

**MONTMORİLLANT MİNERAL KAYACI
KULLANILARAK ATIKSULARDAN
KROM (III) İYONLARININ GİDERİMİ**

Gül DURMUŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ
2016**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MONTMORİLLANT MİNERAL KAYACI KULLANILARAK
ATIKSULARDAN KROM (III) İYONLARININ GİDERİMİ**

Gül DURMUŞ

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Bilimleri Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

Montmorillant Mineral Kayacı Kullanılarak Atıksulardan Krom (III) İyonlarının Giderimi

Y. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ danışmanlığında, Gül DURMUŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 21/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Y. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ

İmza :

Üye : Y. Doç. Dr. Fatma EKMEKYPAR TORUN

İmza :

Üye : Y. Doç. Dr. Züleyha BİNGÜL

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **06.02/2016** tarih ve ...**6**.../...**57**.... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MONTMORİLLANT MİNERAL KAYACI KULLANILARAK ATIKSULARDAN KROM (III) İYONLARININ GİDERİMİ

Gül DURMUŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ

Bu çalışmada, Erzurum'un Narman ilçesinden temin edilen doğal kil montmorillant ile sentetik olarak hazırlanmış krom (III) içeren atık sulardan adsorpsiyonla krom giderimi incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyona etki eden parametreler, aktivasyon enerjisi ve adsorpsiyon kinetiği belirlenmiştir. Ayrıca aynı adsorbent aktifleştirme işlemine tabi tutularak denemeler tekrarlanmıştır.

Sonuç olarak uygun pH, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı kullanıldığında %90'a kadar giderme verimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca denemeler sonucunda adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceye uygun olarak yürüdüğü tespit edilmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen hız sabitleri ve denge konsantrasyonlarından reaksiyon entalpisi $\Delta H^\circ = -25,76$ kJ/mol, entropisi $\Delta S^\circ = 92,72$ joule/mol. °K, olarak tespit edilmiştir. ΔH° in negatif olması reaksiyonun ekzotermik, ΔG° nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS° nin pozitif olması ise rastlansallığın yüksek olduğunu göstermektedir.

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş adsorbentle ilgili çalışmalarda bu işlemin verime herhangi bir olumlu etki yapmadığı ve hatta düşürdüğü görülmüştür.

2016, 66 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, krom giderimi, montmorillant.

ABSTRACT

Master Thesis

THE REMOVAL CHROMIUM (III) IONS FROM WASTEWATER BY USING MONTNORILLRANIT MINERAL CLAYS

Gül DURMUŞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Sciences

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Şahset İRDEMEZ

In this study, the removal of chromium (III) from waters by adsorption has been investigated using the natural clay, montmorillanite which was obtained from the vicinity of Narman, Erzurum. The effective parameters on adsorption, activation energy and adsorption kinetics were determined. Same adsorbant has been tested at activation process and experiment were repeated.

It has been reached up to 90% of removal under the conditions of which appropriate pH, adsorbent concentration, temperature and stirring speed were employed. Also it was determined that adsorption process could be best depicted by pseudo second rate. Reaction enthalpy $\Delta H^\circ = -25,76$ kJ/mol and entropy $\Delta S^\circ = 92,72$ joule/mol $^\circ\text{K}$ were calculated by using reaction rate constants and equilibrium concentrations. Negative ΔH° values show that the reaction is exothermic and the positive ΔG° values show that adsorption progress spontaneously. Also the positive ΔS° values show high rate of coincidental.

It was also determined that activation process has no positive effects on the yield.

2016, 66 pages

Keywords: Adsorption, chromium removal, montmorillanite.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım bu çalışmada her türlü desteğini sağlayan çok kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren, tez çalışmalarım boyunca ve ömür boyu maddi, manevi desteklerini esirgemeyen aileme sabır ve özverilerinden dolayı teşekkür ederim.

Gül DURMUŞ

Ocak, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Ağır Metaller	4
2.1.1. Ağır metal giderim yöntemleri	6
2.2. Krom.....	7
2.3. Adsorpsiyon Tanımı ve Tarihçesi	9
2.3.1. Adsorpsiyon türleri.....	11
2.3.1.a. Fiziksel adsorpsiyon	11
2.3.1.b. Kimyasal adsorpsiyon	11
2.3.1.c. İyonik adsorpsiyon	12
2.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	13
2.3.2.a. Adsorpsiyon sıcaklığı	13
2.3.2.b. Ortamın pH değeri.....	13
2.3.2.c. Adsorbentin partikül boyutu	14
2.3.2.d. Adsorbentin yüzey alanı	14
2.3.2.e. Temas süresi	14
2.3.2.f. Adsorbe olan maddenin (adsorbant) molekülünün büyüklüğü	15
2.3.2.g. Adsorbantın çözünürlüğü	15
2.3.2.h. Karıştırma hızı.....	16
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	17
2.4.2. Freundlich izotermi	19
2.4.3. BET adsorpsiyon izotermi.....	20

2.5. Su ve Atıksu Arıtımında Kullanılan Adsorbentler	21
2.5.1. Doğal adsorbentler	21
2.5.1.a. Doğal inorganik adsorbentler	22
2.5.1.b. Doğal organik adsorbentler	24
2.5.2. Yapay adsorbentler	25
2.6. Yüzey Gerilimleriyle Adsorpsiyon İlişkisi	28
2.7. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	29
3. MATERYAL ve METOD	31
3.1. Materyal	31
3.1.1. Kullanılan kil ve özellikleri	31
3.2.1. Deney sistemi	32
3.2.2. Krom analizi	32
3.2.3. Sentetik krom çözeltisinin hazırlanması	33
3.2.4. Kil mineralinin aktifleştirilmesi	33
3.2.5. Reaksiyon hız sabitlerinin bulunması	33
3.2.6. Denge sabitlerinin ve termodinamik değerlerin bulunması	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	36
4.1. Cr^{+3} 'ün Montmorillant Kullanılarak Adsorpsiyonu	36
4.1.1. pH'nın etkisi	36
4.1.2. Sıcaklığın etkisi	37
4.1.3. Karıştırma hızının etkisi	42
4.1.4. Adsorbent miktarının etkisi	43
4.1.5. Başlangıç krom (III) konsantrasyonunun etkisi	44
4.1.6. Katı-sıvı oranının etkisi	47
4.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	48
4.1.8. Adsorpsiyon İzotermi	50
4.2. Cr^{+3} 'ün Aktifleştirilmiş Doğal Kil Kullanılarak Adsorpsiyonu	52
4.2.1. pH'nın etkisi	52
4.2.2. Sıcaklığın etkisi	53
4.2.3. Karıştırma hızının etkisi	56
4.2.4. Adsorbent miktarının etkisi	56
4.2.5. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi	57

4.2.6. Katı-Sıvı oranının etkisi	58
5. SONUÇ	60
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a	: Adsorbentin birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek adsoplanan çözünenin kütlesi
B	: Yüzey ile enerji alış verışı ile ilgili bir sabit
B ve Q_o	: İzoterm sabitler
C t	: Anında krom konsantrasyonu (mg/L)
Ca	: Adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/gr)
Ce	: Adsorbentin denge konsantrasyonu (mg/L)
Co	: Başlangıç krom konsantrasyonu (mg/L)
d	: Yarıçap
Ea	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
K	: Deneysel sabit
K ve n	: Freundlich izotermi sabitleri
K ve q_m	: Langmuir İzoterm sabitleri
Kc	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit
k_1	: Lagergren, yalancı 1. dereceden , adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1})
k_2	: H ₀ yalancı 2. dereceden denge sabiti (g/mol min)
k_0	: Bağımsız sıcaklık faktörü (g/mol min)
m	: Adsorbentin miktarı
n	: Enerji ile ilgili sabit
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
q	: Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı
q_e	: Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)
qt	: t zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/gr)
x	: Adsorbe olan madde miktarı
ΔG^o	: Gibss serbest enerjisi (joule/mol)
ΔH^o	: Adsorpsiyonun entalpi değişimi (joule/mol)
ΔS^o	: Adsorpsiyonun entropi değişimi (joule/mol oK)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kromun çeşitli pH'larda çözünürlük eğrisi	9
Şekil 2.2. Langmuir izoterminin	19
Şekil 2.3. Freundlich izoterminin	20
Şekil 2.4. BET adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli	21
Şekil 2.5. Şematik aktif karbon modeli	26
Şekil 2.6. Yüzey gerilimleriyle adsorpsiyon ilişkisi	29
Şekil 3.1. Cr^{+3} kalibrasyon eğrisi	33
Şekil 4.1. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	36
Şekil 4.2. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	37
Şekil 4.3. Doğal kil kullanılarak Cr^{+3} 'ün adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi grafığı	38
Şekil 4.4. 10°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği	39
Şekil 4.5. 20°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği	39
Şekil 4.6. 30°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği	40
Şekil 4.7. 40°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği	40
Şekil 4.8. 50°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği	40
Şekil 4.9. Montmorillan ile krom (III) giderilmesinde reaksiyon entropi, entalpi değişim grafiği	41
Şekil 4.10. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	42
Şekil 4.11. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	43
Şekil 4.12. Cr^{+3} 'ün 1 gr/L doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	44
Şekil 4.13. Cr^{+3} 'ün 2 gr/L doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	45
Şekil 4.14. Cr^{+3} 'ün 5 gr/L doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	45
Şekil 4.15. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna 50 ppm başlangıç konsantrasyonunun etkisi	46

Şekil 4.16. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna 100 ppm başlangıç konsantrasyonunun etkisi	46
Şekil 4.17. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna 250 ppm başlangıç konsantrasyonunun etkisi	47
Şekil 4.18. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna katı-sıvı oranının etkisi	48
Şekil 4.19. 20°C sıcaklık için 1. derece hız grafiği.....	49
Şekil 4.20. 20°C sıcaklık için 2. derece hız grafiği.....	49
Şekil 4.21. 20°C sıcaklık için yalancı 1. derece hız grafiği	49
Şekil 4.22. 20°C sıcaklık için yalancı 2. derece hız grafiği	50
Şekil 4.23. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	51
Şekil 4.24. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	51
Şekil 4.25. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonun pH'nın etkisi	52
Şekil 4.26. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	53
Şekil 4.27. Aktifleştirilmiş kil ile krom gideriminde yalancı 2. derece kinetiklerin şematik görünümü	54
Şekil 4.28. Aktifleştirilmiş doğal kil üzerine krom adsorpsiyonu için enerji verileri	54
Şekil 4.29. Aktifleştirilmiş doğal kil üzerine Cr^{+3} 'ün adsorpsiyon aktivasyon enerjisi grafiği	55
Şekil 4.30. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	56
Şekil 4.31. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi.....	57
Şekil 4.32. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç krom konsantrasyonunun etkisi.....	58
Şekil 4.35. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna katı-sıvı oranının etkisi.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan ağır metal giderme yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	6
Çizelge 2.2. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması	12
Çizelge 3.1. Mikronize montmorillant mineral kayaç analizleri	31
Çizelge 3.2. Montmorillant mineral kimyasal analizi.....	32
Çizelge 4.1. Montmorillant ile krom (III) giderilmesinde yalancı 2. derece kinetik sabitleri.....	38
Çizelge 4.2. Montmorillant ile krom (III) giderilmesinde denge sabiti, entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişimleri	41
Çizelge 4.3. 20°C sıcaklıkta montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde hesaplanan kinetik sabitler	50
Çizelge 4.4. Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde izoterm sabitleri.....	51
Çizelge 4.4. Aktifleştirilmiş doğal kil üzerine adsorpsiyon enerjisinin verileri	55

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya nüfusundaki hızlı artış, düzensiz kentleşme, enerji ve besin yetersizliği, tüketimin artması ve teknolojinin hızla gelişmesi, çevre kirliliği sorununun önemini iyice artırmıştır. Ekolojik dengenin süratle bozulmasıyla çevre sorunlarının ortaya çıkmasına yol açan insanoğlu, oluşturduğu sorunların kendisine dönmesi ve sağlığını olumsuz yönde etkilemesi nedeniyle çevre bilincinin önemini kavramıştır. Su kirliliği ise bu bilincin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Küresel ısınma, israf, kentleşme ve daha birçok nedenle su kaynaklarının tüm dünyada azalması mevcut atık suların arıtımının önemini hızla arttırmaktadır.

Atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik gösterebilirler. Tekstil, kağıt, deri, boya ve metal eşya endüstrisi gibi çeşitli endüstri atık suları fazla miktarda ağır metal ve sentetik boya içermektedir. Ağır metal ve sentetik boya içeren endüstriyel atık suların arıtımlarının yapılmadan akarsu ve denizlere boşaltılması bu ortamdaki canlılar üzerinde toksik-kanserojen aromatik amin bileşiklerinin oluşması gibi primer çevresel etkisinin yanında, estetik açıdan çevreyi olumsuz biçimde etkilemesi gibi ikincil bir etkisi de vardır.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurları ile ulaşabilmektedir. Türkiye’de kontrolsüz endüstrileşmeye izin verildiğinden dolayı su kaynaklarındaki ve atmosferdeki ağır metal konsantrasyonları sürekli yükselmektedir. Ağır metallerin ekolojik sistemde doğal yollarla yayınımları dikkate alındığında insan faktöründen kaynaklanan ağır metal konsantrasyonlarının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ağır metal içeren atıksuların su kaynaklarına arıtımı yapılmadan boşaltılması, çözünmüş oksijen miktarını azaltarak canlıları etkilemektedir. Ağır metaller tehlikelidir çünkü biyobirikime eğilimlidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler (Taştan 2008).

Çevre kirliliği günümüzün en önemli sorunlarından biridir. Çevre kirliliğine maruz kalmış alanlarda yenileme çalışmalarının yapılmasının maliyeti genellikle yüksektir. Endüstriyel atıklardan ağır metallerin giderilmesinde fiziksel ve kimyasal proseslerin yerine biyolojik proseslerin kullanılması, oldukça uygun bir seçenek olarak görülmektedir. Metal gideriminde biyolojik maddelerin kullanıldığı arıtım yöntemleri arasında biyosorpsiyon ve fitoremediasyon prosesleri yer almaktadır. Biyosorpsiyon, metal iyonlarının su ortamından biyolojik bir madde tarafından alınmasıdır. Adsorpsiyon, metal iyonlarının temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetleri nedeniyle o yüzeye toplanmasıdır. Fitoremediasyon, ağır metallerin biyolojik maddelerden biri olan bitkiler kullanılarak su ortamından alınması ve bu şekilde sulu ortamın ıslah edilmesi teknolojisidir (Dinçsoy 2012).

Krom hem metalik olarak ve hem de bileşikleri şeklinde endüstride çok yaygın kullanılan bir metaldir. Bu nedenle bu endüstrilerin atıksularında önemli bir kirliliğe yol açmaktadırlar. Krom suların içerisinde hem +3 ve hem de +6 değerlikli olarak bulunabilirler. Krom toksik özelliklere sahip olduğundan su ortamında bulunması istenmeyen bileşiklerdendir.

Kromun atıksulardan gideriminde genel olarak kullanılan ağır metal giderim prosesleri olan kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, buharlaştırma ile geri kazanma, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz gibi işlemlerden faydalanılmaktadır. Kromun iki farklı değerlikli olması, diğer metallere göre giderilmesinde değişiklik göstermektedir. +3 değerlikli krom, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ şeklinde çöktürme ile kolayca giderilebildiği halde, daha toksik şekli olan +6 değerlikli kromun kromat veya bikromatlar şeklinde bulunması nedeniyle çöktürme ile giderilmesi mümkün değildir.

$\text{Cr}(\text{VI})$ içeren atıksulardan kromun çöktürülerek uzaklaştırılabilmesi için uygun bir indirgen madde ile $\text{Cr}(\text{III})$ 'e indirgenmesi gerekmektedir. Kimyasal çöktürme işlemi nispeten yüksek pH'larda yapılabilmektedir. Bu iki aşamalı arıtım işlemi dolayısıyla özellikle krom(IV) bileşikleri için farklı arıtma yöntemleri çalışılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyon işlemi özellikle düşük konsantrasyonlardaki $\text{Cr}(\text{VI})$ içerikli atıksuların

arıtımında uygun bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. 1976'da Barlet and Kimble ve 2008 yılında Jiang toprak materyalleri ile, 1977 yılında (Griffin and Frost 1977) kül ile, 1975 yılında Huang ve 2007 yılında Chen aktif karbon ile, 1978 yılında Kaneko silika titania jeli ile 2009 yılında Khan and Husain geotite ile, 2005 yılında Majdan bentonit ile, 2000 yılında Toprak aktifleştirilmiş klinoptilolit ile, 2001 yılında Krishna kil ile, 1999 yılında Günaydın çinko ekstraksiyon artıkları ile, 2004 yılında Erdem, Altundoğan and Tümen aktive edilmiş boksit ile ve 1987 yılında Tümen, Arslan ve Bildik kırmızı çamur ile çalışmalar yapmışlardır.

Çevre mühendisliğinde kullanılan en yaygın adsorbent olan aktif karbon atıksulardan adsorpsiyonla krom gideriminde de en ideal adsorbent olarak dikkat çekmektedir. Ancak, aktif karbonun pahalı bir malzeme olması nedeniyle daha düşük maliyetli adsorbentler bulmak amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Değişik yöntemler ve malzemeler kullanılarak yapılan çalışmaların bir kısmı temel kaynaklarda ve derleme makalelerinde özetlenmiştir (Sitting 1973; Babel and Kuniawan 2003). Bir adsorbentin ideal olabilmesi için; özgül yüzey alanının yüksek olması, aktif yüzeyler veya fonksiyonel grupları içermesi gerekmektedir. Bir çok kmateryalden üretilen aktif karbon bu özellikleri bakımından öne çıkmaktadır. Mineral esaslı doğal adsorbentlere, endüstri kaynaklı atıkların adsorbent olarak kullanımında ise en önemli yönlerinin yüzeylerinde aktif merkezlerin bulunması, belirli bir iyon için seçici olmaları en önemli yönleri olarak görülmektedir (Günaydın vd 1999).

Bu çalışmada, Erzurum'un Narman ilçesinde bol miktarda bulunan bir mineral olan montmorillant ile krom(III) içeren atıksuların giderimi araştırılmıştır. Krom giderimine etki eden parametreler saptanarak adsorpsiyonun kinetiği çıkarılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ağır Metaller

Atom ağırlığı 50 gr/mol ve yoğunluğu 5 gr/cm³'ten büyük olan elementlere ağır metaller denir. Toplamda 70'e yakın ağır metal bulunmaktadır. Ağır metallere; bakır, arsenik, selenyum, çinko, demir, kurşun, nikel, kobalt, krom, civa ve kadmiyum örnek olarak verilebilir (Özdemir 1981).

Ağır metaller periyodik cetvelde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinitleri kapsamaktadır. Ağır metaller yeryüzünde doğal olarak bulunurlar ve yok edilmezler. Vücudumuza hava yoluyla ve gıdalar nedeniyle az miktarda taşınırlar. Ağır metallere bazıları (bakır, krom, demir, selenyum, çinko gibi) insan vücudu için eser miktarda gereklidir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda ağır metallerle kirlenmiş içme suyundan (örneğin kurşun borular) veya gıda zinciri nedeniyle vücuda geçtiklerinde belirli konsantrasyonların üzerinde toksik olabilirler. Biyobirikime (bir maddenin konsantrasyonunun biyolojik bir organizmada, zamanla kimyasalın doğadaki konsantrasyonuyla kıyaslandığında artışı) eğilimli oldukları için tehlikelidirler. Ağır metallerin büyük bir çoğunluğu toksik özellik göstermektedir. Bunlardan bazıları; alüminyum, bakır, arsenik, altın, antimon, baryum, manganez, bizmut, civa, galyum, gümüş, kalay, kadmiyum, krom, kurşun, lantan, , nikel, platin, talyum, zirkonyumdur.

Ağır metallerin yoğunlukları suyun yoğunluğunun 5 katından daha yüksektir. Ağır metal kirliliği günümüzde su kirliliği açısından önem teşkil etmektedir. 100 mg/L'in altında metal iyonları içeren atık sular için kullanılan metotlar yerince etkili olmamakla birlikte yüksek maliyetlidir. Metal iyonlarının atık sulardan mikrobiyal yolla giderimi ise yüksek verimli bir metottur. Alg, fungus ve bakteri biyosorpsiyonu ise hem ağır metallerin hem de radyonükleitlerin giderimin de kullanılmaktadır (Kuber *et al.* 2008).

Ağır metaller insan ve canlı sağlığı bakımından oldukça önem taşıyan ayrıca bir o kadarda tehlikeli maddelerdir. Tabiattan doğal yollarla havaya karışan ağır metaller solunum yolu ile ve besin zinciri sonucunda hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Daha sonra ağır metaller akciğerler yoluyla vücudun etki ettikleri alanlarına ulaşırlar. Ağır metaller hayvanların ve insanların vücutlarına endüstriyel atık suların içme sularına karışmasıyla girmektedirler. Ağır metallerin canlı vücudunda gerekli olup olmamasına ve biyolojik süreçlerde rol alma şekillerine göre yaşamsal ağır metaller ve yaşamsal olmayan ağır metaller olarak iki sınıfa ayrılırlar. Bunun yanında bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı canlı türüne göre değişebilmektedir. Bir ağır metal bir organizma için yaşamsal olabilirken, başka bir organizma için yaşamsal olmayabilir. Mesela nikel, bitkilere zararlı bir ağır metal iken, hayvanlarda az miktarda bulunması gereken bir ağır metaldir. Ağır metallerin bazı sistemlerde etki mekanizması konsantrasyonuna ve bulunma süresine göre değişiklik göstermektedir (Kahvecioğlu 2003). Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metaller organizma yapısında biyolojik süreçlerde etkin rol oynadıkları için belirli miktarlarda bulunması gereken maddelerdir. Bu nedenlerle bu metalleri içeren çeşitli besinler tüketilmesi sonucunda alınmaları gereklidir. Örneğin bakır, insanlarda ve hayvanlarda kırmızı kan hücrelerinin vazgeçilmez parçasıdır ve birçok oksidasyon ve redüksiyon sürecinde görev alır (Bigersson 1988). Bu durumun aksine yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı psikolojisini etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilirler. Bu duruma en iyi örnek, kükürtlü enzimlere bağlanan Hg'dır (Duffus 1988).

Ağır metaller canlı vücudunda belirli bir konsantrasyona ulaştıkları zaman toksik etki gösterirler. Ancak ağır metallerin canlı bünyelerindeki etkisi sadece konsantrasyonlarına bağlı olmayıp, canlı türüne ve metal iyonunun çeşidi ve yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bunlar ağır metalin çözünürlük değeri, vücuda alınış şekli, pH değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vb. gibi özelliklerdir. Bu sebepten dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği ağır metal sınır değerleri belirlenmiş ve resmi kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi yasal olarak sağlanmıştır (Kahvecioğlu vd 2003).

Ağır metaller bitkilerde depolanarak enzimler yardımıyla birçok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedir. Ağır metallerin toksik özellikleri nedeniyle ekosisteme zarar vermesi insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Ağır metallerin canlıların bünyelerinde biyobirikime uğramaları ve toksik etkilerinden dolayı bitki, hayvan ve insan yaşamı açısından oldukça önemli bir tehdit haline gelmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren evsel ve endüstriyel atık sular deşarj edilmeden önce ağır metallerin giderilmesi şarttır (Horsfall 2005).

2.1.1. Ağır metal giderim yöntemleri

Ağır metal gideriminde kullanılan birçok metot vardır ve son yıllarda yeni giderme teknikleri geliştirilmiştir (Bailey *et al.* 1999; Ghaedi 2006).

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan ağır metal giderme yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (İleri 2000)

METOT	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Filtrasyon ve Kimyasal Çöktürme	Kolay ve ucuz	Fazla verimli olmaması, çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metallerin geri kazanımını sağlaması	Pahalı bir yöntemdir, sadece yüksek konsantrasyonlar da etkin olması
Kimyasal Oksidasyon ile İndirgenme	İnaktivasyon	Şartların iyi ayarlanması gerekliliği
İyon Değişimi	Arıtma verimi yüksek ve atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Enerji gereksinimi yüksek olması, atık çamur oluşumu, pahalı olması
Ters osmoz	Saf madde geri kazanımı	Yüksek basınç, membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanması

Atıksularda; iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, ters osmoz, biyolojik absorpsiyon ve buharlaşma gibi uygulanması kolay ve ekonomik yöntemler ağır metal gideriminde geniş çapta kullanılan proseslerdir. Çizelge 2.1’de ağır metal giderimin de kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları açıklanmaya çalışılmıştır (Liang *et al.* 2007).

2.2. Krom

Atom ağırlığı 51.9961 g/mol ve atom numarası 24 olan oda sıcaklığında gümüşümsü metalik katı halde bulunan bir metaldir. Krom en önemli ağır metallere dendir. Bunun sebebi gelişmekte olan ülkelerdeki geniş kullanım alanı ve degrade edilemeyen yapısından kaynaklanmaktadır. Canlı sistemdeki toksik etkilerine bağlı olarak US EPA krom için maksimum kirletici konsantrasyonları belirlemiştir (Bueno *et al.* 2008).

Tabiatta bol miktarda bulunan krom havada 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ten çok ve kirlenmemiş suda ortalama 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ konsantrasyonlarında bulunur. Krom vücudun insülin hareketini sağlayarak protein, karbonhidrat ve su metabolizmasını etkiler. İlk kez 1789 da Fransız L. N. Vauquelin tarafından saf olarak elde edilmiş ve çok renkli bir element olmasından dolayı Yunancada renkler anlamına gelen krom ismiyle adlandırılmıştır.

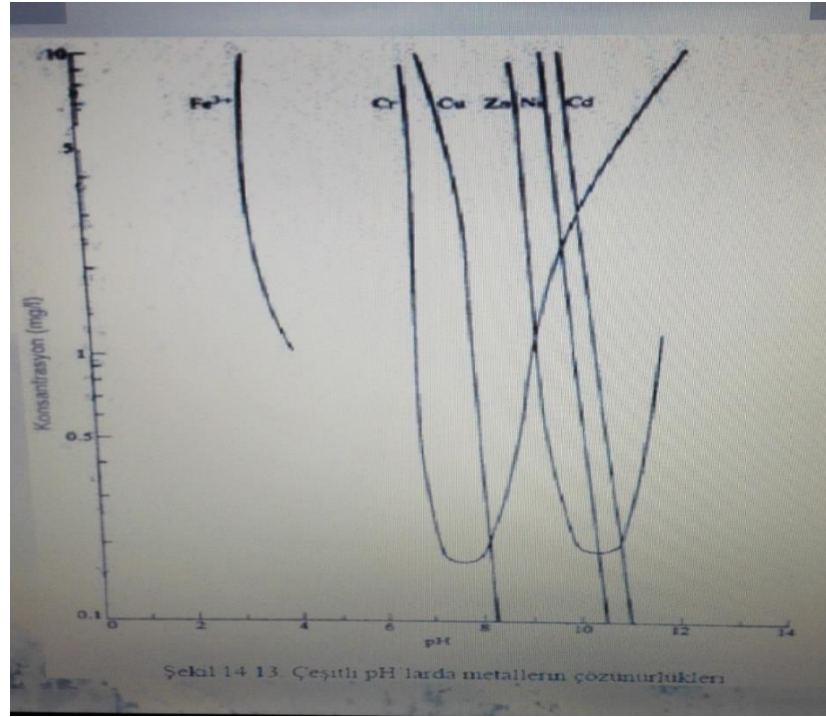
Kromun kullanım alanları arasında deri inceltimi, korozyon kontrolü, pigment üretimi ve nükleer silah üretimini sayabiliriz. Krom temelde Cr(VI) olarak kromat formunda ve Cr(III) olarak katyon formunda bulunur. Cr(III) normal yağ, asit, glukoz ve kolesterol metabolizmasında temel mikronütrienttir. Cr(VI) ise son derece toksik, organlar üzerinde zararlı etkiye sahip ve kanserojendir. Mikroorganizmaların yüzeyi anyonik yapıları nedeniyle negatif yüklüdür. Bu da mikroorganizmalara metal katyonlara bağlanma özelliği kazandırmaktadır. Redüksiyon ile heksavalent Cr(VI) toksik yapısından, elektron fazlalığından kurtularak, toksik olmayan, katyonik ve insan sağlığı için gerekli olan ve kendi toksik olmayan Cr(III)’e çevrilir. Ağır metallerin redüksiyonu serbest radikallerin oluşumuna sebep olmaktadır (Srivastava and Thakur 2006).

Fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması, krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu neticesinde doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Bir insanın günlük krom alımı hem krom(VI) hem de krom (III) için ortalama 30-200 mg arasındadır. Bu miktar kromun zararlı bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insan için gerekli günlük krom ihtiyacını karşılar. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en fazla krom içeren besinlerdir. Süt ürünleri ve pek çok sebze ve meyvede ise az miktarda krom vardır. İnsan vücudunda kromun yetersiz olması, şeker hastalığının ortaya çıkmasına neden olur. Krom(VI) krom(III)'e göre daha toksik bir maddedir. Krom(III) kimyasal ve biyolojik olarak daha stabildir ve hücreyi tahrip etmez. Hücre zarından geçmez ve kanser yapıcı bir madde olarak dikkate alınmamaktadır. Ancak krom(VI) hücre zarından kolaylıkla geçerek krom(III)'e indirgenir.

Cr(VI)'nın toksisitesi arıtımını daha gerekli hale getirmiştir. Fakat bu arıtmada da fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar yetersiz kalmaktadır. Biyosorpsiyon bu konuda verimli bir metod olarak görülmektedir (Deepa *et al.* 2006).

Endüstriyel aktivitelerin artmasıyla, ekosistemlerde meydana gelen ağır metal kirliliğine bir örnek olarak Cr(VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere, mide bulantısına, ishale ve kanmalara neden olabilir. Bu yüzden Cr(VI)'nın atık su deşarjından önce arıtılması gereklidir.

Krom(VI)'nın en önemli kaynakları: deri, boya, kumaş boyası, alüminyum, mürekkep vb. endüstrilerdir. 6 değerlik krom bileşiklerinden en yaygın olarak kullanılanı kromik asittir. Bu madde, laboratuvar cam malzemelerinin yıkanmasında kullanılmaktadır. Krom(VI)'nın DNA ile bağlandığı tahmin edilmektedir. Dolayısıyla, krom(VI) gen kopyalanmasını ve onarımını değiştirmektedir.



Şekil 2.1. Kromun çeşitli pH'larda çözünürlük eğrisi (Rubin 1974)

2.3. Adsorpsiyon Tanımı ve Tarihçesi

Adsorpsiyon, katı bir adsorbentin yüzeyinde gaz veya sıvılarda çözünen maddelerin toplanmasıdır. Yüzeydeki moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinden dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı maddenin yüzeyinde bulunan moleküllerin etkileşimi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle geçişi katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru meydana geliyorsa, yani yüzeyde tutunmuş madde tekrar sıvı faza geçiyorsa bu olaya desorpsiyon ismi verilir.

Adsorpsiyon, katı bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikmesi ve konsantrasyonunu artırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem sıvı–katı, gaz–katı, sıvı–sıvı ve gaz–sıvı gibi herhangi iki farklı fazın arakesitinde meydana gelebilir. Yüzeyde tutulan maddeye ‘adsorbant’, yüzeyinde tutanlara ‘adsorbent’ denir. Adsorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasından geçerek homojen biçimde bu faza yerleşmesidir. Adsorpsiyon ve

adsorpsiyonun her ikisine birden ‘sorpsiyon’ ismi verilmektedir (Şengül ve Küçükgül 1997).

Adsorpsiyon derecesi, adsorbantın ve adsorbentin cinsine, ortamın sıcaklığına, adsorplanan maddenin konsantrasyonuna veya kısmi basıncına ve adsorbent ile adsorbant arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır (Doğan 1989).

Sulu çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak 1875 yılında Lowitz tarafından araştırılmış ve şekerden renk giderimi işleminde kullanılmıştır. 19. yy’ın ikinci yarısından sonra, Amerika’daki su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odun kömürü filtreler kullanılmıştır. 1. Dünya savaşında ise gaz maskelerinde kullanılmak üzere granüler aktif karbon (GAC) üretilmiştir. 1920’lerde tat ve koku kontrolü için klorofenolle kirlenen su kaynaklarının arıtımında toz aktif karbon (PAC) üretilerek kullanılmıştır (Erkut 2008).

İçme suyu kaynaklarının arıtımında granüler aktif karbonun ilk kullanımı 1929 yılında Almanya’nın Hamm şehrinde ve 1930 yılında Michigan Bay City’de inşa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında, 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900’lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularında organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz 1998).

Ticari uygulamalar için iyi bir adsorbent şu özelliklere sahip olmalıdır (Seader and Henley 1998);

1. Çok iyi ayırmalar için yüksek seçicilik
2. Minimum adsorbent kullanımı
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri
4. Adsorbent miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısıl dayanıklılık

5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık
6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest akış eğilimli olmak
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç
8. Reaksiyon girme eğiliminde olmamak
9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi
10. Mümkün olabildiğince düşük ücrete sahip olmak.

2.3.1. Adsorpsiyon türleri

Genel olarak üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- İyonik Adsorpsiyonu

2.3.1.a. Fiziksel adsorpsiyon

Wan Der Walls kuvvetlerinin etkili olduğu bu adsorpsiyon en önemli adsorpsiyon türlerindendir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır. Adsorbent ve çözünen arasındaki çekim kuvvetleri moleküler olduğu zaman çözünen ve çözücü arasındaki çekim kuvvetinden daha fazla olacağından çözünen adsorbent maddenin yüzeyine adsorplanacaktır. Belirli bir konsantrasyona ulaşıldığında desorpsiyon olayıda meydana gelir.

2.3.1.b. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbant ile adsorbent arasında kimyasal bağlar oluşması neticesinde meydana gelen adsorpsiyondur. Genellikle adsorbant yüzey üzerinde tek tabaka oluşturur, moleküller

yüzey üzerinde hareket etmezler yani sabittirler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu kirletici tabaka ile kaplandığında, adsorbentın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çoğu zaman geri dönüşümlü değildir yani tersinmezdir. Kullanılan adsorbentın rejenerasyonu adsorbentın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması ile sağlanır.

2.3.1.c. İyonik adsorpsiyon

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelmektedir. İyon değişimi de bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, adsorbant ile adsorbentın zıt yüklere sahip olması ve birbirlerini çekmesi gerekmektedir. Elektrik yükü daha yüksek olan iyonlar düşük olanlara nazaran daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işleminde tek bir mekanizmanın gerçekleştiğini söylemek zordur.

Çizelge 2.2’de kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması görülmektedir.

Çizelge 2.2. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması (Doğan 1989)

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ Kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorbent	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar
Tersinirlik	Tersinmez olabilir. Nadiren tersinir olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak değişir	Hızlı ve difüzyon kontrollü
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik	Daima ekzotermik

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbentın yüzey alanının bir fonksiyonudur. Bunun için adsorpsiyonda kullanılan adsorbentın birim ağırlığının sahip olduğu yüzey alanının (özellik yüzey alanı) büyük olması istenir. Aktif karbon 1000 m²/g gibi büyük bir özgül

yüzey alanına sahip olduğu için oldukça yüksek kullanım alanına sahiptir. Su içerisinde çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin özelliklerine ve ortamdaki konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorpsiyonda sıcaklık da önemli bir faktördür (Sawyer and McCarty 1978).

2.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorbsiyonu etkileyen faktörler; sıcaklık, pH değeri, partikül boyutu, yüzey alanı, temas süresi, molekül büyüklüğü, adsorbantın çözünürlüğü, karıştırma hızıdır.

Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır (Ardalı 1990);

2.3.2.a. Adsorpsiyon sıcaklığı

Bir çok reaksiyonun hızının genellikle sıcaklık artışıyla arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde de ortam sıcaklığı önemli bir parametre olup, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir ve adsorpsiyon tipini karakterize eder (Sencan 2001).

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir (Gül 2001).

2.3.2.b. Ortamın pH değeri

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği andaki pH adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum hidrojen iyonlarının aktif karbon tarafından adsorplanmasından ve kısmen de pH'nın iyonizasyonunun artırmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin asitler düşük pH'larda daha iyi adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorbe olurlar (Sencan 2001).

Katyonik metal iyonlarının adsorplanması belirli pH değerlerinde meydana gelirken, anyonların adsorpsiyonu ise genellikle düşük pH değerlerinde gerçekleşerek %100'e yakın iyon giderme verimine ulaşılabilir (Ardalı 1990).

2.3.2.c. Adsorbentin partikül boyutu

Adsorbent boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin artışı söylenebilir (Weber1964). Adsorpsiyon hızı, adsorbent boyutu azaldıkça artmaktadır. Atıksu arıtımında kullanılan granül aktif karbonların adsorpsiyon hızı toz aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha düşüktür (Keskinler vd 1994).

2.3.2.d. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla su içerisinde çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir. Toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına özgül yüzey alanı adı verilmektedir (Metcalf and Eddy 2003). Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey alanı ile artış gösterir (Sencan 2001). Fakat toz aktif karbon ile granül aktif karbonun spesifik yüzey alanları çok farklı olmadığı için adsorbsiyon verimi hemen hemen aynıdır. Adsorpsiyon hızı ise toz aktif karbonda daha büyüktür.

Adsorbentin yüzey alanını tam olarak tayin etmek güç olduğundan genellikle adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınır. Adsorbentin yüzey alanı büyüdükçe adsorplanan madde miktarı da artar (Ardalı 1990).

2.3.2.e. Temas süresi

Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbente ait

optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorbant karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir (Bayrak 2006).

2.3.2.f. Adsorbe olan maddenin (adsorbant) molekülünün büyüklüğü

Birçok atıksuda farklı büyüklüklere sahip bileşikler mevcuttur. Bu durumda daha büyük boyutlu taneciklerin, daha küçük boyutlu taneciklerin adsorbent gözenekleri içerisine girmelerine engel olma olasılığı vardır. Bu durum moleküler perdeleme olarak tanımlanmaktadır. Fakat çoğu durumda hem bileşiklerin hem de porların düzensiz yapıda olmaları, bu engellemeyi önlemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olması nedeniyle, daha yüksek bir hızla difüze olurlar ve büyük moleküle sahip bileşiklerin giremeyeceği porlara girmeleri mümkün olmaktadır (Gül 2001).

Porlar ortalama yarıçaplarına göre; ($d > 50$ nm) makroporlar, geçiş porları ve mikroporlar olmak üzere üçe ayrılır. Bunlar doğrudan doğruya aktif karbonun dış yüzeyine doğru açılırlar. Geçiş porları veya gözenekleri ($2 < d < 50$ nm), bunlar makroporların daha gelişmiş bir biçimidir. Geçiş gözeneklerinin yapılanmalarını tamamlamalarıyla mikroporlar ($d < 2$ nm) adı verilen ve daha küçük yarıçapa sahip olan gözenekler meydana gelir. Mikroporların ($2 < d < 50$ nm) adsorbent içerisinde fazlaca bulunması, yüzey alanının büyük olması anlamına gelmektedir. Mikroporların varlığı daha küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesini sağlamaktadır. Adsorbentte makroporların ($d > 50$ nm) daha fazla bulunması ise, büyük moleküllerin adsorplanmasını sağlar. Orta büyüklükteki porlara sahip adsorbentler ise ($2 < d < 50$ nm) adsorbantın küçük porlara hızlı geçişini sağlar (Şengül ve Küçükgül 1997).

2.3.2.g. Adsorbantın çözünürlüğü

Adsorpsiyonun olabilmesi için bir molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve adsorbentin üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. İyi çözünen bileşikler çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Bu yüzden daha zor adsorbe olurlar. Bununla beraber

zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşikte kolay kolay adsorbe olmazlar. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler de bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler.

Su ve atıksulardaki bileşiklerin bir çoğu iyonik türde ortamda bulunmaktadır. İyonlaşma miktarının adsorpsiyon prosesine etkileri incelendiğinde, iyonik türler için adsorpsiyonun az ve yüksüz türler için ise fazla olduğu görülmektedir. Kompleks bileşiklerde ise iyonlaşmanın etkisi çok fazla değildir (Gül 2001).

2.3.2.h. Karıştırma hızı

Adsorpsiyonun meydana gelebilmesi için iki farklı difüzyonun gerçekleşmesi gerekmektedir. Bunlardan birincisi “film difüzyonu”, ikincisi ise “por difüzyonu”dur. Adsorpsiyonu sınırlayan basamak sıvı film difüzyonu ise adsorpsiyon film difüzyonu kontrollü, por difüzyonu ise adsorpsiyon por difüzyonu kontrollüdür. Karıştırma hızı düşük olursa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, sıvı film kalınlığı az olacağından por difüzyonu hızı sınırlayan etken olacaktır (Sencan 2001).

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur ve sabit sıcaklık altında bulunan adsorpsiyon izotermi adı verilen bağıntılarla ifade edilirler. Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (q) ile çözeltide kalan denge konsantrasyonu (C_e) arasındaki ilişkiyi veren ifadelerle ‘adsorpsiyon’ izotermi” adı verilmektedir. Sabit sıcaklık altında denge halinde gerçekleştirilen bir adsorpsiyon için uygun matematiksel modeller geliştirilerek izoterm eşitlikleri bulunur (Şengül ve Küçükgül 1997).

Çevre mühendisliği uygulamalarında su ve atıksularda bulunan kirleticiler için yaygın olarak adsorpsiyon prosesi kullanılmaktadır. Sabit sıcaklık altında adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile su ve atık suda kalan madde miktarı

arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile belirlenmektedir. Adsorbent adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorbent verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını ve adsorbent rejenere edilmesi veya değiştirilmesi için gerekli süreyi tahmin etmede kullanılır (Gül 2001). Çevre mühendisliği uygulamalarında en yaygın kullanılan adsorpsiyon izotermi;

1. Langmuir İzotermi
2. Freundlich İzotermi
3. BET İzotermi

2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesini açıklamakta kullanılan izotermi denlerinden biri Langmuir izotermidir. Langmuir tarafından 1918 yılında bulunan bu izoterm adsorbent yüzeyinde kirleticilerin tutunabileceği noktalar olduğunu kabul eder.

Langmuir izoterminin çıkarılışında aşağıdaki kabuller yapılmıştır:

- Adsorpsiyon için adsorbent yüzeyinde kullanılabilir alan sınırlıdır.
- Yüzeydeki adsorplanan çözünmüş madde sadece tek bir tabaka şeklinde adsorplanmaktadır.
- Adsorpsiyon olayı tersinirdir ve bir denge durumu elde edilmektedir.

Bir adsorbent madde içinde çözünmüş bir maddenin olduğu çözelti içine atıldığı zaman çözünen madde adsorbent üzerine adsorplanmaya başlar. Aynı anda desorpsiyon olayı da meydana gelmeye başlar. Ama başlangıçta adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızından büyüktür. Belli bir süre sonunda bu iki hız birbirine eşit olur. Bu durumda dengeye ulaşılmış demektir. Langmuir izotermi de Freundlich izotermi gibi belirli sınırlar içerisinde geçerlidir (Perry *et al.* 1985).

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon mu yoksa kimyasal adsorpsiyon mu olduğunu diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır.

Bu izoterm şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{x}{m} = X = \frac{a \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2.1)$$

a= Adsorbentin birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek adsorplanan çözünenin kütlesi

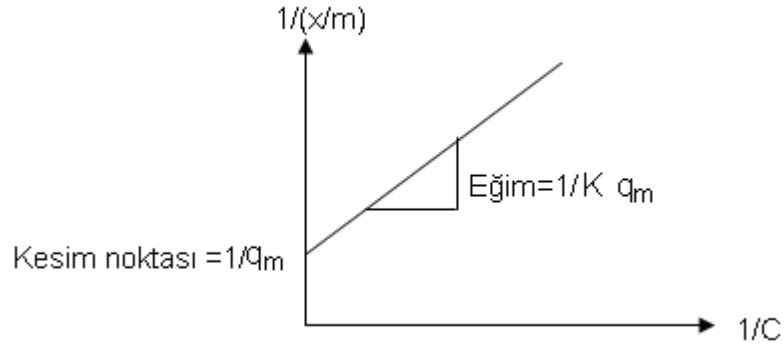
K= Deneysel sabit

Bu grafik ters çevrilir ve düzenlenirse;

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1 + K \cdot C_e}{a \cdot K \cdot C_e} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a \cdot K} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.3)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa, yapılan kesikli çalışmalar sonucunda elde edilen verilerden $1/(x/m)$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe işlendiğinde Şekil 2.2'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da K ve a sabit değerleri grafikteki doğru eğiminden ve doğrunun grafiği kestiği noktadan gidilerek hesaplanır.



Şekil 2.2. Langmuir izotermi (Perry *et al.* 1985)

2.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich tarafından 1926 yılında bulunan bu izoterm, adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan bir ampirik denklemdir. Freundlich bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğunu yani farklı adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu ifade etmiştir (Perry *et al.* 1985).

Freundlich izotermi'nin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$\frac{x}{M} = K * C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

x = Adsorplanan madde miktarı

m = Adsorbent miktarı

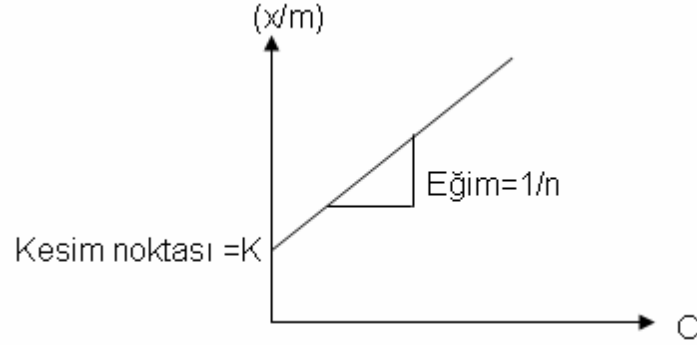
K ve n = Freundlich izotermi sabitleri

C_e = Adsorbantın denge konsantrasyonu

Bu denklemin lineerize edilmiş şekli şu şekilde ifade edilebilir;

$$\text{Log } (x/m) = \text{log } K + (1/n) * \text{log } C \quad (2.5)$$

Böylece eğer adsorpsiyon Freundlich izotermine uyuyorsa, yapılan kesikli çalışmalar neticesinde elde edilen verilerden $\log(x/m)$ 'e karşı $\log C$ grafiği çizildiğinde Şekil 2.3'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan Freundlich sabitleri K ve n bu doğru denkleminde belirlenir. Eksenler logaritmik ölçektedir.



Şekil 2.3. Freundlich izotermi (Perry *et al.* 1985)

2.4.3. BET adsorpsiyon izotermi

BET adsorpsiyon izotermine matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir;

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{B * C_e * Q_o}{(C_s - C_e) * \left[1 + (B - 1) * \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (2.6)$$

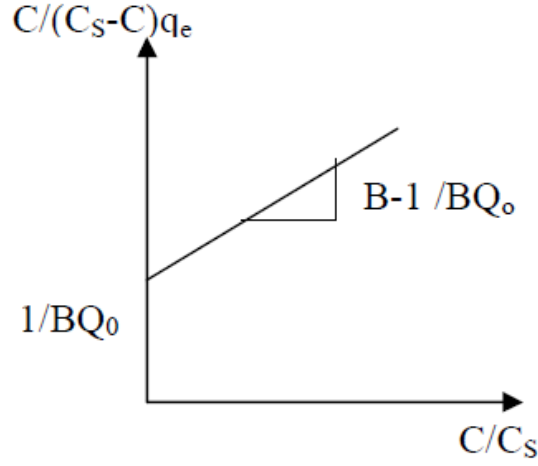
Burada;

Q_o ve B = izoterm sabitleri

Yukarıdaki bağıntının doğrusal hale getirilmiş hali aşağıdaki şekildedir:

$$C / (C_s - C) * q_e = 1/B * Q_o + [(B-1) / B Q_o] (C/C_s) \quad (2.8)$$

Yapılan kesikli deneyler sonunda elde edilen verilerden Şekil 2.4'deki C/C_s ye karşı $1/(C_s - C)$ ye grafiği çizilirse BET izoterm sabitleri elde edilen doğrudan bulunabilir.



Şekil 2.4. BET adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül 1997)

2.5. Su ve Atıksu Arıtımında Kullanılan Adsorbentler

Su ve atıksu arıtımında birçok kimyasal madde adsorbent olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan adsorbentler arasında, alümina, makroporöz reçineler, silikajel, fuller toprağı, bazik makroporöz iyon değıştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon sayılabilir (Şengül ve Küçükgül 1997). Ayrıca son dönemlerde bazı mavi yeşil algler, su sümbülü, çeşitli bitkiler ve bazı killer özellikle ağır metallerin arıtımında kullanılmaktadır (Ardalı 1990; Pollard *et al.* 1992).

Adsorbentleri doğal ve yapay adsorbentler olarak iki sınıfta toplamak mümkündür. Doğal adsorbentlere örnek olarak kitosan, zeolit, kil ve selüloz; yapay adsorbentlere örnek olarak aktif karbon ve silika jeller verilebilir.

2.5.1. Doğal adsorbentler

- 1) Doğada bol miktarda bulunurlar ve kolayca elde edilebilen maddelerdir.
- 2) Önişlem gerektirmezler ve üretimi kolaydır.
- 3) Maliyeti az olmasından dolayı daha çok tercih edilirler.

4) Çok fazla atık çıkarmamaları nedeniyle çevreye fazla zarar vermezler.

5) Her materyale uygulanamayışı dezavantajlarındanır.

Doğadaki miktarına, kullanım şekline ve ticari değerine göre özellikle kil mineralleri, zeolitler ve perlit tipi volkanik camlar ile temsil edilirler (Demir ve Yalçın, 2014).

2.5.1.a. Doğal inorganik adsorbentler

a) Zeolit minerali: Yirmi birinci yüzyılın endüstriyel hammaddesi olarak tanımlanan zeolitler İsveçli mineralog F.A.F. Cronstedt'in 1756 yılında bir bakır madeninde yeni bir mineral bulması ile başlamıştır. Cronstedt, eski Yunanca'da "kaynayan taş" anlamına gelen, ısıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılan bu minerale "zeolit" adını vermiştir. Zeolitlere, iki asır boyunca yalnız volkanik kayaçların içlerinde bulunan mineraller olarak bakılmış ve bu arada yaklaşık 40 kadar zeolit minerali ortaya çıkarılmıştır.

Zeolit; yapısal formülü $(Na,K)_x(Ca,Mg,Sr,Ba)_y[Al_x+2ySi_{n-(x+2y)}O_{2n}].mH_2O$ ve oksit formülü ise $M_2O_n.Al_2O_3.2-10SiO_2.2-7H_2O$ ($M=Alkali$ ve toprak alkaliler, $n=Değerlik$) ile ifade edilen alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alümino-tektosilikat mineralleridir. Zeolitlerin bazı yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki gibidir: Gözenekli kanallar(2.6-7.0 Å), boşluk oranları %18-47, katyon değiştirme kapasitesi 2,29-5,26 meq/g, moleküler elek, ısıtıldıklarında su moleküllerini düzenli bir şekilde kaybetme, su buharına tutulduklarında su moleküllerini tekrar kazanma, 500°C'nin üzerinde hidroksil gruplarını kaybetme, 0-0,7 mm arası nispeten küçük tane boyutu, kristal yapıları, düşük kırma indisi, ışığı çift-kırma ($n=1,46-1,54$; $\Delta=0-0.015$), 1,91-2,30 g/cm³ yoğunluk, yüksek silisli bileşim (%54,59-61,25 SiO₂) (Demir ve Yalçın 2014).

20. yüzyılın başında zeolitlerin, "adsorbent" ve "iyon değiştirici" olarak kullanması amacıyla kimyacılar tarafından çalışmalar yapılmıştır. 1920'li yıllarda yapılan çalışmalarla, zeolitlerin, yapılarında bulunan kanal boyutundan daha küçük boyutlu olan molekülleri adsorplayabildikleri saptanmıştır. Bu nedenle zeolitlere "moleküler elek"

adı verilmiştir. Ancak, 1940-1945 yıllarında yapılan çalışmalarda şabazit ve mordenit gibi zeolitlerin seçimli soğurma ve gaz ayırma işlemleri için oldukça verimli oldukları ortaya konulmuştur (Sand and Mumpton 1978).

Bir diğer deyişle, zeolitlerin ilk endüstride kullanılma alanları ve ticari değerleri 1940'lı yıllarda belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu minerallerin doğadaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması nedeniyle zeolit sentezi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla, 1945-1960 yılları arasında "Linde A" adı verilen bir zeolit kristali üretilmiştir. Bu bileşik "moleküler elek" özelliği açısından doğal zeolitlerden çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Zeolit mineralleri adsorplayıcı, katalizör ve moleküler elek olarak geniş çapta kullanım alanına sahiptir. Ayrıca zeolitler çok iyi iyon değiştiricilerdir. 1 gram zeolit yaklaşık olarak 3-4 milieşdeğergram iyon değişimi kapasitesine sahiptir. Zeolitler sentetik iyon değiştiricilere kıyasla çok daha ekonomiktir ve bir çok alanda kullanılmaktadırlar (Demir ve Yalçın 2014).

Doğal zeolitlerin kullanım alanlarını yedi ana başlık altında toplayabiliriz (Sand 1978; Maretto 2004). Bunlar kirlilik kontrolü, endüstride ortaya çıkan baca gazlarının atmosfere verilmesinin önlenmesi, deniz ve göllere karışan yağ ve petrol sızıntılarının giderilmesi, saf oksijen elde edilmesi, enerji tasarrufu (yakıtların saflaştırılması, petrolün saflaştırılması), metalürji, tarım ve hayvancılık, kâğıt ürünleri, tıp ve yapı malzemesi olarak sayılabilir (Demir ve Yalçın 2014).

b) Kil mineralleri: Tane boyu 2 µm'nin altında olan tabakalı silikatlara kil mineralleri ismi verilmektedir. Bazı kil mineralleri için genel formül (Kaolinit, smektit, illit ve vermikülitler için) $[Si_{3-4}Al_{0-1}O_{10}] (Al, Mg, Fe)_{2-3} (Ca, Mg, Na, K) (OH)_{2-8}.nH_2O$ şeklindedir. Kil mineralleri; su ile karıştırıldığında plastik özellik göstermesi, taneciklerinin toz halinde dağılması, ister organik isterse inorganik olsun her türlü iyonla yer değiştirme ve adsorpsiyon özelliğine sahip olması nedeniyle oldukça önemli maddelerden biridir. Ayrıca katalitik özellikleride oldukça yüksektir. En iyi adsorbent özelliğine sahip olan kil mineralleri smektit, bentonitik ve sepiyolitdir (Demir ve Yalçın 2014).

c) Perlit: Büyük oranda küresel ve iç içe geçmiş çatlaklara sahip, %2-4 arasında kristal su ihtiva eden, çoğunlukla asidik özelliklere sahip volkanik bir kayaç olan perlit, perlitit veya perlit taşı olarak da bilinir. Perlitle çoğu zaman karıştırılan pomza (pümisit) ise; gözeneklilik oranı yüksek, fakat geçirimsizliği düşük ve kristal suyu ihtiva etmeyen nötr-asidik özelliğe sahip volkanik yapıdan oluşan bir kayaçtır.

Genleştirilmiş perlit gözeneklilik, hafiflik, ısı ve ses yalıtıcılık, kimyasal pasiflik ve yanmazlık gibi özellikleri nedeniyle bir çok endüstride kullanılmaktadır. Perlit endüstride, inşaat sektöründe ve ayrıca tarım sektöründe de yaygın olarak kullanılan bir malzemedir (Demir ve Yalçın 2014).

2.5.1.b. Doğal organik adsorbentler

Bu adsorbentler canlı ve cansız organik maddeler olarak iki sınıfa ayrılırlar. Mikroorganizmalar ve algler canlı organik adsorbentlere örnek olarak verilebilir. Çeşitli meyve ve sebzelerin kabuk, sap, çekirdek ve köklerinin posaları; ayrıca evsel, endüstriyel ve tarımsal atıklar cansız organik adsorbentleri oluşturmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan organik adsorbentlerin özellikleri aşağıda sunulmuştur:

a) Canlı organik adsorbentler: Canlı hücrelerin, sucul ortamlardan metal iyonlarını alarak yapılarında biriktirmeleri uzun zamandan beri bilinmektedir. Bununla beraber mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını biriktirerek su ortamından uzaklaştırmaları üzerindeki çalışmalar son zamanlarda artmıştır. Ağır metaller hayvanların hücre zarlarından veya bitkilerin hücre duvarlarından biyolojik sistemlere girmekte, bitki hücrelerinde kofullarda depolanmakta ve enzimlerle birlikte biyolojik reaksiyonlarda görev yapmaktadır. Bununla beraber metabolizma için gerekli olan ağır metalden aşırı miktarda alınırsa canlı hücreler üzerinde zararlı bir etkiye sahip oldukları da bilinmektedir. Bu nedenle belirli değerin üzerindeki ağır metal miktarları biyolojik arıtım proseslerini inhibe etmektedir (Macaskie and Dean 1989).

b) Cansız organik adsorbentler: Hemen hemen bütün organik maddelerin adsorbent özelliği mevcuttur. Bu nedenle organik atıkların adsorpsiyonda doğrudan kullanılması veya işlemlerden geçirilerek kullanılması ile ilgili bir çok çalışma mevcuttur. Örneğin çay endüstrisinde ortaya çıkan çay atıkları yakıt olarak kullanılmaktadır. Halbuki bu atıkların yapısında katyon tutma özelliğine sahip karboksilik gruplar yüksek oranda bulunduğu için ağır metal giderilmesinde oldukça etkili maddeler oldukları bilinmektedir (Tee and Khan 1988; Çay ve Uyanık 2002). Bununla birlikte, çay atıkları adsorbent olarak kullanılacaksa çayın yapısında bulunan hidrolize terpen, tanen, flavonid vb. metallerle kompleks oluşturarak adsorpsiyon işleminde negatif etki yapan bileşiklerin önceden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Son yıllarda doğal olarak elde edilen veya ağaç işleme endüstrilerinden elde edilen talaşlar, kurutma ve öğütme işlemlerine tabi tutulduktan sonra adsorbent olarak kullanılmaya başlanmıştır (Bulut vd 2002). Atık durumunda bulunan adsorbentlerin maliyeti çok düşüktür. Bazı ağaç kabukları içlerinde çok miktarda pektin ve tanin bulundurdıkları için ağır metal gideriminde ideal bir adsorbent olabilirler.

2.5.2. Yapay adsorbentler

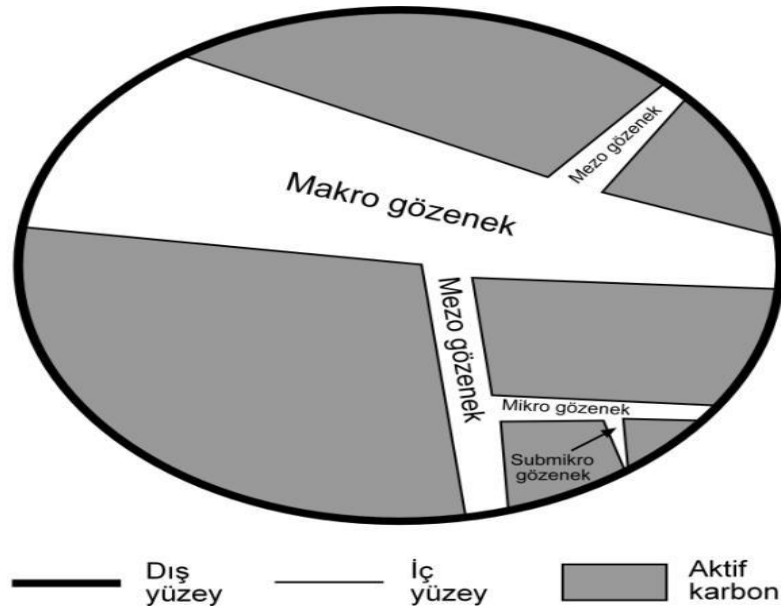
Aktif karbon, silika jel ve aktif alümina, uçucu kül, bunların yanında reçine ve polimerler en yaygın olarak kullanılan ticari adsorbentlerdir (Demir ve Yalçın 2014).

a)Aktif Karbon: İlk olarak 1900'lü yılların başında üretilen aktif karbon bugün geçerli olan aktif karbon üretiminin temelini oluşturmaktadır. Aktif karbon kimyasal ve gaz aktivasyonu olarak iki temel işlem sonucunda üretilmektedir.

Su arıtımında kirliliğin giderilmesinde verim üzerinde etkili olan diğer bir parametre de por büyüklüğüdür. Por; adsorbent içindeki gözeneklere verilen isimdir ve silindirik veya konik şeklinde olabilir. Adsorpsiyon için por yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik

çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür.

Aktif karbon, karbonlu adsorbentleri tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. İnsan sağlığına herhangi bir zararı olmayan aktif karbon; kristal şeklinin büyük olması, por genişliğinin oldukça geniş olması ve birim ağırlık başına özgül yüzey alanının büyük olması nedeniyle çözeltideki molekülleri, iyonları ve bileşiklerini iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbent olarak kullanılmaları yaygındır. Aktif karbon üzerinde meydana gelen adsorpsiyon üç farklı süreçte meydana geldiği kabul edilmektedir. Bu süreçler fiziksel süreçler, kimyasal süreçler ve elektrostatik süreçlerdir (Demir ve Yalçın 2014).



Şekil 2.5. Şematik aktif karbon modeli

b) Silika Jel: İlk olarak I. Dünya Savaşı döneminde geliştirilmiştir ve bu savaşta askerlerin kullandığı gaz maskelerinde gaz adsorpsiyonu amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra II. Dünya Savaşı'nda tıbbi amaçla kullanılan penisilinin nem alarak bozulmasını engellemek için kullanılmıştır. Günümüzde de yüksek kapasiteli bir adsorbent olarak

kullanılmaktadır. Silika jel; sentetik olarak beyaz, mavi, turuncu türlerinde sodyum silikattan üretilmektedir.

Silika jeller suda çözünmeyen maddelerdir ve insan ve canlı sağlığına herhangi bir zararları yoktur. Bu nedenle, gıdaları, hassas elektronik aletleri, fotoğrafları, ilaçları ve ayrıca birçok malzemeyi çeşitli ortamlarda kuru tutmak için kullanılmaktadır (Demir ve Yalçın 2014).

c) Aktif Alümina: Alüminyum elementinin kaynağını Al_2O_3 , gibsit yani $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$ mineralleri oluşturmaktadır. Al-hidroksit/oksihidroksit minerallerinden metalik alüminyum ve alüminyum hidroksit- $Al(OH)_3$, aktif alümina ve kalsine alümina- Al_2O_3 gibi kimyasal alüminalar üretilmektedir.

Aktifleştirilmiş alümina $155\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına, %28 gözenek hacmine ve 5.8 nm gözenek büyüklüğüne sahiptir. Bir çok endüstriyede kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca bazı metallerin sulu şekillerinin saflaştırılmasında, gaz ve sıvıların kurutulmasında ve nem giderici olarak kullanılmaktadır (Demir ve Yalçın 2014).

d) Uçucu kül: Çeşitli işletmelerin atığı olan uçucu küller bu nedenle maliyeti düşük, bulunması kolay bir malzeme olup son yıllarda yüksek inorganik içerikli atık suların arıtımında adsorbent olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Uçucu kül kullanılarak bir çok endüstride proses esnasında oluşan amonyum, nitrit, nitrat ve fosfat gibi kirlilik oluşturan iyonların adsorpsiyon yöntemi ile giderimi mümkün olabilmektedir (Uğurlu and Salaman 1998; Uğurlu vd 2003).

e) Reçineler: Çözünmeyen katı maddelerdir ve yapılarında değişebilir iyonları taşırlar. Reçineler iyon değiştiriciler olarak bilinirler ve sentetik olarak üretilirler. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkimeleri, sahip olduğu fonksiyonel grupların yapısına bağlıdır. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları sulu ortamlardan katyonları gideren katyon değiştiriciler ve anyonları gideren anyon

değiştiricilerdir. Sentetik olarak üretilmiş ve hem anyon hem de katyon değiştirme özelliğine sahip reçinelere ise amfoterik iyon değiştiriciler adı verilir.

İyon değiştiricilerin başlıca kullanım alanları; içme ve kullanma sularında Ca, Mg, Fe ve Mn vb katyonların uzaklaştırılması, şekerin saflaştırılması, minerallerden değerli elementlerin ayrılması biçiminde sıralanabilir (Bhatnagara and Sillanpaa 2010; Nikoloski and Ang 2014).

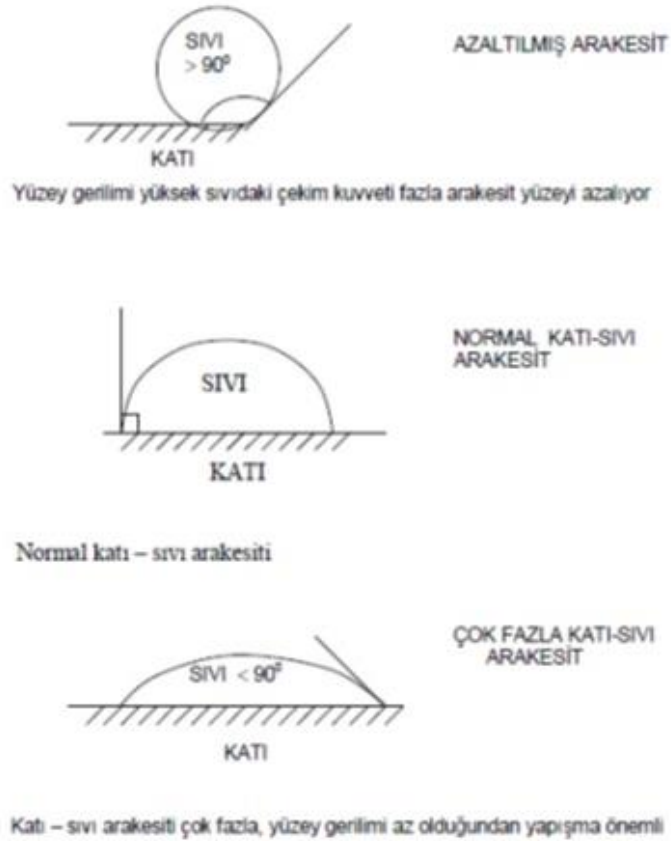
f) Polimerler: Polimerler, monomerlerin birleşmesiyle oluşan çok yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler için kullanılan genel bir ifadedir. Bu moleküler birimler homopolimer yani tek tip monomerden kopolimer yani iki tip monomerden veya daha çok monomerden oluşabilir (Williams 1971).

Son yıllarda farklı fonksiyonel gruplar içeren polimerler çözeltilerdeki anyon ve katyonların giderilmesi için adsorbent olarak kullanılmaktadır (Liu,2014). Sahip olduğu fonksiyonel grubun yapısına ve miktarına bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorplama kapasitesinin kontrol edilebildiği bu tip polimerler, inorganik adsorbentlere kıyasla hem geniş pH aralığında kullanılması açısından, hem de içerdiği fonksiyonel gruplara bağlı olarak seçicilik göstermesi açısından avantajlar sağlamaktadır.

2.6. Yüzey Gerilimleriyle Adsorpsiyon İlişkisi

Adsorpsiyon bir fazda bulunan bir maddenin o fazdan bir diğer faza geçişini sağlamak ve diğer faz yüzeyinde konsantrasyonunun artması için kullanılan bir temel işlemdir. Adsorbent yüzeyindeki enerjilerden etkilenir. Sıvı ve katı fazlar arasında yüzeysel çekim açısından üç ihtimal vardır (Şekil 2.6). Hidrofobik maddeler yani yüzey gerilimlerini düşüren maddeler su içinde bulunurlarsa su moleküllerinin birbirlerine karşı ilgisi, bu maddelere ilgisinden fazla olacağı için kolayca yüzeyde birikirler. Birikme adsorbent yüzeyinde konsantrasyonun yükselmesine neden olur. Tam tersine hidrofilik maddeler yani suyun gerilimini artıran maddeler ise yüzeyden ayrılarak suya karışırlar. Bazı maddeler sıvı fazdaki yüzey gerilimlerini önemli ölçüde etkilerler.

Deterjan türü yüzey aktif maddeler suyun yüzey gerilimini azaltmaktadırlar (Şengül ve Küçükgül 1997).



Şekil 2.6. Yüzey gerilimleriyle adsorpsiyon ilişkisi

2.7. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar;

- Pestisit, insektisit gibi maddelerin biyolojik arıtma sistemlerinde problem yaratmamaları için ileri arıtma yöntemi olarak adsorpsiyon kullanılabilir.
- Toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan giderilmesi için ileri arıtma yöntemi olarak adsorpsiyon kullanılabilir.
- Atıksuda bulunan deterjan kalıntılarının giderilmesi amacıyla,
- Arıtılmadan çıkan dirençli organik maddelerin ve rengin giderilmesi amacıyla,

- Azotlu ve klorlu bileşiklerin sudan giderilmesi amacıyla,
- Sulardan klor giderme amacıyla kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1997).

3. MATERYAL ve METOD

Çalışmada sentetik olarak hazırlanmış atıksulardan krom(III) iyonlarının adsorpsiyonla giderimi ve adsorpsiyon üzerine etkili olan parametreler incelenmiştir. Çalışmada Erzurum'un Narman ilçesinden çıkarılan doğal kil montmorillant adsorbent olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmada adsorpsiyon kinetiği üzerine pH ile başlangıç krom konsantrasyonu (C_0), sıcaklık ($^{\circ}C$), karıştırma hızı (rpm), katı-sıvı oranı ve adsorbent miktarının (m) etkisi incelenmiştir. Çalışmada elde edilen veriler I., II. ve III. dereceden kinetik modeline göre analiz edilmiş ve kinetik sabitler hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kil ve özellikleri

Bu çalışmada, Erzurum'un Narman ilçesinden çıkarılan doğal kil kullanılmıştır. Kilin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir (Turan 2012).

Çizelge 3.1. Mikronize montmorillant mineral kayaç analizleri

İçerik	%
Semektit %	68-78
Kaolin %	15-20
Kil %	94
Kuars%	4
Diğer	2

Çizelge 3.2. Montmorillant mineral kimyasal analizi

Sembol	%
Na_2O	0,2-2,30
MgO	2,82-7,2
Al_2O_3	20,6-13,7
SiO_2	45,1-58,2
K_2O	0,82-2,6
CaO	1,71-7,4
TiO_2	0,52-0,63
Fe_2O_3	5,62-6,13
LOI	12--13

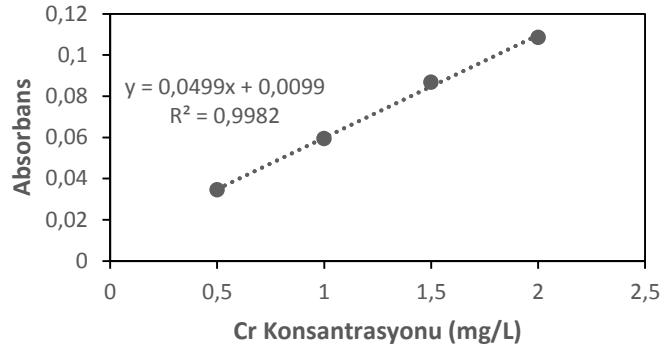
3.2. Metot

3.2.1. Deney sistemi

Denemeler Admond Buhler KS-15 marka çalkalayıcı inkübatörde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Krom analizi

Krom (III) analizleri SHİMADZU AA6800 model atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır. Katı Krom(III)nitrat'dan standart olarak hazırlanan çözeltilerin AAS cihazında 357,9 nm dalga boyunda absorbensları ölçülerek hazırlanan standart kalibrasyon eğrisi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Cr^{+3} kalibrasyon eğrisi

3.2.3. Sentetik krom çözeltisinin hazırlanması

105°C’de etüvde kurutulmuş Merck marka $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ maddesinden 8,69 gr alınarak saf suda çözüldü. Elde edilen çözeltinin Cr(III) konsantrasyonu 1000 mg/L’dir. Denemelerde kullanılan krom çözeltisi bu çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.4. Kil mineralinin aktifleştirilmesi

Aktifleştirme işleminin uygulanacağı kil musluk suyunda birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra 105°C’de 4 saat bekletilmiştir. Kuruyan kil (ağırlıkça %85) 1:1 oranında seyreltilmiş fosforik asitle muamele edilmiştir. Daha sonra 500°C’de 2 saat kül fırınında bekletilmiştir. Daha sonra sıcak distile su ve saf su ile pH 6 olana kadar yıkanmıştır. Sonra küçük parçalar halinde cam şişeye konulmuştur (Özyay 2012).

3.2.5. Reaksiyon hız sabitlerinin bulunması

Reaksiyon derecesinin ve reaksiyon hız sabitinin bulunması ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda 1. Derece kinetik, 2. Derece kinetik, yalancı 1. Derece kinetik ve yalancı 2. Derece kinetik eşitlikleri kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda reaksiyonun yalancı 2. Dereceye daha uygun olduğu kabul edilerek reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir (Kayacan 2007).

1. Derece reaksiyon kinetiği

$$\ln C = \ln C_o - k * t \text{ veya } C = C_o * e^{-kt} \quad (3.1)$$

2. Derece reaksiyon kinetiği

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + k * t \quad (3.2)$$

Yalancı 1. Derece reaksiyon kinetiği

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} * t \quad (3.3)$$

Yalancı 2. Derece reaksiyon kinetiği

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 * k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

Burada;

C_o = Başlangıç krom konsantrasyonu (mg/L)

C = t anında krom konsantrasyonu (mg/L)

q_e = birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

q_t = t anında adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \quad (3.5)$$

$$q_t = \frac{C_o - C}{m} \quad (3.6)$$

3.2.6. Denge sabitlerinin ve termodinamik değerlerin bulunması

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.7)$$

Denklemleri kullanılır. Burada;

K_c = Adsorpsiyon denge sabiti

C_a = adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/gr)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Denklem (3.7) yardımıyla bulunan K_c değerleri denklem 3.8’de yerine konularak Gibbs serbest enerjileri bulunur.

$$\Delta G^o = -R * T * \ln(K_c) \quad (3.8)$$

Aşağıdaki eşitlikte kullanılarak $1/T$ değerine karşılık $\ln K_c$ grafiği çizilirse doğrunun eğiminden ve kesim noktasından entalpi ve entropi değerleri bulunabilir.

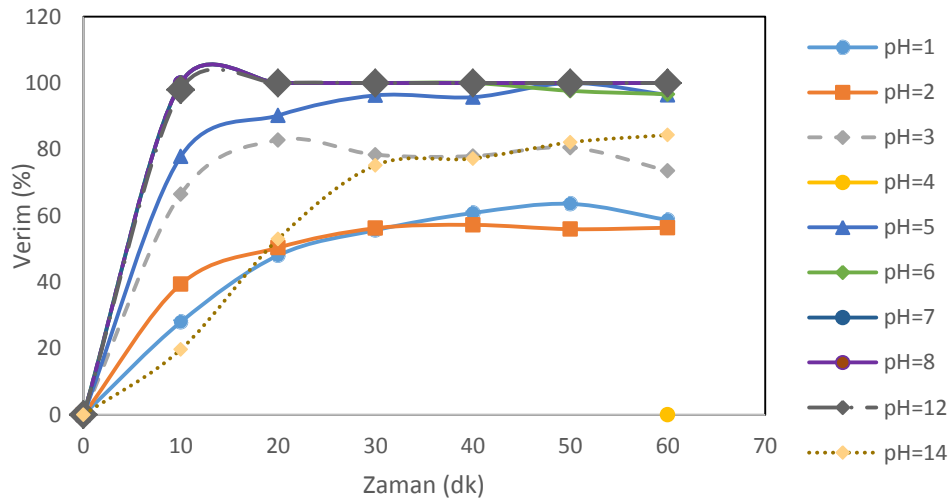
$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} + \frac{\Delta H^o}{R * T} \quad (3.9)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Cr^{+3} 'ün Montmorillant Kullanılarak Adsorpsiyonu

4.1.1. pH'nın etkisi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde pH'nın etkisi incelenirken yapılan denemeler 250 ml'lik erlenlere 100 mg/L Cr^{+3} içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltiden 100 ml konularak 5 gr/L adsorbent konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Erlenler 300 rpm karıştırma hızında 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Deneyler süresince her 10 dakikada bir numune alınarak krom analizi yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

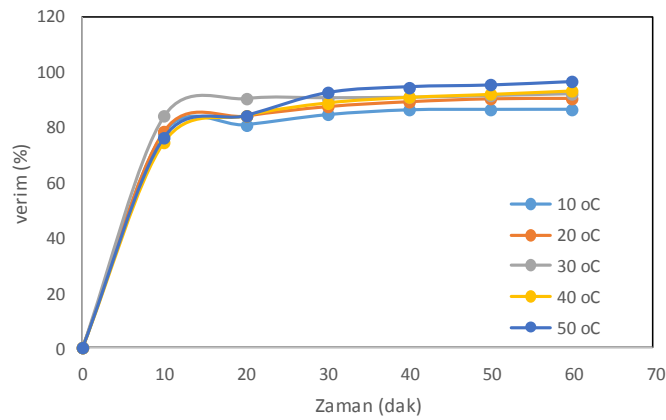
Şekil 4.1 incelendiğinde pH 1 ve 2 için krom (III) gideriminin yaklaşık %40, pH 3 ve 4 için %80 olduğu görülmektedir. pH 5, 6, 7, 8 ve 12'de %100 giderim verimi elde edilmiştir. Fakat pH 6 ile pH 12 arasında krom (III) gideriminin büyük oranda adsorpsiyon ile değil kromun $Cr(OH)_3$ şeklinde çökmesi ile olduğu tespit edilmiştir. pH 14'te ise krom (III)'ün çözünürlüğü yüksek olduğundan bu pH'da giderim kimyasal

çöktürme ile değil adsorpsiyonla gerçekleşmiştir. pH=14 için giderim %80 civarlarındadır.

Bu nedenle kimyasal çökelmenin önüne geçebilmek ve adsorpsiyonu inceleyebilmek amacıyla daha sonraki denemeler pH 5’de gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Sıcaklığın etkisi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan denemeler 100 mg/L Cr^{+3} , 5 gr/L adsorbent konsantrasyonunda ve pH=5’te gerçekleştirilmiştir. Erlenler 300 rpm karıştırma hızında 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Deneyler süresince her 10 dakikada bir numune alınarak krom analizi yapılmış elde edilen veriler Şekil 4.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



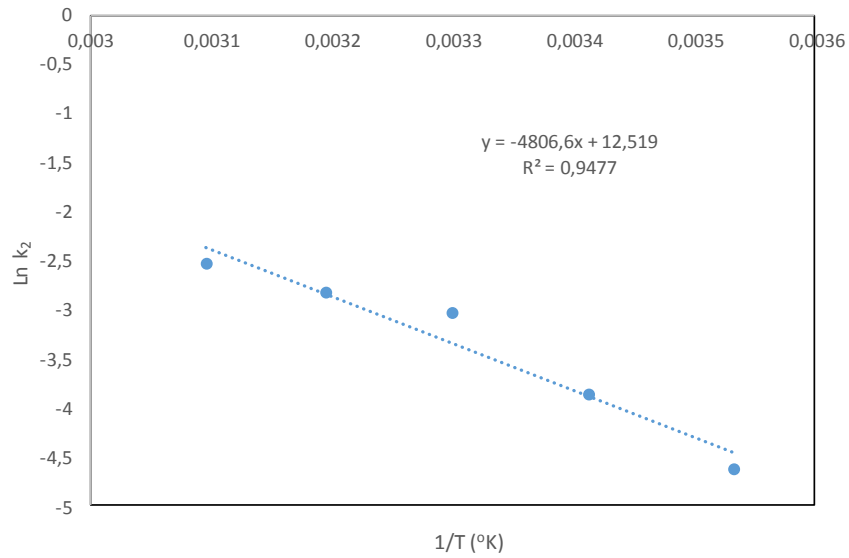
Şekil 4.2. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.2 incelendiğinde bütün sıcaklık değerlerinde 10 dakikada yaklaşık %80 verime ulaşıldığı görülmektedir. 10°C’de 60 dakika da %85 verim elde edilirken 20, 30 ve 40°C’de 60 dakika da %90 verim elde edilmiştir. 50°C’de 60 dakika da %95 verime ulaşılmıştır.

Ayrıca sıcaklık çalışmaları sonucunda elde edilen veriler yalancı 2. Derece kinetiğe göre incelenerek reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve bu veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Montmorillant ile krom (III) giderilmesinde yalancı 2. derece kinetik sabitleri

Sıcaklık (°C)	Yalancı 2. Derece hız sabiti(gr/mg.dak)	q _e (bulunan) (mg/gr)	q _e (grafikten hesaplanan) (mg/gr)
10	0,00978	12,57	13,75
20	0,021	13,04	13,86
30	0,048	13,17	13,35
40	0,059	13,48	13,66
50	0,079	14,02	14,2

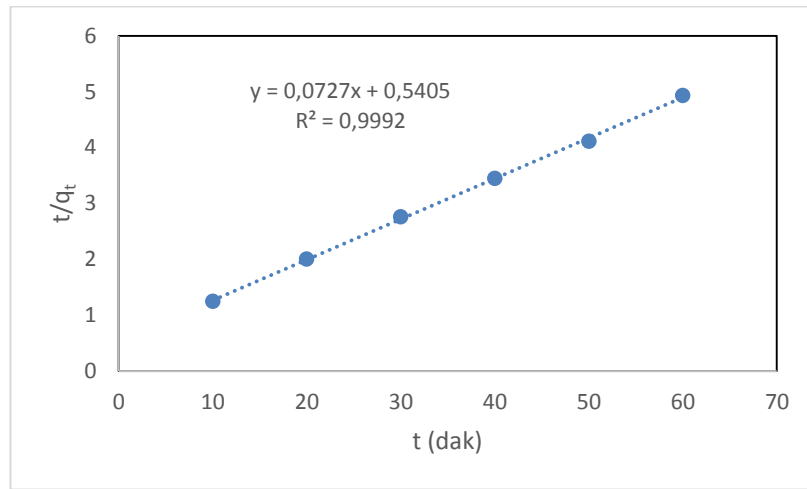


Şekil 4.3. Doğal kil kullanılarak Cr^{+3} ’ün adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi grafiği

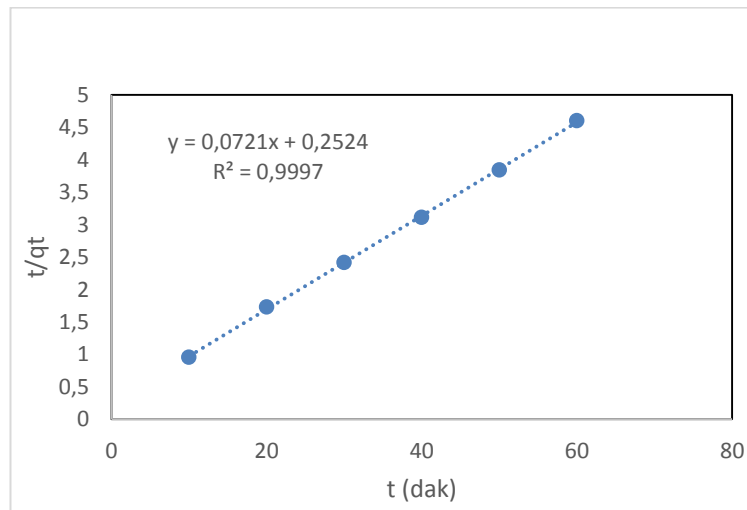
Şekil 4.3’deki verilerden aktivasyon enerjisi 39,97 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu ise reaksiyonun hem fiziksel hem de kimyasal olarak meydana geldiğini göstermektedir. Montmorillant minerali hem adsorbent olarak krom iyonlarını tutmakta hem de

yapısındaki aktif uçlar nedeniyle kimyasal olarak giderilebilmektedir. Yani olayda iyon değişimi ve adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir.

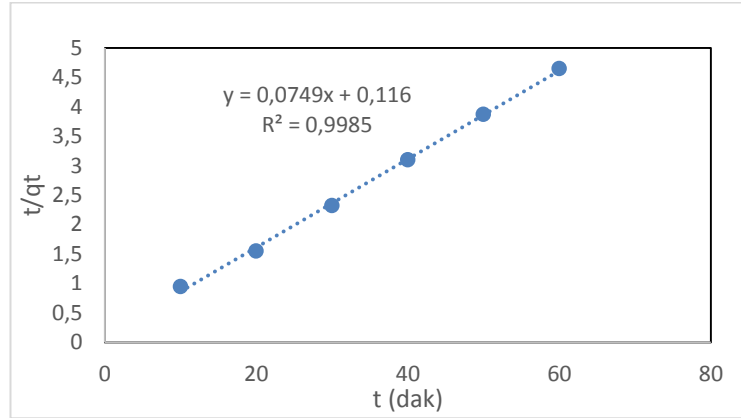
Yapılan çalışmalar sonucunda bütün sıcaklıklarda çizilen yalancı 2. Derece hız grafikleri Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de gösterilmiştir.



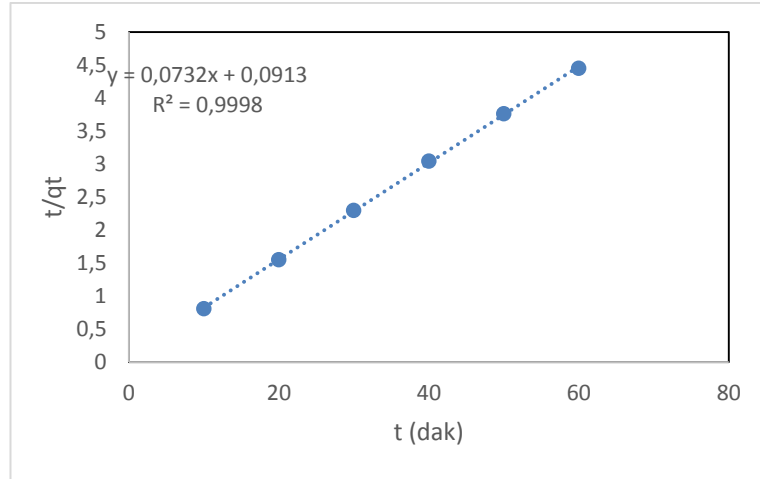
Şekil 4.4. 10°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği



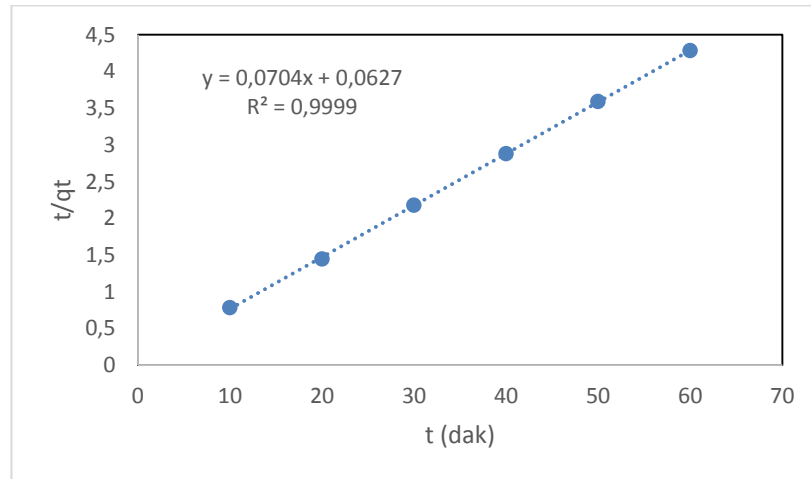
Şekil 4.5. 20°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.6. 30°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği

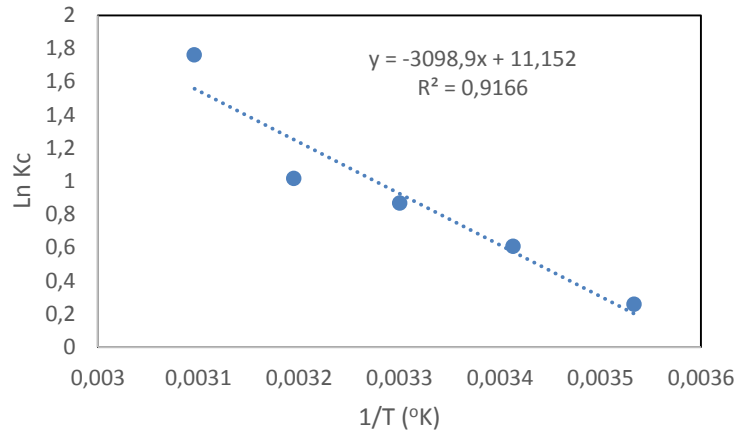


Şekil 4.7. 40°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.8. 50°C sıcaklıkta yalancı 2. derece adsorpsiyon kinetiği

Ayrıca bu verilerden elde edilen sonuçlarla reaksiyon denge sabitleri hesaplanarak $(1/T)$ 'ye karşılık $\ln(K_c)$ grafiği çizilerek Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Montmorillont ile krom (III) giderilmesinde reaksiyon entropi, entalpi değişim grafiği

Şekil 4.9'da elde edilen verilerden hesaplanan entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisi değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

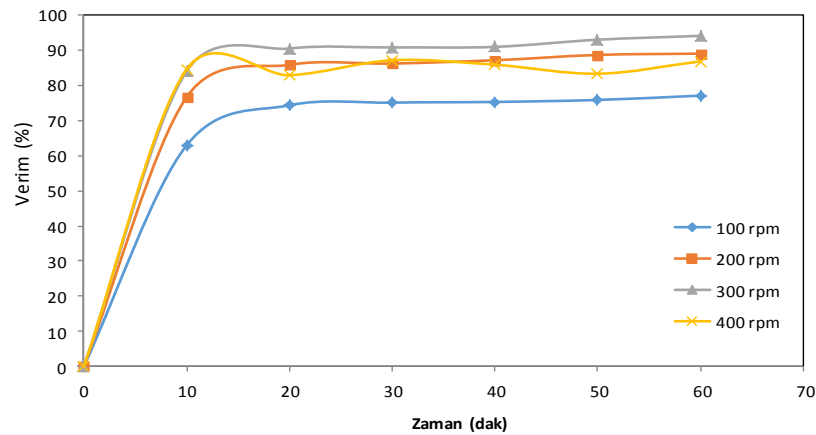
Çizelge 4.2. Montmorillont ile krom (III) giderilmesinde denge sabiti, entalpi, entropi ve gibbs serbest enerji değişimleri

Sıcaklık ($^{\circ}C$)	K_c	ΔG° (Joule/mol)	ΔH° (kJoule/mol)	ΔS° (joule/mol. $^{\circ}K$)
10	1,294	-606,36	-25,76	92,72
20	1,836	-1480,2		
30	2,38	-2185,5		
40	2,76	-2642		
50	5,82	-4729,3		

ΔH° ın negatif olması reaksiyonun ekzotermik, ΔG° nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif olması ise rastlansallığın yüksek olduğunu göstermektedir.

4.1.3. Karıştırma hızının etkisi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde karıştırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan denemeler 100 mg/L Cr^{+3} , 5 gr/L adsorbent konsantrasyonunda ve pH=5'te gerçekleştirilmiştir. Numuneler 100, 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında 60 dakika işleme tabi tutulmuşlardır. Elde edilen veriler Şekil 4.10'da şematik olarak gösterilmiştir.

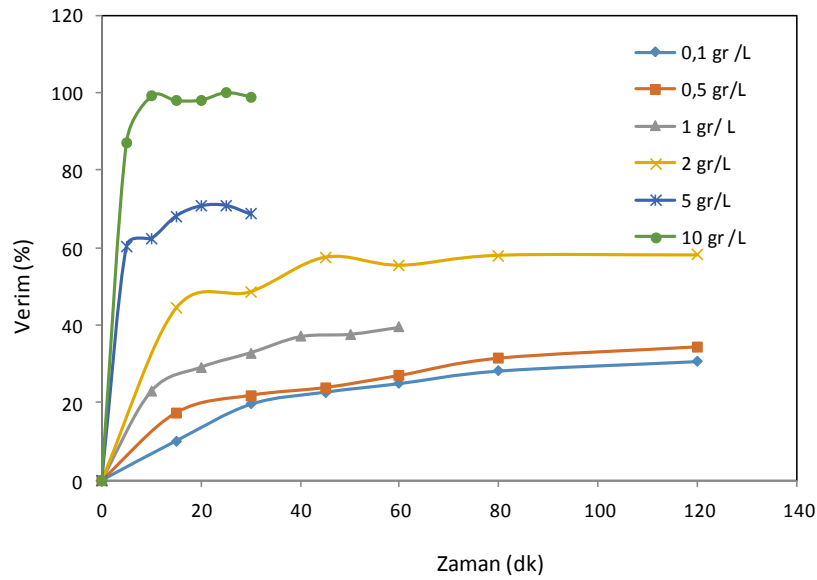


Şekil 4.10. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

İlk 10 dakikada işleme tabi tutulan bütün karıştırma hızlarında yaklaşık aynı verim elde edilmiştir. 10 dakikadan sonra düşük karıştırma hızlarında adsorbentin dibe çökmesi ve Cr^{+3} partikülleriyle yeterince temas edememesi nedeniyle yeterince verim elde edilememiştir. 100 rpm karıştırma hızında verim yaklaşık %70 olurken, 200 rpm'de %85 ve 300 rpm'de ise %95 olarak bulunmuştur. 400 rpm'de ise yüksek karıştırma hızı nedeniyle desorpsiyon meydana gelmiştir. Yapılan çalışmalarda en iyi verimi 300 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Bu nedenle diğer çalışmalar 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. Adsorbent miktarının etkisi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde adsorbent konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan denemeler 100 mg/L Cr^{+3} konsantrasyonunda, 300 rpm karıştırma hızında ve pH=5'te gerçekleştirilmiştir. Denemelerde 0,1 gr/L; 0,5 gr/L; 1 gr/L; 2 gr/L; 5 gr/L ve 10 gr/L konsantrasyonlarında adsorbent ilave edilmiş ve 120 dakika boyunca her 10 dakikada bir numune alınarak krom analiz yapılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.11'de şematik olarak gösterilmiştir.

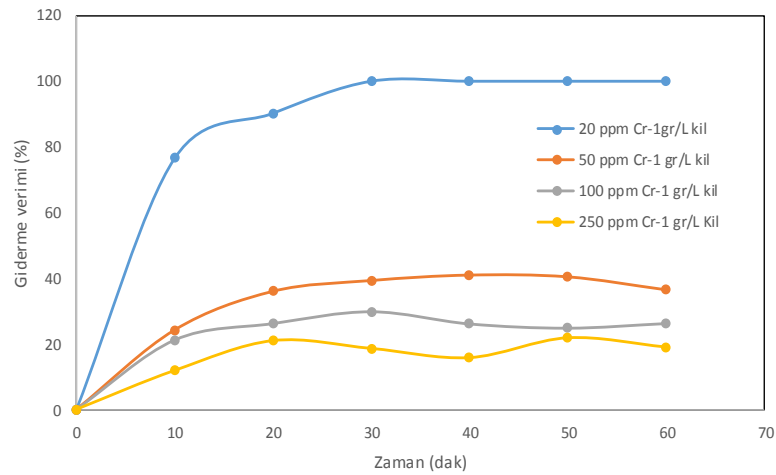


Şekil 4.11. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarda adsorbentin 0,1 ve 0,5 gr/L kullanımında 120 dakika sonunda yaklaşık aynı verime ulaşmıştır. Adsorbentin 1 gr/L kullanımında 60 dakika sonunda %40 verim elde edilmiştir. 2 gr/L adsorbent kullanıldığı zaman 120 dakika sonunda yaklaşık %60 lık verime ulaşılmıştır. Adsorbent 5 gr/L kullanıldığı zaman ilk dakikalarda verimin %60' a ulaştığı ve 20-40 dakika arasında ise %60–70 verim elde edilmiştir. 10 gr/L adsorbent kullanıldığı zaman 20. dakika da %100 verim elde edilmiş sonraki dakikalarda verim değişmemiştir. Bu sonuçlar adsorbent konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığını göstermektedir.

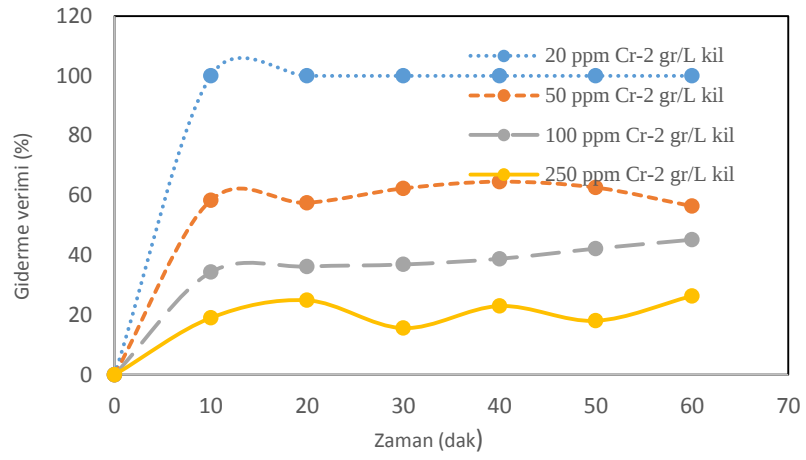
4.1.5. Başlangıç krom (III) konsantrasyonunun etkisi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde başlangıç krom konsantrasyonunun etkisi incelenirken 20, 50, 100 ve 250 mg/L krom içeren 100 ml numuneler ile kullanılmıştır. Konsantrasyonun etkisi incelenirken 3 farklı adsorbent konsantrasyonu kullanılmıştır. Deneyler 300 rpm karıştırma hızında ve 60 dakika temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Farklı adsorbent konsantrasyonlarında farklı krom içeren numunelerden her 10 dakikada bir numune alınarak krom analizleri yapılmış ve elde edilen verilerden çizilen grafikler Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’da gösterilmiştir.

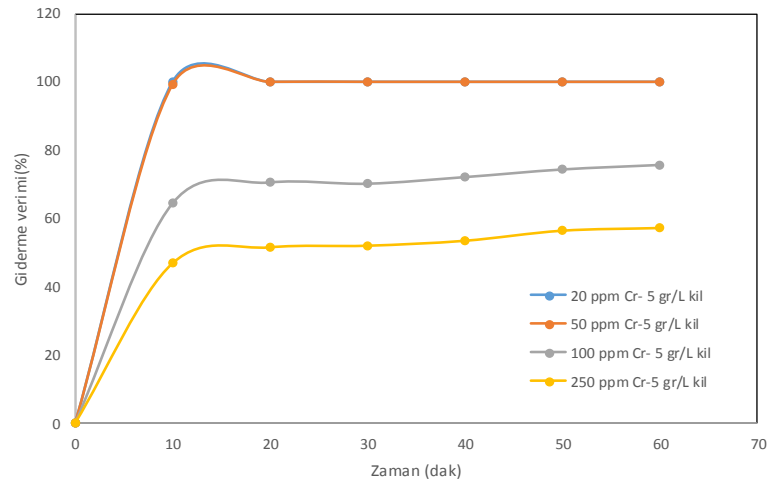


Şekil 4.12. Cr^{+3} 'ün 1 gr/L doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

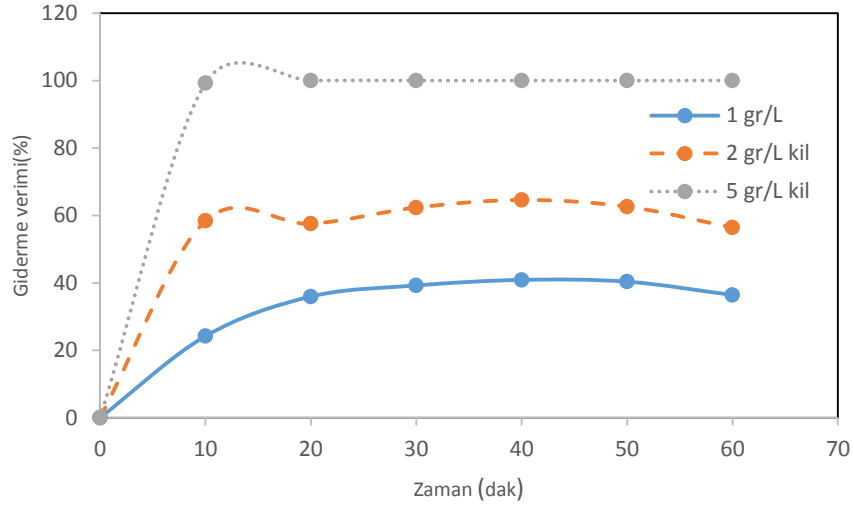
Yapılan çalışmalarda 50, 100 ve 250 ppm (mg/L) konsantrasyonlarda 60 dakika da %20-40 verim elde edilmiştir. En iyi verim 20 ppm de (mg/L) elde edilmiştir. 20 ppm'lik konsantrasyonda ilk 10 dakika da % 80 verim 60 dakika da %100 verim elde edilmiştir.



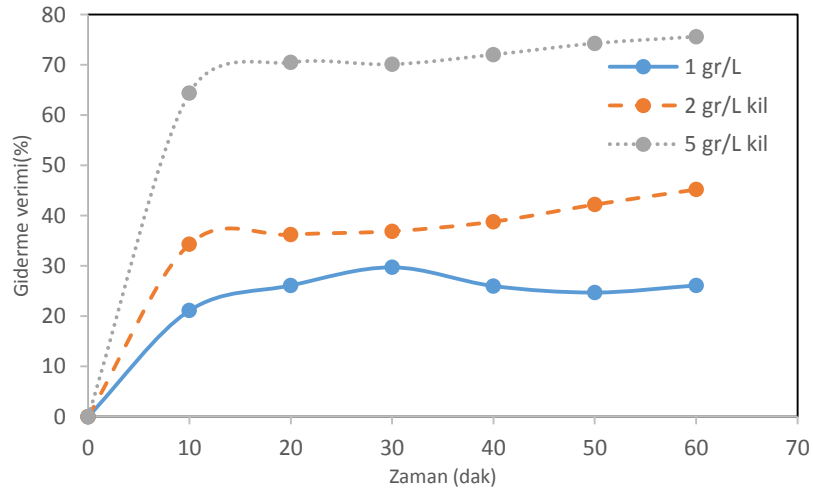
Şekil 4.13. Cr^{+3} 'ün 2 gr/L doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



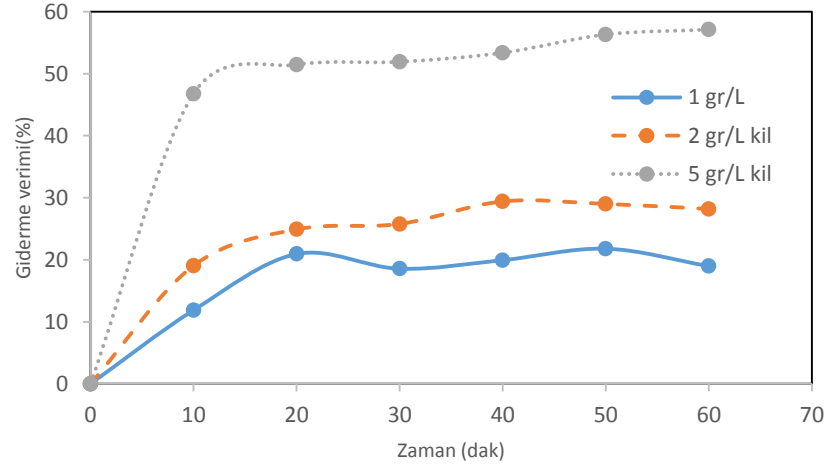
Şekil 4.14. Cr^{+3} 'ün 5 gr/L doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.15. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna 50 ppm başlangıç konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.16. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna 100 ppm başlangıç konsantrasyonunun etkisi

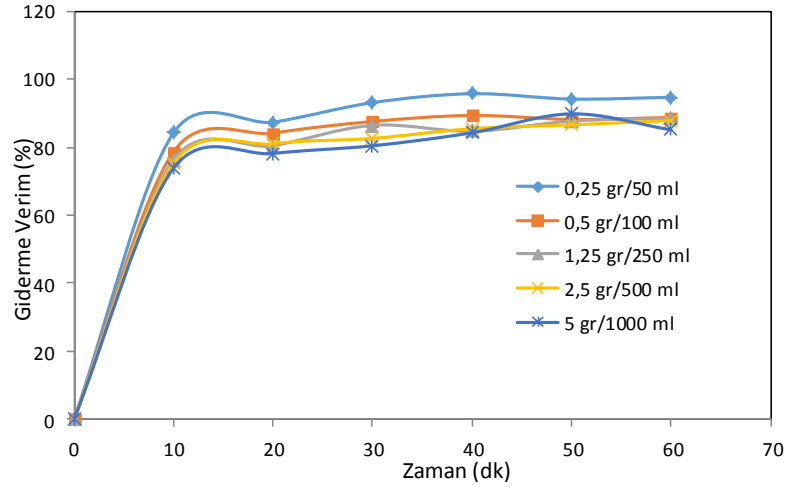


Şekil 4.17. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna 250 ppm başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Bu grafikler incelendiğinde aynı adsorbent konsantrasyonu için başlangıç krom konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü söylenebilir. Fakat adsorpsiyonun dengeye gelme süresi değişmemektedir. Buda adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.6. Katı-sıvı oranının etkisi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde katı-sıvı oranının etkisi incelenirken 5 farklı katı-sıvı oranı çalışılmıştır. Denemeler 20°C sıcaklıkta, pH 5 de ve 300 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Elde edilen verilerden zamana göre giderme verimlerinin şematik görünümü Şekil 4.18'de verilmiştir.



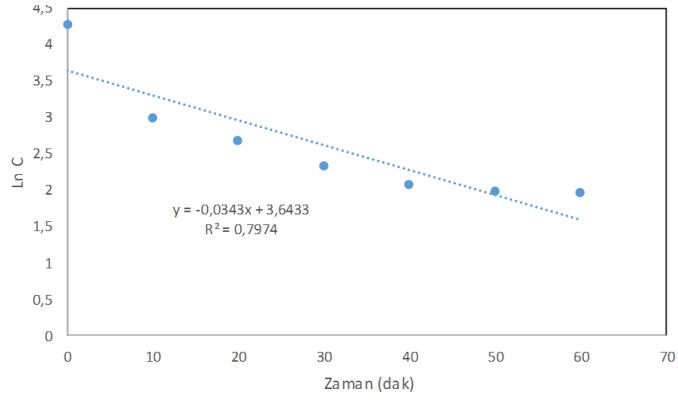
Şekil 4.18. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonuna katı – sıvı oranının etkisi

Yapılan çalışmalarda en yüksek verime %95 ile 0,25 gr/50 ml katı sıvı oranında ulaşılmıştır. Diğer katı-sıvı oranlarında verim genellikle aynı olup %85 civarlarındadır. En düşük verime ise %80 ile 5 gr/1000 ml katı-sıvı oranında ulaşılmıştır. Bu durum numune hacmi azaldıkça daha iyi bir karıştırma sağlanabildiğini ve katıların daha fazla çözünmüş madde ile temas edebildiğini göstermektedir.

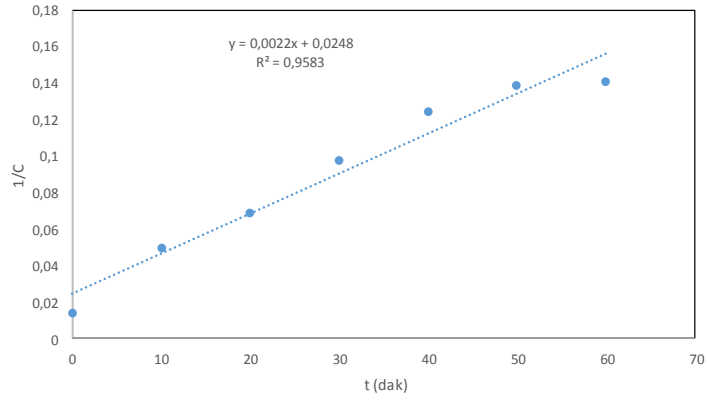
4.1.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde adsorpsiyon kinetiği incelenirken 5 gr/L adsorbent konsantrasyonu, 100 mg/L krom (III) konsantrasyonu kullanılmış ve deneyler 300 rpm karıştırma hızında ve pH 5'te gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 20°C sıcaklıkta yapılmıştır. Bu sıcaklık için birinci derece, ikinci derece, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik sabitleri incelenmiş ve reaksiyonun yalancı 2. dereceye göre meydana geldiği tespit edilmiştir.

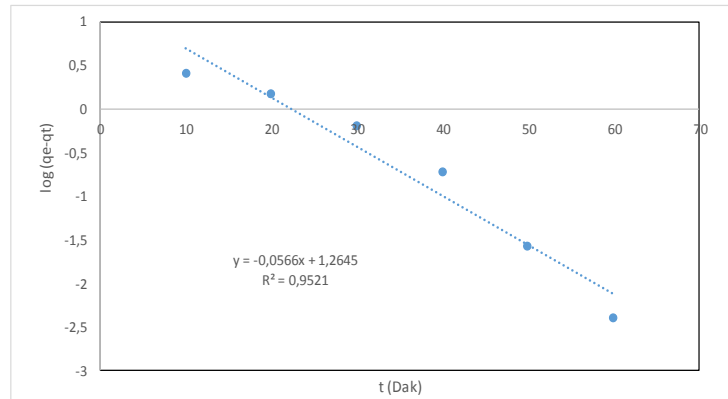
Çalışmada 20°C için elde edilen veriler Şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve 4. 22'de şematik olarak gösterilmiştir.



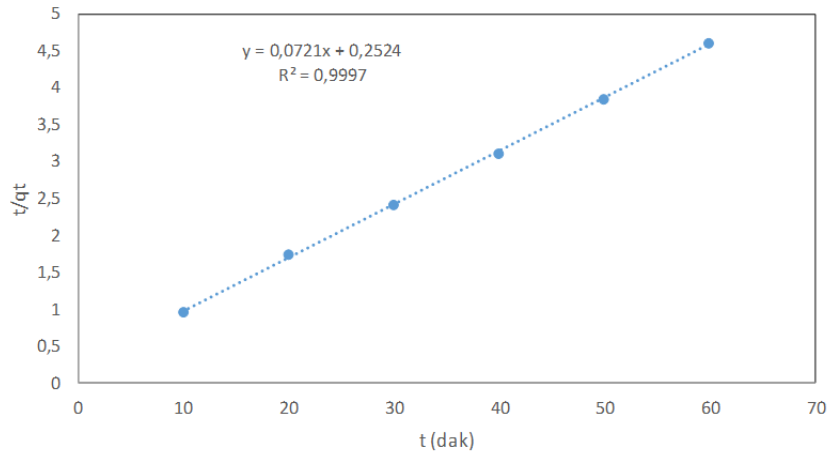
Şekil 4.19. 20°C sıcaklık için 1. derece hız grafiği



Şekil 4.20. 20°C sıcaklık için 2. derece hız grafiği



Şekil 4.21. 20°C sıcaklık için yalancı 1. derece hız grafiği



Şekil 4.22. 20°C sıcaklık için yalancı 2. derece hız grafiği

Bu sonuçlardan hesaplanan reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

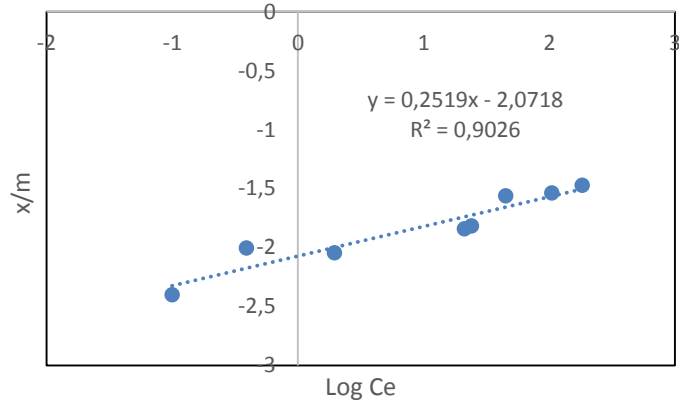
Çizelge 4.3. 20°C sıcaklıkta montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde hesaplanan kinetik sabitler

Parametre	1. derece	2.derece	Yalancı 1. derece	Yalancı 2. derece
k	0,0343 dak ⁻¹	0,0022 dak ⁻¹	0,1303 dak ⁻¹	0,021 gr/mg.dak
q _e			3,54 mg/gr	13,86 mg/gr

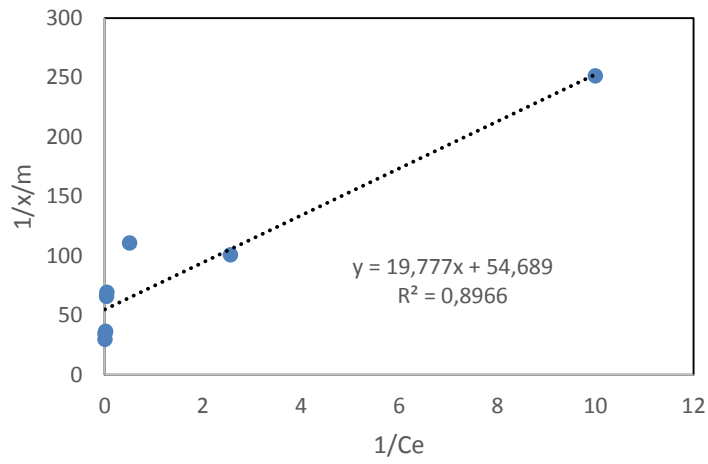
Deney sonucunda hesaplanan q_e değeri 13,04 olduğundan reaksiyonun yalancı 2. dereceye göre yürüdüğü kabul edilmiştir.

4.1.8. Adsorpsiyon İzotermi

Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde izoterm çalışmaları yapılırken krom(III) konsantrasyonu 100 mg/L olarak sabit tutulmuş 0,1 gr/L 0,25 gr/L, 0,5 gr/L, 1 gr/L, 2,5 gr/L, 5 gr/L ve 10 gr/L adsorbent konsantrasyonlarında, 300 rpm karıştırma hızında ve pH 5 de denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan çizilen Freundlich ve Lagmuir izotermi Şekil 4.23 ve 4.24'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu grafiklerden hesaplanan izoterm sabitleri ise Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.23. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 4.24. Cr^{+3} 'ün doğal kil üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

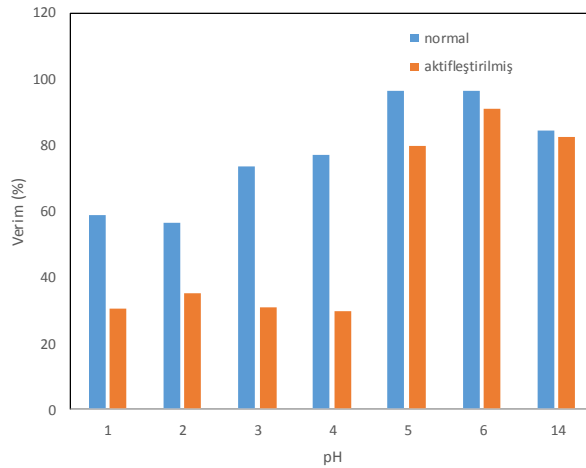
Çizelge 4.4. Montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde izoterm sabitleri

Freundlich izoterm sabitleri	$n=3,97$	$K=8,47 \cdot 10^{-3}$	R^2
			0,9026
Langmuir izoterm sabitleri	$a=0,018$	$K=2,81$	R^2
			0,8966

4.2. Cr^{+3} 'ün Aktifleştirilmiş Doğal Kil Kullanılarak Adsorpsiyonu

4.2.1. pH'nın etkisi

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde pH'nın etkisi incelenirken yapılan denemeler 250 ml'lik erlenlere 100 mg/L Cr^{+3} içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltiden 100 ml konularak 5 gr/L adsorbent konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Erlenler 300 rpm karıştırma hızında 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Denemeler sonucunda 60. dakikada ulaşılan verimler dikkate alınarak Şekil 4.25'de görüldüğü gibi aktifleştirilmemiş kil ile aktifleştirilmiş kil verimleri mukayese edilmiştir.

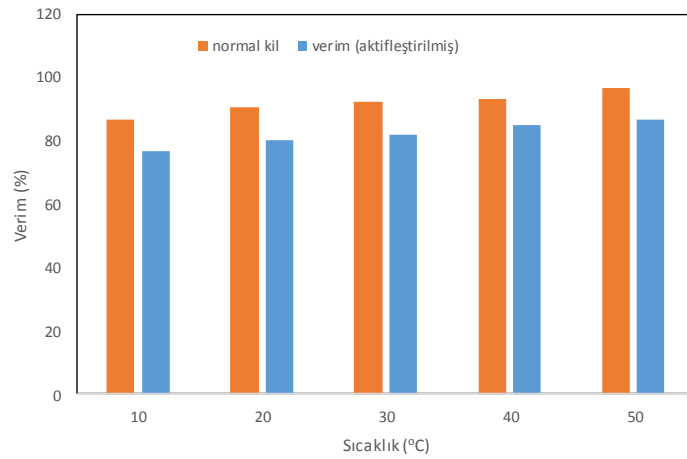


Şekil 4.25. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Şekil 4.25 incelendiğinde aktifleştirme işleminin özellikle düşük pH'larda verimi düşürdüğü yüksek pH'larda ise verimin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. pH 7-13 arasındaki pH'larda krom gideriminin adsorpsiyondan çok kimyasal çöktürme olduğu göz önüne alındığında bu pHlarda her iki adsorbent içinde verim %100 bulunmuştur.

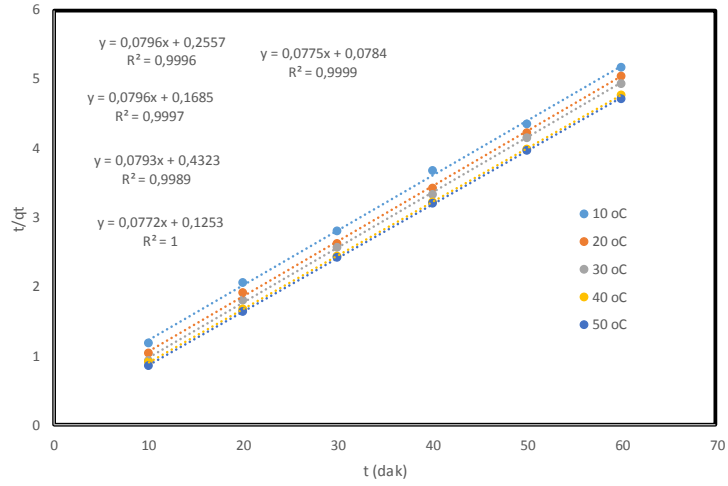
4.2.2. Sıcaklığın etkisi

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde sıcaklığın etkisi incelenirken yapılan denemeler 250 ml'lik erlenlere 100 mg/L Cr^{+3} içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltiden 100 ml konularak 5 gr/L adsorbent konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Erlenler 300 rpm karıştırma hızında 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Denemeler sonucunda 60. dakikada ulaşılan verimler dikkate alınarak Şekil 4.26'da aktifleştirilmemiş kil ile aktifleştirilmiş kil verimleri mukayese edilmiştir.

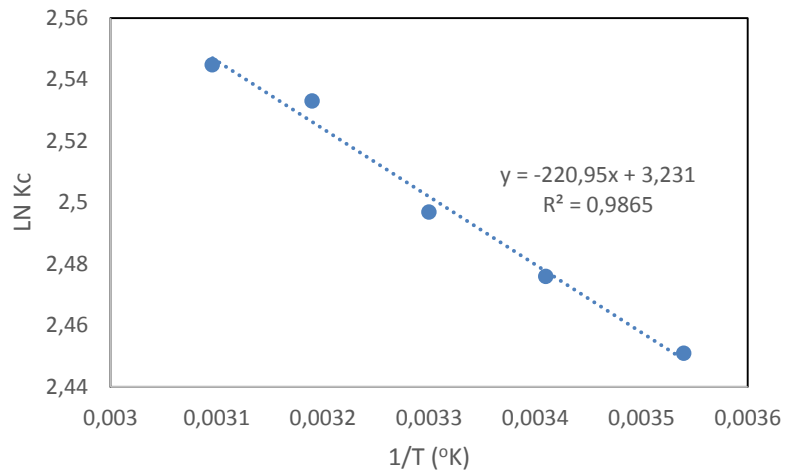


Şekil 4.26. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 4.26 incelendiğinde aktifleştirme işleminin verim üzerinde önemli bir etkisi olmadığı hatta verimi düşürdüğü görülmektedir. Aktifleştirilmiş kil ile krom gideriminde yalancı 2. derece kinetiklerin şematik görünümü Şekil 4.27'de ve entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisi hesaplanmasında kullanılan grafik Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Aktifleştirilmiş kil ile krom gideriminde yalancı 2. derece kinetiklerin şematik görünümü



Şekil 4.28. Aktifleştirilmiş doğal kil üzerine krom adsorpsiyonu için enerji verileri

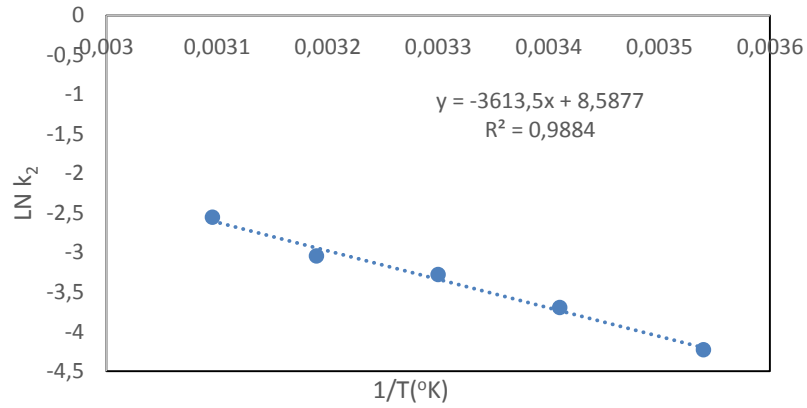
Şekil 4.28'den hesaplanan entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisi verileri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Aktifleştirilmiş doğal kil üzerine adsorpsiyon enerjisinin verileri

Sıcaklık (°C)	k_2 (gr/mg.dak)	K_c	ΔG° (Joule/mol)	ΔH° (Joule/mol)	ΔS° (joule/mol.°K)
10	0,0145	11,6	-5766,82	-1837,08	26,78
20	0,0248	11,9	-6031,58		
30	0,0376	12,144	-6290,26		
40	0,0475	12,59	-6591,72		
50	0,0776	12,74	-6834,13		

ΔH° ın negatif olması reaksiyonun ekzotermik, ΔG° nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif olması ise rastlansallığın yüksek olduğunu göstermektedir.

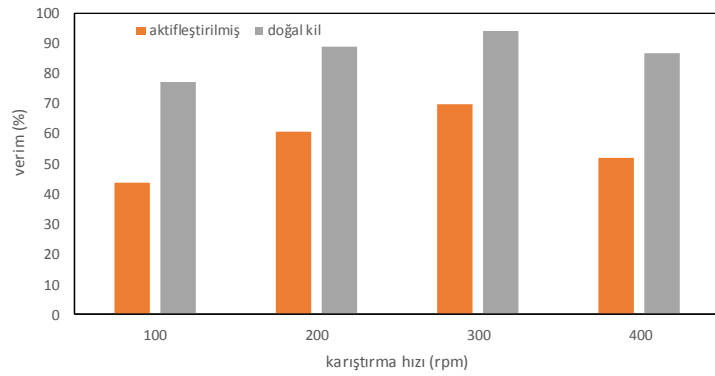
Şekil 4.29'da elde edilen verilerden çizilen aktivasyon enerjisi grafiği verilmiştir.

**Şekil 4.29.** Aktifleştirilmiş doğal kil üzerine Cr^{+3} 'ün adsorpsiyon aktivasyon enerjisi grafiği

Şekil 4.29'dan hareketle aktifleştirilmiş montmorillant ile krom iyonlarının giderilmesinde aktivasyon enerjisi 30,044 kJ/mol olarak bulunmuştur.

4.2.3. Karıştırma hızının etkisi

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde karıştırma hızının etkisi incelenirken yapılan deneyler 250 ml'lik erlenlere 100 mg/L Cr^{+3} içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltiden 100 ml konularak 5 gr/L adsorbent konsantrasyonunda ve pH 5'te gerçekleştirilmiştir. Erlenler 4 farklı karıştırma hızında 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Denemeler sonucunda 60. dakikada ulaşılan verimler dikkate alınarak Şekil 4.30'da görüldüğü gibi aktifleştirilmemiş kil ile aktifleştirilmiş kil verimleri mukayese edilmiştir.



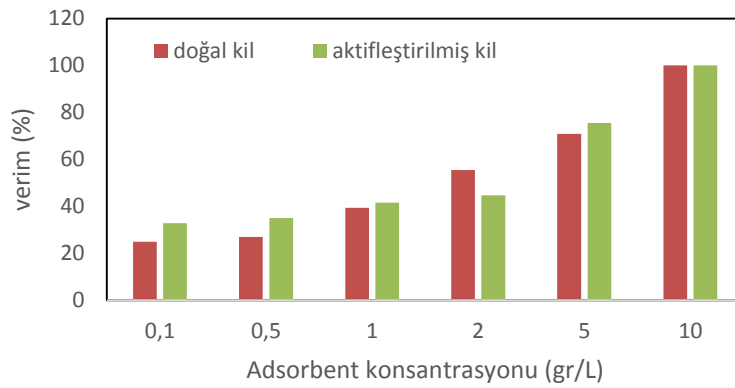
Şekil 4.30. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Şekil 4.30'dan da görüldüğü gibi aktifleştirilmiş kilde bütün karıştırma hızlarında verim doğal kile nazaran daha düşüktür. Bu durum diğer parametrelerde de aynı eğilimdedir. Özellikle yüksek karıştırma hızlarında aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş kil için verim daha düşüktür. Bunun sebebi aktifleştirme işleminde kullanılan yöntemin adsorbent por yapısını bozarak daha fazla desorpsiyonun meydana gelmesidir. Aktifleştirilmiş kil ile yapılan bütün deneylerde bu durum dikkati çekmektedir.

4.2.4. Adsorbent miktarının etkisi

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde adsorbent miktarının etkisi incelenirken yapılan deneyler 250 ml'lik

erlenlere 100 mg/L Cr^{+3} içeren sentetik olarak hazırlanmış çözeltiden 100 ml konularak 300 rpm karıştırma hızında ve pH 5'te gerçekleştirilmiştir. Erlenler 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Denemeler sonucunda 60. dakikada ulaşılan verimler dikkate alınarak Şekil 4.31'de görüldüğü gibi aktifleştirilmemiş kil ile aktifleştirilmiş kil verimleri mukayese edilmiştir.



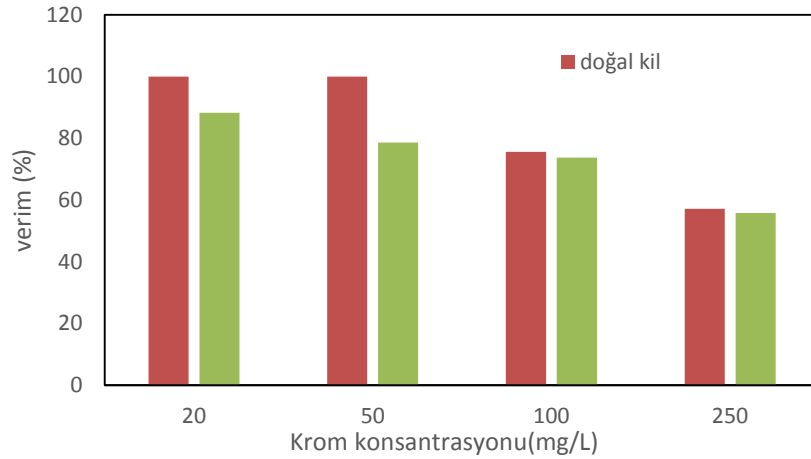
Şekil 4.31. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

Şekil 4.31 incelendiğinde aktifleştirme işleminin farklı adsorbent konsantrasyonlarında verim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Hatta 60. dakika baz alındığında aktifleştirilmiş adsorbentin az da olsa daha verimli olduğu söylenebilir. Buna rağmen aktifleştirme işlemi por yapısını bozarak desorpsiyonun daha kolay olmasını sağladığından konsantrasyonlarda oldukça inişli çıkışlı değerlere ulaşılmaktadır.

4.2.5. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde başlangıç krom konsantrasyonunun etkisi incelenirken yapılan denemelerde 250 ml'lik erlenlere farklı krom konsantrasyonları içeren 100 ml çözelti konulmuştur. Denemeler adsorbent konsantrasyonu 5 gr/L, karıştırma hızı 300 rpm ve pH 5'te gerçekleştirilmiştir. Erlenler 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Denemeler

sonucunda 60. dakikada ulaşılan verimler dikkate alınarak şekil 4.32’de görüldüğü gibi aktifleştirilmemiş kil ile aktifleştirilmiş kil verimleri mukayese edilmiştir.

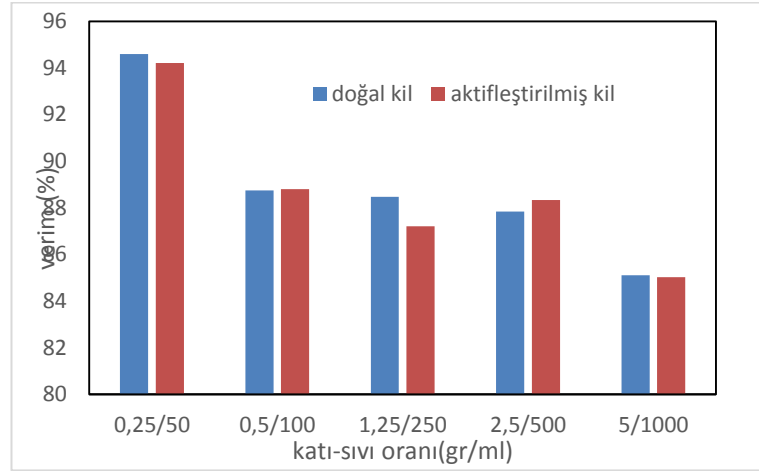


şekil 4.32. Cr^{+3} ’ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna başlangıç krom konsantrasyonunun etkisi

şekil 4.32 incelendiğinde doğal kilin 60 dakika temas süresi dikkate alındığında aktifleştirilmiş kilden daha verimli krom giderimi gerçekteştirdiğı görülmektedir.

4.2.6. Katı-Sıvı oranının etkisi

Aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş montmorillant minerali ile krom (III) giderilmesinde katı-sıvı oranının etkisi incelenirken yapılan denemeler 250 ml’lik erlenlere 100 mg/L krom konsantrasyonları içeren 100 ml çözeltiler konularak gerçekteştirilmiştir. Denemeler adsorbent konsantrasyonu 5 gr/L, karıştırma hızı 300 rpm ve pH 5’te gerçekteştirilmiştir. Erlenler 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Denemeler sonucunda 60. dakikada ulaşılan verimler dikkate alınarak şekil 4.33’de görüldüğü gibi aktifleştirilmemiş kil ile aktifleştirilmiş kil verimleri mukayese edilmiştir.



Şekil 4.33. Cr^{+3} 'ün aktifleştirilmiş ve doğal kil üzerine adsorpsiyonuna katı-sıvı oranının etkisi

Şekil 4.33 incelendiğinde katı-sıvı oranında aktifleştirme işleminin herhangi bir etkisi görülmemektedir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında sentetik olarak hazırlanmış atıksulardan krom(III) iyonlarının adsorpsiyonla giderimi ve adsorpsiyon üzerine etkili olan parametreler incelenmiştir. Adsorbent olarak Erzurum'un Narman ilçesinden çıkarılan doğal kil montmorillant kullanılmıştır. Deneysel çalışmada adsorpsiyon kinetiği üzerine pH'ın etkisi, başlangıç krom konsantrasyonu (C_0), sıcaklık ($^{\circ}C$), karıştırma hızı (rpm), katı-sıvı oranı ve adsorbent miktarının (m) etkisi incelenmiştir. Çalışmada elde edilen veriler kinetik modellerine göre, I., II., yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine göre analiz edilmiş ve kinetik sabitler hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Aynı çalışmalar aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş kil ile de tekrar edilmiştir.

Çalışmada pH'nın etkisi öncelikle düşük pH'larda ve pH 14 de incelenmiştir. Zira pH 6 ila 13 arasında krom(III) iyonları suda bulunan hidroksit(OH^-) iyonları ile birleşerek çökmekte ve adsorpsiyon olayı gerçekleşmemektedir. Çalışmalar sonunda en uygun pH değerinin 5 olduğu tespit edilerek diğer parametreler bu pH'da incelenmiştir.

Daha sonra kinetik çalışmalar yapılmış ve elde edilen veriler 1., 2., yalancı 1. ve yalancı 2. derece kinetiklere uygulanarak reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Bu incelemeler sonucunda reaksiyonun yalancı 2. dereceye uygun olarak yürüdüğü kanaatine varılmıştır. Yalancı 2. dereceye göre $20^{\circ}C$ 'deki reaksiyon hız sabiti 0,021 gr/mg.dak olarak tespit edilmiştir.

Yapılan sıcaklık denemelerinde adsorpsiyon hızının sıcaklık artmasıyla arttığı ve giderim veriminde yükseldiği görülmüştür. Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalar sonunda reaksiyon hız sabitleri, denge sabitleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu incelemeler sonucunda reaksiyon entalpisi $\Delta H^{\circ} = -25,76$ kJ/mol, entropisi $\Delta S^{\circ} = 92,72$ joule/mol. $^{\circ}K$, olarak tespit edilmiştir. ΔH° ın negatif olması reaksiyonun ekzotermik,

ΔG° nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif olması ise rastlansallığın yüksek olduğunu göstermektedir.

Ayrıca çalışmada kullanılan adsorbent miktarının etkisi ile başlangıç krom(III) konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Adsorbent miktarının artmasının adsorpsiyon verimini ve hızını artırdığı, krom konsantrasyonunun artmasının ise adsorpsiyon verimini düşürdüğü tespit edilmiştir.

Karıştırma hızının etkisi giderim verimi üzerine 100, 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. 100 ve 200 rpm için verimin düşük olduğu, 400 rpm karıştırma hızı içinde deney süresinde desorpsiyonun arttığı tespit edilmiş ve en uygun karıştırma hızının 300 rpm olduğu belirlenmiştir.

Katı-sıvı oranının adsorpsiyona etkisi incelenirken 100 mg/L krom(III) konsantrasyonunda ve 0,25gr/50 ml, 0,5 gr/100 ml, 1,25gr/250 ml, 2,5 gr/500 ml ve 5 gr/1000 ml oranlarında çalışmalar yapılmış ve katı-sıvı oranı büyüdükçe verimin düştüğü tespit edilmiştir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmış ve bu izotermier için kinetik sabitler belirlenmiştir. Freundlich izotermi için $K=8,47 \cdot 10^3$ ve $n=3,97$ olarak langmuir izotermi için ise $a=0,018$ ve $K=2,81$ olarak belirlenmiştir.

Aynı çalışmalar asitle muamele edilerek aktifleştirme işlemine tabi tutulmuş adsorbent ile de yapılmıştır. Fakat aktifleştirme işleminin montmorillant için verimde herhangi bir artışa neden olmadığı hatta verimi olumsuz olarak etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca bu adsorbent ile yapılan çalışmalarda yüksek miktarda desorpsiyon meydana gelmiş ve denge konsantrasyonunun belirlenmesi zorlaşmıştır. Bu durum aktifleştirme işleminin kilin por yapısını bozduğu ve adsorbe olan moleküllerin kolayca tekrar suya geçtiği izlenimini doğurmuştur.

Yapılan bu çalışma doğada bol miktarda bulunan ve maliyeti düşük olan montmorillant mineralinin sulardan ağır metal gideriminde adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Ardalı, Y., 1990. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118s
- B. S. Krishna, D. S. R. Murty, B. S. Jai Prakash, 2001. "Surfactant-Modified Clay as Adsorbent for Chromate", Appl Clay Sci, 20, 1-2, 65-71.
- Babel S., Kurniawan T. A., 2003. "Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review", J Hazard Mater, 97, 1-3, 219-243.
- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res, 33: 2469-79.
- Barlett, R. J. and Kimble, J. M., 1976. "Behaviour of Chromium in Solis-II, Hexavalent Forms", J Environ Qual, 5.
- Bayrak , E.H., 2006. Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı , Yüksek Lisans Semineri, Sivas
- Bhatnagara, A. and Sillanpää, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296
- Bigersson B, Sterner O, Zimerson, E. Chemie und gesundheit, 1988. Eine Verst 2nd liche einführung in die toxikologie. VCH Verlagsgesellschaft.
- Bueno, B.Y.M., Torem, M.L., Molina, F. And De Mesquita, L.M.S. 2008. Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. *Minerals Engineering*, 21; 65-75.
- Bulut, Y., Aydın, A.H. ve Tez, Z., 2002. Ceviz ağacı talaşı ile çözeltilerden toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması. XVI. *Ulusal Kimya Kongresi*, Selçuk Üniversitesi, Konya, s. 65
- Çay, S. ve Uyanık, A., 2002. Fabrika atığı çayların ağır metal adsorpsiyonu için hazırlanması. XVI. *Ulusal Kimya Kongresi*, Selçuk Üniversitesi, Konya, s. 109
- Deepa, K. K., Sathishkumar, M., Binupriya, A.R., Murugesan, G.S., Swaminathan, K. and Yun, S.E. 2006. Sorption of Cr(VI) from dilute solutions and wastewater by live and pretreated biomass of *Aspergillus flavus*. *Chemosphere*, 62; 833-840.
- Demir, E. ve Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara ve Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Sivas.
- Dinçsoy, R, Hamutoğlu. AB, Cansaran-Duman D, Aras S. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*.
- Doğan, A., 1989. Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Duffus JH, Worth HGJ. 1996. Fundamental toxicology for chemists. UK: Royal Society of Chemistry Information Services.
- Erkut, E., 2008. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyar Madde Giderimi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

- Ghaedi M, Asadpour E, Vafaie A. 2006. Sensitized spectrophotometric determination of Cr (III) ion for speciation of chromium ion in surfactant media using Alpha-Benzoin Oxime. *spectrochim. Acta*,; 63: 182-88.
- Griffin, R.A., Au, K. A. and Frost, A.A. 1977. "Effect of pH Adsorption of Chromium from.
- Gül, T., 2001. "Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma", Yüksek Lisans Tezi , GYTE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze / Kocaeli.
- Günaydın, F., Özer, A., Altundoğan, H.S., Erdem, M., Tümen, F., 1999. "The Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Zinc Extraction Residue", *Environ Technol*, 20, 405-411,
- Horsfall MJ, Spiff AI. 2005. Effects of temperature on the sorption of Pb⁺² and Cd⁺² from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electron J Biotechnol*, 8: 143–50.
- Huang, C. and Wu, M., 1975. "Chromium Removal by Carbon Adsorption", *Journal WPFC*, 47:10, 2437-2446.
- İleri R. 2000. Çevre Biyoteknolojisi. 1. Baskı. Adapazarı: Değişim Yayınları, 501-22.
- Jiang J., Xu R., Wang Y., Zhao A., 2008. "The Mechanism of Chromate Sorption by Three Variable Charge Soils", *Chemosphere*, 71, 8, 1469-1475.
- Kahvecioglu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S. 2003. Metallerin Çevresel Etkileri-I. *Metallurji*, 136: 47-53.
- Kayacan, S., 2007. "Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması", Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans Tezi , Ankara.
- Kaneko, S., Tsukamoto, K. and Imoto, F., 1978. "Adsorption Characteristics of Chromium (VI) on Coprecipitated Silica Titania Gel", *Nippon Kagaku Kaishi*, 9.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., 1994. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları , Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, p:148-175.
- Kuber, C., Bhainsa, S.F. and D'Souza. 2008. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 99; 3829-3835.
- Liang Y, Zhao ZH, Li QM, Cui FL, Liu GG. 2007. Study on preconcentration of trace copper using microcrystalline triphenyl-methane loaded with Malachite Green. *Chin J Chem*, 25: 521-26.
- Liu, L., Li, W. and Liu, Q., 2014. Recent development of antifouling polymers: Structure, evaluation, and biomedical applications in nano/micro-structures. *Wiley Interdisciplinary Reviews - Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 6, 599–614
- M. Erdem, H. S. Altundoğan and F. Tümen, 2004. "Removal of Hexavalent Chromium by Using Heat-Activated Bauxite", *Miner Eng*, 17, 1045-1052.
- Macaskie, L.E. and Dean, A.C.R., 1989. Microbial metabolism, desolubilization and deposition of heavy metals: Metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Advances in Biotechnological Processes*, 12, 159–201.
- Majdan, M., Maryuk O., Pikus S., Olszewska E., Kwiatkowski R., Skrzypek H., 2005. "Equilibrium, FTIR, Scanning Electron Microscopy and Small Wide Angle X-

- RayScattering Studies of Chromates Adsorption on Modified Bentonite”, J Mol Struct, 740, 1-3, 203-211,.
- Maretto, M., Blanchi, F., Vignola, R., Canepari, S., Baric, M., Iazzoni, R., Tagliabue, M. and Papini, M.P., 2004. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. *Journal of Cleaner Production*, 77, 22–34.
- Metcalf and Eddy, 2003. “Wastewater Engineering” McGraw Hill, New York.
- Mustafa M. S., Khan S., Zaman M. I., Husain S. Y., “The Role of Pb²⁺ İons Doping in The
- Nikoloski, A.N. and Ang, K.-L., 2014. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 35, 369–389.
- Özdemir Hİ. 1981. Genel Anorganik ve Teknik Kimya. İstanbul: Matbaa Teknisyenleri Basımevi.
- Özyay, G., 2012. “Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum,.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O., 1985. ”Adsorption and Ion Exchange”, Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, 6th Ed., **McGraw-Hill**, 16.1 - 16.47.
- Pollard, S.J.T., Fower, G.D., Sollars, C.J. ve Perry, R., 1992. Lowcost Adsorbents for Waste and Waste Water Treatment, A Review, Sci. Total Envir., 116:31-52.
- Rubin, Alan, J., 1974. “Aqueous-environmental chemistry of met als”, ann arbor science publishers inc.
- S.X. Liu, X. Chen, X.Y. Chen, Z.F. Liu, H.L. Wang, 2007. ”Activated Carbon with Excellent Chromium(VI) Adsorption Performance Prepared by Acid–Base Surface Modification”, J Hazard Mater, 141, 1, 315-319.
- Sand, L.B. and Mumpton, F.A., 1978, Natural Zeolites, occurrence, properties, use. Washington, DC. Pergamon Press, New York, *Mineralogical Society of America*, 4, 45.
- Sawyer, C. N. Ve McCarty P. L. 1978. Chemistry For Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Seader, J.D. ve Henley, E.J., 1998. Separation process principles, John Willes and Sons, Inc., New York, USA
- Sencan, S., 2001. “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi” , Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176
- Sittig, M., 1973. “Pollution Removal Handbook”, Noyes Data Corp, England,.
- Srivastava, S. and Thakur, I.S. 2006. Evaluation of bioremediation and detoxification potentiality of *Aspergillus niger* for removal of hexavalent chromium in soil microcosm. *Soil Biology & Biochemistry*, 38; 1904-1911.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4. Baskı, DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir
- Taştan, Ertit Burcu. 2008. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Atıksulardan Bakır (II), Nikel(II), Krom(VI) ve Reaktif Boyar Madde Gideriminde *Aspergillus* sp. Kullanımı Yüksek Lisans Tezi.

- Tee, T.W. and Khan, A.R.M., 1988. Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environmental Technology Letters*, 9, 1223–1232.
- Toprak, R., Girgin İ., 2000. “Aktifleştirilmiş Klinoptilonit ile Deri Sanayi Atıksularından Kromun Giderilmesi”, *Türk J Engin Environ Sci*, 24, 343-351.
- Turan, T. 2012. “Pilot süt fabrikası atıksularının membran biyoreaktörde arıtılması” Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim dalı, Erzurum,
- Tümen, F., Arslan, N. ve Bildik, M., 1987. “Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması”, Çevre-87 Sempozyumu, EBSO-İzmir,.
- Uğurlu, M., Gürses, A. ve Yalçın, M., 2003. Uçucu kül kullanılarak bazı inorganik iyonların kağıt atık sularından giderimi. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 223–231.
- Weber, W.J. ve Moris, J.C., 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J.San. Engt. Div.*, 89: 31-39
- Williams, D.J., 1971. *Polymer Science and Engineering*. Prentice Hall, New York, *International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences*, 414 p.
- Yavuz, Y., 1998. Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Erzurum’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Ertuğrul Gazi ilköğretimin de ve lise öğrenimimi Adnan Menderes Süper Lisesi’nde tamamladım. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’ne başladım.2013 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Dalı’nda yüksek lisans programına kayıt oldum.