



**BAYBURT TAŞI KULLANILARAK ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Kübra ÖKSÜZ

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı
Doç. Dr. Beyhan KOCADAĞİSTAN**

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAYBURT TAŞI KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİ
İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

Kübra ÖKSÜZ

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

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**BAYBURT TAŞI KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Beyhan KOCADAĞIŞTAN danışmanlığında, Kübra ÖKSÜZ tarafından hazırlanan bu çalışma 11/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı-Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Alper Erdem Yılmaz

İmza:

Üye: Doç. Dr. Beyhan KOCADAĞIŞTAN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu. 18.07.2019 tarih ve. 29. / . . 69 nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAYBURT TAŞI KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Kübra ÖKSÜZ

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

Danışman: Doç. Dr. Beyhan KOCADAĞIŞTAN

Bu çalışmada, sulu çözelti içerisindeki kurşun nitrat metal tuzunun düşük maliyetli volkanik tüf sınıfından kolay bulunabilen sarı Bayburt taşı ile adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi incelenmiştir. Laboratuvar koşullarında kesikli yapılan denemelerde farklı giriş kurşun konsantrasyonu, adsorbent miktarı, pH değerleri, sıcaklık ve karıştırma hızları çalışılmıştır. Adsorbent olarak kullanılan Bayburt taşına ait BET, FTIR analizleri, Zeta potansiyeli değerleri ve SEM görüntüleri karakterizasyon hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon çalışmasında optimum deney koşullarını belirlemek için 0.1-10 g/L aralığında giriş adsorbent miktarları ve 10-200 mg/L aralığında giriş kurşun konsantrasyon değerleri alınarak, 2-8 pH aralıklarında, 25°C, 30°C, 35°C sıcaklıklarda ve 60 dakikalık temas süresince denemeler yapılmıştır. Çalışmada; başlangıç pH değeri 5, sıcaklık 35°C, giriş kurşun konsantrasyonu 10 mg/L, karıştırma hızı 200 rpm ve adsorbent konsantrasyonu 10 g/L olarak alınarak %85'lik adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği verilerini hesaplamak için, 25°C, 30°C, 35°C'de yalancı-birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller kullanılmıştır. Hesaplanan katsayılar göre, çalışmanın yalancı birinci dereceden modele uyduğu ispatlanmıştır. Çalışmanın izoterm modelini belirlemek için sıcaklığa bağlı olarak izoterm katsayıları hesaplanarak Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Korelasyon katsayıları ve R^2 değerleri bulunarak $R^2 \geq 0,99$ değerleri ile çalışmanın Freundlich izotermine uygunluğu bulunmuştur. Sarı Bayburt taşı ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının deney sonuçlarına göre malzemenin ekonomik oluşu, uygulanabilirliği ve giderim verimi açısından iyi bir adsorbent olduğu ispatlanmıştır.

2019, 88 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal giderimi, Bayburt taşı.

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF LEAD REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS BY ADSORPTION METHOD USING BAYBURT STONE

Kübra ÖKSÜZ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Beyhan KOCADAĞISTAN

In this study, the removal of lead nitrate metal salt in aqueous solution from the low cost volcanic tuff class by means of adsorption method with yellow Bayburt stone was investigated. In batch tests, different lead concentration, adsorbent amount, pH values, temperature and mixing speeds were studied. BET, FTIR analysis, zeta potential values and SEM images of Bayburt stone used as adsorbents provide information about characterization. In order to determine the optimum experimental conditions in the adsorption study, the input adsorbent amounts in the range of 0.1-10 g L⁻¹ and the input lead concentrations in the range of 10-200 mgL⁻¹ were taken, at pH ranges 2-8, at 25°C, 30°C, 35°C and Trials were performed during the 60 minute contact. Study; initial pH value 5, temperature 35 °C, input lead concentration 10 mgL, stirring speed 200 rpm and adsorbent concentration 10 gL⁻¹ were taken as 85% adsorption efficiency was obtained. Pseudo-first order and pseudo second order models were used to calculate adsorption kinetics data at 25°C, 30°C, 35°C. According to the calculated coefficients, the study proved to be a false second order model. In order to determine the isotherm model of the study, isotherm coefficients were calculated according to temperature and their suitability to Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherm models were investigated. Correlation coefficients and R² values were found to be compatible with Freundlich isotherm with R²≥0.99. According to the results of the adsorption study carried out with yellow Bayburt stone, the material proved to be a good adsorbent in terms of its economic efficiency, applicability and removal efficiency.

2019, 88 pages

Keywords: Adsorption, heavy metal removal, Yellow Bayburt stone.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam sırasında, çalışmamın her aşamasında ilgi ve desteğini benden esirgemeyen, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Beyhan KOCADAĞIŞTAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Labaratuvar çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN'a ve Sayın Prof. Dr. Hanefi BAYRAKTAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında ve tez yazım aşamasında beni cesaretlendiren tecrübelerinden ve yardımlarından çokça faydalandığım ve her konuda bana destek olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL'a, deneysel çalışmalarımda beni yalnız bırakmayan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Baybars Ali FİL'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim CENGİZ'e, Sayın Arş. Gör. Onur SÖZÜDOĞRU'ya, Sayın Yeşim DEDE SAĞSÖZ'e ve Sayın Gülsüm AKCA AKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Adsorbent temininde yardımcı olan ve her daim yanımda olan dayım Sayın Hamza GİRGİN'e, tez çalışmamda desteklerini benden esirgemeyen Bayburt Belediyesi Temizlik İşleri Müdürü Sayın Abdulvahap SİLSÜPÜR'e canı gönülden teşekkür ederim.

Ayrıca, benim bu aşamalara gelmemde en büyük emeğe sahip olan annem Sayın Zeynep ÖKSÜZ'e ve yüksek lisans yapmaya beni teşvik eden babam Sayın Bilal ÖKSÜZ'e, bana olan sevgi, güven ve sabırlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kübra ÖKSÜZ

Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Ağır Metaller ve Etkileri	3
2.1.1. Kurşun (Pb)	5
2.1.1.a. Kurşunun kullanım alanları	7
2.1.1.b. Kurşun kirliliğinin kaynakları ve etkileri	8
2.2. Atık Sulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri	10
2.2.1. İyon değiştirme yöntemi.....	10
2.2.2. Kimyasal çöktürme yöntemi	11
2.2.3. Elektrodializ yöntemi	11
2.2.4. Ters-osmoz yöntemi	11
2.2.5. Ultrafiltrasyon yöntemi	11
2.2.6. Sıvı membran ayırma yöntemi	12
2.2.7. Adsorpsiyon yöntemi	12
2.3. Adsorpsiyon Türleri	14
2.3.1. Fiziksel adsorpsiyon	14
2.3.2. Kimyasal adsorpsiyon	15
2.3.3. Değişim adsorpsiyonu	15
2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	15
2.4.1. Adsorbentin yüzey alanı	16
2.4.2. Adsorbentin gözenek büyüklüğü	16
2.4.3. Adsorbatın iyon yükü	16

2.4.4. Adsorbatın molekül büyüklüğü	16
2.4.5. Adsorbatın çözünürlüğü	17
2.4.6. Adsorbatın diğer özellikleri.....	17
2.4.7. Çözeltinin pH değeri	17
2.4.8. Çözelti karışımları	17
2.4.9. Sıcaklık.....	18
2.4.10. Basınç	18
2.4.11. Yüzey gerilimi	18
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	18
2.5.1. Langmuir izoterm modeli.....	19
2.5.2. Freundlich izoterm modeli	20
2.5.3. BET (Brunauer-Emmet-Teller) izoterm modeli.....	21
2.5.4. Temkin izoterm modeli	22
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği	23
2.6.1. Lagergren (yalancı birinci mertebe) kinetik modeli.....	23
2.6.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik denklem modeli.....	25
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	26
2.8. İlgili Çalışmalar	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Adsorbat	35
3.1.2. Adsorbent	35
3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler	35
3.1.4. Kullanılan cihaz ve aletler	35
3.2. Yöntem	36
3.2.1. Adsorbentin hazırlanması	36
3.2.2. Adsorbat çözeltinin hazırlanması	37
3.2.3. Adsorpsiyon denemeleri.....	37
3.2.4. Temas süresi	39
3.2.5. Sıcaklığın etkisi	39
3.2.6. Adsorbent miktarının etkisi	39
3.2.7. Karıştırma hızının etkisi	39

3.2.8. pH etkisi	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1. Adsorbent Bayburt Taşının Yapısı	41
4.2. Bayburt Taşının Karakterizasyonu	42
4.2.1. Sarı Bayburt taşına ait adsorpsiyon öncesi ve sonrasında SEM görüntüleri.....	42
4.2.2. Bayburt taşına ait EDS görüntüleri	45
4.2.3. Bayburt taşına ait FT-IR görüntüleri	45
4.2.4 Zeta potansiyeli	46
4.2.5. Bayburt taşına ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut analizi	47
4.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	47
4.4. Girişteki Kurşun Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimine Etkisi	48
4.5. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Verimine Etkisi	50
4.6. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	53
4.7. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Verimine Etkisi	56
4.8. Sıcaklık Değişimlerinin Adsorpsiyona Olan Etkisi.....	59
4.9. İzoterm Çalışmaları	62
4.9.1. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri	63
4.10. Kinetik Çalışmaları.....	68
4.10.1. Birinci mertebeden kinetik denklemi	69
4.10.2. İkinci mertebeden kinetik denklemi	75
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	90

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG°	Serbest enerji değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
b	Adsorpsiyon enerji sabiti
BET	Brunauer-Emmet-Teller Adsorpsiyon İzotermi
C_e	Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu
C_s	Çözeltideki adsorbatın doyumluk konsantrasyonu
h	Sorpsiyon hız sabiti
K	Çözelti ile adsorbent yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
k_1	Lagergren kinetik hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece hız sabiti
K_c	Denge sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti
m	Adsorbentin kütlesi
n	Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti
q_e	Dengede, adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı
Q_{max}	Birim adsorbent üzerine adsorplanan maksimum madde miktarı
Q_0	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi
R	Gaz sabiti
t	Adsorpsiyon süresi
T	Mutlak Sıcaklık
V_{pore}	Ortalama Gözenek Hacimleri
x	Adsorplanan madde miktarı
X_e	Denge anında giderilmiş adsorbent konsantrasyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kurşunun fiziksel görünümü	6
Şekil 2.2. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun katı fazda gerçekleşmesi	13
Şekil 2.3. Adsorbentin içerisinde ve yüzeyinde oluşan gözenek ve film difüzyonu	13
Şekil 2.4. Freundlich adsorpsiyon izotermi	21
Şekil 2.5. BET izoterminin gösterimi	22
Şekil 2.6. Lagergren modeli denkleminin kullanılmasıyla elde edilen zamanın log ($q_e - q$)'ye göre grafiği	24
Şekil 2.7. Yalancı ikinci derece kinetik modeli denkleminin kullanılmasıyla elde edilen zamanın t/q 'ya göre grafiği	26
Şekil 3.1. Bayburt taşının öğütülmeden önceki ve öğütüldükten sonraki görüntüsü	37
Şekil 3.2. Kurşun çözeltisine ait kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 4.1. Adsorpsiyon işlemi öncesi Bayburt taşına ait SEM görüntüleri	43
Şekil 4.2. Adsorpsiyon sonrası bayburt taşına ait SEM görüntüleri	44
Şekil 4.3. Bayburt taşına ait EDS oranları ve görüntüleri	45
Şekil 4.4. FT-IR görüntüleri	46
Şekil 4.5. Zeta potansiyeli	47
Şekil 4.6. Temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi	48
Şekil 4.7. 25°C de kurşun konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	49
Şekil 4.8. 30°C de kurşun konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	49
Şekil 4.9. 35°C'de kurşun konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	49
Şekil 4.10. 10 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi	50
Şekil 4.11. 25 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi	51
(pH: 5, Giriş	51
Şekil 4.12. 50 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi	51
Şekil 4.13. 100 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi	52
Şekil 4.14. 200 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi	52
Şekil 4.15. 25 mg/L'de pH'ın adsorpsiyon verimine etkisi	53
Şekil 4.16. 50 mg/L'de pH'ın adsorpsiyon verimine etkisi	54

Şekil 4.17. 100 mg/L’de pH’ın adsorpsiyon verimine etkisi	54
Şekil 4.18. 150 mg/L’de pH’ın adsorpsiyon verimine etkisi	55
Şekil 4.19. 200 mg/L’de pH’ın adsorpsiyon verimine etkisi	55
Şekil 4.20. 25 mg/L’de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	57
Şekil 4.21. 50 mg/L’de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	57
Şekil 4.22. 100 mg/L’de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	58
Şekil 4.23. 150 mg/L’de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	58
Şekil 4.24. 200 mg/L’de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	59
Şekil 4.25. 10 mg/L’de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	60
Şekil 4.26. 25 mg/L’de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	60
Şekil 4.27. 50 mg/L’de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	61
Şekil 4.28. 100 mg/L’de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	61
Şekil 4.29. 200 mg/L’de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.30. 25°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Langmuir izoterm doğruları (pH: 5).....	63
Şekil 4.31. 30°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Langmuir izoterm doğruları (pH: 5).....	64
Şekil 4.32. 35°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Langmuir izoterm doğruları (pH: 5).....	64
Şekil 4.33. 25°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Freundlich izoterm doğruları (pH: 5)	65
Şekil 4.34. 30°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Freundlich izoterm doğruları (pH: 5)	65
Şekil 4.35. 35°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Freundlich izoterm doğruları (pH: 5)	66
Şekil 4.36. 25°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Tempkin izoterm doğruları (pH: 5).....	66
Şekil 4.37. 30°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Tempkin izoterm doğruları (pH: 5).....	67
Şekil 4.38. 35°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Tempkin izoterm doğruları (pH: 5).....	67

Şekil 4.39. 25°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	69
Şekil 4.40. 25°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	70
Şekil 4.41. 25°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	70
Şekil 4.42. 25°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	71
Şekil 4.43. 30°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	71
Şekil 4.44. 30°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	72
Şekil 4.45. 30°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	72
Şekil 4.46. 30°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	73
Şekil 4.47. 35°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	73
Şekil 4.48. 35°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	74
Şekil 4.49. 35°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	74
Şekil 4.50. 35°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	75
Şekil 4.51. 25°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	75
Şekil 4.52. 25°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	76
Şekil 4.53. 25°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	76
Şekil 4.54. 25°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	77

Şekil 4.55. 30°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	77
Şekil 4.56. 30°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	78
Şekil 4.57. 30°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	78
Şekil 4.58. 30°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	79
Şekil 4.59. 35°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	79
Şekil 4.60. 35°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	80
Şekil 4.61. 35°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	80
Şekil 4.62. 35°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı endüstriler ve bu endüstrilerden kaynaklanan ağır metal türleri	5
Çizelge 2.2. Kurşun metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Çizelge 2.3. R_L değerleri ve izoterm tipleri	20
Çizelge 4.1. Sarı Bayburt taşına ait teknik analiz değerleri	41
Çizelge 4.2. Bayburt taşı adsorbentine ait izoterm model sabitleri	67
Çizelge 4.3. 25°C sıcaklıkta yalancı birinci kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli katsayıları.....	82
Çizelge 4.4. 30°C sıcaklıkta yalancı birinci kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli katsayıları.....	82
Çizelge 4.5. 35°C sıcaklıkta yalancı birinci kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli katsayıları.....	83

1. GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusuna bağlı olarak sürekli gelişen endüstriyel faaliyetler pek çok zararlı atık oluşumuna neden olmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin artması sonucu çevreye zarar veren kirleticilerin başında da ağır metaller gelmektedir.

Önemli kirleticiler arasında yer alan ağır metaller, atık olarak karıştığı su, toprak ve hava ortamlarında toksik etki göstermekle birlikte canlı organizmaların bünyesinde birikerek canlı yaşamını da tehdit etmektedir. Bırakıldıkları ortamlarda gerek yüzey sularında gerekse yağmur suları vasıtasıyla yer altı sularına karışarak su ortamlarında kirlilik oluşturmaktadır. Bunun sonucunda da bu ortamların kullanma suyu ya da temiz su olma özelliklerini bozmaktadırlar. Metal iyonları aynı zamanda suyun asitliğini değiştirmekte ve pH değerinin düşmesine sebep olmaktadır. Örneğin; su ortamındaki ağır metaller hayvanlar, bitkiler ve su faunası tarafından depolanarak besin zincirlerinde toksik etki gösterebilmektedir.

Atık sularında ağır metal içeren çimento, metal kaplama, demir-çelik, seramik, matbaacılık, cam endüstrileri, maden işletmeleri, çöp ve atık yakma tesisleri çevre kirliliğini artırmakta ve ekolojik dengeyi bozmaktadır. Bu endüstriler kullandıkları ağır metallere dolayısıyla atıklarında kobalt, civa, bakır, demir, çinko, krom, kurşun, kadmiyum, arsenik ve gümüş bulundurmaktadır. Bu atıksuların herhangi bir arıtım prosesine tabii tutulmadan alıcı ortamlara verilmesi göl, nehir, deniz ve okyanusta yaşayan canlılara ve bu suları kullanan canlı sistemlerine zarar vermektedir. Bu nedenlerle endüstriyel kuruluşlar açısından bu ağır metal içeren atıksuları arıtmak kaçınılmaz hale gelmiş olup, bunun için maliyeti düşük ve kolay uygulanabilir arıtım süreçleri belirlemek amacıyla günümüzde birçok bilimsel çalışma yapılmaktadır.

Kurşun çevrede en fazla kirlilik oluşturan ve endüstrilerde yaygın olarak kullanılan oldukça zararlı ağır metallere birisidir. Su borularının, yiyecek kaplarının ve tel kablolarının kurşunla kaplanması, akümülatör, ergitme, kurşun alkali ve batarya üretimi,

kurşun işlenmesi ve madenciliği, kurşunlu boya kullanımı ve yapımı gibi birçok işlem kurşun kirliliğine neden olmaktadır. Ayrıca kurşunlu benzin kullanımından dolayı egzoz gazlarıyla atmosfere salınan kurşunun bir kısmı yağışlarla birlikte toprağa ve suya karışmakta, bir kısımda aerosoller üzerinde depolanarak solunum yolu ile biyolojik sistemlere girmektedir. Ayrıca böbrek, karaciğer, kemik ve kaslarda birikerek insan vücudunda birçok rahatsızlığa sebebiyet vermektedir. Bu nedenle kurşun, atıksulardan giderimi istenen ağır metallerin başında gelmektedir.

Ağır metallerin atıksulardan giderilmesinde hangi arıtım sürecinin uygulanacağı ağır metalin türüne, derişimine ve suda bulunma şekline bağlıdır. Bunlardan bir veya birkaçı kullanılarak atıksulardaki ağır metaller belirli deşarj limitlerine düşürölerek alıcı ortamlara verilmektedir. Etkin ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle atıksulardan ağır metal gideriminde en önemli arıtım metodu adsorpsiyon olup, günümüzde atıksulardan ağır metal gideriminde düşük maliyeti sebebiyle adsorpsiyon çalışmalarında doğal maddelerin kullanımı daha yaygın bir hale gelmiştir.

Bu çalışmada, Bayburt ili sınırları içerisinde yaygın ve kolay bir şekilde bulunabilen Bayburt taşı, sularda kirlilik oluşturan ve ağır metal grubundan olan Pb^{2+} iyonlarının, atıksulardan kesikli adsorpsiyon çalışması ile uzaklaştırılmasında doğal adsorbent olarak kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ağır Metaller ve Etkileri

Ağır metaller, özgül ağırlığı 5 g/cm^3 'ten yüksek olan metaller olarak tanımlanmaktadır. Başlıca ağır metaller; kurşun, demir, kadmiyum, nikel, civa, krom, çinko, kobalt ve bakır olarak sıralanabilirken, doğada 60'tan fazla ağır metal ve bileşimleri bulunmaktadır. Bunlar doğada çoğunlukla silikat, karbonat, sülfür ve karbonat formlarda bulunabilmektedir (Çelik 2014).

Ağır metaller nedeniyle kirliliğe maruz kalan atıksular, genellikle asidik karakterli, biyolojik oksijen değeri BOİ değeri düşük olup bu suyu yaşam alanı ve kullanma suyu olarak seçmiş olan canlı organizmalar için toksik etkiye sahip olan ve atıksuların biyolojik arıtımını sağlayan mikroorganizmaların ölümüne sebep olabilen inorganik nitelikteki sulardır (Deniz 2010).

Su kaynaklarının ağır metal içermelerinin sebebi başta endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar olup, ayrıca asit yağmurları ve toprağın bileşimindeki ağır metallerin sular yardımıyla çözülmeleri sonucu göl, nehir ve yeraltı sularına taşınmalarıdır. Bu süreçte ağır metallerin sulara karışmasıyla birlikte yoğunlukları oldukça azalarak sülfür, sülfat ve karbonat formlarında katı bileşikler yaparak su tabanına çökerler ve sonrasında burada oldukça zenginleşirler. Adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olan bu sediment tabakası nedeniyle doğada suların ağır metal konsantrasyonunun sürekli artış göstermesine sebep olmaktadır (Dikmen 2008).

Ayrıca ağır metaller, insan faaliyetleri sonucu oluşan katı atık sahalarının çöp sızıntı sularında ve maden sahalarından sızan sularda da bulunmaktadır. Bu atıksular, doğrudan ya da dolaylı olarak su kaynaklarına ulaşmakta ve ağır metallerin birikmelerine sebep olmaktadır. Deşarj noktasından oldukça uzaklıkta dahi kirliliklerini koruyabilmekte ve biyolojik olarak bozunuma uğramamaktadırlar (Filiz 2007).

Ağır metaller, canlıların yaşam döngüsünde de önemli bir yere sahiptir. İnsan vücuduna gıdalar, içme suyu ve solunum yardımıyla girerler. Yaşamsal ve yaşamsal olmayan ağır metaller olmak üzere gruplandırılmaktadır. İnsan yaşamının devamı için bazı ağır metaller iz elementler gibi (çinko, demir, potasyum, sodyum, kalsiyum, selenyum, bakır vb.) insan vücudu için gerekli olup insan vücudundaki redoks tepkimelerinde etkin görev almakta ve enzimlerin yapısal bileşimine katılarak ozmotik basıncı düzenlemektedir (Aşkal 2014).

Ağır metaller sularda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları halinde bile canlılarda hastalıklara ve ölümlere neden olabilmekte ve önemli kirleticilerin başında geldikleri bilinmekte olup oldukça toksik ve kanserojen maddelerdir. Canlı organizmaların hücrelerinden kolaylıkla atılamadıklarından birikme eğilimi göstermektedirler. Toprak, hava ve su ortamlarındaki ağır metaller bitkilere, bitkiler vasıtasıyla da besin zincirindeki döngüde yer alan hayvanlar ve insanlar üzerinde etkin olabilmektedirler. Metal kirliliğinin etkin olduğu ortamlardan doğrudan ya da besin zinciri yoluyla dolaylı olarak ağır metallerin canlı bünyelerine alınmaları ve depo edilmeleri, atılmalarından çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Örneğin; su ortamında varlığını sürdüren balıkların, ıstakozların, midyelerin ve istiridyelerin vücutlarında birikebilmekte, balıkların solungaçlarında çökelme, dokularında ve kanlarında birikme şeklinde ortaya çıkabilmektedirler. Suda yaşayan mikroorganizmalar ağır metallere karşı çok hassas olup tuzlu su canlı faunası tatlı sudakilere göre daha dayanıklıdır. Besin zinciri yoluyla insan vücuduna giren ağır metalce zengin besinler insan vücudunda ağır metal konsantrasyonunu artırabilmektedir (Çelik 2014).

Ağır metaller, insanlarda sinirsel, zihinsel ve hormonal aktiviteleri etkileyerek insanların yaşam standartlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Bunların yanı sıra genlerin değişmesine, alerjik reaksiyonlara ve canlı vücudunda faydalı olan bakterilerin ölümüne neden olmaktadır (Siegel 2002).

Zehirleyici özelliklerine ve canlı yaşamı üzerinde büyük ölçüde tehlike oluşturmalarına rağmen teknolojik önemi dikkate alındığında endüstriyel kuruluşlarda ağır metal

kullanımı geniş ölçüde yer kaplamaktadır. Ağır metal kirliliği birçok endüstrinin atıksuyunda bulunmaktadır. Başlıcaları; metal endüstrileri, maden endüstrileri ve sanayi kuruluşlarıdır (Çelik 2014). Ülkemizde yaygın olarak bulunan endüstriyel kuruluşlardan kaynaklanan ağır metal türleri Çizelge 2.1’de verilmektedir (Dikmen 2008).

Çizelge 2.1. Bazı endüstriler ve bu endüstrilerden kaynaklanan ağır metal türleri

Endüstri	Pb	Cd	Cr	Hg	Cu	Zn	Sn	Ni
Demir-Çelik	+	+	+	+	+	+	+	+
Kâğıt	+	-	+	+	+	-	-	+
Petrokimya	+	+	+	+	-	+	+	-
Gübre	+	+	+	+	+	+	-	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	+	+	-	+	+	-
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+
Madencilik	+	+	+	+	+	+	-	+
Metal Alaşımı	+	+	+	-	+	+	+	+

Bu endüstrilerde bazı metaller eser miktarda bazıları da üst sınır değerlerin üzerinde oldukça toksik olabilmektedir. Bazıları çok az miktarda bile toksik etki göstermektedir. Örneğin; kurşun borulardan dolayı içme suyuna ağır metal bulaşması ile ağır metal zehirlenmeleri görülebilmektedir (Çelik 2014). Bu endüstrilerin hepsinde bulunan Pb çok önemli bir kirleticidir.

2.1.1. Kurşun (Pb)

Mısırlılar tarafından M.Ö. 3000 yılında bulunan kurşun, kullanılan en eski ağır metallerdendir. Tarih boyunca kurşun yaygın olarak işletilen ve kullanılan bir metal olmuştur. Türkiye’de de kurşun kullanımı milattan öncesine dayanmaktadır. Balıkesir’deki Balya-Karaaydın madeni bilinen ilk kurşun üretiminin yapıldığı yerdir (Türkyılmaz 2011).

Kurşun kendine has tadı ve kokusu olmayan, parlak mavimsi gri renkte bir metal olup, hava ile etkileşime girdikten sonra matlaşmaktadır. Kurşun ağır metalinin görünüşü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kurşunun fiziksel görünümü

Kurşun, yüksek yoğunlukta, düşük erime sıcaklığına sahip, ısı ve elektrik iletkenliği düşük olan, korozyona karşı oldukça dayanıklı, kolay şekil alabilen yumuşak bir metaldir. Kurşun metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Akgül 2009).

Çizelge 2.2. Kurşun metalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom numarası	82
Atom ağırlığı	207,20
Yoğunluğu, gr/cm ³	11,34
Kristal yapısı	Kübik
Molar Hacmi	18,26
Erime noktası, C	327,4
Kaynama noktası, C	1751
Elektrik iletkenliği (Ag100 kabul edilerek)	7,68
Yükseltgenme seviyeleri	(⁺⁴)(⁺²)

Buharlaşma entalpisi, kJ/mol	178
İyonlaşma enerjisi, kJ/mol	715,6

Yer kabuğunda 12,5 g/ton kurşun bulunmaktadır. Doğada en çok rastlanan kurşun cevherleri sülfür minerali galen (PbS) olup, diğer kurşun cevherleri ise galenin oksitlenmiş ürünleri anglezit (PbSO₄) ve serüsit (PbCO₃). Dünyada iki şekilde kurşun üretimi yapılmaktadır. Kurşunun cevherlerinden birincil (primer) kurşun üretimi yapılırken, ikincil (sekonder) kurşun üretimi ise hurda dönüşümlerinden yapılmaktadır. Bunun yanısıra kurşun beş çeşit oksit oluşturma özelliğine sahiptir. En dayanıklısı kurşun monoksit PbO olmak üzere bunlar; Pb₂O, PbO₂, PbO₄ ve Pb₂O₃'tür (Güneren 2010; Çelik 2014).

Dünya'da 100 milyon ton civarında olan kurşun rezervinin çoğu ABD, Çin, Avustralya, Kanada ve Kazakistan'da bulunmaktadır. Türkiye'de ise 0,8 milyon ton civarında olduğu bilinen kurşun rezervinin çoğu Karadeniz Bölgesi'nde, Batı Anadolu'da ve Keban'da bulunmaktadır (Güneren 2010)

2.1.1.a. Kurşunun kullanım alanları

Kurşun, insanlık tarihi boyunca kullanılan en eski metallere olması nedeniyle kullanım alanı oldukça geniştir. Kurşun ve ürünleri birçok alanda kullanılmaktadır. Bunları şöyle sıralayabiliriz;

- İnşaat sektörü; duvar kaplamalarında, çatı sistemlerinde, tesisat malzemesi ve kurşun boru yapımında, kaplamalarda,
- Makine imalat sanayi ve karayolu taşıtlar; otomobil, akümülatör ve muhtelif cihazların üretiminde,
- Haberleşme sanayi; telefon, telgraf ve elektrik kablolarının kaplamasında,
- Ambalaj sanayi; çeşitli ambalajların üretiminde, paket mühür kurşunu yapımında,
- Kimya sanayi; toz kurşun gresi, kurşun oksit, kurşun boroasilikat, kurşun kromat üretiminde,

- Ordu ve donanma sanayi; çeşitli silah, mermi çekirdeği ve muhimmat imalatı üretiminde alaşım olarak kullanılmaktadır.
- Diğer kullanım yerleri; Av saçması, lehim oluşumunda, anot olarak, aside dirençli depo iç yüzey kaplamalarında, tüplü televizyonda, X-ray cihazlarında, nükleer reaktörlerin dış yüzeyinde, oktan sayısını artırmak ve vuruntuyu önlemek amacıyla benzin katkı maddesi olarak kullanılmaktadır fakat birçok ülkede kurşunlu benzin kullanımı durdurulmuştur. Günümüzde şehir sularının taşınmasında PVC boru kullanımı yaygın olsa da geçmişte yaygın olarak bu boruların yapımında kurşun kullanılmıştır. Bu nedenle yaşı çok olan binalarda kurşun boruların varlığına rastlanmaktadır. Katkı maddesi olarak boya, vernik, sır, cam ve PVC üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca otomotiv ve elektrik-elektronik endüstrilerinin faaliyetlerinde, lastik üretiminde, tekstil, fotoğrafçılık, petrol rafinerisi, çimento üretimi, termik santraller, madencilik ve mineral, metal üretimi, seramik gibi endüstrilerde aktif olarak kullanılmaktadır (Yüce 1998; Akgül 2009; Güneren 2010).

2.1.1.b. Kurşun kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Kurşun, doğada eser miktarlarda olmasına karşın yaygın şekilde bulunan biyolojik sistemlere çeşitli yollarla giren zehirleyici özellikte bir metaldir.

Solunum, sindirim ve deriden emilim yoluyla canlı vücuduna girmektedir. Petrol içerisinde bulunan kurşunun motorlardan çıkan gazlarla atmosfere salınması, kurşunlu boyaların ve sigara içicilerin sebep olduğu ev içi havada kurşun konsantrasyonun artması sonucu duman ve buharın solunmasıyla akciğerler vasıtasıyla kana karışmaktadır. Atmosfere salınan kurşun bileşiklerinin yağışlarla yeryüzüne ulaşması ve tarım ilaçlarının kullanımı toprak mahsullerinde kurşunun depo edilmesine ve bu besinlerle insan vücuduna alınmasına sebep olur. Çapları 2,5 µm'nin altında ve uçucu olan kurşun partikülleri 7-30 gün civarında atmosferde kalabilirler. Rüzgâr ve çeşitli çevresel faktörlerle çok uzun mesafelere yayılabilirler. Kapalı otoparklar, petrol istasyonları, gişeler, geçitler, tamir bakım atölyeleri ve cadde/sokaklar egzoz salınımı sonucu kurşun konsantrasyonunun yüksek olduğu yerlerdir (Türkyılmaz 2011).

Çeşitli sanayi kuruluşlarının atık sularındaki ve taşıma tankerleri ile su borularındaki kurşun, içme sularına sızabilmektedir. Ayrıca seramik tabaklar, kurşun lehimli konserve kutuları, kişisel bakım ürünleri içeriğinde bulunması ve kristalden yapılmış züccaciye malzemelerinin yiyecek saklamakta kullanımı ile kurşun vücudumuza girmektedir.

Arıtma tesislerinden çıkan kurşun derişimi 0,005 mg/L'den daha düşük iken, su borularının korozyona uğramasıyla kurşun derişimi 0,1 mg/L'nin üzerine çıkabilmektedir. Bakırın tersine yüzey sularında bulunması gerekli olmayan kurşun, insan aktiviteleri, çevresel etkenler ve doğal süreçler ile içme suyunu kirletmekte ve sinir sistemine etki edip beyne ve böbreklere zarar verip insan sağlığını tehdit etmektedir. Kurşundan en çok etkilenen grup 0-6 yaş grubu çocuklar ve hamilelerdir. Gebelikte 12. haftadan itibaren kolaylıkla plesanta içine kurşun sızabilmekte ve hamilelerde düşük ve sakat bebek doğumlarına erkeklerde ise kısırlığa yol açmaktadır. Çocukların kanında 0,03 mg/L'nin üzerinde ölçülen zekâ geriliğine neden olan kurşunun gençlerin beyinleri üzerindeki etkisi yaşlılara göre daha fazladır. Bunun sebebi, gençlerin beyin zarından daha hızlı ve kolay geçmesidir. Ayrıca çocuklar ve bebekler vücutlarındaki kurşunun ancak %30'unu yetişkinler ise %90'ını dışkı yoluyla atabilmektedir. Kanda ölçülen kurşun derişimi 0,12-1,2 mg/L civarında olan çocuklarda, D vitamini ve kalsiyum metabolizmasını direk etkilediği gözlemlenmiştir. Kandaki kurşun seviyesi 0,05 mg/L iken kurşun zehirlenmesi görülmez fakat çocuklarda hemoglobin yapısındaki enzimin aktivitesini engellemektedir. Yetişkinlerde görülen kurşun zehirlenmesi (plumbizm), %95'i mesleki kaynaklı olduğu saptanmıştır (Güneren 2010; Türkyılmaz 2011; Çelik 2014).

Kurşunun insan sağlığı üzerindeki en önemli etkisi kan ve sinir hücreleri üzerindedir. Düşük doz kurşun alımında kısa süreli oluşan etkiler genelde fark edilemeyebilir ama yüksek dozda alınan kurşun; ağızda metalik tat oluşturma, kusma, baş ağrısı, huzursuzluk, his azlığı, sinirlilik, kafa içi basınçta artış, karın ağrısı, koma ve hatta ölüm gibi sonuçlar olarak ortaya çıkabilmektedir (Türkyılmaz 2011).

2.2. Atık Sulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksuların içeriğinde farklı konsantrasyonlarda ağır metal bulunabilmektedir. Deşarj noktalarına verilen bu suların eser miktarda bile ağır metal içermesi son derece toksik etki oluşturabilmektedir. Bu sebeple içme sularında ve yüzey sularında deşarj limitleri mevcuttur. İçme sularında kurşun için Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı US EPA'nın verdiği sınır değer 0,015 mg/L, Dünya Sağlık Örgütü WHO'ya göre 0,01 mg/L'dir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre, farklı kalite sınıflarında farklı sınır değerleri verilen kurşun 10 µg Pb/L yüksek kalite su (Sınıf 1), 20 µg Pb/L kirlenmiş su (Sınıf 2), 50 µg Pb/L kirlenmiş su (Sınıf 3), >50 µg Pb/L çok kirlenmiş su (Sınıf 4) olarak sınıflandırılmıştır (Akgül 2009).

Ağır metallerin kısmen ya da tamamen atıksu kaynağından uzaklaştırılması için belli arıtım yöntemleri vardır. Bunlar:

- Adsorpsiyon
- İyon Değişirme
- Kimyasal Çöktürme
- Elektrodializ
- Ters-Osmoz
- Ultrafiltrasyon
- Sıvı Membran Ayırma prosesleridir.

2.2.1. İyon değişirme yöntemi

Elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla metal iyonlarının adsorbent üzerindeki başka bir iyonla yer değişmesidir. Düşük maliyet, kolay uygulanabilme, yer ve donanım ihtiyacının az olması nedeniyle tercih edilmektedir. İyon değiştirici reçineler bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır (Filiz 2007; Gökkuş ve Soylu 2017).

2.2.2. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal madde ilavesiyle askıda ve çözünmüş halde bulunan katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumları değiştirilerek çökme işleminin kolaylaştırılması esasına dayanan yöntemdir. Kimyasal çöktürme ağır metal ya da toksik kirleticilerin giderilmesinde ön arıtma sürecinde uygulanabilir (Taşer 2013).

2.2.3. Elektrodializ yöntemi

Çözeltinin iyonik bileşenlerini ayırmak için yarı geçirgen olan iyon-seçici membranlardan yararlanılmaktadır. İki elektrot arasına uygulanan elektrik enerjisiyle çözeltiden akım geçirilir, katyonlar negatif ve anyonlar pozitif elektroda geçiş yaparak membran içerisinde engelleyici etki oluşturularak bu yöntemle atıksu içerisindeki istenmeyen anyon ve katyonlar uzaklaştırılmış olur (Akgül 2009).

2.2.4. Ters-osmoz yöntemi

Atıksu içerisinde bulunan çözünmüş haldeki maddelerin yarı geçirgen olan membrandan yüksek basınçla geçirilerek istenmeyen kirleticilerin giderildiği filtrasyon işlemidir (Filiz 2007).

2.2.5. Ultrafiltrasyon yöntemi

Küçük ve çözünmüş halde olan 0,1-001 μm büyüklüğündeki partiküllerin uzaklaştırılmasında kullanılan basınçlı membran prosesidir. Por boyutu 0,05-1 nm aralığında değişen ultrafiltrasyon membranı kullanılır. Birçok kullanım alanına sahip olan bu yöntem tekstil, ilaç, kimya, deri, kâğıt, gıda ve süt endüstrilerinde kullanılmaktadır (Akgül 2009).

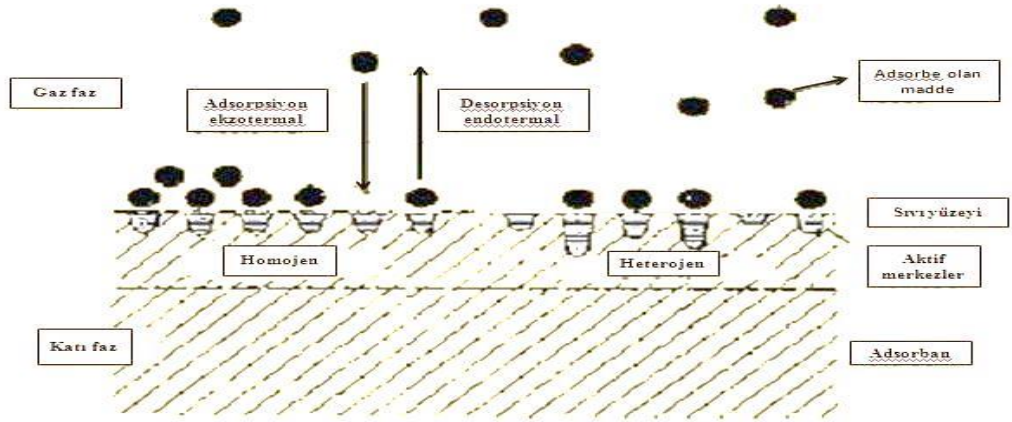
2.2.6. Sıvı membran ayırma yöntemi

İç faz, dış faz ve membran olmak üzere üç fazdan meydana gelen bir sistemdir. Birbiri içinde çözünmeyen iki faz arasında sabit olan bir emülsiyon oluşturup ve bu emülsiyonu ekstraksiyon amacıyla karıştırarak üçüncü olan sürekli faza dağıtılması işlemidir. Atık sulardan birçok organik bileşik, NH_4^+ ve ağır metallerin giderilmesinde bu proses başarılı olmuştur (Ateş 2006).

2.2.7. Adsorpsiyon yöntemi

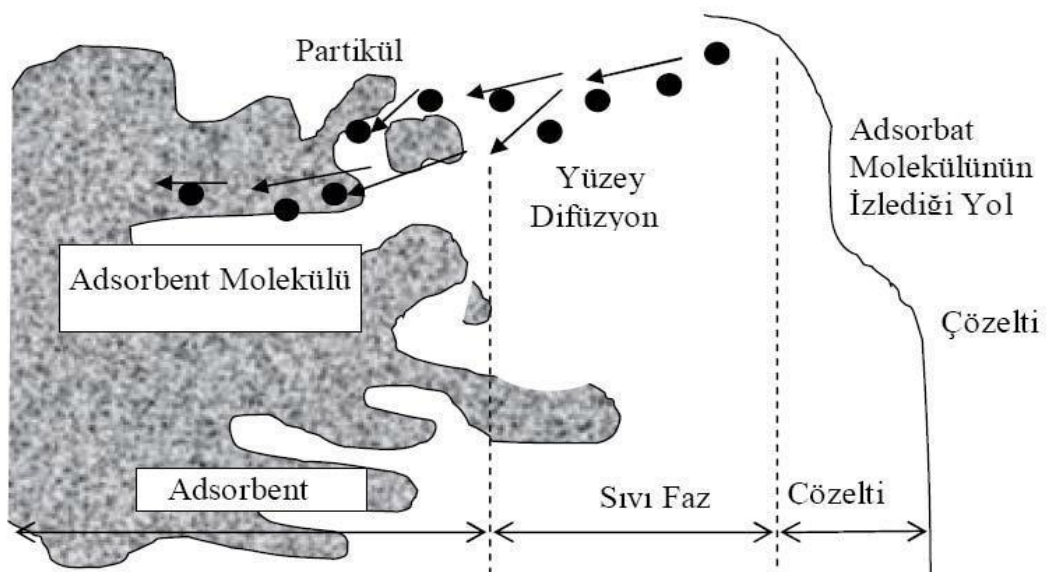
Akışkan bir fazda çözünmüş halde bulunan belli bir bileşenin ara yüzey üzerindeki birikimi adsorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon süreci iki faz arasında gerçekleşmektedir. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-katı ve katı-gazdır. Bu birleşimlerde ara yüzey denilen bu iki fazın ayrımını yapan yüzeyler oluşmaktadır. Adsorpsiyon işleminde yüzeyde biriken maddeye adsorbat, adsorplama işleminin gerçekleştiği ortama ise adsorbent veya adsorban denir. Ağır metaller ve yüzey aktif maddeler adsorbatlara örnektir. Zeolitler, toprak, bentonitler, biyolojik floklar, kömür, odun, kimyasal çökeltiler ve aktif karbon ise kullanılan adsorbentlere örnek verilebilir. (Ekmekyapar 2009; Orbak 2009; Türkoğlu 2010; Baylan 2013; Bağcı 2014; Yıldırım 2016)

Adsorbsiyon, farklı maddelerin temas etmesiyle moleküllerindeki çekim kuvvetlerinin devreye girmesiyle oluşur. Akabinde akışkan fazda bulunan madde, diğer maddenin (adsorbent) yüzeyinde toplanmaktadır. Bu durumun oluşma sebebi; bu iki ayrı madde moleküllerinin arasında meydana gelen çekim kuvveti etkisinin, akışkan fazda bulunan diğer madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden daha büyük olmasıdır. Adsorpsiyon sürecinin tersi yönde gelişen adsorbent üzerinde biriken adsorbat maddenin yüzeyden ayrılması olayına desorpsiyon denilmektedir. Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Güneren 2010; Alpay 2013).



Şekil 2.2. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun kıta fazda gerçekleşmesi

Adsorpsiyon süreci üç basamaktan meydana gelmektedir. İlk basamak film difüzyonu, adsorbatın adsorbent maddenin dış yüzeyine bir film tabakası şeklinde taşınımıdır. İkinci basamak gözenek difüzyonu, adsorbent maddenin gözenekleri içine adsorplanan maddenin yayınıdır. Üçüncü basamak ise en hızlı şekilde gerçekleşen adsorplanan maddenin adsorplayıcı gözeneklerine tutunmasıdır. Bu olay Şekil 2.3'te gösterilmiştir (Baran 2012; Sönmez 2014).



Şekil 2.3. Adsorbentin içerisinde ve yüzeyinde oluşan gözenek ve film difüzyonu

Suyun toprakta yüzeysel akışı ve toprak altına sızması esnasında çözünmüş durumdaki maddelerin toprak tarafından tutulması, atık suların içerisinde patojenlerin ve ağır metallerin toprak yüzeyinde adsorplanması hidrolik çevrimde ortaya çıkan doğal adsorpsiyon işlemlerine örnektir. Endüstride kullanılan başlıca adsorpsiyon işlemleri ise hava kirliliği kontrolü, atıksu ve su arıtımında istenmeyen renk, tat, kokuların uzaklaştırması; ağır metal ile organik maddelerin giderimi şeklindedir. Su ve atıksu arıtımında: Deklorinasyon amacıyla, klor ve TOK ihtiyacının azaltılmasında, sudaki küçük miktarlardaki toksik bileşiklerin (fenol vs.) gideriminde, sudan detarjan kalıntılarının uzaklaştırılmasında, insektisid, bakterisid ve bunlara benzer pestisidlerin bulunduğu suların tesisten çıkmadan önce üçüncül arıtım olarak adsorpsiyon prosesi kullanılmaktadır.

2.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı madde üzerinde etkin olan çekim kuvvetleri çeşidine bağlı olarak üç tip adsorpsiyon meydana gelmektedir.

2.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorplanan madde molekülleriyle adsorplayıcı yüzey arasındaki çekimin, zayıf ‘Van Der Waals’ kuvvetleriyle sağlandığı adsorpsiyon tipidir. Kuvvetin zayıf olmasından dolayı geri dönüşümlü (tersinir) bir adsorpsiyondur. Adsorplanan madde molekülleri, adsorbent yüzeyindeki herhangi bir yere bağlanmamıştır ve bu yüzeyde gevşek bir tabaka oluştururlar, hareket halindedirler. Düşük sıcaklıklarda meydana gelebilme özelliği olan fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği sistemde aynı sıcaklıkta desorpsiyon da gerçekleşmektedir. Bu nedenle adsorbat geri kazanımı mümkündür (Akgül 2009; Güneren 2010).

2.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde moleküllerinin adsorplayıcı madde üzerine kuvvetli bağ olan iyonik ya da kovalent bağlarıyla tutunduğu adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyonda elektron iletimi söz konusu olup, adsorbent yüzeyinde oluşan tabaka monomoleküler yapıdadır. Adsorbent yüzeyinin tamamını monomoleküler tabakalar doldurduğunda adsorbentin adsorplama kapasitesi doygunluğa ulaşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyonlar gerçekleştiği için kuvvetli bağlar, adsorplayan madde ve adsorplanan madde moleküllerinin kimyasal yapılarını değişime uğratmaktadır. Bu nedenle tersinmez bir adsorpsiyondur (Aşkal 2014).

Fiziksel adsorpsiyonun aksine oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Sıcaklıkla kimyasal adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır. Kimyasal adsorpsiyon egzotermik (ısıveren) bir işlemdir. 10-50 kcal/mol aktivasyon enerjisi açığa çıkmaktadır (Çelik 2014).

2.3.3. Değişim adsorpsiyonu

İyonik adsorpsiyon olarak da bilinmektedir. Elektrostatik kuvveti etkin olan iyonun adsorbent üzerindeki yüklü bölgelere tutunması olarak açıklanır. Adsorplayıcı madde yüzeyi ile adsorplanan madde iyonları zıt yüklüdür ve aralarında bir çekim gerçekleşir. Adsorbat iyonun yükü, adsorbent iyonu yükünden daha fazla ve çapı küçük ise adsorplanma verimi daha yüksektir. İyonların eş yüklü olması halinde ise adsorbent yüzeyi çapları küçük olan iyonları tercih etmektedir (Gazigil 2014).

2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin ve adsorbatın karakteristiği ve ortam koşulları adsorpsiyon verimini belirler. Bunlar; adsorbentin yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, iyon yükü, molekül büyüklüğü, çözünürlüğü, diğer özellikleri, pH değeri, çözelti karışımları sıcaklık, basınç, yüzey gerilimleri olarak sıralanmaktadır (Kayacan 2007).

2.4.1. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin yüzey alanı adsorbatla temasını sağlar. Bu nedenle seçilen adsorbentin yüzey alanının büyüklüğü arttıkça adsorbatın teması kolaylaşır. Adsorbentin yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon verimi artmaktadır.

2.4.2. Adsorbentin gözenek büyüklüğü

Adsorbentin yüzeyiyle temas eden adsorbat, adsorbentin gözeneklerinde birikmektedir. Adsorbent ne kadar büyük gözeneklere sahipse adsorbat molekülleri de o kadar kolay bu gözeneklere tutunabilir. Dolayısıyla adsorbentin gözenek büyüklüğü adsorpsiyonu artırmaktadır (Namal 2018).

2.4.3. Adsorbatın iyon yükü

Adsorbent ile adsorbat yükü nötrden farklı olmak üzere aynı yüklü ise adsorpsiyon işlemi gerçekleşmez. İyon yükü nötr olan adsorbat, yüklü adsorbentten nötr adsorbente adsorplanma eğilimi daha fazladır. İyonizasyon derecesi arttıkça iyonların adsorplanma miktarı azalır.

2.4.4. Adsorbatın molekül büyüklüğü

Adsorbatın molekül büyüklüğü adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerdendir. Adsorbatın molekül boyutu adsorbentin gözenek boyutuna göre büyük ise adsorbatın ilerlemesi oldukça zorlaşır. Molekül büyüklüğü molekülün ağırlığıyla bağlantılıdır. Molekülün hareket edebilme kapasitesi ise molekül ağırlığıyla ilişkilidir. Adsorbatın molekül büyüklüğü adsorpsiyonun hızını belirler. Molekül boyutu küçük olan adsorbat, daha hızlı şekilde adsorplanır.

2.4.5. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorbatın çözünürlüğü, o maddenin adsorbe olmasıyla ters orantılıdır. Adsorbatın çözünebilmesinin yüksek olması demek çözücüyle aralarındaki bağın kuvvetli olmasıyla alakalıdır. Bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşır ve adsorpsiyon verimi düşer (Lundelius Kuralı). Adsorbat çözünürlüğünün azalması adsorpsiyon verimini artırır.

2.4.6. Adsorbatın diğer özellikleri

Suda çözünebilir (hidrofilik) bir adsorbat, suda çözünme eğilimi (hidrofobik) çok az olan bir adsorbata göre adsorplanması düşüktür. Hidrofilik yapıdaki adsorplanacak madde çözeltide kalmak ister ve adsorbent yüzeyine tutunma ilgisi azaldığı görülmüştür. Adsorbatın adsorbente duydukları yüksek ilgileri ve çözeltiyi sevmeme (lifobik) özelliği adsorpsiyon sürecine olumlu etki eder. Ayrıca farklı grupları yapısında bulunduran moleküllerin hidrofobik uçları katı adsorbentin yüzeyine tutunur.

2.4.7. Çözeltinin pH değeri

Hidronyum (H^+) iyonu ve hidroksil (OH^-) iyonu kuvvetle adsorplanır. Bu nedenle diğer iyonlar adsorpsiyon sürecinde ortamın pH değerinden büyük ölçüde etkilenir. Ortamın belirlenen pH aralığı değiştiğinde, çözeltide iyon halinde bulunan adsorbat molekülleri çökebilmektedir. Çözeltinin pH değeri, adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplarını etkiler ve bu grupların pH değerine bağlı olarak adsorbata olan ilgisi değişebilmektedir.

2.4.8. Çözelti karışımları

Bileşeni çok olan çözeltilerde bulunan adsorbatlar, az bileşenli çözeltilerde bulunduğu duruma göre adsorbe olmaları daha düşüktür. Bunun nedeni çözeltide bulunan

adsorbente ilgi duyan iyonların varlığı, adsorbent yüzeyindeki boş aktif merkezleri doldurmalarıdır. Adsorpsiyon sürecinde ortam bileşenlerinin bilinmesi önemlidir.

2.4.9. Sıcaklık

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi prosesin endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı değişim göstermektedir. Adsorpsiyon ekzotermik ise azalan sıcaklık, adsorpsiyon endotermik bir proses ise artan sıcaklık adsorpsiyon verimini artırmaktadır.

2.4.10. Basınç

Ortamdaki basınç arttıkça gazların adsorpsiyonu da artmaktadır. Çözeltilerdeki basınç çok etkin olmasada basınçla adsorpsiyon doğru orantılıdır diyebiliriz.

2.4.11. Yüzey gerilimi

Yüzey tepkimeleri ve bunlarla alakalı kuvvetler adsorpsiyona etki etmektedir. Bu kuvvetlerin (faz sınırları ya da yüzey sınırları) belli ölçüde etkilerini azaltmak yüzey gerilimini azaltacağından adsorpsiyonu kolaylaştırır. Azaltılan yüzey gerilimi adsorpsiyonu genişletir. Sıvı fazı meydana getiren moleküllerin arasındaki bağların koparılıp bu moleküllerin diğer fazla bağ oluşturmasını sağlamak yüzey gerilimini azaltmaktadır.

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesi bir denge sürecidir. Adsorbatın katı yüzeyde tutunmuş olan derişimi ile çözeltide kalan kısmının derişimi aralarında dinamik bir denge kurana kadar adsorpsiyon devam eder. Dengenin bu aşamasında adsorplanan maddenin sıvı ve katı fazları arasında belli bir dağılım oluşur. Sabit sıcaklıktaki denge durumunda olan çözeltideki kalan adsorbat madde derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığındaki

adsorbat miktarı grafiği çizilir ve bu grafik eğrilerine adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorbentin birim ağırlığındaki adsorbat miktarının artışı derişimi de artırır fakat bu doğrusal bir artış değildir.

Adsorpsiyonun denge durumunu açıklamak amacıyla birçok izoterm modeli ortaya çıkarılmış olup adsorpsiyon izotermi matematiksel ifadesidir. En yaygın ve en çok kullanılan önemli izoterm modelleri;

- Langmuir İzoterm Modeli
- Freundlich İzoterm Modeli
- BET (Brunaver- Emmett-Teller) İzoterm Modeli
- Temkin İzoterm Modeli olarak verilmiştir.

2.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi teorik bir modeldir. Adsorbent madde moleküllerinin birbiriyle etkileşimde ve rekabette bulunmadığı, adsorbent yüzeyinin her tarafında adsorpsiyon aktivitesinin eşit olduğu ve adsorpsiyonun tek tabakada yapıldığını kabul eden esaslara dayanır. Langmuir izotermi adsorpsiyon, adsorbatın başlangıçtaki konsantrasyonuyla beraber lineer şekilde artmakta olup, Langmuir izoterm denkleminin Eşitlik 2.1’de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (2.1)$$

Burada; C_e , denge anında adsorpsiyon sonrasında çözeltideki kalan madde derişimini (mg/L), q_e , denge anında birim adsorbent üzerinde adsorbe olan madde miktarını (mg/g), Q_0 , adsorbentin birim miktarını tamamen doygun hale getiren adsorbat miktarını veren Langmuir sabitini ve b , adsorbe olmuş yerlerin aktivitesi ile ilgili Langmuir sabitini (L/mg) göstermektedir.

Genel manada, adsorbent yüzey alanı büyük ise Q_0 büyük ve adsorpsiyon süreci sırasında oluşan ısı büyük ise b değeri büyüktür (Taşdelen 2018).

Langmuir izoterminde R_L (boyutsuz ayırma faktörü sabiti) adsorpsiyon izoterminin önemli özelliklerini açıklamak için hesaplanır. Adsorpsiyona elverişlilik halinin sağlandığına dair işaret, R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler almasıdır. R_L sabitini veren bağlantı Eşitlik 2.2’de, R_L değerleri ve izoterm tipleri ise Çizelge 2.3’te gösterilmiştir (Alpay 2013; Erdoğan 2017).

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (2.2)$$

Çizelge 2.3. R_L değerleri ve izoterm tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişsiz
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli durumda
$R_L = 0$	Tersinmez

2.5.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, adsorbent yüzeyinin heterojen olduğu durumları ele alır. Freundlich’e göre çözeltilerin adsorpsiyonu Eşitlik 2.3’te açıklanabilir (Taşdelen 2018).

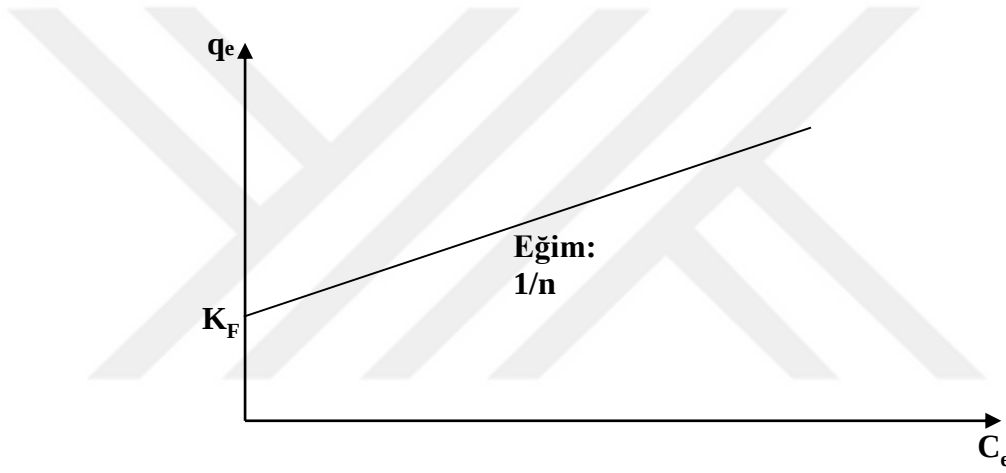
$$\frac{x}{m} = q_e = K_F \cdot C_e \cdot \frac{1}{n} \quad (2.3)$$

Burada; m , adsorbent kütlesi (mg ya da g), x , adsorplanan maddenin miktarı (mg/L), C_e , adsorpsiyon sonrasında çözeltideki kalan madde derişimi (mg/L), q_e , birim adsorbent üzerinde adsorbe olan madde miktarı (mg/g), K_F , adsorpsiyonun kapasitesini belirleyen Freundlich sabiti (1/gr), n , Freundlich’e göre adsorplama yoğunluk sabiti, anlamına gelmektedir.

Freundlich denkleminin doğrusal hale getirilmesi, eşitliğin her iki tarafının da logaritmasının alınması ile mümkün olup Eşitlik 2.4'te verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (2.4)$$

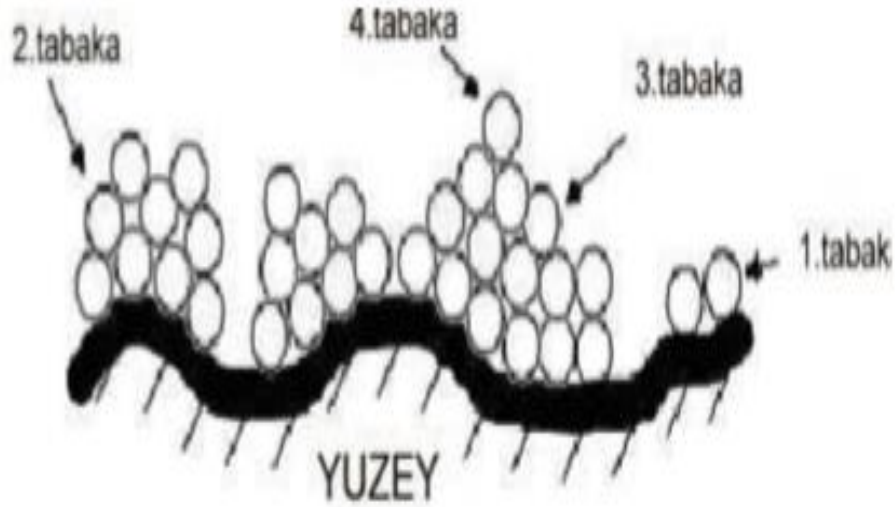
Bu eşitliğe göre $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişimini veren grafik çizilirse K_F ve n sabitleri bulunmuş olup grafik Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Alpay 2013).



Şekil 2.4. Freundlich adsorpsiyon izotermi

2.5.3. BET (Brunauer-Emmet-Teller) izoterm modeli

Adsorpsiyonun heterojen yüzeyli adsorbentte gerçekleştiği ve adsorbatın birden fazla tabakada tutunabildiğini tanımlayan modeldir. Bir alanda oluşan adsorpsiyon diğer alanlardaki adsorplanmaya etki etmeyerek yeni tabaka oluşumunu engellemez. Temsili BET izotermi Şekil 2.5'te, BET izoterminin denklemi ise Eşitlik 2.5'te gösterilmiştir (Taşdelen 2018).



Şekil 2.5. BET izoterminin gösterimi

$$\frac{C}{C_s - C} \cdot q_e = \frac{1}{K \cdot Q_{\max}} + \frac{K-1}{K \cdot Q_{\max}} \cdot \frac{C}{C_s} \quad (2.5)$$

Burada; C , denge durumundaki çözeltide bulunan adsorplanan maddenin derişimi (mg/L), C_s , çözelti içerisindeki adsorplanan maddenin doygunluk derişimi (mg/L), q_e , birim adsorbent üzerine adsorbe olan madde miktarı (mg/gr), K , çözelti ve adsorbent yüzeyinin arasında meydana gelen enerji etkileşimlerini veren sabit ve $Q_{\max}$, birim adsorbentin, adsorpladığı maddenin maksimum miktarı (mg/gr) olarak ifade edilmektedir.

C/C_s 'nin $C/(C_s - C) \cdot q_e$ 'ye göre çizilen değişim grafiği doğrusal bir eğri meydana getirir, buradan K ve $Q_{\max}$ sabitleri elde edilir. Grafikteki bu doğrunun y eksenini kestiği nokta K sabitini, eğimi ise $Q_{\max}$ 'ı belirlemektedir.

2.5.4. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm denklemi, adsorpsiyon ısının lineer azalış gösterdiği kabulünden türetilmiştir. Isının logaritmik değil doğrusal olan bir düşüş gerçekleştirdiği sistemlerde

uygulanmaktadır. Temkin izoterm denklemleri Eşitlik 2.6 ve 2.7’de verilmiştir (Dinçyürek 2006).

$$q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) = B_1 \ln(K_T \cdot C_e) \quad (2.6)$$

$$B_1 = \frac{RT}{b} \quad (2.7)$$

Burada; b, Temkin’e göre adsorpsiyon ısısının izoterm sabitini (J/mol), K_T , adsorpsiyonun kapasitesini veren sabitini (1/gr), R, gaz sabitini (J/mol.K), T, sıcaklığı (K) ve B_1 , adsorpsiyon ısısının sabitini ifade etmektedir.

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinde reaksiyonun hız derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanımı söz konusudur. En çok kullanılan Lagergren’in kinetik modeli (yalancı birinci derece kinetik denklemi) ve yalancı ikinci derece kinetik modelidir. Uygulanan modeller sonrasında ortaya çıkan doğrulardan korelasyon katsayılarının değeri hangisine en yakınsa o model tercih edilir.

2.6.1. Lagergren (yalancı birinci mertebe) kinetik modeli

Adsorpsiyonda kinetiğin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan modeldir. 1898 senesinde Lagergren’in çalışmaları sonucu geliştirilmiş olup Lagergren’in kinetik denklemi Eşitlik 2.8’de gösterilmektedir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (2.8)$$

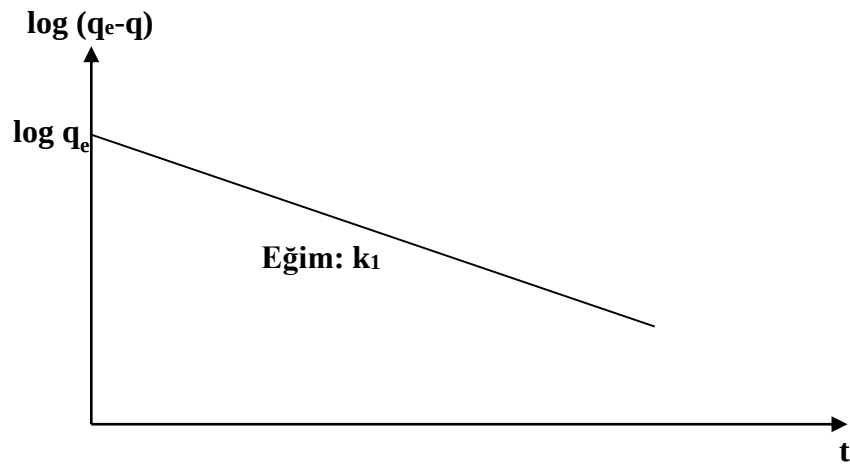
Burada, q ve q_e denge halinde ve t anındaki birim ağırlık adsorbent tarafından adsorplanan maddenin miktarını (mg/g) ifade etmektedir. Hız sabiti (1/dak) ise k_1 ile sembolize edilmektedir.

Eşitlik 2.8’de verilen denklemin integralinin alınmasıyla ($t=0$ zamanında $q=0$ ve $t=t$ zamanında $q=q$ koşulları için) elde edilen denklem Eşitlik 2.9’da gösterilmektedir.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (2.9)$$

Burada; q_e , dengedeki adsorbe olan adsorbantın miktarını (mg/g), q , t anındaki adsorbantın derişimini (mg/g), k_1 , Lagergren’in hız sabitini (1/dak) ve t , adsorpsiyonun süresini (dak) ifade edilmektedir.

Eşitlik 2.9’dan t zamanına karşı $\log (q_e - q)$ grafiğı çizildiğinde doğrusunun eğiminden k_1 hız sabiti hesaplanır, Şekil 2.6’da gösterilmiştir (Taşdelen 2018).



Şekil 2.6. Lagergren modeli denkleminin kullanılmasıyla elde edilen zamanın $\log (q_e - q)$ 'ye göre grafiğı

2.6.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik denklem modeli

Ho ve McKay tarafından adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla 1998 senesinde geliştirilmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik denklemi Eşitlik 2.10'da verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (2.10)$$

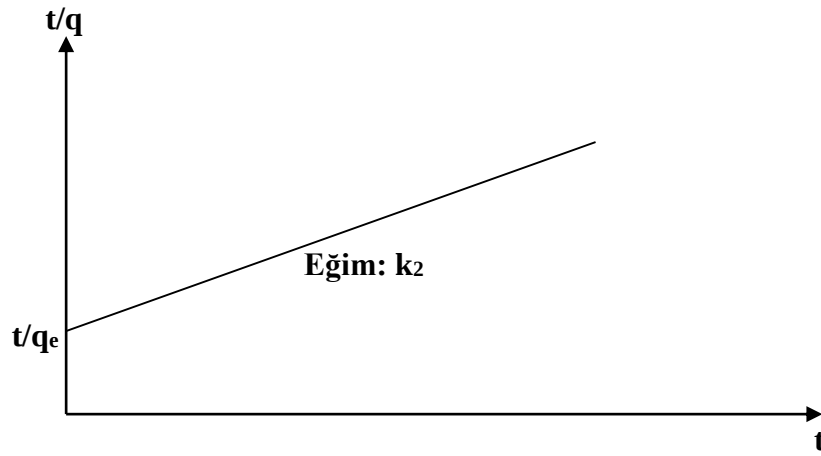
Burada; k_2 , yalancı ikinci mertebe kinetik hız sabitini (g/mg.dak), q_e ve q ise sırasıyla denge zamanında ve herhangi bir t anındaki birim adsorbent başına adsorplanan maddenin miktarı (mg/g) olarak ifade etmektedir.

Eşitlik 2.10 daki denklemin integrali alınmasıyla oluşan denklem Eşitlik 2.11'de verilmiştir ($t=0$ için $t=t$ ve $q=0$ için $q=q_e$ koşullarında).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.11)$$

Burada; k_2 , yalancı ikinci mertebe hız sabiti (mg/g.dak), q_e , dengedeki adsorpsiyon işleminde adsorbe edilen maddenin miktarı (mg/g), $q_{e,t}$: t zamanında adsorbe edilen maddenin miktarı (mg/g) olarak ifade edilmektedir.

Eşitlik 2.11'e göre t/q 'ya karşı t 'nin grafiği çizildiğinde oluşan doğru eğimi k_2 hız sabitini vermekte olup Şekil 2.7'de yalancı ikinci derece kinetik modeli gösterilmiştir (Taşdelen 2018).



Şekil 2.7. Yalancı ikinci derece kinetik modeli denkleminin kullanılmasıyla elde edilen zamanın t/q 'ya göre grafiği

k_2 hız sabitinden yararlanarak $t \geq 0$ için tanımlanan ilk sorpsiyon hızı (h), Eşitlik 2.12'de verilmiştir.

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (2.12)$$

Burada; h , sorpsiyon hız sabiti (mg/g.dak) olarak ifade edilir.

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametrelerden adsorpsiyon sürecinin farklı sıcaklıklardaki davranışlarını ve enerji dengesinin açıklanmasında faydalanılmaktadır. Entalpi, Gibbs serbest enerjisi ve entropi termodinamik parametrelerdir. Belirli sıcaklığa sahip olan bir adsorpsiyon prosesinde önce denge sabitini bulmak Gibbs serbest enerjisini belirlemenin şartıdır. Denge sabitini bulmak için kullanılan denklem Eşitlik 2.13'te verilmiştir.

$$K_c = \frac{x_e}{c_e} \quad (2.13)$$

Burada; K_c , denge sabitini, X_e , dengedeki adsorpsiyonda uzaklaştırılan adsorbatın derişimi (mg/L) ve C_e , denge durumunda çözeltideki kalan maddenin derişimini (mg/L) ifade etmektedir.

Eşitlik 2.13'teki denklem yardımıyla K_c ve Gibbs serbest enerjisi bulunur. Eşitlik 2.14'te gösterilmiştir.

$$\Delta G^{\circ} = -R. T. K_c^0 \quad (2.14)$$

Ayrıca entalpi değişimlerini bilmekte Gibbs serbest enerjisini bulmayı sağlamaktadır. Eşitlik 2.15'te verilmiştir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T. \Delta S^{\circ} \quad (2.15)$$

Burada; ΔG° , Gibbs serbest enerjisinin değişimini (Kj/mol), ΔH° , entalpide meydana gelen değişimi (Kj/mol), ΔS° , entropide meydana gelen değişimi (Kj/mol) ve T ise sıcaklığı (K) ifade edilmektedir.

Adsorpsiyon sürecinde entalpide ve entropide meydana gelen değişimler Eşitlik 2.16 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R.T} \quad (2.16)$$

Burada; R,gaz sabitini (8,314 J/mol.K), $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğindeki doğru eğimi ΔH° ve kestiği nokta ise ΔS° değerine karşılık gelir. Gibbs serbest enerjisi ve entalpi negatif ise adsorpsiyon uygulanabilir bir işlemdir. Çözeltilerin ara yüzeyindeki artışı ise pozitif entropi değişimi değerleri vermektedir (Taşdelen 2018).

2.8. İlgili Çalışmalar

Sing *et al.* (2001), metallerin immobilizasyonu ile ilgili çalışmalarında Pb, Zn ve Cd ağır metallerini konu almışlardır. Ağır metallerin adsorplanma sırasının $Pb > Cd > Zn$ şeklinde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Desorpsiyon sürecinin ise tam tersi yönde $Zn > Cd > Pb$ sıralaması ile gerçekleştiği görülmüştür.

Rengaraj *et al.* (2002), sulu çözeltilerdeki Cr^{3+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını IRN77 katyon değiştirici reçineleri kullanarak uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. Değişen derişim, pH ve zaman aralıklarında adsorpsiyon verimi incelenmiş ve %95'ten fazla metal iyonlarının giderildiği gözlenmiştir. Bu nedenle seçilen reçinenin etkin ve uygun bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarının Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Çokadar vd (2003), granül aktif karbon (GAK) ile sulu ortamlardaki Nikel (II) iyonlarını uzaklaştırmak için adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Bu adsorpsiyon sürecinde bazı parametrelerin etkisi ve adsorpsiyonun izotermi araştırılmıştır. Nikelin GAK ile adsorplanması sürecinde Freundlich izotermine daha uygun olduğu kaydedilmiştir. Adsorbat giriş derişimi, temas süresi, pH ve ligantların önemli etkenler olduğu GAK adsorpsiyonunda belirlenmiştir. Adsorpsiyon 8 saatte dengeye ulaşmıştır ve en uygun pH 7 değeri olarak saptanmıştır. Nikel ve nikel benzeri ağır metallerin atıksulardan ve sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında GAK'ın kullanılmasının başarılı olabileceği belirtilmiştir.

Freibac ve Hadar (2004) tarafından adsorpsiyon kapasitesinin araştırılması üzerine bir çalışma yapılmıştır. Çalıştıkları adsorbentlerden montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesinin kaolinite göre daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Yüzey alanı kaolinite göre daha büyük olan montmorillonitin bu durumdan dolayı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu saptanmıştır.

Akbal (2005), sulu çözeltilerdeki bazik boyaların toz pomza tarafından adsorplanmasını incelemiştir. Metilen mavisini uzaklaştırmak için adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Değişen derişim, adsorbent miktarı ve zaman aralıklarında optimum değerler araştırılmıştır. Artırılan adsorbent miktarı ve zaman, adsorpsiyonu artırırken derişimi artırılan bazik boya adsorpsiyonu yavaşlattığı kaydedilmiştir. Çalışmanın Freundlich izotermi ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeline uygunluğu saptanmıştır.

Dönmez (2006), çalışmasında kurşunun fosfat kayasının, klinoptilolit ve perlitin adsorpsiyon sürecine olan etkisini incelemiştir. Üç aşamadan oluşan bir çalışma yapmıştır. Çalışmasının birinci aşamasında adsorpsiyonu etkileyen temel parametreleri incelemiştir. İkinci aşamasında tüm adsorbentleri CH_3COOH , H_3PO_4 , NaOH , KCl ve CaCO_3 'ün değişen molariteleri ile klinoptilolit ve fosfat kayasının adsorpsiyon verimlerinin %90'ı geçtiği belirtilmiştir. Bilhassa CaCO_3 ile işlem gören tüm maddelerin adsorpsiyon verimlerinin %95,5 ulaştığı gözlemlenmiştir. Son aşamasında ise tüm adsorbentlerin ısıl aktivetileri araştırılmış, klinoptilolit 800°C'de ısıl işleme tabi tutulması akabinde %99,6 dolaylarında, fosfat kayasının 600°C'de ısıl aktivasyonu ile %95,9 dolaylarında adsorplama verimlerine ulaşılmıştır.

Malandrino *et al.* (2006), çalışmalarında çinko, bakır, nikel, kadmiyum, mangan ve kurşun ağır metallerinin vermikulit kili yardımıyla adsorpsiyonlarını incelemişlerdir. Bu metallerin adsorpsiyon veriminin $\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$ şeklinde sıralandığını gözlemlemişlerdir.

Tekir (2006) tarafından fındık zurufundan oluşan aktif karbonun kullanılmasıyla Kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonla giderim çalışması yapılmıştır. Pb^{+2} iyonlarının adsorplanması sürecinde optimum pH değerini 6,7 ve en uygun temas süresini 40-60 dakika olarak belirlemiştir. Pb^{+2} iyonlarının adsorplanması sürecinde doz miktarının artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı kaydedilmiştir. Pb^{2+} iyonlarının değişen konsantrasyonlardaki adsorpsiyon verimi incelendiğinde 100 ppm'lik çözelti içerisindeki Pb^{2+} iyonlarının %90,7'sinin giderildiği görülmüştür. Langmuir ve

Freundlich adsorpsiyon izotermlerinin Pb^{2+} iyonunun verilerine uygulanmasıyla izoterm sabitleri bulunmuş ve uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi olduğu tespit edilmiştir.

Sari vd (2007), sulu çözeltilerden Pb^{2+} adsorpsiyonunda adsorbent olarak Türkiye'nin Bandırma ilçesi civarında bulunan kaolin kilini kullanarak incelemeler yapmışlardır. Bu adsorpsiyon prosesinin 30 dakikada dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Bu süreçte ve sıcaklığın 20, 30, 40, 50°C olduğu durumlarda en yüksek adsorpsiyon verimin %98 ile 20°C'de olduğu ve sıcaklık artışıyla verimin azaldığı görülmüştür. Deneylerden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış ve ikisinin de uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Adsorpsiyonun kapasitesi pH 5'te 20°C sıcaklıkta 31,75 mg/g olduğu kaydedilmiştir. Dubinin-Radushkevich izotermi adsorpsiyon verilerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon çalışma verilerinin uygulandığı kinetik modellerinden ise yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin uygun olduğu tespit edilmiştir.

Şahin (2007), çalışmasında alünit mineralini adsorbent olarak kullanarak sulu çözelti içerisindeki Pb^{2+} iyonlarının adsorplanma sürecini incelemiştir. Optimum pH değerini 5,0 olarak gözlemlemiştir. Adsorbent derişimi 1,6 g/L iken adsorpsiyon veriminin maksimum %85,43 olduğu rapor edilmiştir. Adsorpsiyon 30 dakikada dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyonun endotermik olduğu saptanmış sıcaklığın artmasıyla alünitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygulanan adsorpsiyon verileri sonucunda Langmuir izotermine daha uygun olduğu rapor edilmiştir.

Çevik vd (2008), adsorbent olarak kullandıkları doğal bentonitin nikeli adsorplama kapasitesi üzerinde çalışma yapmışlardır. Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerinin uygulanabilirliği araştırılmış ve adsorpsiyon sürecinin hızlı bir şekilde geliştiği ve kısa süre içinde dengeye ulaştığı sonucunu varılmıştır. Adsorplama veriminin başlangıçtaki nikelin konsantrasyonuna, bentonitin miktarına, ortamın sıcaklığına ve temas süresine bağlı olarak değişim gösterdiği saptanmıştır. Çalışma

sonucunda doğal bentonitin ağır metal gideriminde ve geri kazanımında başarılı bir adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Akgül (2009), çalışmasında demir çelik granüle cürufu ile doğal bir materyal olan zeoliti adsorbent olarak kullanarak sulu çözeltilerdeki kurşunun giderimini incelemiştir. Kesikli sistemde her iki adsorbent içinde çalışılmıştır. Adsorbent dozu, başlangıçtaki kurşunun derişimi, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin arıtıma etkisi gözlemlenmiştir. Cüruf için optimum dozaj ağırlığı 0.6 gr iken zeolit için bu değer 1,2 gr olarak saptanmıştır. Cüruf için adsorpsiyonun dengeye ulaştığı süre 60 dakika, zeolit için ise 90 dakika olduğu belirlenmiştir. 25°C sıcaklıkta zeolitin adsorplama potansiyeli 250, 200, 150, 100, 50, 25 mg/L başlangıç kurşun derişimi için sırasıyla 13.25, 12.64, 8.71, 7.42, 3.98 ve 2.05 mg/gr olarak tespit edilmiştir. Aynı sıcaklık değerinde cüruf için adsorplama potansiyeli ise 100, 50, 25, 10 mg/L'de sırasıyla 5.25, 2.42, 1.47 ve 0.594 mg/gr bulunmuştur. Kurşun adsorpsiyonu deneysel verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Sips izotermelerinde uygulama yapılmıştır. Sonuçta zeolit için Langmuir izoterminin cüruf için Sips izoterminin uyumlu olduğu görülmüştür. Her iki adsorbentte de termodinamik hesaplamalar yapılmış, zeolitin adsorpsiyon sürecinin ekzotermik, cürufun ise endotermik reaksiyon gösterdiği saptanmıştır. Sonuç olarak cürufun zeolite göre daha az kurşun adsorbe ettiği zeolitin ise verimli bir adsorbent olduğu rapor edilmiştir.

Mehrasbi *et al.* (2009), yaptıkları çalışmalarda badem kabuklarını adsorbent olarak kullanarak kurşunun ve kadminyumun adsorpsiyon sürecini incelemişlerdir. Pb^{2+} ve Cd^{2+} benzeri ağır metallerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında badem kabuklarının adsorbe edebilme potansiyeli belirlenmiştir. Ön işlem olarak badem kabuklarına distile su ile 0,4 mol/L HNO_3 ve 0,4 mol/L $NaOH$ ile ayrı ayrı muamele edilmiştir ve adsorpsiyon sırasındaki kapasitelerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Başlangıçtaki iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorbent miktarının etkilerini ortaya koyan deneyler yapmışlardır. Bu deney verilerine Langmuir, Freundlich ve BET izotermeleri uygulanmış, en uyumlusunun Langmuir olduğu görülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda en uygun pH 5-6 aralığında olduğu belirlenmiştir ve düşen pH

değerinin adsorpsiyonu azalttığı rapor edilmiştir. Model parametlerine göre badem kabuklarının kadmiyumdan daha fazla kurşunu daha iyi adsorbe ettiği gözlemlenmiştir.

Özcan (2010), kurşun iyonlarının doğal bentonit tarafından adsorplanma kabiliyetini araştırmıştır. Adsorpsiyonda optimum pH değeri 5,5 olarak saptanmış, derişimin artması adsorbe edilen madde miktarında artışa sebep olmuştur. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için geçen süre 40 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklıktaki artış adsorpsiyonu olumlu etkilemiştir.

Güneren (2010), Eskişehir'den temin ettiği bentonit ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının giderimi üzerinde çalışmıştır. Bentonitleri deiyonize ve doğal su ile yıkayarak adosorbent olarak kullanmış ve adsorplama kapasitelerini analiz etmiştir. Sıcaklık, pH, adsorpsiyon süresi, başlangıçtaki iyon derişimi vb. parametrelerin adsorpsiyon sürecine olan etkisini araştırmıştır. Adsorpsiyondan elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin tarafından geliştirilen izoterm denklemlerine uygulanmıştır. Kinetik parametrelerin hesabında yalancı ikinci derece kinetik modeli kullanılmıştır. Analiz sonuçlarında, başlangıçtaki iyon derişiminin artan değerleri adsorpsiyonu artırdığı fakat iyonun giderim yüzdesini azalttığı görülmüştür. Optimum pH 5 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon sürecinde önemli bir etkisinin olmadığı fakat sıcaklık artışının adsorpsiyonu bir miktar azalttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinde her iki adsorbent üzerinde de en etkili parametre iyon derişimi olmuştur. Cu^{2+} iyonlarına uygun izoterm Freundlich ve Pb^{2+} iyonlarına ise Temkin olduğu saptanmıştır. Numuneler taramalı elektron mikroskopunda incelenmiş adsorbentlerin mikroyapı görüntüleri başarılı bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermiştir.

Tümsek vd (2012), sulu çözeltilerdeki nikel iyonlarının kil minerallerinden olan bentonit, zeolit ve sepiyolit kullanarak giderimini analiz etmişlerdir. Çözeltinin pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisi araştırılmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermelerinde adsorpsiyonun deneysel verileri kullanılarak yorumlanmıştır.

Doğal killer ucuz ve bol miktarda bulunması sebebiyle de ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında elverişli ve uygun adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Akgün vd (2012), çalışmalarında nem içeriği %60-65 olan çeşitli kahve tavelerini kullanarak pH değeri 11.04 ve içerisindeki Cu^{2+} iyonlarının miktarı 2.11 g/L olan orijinal atıksuyun arıtımını amaçlamışlardır. Çalışma sonucunda yüksek oranda bakırı gidermişlerdir. İşlem görmemiş kahve tavelerinin adsorbent olarak kullanımının atıksulardaki ağır metalleri gidermede ekonomik alternatif olduğu rapor edilmiştir.

Alpay (2013), düşük kaloriye sahip Türk linyitleri içerisinde biyoteknolojik yöntem ile elde edilen hümik asitten adsorbent madde oluşturarak ağır metal gideriminde kullanılmasını ve bu maddenin giderim kapasitesini bulmayı amaçlamıştır. Deneylerinde Batch tekniğini kullanmış, Bursa kömüründen elde ettiği hümik asit içerikli adsorbentin sulu çözeltilerde bulunan Cu^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerini adsorbe edebilme etkinliği üzerinde çalışmıştır. Bu amaçla çeşitli bekleme sürelerinde, adsorbent miktarındaki artış ve azalışlarda, ağır metallerin farklılaşan derişimlerinde, çeşitli pH değerlerinde incelemeler yapmıştır. İzoterm değerlendirmelerini Langmuir'e ve Freundlich'e göre yapmıştır. Hümik asit içerikli adsorbentin ağır metallerin uzaklaştırılması hususunda uygun olduğu rapor edilmiştir.

Çelik (2014), çalışmasında doğal killeri kullanarak kurşunun ve nikelin adsorpsiyon yöntemine göre giderimini incelemiştir. Adsorbent olarak montmorillonit ve tuğla killerini kullanmıştır. Montmorillonitin adsorplayıcı olarak kullanıldığı kurşun ve nikel adsorpsiyonunda sistemin dengeye ulaştığı süre 20 dakika, tuğla kilinin adsorplayıcı olarak kullanıldığı kurşun adsorpsiyonunun dengeye ulaştığı süre 40 dakika ve nikel adsorpsiyonunun ise denge süresinin 4 saat olduğu görülmüştür. Değişen adsorbent miktarlarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde adsorbent miktarını yükselttikçe kurşunun ve nikelin adsorplanması da artmıştır. Kurşun adsorpsiyonu sırasında her iki adsorbent üzerinde pH değeri ve sıcaklığın artışı adsorplanmayı değişikliğe pek uğratmazken pH değerinin artışı nikelin adsorplanmasını artırmıştır. Nikel adsorpsiyonunun incelendiği killer üzerinde Freundlich izotermi ile uyumlu, her iki

adsorbent üzerinde ise nikel ve kurşun adsorpsiyonunda Langmuir izoterminin uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Nikel ve kurşunu uzaklaştırmak için yapılan çalışmada montmorillonitin tuğla kiline göre daha uygun bir adsorbent malzeme olabileceği belirtilmiştir. Montmorillonit kilinin adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon prosesinde Pb^{+2} giderim verimi %97.74, Ni^{2+} giderim verimi %75.30; tuğla kilinin Pb^{2+} adsorplama verimi %98.65, Ni^{2+} adsorplama verimi %45.89 olarak rapor edilmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. 7Adsorbat

Çalışmada adsorbat olarak, molar kütlesi 331.2 g/mol ve yoğunluğu 4.53 g/cm³ olan, son derece zehirli ve kanserojen, renksiz kristal veya beyaz toz yapılı, diğer Pb²⁺ tuzlarının aksine suda çözünen ve inorganik bir bileşik olan Pb(NO₃)₂ kullanılmıştır.

3.1.2. Adsorbent

Çalışmalar için adsorbent olarak Bayburt ilinden temin edilen volkanik tüf sınıfından sarı Bayburt taşı kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler yüksek saflıkta ve ticari olarak temin edilmiş olup deneyler süresince kullanılan kimyasal maddeler kurşun nitrat Pb(NO₃)₂, nitrik asit (HNO₃), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl)'dir.

3.1.4. Kullanılan cihaz ve aletler

Deneyisel çalışmaların yürütülmesinde adsorbent maddenin tartımı, hazırlanması, deneylerin yürütüldüğü ve ölçümde kullanıldığı cihazlar Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda yer almaktadır. Hassas tartımlar için Axis 220 marka analitik terazi, numunelerin hazır hale getirilmesinde MikrotestTT104 marka etüv ve desikatör kullanılmış, kesikli denemeler Edmund Bühler Incubator HoodTH15 marka ısıtıcılı karıştırıcıda yapılmıştır. Kesikli denemeler süresince CrisonpH25⁺ marka pH metre ile sürekli pH ölçümü, Nüve NF 1200 R santrifüj cihazı ile de katı-sıvı ayrımı

için kullanılmıştır. Numunelerin konsantrasyon değişim değerleri ise Shimadzu AAS marka atomik adsorpsiyon cihazı yardımıyla tespit edilmiştir (Sözüdoğru *et al.* 2016).

Bayburt taşının yapısal karakteristiğini belirlemek için Atatürk Üniversitesi DAYTAM biriminde yer alan ZEISS SİGMA 300 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Bruker VERTEX 70v marka FT-IR Spektrofotometresi, Micromeritics 3flex marka BET Yüzey Alanı ve Mikrogözenek Boyutu Ölçüm Cihazı, Malvern Zetasizer Nano ZSP marka Tane Büyüklüğü ve Zeta Potansiyel Tayin Cihazı (Zetasizer) cihazları kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbat olarak kurşun (II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$), pH ayarlamaları için 1 N hidroklorik asit (HCl) ve 1 N sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Kullanılan adsorbent madde ise sarı Bayburt taşı olup, musluk suyu ve distile su ile temizlenerek, etüvde kurutulmuş ve toz haline getirilmiştir. Deneyler hazırlanan stok kurşun çözeltisinden seyreltmeler yapılarak yürütülmüştür. 1000 ppm stok çözeltisi seyreltilerek 250 ml'lik erlenlere 10-200 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda ayarlanan kurşun çözeltilerinin içine 0.1-10 g/L aralığında adsorbent eklenerek, ısıtmalı karıştırıcıda belirlenen süre ve sıcaklıkta sürekli karıştırılarak sürdürülmüş, periyodik sürelerde alınan numuneler süzülerek, analiz sonuçları Shimadzu marka atomik adsorpsiyon cihazında belirlenmiştir.

3.2.1. Adsorbentin hazırlanması

Bayburt ilinden temin edilen Sarı Bayburt Taşı volkanik tüf sınıfından olup, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından yapılan analizlere göre kayaç içinde; altere olmuş volkanik malzemelerden oluşan bir matriks ve matriks içinde kuvars-plajyoklaz ve kaya parçaları bulunmaktadır. Matriks ise tamamen bozunmuş olup; karbonat, serisit ve Fe oksit oluşumları gözlenmektedir (Topyay 2018). Çalışmada kullanılan sarı Bayburt taşı temizlenerek musluk suyu ile birkaç kez yıkanmış ve daha

sonra saf sudan geçirilmiştir. Sonrasında 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurumaya bırakılmış, kuruyan numuneler öğütülerek toz haline getirilmiş ve son olarak toz haline getirilen adsorbent hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir. Şekil 3.1’de Bayburt taşının öğütülmeden önceki ve öğütüldükten sonraki görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1. Bayburt taşının öğütülmeden önceki ve öğütüldükten sonraki görüntüsü

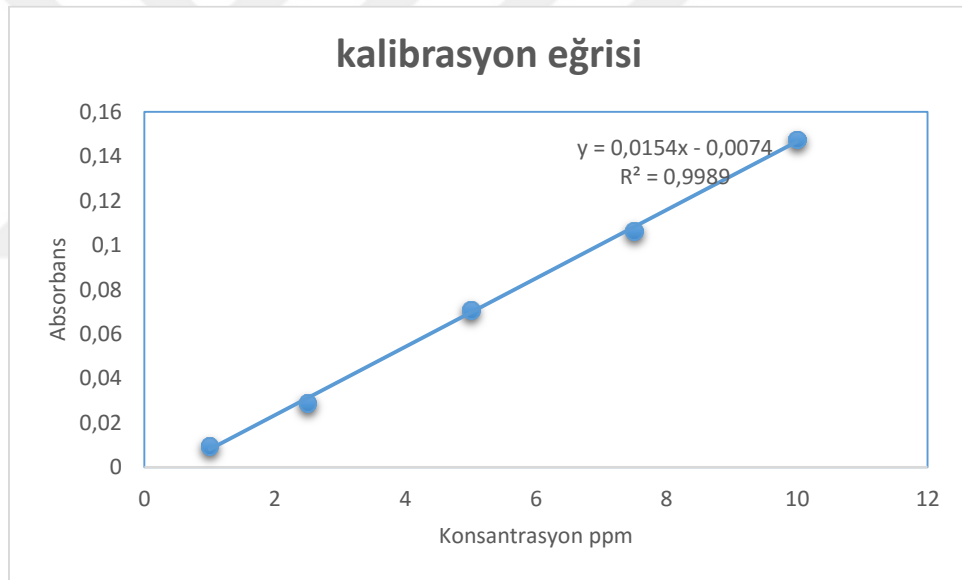
3.2.2. Adsorbat çözeltinin hazırlanması

Denemeler için ilk olarak stok çözelti hazırlanmış, sonrasında hazırlanan stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak çalışmalar yapılmıştır. Stok kurşun nitrat çözeltisi $Pb(NO_3)_2$ hazırlamak için 1.599 gr alınıp saf suda çözündürülür, 1ml konsantre nitrikasit HNO_3 ilave edilerek damıtık suda çözünür ve 1000 ml’ye tamamlanır. 1000 mg/L’lik $Pb(NO_3)_2$ hazırlanmıştır. İstenen pH ayarlamaları için 1 N sodyumhidroksit Merck marka (NaOH) ve 1N hidroklorik asit (HCl) çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. 10-250 mg/L arasında giriş kurşun konsantrasyonuna sahip çözeltilerle denemeler yapılmıştır.

3.2.3. Adsorpsiyon denemeleri

Adsorpsiyon çalışmalarında 250 ml’lik erlenlerde litrede 1 gr, 2 gr, 5 gr, 10 gr olmak üzere adsorbent madde olarak sarı Bayburt taşı eklenmiştir. Bu çözeltiler 100 rpm, 200

rpm ve 300 rpm’de ki farklı karıştırma hızlarında, 25°C, 30°C, 35°C farklı sıcaklıklarda, 2-12 arasında değişen farklı pH değerleri için ayarlanmış ve deneyler yapılmıştır. Buna göre farklı işletme şartlarında, temas süresi, giriş kirlilik konsantrasyonu, adsorbent miktarı, sıcaklık, karıştırma hızı ve pH değerleri için optimum şartlar belirlenmiş ve çalışmalar bu değerlere göre devam ettirilmiştir. Deneylerde ısıtıcı çalkalayıcıda (shaker) hazırlanan deney numuneleri ile adsorpsiyon çalışmaları sırasında farklı deney şartlarında, belirlenen farklı zaman aralıklarında erlenlerden alınan numuneler filtre kağıdı ile filtrelenerek Shimadzu marka atomik adsorpsiyon cihazı kullanılarak 283.3 nm’de Şekil 3.2’de verilen kalibrasyon eğrisine göre okumalar yapılarak sonuçlar alınmıştır.



Şekil 3.2. Kurşun çözeltisine ait kalibrasyon eğrisi

Giriş ve çıkış kurşun bileşiği değerlerine göre çalışmalarda adsorpsiyon verimi Eşitlik 3.2’de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon verimi (\%)} = \left(\frac{C_o - C_s}{C_o} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

Burada; C_0 , başlangıç kurşun konsantrasyonu (mg/L) ve C_s ise dengede adsorplanmadan kalan adsorbat madde miktarını (mg/L) göstermektedir.

3.2.4. Temas süresi

Sarı Bayburt taşı ile kurşun gideriminin amaçlandığı adsorpsiyon denemelerinde etkili temas süresini belirlemek için yürütülen çalışmalar 50 mg/L konsantrasyonunda 100 ml'lik çözelti hazırlanarak 300 dakika süresince farklı zaman aralıklarında numuneler alınarak yapılmıştır.

3.2.5. Sıcaklığın etkisi

Farklı sıcaklık denemelerinde literatür bilgilerine göre 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklıklarda çalışmalar yürütülmüştür. Optimum sıcaklık için ortam ve deney şartları değiştirilerek deneyler yapılmıştır.

3.2.6. Adsorbent miktarının etkisi

Farklı giriş konsantrasyonları ve farklı adsorbent miktarları eklenerek denemeler yapılmış ve sonraki çalışmalarda 1, 2, 5, 10 gr/L Bayburt taşı adsorbent maddesi eklenerek pH 5'e sahip deney şartlarında adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin değişimi incelenmiştir.

3.2.7. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızlarının adsorpsiyon verimine olan etkisini belirlemek için 100, 200 ve 300 rpm'de farklı deney şartlarında çalışmalar yürütülmüştür.

3.2.8. pH etkisi

Farklı 2-12 pH aralıklarında, farklı giriş konsantrasyonları ve adsorbent dozlarında çalışmalar yapılarak adsorpsiyon verimleri hesaplanarak, 2-8 pH aralıklarında deneylere devam edilmiş ve optimum pH değerine ulaşarak deneyler yüksek adsorpsiyon verimi için belirlenen pH değerinde devam ettirilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Adsorbent Bayburt Taşının Yapısı

Adsorbent olarak kullanılan sarı Bayburt taşı teknik analiz değerleri Çizelge 4.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir (Topyay 2018).

Çizelge 4.1. Sarı Bayburt taşına ait teknik analiz değerleri

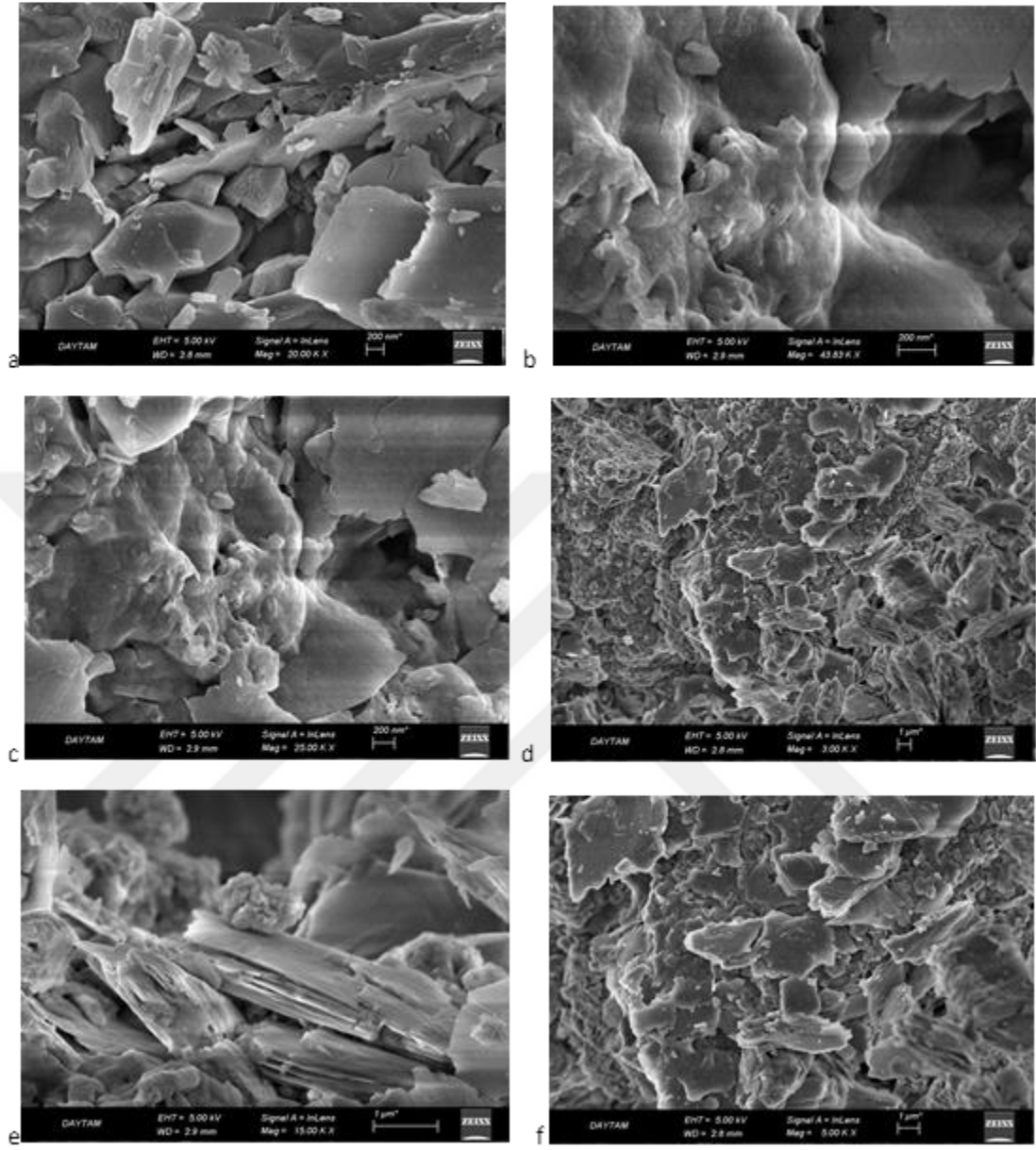
MgO		%0,5
SiO ₂		%64,80
CaO		%7,30
Fe ₂ O ₃		%2,45
Kız. Kay.		%24
Plaka verme durumu		İyi
Kenar köşe kesilmesi		İyi
Cila alma durumu		Orta
Özgül ağırlık	g/cm ³	2,71
Sertlik	Mohs	2-3
Birim hacim ağırlığı	g/cm ³	1,84
Atmosfer basıncında su emme	Ağırlıkça (%)	13,0
	Hacimce (%)	24,0
Kaynar suda su emme	Ağırlıkça (%)	13,1
	Hacimce (%)	24,3
Görünür porozite	%	24,0
Basınç direnci	kgf/cm ²	282
Don sonrası basınç direnci	kgf/cm ²	285
Don kaybı	%	0,14
Darbe direnci	Kgf.cm/cm ³	4,0
Eğilme direnci	kgf/cm ²	60
Doluluk oranı	%	67,8
Gözeneklilik derecesi	%	32,2
Ortalama aşınma direnci	cm ³ /50 cm ²	63,6

4.2. Bayburt Taşının Karakterizasyonu

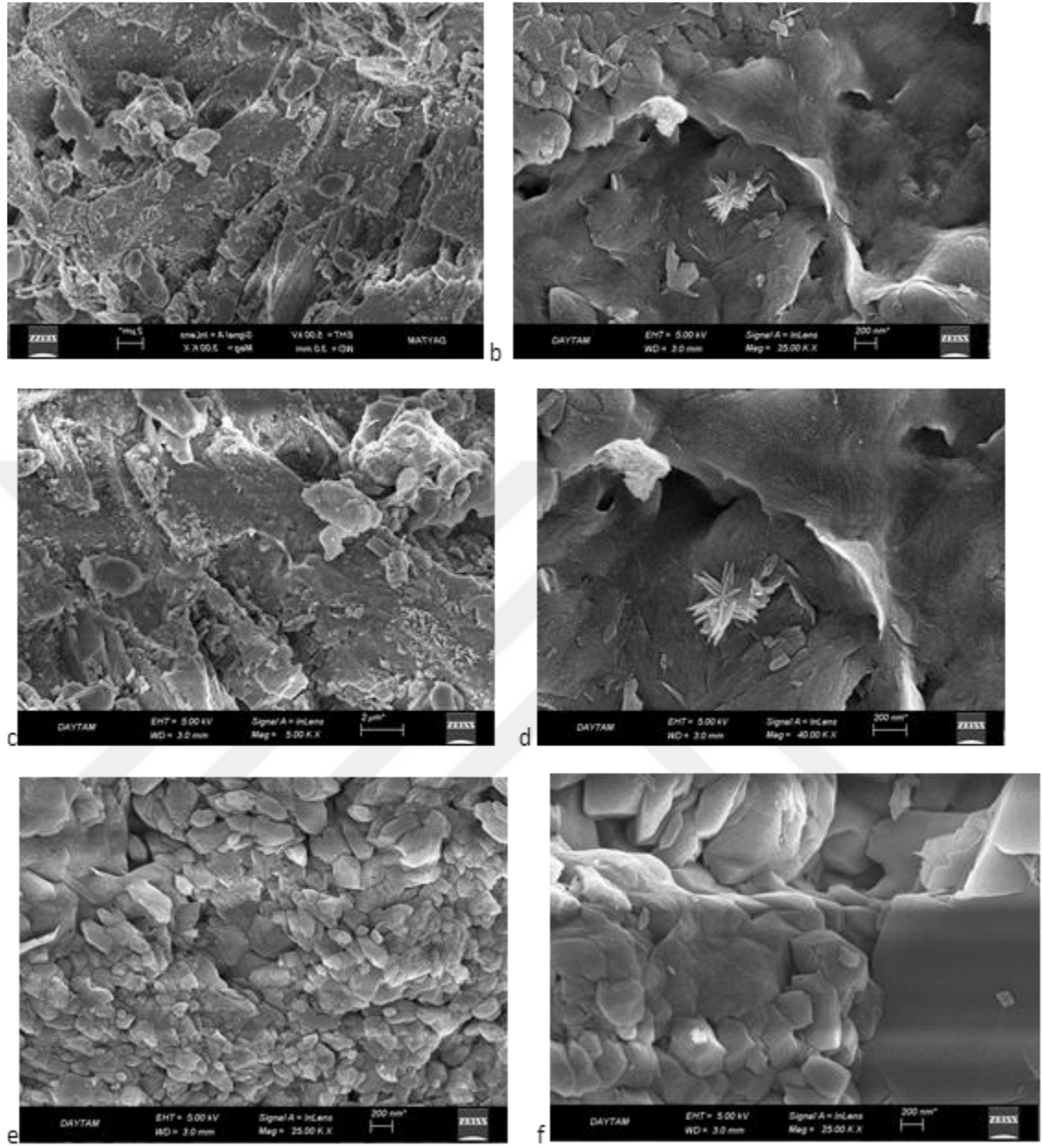
Çalışmalarda adsorbent olarak kullanılan sarı Bayburt taşının karakteristiği ve yapısı hakkında SEM, EDS, FTIR anaizleri yapılmış, BET yüzey alanı ve zeta potansiyeli değerleri verilmiştir.

4.2.1. Sarı Bayburt taşına ait adsorpsiyon öncesi ve sonrasında SEM görüntüleri

Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sürecinde en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği pH değeri 5 olup, sıcaklık, adsorbent dozajı, giriş konsantrasyonu ve karıştırma hızı için sırasıyla 35°C, 10 g/L, 10 mg/L ve 200 rpm olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda yapılmış deneme sonunda elde edilen adsorbent filtrasyon yardımıyla çözeltiden ayrılmış ve sonrasında Daytam ZEISS SİGMA 300 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile görüntülenerek elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon işlemi öncesi Bayburt taşına ait SEM görüntüleri
(a=20 nm, b=200 nm, c=200 nm, d=1 μ m, e=1 μ m, f=1 μ m ve farklı kat büyüklüklerde büyütülmüş)

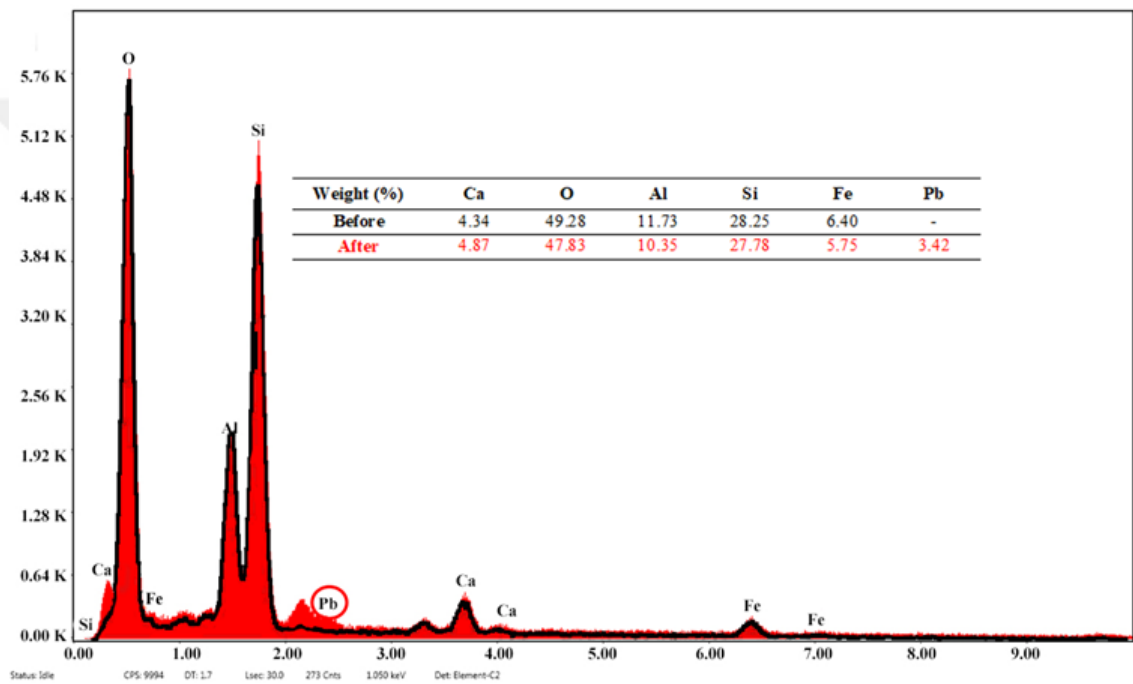


Şekil 4.2. Adsorpsiyon sonrası bayburt taşına ait SEM görüntüleri
(a=1 μ m, b=200 nm, c=2 μ m, d=200nm, e=200 nm, f=200 nm farklı kat büyüklüklerde büyütülmüş)

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 mukayeseli incelendiğinde ham adsorbent maddenin boşlukları ve porlarının adsorpsiyon sonrası kaygan görünümlü olarak dolduğu gözlenmiştir.

4.2.2. Bayburt taşına ait EDS görüntüleri

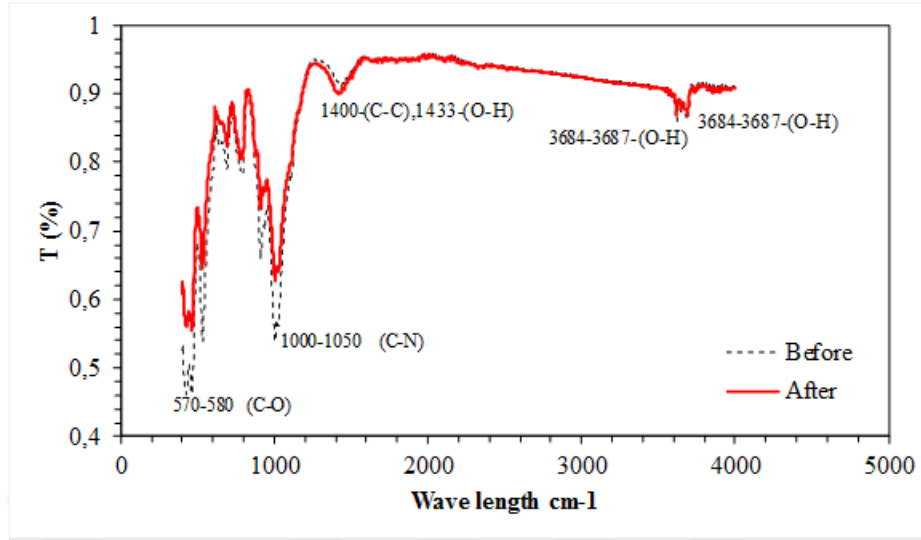
Daytam ZEISS SİGMA 300 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile yapılan görüntüleme sonucu SEM görüntüleri ile beraber Pb miktarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası maddesel pik değerleri grafik ve değerler şeklinde Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Bayburt taşına ait EDS oranları ve görüntüleri

4.2.3. Bayburt taşına ait FT-IR görüntüleri

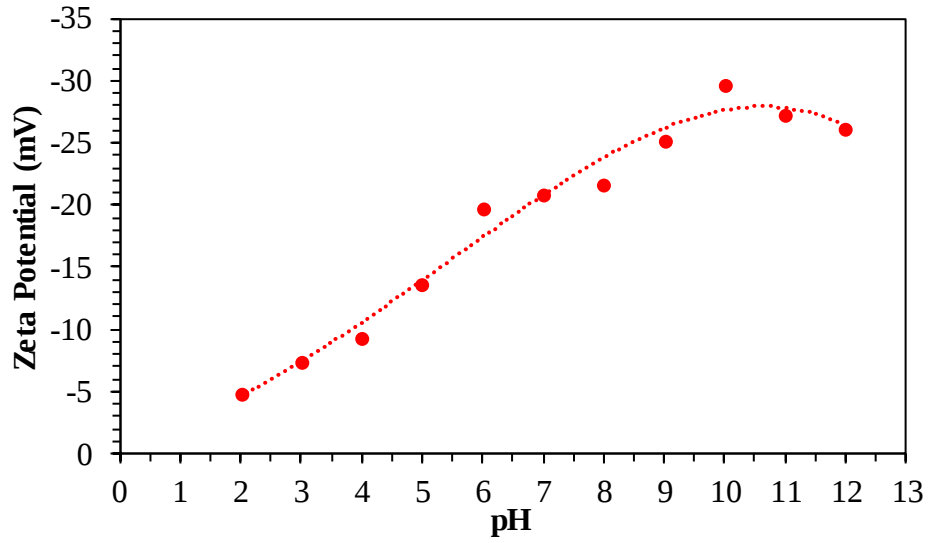
Bruker VERTEX 70v marka FT-IR Spektrofotometresi ile yapılan Bayburt taşına ait FT-IR görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Buna göre adsorbent maddeye ait fonksiyonel gruplar ve değişimleri incelendiğinde 570-580 arası (C-O) karboksil, alkol, eter, ester grupları, 1000-1050 piklerinde (C-N), 1400-1433 piklerinde (C-C) alkan ve (O-H) alkol gruplarının etkili olduğu, 3684-3687'de (O-H) alkol ve karboksil gruplarına ait olduğu gözlemlenmiştir. Bantlarda piklerde azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.4. FT-IR görüntüleri

4.2.4 Zeta potansiyeli

Malvern Zetasizer Nano ZSP marka Tane Büyüklüğü ve Zeta Potansiyel Tayin Cihazı (Zetasizer) ile yapılan pH aralıklarında yapılan analiz sonucunda zeta potansiyeli grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. Zeta potansiyel değerlerini araştırmak için, 2 ile 12 arasındaki farklı pH değerlerinde potansiyel ölçümler yapılarak ve maksimum değer pH 10'da -29.8 mV olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, pH 5,5'i aştığında, OH-iyonlarının artmasından dolayı $Pb(OH)_2$ oluşur. pH 5'ten sonra yapılan denemelerde, $Pb(OH)_2$ çökelme meydana gelir ve adsorpsiyon etkinliği düşer. Bu nedenle, deneyler pH değeri 5 ve çevresinde gerçekleştirilmiştir.



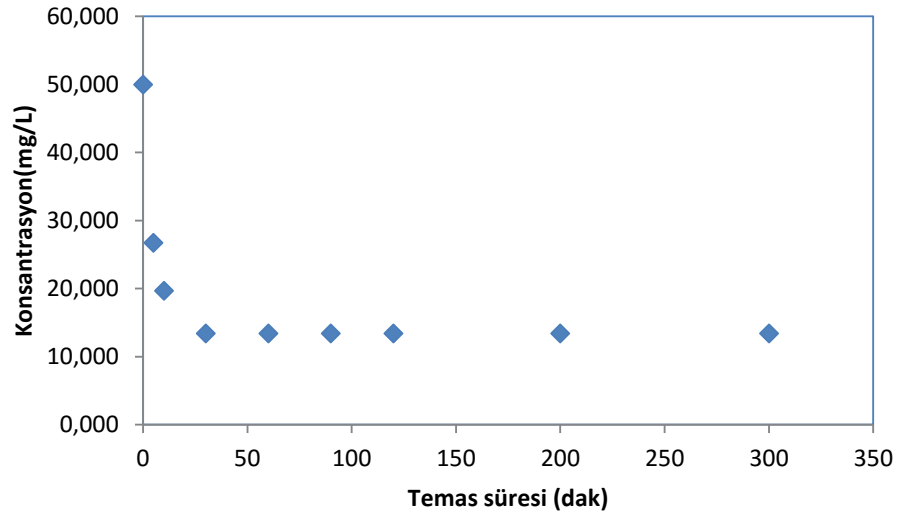
Şekil 4.5. Zeta potansiyeli

4.2.5. Bayburt taşına ait BET yüzey alanı ve gözenek boyut analizi

Micromeritics 3flex marka BET Yüzey Alanı ve Mikrogözenek Boyutu Ölçüm Cihazı ile yapılan analiz sonuçlarına göre ham Bayburt taşının BET yüzey alanı $11.67 \text{ m}^2/\text{g}$ ve Langmuir yüzey alanı $55.55 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur.

4.3. Temas Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

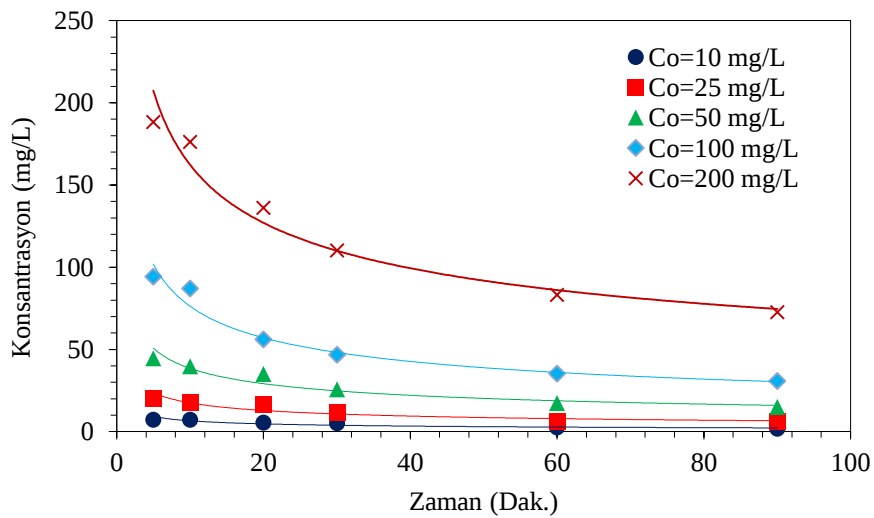
Adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon verimi ve konsantrasyon değişimini belirlemek için ilk olarak 300 dakikaya kadar yapılan denemelerde farklı zamanlardaki sonuçlara göre etkili süre olarak 90 ve 120 dakika bulunmuştur. Çalışmada etkili temas süresi Şekil 4.6'da verilmiştir.



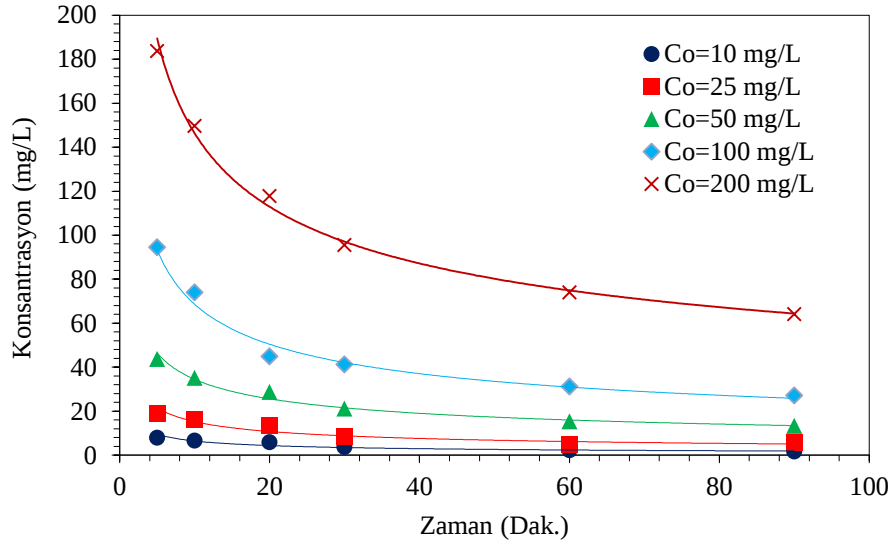
Şekil 4.6. Temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi
(pH: 5, Giriş Pb²⁺ konsantrasyonu: 50 g/L, Adsorbent miktarı: 1 g/L, Ortam sıcaklığı: 20°C)

4.4. Girişteki Kurşun Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimine Etkisi

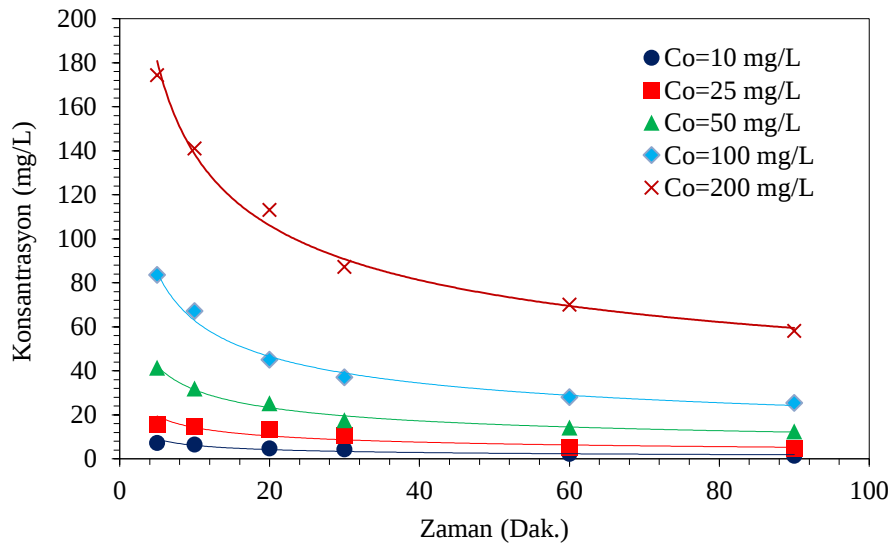
Elde edilen deneysel verilerle oluşturulan Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 da 10-200 mg/L aralıklarında giriş kurşun konsantrasyonlarının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Karıştırma hızı 200 rpm, pH değeri 5 ve adsorbent konsantrasyonu 10 g/L olarak sabitlenmiştir. Şekillerde sıcaklık değerleri değiştirilmiştir.



Şekil 4.7. 25°C de kurşun konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 25°C)



Şekil 4.8. 30°C de kurşun konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 30°C)



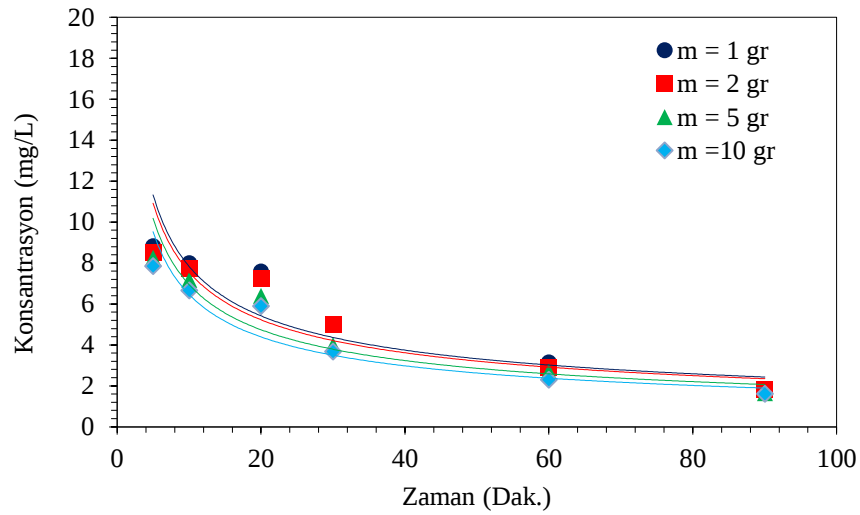
Şekil 4.9. 35°C’de kurşun konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 35°C)

Yukarıdaki deneysel çalışmalarda adsorbat olarak kullanılan kurşunun giriş konsantrasyonlarının zamanla azalmasına bağlı olarak adsorpsiyon verimi

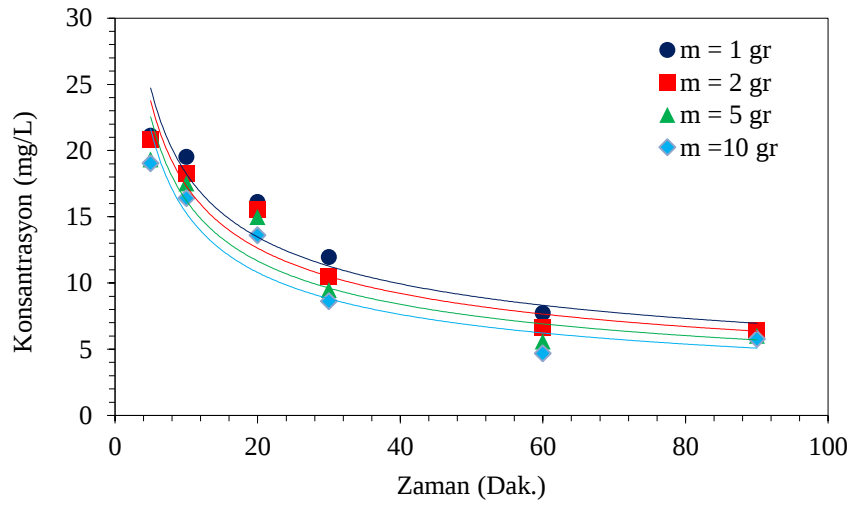
değerlendirildiğinde, yaklaşık 10 mg/L’de en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Giriş kurşun konsantrasyonu arttıkça verimin azaldığı tespit edilmiştir (İrdemez *et al.* 2017).

4.5. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Verimine Etkisi

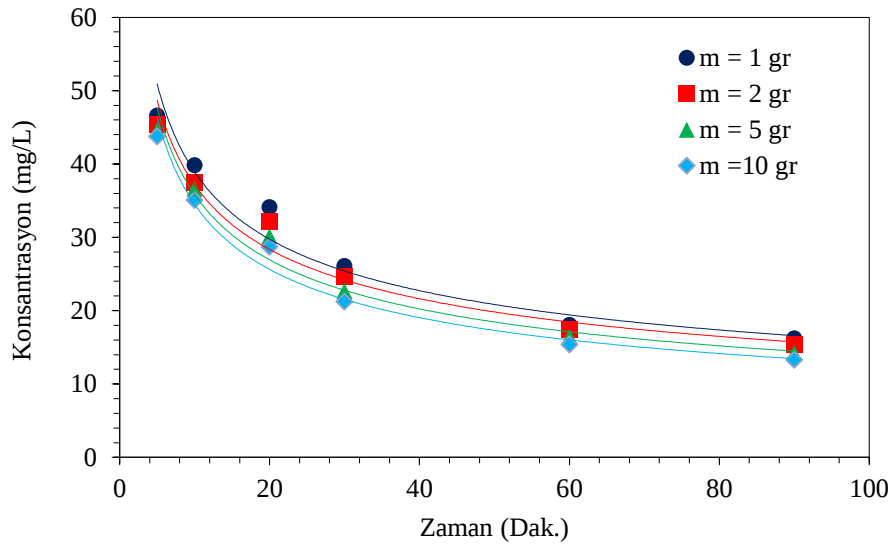
Yapılan çalışmalarda 10-200 mg/L aralıklarda farklı giriş Pb^{2+} konsantrasyonlarında 1-10 g/L aralığında farklı adsorbent miktarları değiştirilerek Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te farklı adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini göstermektedir.



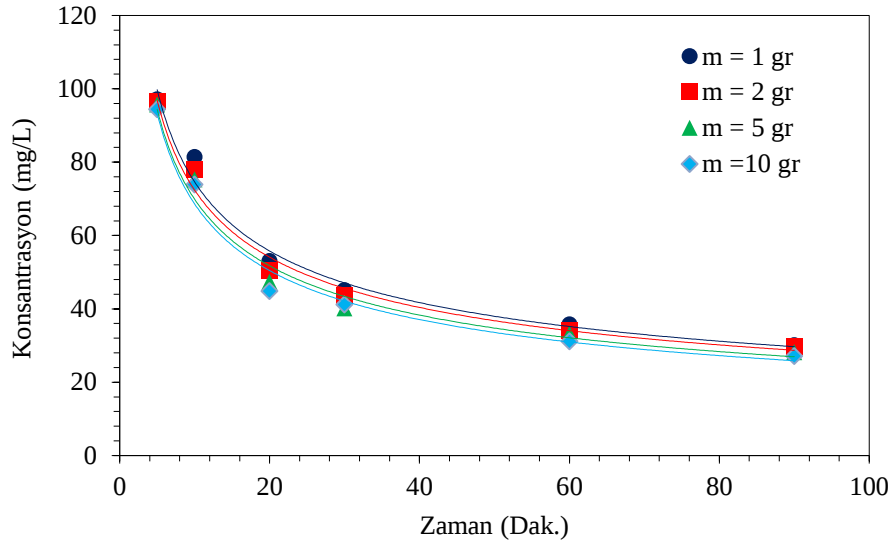
Şekil 4.10. 10 mg/L’de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi (pH: 5, Giriş kurşun konsantrasyonu: 10 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 35°C)



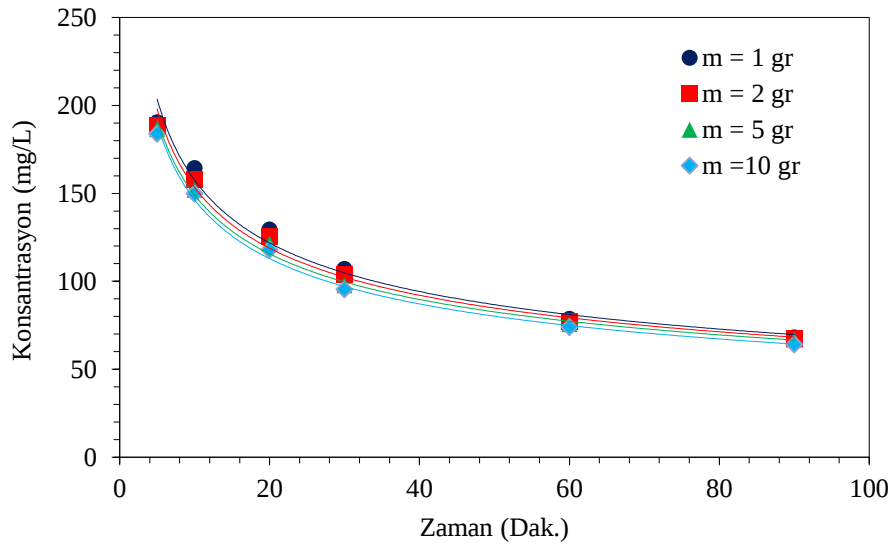
Şekil 4.11. 25 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Giriş kurşun konsantrasyonu: 25 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık :35°C)



Şekil 4.12. 50 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Giriş kurşun konsantrasyonu: 50 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık :35°C)



Şekil 4.13. 100 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Giriş kurşun konsantrasyonu: 100 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık :35°C)



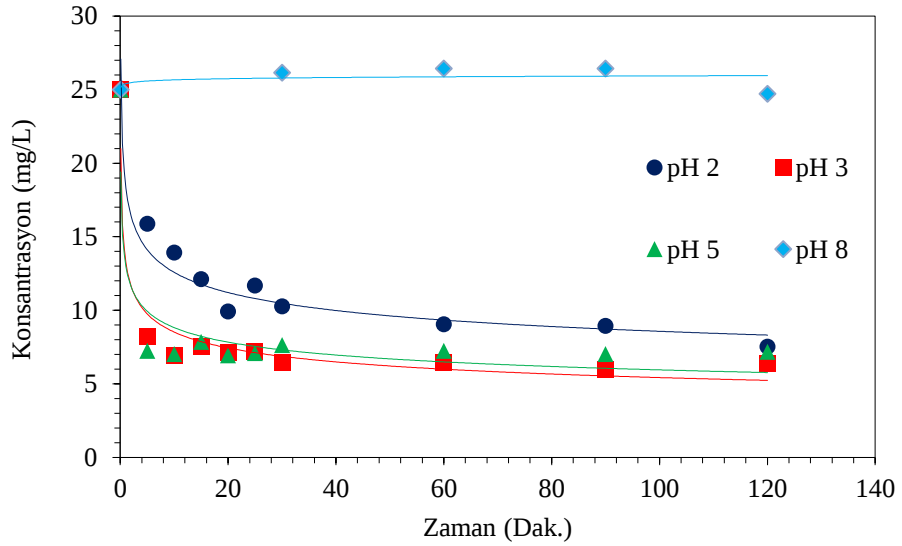
Şekil 4.14. 200 mg/L'de adsorbent madde miktarının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Giriş kurşun konsantrasyonu: 200 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık :35°C)

Yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde sırasıyla, Şekil 4.10'da 10 mg/L giriş kurşun konsantrasyonunda 10 g/L adsorbentin adsorpsiyon verimi %85 civarında, Şekil 4.11'de 25 mg/L giriş kurşun konsantrasyonunda 10 g/L adsorbentin adsorpsiyon verimi %81 civarında, Şekil 4.12'de 50 mg/L giriş konsantrasyonunda 10 g/L adsorbentin adsorpsiyon verimi %74 civarında, Şekil 4.13'te 100 mg/L giriş konsantrasyonunda 10 g/L adsorbentin adsorpsiyon verimi %74 civarında ve Şekil 4.14'te 200 mg/L giriş

konsantrasyonunda 10 g/L adsorbentin adsorpsiyon verimi %70 civarında görülmektedir. Bu deneysel veriler dikkate alındığında saptamalar, kullanılan adsorbent miktarının artırılması kurşunun adsorplanma verimini artırdığı yönündedir. Miktarı artan adsorbentin yüzey alanı da artacağından adsorbentin bünyesinde adsorplanan kurşun miktarı da artmaktadır. Çünkü adsorpsiyon verimi ve şiddeti, yüzey alanıyla doğru orantılı olan bir yüzey olayıdır (Kahraman 2016).

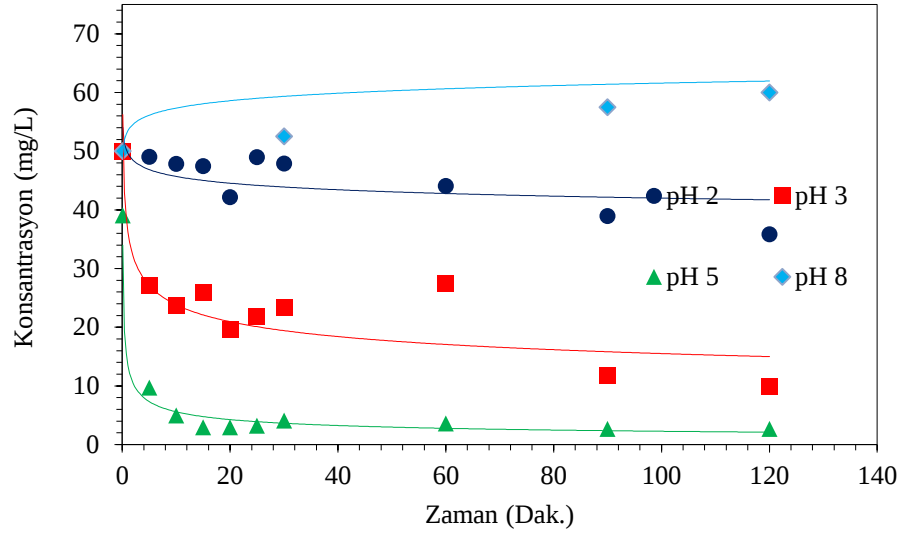
4.6. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Çalışmada ortam koşulları değiştirilerek optimum pH değerine ulaşmaya çalışılmıştır. Çalışmada literatür verileri esas alınarak kurşunun yapısı gereği pH 5'ten sonra çökmesi $Pb(OH)_2$ beklendiğinden çalışmalarda 2, 3, 5 ve 8 pH'da denemeler yapılmıştır. pH'nın adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini gösteren araştırma bulguları Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.



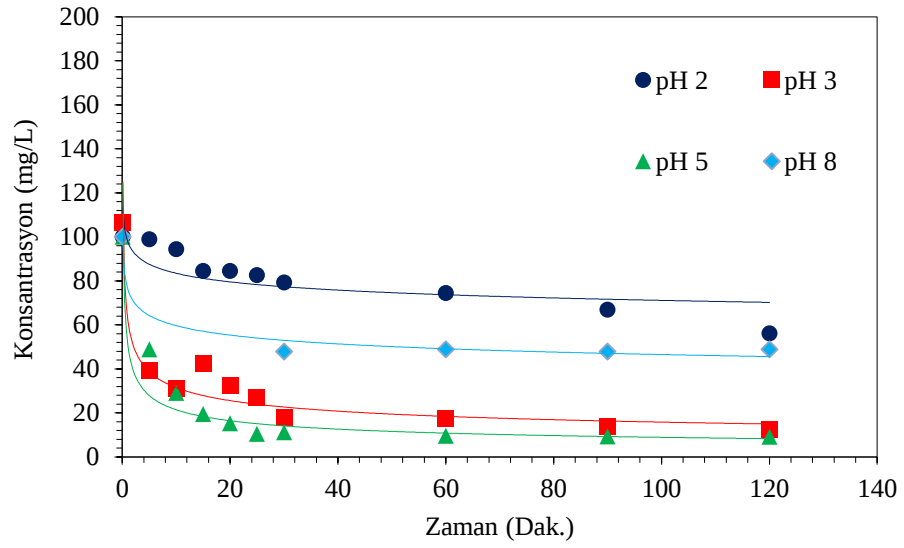
Şekil 4.15. 25 mg/L'de pH'ın adsorpsiyon verimine etkisi

(Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Giriş kurşun konsantrasyonu: 25 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık :35°C)



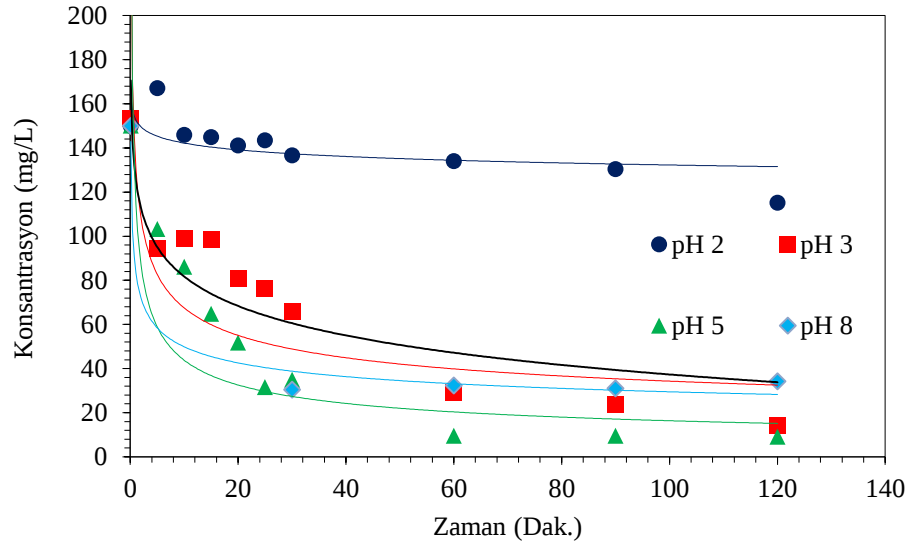
Şekil 4.16. 50 mg/L'de pH'nin adsorpsiyon verimine etkisi

(Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Giriş kurşun konsantrasyonu: 50 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık :35°C)



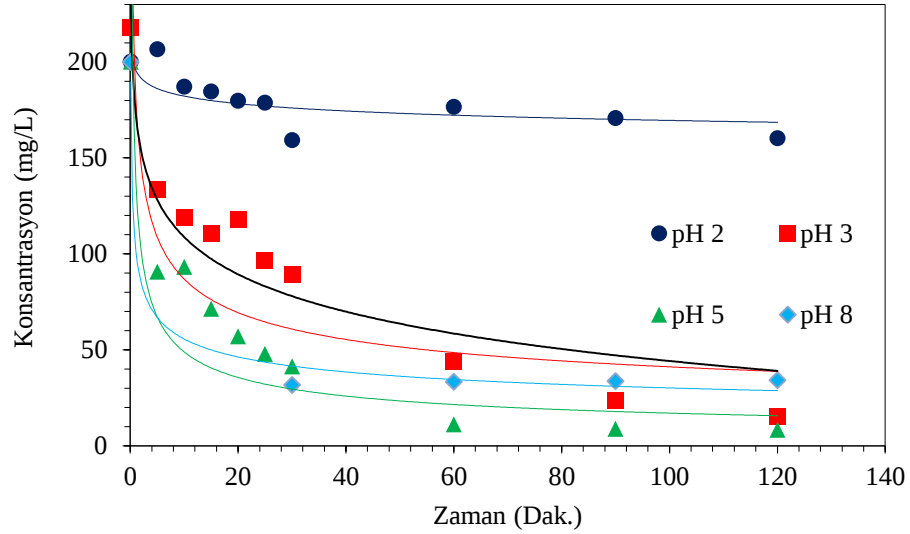
Şekil 4.17. 100 mg/L'de pH'nin adsorpsiyon verimine etkisi

(Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Giriş kurşun konsantrasyonu: 100 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık :35°C)



Şekil 4.18. 150 mg/L'de pH'nin adsorpsiyon verimine etkisi

(Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Giriş kurşun konsantrasyonu: 150 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 35°C)



Şekil 4.19. 200 mg/L'de pH'nin adsorpsiyon verimine etkisi

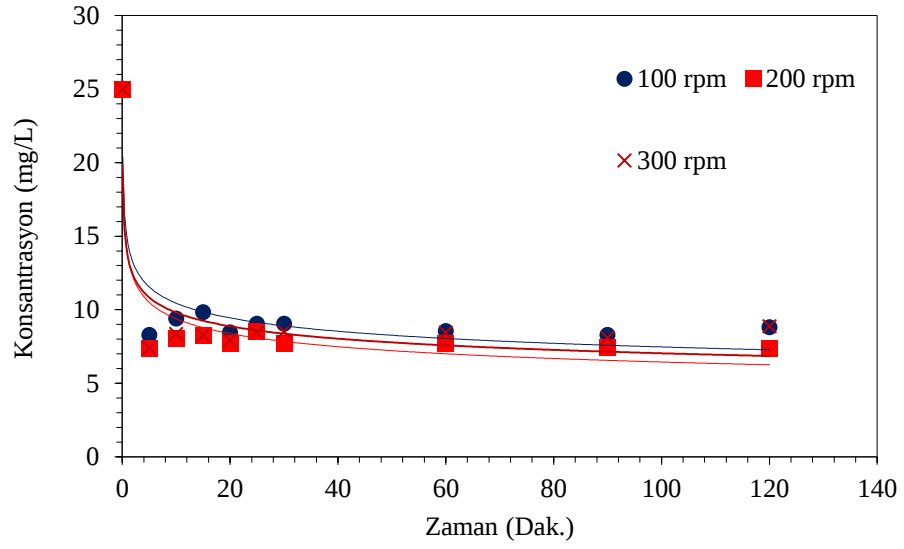
(Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Giriş kurşun konsantrasyonu: 200 mg/L, Karıştırma hızı: 200 rpm, Sıcaklık: 35°C)

Sulu çözeltilerin pH değeri, adsorpsiyon verimine etki eden önemli faktörlerdendir. Sıvı fazdan katı faza geçiş olan adsorpsiyon süreçlerinde ortamdan uzaklaştırılması istenilen adsorbat madde moleküllerinin bu süreçteki iyonik yapısı, iyonlaşma derecesi ve adsorbent maddenin yüzey fonksiyonel grupları ortam pH'sından oldukça etkilenmektedir. Çözeltinin pH'sındaki değişim, ortamda bulunan metal iyonlarında

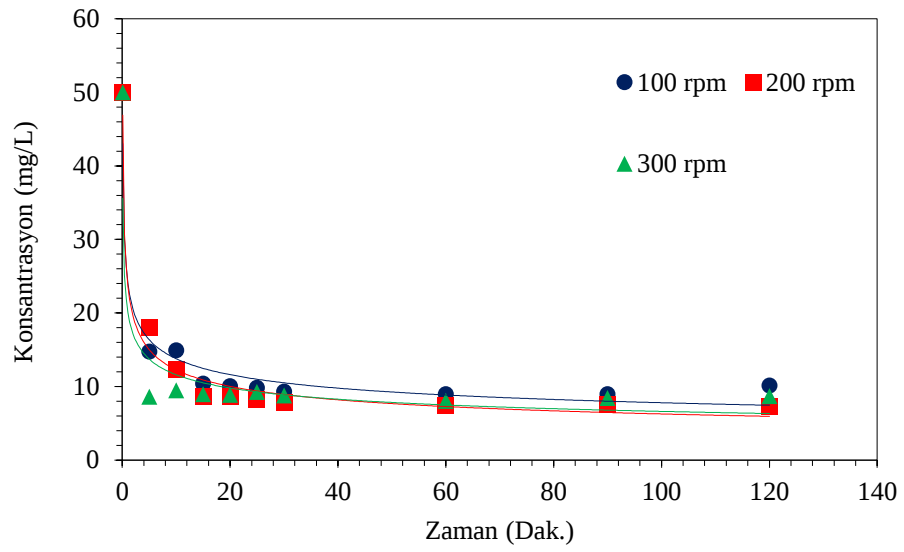
çökme, hidroliz, kompleks bileşikler oluşturma ve redoks reaksiyonları gibi durumları meydana getirmektedir (Xu *et al.* 2008; Rahman and İslam 2009; Mishra and Patel 2009). Yukarıdaki deneysel veriler incelendiğinde pH 5'e kadar adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiş fakat; pH 5.5 değerinden sonra ortamdaki kurşun iyonları çökme eğilimi göstermiştir ve uygun pH değeri 5 olarak saptanmıştır. pH 2 ve altına inildiğinde H⁺ iyonlarının Pb²⁺ iyonlarıyla yarışmasından dolayı adsorpsiyon verimi düşmektedir (Tümsek ve Karabacakoğlu 2012). pH'nın düşük değerlerinde, sıvı çözeltide yoğun miktarda bulunan hidrojen iyonları ile pozitif yüklü metal iyonları adsorbent yüzeyine bağlanmak için birbirleriyle yarış halindedirler. Ortamda bulunan hidrojen iyonlarının adsorbent yüzeyini protonlamasından dolayı adsorbent yüzeyi pozitif yüklü hale gelir ve bu da düşük adsorpsiyona sebep olur (Dede 2018).

4.7. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Verimine Etkisi

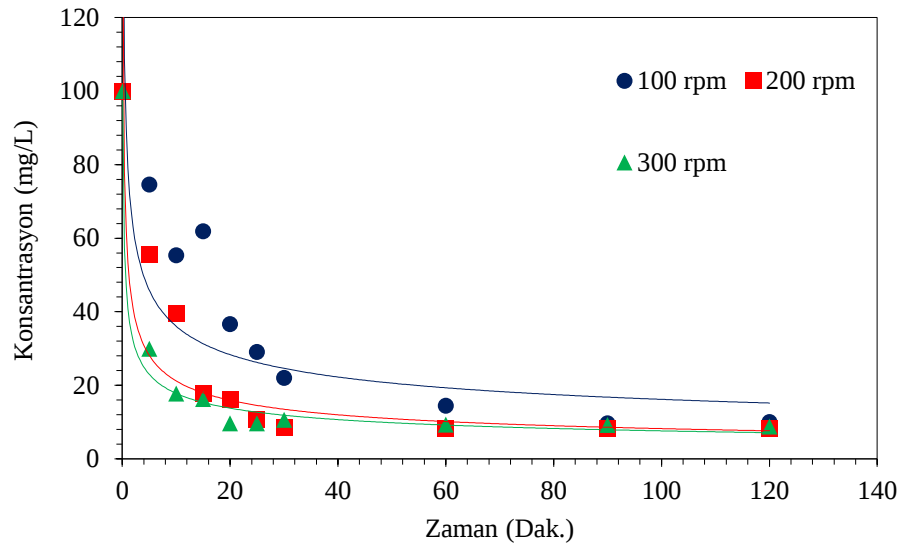
Adsorpsiyon sürecinde, giderim veriminin yüksek olması için adsorbent ile adsorbatın olabildiğince birbirleriyle iyi şekilde teması sağlanmalıdır. Karıştırma hızı bu nedenle adsorpsiyonda büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon aşamasında, uygunluk göstermeyen düşük bir hızda karıştırma işlemi homojen olmayan noktaların meydana gelmesine ve bu nedenle adsorbentin adsorpsiyon sürecine katılamadan dibe çökmesine sebebiyet vermektedir. Yüksek dereceli karıştırma hızı ise adsorpsiyon mekanizmasını bozmakta ve adsorpsiyonun dengeye ulaşmasını zorlaştırmaktadır (Kul *et al.* 2016). Adsorpsiyon sürecinde istenmeyen durumlardan bir tanesi de adsorpsiyon mekanizmasının bozulmasıdır. Ayrıca enerji maliyeti dikkate alındığında karıştırma hızı önemli paya sahiptir. Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te 100, 200, 300 rpm karıştırma hızları belirlenerek çalışmalar yapılmıştır.



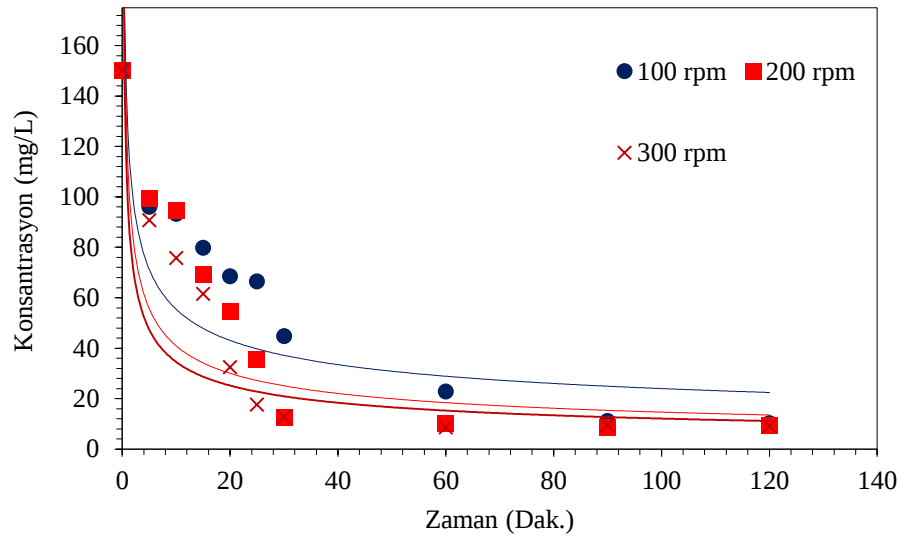
Şekil 4.20. 25 mg/L'de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Sıcaklık: 35°C)



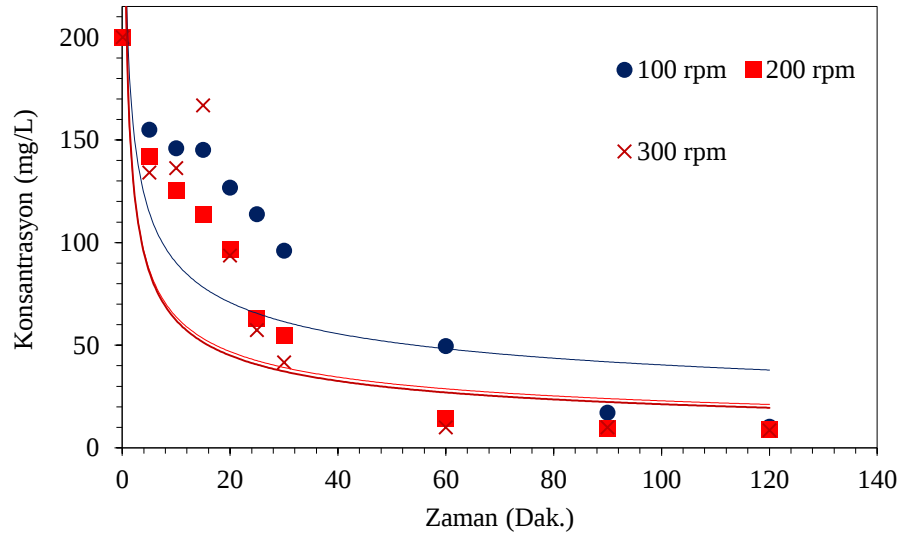
Şekil 4.21. 50 mg/L'de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Sıcaklık: 35°C)



Şekil 4.22. 100 mg/L'de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Sıcaklık: 35°C)



Şekil 4.23. 150 mg/L'de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Sıcaklık: 35°C)



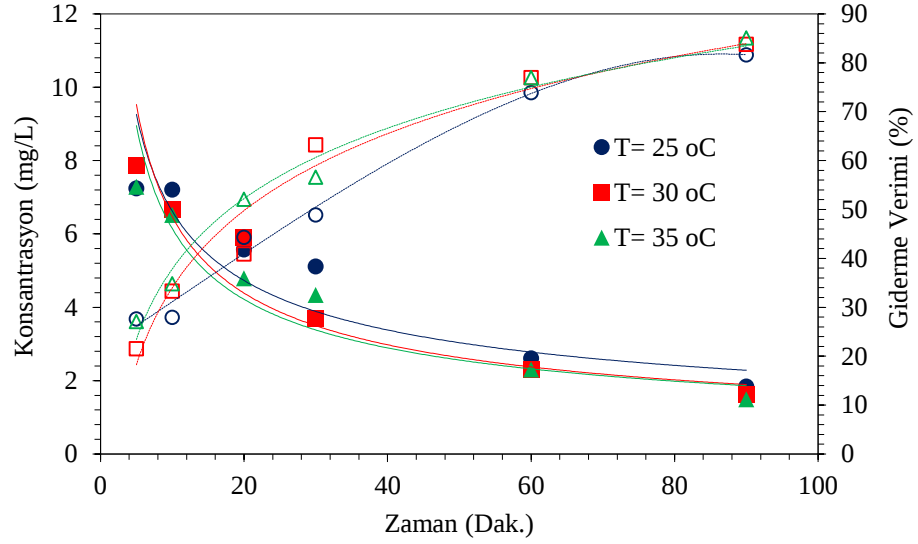
Şekil 4.24. 200 mg/L'de karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi
(pH: 5, Adsorbent konsantrasyonu: 10 g/L, Sıcaklık: 35°C)

Karıştırma hızının düşük olduğu durumlarda film kalınlığı fazla, yüksek olduğu durumlarda ise daha azdır (Taşdelen 2018). 100 rpm karıştırma hızıyla işlem görmüş adsorbentin çevresinde meydana gelen film tabakasının kalınlığı giderim verimini düşürmüştür. Optimum karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonu dengeye ulaştıran karıştırma hızı 200 rpm'dir. Adsorpsiyon kapasitesi dolan adsorbentin yüzeyine tutunan kurşun iyonlarının 300 rpm'de çözelti ortamına geri dönme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca 100 rpm'de sapmaların meydana gelmesi bu hızın adsorpsiyon mekanizması için uygun olmadığını göstermektedir. 200 rpm karıştırma hızı ile 300 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Enerji maliyeti göz önünde bulundurularak çalışmalar süresince karıştırma hızı 200 rpm olarak kullanılmıştır.

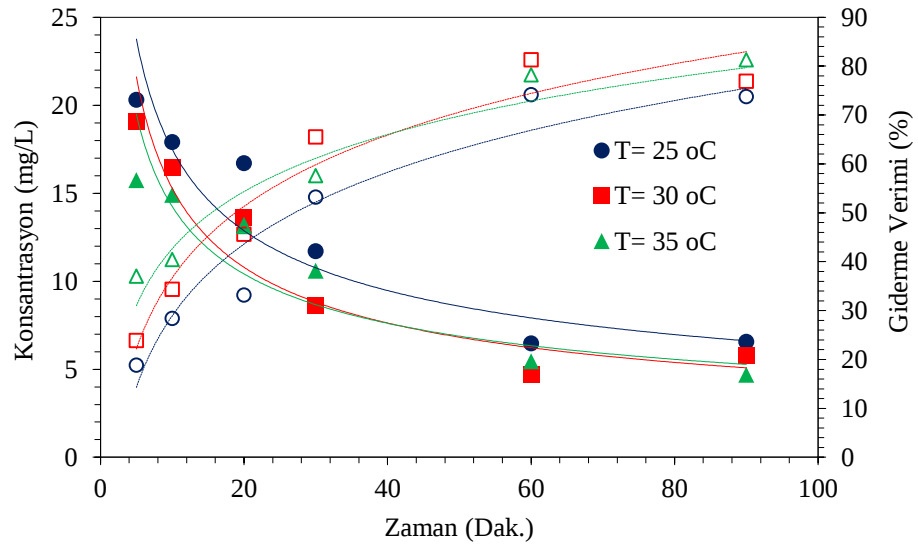
4.8. Sıcaklık Değişimlerinin Adsorpsiyona Olan Etkisi

Giriş kurşun konsantrasyonları 10, 25, 50, 100 ve 200 mg/L için denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için 25, 30 ve 35°C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da sıcaklığın adsorpsiyon

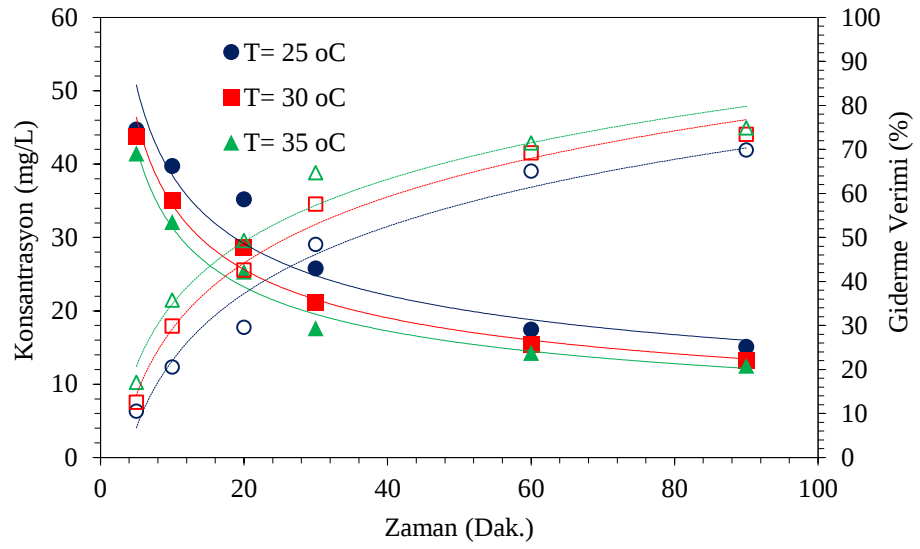
prosesi üzerine etkisi ile ilgili çalışma sonuçları verilmiştir. Ayrıca bu sonuçlar kullanılarak adsorpsiyonun kinetik ve izoterm hesapları yapılmıştır.



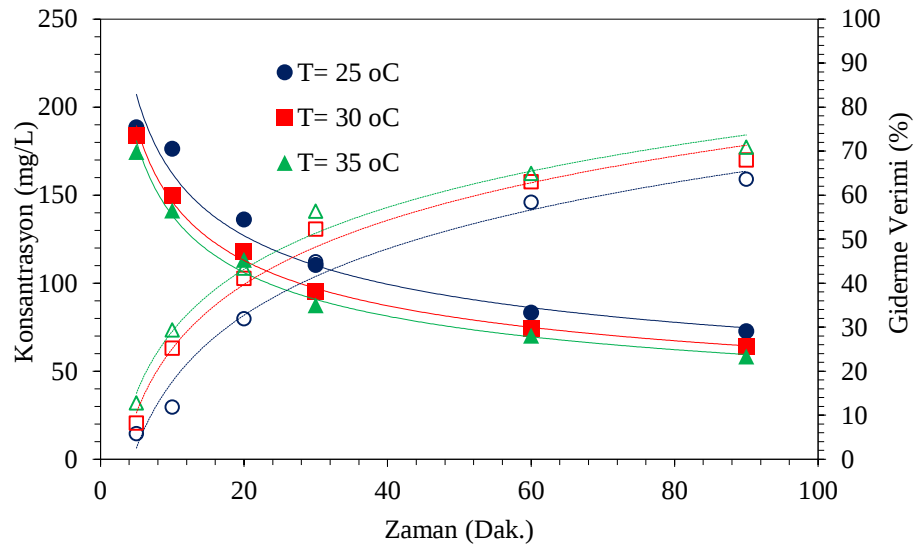
Şekil 4.25. 10 mg/L'de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (pH=5, Adsorbent konsantrasyonu=10 g/L, Giriş kurşun konsantrasyonu=25 mg/L, Karıştırma hızı=200 rpm)



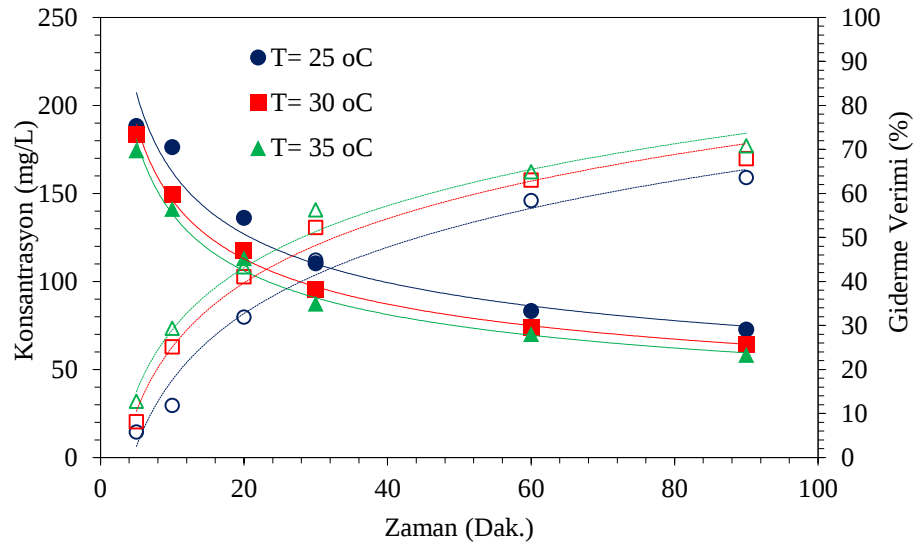
Şekil 4.26. 25 mg/L'de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (pH=5, Adsorbent konsantrasyonu=10 g/L, Karıştırma hızı=200 rpm)



Şekil 4.27. 50 mg/L'de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi
(pH=5, Adsorbent konsantrasyonu=10 g/L, Karıştırma hızı=200 rpm)



Şekil 4.28. 100 mg/L'de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi
(pH=5, Adsorbent konsantrasyonu=10 g/L, Karıştırma hızı=200 rpm)



Şekil 4.29. 200 mg/L'de sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi
(pH=5, Adsorbent konsantrasyonu=10 g/L, Karıştırma hızı=200 rpm)

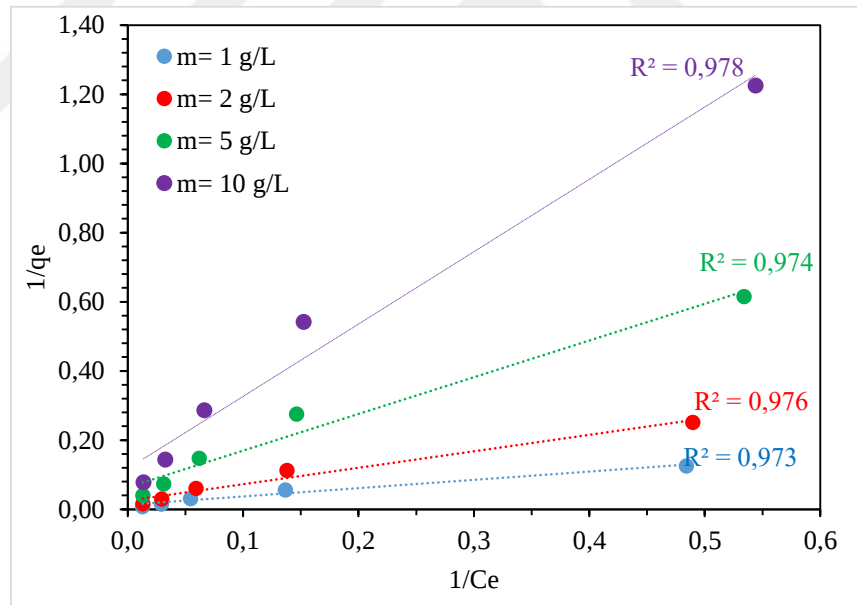
Deneyssel bulgular incelendiğinde sıcaklığın artışıyla adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Literatür araştırmaları adsorpsiyon çalışmalarının endotermik (ısı alan) bir süreç olduğunu göstermektedir (Akgül 2009). Tam tersi durumun yaşandığı proseslerde gözlenebilmektedir. Adsorpsiyonun endotermik ya da egzotermik olduğu durumlarda adsorpsiyon kapasitesinde bir değişim söz konusudur. Ortam sıcaklığındaki artış, adsorbat maddenin adsorbentin gözeneklerine doğru yaptığı difüzyon hareketini kolaylaştırır.

4.9. İzoterm Çalışmaları

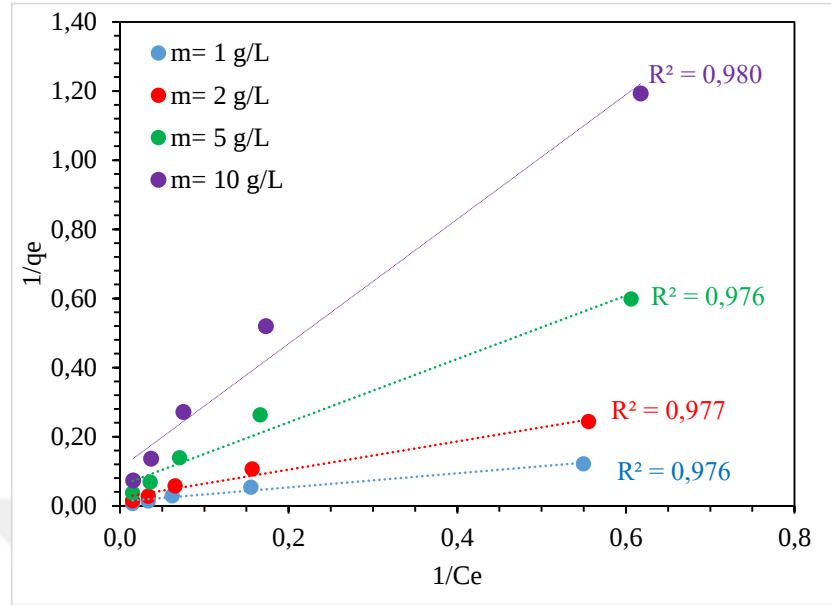
Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm grafiklerinin çizilmesi için farklı sıcaklıklarda, Bayburt taşı adsorbenti ve kurşunun farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için C_e (denge konsantrasyonu; mg/L), Q_e (adsorplanan kurşun miktarı; mg/g) hesaplanmış, Eşitlik 2.8'deki adsorpsiyon izotermelerinde verilen eşitliklerden yararlanılmıştır.

4.9.1. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri

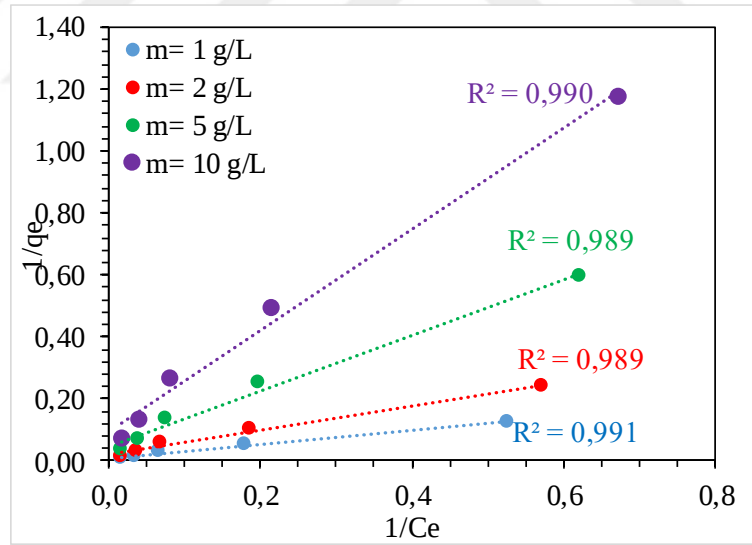
Bir adsorbentin uygunluğu adsorbat molekülünü adsorplayabilme kapasitesinin etkinliğine bağlıdır. Bu nedenle adsorbat-adsorbent arasındaki etkileşimi belirleyebilmek için farklı izoterm modellerinden faydalanmak analiz için oldukça önemlidir (Silah 2018). Adsorpsiyon prosesinin izoterm modellerine uygunluğunu belirlemek için Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Çalışmada, izoterm modelleri optimum koşullarda, 10-200 mg/L aralığında giriş kurşun konsantrasyon değerleri alınarak incelenmiştir. Uygulanan her sıcaklık değeri için tek tek izoterm grafikleri çizilmiştir. Her izoterm grafiği 4 farklı adsorbent konsantrasyonu içerecek şekilde ayarlanmıştır. Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32’de Langmuir izotermine ait grafikler verilmektedir.



Şekil 4.30. 25°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Langmuir izoterm doğrusaları (pH: 5)

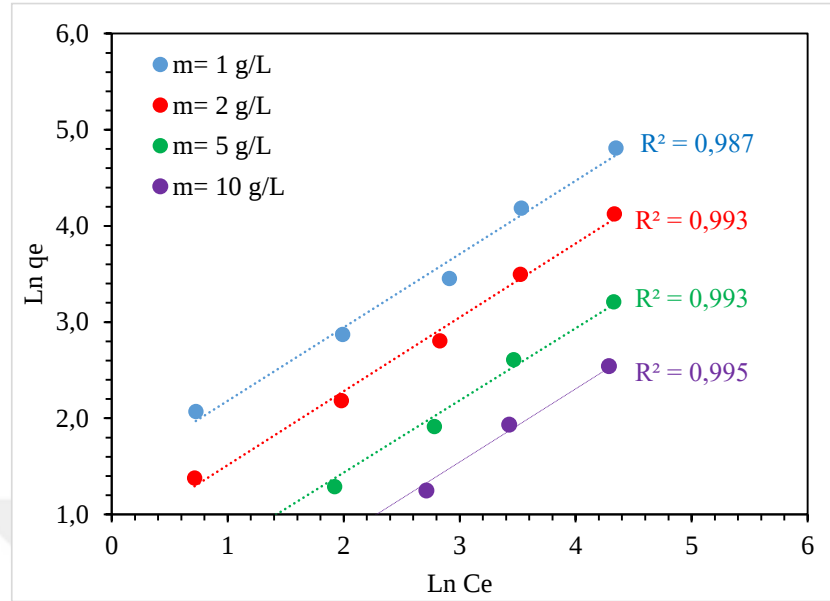


Şekil 4.31. 30°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Langmuir izoterm doğruları (pH: 5)

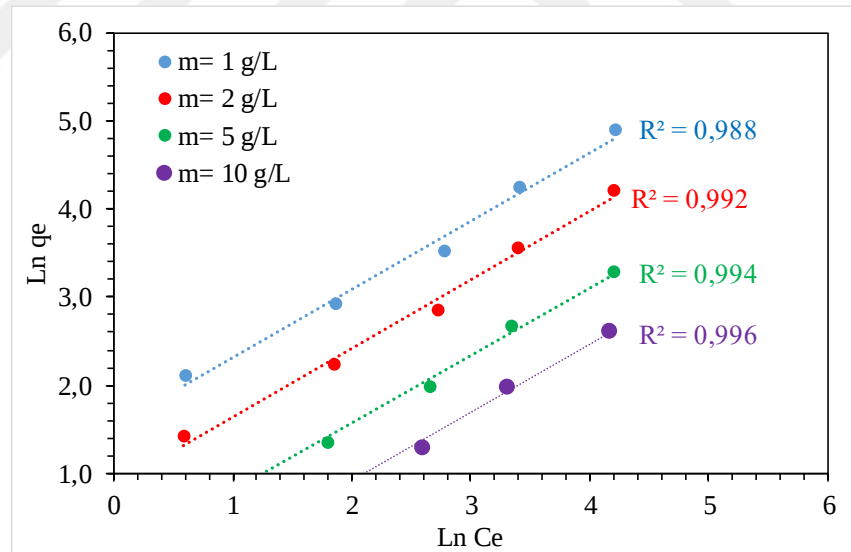


Şekil 4.32. 35°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Langmuir izoterm doğruları (pH: 5)

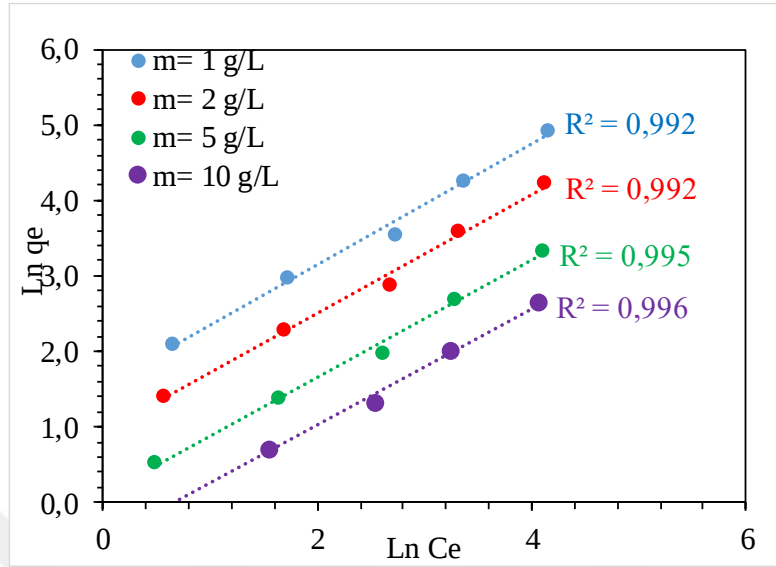
Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’te sırasıyla 25°C, 30°C ve 35°C ait Freundlich izoterm grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.33. 25°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Freundlich izoterm doğruları (pH: 5)

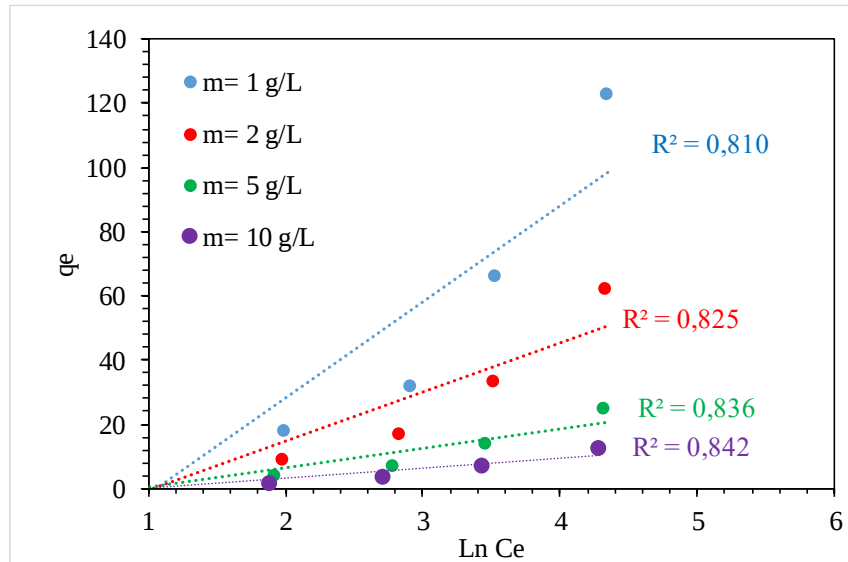


Şekil 4.34. 30°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Freundlich izoterm doğruları (pH: 5)

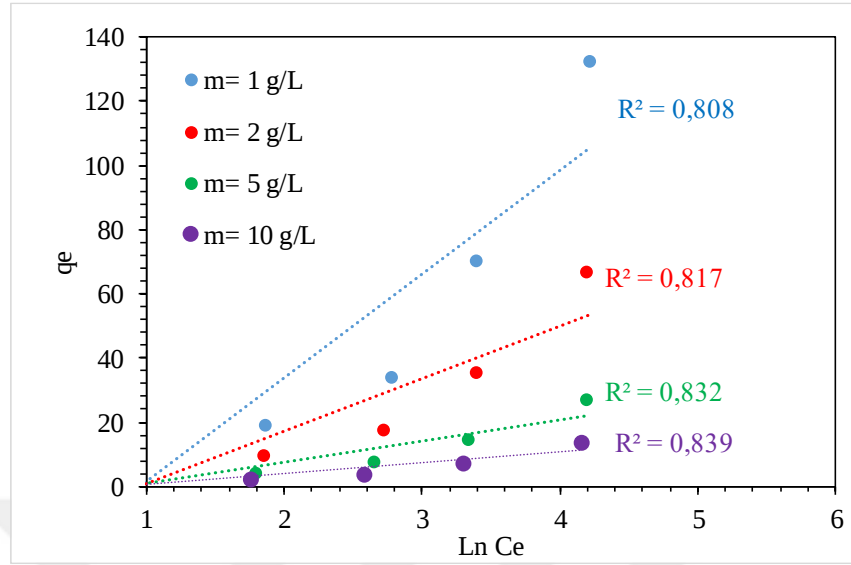


Şekil 4.35. 35°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Freundlich izoterm doğruları (pH: 5)

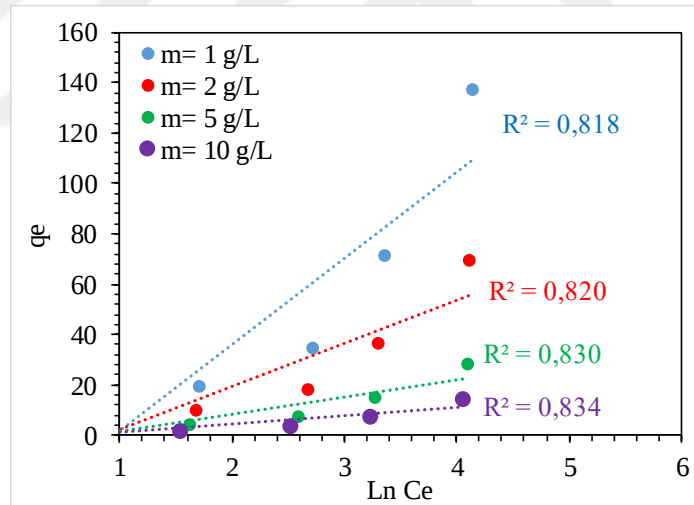
Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38’de deneysel verilerle çizilen Temkin izotermine ait grafikler verilmektedir.



Şekil 4.36. 25°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Temkin izoterm doğruları (pH: 5)



Şekil 4.37. 30°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Temkin izoterm doğruları (pH: 5)



Şekil 4.38. 35°C’de sulu çözeltide kurşunun, Bayburt taşı adsorbentine ait Temkin izoterm doğruları (pH: 5)

Çizelge 4.2’de Çalışmanın Langmuir, Freundlich ve Temkin İzoterm Modelleri izoterm katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bayburt taşı adsorbentine ait izoterm model sabitleri

Sıcaklık	m (g)	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	Temkin İzotermi
----------	----------	-------------------	---------------------	-----------------

		q _m	B	R ²	K _F	n	R ²	A	B	b	R ²
25°C	1	76,165	0,055	0,973	4,132	1,311	0,987	0,347	29,964	86,848	0,810
	2	40,357	0,052	0,976	2,107	1,303	0,993	0,352	15,242	170,732	0,825
	5	15,857	0,059	0,974	0,935	1,332	0,993	0,386	6,044	430,585	0,836
	10	8,553	0,056	0,978	0,479	1,315	0,995	0,394	3,125	832,774	0,842
30°C	1	83,380	0,058	0,976	4,674	1,292	0,988	0,388	32,236	80,726	0,808
	2	43,173	0,057	0,977	2,373	1,287	0,992	0,393	16,313	159,519	0,817
	5	17,175	0,064	0,976	1,052	1,313	0,994	0,431	6,483	401,399	0,832
	10	9,226	0,060	0,980	0,539	1,298	0,995	0,440	3,338	779,642	0,839
35°C	1	113,115	0,040	0,991	4,697	1,254	0,992	0,390	34,200	76,091	0,818
	2	53,252	0,047	0,989	2,542	1,270	0,992	0,418	17,112	152,072	0,820
	5	20,935	0,053	0,989	1,118	1,294	0,995	0,455	6,808	382,233	0,830
	10	10,735	0,057	0,990	0,611	1,309	0,996	0,494	3,425	759,817	0,834

Çalışma verileri değerlendirildiğinde R² değerlerine bağlı olarak ortalama hesaplamaları ile Freundlich izotermine uygunluğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.2 değerleri incelendiğinde Kurşun nitratın Bayburt taşı üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için 25°C sıcaklık için en yüksek korelasyon değeri 10 g/L lik değere karşılık 0,995, 30°C sıcaklık değeri için 10 g/L için 0,995, 35°C için 10 g/L için 0,996 değerleri elde edilmiştir. Freundlich adsorpsiyon kapasitesi K_F değeri 25°C sıcaklıkta 4,132, 30°C sıcaklıkta 4,674, 35°C için 4,697 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisi n değeri en yüksek 1,332 L/g olarak bulunmuştur. Ayrıca izotermilerin korelasyon değerleri karşılaştırıldığında Freundlich değerleri yüksek bulunmuş ve bu nedenle adsorbent yüzeyinin heterojen yapıda olduğuna varılmıştır (Güneren 2010).

Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada yardımcı olan Freundlich izotermi katsayılarından 1/n değerleri tüm şartlarda 0 ile 1 arasında çıkması, adsorpsiyona dışardan bir müdahale gerekmesizin adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir.

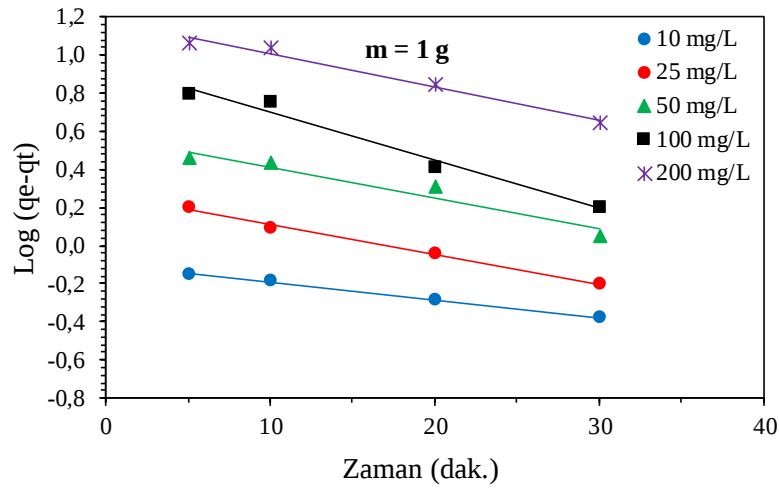
4.10. Kinetik Çalışmaları

Çalışmanın kinetik çalışmaları 1. dereceden ve 2. dereceden kinetik modellerine uygunluğu araştırılmış ve aşağıda grafiklerde verilmiştir. Çalışmalar farklı sıcaklık, adsorbent, adsorbat konsantrasyonları ve en iyi pH değeri olan 5'te yapılmıştır.

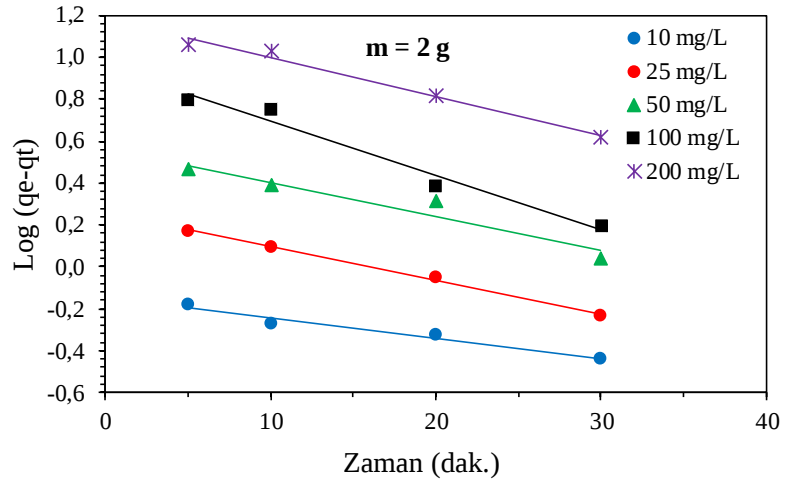
Çalışmanın grafik sonuçlarında alınan değerlere göre Çizelge 4.3'te verilen katsayılar değerlendirildiğinde yalancı 1. dereceden kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

4.10.1. Birinci mertebeden kinetik denklemi

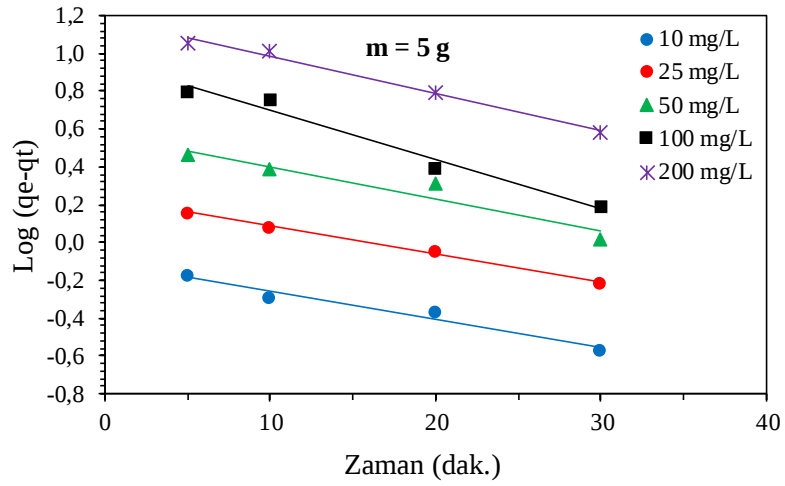
Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla 25°C, 30°C, 35°C'de sıcaklık değerleri ve 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L ve 10 g/L adsorbent miktarları tek tek incelenerek katsayılar bulunmuştur. Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de 25°C sıcaklıkta 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L adsorbent miktarlarına ait veriler elde edilmiştir.



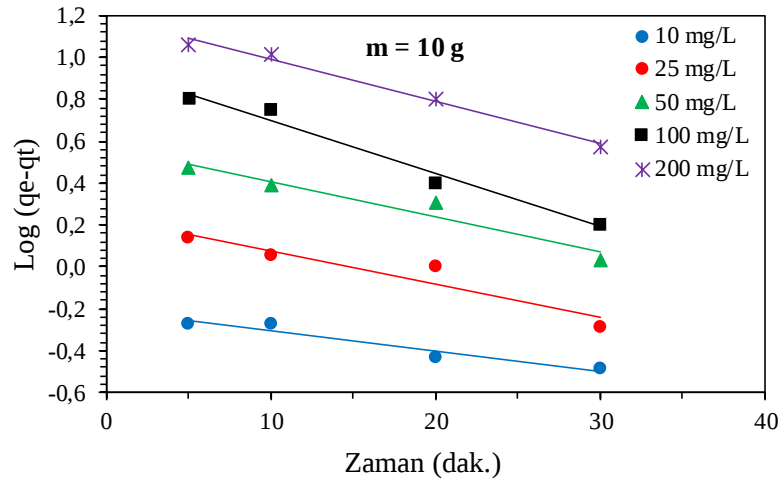
Şekil 4.39. 25°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.40. 25°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

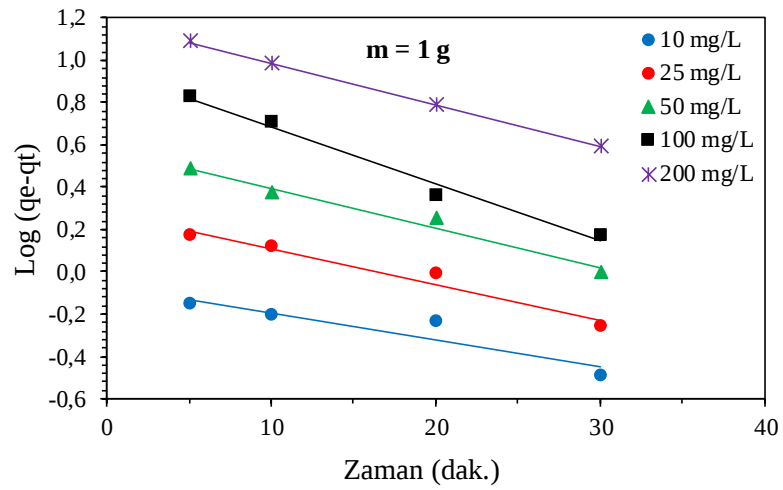


Şekil 4.41. 25°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

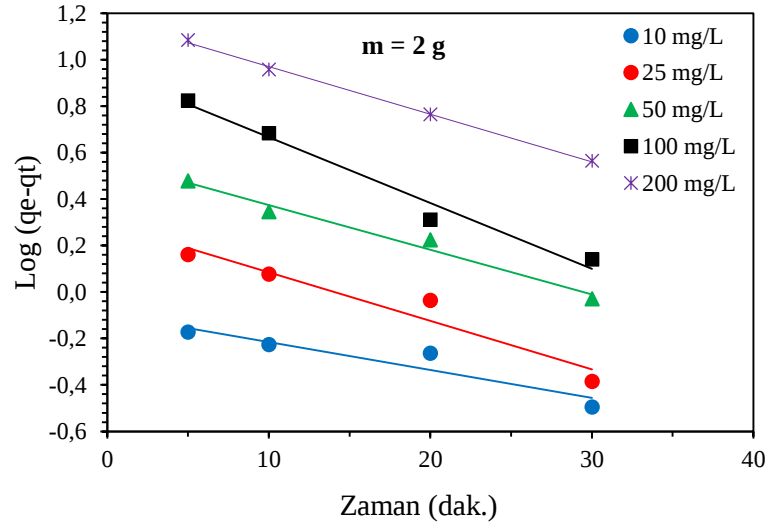


Şekil 4.42. 25°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

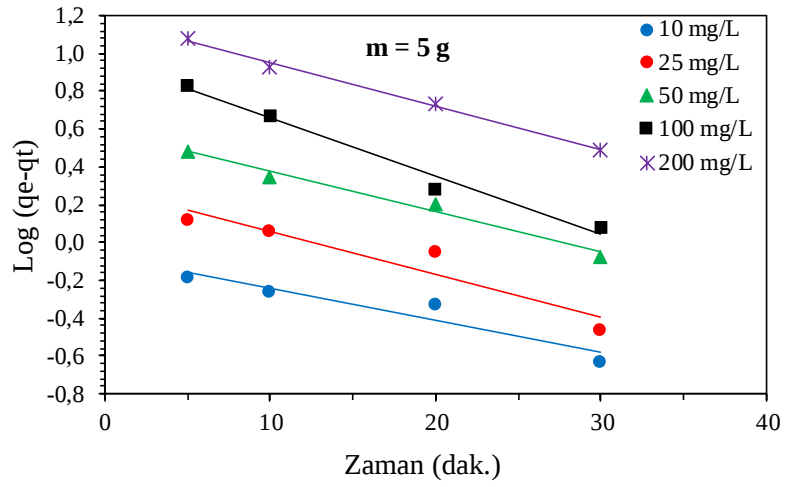
Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da 30°C sıcaklıkta 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L adsorbent miktarlarına ait veriler elde edilmiştir.



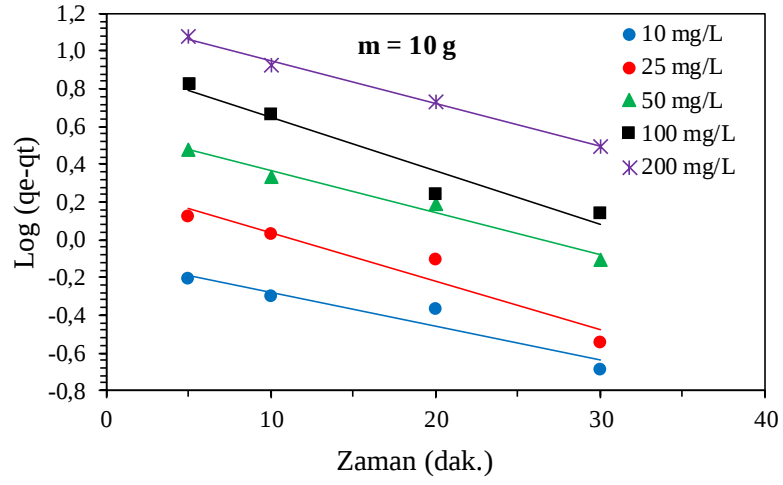
Şekil 4.43. 30°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.44. 30°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

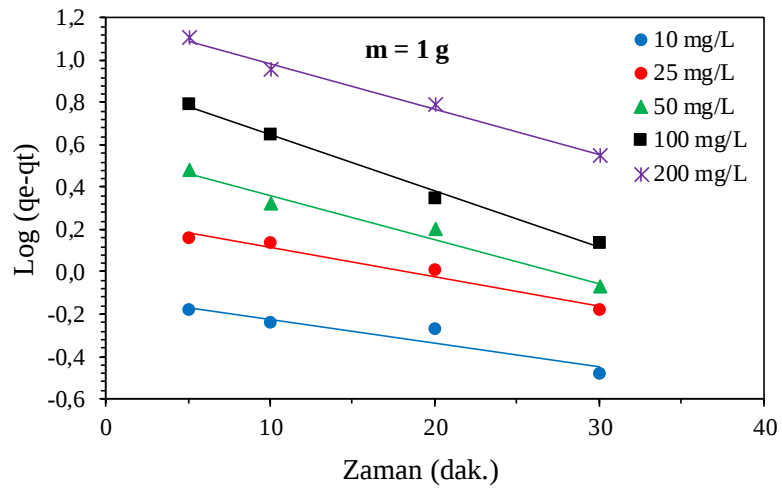


Şekil 4.45. 30°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

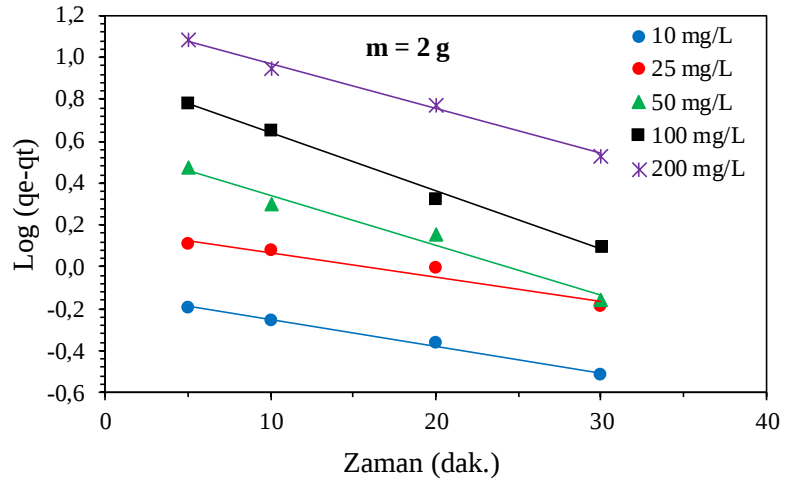


Şekil 4.46. 30°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

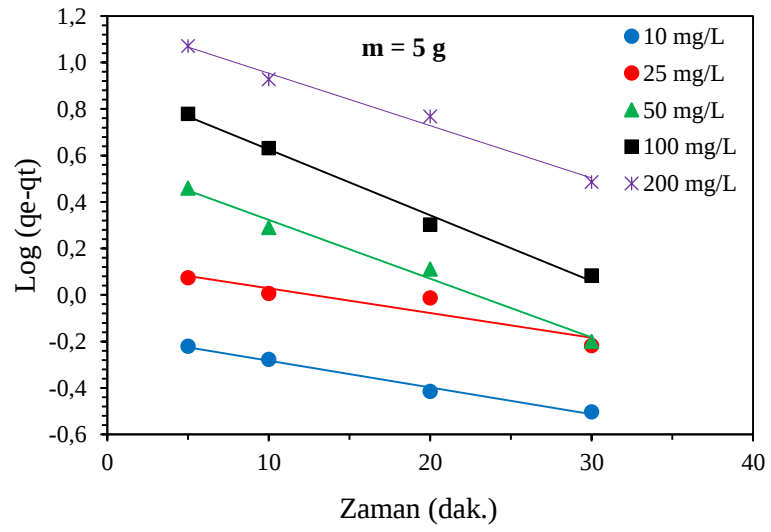
Şekil 4.47, Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de 35°C sıcaklıkta 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L adsorbent miktarlarına ait veriler elde edilmiştir.



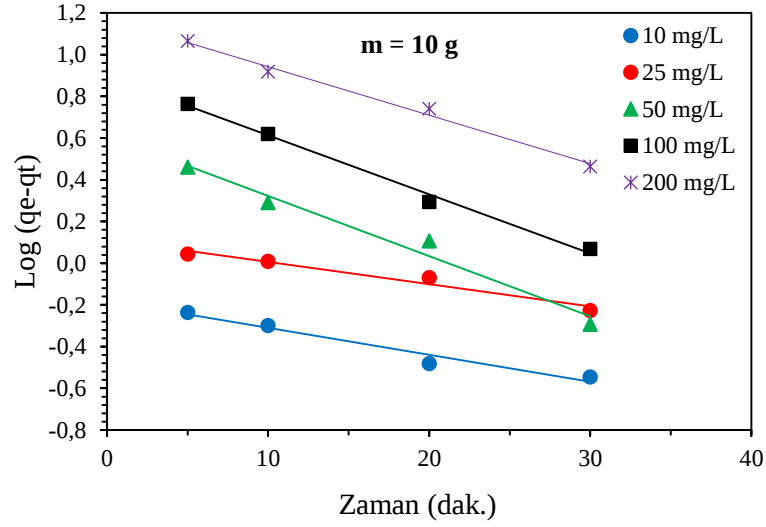
Şekil 4.47. 35°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.48. 35°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



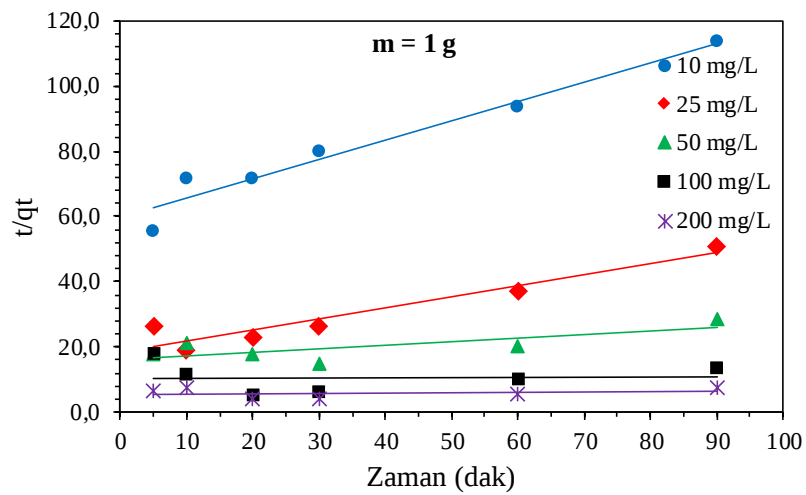
Şekil 4.49. 35°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



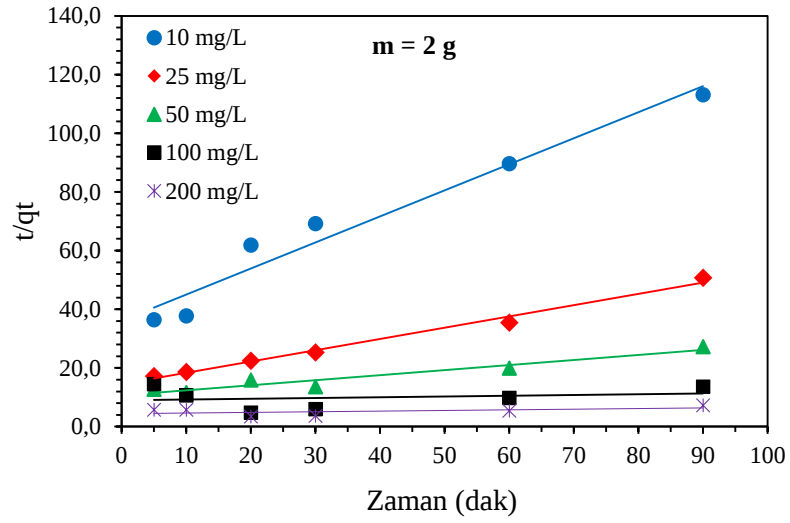
Şekil 4.50. 35°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için birinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

4.10.2. İkinci mertebeden kinetik denklemi

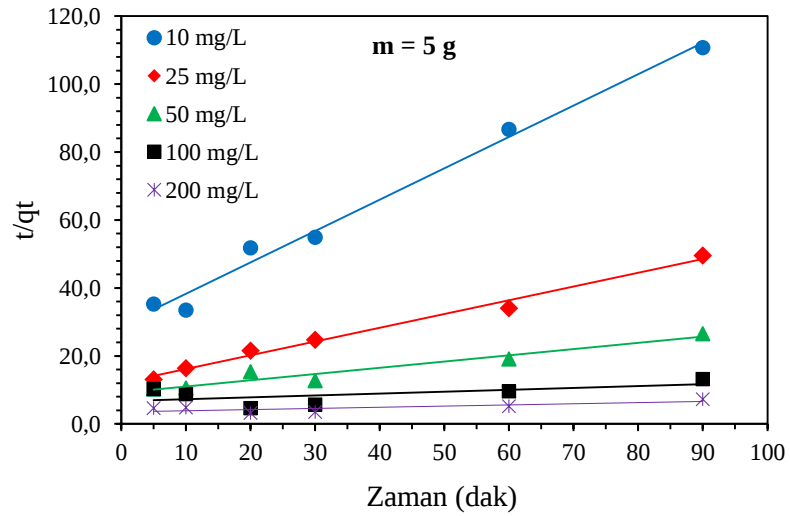
Şekil 4.51, Şekil 4.52, Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'te 25°C sıcaklıkta 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L adsorbent miktarlarına ait veriler elde edilmiştir.



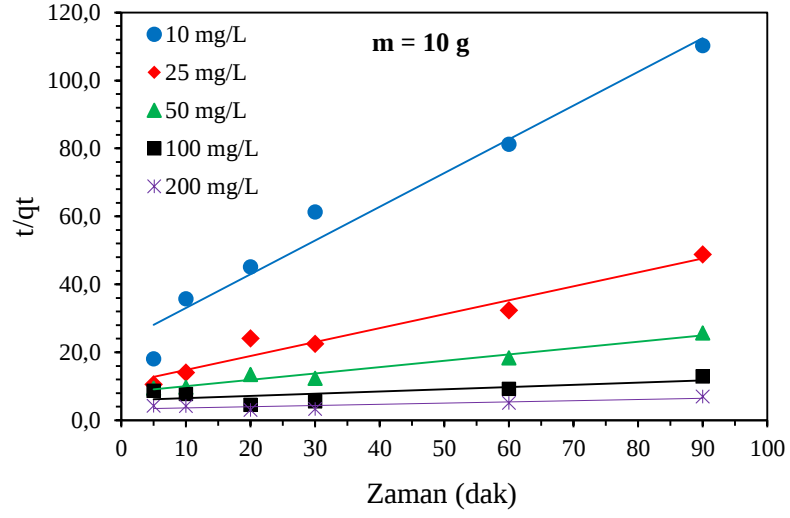
Şekil 4.51. 25°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.52. 25°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

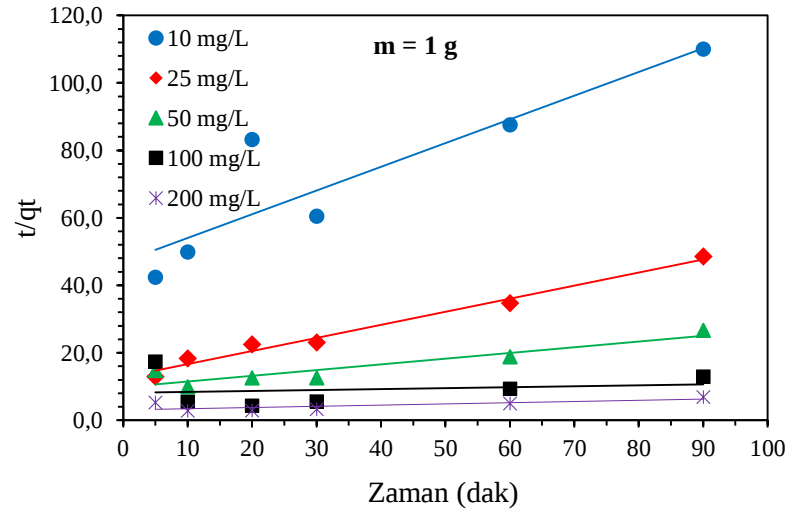


Şekil 4.53. 25°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

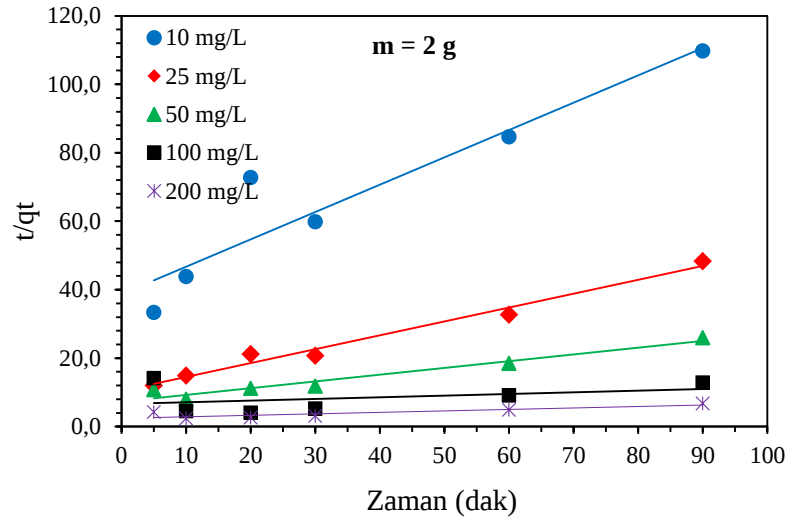


Şekil 4.54. 25°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

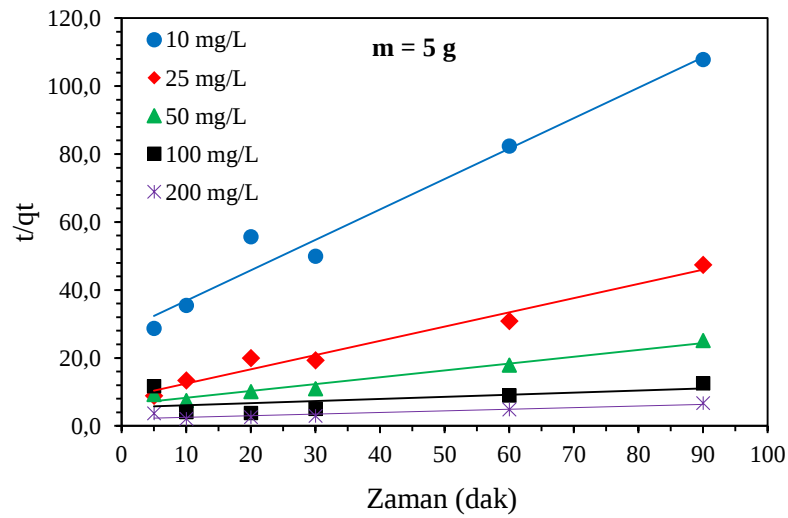
Şekil 4.55, Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de 30°C sıcaklıkta 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L adsorbent miktarlarına ait veriler elde edilmiştir.



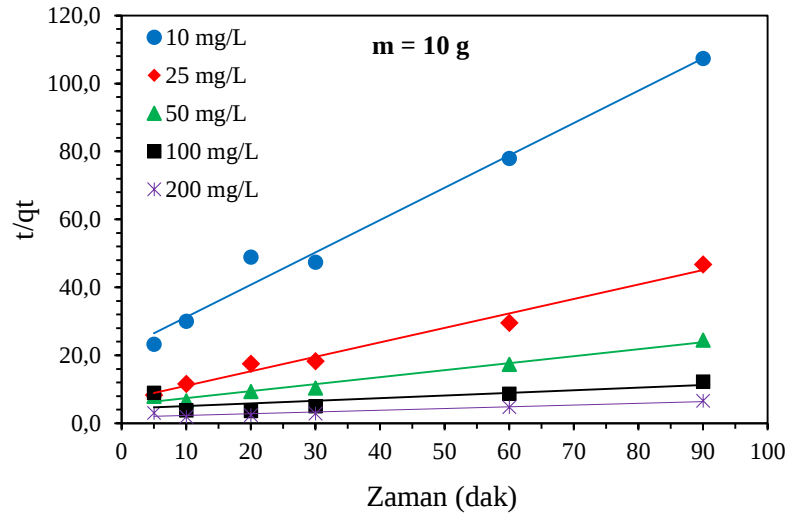
Şekil 4.55. 30°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.56. 30°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

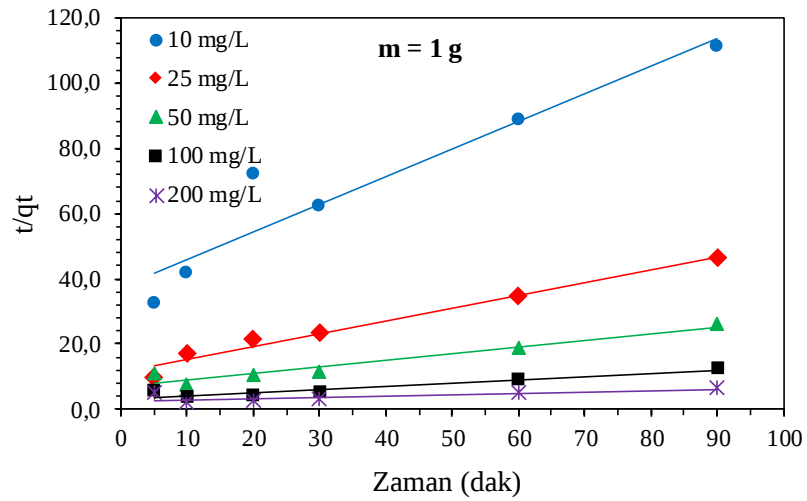


Şekil 4.57. 30°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

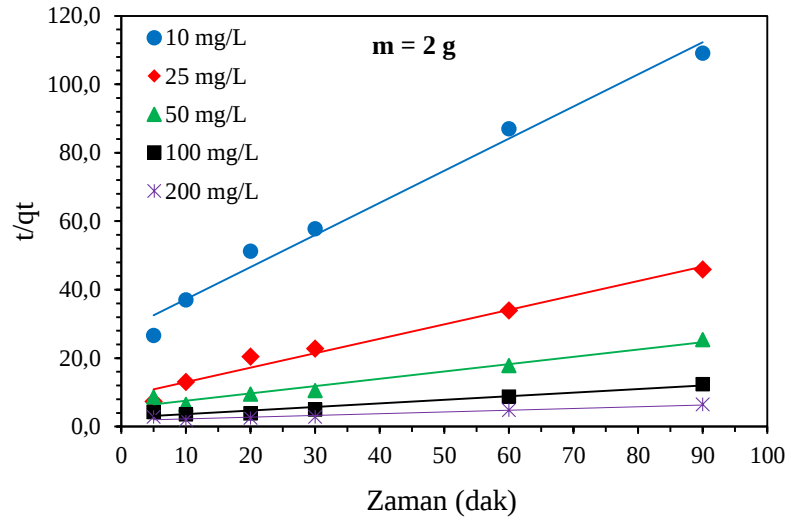


Şekil 4.58. 30°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

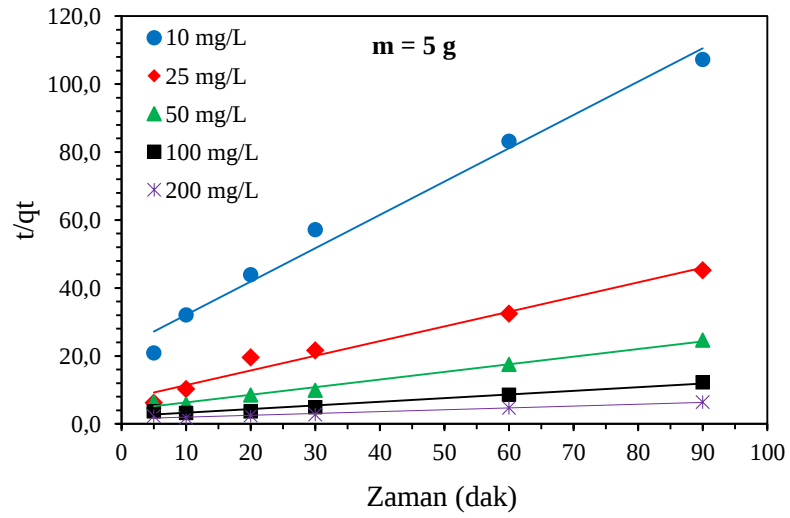
Şekil 4.59, Şekil 4.60, Şekil 4.61 ve Şekil 4.62’de 35°C sıcaklıkta 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L adsorbent miktarlarına ait veriler elde edilmiştir.



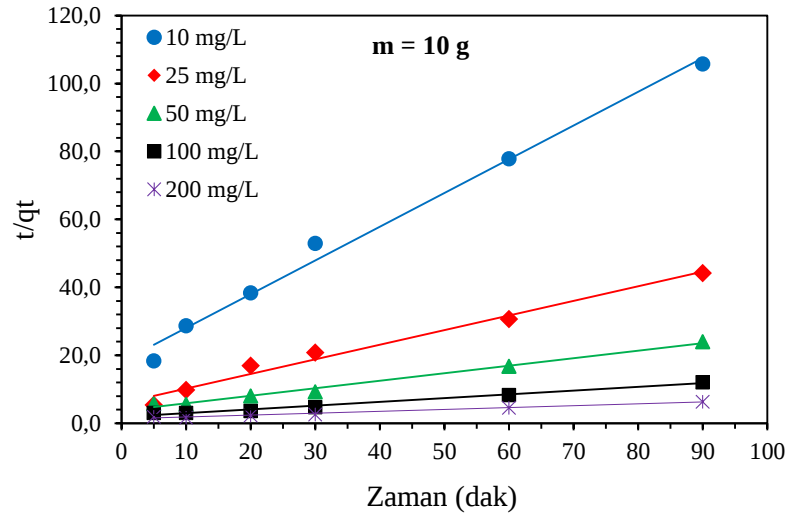
Şekil 4.59. 35°C ve 1 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.60. 35°C ve 2 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.61. 35°C ve 5 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)



Şekil 4.62. 35°C ve 10 g/L konsantrasyonda Bayburt taşı için ikinci dereceden kinetik modeli (pH:5, Karıştırma hızı: 200 rpm)

Tüm bu çalışmalar sonunda kinetik katsayıları Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. 25°C sıcaklıkta yalancı birinci kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli katsayıları

m(g)	C ₀ (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Yalancı Birinci Derece Kinetik				Yalancı İkinci Derece Kinetik			
			k ₁	R ²	q _{e,cal}	RMSE	k ₂	R ²	q _{e,cal}	RMSE
1	10	0,793	0,028	0,985	0,876	0,984	0,007	0,981	1,558	3,882
	25	1,768	0,043	0,992	1,990		0,009	0,986	2,664	
	50	3,161	0,049	0,977	4,370		0,002	0,914	6,610	
	100	6,584	0,049	0,983	6,025		0,004	0,974	8,631	
	200	12,282	0,034	0,993	14,018		0,001	0,981	19,889	
2	10	0,796	0,029	0,981	0,785	0,349	0,022	0,959	1,126	2,723
	25	1,776	0,034	0,977	1,758		0,010	0,989	2,602	
	50	3,309	0,043	0,985	3,957		0,003	0,927	5,821	
	100	6,613	0,043	0,993	6,186		0,005	0,992	8,436	
	200	12,382	0,040	0,984	12,294		0,002	0,972	17,545	
5	10	0,813	0,031	0,988	0,740	1,421	0,038	0,983	1,021	4,944
	25	1,817	0,063	0,971	2,769		0,009	0,940	2,965	
	50	3,388	0,046	0,981	4,090		0,004	0,953	5,174	
	100	6,806	0,044	0,964	7,306		0,001	0,961	13,311	
	200	12,425	0,046	0,997	15,331		0,001	0,980	21,106	
10	10	0,816	0,036	0,962	0,758	1,217	0,045	0,959	0,996	1,405
	25	1,844	0,041	0,966	2,154		0,016	0,955	2,442	
	50	3,493	0,047	0,985	4,186		0,004	0,968	5,366	
	100	6,924	0,049	0,984	0,000		0,002	0,943	9,279	
	200	12,725	0,045	0,997	15,182		0,002	0,946	12,066	

Çizelge 4.4. 30°C sıcaklıkta yalancı birinci kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli katsayıları

m(g)	C ₀ (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Yalancı Birinci Derece Kinetik				Yalancı İkinci Derece Kinetik			
			k ₁	R ²	q _{e,cal}	RMSE	k ₂	R ²	q _{e,cal}	RMSE
1	10	0,818	0,031	0,997	0,836	1,021	0,015	0,992	1,291	1,935
	25	1,855	0,046	0,990	2,079		0,012	0,983	2,574	
	50	3,380	0,051	0,991	4,256		0,003	0,957	5,648	
	100	6,990	0,065	0,994	8,843		0,001	0,994	10,384	
	200	13,200	0,043	0,920	14,182		0,001	0,964	14,351	
2	10	0,820	0,033	0,997	0,827	0,825	0,022	0,992	1,169	1,271
	25	1,862	0,056	0,987	2,638		0,010	0,962	2,751	
	50	3,466	0,048	0,995	3,881		0,005	0,985	5,203	
	100	7,016	0,058	0,992	8,150		0,002	0,979	8,530	
	200	13,288	0,047	0,999	14,447		0,001	0,984	14,649	
5	10	0,835	0,044	0,998	0,884	0,738	0,038	0,980	1,088	4,528
	25	1,898	0,041	0,992	1,901		0,013	0,980	2,646	
	50	3,580	0,048	0,997	3,784		0,005	0,956	5,340	
	100	7,186	0,037	0,980	8,726		0,001	0,976	14,342	
	200	13,326	0,053	0,995	13,879		0,001	0,987	20,223	
10	10	0,838	0,041	0,982	0,796	0,416	0,043	0,981	1,045	4,242
	25	1,922	0,064	0,986	1,998		0,027	0,983	2,349	
	50	3,672	0,048	0,995	3,726		0,010	0,995	4,644	
	100	7,290	0,060	0,991	8,213		0,002	0,967	11,168	
	200	13,590	0,052	0,992	13,545		0,001	0,920	22,180	

Çizelge 4.5. 35°C sıcaklıkta yalancı birinci kinetik modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modeli katsayıları

m(g)	C _o (mg/L)	q _{e,exp} (mg/g)	Yalancı Birinci Derece Kinetik				Yalancı İkinci Derece Kinetik			
			k ₁	R ²	q _{e,cal}	RMSE	k ₂	R ²	q _{e,cal}	RMSE
1	10	0,810	0,029	0,999	0,767	0,172	0,025	0,989	0,025	3,334
	25	1,940	0,035	0,992	1,864		0,014	0,975	0,014	
	50	3,468	0,046	0,994	3,596		0,008	0,992	0,008	
	100	7,100	0,061	0,993	6,756		0,001	0,960	0,001	
	200	13,683	0,049	0,992	13,759		0,002	0,973	0,002	
2	10	0,825	0,028	0,998	0,740	0,308	0,032	0,984	0,032	3,395
	25	1,960	0,035	0,981	1,730		0,020	0,974	0,020	
	50	3,540	0,052	0,994	3,651		0,010	0,993	0,010	
	100	7,240	0,064	0,983	6,881		0,002	0,973	0,002	
	200	13,838	0,049	0,986	13,315		0,001	0,952	0,001	
5	10	0,839	0,029	0,996	0,709	0,548	0,043	0,983	0,043	2,358
	25	1,990	0,045	0,996	2,112		0,013	0,994	0,013	
	50	3,650	0,038	0,994	3,054		0,017	0,986	0,017	
	100	7,346	0,065	0,982	6,708		0,005	0,972	0,005	
	200	13,927	0,052	0,982	13,085		0,002	0,968	0,002	
10	10	0,851	0,036	0,988	0,716	0,564	0,054	0,991	0,054	1,986
	25	2,032	0,055	0,988	2,080		0,022	0,991	0,022	
	50	3,746	0,064	0,998	3,755		0,014	0,988	0,014	
	100	7,449	0,065	0,992	6,915		0,006	0,987	0,006	
	200	14,173	0,043	0,996	13,040		0,002	0,989	0,002	

Genel tüm katsayılar değerlendirildiğinde ve adsorpsiyonun kinetik modelde elde edilen q_e verileri ve R² değerleri karşılaştırıldığında, yakın değerler olduğu görülerek adsorpsiyonun yalancı 1. derece kinetiğe uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bayburt taşının sarı renkte olan türü kullanılarak bu çalışmada birçok endüstride kullanılan sulu çözelti içerisindeki Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle giderimi incelenmiştir.

Adsorpsiyonu etkileyen parametreler açısından, temas süresi, giriş adsorbat madde konsantrasyonu, pH, adsorbent madde dozajı, karıştırma hızı ve sıcaklık etkileri kesikli sistem deneylerinde incelenmiştir. Ulaşılan denge verileri adsorpsiyon sürecinin açıklanmasında kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinde uygulanmış ayrıca kinetik hesaplar yapılmıştır ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin hangi zaman aralığında çalışacağı belirlenmiştir. Bunun için sulu çözelti içerisindeki kurşun nitrat tuzunun üzerinde Bayburt taşının davranışları incelenmiştir. İlk olarak 300 dakikaya kadar yapılan denemelerde ilk 30 dakikada adsorpsiyon hızında artış gözlenmiş ve farklı zamanlardaki sonuçlara göre etkili süre olarak 90 ve 120 dakika bulunmuştur.

Giriş kurşun konsantrasyonunun adsorpsiyon sürecine etkisini belirlemek için 10, 25, 50, 100, 200 mg/L kurşunun giriş konsantrasyonları belirlenmiştir. Giriş kurşun konsantrasyonunu arttıkça adsorpsiyon veriminde düşmeler gözlenmiştir. Kurşunun 10 mg/L giriş konsantrasyonunda yüksek verim elde edilmesine karşın farklı parametlerin incelendiği deneylerde bazı giriş kurşun konsantrasyonlarında da adsorpsiyon kapasitesinin iyi olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyonda etkili karıştırma hızını belirlemek için farklı karıştırma hızlarında çalışmalar yapılmıştır. 100 rpm, 200 rpm ve 300 rpm'lik karıştırma hızları denenmiştir. En uygun karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir.

Optimum şartlarda en etkili adsorbent dozajını belirlemek için 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L ve 10 g/L adsorbent dozajları denenmiştir. En uygun adsorbent miktarı 10 g/L olarak tespit edilmiştir.

pH adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktör olarak saptanmıştır. Uygun pH ayarlaması yapmak için 2 ile 8 arasında değişen pH denemeleriyle çalışma yapılmıştır. pH 5’de adsorpsiyonun en etkili şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu sıcaklık değerini bulmak için 25, 30 ve 35°C’de deneyler yapılmıştır. Sıcaklık artışının adsorpsiyon verimini artırdığı belirlenmiş olup en etkili sıcaklık 35°C olarak kaydedilmiştir.

Adsorbent maddesi olarak seçilen Bayburt taşı için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine ait bulgular incelenmiş ve prosesinin katsayılarının değerlendirilmesi yapılarak Freundlich izotermine daha iyi uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

25°C, 30°C ve 35°C sıcaklık değerleri için birinci ve ikinci dereceden kinetik model verileri değerlendirilmiş ve adsorpsiyon prosesini birinci dereceden kinetik modelin açıkladığı saptanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda her türlü koşullar ve veriler incelendiğinde sulu ortamdaki kurşunun giderilmesinde, düşük maliyet, kolay bulunabilirlik ve giderim verimi gibi etkenler dikkate alındığında Bayburt taşının iyi bir adsorbent madde olduğu söylenilebilir.

KAYNAKLAR

- Akbal, F., 2005. Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution Onto Pumice Powder. *Journal of Colloid And Interface Science*, 286(2), 455-458.
- Akgül, E., 2009. Demir Çelik Endüstrisi Yüksek Fırın Cürufu ve Zeolit Kullanılarak Atıksulardan Kurşun Giderimi.Yüksek Lisans Tezi.Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akgün, N. A., Bozkurt, B. and Salt, İ., 2013. Removal of Copper From Industrial Wastewater Using Spent Coffee Grounds. *Journal Of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 31, 44-52.
- Alpay, Ş., 2013. Hüyük Asit Esaslı Adsorban Maddelerle Ağır Metal Giderimi.Yüksek Lisans Tezi.Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aşkal, M., 2014. Atıksulardan Tekstil Boyalarının ve Ağırmetalın Doğal Maddeler Kullanılarak Gideriminin Araştırılması.Yüksek Lisans Tezi.Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Ateş, A., 2006, Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi. Doktora Tezi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bağcı, S., 2014. Lupinus Albus'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi.Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodomine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Baylan, N., 2013. Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çelik, A. Z., 2014. Kurşun ve Nikelin Doğal Killer Üzerinde Adsorpsiyonu.Yüksek Lisans Tezi. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R. ve Bilgili, S., 2008. Nikelin Bentonitle Adsorpsiyonun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Çokadar, H., İleri R. ve İzgi, B., 2003. Nikel(II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12(46), 36-42.
- Dede, Ö. T., 2018. Atık Sulardan Metallerin Gideriminde Fındık Kabuğunun Adsorbent Olarak Kullanılması: Adsorpsiyon Mekanizması ve Kinetik Modelleme. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 232-242.
- Deniz, C., 2010. Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Dikmen, A. U., 2008. Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolit Çinko, Kurşun ve Kadmiyum İçin İyon Değişim Kapasitesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Dinçyürek, Ö., 2006. Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Dönmez, R., 2006. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Ekmekyapar, Z., 2009. Doğal ve İşleme Tabi Tutulmuş Adsorbentler ile Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Erdoğan, F. O., 2017. Düşük Maliyetli Adsorbentler Üzerine Dispers Sarı 211 Tekstil Boyasının Adsorpsiyonu. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17(2017), 889-898.
- Filiz, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Freibach, H. S. and Hadar, Y., 2004. Interaction of Iron Chelating Agents with Clay Minerals. Soil Science Society American Journal, 68(2), 470-481.
- Gazigil, L., 2014. Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gökkuş, Ö. ve Soylu M., 2017. Türkiye'deki Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi Uygulamaları. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6(1), 11-20.
- Güneren, E., 2010. Sulu Çözeltilerdeki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit İle Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İrdemez, Ş., Torun, F. E. ve Durmuş, G., 2017. Montmorillonit Mineral Kayacı Kullanılarak Çözeltilerden Krom (III) İyonlarının Giderimi ve Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 19(57), 701-711.
- Kaçar, M. C., 2014. Bayburt Taşının Üç Boyutlu İşlenebilmesi İçin Mekanik Sistemin ve Kontrol Yazılımının Gerçekleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Kahraman, H. T. ve Edebali, S., 2016. Organo-Modifiye Nanokilin Alternatif Bir Adsorban Olarak Atıksulardan Cr(VI) Uzaklaştırılmasında Kullanımı. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4(3), 173-181.
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kul, Z. E., Nuhoglu, Y., Kul, S., Nuhoglu, Ç. and Torun, F. E., 2016. Mechanism of heavy metal uptake by electron paramagnetic resonance and FTIR: Enhanced manganese(II) removal onto waste acorn of Quercus ithaburensis. Separation Science and Technology, 51(1), 115-125.
- Malandrino M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. and Mentasti E., 2006. Adsorption of Heavy Metals on Vermiculite: Influence of pH and Organic Ligands. Journal of Colloid And Interface Science, 299(2), 537-546.

- Mehrasbi, M. R., Farahmandkia, Z., Taghibeigloo, B. and Taromi, A., 2009, Adsorption of Lead and Cadmium from Aqueous Solution by Using Almond Shells. *Water Air Soil Pollut*, 199(1-4), 343-351.
- Mishra, P. C. and Patel, R. K., 2009. Removal of Lead and Zinc İons from Water by Low Cost Adsorbents. *Journal Of Hazardous Materials*. 168(1), 319-325.
- Namal, O. Ö., 2018. Kayısı Çekirdeği Kabukları ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Partikül Boyutunun Etkisi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 566-571.
- Orbak, İ., 2009. Aktif Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özcan, A. S., 2010. Doğal Bentonitin Karakterizasyonu Ve Kurşun(II) İyonlarının Adsorpsiyon Yeteneği. *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 85-97.
- Rahman, M. S. and İslam, M. R., 2009. Effects of pH on İsotherms Modeling for Cu(II) İons Adsorption Using Maple Wood Sawdust, *Chemical Engineering Journal*. 149(2009), 273-280.
- Rengaraj, S., Yeon, K., Kang, S., Lee, J., Kim, K. and Moon, S., 2002. Studies on Adsorptive Removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 Cation Exchange Resin. *Journal of Hazardous Materials*, 92(2), 185-198.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D. and Soylak, M., 2007. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Pb(II) From Aqueous Solution Onto Turkish Kaolinite Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 283-291.
- Siegel, F. R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals*. Verlag Berlin Heidelberg, 12 p, New York.
- Silah, H. ve Gül, Ü. D., 2018. Amberlyst A21 ile Everzol Black Boyasının Adsorpsiyonu: İzoterm ve Kinetik Çalışmalar. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(3), 1063-1070.
- Singh, S. P., Ma, L. Q. and Harris, W. G., 2001. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay: Sorption and Desorption Behavior. *Journal of American Quality*, 30(6), 1961-1968.
- Sönmez, N. A., 2014. Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Bor Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Sözüdoğru, O., Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Aladağ, E. and Kul, S., 2016. Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Particulate Science and Technology*, 34(1), 103-111.
- Şahin, E., 2007. Alunit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Taşdelen, E., 2018. Doğal Kemik Tozları Kullanılarak Sulu Ortamdan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemiyle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Taşer, R., 2013. Sulu Çözeltilerden Ve Metal Endüstrisi Atık Suyundan Kurşun ve Krom (VI) Giderimi. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tekir, O., 2006. Fındık Zuruftan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Topyay Taş Maden Ltd.Şti,2018.(Bayburt Doğal Taş Potansiyeli Maden Jeolojisi Raporu-MTA)
- Tümsek, F. ve Karabacakoğlu, B., 2012. Nikel (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) İle Giderilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü. BAÜ Fen. Bil. Enst. Dergisi, 14(2), 1-6.
- Türkman, A., Aslan, Ş. ve Ege, İ., 2001. Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 3(2), 13-19.
- Türkoğlu, S., 2010. Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu ve Katının Mikrodalga Rejenerasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Türkyılmaz, H., 2011. Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Xu, D., Tan, X. L., Chen, C. L. and Wang, X. K., 2008. Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution to Mx-80 Bentonite: Effect of pH, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature, Applied Clay Science. 41(1), 37-46.
- Yıldırım, Ö., 2016. Metilen Yeşilinin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yüce, A., 1998. Türkiye Kurşun Envanteri. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, 28 s, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1990 yılında Bayburt'ta doğdu. Ortaöğretimini Mahmut Kemal Yanbeğ İlköğretim Okulunda, lise eğitimini ise Bayburt Süper Lisesinde tamamladı. 2009 yılında girdiği Erzurum Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir.

