araştırılmıştır. Tekli, ikili, üçlü ve dördü sistemlerde Zn, Ca, Mn ve Fe'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri, farklı tip aktif karbonlar için tekli, ikili, üçlü ve çoklu bileşenli sistemlerle karşılaştırılmıştır. Çoğu durumda adsorpsiyon sonucu Freundlich ve Langmuir izotermine uygundur. Sonuçlar, çok bileşenli sistemlerde Freundlich izotermi daha iyi sonuç verirken, tek bileşenli sistemlerde sonuçlar Langmuir izotermine daha iyi uygunluk göstermiştir.

Singh ve ark. (1998), adsorpsiyonla sudan Cd(II) uzaklaştırmıştır. Bunun için hematit kullanarak adsorpsiyonun pH'ya, parçacık boyutuna, çalkalama hızı ve sistemin sıcaklığına bağlı olduğu bulunmuştur. Optimum şartlarda Langmuir izotermi uygulanmış ve prosesin birinci mertebeden olduğu görülmüştür.

Narin ve ark. (2000). sulardaki Cu, Mn, Co, Cd, Pb, Ni ve Cr'un AAS ile tayinlerini pirokatekol violet kompleksleri oluşturarak aktif karbonla doldurulmuş kolonda gerçekleştirmişlerdir.

Ho ve McKay (1999), turbo-linyit kullanarak sulu çözeltilerden bakır ve nikel iyonlarının sorpsiyonunu çalışmışlardır.

Bruzzoniti ve ark. (2000), yaptıkları derlemede su analizlerindeki problemleri değerlendirerek, sularda bulunabilecek tüm kirlilik problemleri ve ön deriştirmeleri gözden geçirmişlerdir.

Kamışlı ve Peker (1991), Afşin-Elbistan ve Tunçbilek termik santrali uçucu küllerini kullanarak atık sulardaki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasına çalışmışlardır. Uçucu küllerin büyük oranda SiO_2 ve Al_2O_3 'den ibaret olduğunu ve bu atık maddenin gerek çöktürme ve gerekse adsorpsiyonla metal iyonlarının giderilmesinde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca kurşun(II), çinko(II), bakır(II) ve krom(VI) iyonlarına ait Freundlich izoterm sabitinin (k) maksimum değerleri sırası ile 6.0353, 0.5141, 2.1907 ve 0.0970 olarak bulunmuştur.

5.2 Çalışmanın Amacı

Çevre kirlenmesi, canlıların sağlığı ve taşıdıkları teknolojik önem göz önüne alındığında, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması gerekmektedir. Anlatıldığı gibi sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması birçok yöntemle olabildiği gibi bu metotlardan adsorpsiyon metodu en uygun metotlardan birisidir. Bu sebeple doğal adsorban olarak Konya Ermenek linyitin Şeker Fabrikası kazan dairesinde yakılması sonucunda elde edilen uçucu kül ile yapay adsorban olarak Merck firmasından temin edilen aktif karbonu ağır metal (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) çözeltileri ile muamele ederek sorplanan metal miktarları AAS ile tayin edilmiştir.



6. MATERYAL-METOT

6.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı

6.1.1. Adsorban Maddeler

Bu çalışmada; uçucu külün. Cu(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla. Konya Ermenek linyitinin Şeker Fabrikası'nda yakılması neticesinde bacasından toplanan uçucu kül numunesi ve ayrıca Merck firmasından temin edilen aktif karbon adsorban madde olarak kullanılmıştır.

6.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup. Merck firmasından sağlanmıştır. Çalışmalarda NaOH, HNO₃, HCl, Cu(NO₃)₂.3H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O kimyasalları kullanılmıştır. İki kez distillenmiş saf su, tüm çözelti hazırlamalarında kullanılmıştır.

6.1.3. Kullanılan Aletler

- *AAS (Unicam 929 AA Spectrometer)
- *pH metre (Orion 900S2)
- *Manyetik karıştırıcı (Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS 31)

6.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin ölçümleri için. 1000'er ppm hazırlanan stok çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı. Metal stok standart çözeltileri. metal nitrat tuzlarından (Cu(NO₃)₂.3H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O) 1.10⁻³ M olacak şekilde hazırlanmıştır. Konsantrasyonları 1.10⁻⁴, 2.10⁻⁴, 4.10⁻⁴, 6.10⁻⁴, 8.10⁻⁴ M olan metal çözeltileri, 1.10⁻³ M'lık stok çözeltilerden gerekli oranlarda seyreltilerek

hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır.

6.3 Uçucu Kül ve Aktif Karbon ile Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) Metallerinin Adsorpsiyon Çalışmaları

6.3.1 Kesikli Kap Adsorpsiyon Çalışması

0.2000 gram adsorban örnekleri polipropilen kaplara tartıldı. Konsantrasyon değişiminin adsorpsiyona etkisini araştırmak için, stok metal çözeltilerinden farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak, adsorbana belli hacimde ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında bir saat boyunca karıştırılmıştır. Metal çözeltilerinin konsantrasyonları $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ M olarak Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O'dan hazırlanmıştır. Dengeye gelen metal-adsorban karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum pompasında süzülerek adsorban ve çözelti ayrıldı. Adsorban bir miktar saf suyla yıkanarak süzüntüler toplandı. Adsorbanın tutmuş olduğu metal miktarı AAS ile ölçülmüştür. Adsorban fazında tutulan metal miktarı ile çözelti fazında kalan metal miktarının toplamının başlangıçta adsorbana ilave edilen konsantrasyonla eşit olup olmadığı kontrol edildi. Metallerin göstermiş oldukları adsorpsiyon miktarları Freundlich ve Langmuir izotermelerinden faydalanılarak hesaplandı. İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplanmış. Dengeye, çözelti fazında kalan metal konsantrasyonuna karşı 1 gram adsorbanın tutmuş olduğu metal miktarı grafiklendirilmiştir.

6.3.2 Metal Sorpsiyonuna pH'nın Etkisi

0.2000 gram tartılan adsorbanlar üzerine konulacak metal çözeltilerinin pH'sı, 0.1 M HNO₃ ve 0.1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 ve 8.0 civarında ayarlandı ve $1 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyonda metal çözeltilerinden 25 mL konuldu. Manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Süzülen adsorbanlar birkaç defa 2-3 mL saf su ile yıkandı ve süzüntüler biriktirildi. Belli bir hacme tamamlanarak AAS'de metal içeriği belirlendi. %Sorptiona karşı pH değişimi grafikleri çizilmiştir.

6.3.3 Metal Sorpsiyonuna Zamanın Etkisi

0.2000 gram adsorbanlara 25 mL, 1.10^{-3} M metal çözeltisi ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210, 240 dakika) 200 devir/dk karıştırıldı ve metal içerikleri ölçüldü. Zamana karşı çizilen metal sorpsiyonu grafiklere geçirilmiştir.

6.3.4 Metal Sorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

1.10^{-3} M metal çözeltilerinden 25'er mL alınarak 0.0250, 0.0500, 0.0750, 0.1000, 0.1500, 0.2000, 0.2500, 0.3000 gram tartılan adsorbanlar üzerine ayrı ayrı ilave edildi. Adsorbant miktarının artışıyla metal sorpsiyonunun değişim grafikleri çizilmiştir.

6.4 AAS ile Çalışma Dalga Boyları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde Cu: 324.8; Ni: 232.0 ve Zn: 213.9 dalga boylarında hava-asetilen alevinde ölçülmüştür.

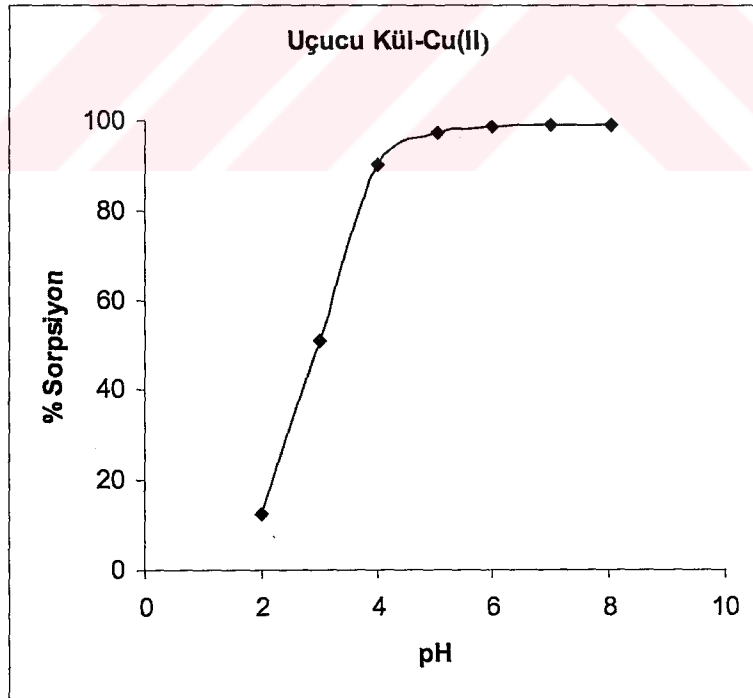
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Uçucu Kül için Kesikli Adsorpsiyon Sistemi

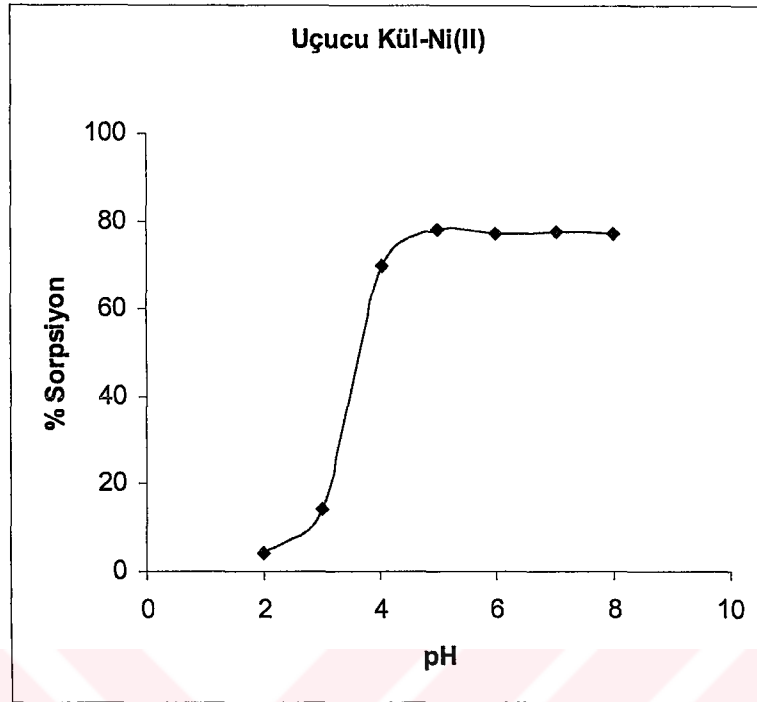
7.1.1 Uçucu Kül Adsorpsiyonuna Çözelti pH'sının Etkisi

Uçucu kül ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metallerin (Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+}) giderilmesine pH, zaman, adsorban madde dozu ve başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

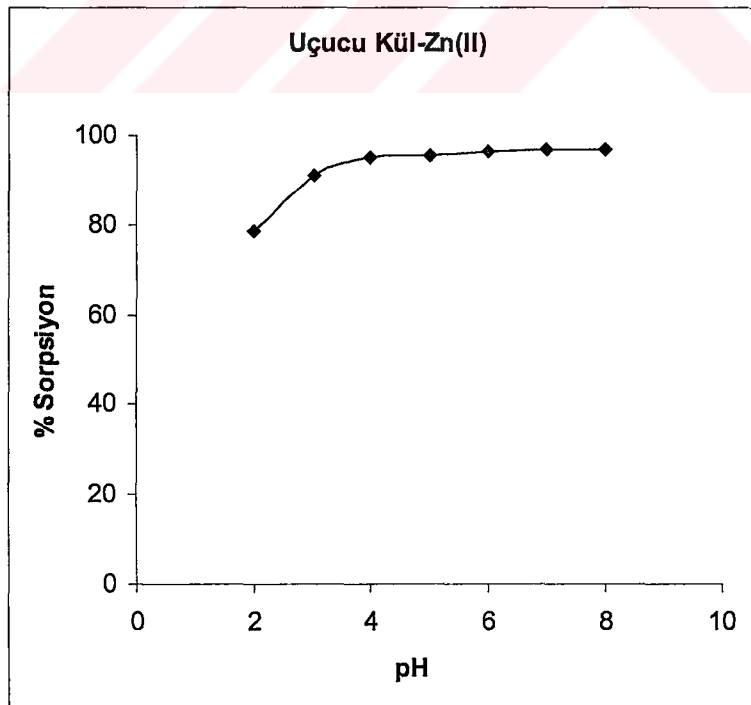
Şekil 7.1, 2 ve 3'te sırasıyla Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının Ermenek uçucu külünde pH'ya karşı %sorpsiyon değişimi verilmektedir. Grafiklerden görüldüğü gibi 8.0 g/L uçucu kül dozu, 20 ± 2 °C sıcaklık ve 60 dakika (dk) temas süresi için optimum pH, bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) için 5.0 olarak bulunmuştur. Tüm metal iyonlarının giderilmesi pH arttıkça artmakta ve daha sonra sabit kalmaktadır. Bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) için pH 5.0'da sırasıyla maksimum %97.2, %78.2 ve %96.2 uzaklaştırma verimi elde edilmiştir.



Şekil 7.1 Cu(II) Metal İyonlarının Ermenek Uçucu Külünde Çözelti pH'sı ile % Sorpsiyon Değişimi
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, Temas süresi:60dk, Sıcaklık:20±2°C



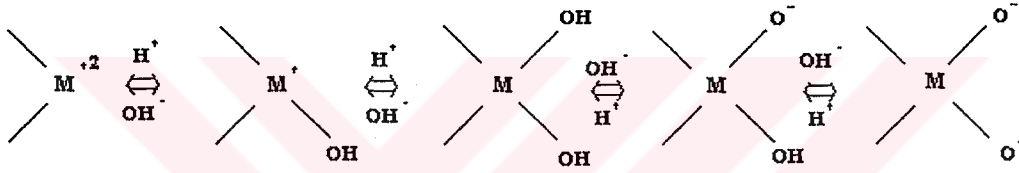
Şekil 7.2 Ni(II) Metal İyonlarının Ermenek Uçucu Külünde Çözelti pH'sı ile % Sorpsiyon Değişimi
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, Temas süresi:60dk, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.3 Zn(II) Metal İyonlarının Ermenek Uçucu Külünde Çözelti pH'sı ile % Sorpsiyon Değişimi
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, Temas süresi:60dk, Sıcaklık:20±2°C

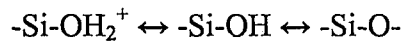
Adsorpsiyon proseslerinde hidrojen iyonları pH 2.0'nin altında metal iyonları ile rekabet ederken pH 9.0'un üzerinde metal iyonları çökerler. Sulu çözeltilerde metal iyonlarının adsorpsiyonu pH'ya bağlıdır. Çünkü uçucu külün yüzey yükünün pozitif veya negatif olacağı ve metal iyonlarının yüzeysel dağılımı ortamın pH'sına bağlı olarak değişir.

Uçucu kül yüzeyinde bulunan fonksiyonel oksitli gruplar (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO) ve sistemin pH'sı sulu çözeltilerde bulunan Cu(II) , Ni(II) ve Zn(II) 'nin çeşitli iyonik türlerinin adsorpsiyonunu çok etkiler (Bayat, 2002). Bu oksitler suyun H^+ ve OH^- iyonları civarında elektriksel yük ve katı ve sıvı fazındaki elektrokimyasal potansiyel eşit olacak şekilde yerleşirler. Bu yerleşim adsorpsiyon prosesinin ilerlemesinde etkili olur.

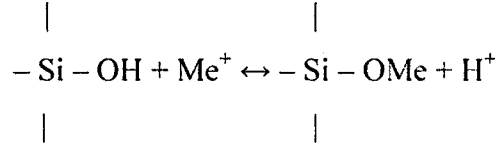


M: Si, Al, Fe veya Ca.

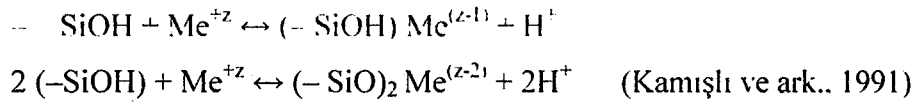
Buna göre, adsorbanların metal oksitlerinin yüzey yüklerini negatif ve pozitif olması atık sudaki metal iyonlarının adsorpsiyon ile giderilmesinden sorumlu olmaktadır. Başka bir ifade ile atık sulardaki pozitif yüklü metal iyonlar izoelektrik noktanın üstündeki pH'larda yüzey yükü negatif olan metal hidroksitler tarafından adsorpsiyon ve iyon değişimi ile giderilebilirler. Bu çalışmada optimum giderme bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) için $\text{pH} = 5.0$ 'te olduğundan bu iyonların giderilmesinde uçucu külün içerdiği silikanın (SiO_2) etkili olduğu tahmin edilmektedir. Çünkü silikatların merkez iyonu Si^{+4} çok kuvvetli elektron afinitesine sahiptir. Silika yüzeyindeki silisyum iyonları su ile kolayca reaksiyona girerek yüzey silanol ($-\text{Si-OH}$) gruplarını oluştururlar. Silanol gruplarının asitliği büyük oranda yüzey yükleri sonucu oluşan pH'a bağlıdır. Genellikle düşük pH'larda silikanın yüzey yükü pozitif, yüksek pH'larda yüzey yükü negatif olur. Saf silikanın izoelektrik noktası (pH_{zpc}) 2.0'ye yakındır (Tüfek, 1999; Bayat, 2002). Silanol gruplarının asit-baz davranışı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



Silanol grubunun üzerindeki proton, nötr ya da önemsenmeyecek asit şartlarında metal iyonları ile yer değiştirebilir. Katyonların adsorpsiyonunda silika yüzeyinde ligand değişim tipi bir reaksiyon meydana gelir. Monovalent katyon değişiminin sebebi:



şeklinde yazılabilir. Adsorpsiyon derecesi çözeltinin pH değerine ve metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. Yukarıdaki reaksiyon daha genel bir şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir:

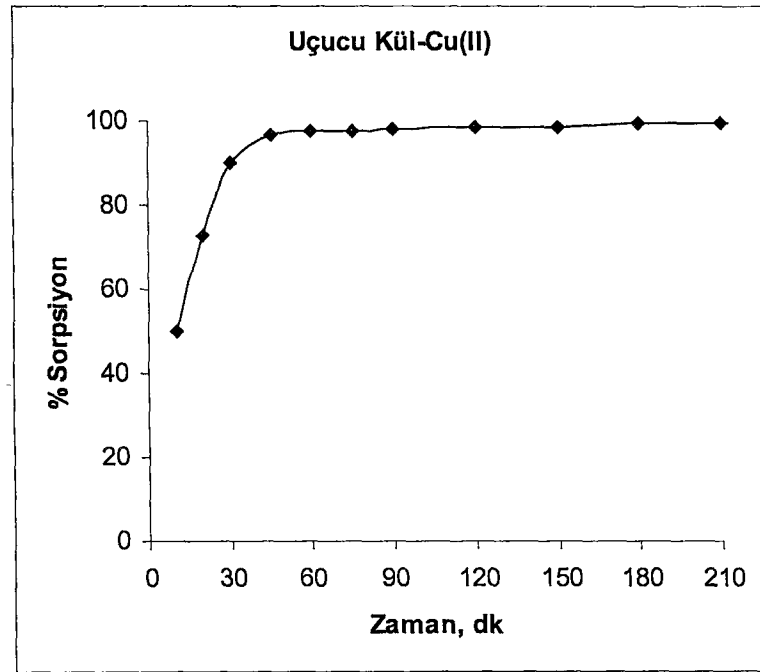


Alüminyum hidroksit $[\text{Al}_2(\text{OH})_3]$ ve demir hidroksit $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ için izoelektrik nokta pH 8.0-9.0 aralığında olmasına rağmen kuvvetli kimyasal bağlardan dolayı çinko, bakır ve nikel iyonları uçucu külün yüzeyindeki alümina, demir ve kalsiyum üzerine de adsorplanabilir (Tüfek, 1999). Alüminanın, anyonların uzaklaştırılmasında önemli rol oynadığı bilinmektedir. Uçucu küldeki alüminanın çözünürlüğü pH'nın nötr olduğu durumda maksimumdur. Silikanın çözünürlüğü pH ile çok az değişmektedir. pH arttıkça çözünürlük yavaşça artmaktadır. Ağır metallerin uzaklaştırılma miktarları alüminanın çözünürlüğü ile ilişkilidir. Çözünürlük arttıkça ağır metallerin uzaklaştırılma miktarları da artmaktadır (Kamışlı, 1991).

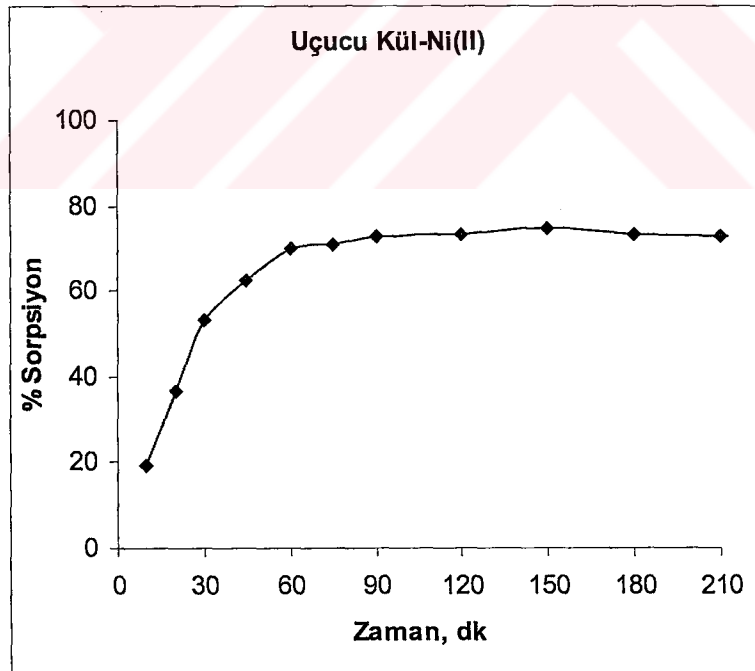
7.1.2 Uçucu Kül Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

Şekil 7.4, 5 ve 6'da zamana karşı sırasıyla Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının uçucu kül üzerindeki sorpsiyon değişimi verilmektedir.

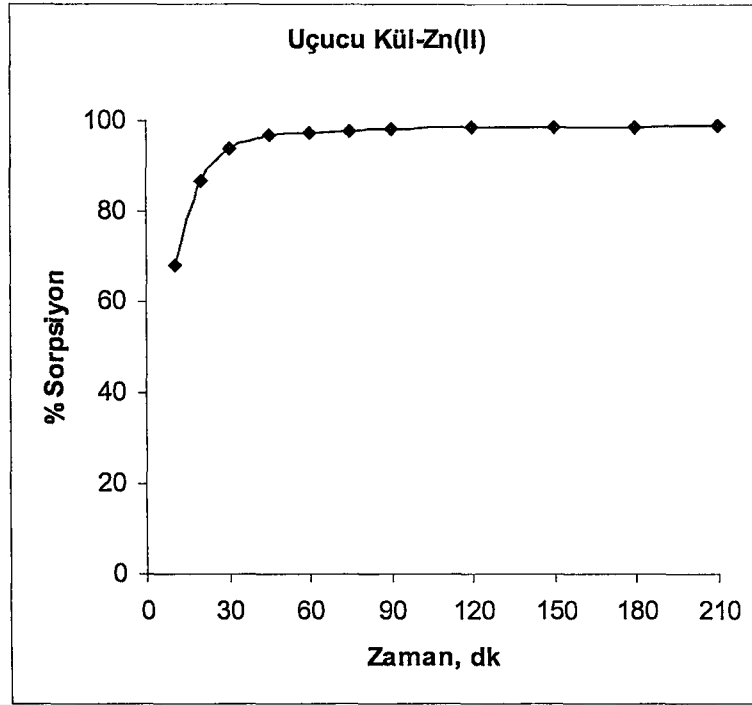
Bütün metallerde başlangıçta adsorplanma hızlı olup ilk 30 ile 60 dk arasında dengeye ulaşılmaktadır. Bundan sonra adsorpsiyon hızı sabit kalmaktadır.



Şekil 7.4 Ermenek Uçucu Külünde Cu(II) Metal İyonlarının Zamanla Sorpsiyonu
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, Sıcaklık:20±2°C, pH=5.0



Şekil 7.5 Ermenek Uçucu Külünde Ni(II) Metal İyonlarının Zamanla Sorpsiyonu
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, Sıcaklık:20±2°C, pH=5.0



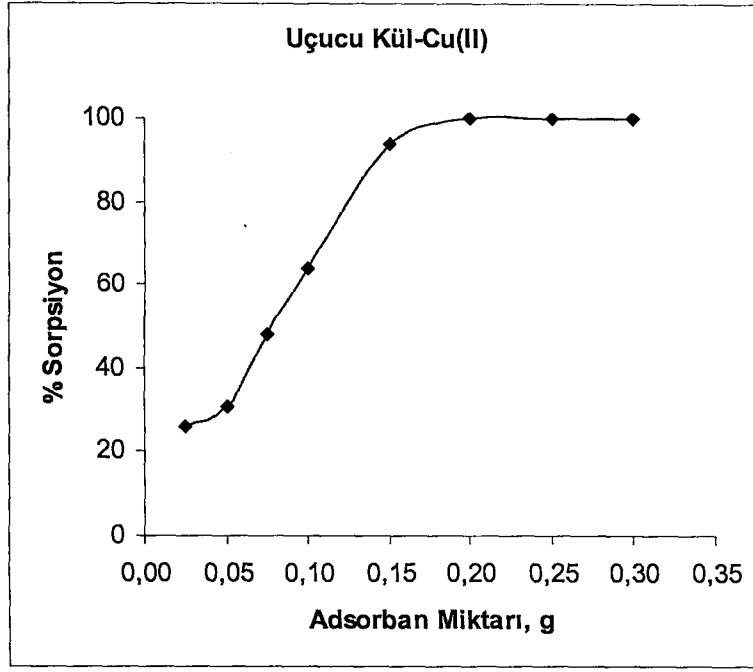
Şekil 7.6 Ermenek Uçucu Külünde Zn(II) Metal İyonlarının Zamanla Sorpsiyonu
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, Sıcaklık:20±2°C, pH=5.0

7.1.3 Uçucu Kül Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

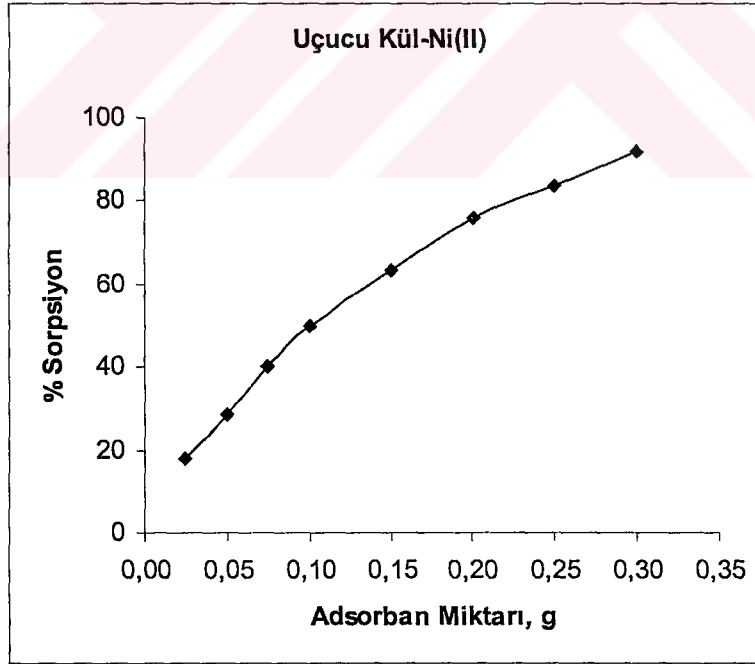
Şekil 7.7,8 ve 9'da uçucu kül miktarının sırasıyla Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi verilmektedir.

Ağır metaller için en iyi adsorplanma kapasitesi 8.0 g/L uçucu kül dozunda bulunmuştur. Uçucu kül dozunun artmasıyla metal iyonlarının adsorplanma kapasitesi önce artmakta daha sonra azalmakta veya sabit kalmaktadır. Bu da ağır metallerin adsorpsiyonunda uçucu kül dozunun etkili olduğunu göstermektedir. Uçucu kül dozu arttıkça külün yüzey alanı genişlemekte fakat adsorblanan metal miktarı değişmediğinden uçucu külün adsorblama kapasitesi azalmaktadır.

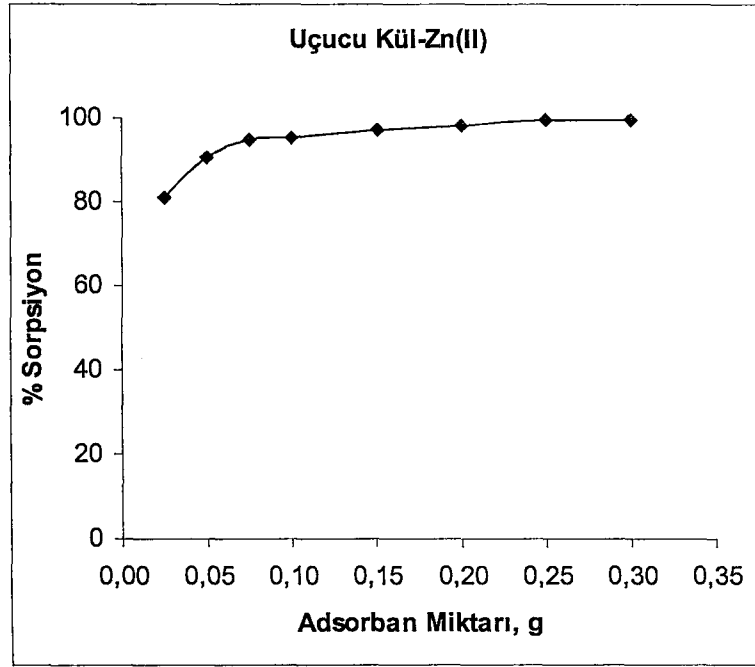
Krom(VI) ve nikel(II) metal iyonlarının uzaklaştırılmasına adsorban miktarının etkisi incelendiğinde, metal iyonlarını uzaklaştırma hızı adsorban miktarı 0.4'ten 2.4 g/L'ye arttırıldığında artmış, 2.4'ten 4.0 g/L'ye arttırıldığında belirgin bir artış gözlenmemiştir (Rao, 2002).



Şekil 7.7 Ermenek Uçucu Külünde Adsorban Miktarına Karşı Cu(II) Metal İyonlarının Sorpsiyonu
 Temas Süresi:60dk, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.8 Ermenek Uçucu Külünde Adsorban Miktarına Karşı Ni(II) Metal İyonlarının Sorpsiyonu
 Temas Süresi:60dk, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C



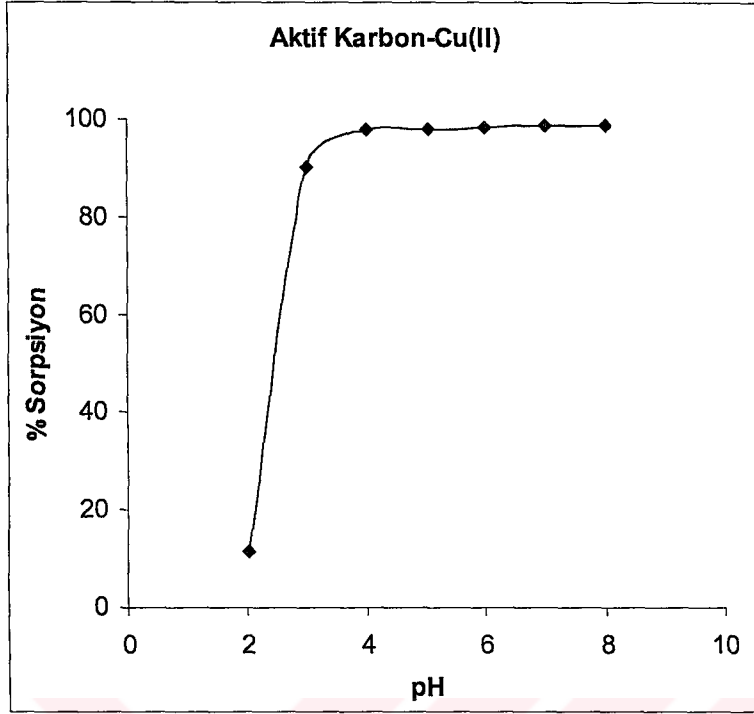
Şekil 7.9 Ermenek Uçucu Külünde Adsorban Miktarına Karşı Zn(II) Metal İyonlarının Sorpsiyonu
Temas Süresi:60dk, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C

7.2 Aktif Karbon ile Yapılan Deneysel Sonuçları ve Uçucu Külle Karşılaştırılması

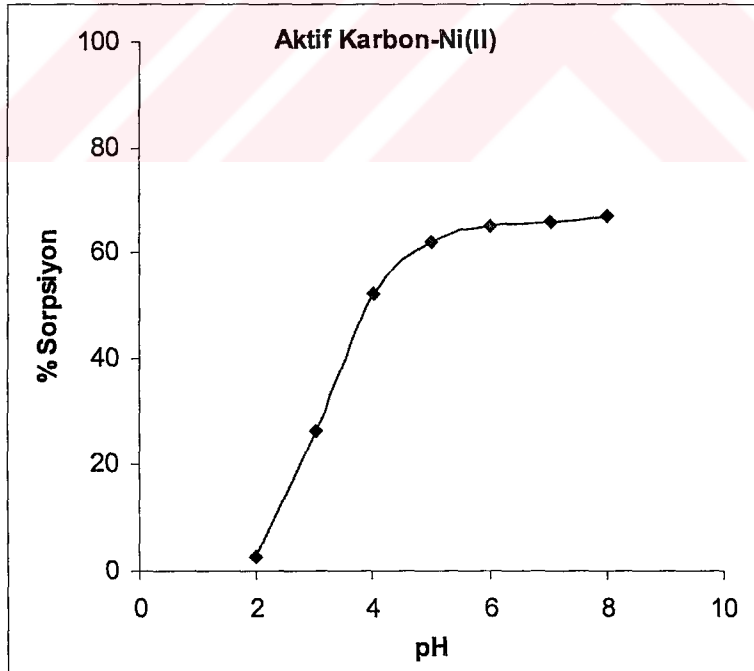
Çalışmanın bu aşamasında uçucu külün adsorban olarak etkinliğini karşılaştırmak amacıyla ticari olarak kullanılan Merck aktif karbonu ile metal çözeltileri kullanılarak kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesine pH, zaman ve adsorban doz miktarı etkisi Şekil 7.10-7.18’de verilmiştir.

Şekillerden görüldüğü gibi 8.0 g/L aktif karbon dozu 20 ± 2 °C sıcaklık ve 60 dakika temas süresi için optimum pH uçucu külde olduğu gibi her üç metal için de 5.0 olarak bulunmuştur.

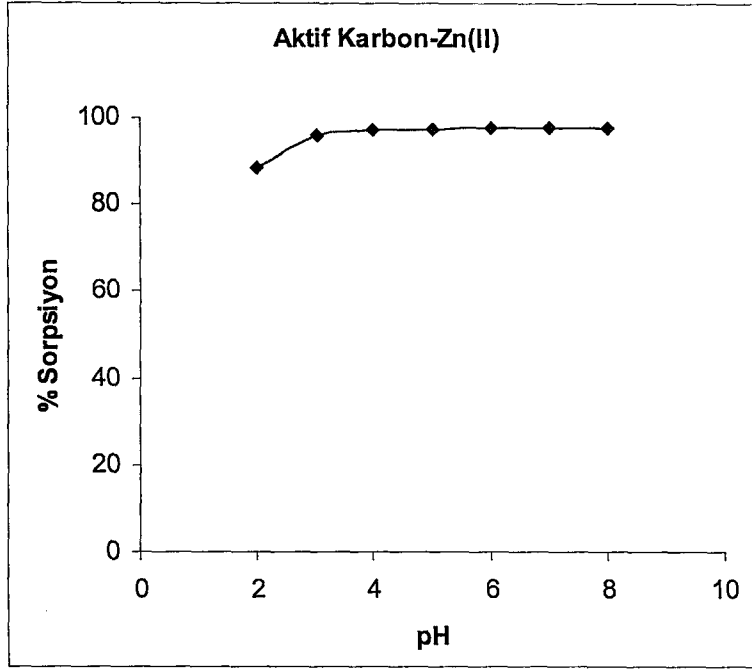
pH 3.0-8.0 aralığında Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)’nin % ayırma değerlerine göre uçucu kül adsorpsiyonu mangal kömürü aktif karbonu adsorpsiyonu ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, Cu(II) ve Zn(II) için bu aktif karbonun kullanılan Afşin-Elbistan ve Seyitömer uçucu küllerinden daha etkili olduğunu, ancak Ni(II) için maksimum ayırmanın pH 8.0’de uçucu küller ile gözlemlendiğini belirtmektedir (Bayat, 2002).



Şekil 7.10 Cu(II) Metal İyonlarının Merck Aktif Karbonunda pH'ya Karşı % Sorpsiyon Değişimi
Aktif Karbon Dozu=8.0g/L, Temas Süresi:60dk, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.11 Ni(II) Metal İyonlarının Merck Aktif Karbonunda pH'ya Karşı % Sorpsiyon Değişimi
Aktif Karbon Dozu=8.0g/L, Temas Süresi:60dk, Sıcaklık:20±2°C

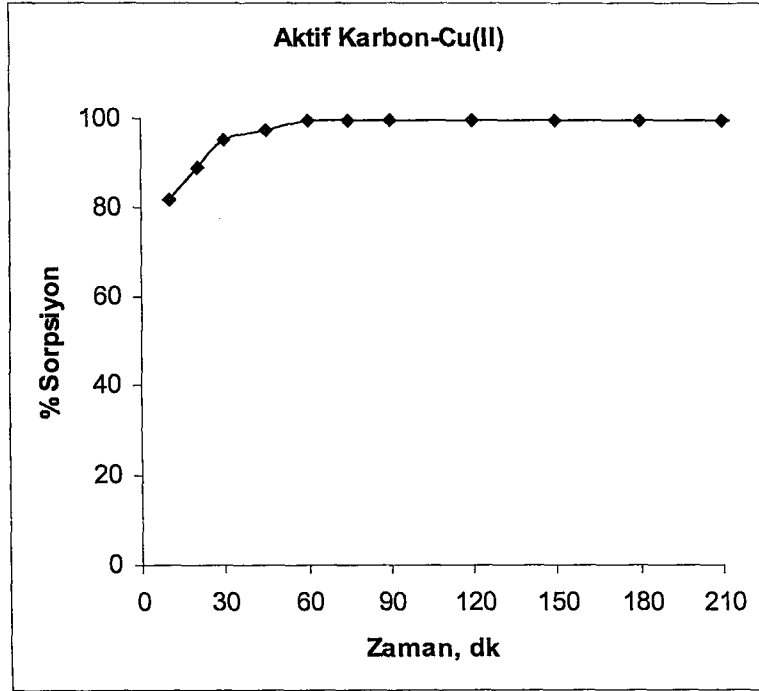


Şekil 7.12 Zn(II) Metal İyonlarının Merck Aktif Karbonunda pH'ya Karşı % Sorpsiyon Değişimi
Aktif Karbon Dozu=8.0g/L, Temas Süresi:60dk, Sıcaklık:20±2°C

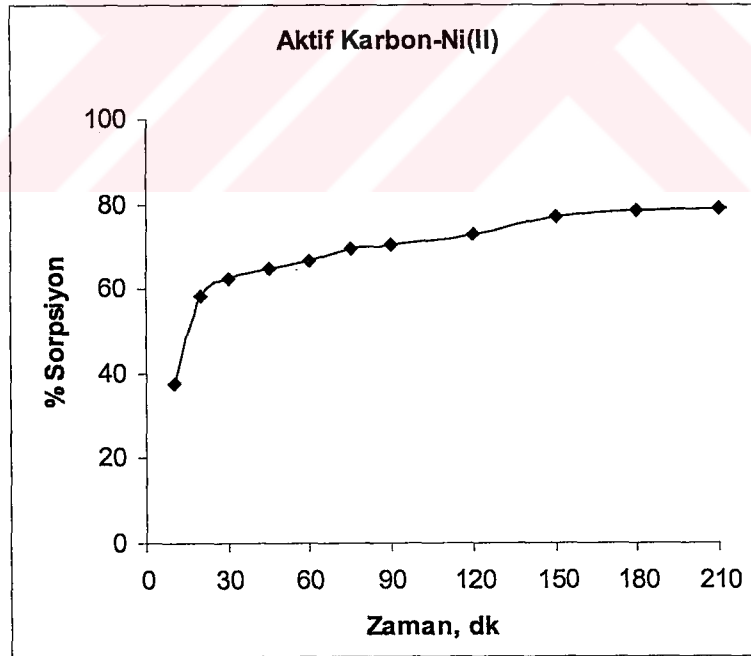
Cr(VI) ve Ni(II) metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında toz aktif karbon, şeker fabrikasından alınan posa ve uçucu kül kullanılmış. Sonuçlar, toz aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlara göre daha yüksek olduğunu, ancak posa ve uçucu külün, maliyeti yüksek olan ticari toz aktif karbonla karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir. Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında, posa ve uçucu külün, pH 6.0-7.0 aralığında, düşük pH'da toz aktif karbondan daha verimli oldukları belirtilmiş (Rao ve ark., 2002).

Şekil 7.13, 14 ve 15'te aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesine zamanın etkisi verilmiştir.

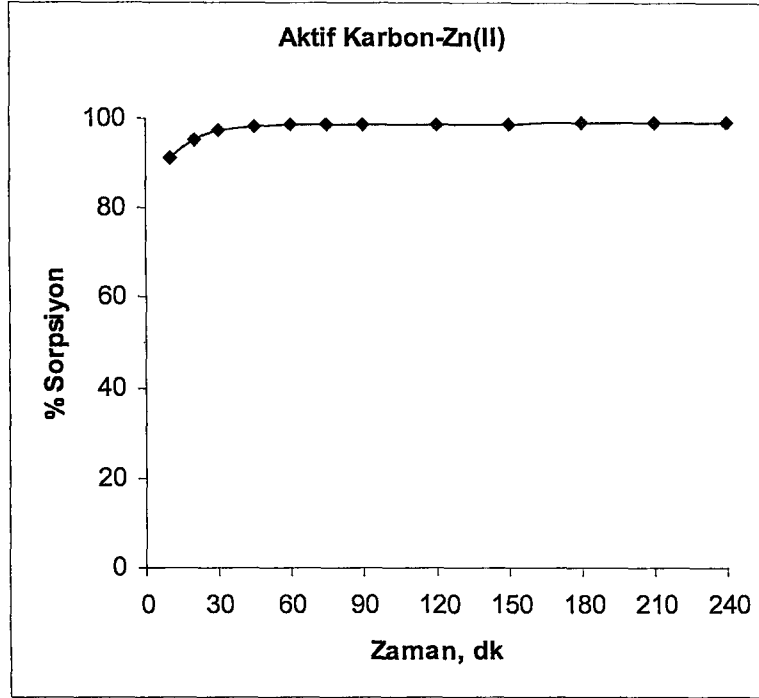
Aktif karbon ile yapılan deneylerde de bütün metaller için başlangıçta adsorblanma hızlı olup ilk 60 dakikadan sonra dengeye ulaşmakta ve adsorpsiyon hızı sabit kalmaktadır.



Şekil 7.13 Merck Aktif Karbonunda Cu(II) Metal İyonlarının Zamanla Sorpsiyonu
Aktif Karbon Dozu=8.0g/L, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.14 Merck Aktif Karbonunda Ni(II) Metal İyonlarının Zamanla Sorpsiyonu
Aktif Karbon Dozu=8.0g/L, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.15 Merck Aktif Karbonunda Zn(II) Metal İyonlarının Zamanla Sorpsiyonu
Aktif Karbon Dozu=8.0g/L, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C

Hazırlanan 25 mL'lik metal çözeltilerinden, farklı miktarlarda tartılan adsorbanların her biri ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Şekil 7.16, 17 ve 18'de aktif karbonun adsorban miktarına karşı Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının sorpsiyonunu göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi adsorban miktarı artarken sorpsiyon artmakta, bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra ise adsorban miktarının artması sorpsiyonu etkilememektedir.

Ağır metaller için maksimum adsorplanma miktarı uçucu külde olduğu gibi 8.0 g/L dozunda alınmıştır. 8.0 g/L'nin üzerinde uçucu kül veya aktif karbon kullanımı, önceki çalışmalarda olduğu gibi sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonunu önemli oranda değiştirmemiştir (Gupta, 1998).

Tablo 7.1'de Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının Ermenek uçucu külü ve ticari olarak kullanılan Merck aktif karbonu ile sorpsiyon yüzdeleri verilmiştir.

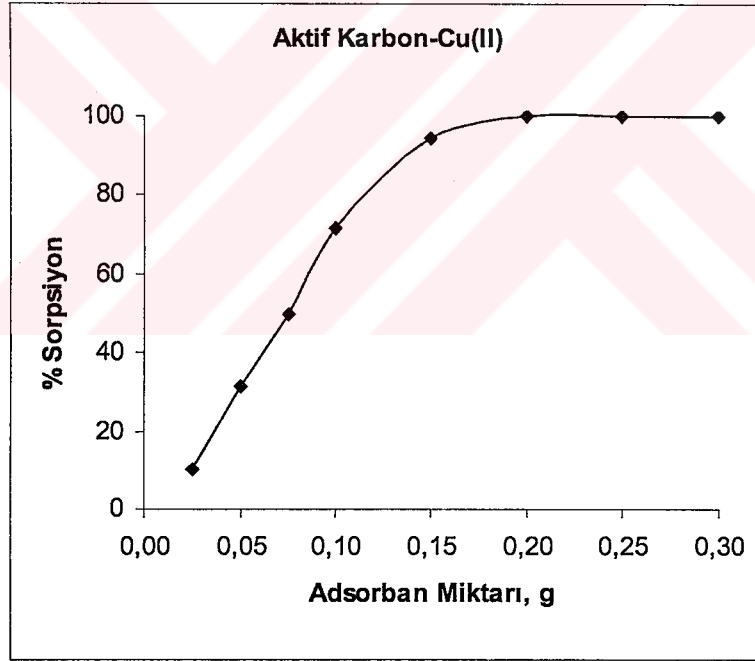
Bu değerlere göre, uçucu kül, Ni(II) metal iyonlarının uzaklaştırılmasında aktif karbondan daha etkilidir. Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda ise uçucu kül aktif karbon kadar etkili olmaktadır. Bu elde edilen sonuçlar daha önceki çalışmalarda elde edilenlere benzemektedir (Bayat, 2002; Tüfek, 1999). Ricou ve

ark., uçucu kül kullanarak gerçekleştirdikleri deneyler neticesinde, metal iyonlarının hidroliz özelliklerine bağlı olarak, pH 3.0-6.0 aralığında adsorpsiyonun ana mekanizma olduğunu belirtmişler, uzaklaştırma sırasını $Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > Zn(II)$ şeklinde bulmuşlardır.

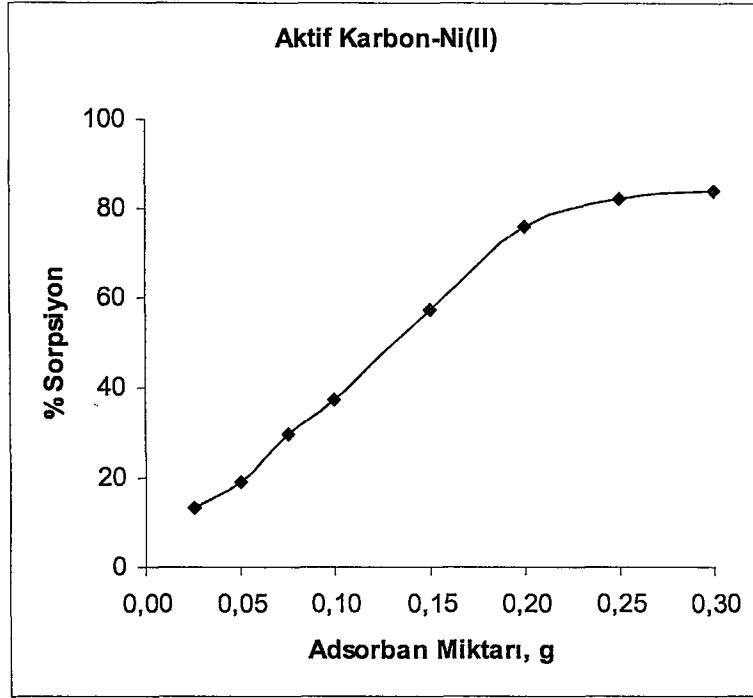
Tablo 7.1 Uçucu Kül ve Aktif Karbon ile Elde Edilen % Sorpsiyon

	% Sorpsiyon		
	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
Ermenek UK	97.18	78.19	95.52
Merck AC	98.00	62.12	97.33

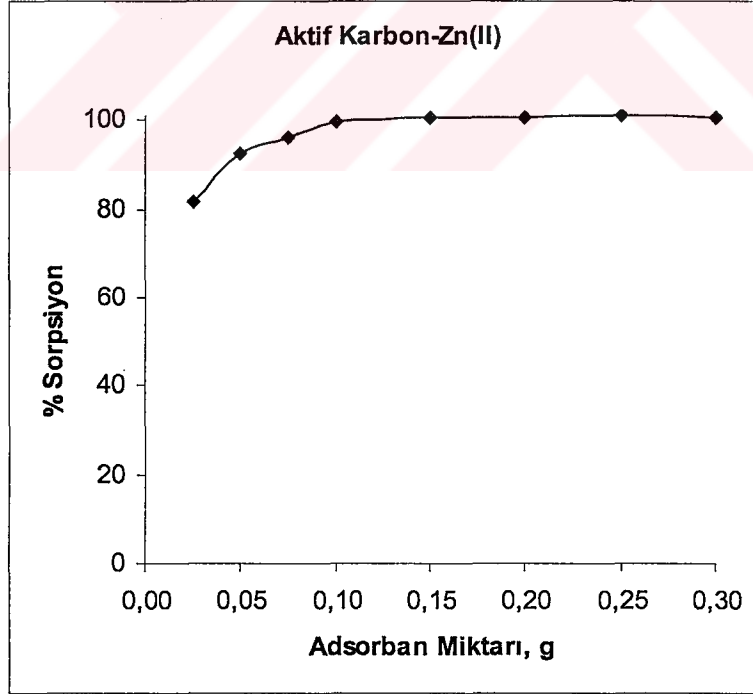
Doz Miktarı:8.0g/L, Temas Süresi:60 dk, pH:5.0, Sıcaklık:20±°C



Şekil 7.16: Merck Aktif Karbonunda Adsorban Miktarına Karşı Cu(II) Metal İyonlarının Sorpsiyonu
Temas Süresi:60dk, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.17 Merck Aktif Karbonunda Adsorban Miktarına Karşı Ni(II) Metal İyonlarının Sorpsiyonu
Temas Süresi:60dk, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.18 Merck Aktif Karbonunda Adsorban Miktarına Karşı Zn(II) Metal İyonlarının Sorpsiyonu
Temas Süresi:60dk, pH=5.0, Sıcaklık:20±2°C

7.3 Farklı Konsantrasyonlardaki Metal İyonlarının Adsorpsiyon İzotermlerinin Grafikleştirilmesi

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarından farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler uçucu kül (UK) ve aktif karbon (AC) ile muamele edilerek, bu adsorbanlar ve metal katyon arasındaki adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ metal iyonlarının giderilmesinde tayin edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon eşitliklerine göre incelenmiştir.

Adsorban fazında tutulan metal konsantrasyonları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$q = (C_0 - C)V / W \quad (4)$$

Bu denklemde C_0 ve C sırasıyla sulu fazdaki başlangıç ve denge konsantrasyonlarını göstermektedir. V sulu fazın hacmi, W ise kuru adsorbanın kütlesidir (Cooney, 1999; Ersöz ve ark., 1995).

Adsorpsiyon izotermi bir gram adsorban tarafından adsorblanan metal miktarına karşı çözeltilerde kalan metal miktarını grafikleştirilerek elde edilmiştir. Şekil 7.19, 20 ve 21 sırasıyla $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ metal iyonlarının Ermenek uçucu külünün adsorpsiyon izotermelerini, Şekil 7.22, 23 ve 24 ise sırasıyla $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ metal iyonlarının Merck firmasından temin edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Şekillerden de görüleceği üzere adsorpsiyon izotermilerinin bazıları Freundlich bazıları ise Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygunluk göstermektedir. Freundlich İzotermi için formül (2) kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır. Langmuir İzotermi için ise formül (1) kullanılarak A_s ve K_b parametreleri hesaplanmıştır. Ağır metallerin adsorpsiyonuna ilişkin olarak farklı adsorbanlar kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermilerinde belirlenen parametreler sırasıyla $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ metal iyonları için Tablo 7.2. 3 ve 4'te gösterilmiştir. Yapılan tüm deneylerde sonuçlar %95 güven seviyesinde bulunmuştur ($N=3$).

Tablo 7.2 Adsorbanların Cu(II) İyonları Sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir İzoterm Parametreleri

Cu(II) için Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	k	n	R ²	A _s	K _b	R ²
Ermenek UK	5,1547	1,7138	0,9914	0,1820	1121,5918	0,9235
Merck AC	1,8932	1,8864	0,9854	0,1242	847,7368	0,9234

k ve A_s: mmol/g adsorban. K_b: L/mol, R²: Korelasyon Katsayısı

Tablo 7.3 Adsorbanların Ni(II) İyonları Sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir İzoterm Parametreleri

Ni(II) için Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	k	N	R ²	A _s	K _b	R ²
Ermenek UK	4,2160	1,7649	0,9949	0,1612	1241,0600	0,9869
Merck AC	1,1904	1,9298	0,9262	0,1039	576,0898	0,9768

k ve A_s: mmol/g adsorban. K_b: L/mol, R²: Korelasyon Katsayısı

Tablo 7.4 Adsorbanların Zn(II) İyonları Sorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir İzoterm Parametreleri

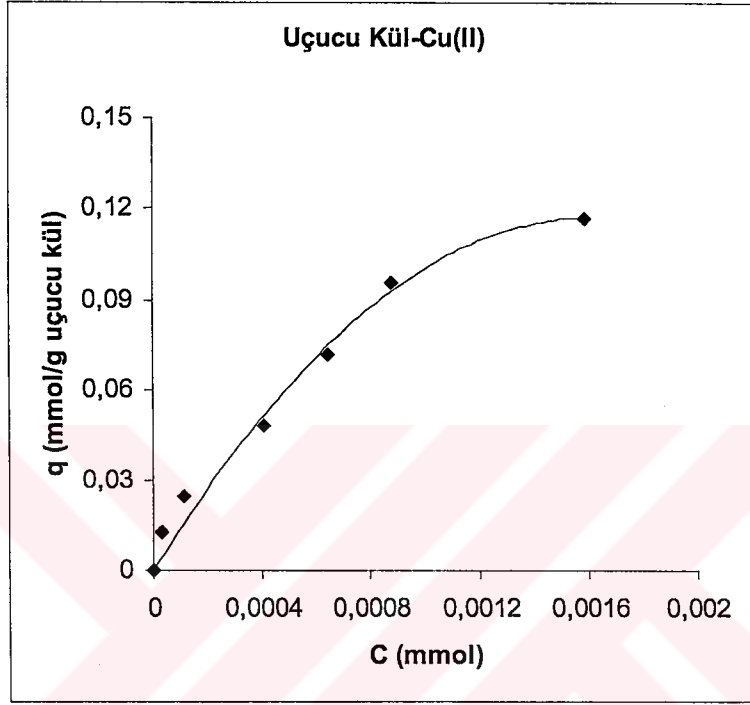
Zn(II) için Adsorbanlar	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
	k	n	R ²	A _s	K _b	R ²
Ermenek UK	701,1323	0,9413	0,9210	0,1663	5011,5000	0,9910
Teknopark AC	27701,2904	0,7225	0,9806	0,7912	1404,3333	1,0000

k ve A_s: mmol/g adsorban. K_b: L/mol, R²: Korelasyon Katsayısı

Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi. K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Tablo 7.2'de Cu(II) metalinin her iki adsorban için Freundlich adsorpsiyon izotermine. Tablo 7.3'te Ni(II) metalinin, uçucu kül için Freundlich adsorpsiyon izotermine, aktif karbon için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu ve Tablo 7.4'te Zn(II) metalinin ise her iki adsorban için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir.

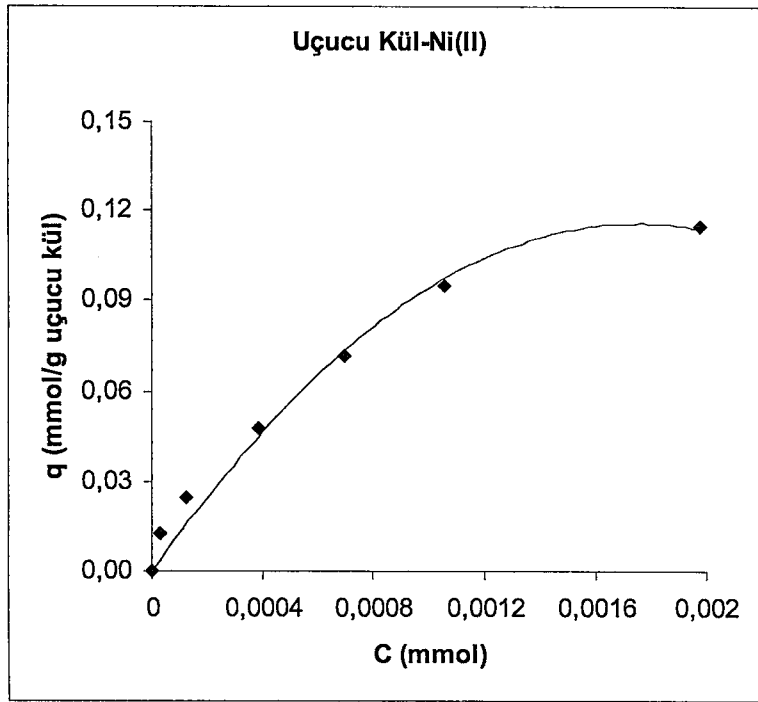
Düşük metal katyon konsantrasyonlu çözeltilerde metalin adsorban tarafından adsorpsiyonunun hem fiziksel ve hem de kimyasal olarak gerçekleştiği, fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu, derişik çözeltilerde ise kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığı, adsorpsiyon bulgularının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bilinir. Bu veriler, metallerin adsorbanlar üzerinde iyon değişim yöntemi ile fiziksel olarak adsorplandığını, adsorpsiyonun çoğunluğunun Freundlich adsorpsiyon izotermine, Zn(II) için Langmuir izotermine uyduğunu göstermiştir. Cu(II) metal

iyonu için her iki adsorbanın metal-ligand kompleksinde sabit pH'da ağır metal miktarını arttırmakla katyon adsorpsiyonu ve protonun serbest bırakılması arasındaki stokiyometrik ilişki ortaya koyulmuştur (Pehlivan ve ark. 1994).

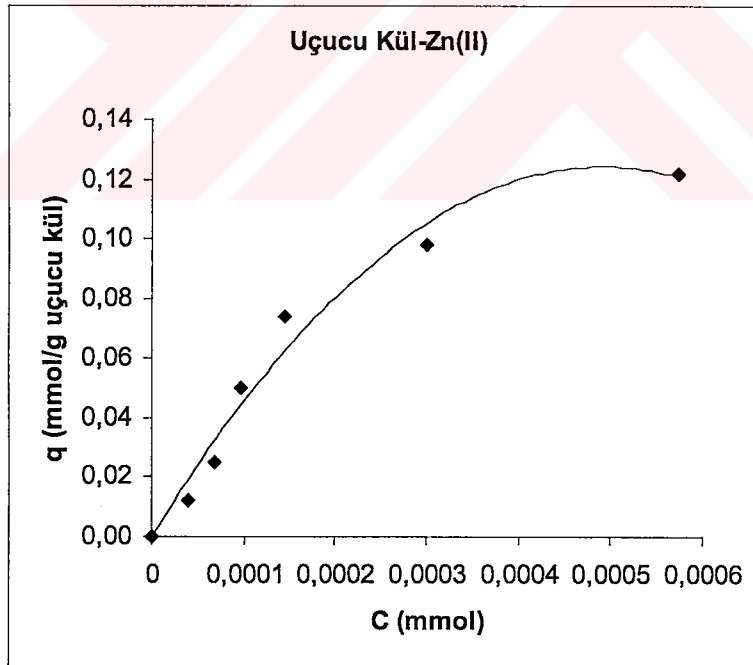


Şekil 7.19 Cu(II) Metal İyonlarının Ermenek Uçucu Külünde Adsorpsiyonu
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, pH:5.0, Sıcaklık:20±2°C

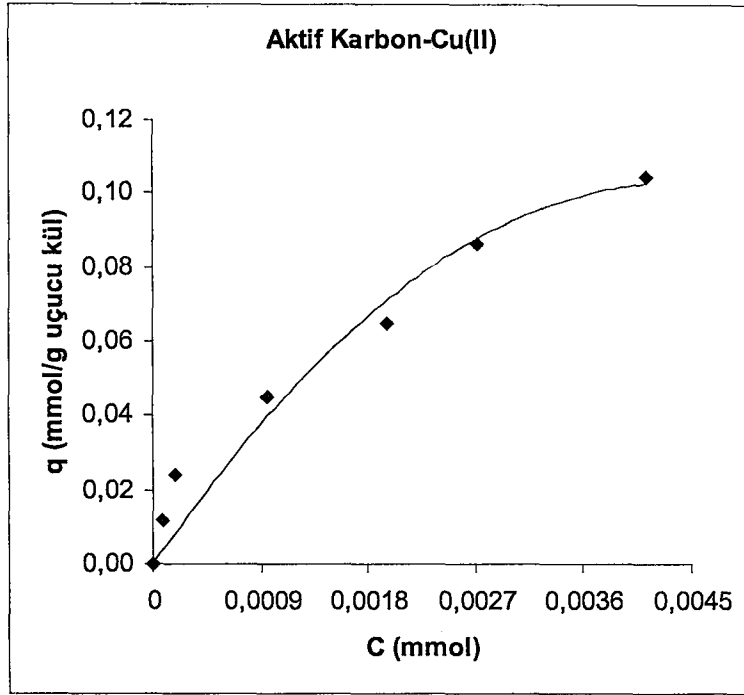
Konsantrasyon artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra konsantrasyonun daha fazla artmasıyla belli bir plato değerinden sonra sabit kalmaktadır. Yu ve ark. (2000)'nin talaş tozlarıyla yaptıkları bakır adsorpsiyonu çalışmalarında, Cu(II) konsantrasyonu düşükse yüzde adsorpsiyon daha fazla olmaktadır. Sorpsiyon eğrilerindeki artma eğilimi ise izotermine Freundlich ya da Langmuir Adsorpsiyon İzotermine uygunluğuna göre farklı olmaktadır.



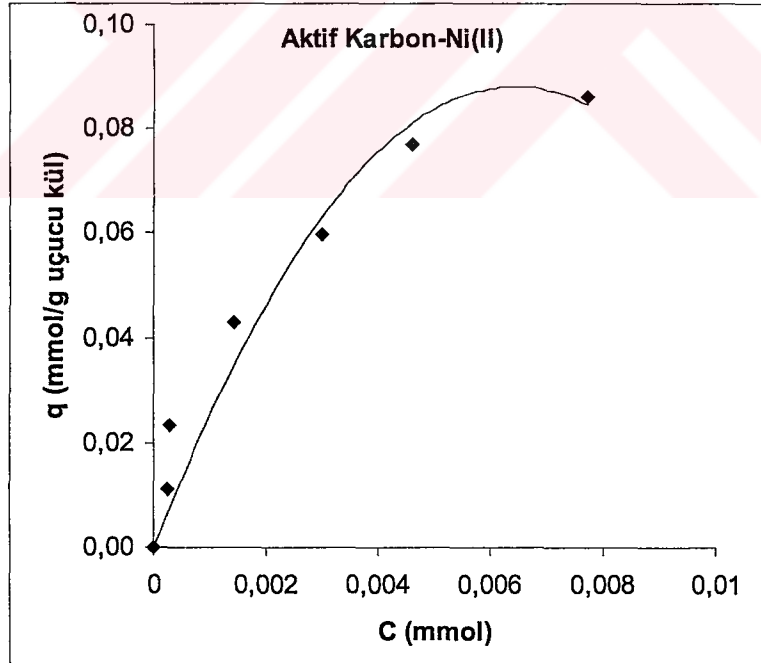
Şekil 7.20 Ni(II) Metal İyonlarının Ermenek Uçucu Külünde Adsorpsiyonu
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, pH:5.0, Sıcaklık:20±2°C



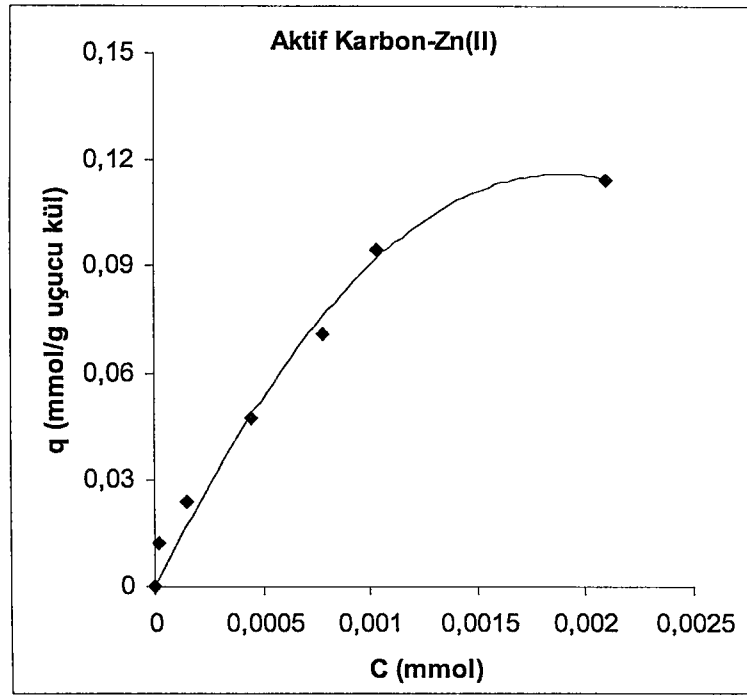
Şekil 7.21 Zn(II) Metal İyonlarının Ermenek Uçucu Külünde Adsorpsiyonu
Uçucu Kül Dozu:8.0g/L, pH:5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.22 Cu(II) Metal İyonlarının Merck Aktif Karbonunda Adsorpsiyonu
Aktif Karbon Dozu:8.0g/L, pH:5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.23 Ni(II) Metal İyonlarının Merck Aktif Karbonunda Adsorpsiyonu
Aktif Karbon Dozu:8.0g/L, pH:5.0, Sıcaklık:20±2°C



Şekil 7.24 Zn(II) Metal İyonlarının Merck Aktif Karbonunda Adsorpsiyonu
Aktif Karbon Dozu:8.0g/L, pH:5.0, Sıcaklık:20±2°C

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında kesikli kap deneylerinde dengeye ulaşmak için minimum zaman, bir saattir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde dengeye ulaşma zamanında bu durum gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli adsorbanlarla farklı sürelerde adsorpsiyon dengesine ulaşmak, değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; sorbentin fiziksel yapısı (porozite, yüzey alanı gibi), sorbent miktarı, iyon özellikleri (atomik/iyonik yarıçapları), metal türlerinin başlangıç konsantrasyonları, sterik etkiler, şelat oluşturma hızı ve elbetteki aktif adsorpsiyon bölgeleri için metal iyonlarının ilgisi gibi parametrelerdir. Bu yüzden adsorpsiyon hızlarını diğer yayınlarda bulunanlarla karşılaştırmak çok güçtür (Karabulut ve ark. 2000).

Yapılan çalışmalardan görüleceği gibi, tabii ve sentetik adsorbanlar kullanmak suretiyle, sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonları giderilebilir. Aktif karbon ile ağır metal tutulması özellikle endüstriyel atık su kirliliği sağlayan fabrika, orta ölçekli işyeri gibi işletmelerin dikkat etmesi gereken konulardan olmuştur.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Uçucu külün sulardan Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmak ve adsorban etkinliğini belirtmek amacıyla yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Bakır (Cu^{2+}), çinko (Zn^{2+}) ve nikel (Ni^{2+}) iyonlarının optimum adsorpsiyonu için gerekli zaman bir saat olarak belirlenmiştir.
2. Maksimum adsorpsiyona karşılık gelen optimum pH her üç metal için de 5.0 olarak bulunmuştur.
3. Uçucu külün adsorban olarak etkinliği içerdiği Al, Fe, Ca ve Si ile yakından ilgilidir.
4. Uçucu kül için Freundlich izoterminin Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonuna, Langmuir izoterminin ise Zn(II) adsorpsiyonuna uyduğu tespit edilmiştir.
5. Uçucu kül, ticari olarak kullanılan aktif karbon ile karşılaştırıldığında, kolay elde edilebildiği ve ucuz olduğu için tercih edilmektedir.
6. Uçucu külün su arıtımında kullanılması ile hem uçucu külün taşınma ve depolanma problemleri ortadan kalkacak, hem de çevreyi korumada faydalı olacaktır.

9. KAYNAKLAR

- Acar, O., 1996, "Bizmut, İndiyum, Kurşun ve Antimonun ETAAS ile Tayinlerinde Uygun Ortam Düzenleyici Madde Sisteminin Araştırılması", Doktora Tezi, Ankara.
- Apak, R., 1998, "Studies on Separation, Preconcentration, and Spectrometric Determination of Heavy Metals". 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Uluslararası Katılımlı Eğitsel Toplantı. İzmir, 245.
- Apak, R., Tütem, E., Hügül. M., Hızal. J., 1998. "Heavy Metal Cation Retention by Unconventional Sorbents (Red Muds and Fly Ashes)". Water Resources. 22(2). 430-440.
- Arpa, Ç., Başyılmaz. E., Bektaş. S., Genç. Ö., Yürüm. Y., 2000. "Cation Exchange Properties of Low Rank Turkish Coals: Removal of Hg, Cd and Pb from Waste Water", Fuel Processing Technology, 68, 111-120.
- Ayala, J., Blanco, F., García, P., Rodriguez, P., Sancho, J., 1998. "Asturian Fly Ash as a Heavy Metals Removal Material", Fuel, 77(11), 1147-1154.
- Bayat, B., 2002, "Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II)", Journal of Hazardous Materials, 3897, 1-23.
- Bayat, B., 2002, "Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes II. The Case of Chromium(VI) and Cadmium(II)", 3898, 1-16.
- Baykut, F., Aydın, A., ve Baykut. S., 1987, "Çevre Sorunları ve Korunma". 131-143, İstanbul Üniv. Yayınları Sıra:3449, Müh. Fak. No:73, Günyay Matbaacılık Ltd.Şti.. İstanbul.
- Bruzzoniti, M. C., Sarzanini. C., Mentasti. E., 2000, "Preconcentration of Contaminants in Wateranalysis". Journal of Choromatography A. 902. 289-309.
- "Büyükşehir Belediyesinde Tuz Gölü kirliliği". Semineri. 2001. Konya Büyükşehir Belediyesi.
- Cooney, O. D., 1999. "Adsorption Design for Wastewater Treatment". Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.

- Çakır, S.. 1997, "Endüstriyel Atık Sulardan Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) Metal İyonlarının Uçucu Kül, Baca Tozu ve Klinoptilotit Kullanılarak Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Ersöz, M., Pehlivan, E., Duncan, H. J., Yıldız, S., and Pehlivan, M., 1995, "Ion Exchange Equilibria of Heavy Metals in Aqueous Solution on new Chelating Resins of Sporopollenin", *Reactive Polymers*, 24, 194-202.
- Faton, A. D., Clesceri, L. S., and Greenberg, A. E., 1995, "Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Edition, p.3-9, Washington. DC.
- Gabaldon, C., Marzal, P., Seco, A. and Gonzalez, J. A., 2000, "Cadmium and Copper Removal by a Granular Activated Carbon in Laboratory Systems", *Separation Science and Technology*, 35(7), 1039-1053.
- Gamsız, E. ve Ağacık, G., 1985, "Su ve Analiz Metotları", s.1-6, T. C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı DSİ Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Gupta, G., Torres, N., 1998, "Use of Fly Ash in Reducing Toxicity of and Heavy Metals in Wastewater Effluent", *Journal of Hazardous Materials*, 57, 243-248.
- Gündüz, T., 1993, "İnstrümental Analiz", 317-329, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Gündüz, T., 1994, "Toksik Metaller, Çevre Sorunları", 130-146, Ankara.
- Henden, E., 1998, "Ağır Metal Türlerinin Analizlerinde Yönelimler ve Gelişmeler", 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Uluslararası Katılımlı Eğitsel Toplantı, İzmir, 353.
- Héquet, V., Ricou, P., Lecuyer, I., Le Cloirec, P., 2001, "Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in Aqueous Solutions by Sorption onto Mixed Fly Ash". *Fuel*, 80, 851-856.
- Ho, Y. S., and McKay G., 1999, "Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat". *Adsorption*, 5, 409-417.
- Huang, S.-D., and Shih, K.-Y., 1995, "Direct Determination of Zinc in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry". *Spectrochimica Acta*, 50B(8), 837-846.
- İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İSKİ, "İstanbul'da Musluklardan Akan Suyu İçme Vakti..., 2001 Su' da Kalite Yılı", 5,6, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi, İstanbul.

- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam C., 2001. "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste", *Bioresource Technology*, 76, 63-65.
- Kalebaşı, Y., 1994, "Meriç Nehri' nin Kimyasal Kirliliğinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Kalender, A., 1993, "Deri Sanayii Sıvı Artıklarının Aktif Çamur Metodu ile Tasfiyesinin Kinetiği Üzerine Bir Araştırma", Doktora tezi, İTÜ, İnşaat Fak., İstanbul.
- Kamışlı, F., Peker, İ., 1991, "Tunçbilek ve Afşin-Elbistan Termik Santralleri Uçucu Küllerinin Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi". *Doğa-Türk Kimya Dergisi*, 16, 30-37.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000. "Batch Removal of Copper(II) and Zinc(II) from Aqueous Solutions with Low-rank Turkish Coals", *Separation Purification Technology*, 18, 177-184.
- Kobyay, M., 2004, "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies", *Bioresource Technology*, 91, 317-321.
- Lin, C., Chang, J., 2001, "Effect of Fly Ash Characteristics on the Removal of Cu(II) from Aqueous Solution", *Chemosphere*, 44, 1185-1192.
- Mohan, D., Chander, S., 2001, "Single Component and Multi-component Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 183-196.
- Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Doğan M., 2000, "Determination of Trace Metal Ions by AAS in Natural Water Samples after Preconcentration of Pyrocatechol Violet Complexes on an Activated Carbon Column", *Talanta*, 52, 1041-1046.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Yıldız, S., and Duncan, H. J., 1994. "Sorption of Heavy Metal Ions on New Metal-Ligand Complexes Chemically Derived from *Lycopodium Clavatum*". *Separation Science and Technology*, 29(13), 1757-1768.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Pehlivan, M., Yıldız, S., and Duncan, H. J., 1995, "The Effect of pH and Temperature on the Sorption of Zinc(II), Cadmium(II), and

- Aluminum(III) onto New Metal-Ligand Complexes of Sporopollenin”, *J. of Colloid and Interface Science*. 170, 320-325.
- Rao, M., Parwate, A. V., Bhole, A. G., 2002, “Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Solution Using Bagasse and Fly Ash”, *Waste Management*, 22, 821-830.
- Rauf, N., and Tahir, S. S.. 2000, “Thermodynamics of Fe(II) and Mn(II) Adsorption onto Bentonite from Aqueous Solutions”, *J. Chem. Thermodynamics*. 32, 651-658.
- Reed, E., Robertson, J., and Jamil, M.. 1995, “Regeneration of Granular Activated Carbon (GAC) Columns Used for Removal of Lead”, *Journal of Environmental Engineering*, 121(9), 653-662.
- Ricou, P., Héquet, V., Lecuyer, I., Le Cloirec, P.. “Influence of Operating Conditions on Heavy Metal Cation Removal by Fly Ash in Aqueous Solutions”. Fly Ash Library Home.
- Schiewer, S., 1996, “Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption”. Doktora Tezi, McGill University, Department of Chem. Eng., Montreal, Kanada.
- Seco, A., Gabaldon, C., Marzal, P., Aucejo, A., 1999, “Effect of pH, Cation Concentration and Sorbent Concentration on Cadmium and Copper Removal by a Granular Activated Carbon”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 911-918.
- Singh, D. B., Rupainwar, D. C., Prasad, G., Jayaprakas, K. C., 1998. “Studies on the Cd(II) Removal from Water by Adsorption”, *Journal of Hazardous Materials*, 60, 29-40.
- Şengül, F., ve Küçükgül, Y.. 1997. “Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler”. 9-1, 9-8, 4. Baskı, Dokuz Eylül Üniv. Müh. Fak. Yayınları No:153. İzmir.
- Topbaş, M. T., Brohi, A. R., Karaman, M. R., 1998, “Çevre Kirliliği”. T. C. Çevre Bakanlığı Yayınları. Ankara.
- Tor, A., 2001, “Atomik Spektroskopi ve ICP Tekniği”, 4-15, Doktora Semineri. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- TS 2536/Şubat 1977, “Suyun Analiz Metotları Numune Alma”, TSE Türk Standartları.

- TSE 266/Haziran 1984. "İçme Suları", TSE Türk Standartları.
- Tüfek, O., 1999, "Termik Santral Uçucu Külünün Su ve Atıksudaki İz Elementlerinin Adsorblama İşlemi ile Uzaklaştırılmasında Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Twort, A. C., Law, F. M. and Crowley, F. W., 1985, "Water Supply". 205, 209, 220, third Edition, Thomson Litho Ltd., East Kilbride, Scotland.
- Ulubaş, T., 2000, "Uçucu Küllerin Ağır Metal (Cu^{2+} , Pb^{2+}) Gideriminde Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Uslu, O., ve Türkman, A., 1987. "Su Kirliliği ve Kontrolü". 336. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müd. Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997, "Enstrümantal Analiz Yöntemleri", 101-107, Hacettepe Üniv. Yayınları A-64, Ankara.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L., 2000, "The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-removal of Copper", Journal of Hazardous Materials B, 80,33-42.
- <http://www.uow.edu.au/eng/crematl/dharma/reuse/weak10/tutor10.htm>

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Konya'da doğan Serpil ÇETİN ilk ve orta öğrenimini Kırıkkale'de tamamladı. Lisans öğrenimini Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde 2000 yılında tamamladı. 2002 yılı şubat ayında Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans çalışmasına başladı. 2002 yılı aralık ayında yine aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu üniversitede Araştırma Görevliliğine devam etmektedir.

