

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİT VE SENTETİK DEMİR SÜLFÜR KULLANILARAK
SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)
GİDERİMİ**

Arzu ÖZVERDİ

Tez Yöneticisi:
Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2005

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinde ve planlanmasında, literatür bilgilerinin toplanmasında ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında büyük yardımlarını gördüğüm tez yöneticisi değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDEM' e teşekkür ederim.

Analizlerin yapılması sırasındaki yardımlarından dolayı Uzman Yakup CUCİ ve teknisyen Hakan BALCI' ya ve deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Çevre Mühendisleri Ülkü BULUT ve H. Suda EKİCİ' ye teşekkür ederim.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca sevgi ve imkanlarını esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	III
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XII
SİMGELER	XIV
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri	3
2.2. Sular İçin Ağır Metal Kaynakları	5
2.3. Ağır Metallerin Sulu Ortamlardaki Davranışı	6
2.4. Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması	8
2.4.1. Kimyasal Çöktürme	9
2.4.2. İyon Değiştirme	11
2.4.3. Solvent Ekstraksiyonu	12
2.4.4. Ters Osmoz	13
2.4.5. Adsorpsiyon	13
2.4.6. Sementasyon	13
2.4.7. Buharlaştırma	14
3. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	15
3.1. Genel Tanımlar	15
3.2. Adsorpsiyon Türleri	15
3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	15
3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	16
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	16
3.4. Adsorpsiyon İzotermi	18
3.4.1. Freundlich İzotermi	19
3.4.2. Langmuir İzotermi	20
3.4.3. Brunouer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	22
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği	23
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	25
3.7. Adsorpsiyonla Sulu Ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Giderilmesi Üzerine Yapılan Araştırmalar	27
4. MATERYAL VE METOD	34
4.1. Deneylerde Kullanılan Adsorbent ve Çözeltilerin Hazırlanması	34
4.1.1. Adsorbentlerin hazırlanması	34
4.1.1.1. Piritin temini, hazırlanması ve analizi	34
4.1.1.2. Sentetik Demir Sülfürün Temini, Hazırlanması ve Analizi	35
4.1.2. Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması	35
4.1.2.1. Cu(II) çözeltisinin hazırlanması	36
4.1.2.2. Cd(II) çözeltisinin hazırlanması	36
4.1.2.3. Pb(II) çözeltisinin hazırlanması	36
4.1.2.4. Asetik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması	36
4.1.2.5. Askorbik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması	37
4.1.2.6. EDTA içeren metal çözeltilerinin hazırlanması	37
4.1.2.7. Sitrik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması	37

4.1.2.8. Tartarik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması	37
4.1.2.9. NH_3 içeren metal çözeltilerinin hazırlanması	37
4.2. Deneysel Çalışma	38
4.2.1. Adsorpsiyon deneyleri	38
4.2.2. Desorpsiyon deneyleri	40
4.2.3. Kirlilik potansiyeli belirleme deneyleri	41
4.3. Çözeltilerin Analizi	42
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	43
5.1. Sentetik Demir Sülfür ve Piritle Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Giderimi	43
5.1.1. Sentetik demir sülfür ve piritle Cu(II) giderimi	43
5.1.1.1. pH'nın etkisi	43
5.1.1.2. Adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi	44
5.1.1.3. Sıcaklığın etkisi	46
5.1.1.4. Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun etkisi	47
5.1.1.5. Cu(II) adsorpsiyonu üzerine organik maddelerin etkisi	48
5.1.2. Sentetik demir sülfür ve piritle Cd(II) giderimi	50
5.1.2.1. pH'nın etkisi	50
5.1.2.2. Adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi	51
5.1.2.3. Sıcaklığın etkisi	52
5.1.2.4. Başlangıç Cd(II) konsantrasyonunun etkisi	53
5.1.2.5. Cd(II) adsorpsiyonu üzerine organik maddelerin etkisi	55
5.1.3. Sentetik Demir Sülfür ve Piritle Pb(II) Giderimi	56
5.1.3.1. pH'nın etkisi	56
5.1.3.2. Adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi	57
5.1.3.3. Sıcaklığın etkisi	59
5.1.3.4. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun etkisi	59
5.1.3.5. Pb(II) adsorpsiyonu üzerine organik maddelerin etkisi	61
5.2. Sentetik Demir Sülfür ve Piritle Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Gideriminin Adsorpsiyon İzotermi	62
5.3. Desorpsiyon deneyleri	66
5.4. Sulu Ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Adsorplamış Olan Adsorpsiyon Artığı Sentetik Demir Sülfür ve Piritin Kirlilik Potansiyellerinin Belirlenmesi	67
6. SONUÇLAR	69
7. KAYNAKLAR	72

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Bazı Metal Hidroksitlerinin Teorik Çökme Eğrileri	10
Şekil 3.1. Karakteristik Adsorpsiyon İzotermi	18
Şekil 5.1. Demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi	44
Şekil 5.2. Demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesinin demir sülfür ve pirit dozu ve temas süresiyle değişimi	45
Şekil 6.3. Demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 5.4. Demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesinin başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi	48
Şekil 5.5. Değişik organik maddeler ve Cu(II) içeren ortamlarda demir sülfür ve Piritle Cu(II) giderilmesinin temas süresine bağlı olarak değişimi	50
Şekil 5.6. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi	51
Şekil 5.7. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesinin demir sülfür ve pirit dozu ve temas süresiyle değişimi	52
Şekil 5.8. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesinin sıcaklıkla değişimi	53
Şekil 5.9. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesinin başlangıç Cd(II) konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi	54
Şekil 5.10. Değişik organik maddeler ve Cd(II) içeren ortamlarda demir sülfür ve Piritle Cd(II) giderilmesinin temas süresine bağlı olarak değişimi	55
Şekil 5.11. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesi üzerine başlangıç	

pH'sının etkisi	57
Şekil 5.12. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin demir sülfür ve pirit dozu ve temas süresiyle değişimi	58
Şekil 5.13. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin sıcaklıkla değişimi	60
Şekil 5.14. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin başlangıç Pb(II) konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi	60
Şekil 5.15. Değişik organik maddeler ve Pb(II) içeren ortamlarda demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin temas süresine bağlı olarak değişimi	62

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Atıklarda Öngörülen Ağır Metal Konsantrasyonları	4
Tablo 2.2. İçme Sularında Müsaade Edilen maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları	5
Tablo 3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri	17
Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan Pirit Örneğinin Mineralojik ve Kimyasal Analizi	35
Tablo 4.2. Sentetik Demir Sülfürün Mineralojik ve Kimyasal Analizi	35
Tablo 5.1. Sentetik demir sülfür ve piritte Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi	63
Tablo 5.2. Sentetik demir sülfür ve piritte Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri	63
Tablo 5.3. Sentetik demir sülfür ve piritte Cu(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich sabitleri	63
Tablo 5.4. Sentetik demir sülfür ve piritte Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi	64
Tablo 5.5. Sentetik demir sülfür ve piritte Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri	64
Tablo 5.6. Sentetik demir sülfür ve piritte Cd(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich sabitleri	64
Tablo 5.7. Sentetik demir sülfür ve piritte Pb(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi	65

Tablo 5.8. Sentetik demir sülfür ve piritte Pb(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri	65
Tablo 5.9. Sentetik demir sülfür ve piritte Pb(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich sabitleri	66
Tablo 5.10. Sentetik demir sülfür ve piritin Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	66
Tablo 5.11. Adsorpsiyon kalıntısı katı atıklardan metallerin desorpsiyonunun incelendiği deney sonuçları	67
Tablo 5.12. Adsorpsiyon kalıntısı katı atıklara uygulanan TCLP test sonuçları	68

SİMGELER

B	Langmuir sabiti
C	Verilen sıcaklıktaki sabit
H'_0	İdeal gazın molar entalpisi
H_g	Molar entalpi
K	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti
K_{ad}	Lagergren hız sabiti
k_a	Adsorpsiyon oranı sabiti
k_d	Desorpsiyon hızı sabiti
k_f	Freundlich Sabiti (mg/g)
N	Freundlich Sabiti
P	T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı
Q	Herhangi bir andaki madde miktarı
q_e	Birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarı
q_s	Birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi
q_t	t anında adsorbent tarafından adsorplanan metal miktarı
Q°	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Gaz sabiti (8.314 J/g mol K)
R^2	Korelasyon katsayısı
r_a	Adsorpsiyon hızı
r_d	Desorpsiyon hızı
ΔG_0	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH_0	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS_0	Entropi değişimi (kJ/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi
V_m	Tek tabaka hacmi
x/m	Birim adsorbent başına adsorplanan metal miktarı
α	Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti
B	Desorpsiyon sabiti
μ_g	Gaz fazın kimyasal potansiyeli
μ_s	Adsorplanmış gazın kimyasal potansiyeli
Θ	Adsorbentin yüzey kesri

1. GİRİŞ

Değişen zamana paralel olarak gelişen dünyada, sanayileşme ve nüfus artışının getirdiği en önemli sorunlardan biri “çevre kirliliğidir”. Teknolojinin gelişmesiyle bir taraftan insanların gereksinimleri karşılanırken, diğer taraftan da oluşan atıklar su, hava ve toprağa karışarak ekolojik dengeyi bozmaktadır.

Son yıllarda toksik organik ve inorganik kirleticilerin sulara karışması önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu kirleticilerin başında radyoaktif maddeler, pestisitler, fenoller ve ağır metaller gelir. Özellikle yaygın kullanım alanına sahip ağır metal iyonlarının sulara karışması canlı organizmalar üzerinde toksik etkiye neden olmaktadır.

Pek çok endüstrinin atıksuları deşarj edildikleri ortamda yaşayan ve suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan Al, Cr, Fe, Cu, Zn, Ar, Cd, Hg, Pb ve Ni gibi ağır metalleri içerebilmektedir. Bunlardan Cu, Cd ve Pb yaygın kullanımı nedeniyle sularda sık rastlanılan ağır metallerdendir. Önemli çevre kirleticiler arasında yer alan, gerek metalik ve gerekse de bileşikleri halinde yaygın olarak kullanılan kurşun, sularda ağır metal kirliliğine neden olan metallerden biridir. Özellikle fosil yakıtlardan, sülfürlü cevherlerin işletilmesinden, asidik maden drenaj sularından, pil üretimi ve metal kaplama proseslerinden önemli oranlarda kurşun içeren atıklar oluşmaktadır.

Atıksulardaki bakırın en önemli kaynağını ise pikling ve metal kaplama banyolarının atıksuları oluşturmaktadır. Çeşitli alanlarda kullanılan pirinç ve bakır parçalarının yüzeylerinde meydana gelen oksit tabakaları kuvvetli asit banyolarına daldırılmak suretiyle uzaklaştırılır. Bu atıklar bakırla birlikte başka metalleri de içermektedir. Bakır, bakır katalizörlerin kullanıldığı kimyasal üretim proseslerinden de atıksulara geçmektedir [Sittig,1973]. Kadmiyum ise özellikle elektro kaplama, pigment yapımı, bazı alaşımların özelliklerini ıslah etme, katalizör ve bataryaların üretimi işlemlerinden sulara geçmektedir.

Toksik özellikleri nedeniyle ağır metal iyonlarını ihtiva eden atıksuların alıcı ortamlara verilmeden önce arıtılması gerekir. Ağır metal iyonları sulardan genellikle kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon ve ters osmoz gibi yöntemlerle giderilmektedir. Solvent ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve ters osmoz gibi teknikler ağır metallerin geri kazanılması amacıyla kullanılırlar. Öte yandan ağır metal giderme de yaygın olarak kullanılan kimyasal çöktürme yöntemine alternatif olarak adsorpsiyon prosesinin kullanılması için de çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan adsorpsiyonla giderilmesi için tarımsal atıklar, biyokütleler ve mikroorganizmalar, farklı yöntemlerle elde edilen aktif karbonlar, endüstriyel yan ürünler, killer

ve zeolitler gibi inorganik maddeler adsorbent olarak kullanılmaktadır [Sittig, 1973; Patterson, 1975; Pollard v.d., 1992; Bailey v.d., 1998]. Sözü edilen adsorbentler içinde en çok kullanılan ve iyi sonuçlar veren aktif karbon olmasına rağmen pahalıdır. Bu yüzden doğada çokça bulunan ve adsorpsiyon için uygun olan minerallerin, metalurjik cürufların ve biyolojik atıkların kullanılması ekonomik yönden daha avantajlıdır.

Ağır metal gidermek amacıyla kullanılacak olan adsorbentlerin uygun yüzey özelliklerine sahip olması gerekir. Bu özelliklerden en önemlisi yüzey alanı ve aktif merkez sayısıdır. Bu nedenle ağır metali yüzeyde tutacak fizikokimyasal veya kimyasal özelliklerin adsorbentte yer alması gerekir. Bu noktadan hareketle, doğada bol bulunan ve bir sülfür minerali olan piritin yüzeyindeki sülfür gruplarının etkisiyle, sulu ortamlardan sülfürü şeklinde uzaklaştırılması mümkün olan metalleri giderebileceği düşünülmüştür.

Yukarıda belirtilen hususlar dikkate alınarak bu çalışmada, ekonomik değeri nispeten düşük olan sentetik demir sülfür ve doğada bol bulunan piritin sulu ortamlardaki bakır, kadmiyum ve kurşun iyonlarını giderme özelliği sistematik olarak araştırılmıştır. Bu amaçla sulu ortamlardan bakır, kadmiyum ve kurşun iyonları giderilmesi üzerine pH, temas süresi, adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık ve organik madde varlığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış ve sentetik demir sülfür ile piritin söz konusu metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır.

2. AĞIR METALLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelen atıksularda bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunur. Metallerin büyük bir kısmı alıcı ortamlardaki canlı yaşam üzerinde, tür ve konsantrasyonlarına bağlı olarak toksik etki yaparlar. Eser miktarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller diye adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, U, V ve Zn gibi elementler oluşturur. Özellikle kadmiyum, cıva, krom ve kurşun gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için bünyede birikir ve belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim sonucunda suda yaşayan canlılar ölebilir. Hatta, bünyelerinde ağır metal bulunan su ürünleriyle beslenen insanların sağlığı ve hayatı da tehlikeye girebilir [Anonim, 1991]. Bu nedenle ağır metal içeren atıksular alıcı ortama verilmeden önce arıtım işlemlerine tabi tutulurlar. Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıkların içerdiği maksimum ağır metal konsantrasyonları Tablo 2.1’ de verilmiştir [Şengül v.d., 1986].

Özgül ağırlıkları 5’ten yüksek olan metallere ağır metaller denir. Ağır metaller kimyasal özellikleri yönünden diğer metallerden elektropozitif karakterlerinin daha zayıf ve oksijene karşı olan ilgilerinin daha az olması ile ayrılırlar. Bu nedenle ağır metaller kolayca oksitlerinin kömürle ısıtılmasından elde edilebilirler. Fakat bazı ağır metallerin bu tarzda saf halde elde edilmeleri mümkün değildir. Çünkü bu metaller karbonla birleşerek karbürler meydana getirirler.

Bazı ağır metallerin oksitleri sadece ısıtılarak serbest metale ve oksijene ayrıştırılabilir. Ağır metallerin oluşturdukları bileşiklerin çok defa karakteristik renkleri vardır. Ağır metallerin çoğu diğer metallerden muhtelif valans basamaklarında bulunma yetenekleri ile de ayrılırlar. Ağır metallerin hepsi suda çözünmeyen oksitler meydana getirirler. Bu oksitlerden türeyen hidroksitler de suda çok az çözünürler. Aynı zamanda ağır metallerin zayıf asitlerle meydana getirdikleri tuzlarda suda zor çözünürler. Buna karşılık kuvvetli asitlerin ağır metallerle oluşturdukları tuzlar suda kolayca çözünürler [Bekman, 1946].

Geçiş metalleri bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Ayrınıcı genel özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [Tunalı ve Özkar, 1999];

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.

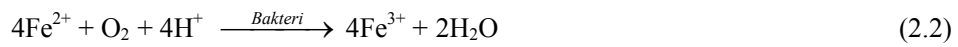
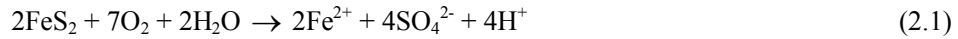
Tablo 2.1. Atıklarda Öngörülen Ağır Metal Konsantrasyonları [Şengül v.d., 1986].

Metal	Maksimum konsantrasyonu (mg/kg)
Zn	2000
Cu	1000
Ni	200
Cd	15 veya Zn'nin %1'i
Pb	1000
Hg	10
Cr	1000
B	100

4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Çevre kirliliğine neden olan ağır metal kaynaklarını beş grupta toplamak mümkündür. Bunlar; Jeolojik değişimlerle ağır metallerin su kaynaklarına geçmesi, metal ve bileşiklerinin üretim prosesleri, metal ve metal bileşiklerinin kullanılması, katı atık ve çöp barajlarından metallerin çözünerek sızması ve ağır metal içeren insan ve hayvan atıklarıdır [Forstner ve Wittmann, 1981].

Ağır metaller tabiatta büyük ölçüde sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunurlar. Bu tabii mineraller genellikle suda çözünmezler, ancak kar ve yağmur suları, yer altı suları ve havanın etkisi ile çok yavaş bir şekilde çözünerek alıcı ortamdaki metal konsantrasyonlarının yükselmesine sebep olurlar [Dean v.d., 1972]. Örneğin; havaya maruz kalan piritin içerdiği S_2^{2-} oksijen ve nem yardımıyla SO_4^{2-} iyonuna yükseltgenirken, demir de çözünerek Fe^{2+} iyonu asidik ortamda oksijenle Fe^{3+} 'e yükseltgenebildiği gibi, oksijenin varlığında bakterilerin tesiriyle de yükseltgenebilir.



Diğer sülfürlü minerallerin de benzer şekilde çözünerek su kaynaklarında metal iyonlarının konsantrasyonlarını arttırdığı düşünülebilir [Forstner ve Wittmann 1983]. Çözünmüş karbondioksit içeren yağmur sularının da peridotit gibi alkali kayalara tesir ederek bazı metallerin çözünmesine ve yer altı sularına geçmesine neden olduğu belirtilmiştir [Dean v.d., 1972].

İçme ve yüzey sularında bulunan ağır metallerden kaynaklanan zararları en aza indirmek amacı ile bazı kuruluşlar tarafından bu metallerin sularda bulunabilecek konsantrasyonlarına belli sınırlamalar getirilmiştir (Tablo 2.2). İçme suları için kalite standartları ilk defa 1914 yılında geliştirilmiştir. Nüfus artışı ve hızlı sanayileşmenin sonucu olarak içme suyu kaynağı olan yüzey sularında kirliliğin artması, 1960 yılında yüzey suları için de gerekli standartların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır [Hammer, 1986].

Tablo 2.2. İçme Sularında Müsaade Edilen maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları

Metal	Maksimum konsantrasyon (mg/l)			
	USPHS(a)	WHO(a)	EPA(b)	TSE(c)
Arsenik	0,01	0,05	0,05	0,05
Baryum	1,00	1,00	1,00	-
Kadmiyum	0,01	0,01	0,01	0,005
Krom	0,05	0,05	0,05	0,05
Bakır	1,00	0,05	-	1,50
Kurşun	0,05	0,10	0,05	0,05
Cıva	-	-	0,002	-
Selenyum	0,01	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05	0,05
Çinko	5,0	5,0	-	15,0

a- (Forstner ve Wittmann, 1981) ; b- (Hammer, 1986); c- (TS 266, 1986).

2.2. Sular İçin Ağır Metal Kaynakları

Çevrenin ağır metallerle kirlenmesi konusu gittikçe önem kazanmaktadır. Ağır metaller özellikle toksik etkileri ve çevrede her yerde bulunabilme özellikleri ile çok önemli bir çevre kirleticisi grubunu oluşturmaktadır.

Kimyasal yönden suların kirliliği organik veya inorganik olabilir. İnorganik kirlilik organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağına sahip değildir. Seyrelme ve çökme olmadığı sürece toksik boyutlara ulaşabilir. Ağır metal kirliliği içeren sular, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlıları öldürücü nitelikte ve çoğunlukla da inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır ve çinko gibi ağır metal iyonlarıdır. Metal kirliliğinin başka bir türü ise radyoaktif bulaşmadır. Nükleer silahların denenmesi, nükleer endüstri atıkları ve atmosferde oluşan radyoizotoplar bu tür kirliliğin kaynaklarıdır. Zehirleyici özelliklerine rağmen ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem

nedeniyle endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli miktarlar besin zincirine girmektedir.

Metal kirliliği içeren atıksu kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları ve işletmeleri bunlardan biridir. Madenin drenaj suları çok çeşitli karakterlerde olup cevherin özelliğine göre değişirler. Örneğin; bir bakır madeninden çıkan sular fazlaca demir ve bakır içerirler.

Metal kirliliğine sebep olan diğer bir grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan çeşitli kimya endüstrilerinin atıksularıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv, kağıt, tekstil, cam, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları ve boya endüstrileri atıksuları bu grubun içinde yer alır.

Bu tür suların ve diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici tesir yapar ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokar. Bu nedenle metallerin sularda bulunmasına müsaade edilen miktarları sınırlandırılmaktadır.

Bazı pestisitlerin, ağır metallerin ve radyoaktif metallerin su ortamındaki canlılarda biriktiği ve organizmadan organizmaya artan konsantrasyonlar halinde geçtiği bilinmektedir. Bunlara örnek olarak DDT, civa ve arsenik gösterilebilir.

2.3. Ağır Metallerin Sulu Ortamlardaki Davranışı

Ağır metaller sularda hidrate iyonlar şeklinde bulunabildiği gibi birçok organik ve inorganik maddelerle kompleks teşkil etmiş olarak da bulunabilirler. Ağır metallerin sularda değişik şekillerde bulunması toksisitesinin de değişik olmasına sebep olur.

Kadmiyum bir oksifilik ve sülfofilik elementtir. pH 8'in üzerinde (fosfat ve sülfat gibi anyonlar olmadığında) kadmiyum +2 değerliklidir. Kadmiyum pH 9'da $\text{Cd}(\text{OH})^+$ şeklinde çökmeye başlar. Ortamda çöktürücü anyonlar olmadığında Cd^{2+} süspanse katıların üzerine sorpsiyon için hazır durumda olacak veya organik maddelerle kompleks oluşturacak ve bu formda taşınacaktır. Kadmiyumla etkileşimi yönünden kloritler birçok organik kompleksten daha seçicidir. Ağır metaller arasında, metal klorit bağının kovalentlik derecesi belirgin bir şekilde değişir. Ağır metallerin klorit kompleksleri mobildir. Bu nedenle kloritler ağır metallerin dağılımında çok önemli bir faktördür.

Kadmiyum organik bileşenlerle oldukça stabil kompleksler oluşturur. Amino asitler, polisakkaritler, hidroksi ve karboksilik asitler ve aromatik bileşikler gibi doğal sularda bulunan organik maddeler kadmiyumla kompleks oluşturan uygun atomlara sahiptirler.

Kadmiyumun deniz, göl ve nehirlerdeki humik asitle yaptığı kompleksler Mantoura v.d. (1978) tarafından incelenmiştir. Genel olarak çeşitli metallerin humik asitle oluşturduğu komplekslerin, Irving- Williams kelat stabilitesine uyduğu gözlenmiştir.



Tipik göl sularında humik asitle kompleks oluşturmuş olan kadmiyum toplam kadmiyumun % 2.7'sini oluşturur. Humik maddelerin metallerle yaptığı bağlar kaynaklarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle herhangi bir sudaki kadmiyum incelenirken o suda bulunan humik maddeler de incelenmelidir.

Çok az degradasyona uğrayan sentetik kelatlayıcı reaktifler çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bazı ülkelerde nitrilotriasetik asit (NTA) ticari deterjanlarda yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle de sularda NTA miktarı ve buna bağlı olarak da Cd-NTA kelat oluşumu önemli miktarda artar. Bununla birlikte Chau ve Shiomi (1972) Cd-NTA kelatının degradasyonu için 60 günün yeterli olduğunu belirtmişlerdir. NTA'nın kullanımı birçok ülkede bir çevresel problem teşkil etmemektedir. Bu, aktif çamur proseslerinde NTA'nın biyodegradasyona uğrayabilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca sentetik ligandlar ve güçlü ligandlar fosfatla kompleks oluşturarak atıksuyun orijinine bağlı olarak fosfat uzaklaştırılmasına dahil olabilmektedir.

Yeraltı suları genel olarak kanalizasyon sularından daha fazla serbest Cd^{2+} iyonu içerir. Bu sularda humik asit kompleksli kadmiyum toplam kadmiyumun % 37-39'u kadardır [Gardner, 1974]. Avustralya'da Yarrak Nehrinde kadmiyumun özelliklerinin incelenmesi için yapılan bir araştırmada [Hart ve Davies, 1981] sudaki toplam kadmiyum konsantrasyonunun 0.29-0.55 $\mu\text{g/l}$ arasında değiştiği ifade edilmiştir. Aynı çalışma bölgesinde filtre edilebilir kadmiyum konsantrasyonunun 0.21-0.47 $\mu\text{g/l}$ arasında olduğu bildirilmiştir. Filtre edilebilir kadmiyumun yaklaşık % 75'i iyon değiştirebilir formdadır. Kadmiyumun % 80'i küçük miktarlarda CdCl^+ ile birlikte serbest Cd^{2+} dan oluşmaktadır.

Yaygın kullanımı nedeniyle bakır da sularda önemli kirlilik oluşturan metallerden biridir. Aquatik çevrelerde bakır partiküller, koloidal ve çözünmüş halde bulunur. Çözünmüş faz hem serbest bakır iyonu şeklinde, hem de organik ve inorganik ligandlara bağlı şekilde bulunur. Bakırın doğal sulardaki türleri fizikokimyasal, hidrodinamik karakteristikler ve suyun biyolojik durumu ile tayin edilir.

Bakır karbonat, nitrat, sülfat, klorit, amonyak ve hidroksitle kompleksler oluşturur. Etilendiamin, amonyak ve pridin gibi nötral ligandlar bakırla güçlü kompleksler oluşturur. Bakır kükürtle, suda çözünmeyen ve oldukça stabil sülfürler oluşturur. Doğal sularda humik maddeler

toplam bakırın % 90'ından daha fazlası ile kompleks oluştururken deniz suyunda yalnızca % 10'u ile kompleks oluşturur [Mantoura v.d., 1978].

Schnitzer ve Kerndorff (1981), bakırında içlerinde bulunduğu 11 metal iyonu için, fulvik asit (FA) ve metal iyon konsantrasyonları ile pH'nın bir fonksiyonu olarak fulvik asidin çözünürlüğünü incelemişlerdir. FA/metal oranı > 2 ise metal-FA kompleksinin oluştuğunu ve pH 6 ile 8 aralığında, Fe(III), Cr(III), Al(III), Pb(II) ve Cu(II)'nin çözünmez halde olduğunu ve FA ile topraklarda sedimentlerde ve sulara kompleks oluşumunun meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Partiküller nehirlerle taşınan bakırın % 12-97'sini içerir. Yılda yaklaşık 6.3×10^6 ton bakır nehirlerden okyanusa taşınır. Bunun sadece % 1'i çözünür formdadır. % 85'i partiküler kristal halinde, % 6'sı metal hidroksit şeklinde, % 4.5'i organiklerle kompleks oluşturmuş halde ve % 3.5'i ise süspanse katılar üzerine adsorbe olmuş durumdadır.

Sularda rastlanan ağır metal kirliliğinin önemli bir kısmını da kurşun oluşturur. Kurşunun doğal sulardaki davranışı inorganik ve organik ligandlarla kompleks oluşturması ve çökmesi şeklindedir. Kurşunun mobilite derecesi oluşan kompleksin fizikokimyasal durumuna bağlıdır.

pH 6'nın üzerinde çöktürülen (kurşun fosfat ve kurşun sülfat) hidrolizi kurşunu $Pb(OH)^+$ şeklinde çözündürür. pH 10'a kadar çözünmeyen $Pb(OH)_2$ oluşmaz. Doğal sularda hidroksil iyonu çok yaygın biçimde mevcuttur ve ağır metallerle reaksiyona girmeleri metallerin mobilitelerini değiştirir. pH 6'da $Pb(II)$ ve $Pb(OH)^+$ iyonları mevcut olmasına rağmen, pH 8'de $Pb(OH)^+$ baskındır. Bu iyon sorpsiyon yüzeyleri için $Pb(II)$ 'den farklı bir afiniteye sahiptir.

Kurşun S, N ve O atomları içeren organik ligandlarla güçlü kelatlar oluşturur. Wilson (1976) nehir sularındaki metal konsantrasyonlarını araştırmış ve kurşunun değişen seviyelerde (% 15-83) süspanse katılara bağlı biçimde bulunduğunu ifade etmiştir.

Hart ve Davies (1981) Yarra Nehrindeki kurşun formlarını araştırmış ve doğal sularda kurşunun % 45 oranında partiküler halde bulunduğunu ifade etmişlerdir.

2.4. Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması

Ağır metaller sulu ortamlarda bulunış şekillerine bağlı olarak farklı ayırma ve arıtım prosesleriyle arıtılırlar. Bu amaçla en fazla kimyasal çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır [Dean v.d., 1972]. Uygulanacak giderme işlemi ağır metalin organik ve inorganik yapısına bağlı olduğu kadar, sulu ortamdaki konsantrasyonuna, ayırma amacına ve ayrılacak metalin değerine bağlı olarak da farklılıklar gösterebilmektedir.

Arıtmaya tabi tutulan katı atıkların içerdiği metaller genellikle inorganik bileşikleridir.

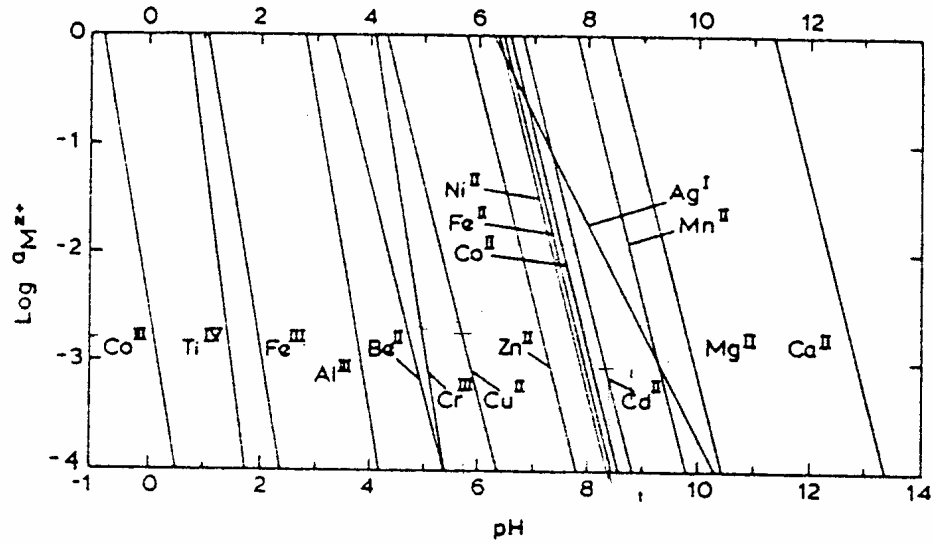
2.4.1. Kimyasal Çöktürme

Ağır metallerin sulu sistemlerden uzaklaştırılması için kullanılan en uygun metot kimyasal çöktürmedir. Ağır metaller genellikle, hidroksitleri, sülfürleri ve karbonatları halinde çöktürüldükten sonra filtrasyonla sudan uzaklaştırılabilirler [Eckenfelder, 1989; Lanoutte ve Paulson, 1976]. Sadece çöktürme uygulanarak atıksudaki metallerin konsantrasyonları 1-2 mg/l'ye kadar düşürülebilir. Filtrasyonla bu konsantrasyon değerleri 0.5 mg/l veya daha düşük değerlere indirilebilir [Culp and Culp, 1974]. Ancak ağır metaller amonyak, siyanür ve benzeri kompleksleştirici maddelerle birlikte bulundukları zaman hidroksit şeklinde çöktürülmeleri yeterli bir sonuç vermeyebilir. Bu gibi durumlarda metaller doğrudan sülfürleri şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılabilirler. Ayrıca hidroksit şeklinde çöktürme sonucu çözeltide kalan ağır metallerde sülfürleri halinde ikinci bir çöktürmeyle uzaklaştırılabilir [Lanoutte, 1977]. Ağır metal sülfürlerinin çözünürlükleri hidroksitlerine oranla daha az olduğundan, sülfür halinde çöktürme ile daha iyi bir giderme sağlanabilir.

Sülfürlü bileşiklerle yapılan çöktürme işlemi sonucunda meydana gelen en önemli problemlerden biri, çöktürme reaktifinin aşırı miktarda kullanılmasının önemli bir kirlenici olan, hidrojen sülfür oluşmasına sebep olmasıdır. Diğer bir problemde, çöktürülen metal sülfürlerin havaya maruz kaldıklarında metal sülfatlara yükseltgenmesidir. Metal sülfatlar kolaylıkla çözünerek tekrar kirliliğe neden olurlar. Sülfür reaktifi olarak FeS kullanılarak geliştirilen bir proseste hidrojen sülfürün oluşumu engellenmiştir. Bu proseste, düşük çözünürlük çarpımına sahip metal sülfürlerin çöktürülmesi için gerekli sülfür iyonunun FeS'ün çözünmesiyle oluştuğu belirtilmektedir. Ortamın pH'sı 8.5-9.0 arasında tutulduğu takdirde, FeS'ün çözünmesiyle serbest kalan demirin hidroksit halinde çökeceği belirtilmiştir [Lanoutte, 1977].



Kompleks bileşiklerin bulunmadığı ve metalin kazanılmasının dikkate alınmadığı durumlarda, ağır metal içeren bir atıksuyun arıtılması için uygulanan en uygun çöktürme yöntemi kireçle çöktürme prosesidir [Dean v.d., 1972]. Çöktürme işlemi için uygun pH, ortama kireç ve sodyum hidroksit ilavesi ile sağlanır [Eckenfelder, 1989; Lanoutte, 1977]. Metal hidroksitlerin teorik çökme eğrileri Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı Metal Hidroksitlerinin Teorik Çökme Eğrileri [Jackson, 1986].

Kadmiyum alkali pH'larda çözünmez ve stabil bir hidroksit formundadır. Jenkins v.d. pH'8'deki çözeltide kadmiyum hidroksit şeklinde çöktürme ile 1 mg/l kadmiyum kaldığını, pH 10'da ise 0.1 mg/l kadmiyumun kaldığını bildirmişlerdir. Weiner (1967) kadmiyumun pH 8'de çözünür durumda olduğunu ve demirin yokluğunda etkin bir uzaklaştırma için daha yüksek pH'nin gerektiğini ifade etmiştir. Bununla birlikte pH 8.5'de demir hidroksit ile birlikte çöktürmenin uzaklaştırmayı etkilediğini işaret etmiştir [Sittig, 1973'den].

Ayrıca Weiner ortamda kompleksleştirici reaktifler bulunduğunda kadmiyum iyonlarının çöktürülemediğini ifade etmiştir. Atıksuda kompleksleştirici reaktiflerin (kadmiyum kaplama atıkları normalde siyanür ihtiva eder) bulunması halinde bunların uzaklaştırılması için ön arıtımın gerektiği ifade edilmiştir [Sittig, 1973'den].

Hanson ve Zabban (1959) IBM makine imal tesisinden gelen atıksulara kireç çöktürmesi uygulamışlardır. İşlem sonucunda kadmiyum konsantrasyonunun 0.54 mg/l olduğu ifade edilmiştir [Sittig, 1973'den].

Linstedt v.d. (1971) kireçle çöktürme prosesi ile oldukça yüksek kadmiyum giderimi elde etmişlerdir. İkincil arıtım tesisinden gelen çıkış suyunda bu yöntemle % 94.5'lik bir kadmiyum giderimi sağlandığını ifade etmişlerdir [Sittig, 1973'den].

Kastone prosesi olarak adlandırılan hidrojen peroksit oksidasyonu-çöktürme prosesinden oluşan, siyanürü oksitleyen ve kadmiyum oksitleri oluşturan özel bir proses geliştirilmiştir. Kadmiyum oksiti çözeltiden uzaklaştırmanın kadmiyum hidroksiti uzaklaştırmaktan daha kolay olduğu ifade edilmiştir [Sittig, 1973].

Çöktürme prosesinde kurşun genellikle $Pb(CO_3)$ veya $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülür. Alkali pH'larda her iki bileşiğinde çözünürlüğü çok düşüktür.

Çözünmez kurşun hidroksitin oluşumunda, genellikle kireç kullanılmaktadır. Fales, 2-140 mg/l kurşun konsantrasyonuna sahip atıksuya kireçle çöktürme uygulamış ve 1 saat sonunda sadece iz miktarda kurşun konsantrasyonu tespit edildiğini belirtmişlerdir.

Nozaki ve Hatotani (1967) tetraetil kurşun üretimi prosesinden kaynaklanan atıksuyun artımını incelemişlerdir. Atıksuda inorganik ve organik kurşun olduğu ifade edilmiştir. İnorganik kurşun demir sülfat koagülasyonu ile arıtılmıştır. 66.1 mg/l olan giriş inorganik kurşun konsantrasyonunun iz seviyelere düşürüldüğü ifade edilmiştir [Sittig, 1973'den].

Bakır hidroksitin çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığı 9-10.3'tür. pH 10'da maksimum çözünürlüğünün 0.01 mg/l olduğu belirtilmiştir. Bu değer çöktürme ile ulaşılabilecek minimum seviyedir. Reaksiyon hızlarının yavaş olması, pH dalgalanması ve diğer iyonların etkisinden dolayı teorik olarak belirtilen noktaya ulaşılmaz. Ortamdaki bakır, hidroksit halinde çöktürüldükten sonra konsantrasyonu 0.02 ile 0.07 mg/l seviyesine düşürülür [Sittig, 1973].

Persons ve Rudolfs (1951) kireç ile çöktürmeyle bakır konsantrasyonunun 33 mg/l'den 1 mg/l'ye düşürüldüğünü bildirmişlerdir [Sittig, 1973'den].

2.4.2. İyon Değiştirme

İyon değişimi, katı madde yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik kuvvetlerle tutunan iyonların çözeltide bulunan benzer yükteki iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde meydana gelen reversibil bir reaksiyondur. İyon değiştiriciler, fonksiyonel grupları negatif yüklü olduğunda katyon değiştirici, pozitif yüklü olduğunda ise anyon değiştirici olarak hareket ederler [Eckenfelder, 1989; Wentz, 1989].

İyon değiştirme metodu atıksulardan ağır metalleri uzaklaştırmak ve geri kazanmak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Metal kaplama proseslerinden meydana gelen atıkların içerdiği krom ve diğer ağır metalleri uzaklaştırmak için genellikle iyon değişimi metodu kullanılmaktadır [Bridgwater ve Mumford, 1979; Eckenfelder, 1989; Gurnham, 1965]. Değişik metalleri kazanmak için farklı türden iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan reçineler doygunluğa eriştiği zaman, reçine yatağı bir asit veya baz ile rejenere edilir [Lanoutte, 1977]. İyon değiştirmede kullanılan reçineler organik maddeleri adsorbe etmeye meyilli olduklarından, sistemden organik maddeler uzaklaştırılmalıdır [Lanoutte ve Paulson, 1976]. Rejenereasyon çözeltisi atıksudan daha yüksek konsantrasyonda metal iyonu içerdiğinden, çözeltideki metaller zararsız hale getirilmeli veya uzaklaştırılmalıdır. İyon değiştirme yöntemi

özellikle, rejenerasyon çözeltisinden metallerin geri kazanılabildiği veya çözeltinin tekrar kullanılmasının mümkün olduğu durumlarda ve diğer giderme yöntemlerinin etkili olmadığı hallerde uygulanabilir [Lanoutte, 1977].

Liebig v.d. (1943), iyon değiştirme ile sulu çözeltilerden kurşun uzaklaştırmayı incelemişlerdir. Kurşun konsantrasyonunun 0.055'den 0.0015 mg/l'ye düştüğünü ifade etmişlerdir [Sittig, 1973'den].

Nozaki ve Hatotani (1967) tetraetil kurşun üretimi prosesinden kaynaklanan atıksuyun artımını inceledikleri çalışmada, organik kurşun bileşiklerinin kuvvetli bir asit katyon değiştirici reçine ile etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı ifade edilmiştir. 126.7- 144.8 mg/l organik kurşun konsantrasyonunun 0.020- 0.53 mg/l aralığına getirildiği belirtilmiştir [Sittig, 1973'den].

Bothon ve Bryson (1953) iyon değişimi ile seyreltik çözeltilerden bakırı uzaklaştırmak için yaptıkları bir çalışmada, reçine ile dolu bir kolondan 0.8 galon/dk'lık bir akım hızıyla, 1.02 mg/l bakır ihtiva eden atıksuyu geçirmişler ve arıtılmış akımda bakır konsantrasyonunun 0.03 mg/l'ye düştüğünü belirtmişlerdir [Sittig, 1973'den].

2.4.3. Solvent Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu sıvı fazda bir iyon değiştirme yöntemi olup bir organik reaktif ile metal içeren çözeltinin temasıyla gerçekleştirilir. Çözeltiye ilave edilen uygun bir reaktifin metal iyonu ile reaksiyona girerek organik bir çözücüde çözünebilen metal komplekslerinin oluşması esasına dayanır. Bu amaçla petrol eteri dietil eter, benzen, kloroform ve diğer bazı organik çözücüler reaktif olarak kullanılırlar. Metal kompleksinin uygun bir reaktif fazına alınmasından sonra bu faz ayrılır. Metal komplekslerini içeren organik faz sulu asit ile çalkalanarak olay tersine döndürülür ve metal iyonu sulu faza geçer. Asit stripingi de (sıyırma) denen bu işlemle metal iyonu safsızlıklardan arındırılarak su fazına alınır ve genel metotlarla kazanılabilir [Dean v.d., 1972].

Atık çözeltilerden bakırı solvent ekstraksiyonu ile kazanmak mümkündür. Bu işlem sıvı fazda bir iyon değiştirme işlemidir. Özellikleri birbirine benzeyen elementleri birbirinden ayırabilecek en uygun yöntemdir. Suda çok çözünen bir organik çözücü ile metal çözeltiden ekstrakte edilerek alınır.



Bakırın Solvent ekstraksiyonunda kullanılan organik reaktifler; hidroksil oksim, p-hidroksi benzofoendur [Sittig, 1973'den].

2.4.4. Ters Osmoz

Yarı geçirgen bir zardan çözücü moleküllerin seyreltik çözeltiden derişik çözeltiye geçişine osmoz denir. Ancak, derişik çözeltiye çözücünün geçişini engelleyecek basınçtan daha fazla bir basınç uygulandığında çözücü derişik çözeltiden seyreltik çözeltiye akmaya başlar. Buna ters osmoz denir [Eckenfelder, 1989; Wentz, 1989].

Ters osmoz temel olarak moleküler elek gibi yarı geçirgen membranları kullanarak derişim artırma olayıdır. Membranlar sentetik organik maddelerdir. Bu tür bir prosesle iyon, kolloid ve partikül halindeki bileşenleri sıvılardan, bir organik bileşigi diğerlerinden, saf suyu tuzlu sudan veya inorganik bir bileşigi organik bileşiklerden ayırmak mümkündür. Çözölmüş maddeleri ayırma işleminin tamamen sıvı fazda gerçekleştirilmesi bu proseslerin en büyük avantajıdır. Bu yöntemle arıtılan atığın orijinal hacminde % 80-97'lik bir azalma meydana gelebilir. Bütün ağır metalleri içeren atıksulara uygulanabilir.

2.4.5. Adsorpsiyon

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

Adsorpsiyon prosesleri Çevre Mühendisliğinde kullanılan en etkili arıtım proseslerinden biridir. Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su ve atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorbent aktif karbondur. Arıtım proseslerinde granül aktif karbon veya toz aktif karbon şeklinde kullanılmaktadır.

Yapılan tez çalışmasıyla yakından ilgili olması nedeniyle bu konu ayrı bir bölüm halinde daha ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

2.4.6. Sementasyon

Sementasyon bir metalin kendi tuzundan oluşan sulu çözeltilerinden başka bir elektropozitif metal yardımıyla çöktürölerek uzaklaştırılmasıdır. Sementasyon prosesi özellikle bakır üretim prosesleri başta olmak üzere endüstride uzun zamandır kullanılmaktadır. Sadece hidrometalurjide değil aynı zamanda atıksuların arıtımında da kullanılmaktadır. Yöntemin kontrolünün kolaylığı ve değerli metallerin geri kazanılabilirliği sementasyonun avantajlarıdır [Nosier ve Salam, 2000].

Sementasyon elektrokimyasal bir çöktürme şekli olarak da düşünülebilir. Bu proses atıksularda bulunan ve indirgenebilen metalik iyonları çöktürmek ve geri kazanmak için kullanılır. Fotoğraf atıksularındaki gümüşün çöktürülmesinde de kullanılır. Özellikle altın, gümüş veya bakır gibi değerli metallerin geri kazanımı için ekonomik bir yöntemdir [Freeman, 1998].

2.4.7. Buharlaştırma

Bu işlem özellikle metal kaplama endüstrisi yıkama çözeltilerinin hacmini azaltmak ve içerdikleri metalleri konsantre etmek için suyun buharlaştırılması esasına dayanır. Buharlaştırma ile elde edilen konsantre çözeltiler yeniden kullanılabilir. Bu proses, metal kaplama çözeltilerinin ve durulama sularının buharlaştırılarak değerlendirilmesi için kullanılır. Enerji gereksinimi fazla olması nedeniyle pahalı bir yöntemdir. Genellikle konsantrasyon seviyesini yükseltmek için bir ön işlem olarak uygulanır [Sittig, 1973].

3. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1. Genel Tanımlar

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı adsorbentin yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir [Treybal, 1981; Sarıkaya, 1993].

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir [Berkem ve Baykut, 1980].

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözeltiden alınması, çözünenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeye çeken maddeye de adsorbent veya adsorplayıcı denir.

Uygulamada iki tür adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon diğeri ise kimyasal adsorpsiyondur.

3.2. Adsorpsiyon Türleri

3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen reversibl bir olaydır. Örneğin, gaz ile katı arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri gazın kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha büyük olduğunda gaz katı yüzeyinde yoğunlaşarak adsorplanır. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve reversibldir. Adsorpsiyonda gazın yoğunlaşma gizli ısısından biraz daha fazla ısı açığa çıkar. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Gazın basıncı düşürülerek veya sıcaklık yükseltilerek adsorplanan gazın desorpsiyonu sağlanabilir. Fiziksel adsorpsiyonun bu özelliği sıvıların adsorpsiyonunda da meydana gelmektedir [Treybal, 1981; Ruthven, 1984].

3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbentin molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Birçok halde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve irreversibldir. Kimyasal adsorpsiyona karbon monoksidin tungsten, oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması gösterilebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterilebilir. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir [Berkem ve Baykut, 1980; Treybal, 1981]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki farklar Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH'larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir.

Adsorplanan madde miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Adsorbentlerin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin, adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi adsorpsiyon prosesinin ekzoterm veya endoterm oluşuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermikdir ve bu tür bir adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir.

Tablo 3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri (Ruthven, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısından iki veya üç kat daha küçüktür.	Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır.
Seçici değildir.	Yüksek derecede seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorplanan maddeler dissosiasyona uğramaz	Dissosiasyon olabilir.
Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir.	Geniş bir sıcaklık aralığında olabilir.
Hızlı, aktiflenmiş ve reversibldir.	Aktiflenmiş, yavaş ve irreversibldir.
Adsorbentte polarizasyon meydana gelse bile elektron transferi meydana gelmez.	Elektron transferiyle yüzey ve adsorbent arasında kimyasal bağlar oluşur.

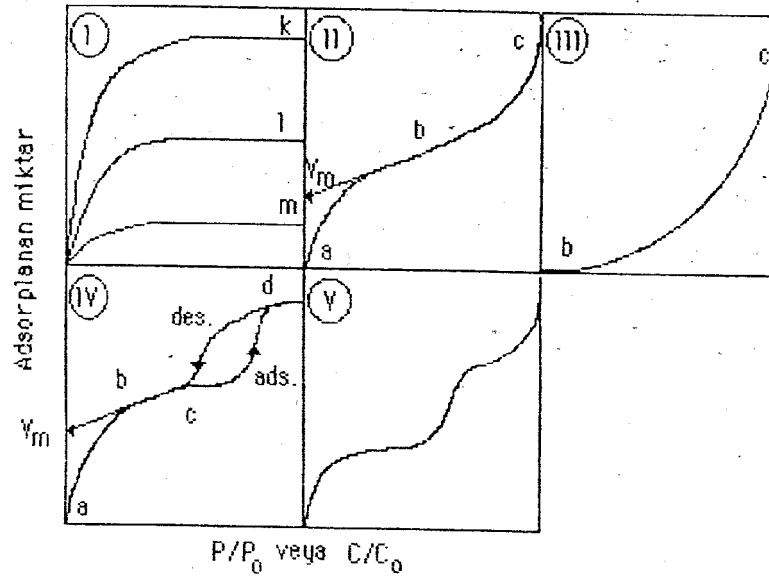
Adsorplanan maddenin molekül hacmi, çözücüye karşı ilgisi ve polaritesi adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentin hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler [Do, 1998; Ruthven, 1984].

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri de adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağın kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir maddenin daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler [Do, 1998; Ruthven, 1984].

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir.

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Deneysel yollarla belirlenen izoterm tipleri Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermlerden bazıları çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izoterm, P/P_0 yerine P denge basıncı, C/C_0 yerine C denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir. Geliştirilen adsorpsiyon izotermlerinin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanması mümkün değildir [Ruthven, 1984; Sarıkaya 1993].



Şekil 3.1. Karakteristik Adsorpsiyon İzotermi [Sarıkaya, 19939].

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi I nolu izotermdeki k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi m eğrisine yakındır. Mikro ve makro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen biri birine benzemektedir. Çözültiden adsorpsiyondaki izoterm k, l ve m eğrilerinden birine benzer olarak çıkmaktadır [Sarıkaya, 1993].

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal - yoğunlaşmanın az olduğu izoterm II nolu eğriye benzemektedir. İzoterm a-b parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, b parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. II nolu izoterm en önemli özelliği, izoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından V_m tek tabaka kapasitesinin ve buna bağlı olarak adsorbentin yüzey alanının bulunabilmesidir [Adamson, 1967; Berkem ve Baykut, 1980].

III nolu izotermde, adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçüktür. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır [Adamson, 1967].

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi IV numaralı eğriye uymaktadır. Şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesine "adsorpsiyon histerizi" denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm eğrisi boyunca a-b aralığında tek tabakalı adsorpsiyon, b-e aralığında çok tabakalı adsorpsiyon ve c-d aralığı boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir [Adamson, 1967; Treybal, 1981; Sarıkaya, 1993].

V nolu izoterm tipi basamaklı olup, mikro gözenekler yanında mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon bu tipe benzemektedir [Sarıkaya, 1993].

Adsorpsiyon izotermelerini adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir.

3.4.1. Freundlich İzotermi

I. tip izotermde belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (x/m), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan

molekülleriyle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. (x/m) 'in basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$(x/m) = k_f P^{1/n} \quad (3.1)$$

$$(x/m) = k_f C^{1/n} \quad (3.2)$$

Burada; x , adsorplanan madde miktarını, m , kullanılan adsorbentin kütlesini, P , adsorplanan gazın kısmi basıncını, C ise adsorplananın çözeltideki konsantrasyonunu gösterir. k_f ve $1/n$ sabitler olup aşağıdaki şekilde tayin edilebilirler. (3.2) nolu eşitliğin logaritması alınır;

$$\ln(x/m) = \ln k_f + 1/n \ln C \quad (3.3)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C$ ile $\ln(x/m)$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln k_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir. Ancak bu uygulama dar bir aralık için söz konusudur [Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993].

3.4.2. Langmuir İzotermi

Langmuir teorisinde, adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetlerin kimyasal birleşmeye yol açan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre, bir kristal yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorplanan atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın monomoleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir [Adamson 1967; Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984];

1. Adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabakadır.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir. Yani bir dt zaman aralığında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeye orantılıdır.

4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir. θ kaplanmış yüzey kesrini göstermek üzere;

$$\text{Adsorpsiyon hızı, } r_a = k_a P (1 - \theta) \quad (3.4)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı, } r_d = k_d \theta \quad (3.5)$$

$$\text{Denge halinde } r_a = r_d \quad (3.6)$$

olduğundan,

$$\theta / (1 - \theta) = (k_a / k_d) P = bP \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte, b ; adsorpsiyon denge sabitidir. Eğer birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi q_s ise, $\theta = (q/q_s)$ yazılabilir. Bu durumda (3.7) nolu denklem yeniden düzenlenirse;

$$\theta = (q/q_s) = bP/(1+bP) \quad (3.8)$$

veya

$$q = q_s P / [(1/b) + P] \quad (3.9)$$

denklemini elde edilir. Çok düşük basınçlarda $1/b \gg P$ olduğundan son eşitlik

$$q = q_s b P = C' P \quad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir ve Langmuir eşitliği Henry izotermi haline gelir. Yüksek basınçlarda $1/b \ll P$ olduğundan, (3.9) eşitliği $q = q_c$ olarak yazılabilir.

Denge sabitini sıcaklığa bağlayan ifade Vant Hoff eşitliği kullanılarak şu şekilde yazılabilir.

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_0 / RT) \quad (3.11)$$

(3.9) eşitliğinde P yerine C denge konsantrasyonu, q yerine (x/m) ve q_s yerine Q° yazılır ve yeniden düzenlenirse,

$$C/(x/m) = 1/bQ^\circ + C/Q^\circ \quad (3.12)$$

eşitliği elde edilir. Q° , adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). Son eşitlikte b ve Q° sabitleri $C/(x/m)$ ile C arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından bulunur [Ruthven 1984].

3.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentin yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı adsorpsiyon için pratik olarak uygulanabilen bir izoterm denklemi geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır [Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984].

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır.

1. Adsorbentin yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multi moleküler tabakalar oluşur.
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan herbiri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı olan E_1 sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E_2 , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır.

$$\frac{P/P_0}{V[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.13)$$

Bu eşitlikte; V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P_0 , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen sıcaklıkta bir sabit olup şu şekilde tayin edilir.

$$C = \exp[(E_1 - E_2)/RT] \quad (3.14)$$

Bağıl denge basıncı P/P_0 yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C_0 alınarak (3.13) eşitliği çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir (Sarıkaya, 1993). $P/V[1-(P/P_0)]$ değerlerine karşı P/P_0 değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C

sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra, adsorbentin spesifik yüzey alanı hesaplanabilir.

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [Ho ve McKay, 1999]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [Sawyer ve McCarty, 1978; Keskinhan v.d., 2003]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey film tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacağı için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir [Başbüyük ve Forster, 2003; Chu v.d., 2002; Keskinhan v.d., 2003]. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz [Başbüyük ve Forster, 2003].

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modeller aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [Periasamy ve Namasivayam, 1994].

Lagergren amprik kinetik modeli: En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren amprik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir. Genel Lagergren eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t) \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte; K_{ad} , birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir (dak^{-1}), q_e dengede adsorplanan metal miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g), q_t ise t anında adsorplanan metal konsantrasyonudur (mg/g). (3.15) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse (3.16) eşitliği elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_{ad}}{2.303} t \quad (3.16)$$

Bu eşitlikte $\log(q_e - q_t)$, t' 'ye (zaman) karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi K_{ad} katsayısının değerini verir.

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model: Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = (q_e - q_t)^2 \quad (3.17)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_t \quad (3.18)$$

Eşitlik (3.18) ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{kq_e} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (3.19)$$

Bu eşitlikte; k , yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g mg/dak), q_e , dengede adsorplanan metal miktarı (mg/g), q_t ise t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g). Bu eşitliğe göre (t/q_t) , t' 'ye karşı grafiğe geçirilirse k değeri bulunur.

Elovich kinetik modeli: Adsorpsiyon kinetik verilerin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.20)$$

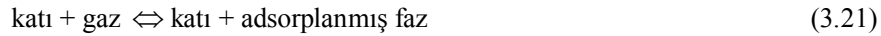
Bu eşitlikte; α ve β Elovich model kinetik sabitleridir. Diğer bir ifadeyle; α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g dak), β ise desorpsiyon sabitidir (g/mg). q_t ise t anında adsorplanan metal konsantrasyonudur (mg/g).

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon olayını termodinamik olarak incelemek için, adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi ve serbest entalpi değişimi ile denge sabitini belirlemek gerekir [Sarıkaya, 1993].

Adsorpsiyon dengesini incelemek için öngörülen termodinamik yaklaşım herhangi bir faz dengesine uygulanan yaklaşımla aynıdır. Ancak faz sınırları kesin olarak belli olmasa bile adsorplanmış tabaka tek faz olarak kabul edilir. Yani adsorbent ile birlikte adsorplanan maddenin moleküllerini de içeren yüzey tabakası çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak göz önüne alınabilir. Adsorbentin geometrik ve termodinamik özellikleri adsorplanmış moleküllerin konsantrasyonu ve gazın basıncı ile sıcaklığından bağımsız olarak kabul edilirse, adsorbent termodinamik açıdan inert olarak değerlendirilebilir [Ruthven, 1984].

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyon dengesi;



şeklinde yazılabilir (Sarıkaya, 1993). Dengenin kurulabilmesi için adsorplanan maddenin adsorplanmış fazdaki kimyasal potansiyeli (μ_s) gazın kimyasal potansiyeline (μ_g) eşit olmalıdır.

$$\mu_s = \mu_g \quad (3.22)$$

$$\mu_g = \mu_0 + RT \ln(P/P_0) \quad (3.23)$$

olduğundan

$$\mu_s = \mu_0 + RT \ln(P/P_0) \quad \text{olur.} \quad (3.24)$$

Burada μ_0 , P_0 basıncındaki gazın standart kimyasal potansiyelidir. (3.24) denkleminin sabit adsorplanmış faz konsantrasyonunda (q) Gibbs-Helmholtz denklemi

$$[\partial(\mu/T)/\partial T = -H'/T^2] \quad (3.25)$$

kullanılarak diferansiyeli alınırsa;

$$[\partial \ln P / \partial T]_q = (H'_0 - H'_s) / RT^2 = (H_g - H'_s) / RT^2 = -(\Delta H_0 / RT^2) \quad (3.26)$$

denklemi elde edilir. İdeal gaz fazının kısmi molar entalpisi (H'_0) bileşiminden bağımsız olup molar entalpi (H_g) ile aynıdır. Buradaki ΔH_0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma gizli ısısı çıkarılarak bulunur [Sarıkaya, 1993; Ruthven, 1984].

Adsorpsiyon serbest entalpisi ile adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0 \quad (3.27)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur. Burada; ΔG_0 : serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH_0 : entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS_0 : entropi değişimi (kJ/mol K) ve T: mutlak sıcaklıktır (Kelvin) [Sarıkaya, 1993].

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden olabilme) olması için ΔG değerinin negatif olması gerekir [Doğan v.d., 2003; Dakiky v.d., 2002].

3.7. Adsorpsiyonla Sulu Ortamlardan Cu(II), Cd(II) Ve Pb(II) Giderilmesi Üzerine Yapılan Araştırmalar

Ağır metallerin adsorpsiyonunda en fazla kullanılan ve en etkin olan adsorbent aktif karbondur. Son zamanlarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tarımsal ürünler, atıkları ve bunlardan elde aktif kömürler, endüstriyel yan ürünler ile biosorbentler gibi organik esaslı maddelerin adsorbent olarak kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderilmesinde araştırılan adsorbentleri de karbon esaslı maddelerden elde edilen aktif karbon, uçucu kül, tarımsal ürünler ile atıkları, demir esaslı maddeler ve killeri olarak sınıflandırmak mümkündür. Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderilmesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Allobino ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn iyonlarının bir kil türü olan Na-montmorilonit ile adsorpsiyonla giderilmesi incelenmiştir. Çalışmada, söz konusu metallerin adsorpsiyonunun ortam pH'sı ve bazı organik maddelerin varlığından nasıl etkilendiği ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, pH'nın azalması ile metal adsorpsiyonunun azaldığı ve $\text{pH} \leq 3.5$ 'ta metallerin $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \leq \text{Mn}^{2+} \approx \text{Cr}^{3+} \approx \text{Ni}^{2+}$ sırasında arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada ligand olarak EDTA, NTA, oksalik asit, malonik asit, süksinik asit, glutarik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Sonuçlar, kompleks oluşumunun metal adsorpsiyonunu engellediğini ve metallerin ligand varlığından etkilenme sırasının $\text{Mn} \leq \text{Pb} \leq \text{Cd} \leq \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Cr}$ şeklinde olduğunu göstermiştir. Genel bir sonuç olarak, Na-montmorilonit türü kilin çalışılan tüm metaller için iyi bir adsorbent olduğu ifade edilmiştir [Allobino v.d., 2003].

Lin ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada da, çok aşamalı bir adsorpsiyon prosesinde, katılayıcı bir amberlit türü reçine ile sulu ortamlardan Cu ve Zn'nun uzaklaştırılması incelenmiştir. Çalışmada 200 mg/L Cu^{2+} çözeltisi ve 100 mg/L Zn^{2+} çözeltisi kullanılmıştır. Tek aşamalı proseste, 100 ml metal çözeltisine 0.2 g adsorbent eklenerek 30°C'de 24 saat işleme tabi tutulmuştur. İki aşamalı proseste ise 100 ml metal çözeltisine önce 0.1 g amberlit eklenip 30°C, 24 saat işleme tabi tutulmuş ardından çözeltiden amberlit ayrılarak konsantrasyonu belirlenmiştir. Aynı işlemler 0.1 g adsorbentle tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda, iki aşamalı proseste tek aşamalı prostesten daha büyük adsorpsiyon verimi elde edildiği görülmüştür. Tek aşamalı proseste Cu^{2+} ve Zn^{2+} için adsorpsiyon verimi sırasıyla % 81.6 ve % 84.9 olarak tespit edilmiştir. Cu^{2+} ve Zn^{2+} için iki aşamalı proseste ise verimin sırasıyla % 90.2 ve % 89.6'ya yükseldiği belirtilmiştir [Lin v.d., 2000].

Garcia-Sanchez ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada; adsorbent olarak kil, demir oksit ve hidroksitler, yerel toprak ve zeolit olmak üzere dört farklı madde seçilmiştir. Kil

için Zn, Cd ve Cu adsorpsiyonu, zeolit için TI ve Pb adsorpsiyonu, demir oksitler için çalışılan tüm metallerin adsorpsiyonu ve toprak için Zn adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışma sonucunda kullanılan toprağın adsorpsiyon kapasitesinin 0.35 mg/g olduğu ve Zn^{2+} 'yi uzaklaştırmak için yetersiz olduğu bulunmuştur. Kil ise Zn^{2+} için iyi sonuçlar vermiştir. Sepiolitin Zn^{2+} için çok iyi sonuçlar verdiği görülmüş ve diğer metaller için de bu kil türü kullanılmıştır. Sepiolitin adsorpsiyon kapasitesinin diğer metaller için; 8.3 mg/g (Cd^{2+}), 6.9 mg/g (Cu^{2+}), 5.7 mg/g (Zn^{2+}) olduğu saptanmıştır. Kille yapılan çalışmalarda pH'nın 4'ten 6'ya yükselmesi ile de adsorpsiyon veriminin arttığı bulunmuştur. Zeolit ile yapılan deneylerde ise zeolit +1 ve +2 değerlikli metalleri tutma kapasitesinin oldukça yüksek olduğu ifade edilmiştir [Garcia-Sanchez v.d., 1999].

Kadirvelu ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada da; hindistan cevizi lifinden hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Cu(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylerde kullanılan ağır metal içerikli atıksular nikel kaplama, bakır kaplama ve radyatör işleme endüstrilerinden sağlanmıştır. Çalışma sonucunda, adsorpsiyon yüzdesinin pH artışı ile arttığı ve adsorpsiyonun pH 10'da sabitlendiği belirtilmiştir. Elde edilen maksimum giderme verimlerinin ise, Cu(II) için pH 5'te % 73; Pb(II) için pH 4'te % 100; Ni(II) için pH 3,5'ta % 92; Hg(II) için pH 3.5'ta % 100 ve Cd(II) için pH 4'te % 100 olduğu ifade edilmiştir [Kadirvelu v.d., 2001].

Feng ve diğerleri asidik maden drenaj sularından Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla adsorbent olarak birer metalurjik yan ürün olan demir ve çelik cürufunu kullanmışlardır. Çalışma sonucunda demir cürufunun çelik cürufundan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. 200 mg/l çözelti konsantrasyonu, 2 g/l adsorbent dozu ve 24 saatlik temas süresinde, demir cürufu için pH 3.5-8.5 arasında ve çelik cürufu için pH 5.2- 8.5 arasında adsorpsiyonda artış gözlenmiştir. Ayrıca 2 g/l adsorbent dozu, 200 mg/l çözelti konsantrasyonu ve pH 5.5'te, çelik cürufunda adsorpsiyon dengesine 1 saatte, demir cürufunda ise ancak 24 saatte ulaşılabilirdiği ifade edilmiştir. Cu^{2+} 'nin demir cürufu üzerindeki doygunluk kapasitesinin 88.50 mg/g, çelik cürufu için ise 16.21 mg/g olduğu, Pb^{2+} 'nin ise demir cürufu üzerinde 95.24 mg/g, çelik cürufu üzerinde ise 32.26 mg/g olduğu tespit edilmiştir.[Feng v.d., 2004].

Ajmal v.d. (1998) sulu çözeltilerden Cu(II) adsorplamak için adsorbent olarak testere talaşı kullanarak pH, doz ve temas süresinin etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar deneylerinde sürekli karıştırılmalı kesikli bir sistemde 170.54 mg/l Cu(II) çözeltisi ile pH 1-6 arasında, 2-12 g/l doz aralığında testere talaşını farklı sürelerde işleme tabii tutmuşlardır. Cu(II) için en iyi gidermenin 10 g/l dozunda pH 6'da 1.5 saatlik süre sonucunda elde edildiğini bildirmiş ve 13.80 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı ifade etmişlerdir.

Chen v.d. (1990) sulu çözeltilerden Cu^{2+} uzaklaştırmak amacıyla ötrofik ve oligotrofik turba yosunu kullanmışlardır. Başlangıç konsantrasyonu 1-20 nM ve pH'sı 2-4 aralığında Cu^{2+} çözeltisini, 30 g/l adsorbent ile temas ettirmiş ve ötrofik turba yosununun 19.56 mg/g ve oligotrofik turba yosununun 6.41 mg/g bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Lin ve Chang tarafından yapılan bir çalışmada ise, bakırın uçucu kül üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada 63.5 mg/l konsantrasyonuna sahip bakır çözeltisi kullanıldığı ifade edilmiş ve 10 g/l adsorbent dozunda uçucu külün adsorpsiyon kapasitesinin 2.2-2.8 mg/g olarak bulunduğu belirtilmiştir [Lin ve Chang, 2001].

Bentonit üzerine bakır adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, başlangıç bakır konsantrasyonu 80 mg/l olan bakır çözeltisine 0.5, 1.0, 1.5 ve 2 g bentonit eklenerek $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ sıcaklığında deneylerin gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Adsorpsiyonun özelliklerinin Langmuir İzotermi kullanılarak tanımlandığı ve elde edilen maksimum adsorpsiyonun 909 mg- Cu^{2+} / g bentonit olduğu ifade edilmiştir. Yaptıkları desorpsiyon deneyleri sonucunda da adsorpsiyonun kemisorpsiyon olduğu kanısına varılmıştır [Al-Qunaibit v.d., 2005].

Arias v.d. tarafından yapılan bir çalışmada ise, 27 farklı asidik toprağın yüzey tabakaları üzerine bakır ve çinko adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada 1 g adsorbentin 157-3148 $\mu\text{mol/l}$ konsantrasyona sahip metal çözeltilerinin 20 ml'si ile 24 saat oda sıcaklığında işleme tabii tutulduğu belirtilmiştir. Hem bakır hem de çinko adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyduğu ve bakır adsorpsiyonunun aynı konsantrasyona sahip çinko adsorpsiyonundan daha büyük olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca genel bir sonuç olarak da kültür topraklarında adsorpsiyonun ormanlık alanlardaki topraklardan daha büyük, desorpsiyonun ise daha küçük olduğu ifade edilmiştir [Arias v.d., 2004].

Bir başka çalışmada ise ağır metal içeren kirli suları temsil eden, yalnız bir metali ve her iki metali içeren sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) 'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 0.05-0.3 mmol/l arasında olan çözeltiler kullanıldığı ifade edilmiştir. 2 g/l adsorbent dozu, 20°C sıcaklıkta, pH 6.00'da Pb(II) adsorpsiyon sabitinin Cu(II) adsorpsiyon sabitinden 1.8 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir [Machida v.d., 2005].

Shukla ve Pai tarafından yapılan bir çalışmada ise, selüloz içeren yerfistığı kabuğu ve talaş gibi doğal maddelerin Cu(II) , Ni(II) ve Zn(II) uzaklaştırılmasındaki etkinliği incelenmiştir. Materyale özel bir boyanın (C.I. turuncu reaktifi 13) uygulanması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttırıldığı ifade edilmiştir. Çalışmada 73-465 mg/l arasında başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanıldığı ve adsorbent dozunun 1g/50 ml olduğu belirtilmiştir. Bakır için boya uygulanmış yerfistığı kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin 7.60 mg/g ve boya uygulanmış

talaşın adsorpsiyon kapasitesinin 8.07 mg/g olarak bulunduğu belirtilmiştir [Shukla ve Pai, 2005].

McKay ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} 'nin çitosan üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} için çitosanın maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırayla 815, 222, 164 ve 7 mg/g olduğu belirtilmiştir [McKay v.d., 1989].

Wan Ngah ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada da yalnız Cu^{2+} 'ın çitosan üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir ve pH 6.2'de 1 g chitosanın 4.7 mg Cu^{2+} adsorplayabildiği ifade edilmiştir [Wan Ngah ve Isa, 1998]. Benzer çalışma Annachhatre v.d. tarafından da yapılmıştır. Bu çalışmada bakır uzaklaştırmada optimum pH'nın 5.5 olduğu belirtilmiş ve optimize edilen şartlar altında 1g çitosanın 13 mg bakır adsorplayabildiği ifade edilmiştir [Annachhatre v.d., 1996]. Sonuçların oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu durumun çalışmalarda kullanılan çitosanın farklı partikül boyutlarına sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Cu^{2+} 'nin uçucu kül üzerine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada pH 8.00'de 1.39 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği bildirilmiştir. Ayrıca sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ifade edilmiştir [Panday v.d., 1985].

Erdem ve Özverdi tarafından yapılan bir çalışmada, siderit ile sulu çözeltilerden Pb^{2+} giderilebilirliği araştırılmış ve kurşunun siderit üzerine adsorpsiyonu pH, adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Maksimum giderme veriminin, 50 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltisinde, 25°C'de, 10 g/l siderit dozu ile, pH 2.97'de, 180 dk temas süresi sonunda %99.6 olarak bulunduğunu ifade etmişlerdir. Sideritin adsorpsiyon kapasitesinin 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 10.32, 12.45 and 14.06 mg Pb^{2+} /g siderit olduğunu ifade etmişlerdir [Erdem ve Özverdi, 2004].

Naseem ve Tahir tarafından yapılan bir çalışmada, bentonit kullanılarak sulu ve asidik çözeltilerden (nitrik asit, hidroklorik asit ve perklorik asit) Pb^{2+} 'nın adsorpsiyon ile uzaklaştırılması incelenmiştir. Çalışma sonucunda, pH 3.4'te 100 cm³'lük çözeltide 10 mg $Pb(II)$ için gerekli adsorbent miktarının 0.5 g olduğu, en iyi sonuçların 10 dk'lık temas süresi ile elde edileceği bulunmuştur. Ayrıca asitlerin azalan konsantrasyonu ile adsorplanan $Pb(II)$ miktarının arttığı belirtilmiştir [Naseem ve Tahir, 2001].

Türkman ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada da doğal zeolitler ile kurşun giderimi incelenmiştir. Çalışmada aktive edilmiş ve aktive edilmemiş olmak üzere farklı özellikte iki zeolit kullanılmıştır. Kesikli olarak yapılan bu çalışmada 50 mg/l konsantrasyonunda Pb^{2+} çözeltisi kullanıldığı belirtilmiştir. Adsorbent dozu 50 mg/l olarak belirlenmiştir. DeneySEL çalışmalar doğal zeolitlerin kurşun gideriminde yüksek giderme verimi

sağladığını göstermiştir. Aktive edilmiş zeolit, aktive edilmemiş zeolite göre 5 ve 10 dakika karıştırma süreleri için % 11-15 daha yüksek Pb^{2+} giderimi sağlamıştır. Deney başlangıcından 10 dk sonra aktive edilmiş zeolit, 45 dk sonra ise aktive edilmemiş zeolit ile % 95 Pb^{2+} giderimi elde edilmiştir [Türkman, 2001].

Başka bir çalışmada ise, atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yününün kullanılabilirliği araştırılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, yün miktarının ve temas süresinin kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorbent dozu 10 g/l olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, 200 mg/l kurşun içeren atıksudan yarım saat içerisinde % 48 kurşun adsorpsiyonu gerçekleştiği belirlenmiştir [Bilgin ve Balkaya, 2003].

Mouflih v.d. (2005) sulu çözeltilerden Pb(II) uzaklaştırmak için adsorbent olarak HNO_3 ile aktifleştirilmiş fosfat kayası kullanmışlardır. Doğal fosfat kayası ile fosfatla aktifleştirilmiş fosfat kayasının Pb(II) uzaklaştırma etkinliklerini incelemişlerdir. Başlangıç pH'sı 2-6 arasında değişen 200 mg/l konsantrasyona sahip Pb(II) çözeltisi ile deneyleri gerçekleştirmiştir. Doğal fosfat kayasıyla yapılan deneylerde maksimum Pb(II) uzaklaştırma veriminin pH 2 ve 3'te, aktifleştirilmiş fosfatla yapılan deneylerde ise pH 4'te elde edildiğini ifade etmişlerdir. 1 g/l adsorbent dozu ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin aktifleştirilmiş ve doğal fosfat kayası için sırasıyla 155.04 ve 115.34 mg/g olarak bulunduğunu belirtmişlerdir.

Malliou v.d. (1992) adsorbent olarak doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit kullanarak sulu ortamdan kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırılmasını incelemiş ve klinoptilolitin kurşun için daha etkili olmakla birlikte, kadmiyum için de yeterli, bir adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını belirtmişlerdir. Bir gram adsorbent tarafından adsorplanan kurşun miktarının 1.4 mg ve kadmiyum miktarının 1.2 mg olduğunu ifade etmişlerdir.

Ouki ve Kavanagh (1997) klinoptilolit ve kabazitin ağır metal uzaklaştırma performanslarını karşılaştırmışlardır. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} metallerinin 10 mg/l başlangıç konsantrasyonları için her iki adsorbentle % 100'lük bir uzaklaştırma verimi elde edildiği ifade edilmiştir.

Diğer bir çalışmada da, sulu ortamdan kurşun ve kadmiyum uzaklaştırmak için montmorilonit ve kaolinit adsorbent olarak kullanılmıştır. Kurşun ve kadmiyumun montmorilonit üzerine adsorpsiyonunun (Pb^{2+} için 0.68 mg/g, Cd^{2+} için 0.72 mg/g) kaolinit üzerine adsorpsiyonundan (Pb^{2+} için 0.12 mg/g, Cd^{2+} için 0.32 mg/g) daha büyük olduğu ifade edilmiştir [Srivastava v.d., 1989].

Yadava v.d. (1991) adsorbent olarak kaolin ve vollastonit kullanarak sulu ortamdan kurşun uzaklaştırılmasına sıcaklığın etkisini incelemişlerdir ve uzaklaştırılan Pb^{2+} miktarının sıcaklığa bağlı olduğunu, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirtmişlerdir. Ayrıca

kaolin ve vollastonitin adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 0.411 mg/g ve 1.680 mg/g olduğunu ifade etmişlerdir.

Bir başka çalışmada ise, maden eritme ocağı cürufu kullanılarak Pb^{2+} ve Cr^{3+} uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Atığın maksimum adsorplama kapasitesinin Pb^{2+} ve Cr^{3+} için sırasıyla 40 ve 7.5 mg/g olduğu tespit edilmiştir [Srivastava v.d., 1997].

Granül aktif karbonun adsorbent olarak kullanılıp sulu çözeltilerden kurşun uzaklaştırılmasının incelendiği bir çalışmada da aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin 30 mg/g olduğu bulunmuştur [Reed ve Arunachalam, 1994].

Srivastava v.d. (1988) tarafından yapılan bir çalışmada, alüminyum oksit ve geotit kullanılarak sulu çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} uzaklaştırılması incelenmiştir. Geotitin her iki iyon içinde alüminyum oksitten daha iyi bir adsorbent olduğu belirtilmiş. Geotit ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla 230 mg/g, 72 mg/g ve alüminyum oksit ile sırasıyla 33 mg/g, 31 mg/g adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği ifade edilmiştir.

Sekar v.d. tarafından yapılan bir çalışmada ise Hindistan cevizi kabuğundan hazırlanan aktif karbon üzerine kurşun adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada 10 ile 50 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltisinden 50 ml alınarak 10-100 mg arasında değişen miktarlarda adsorbent ilave edilerek 2 saat boyunca işleme tabi tutulduğu belirtilmiştir. 50 mg/l kurşun konsantrasyonunda 1g/l adsorbent dozu ile % 76.9'luk kurşun uzaklaştırma verimi elde edildiği ifade edilmiştir. pH 4.5'ta aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin 26.50 mg/g olarak bulunduğu ifade edilmiştir [Sekar v.d., 2004].

Singh v.d. (2005) atıksulardan Cd(II) uzaklaştırmak amacıyla adsorbent olarak pirinç kabuğunu kullanmışlardır. Cd(II) adsorpsiyonuna temas süresi, adsorbat konsantrasyonu, ortam pH'sı ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Başlangıç pH'sı 4-10 arasında değişen, 100, 125 ve 150 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip Cd(II) çözeltilerinin 50 ml'sinin 20, 30 ve 40°C'de 1 g adsorbent ile temas ettirildiği çalışmada 125 mg/l başlangıç konsantrasyonunda, pH 8.6'da, 20°C'de maksimum uzaklaştırma veriminin 9.72 mg/g olduğu ifade edilmiştir.

Levy-Ramos v.d. (2005) sulu çözeltilerden Cd(II) uzaklaştırmak için doğal mısır koçanı ve sitrik asit ve nitrik asitle okside edilmiş mısır koçanı kullanmışlardır. Başlangıç konsantrasyonu 5-120 mg/l arasında değişen Cd(II) çözeltisi 0.1, 0.2, 0.25, 0.5 ve 1 g adsorbent ile temas ettirilmiştir. Sitrik asit ve nitrik asit ile okside edildiğinde doğal mısır koçanının adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 10.8 ve 3.8 kat arttığı ifade etmişlerdir. Başlangıç pH'sı 2'nin altında olduğunda Cd(II) adsorpsiyonunun gözlenmediği ve çözeltinin pH'sı 3'den 6'ya yükseltildiğinde adsorpsiyon kapasitesinin 5 kat arttığını belirtmişlerdir.

Erosa v.d. çitosan kullanarak sulu çözeltilerden kadmiyum uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. 10 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip kadmiyum çözeltisinden 50 ml

alınarak 50 mg çitosan ile deneyler gerçekleştirilmiş ve çitosanın adsorpsiyon kapasitesinin 50 mg/g olduğu bulunmuştur [Erosa v.d., 2001].

Çay v.d. (2004) çeşitli çay işleme fabrikalarından elde edilen çay atıklarının Cu(II) ve Cd(II) uzaklaştırmadaki etkinliğini incelemişlerdir. İncelenen ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent dozuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Bu amaçla başlangıç konsantrasyonu 5-100 mg/l, pH'sı 1-8 arasında değişen metal çözeltilerinin 50 ml'sine 0.01-0.2 g arasında değişen dozlarda adsorbent ilave ederek farklı sürelerde işleme tabii tutmuşlardır. pH 5.5'te, 5 mg/l'de, 1 g/l adsorbent dozunda Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 8.64 mg/g ve 11.29 mg/g adsorpsiyon kapasitesinin gözlemlendiğini belirtmişlerdir.

Çitosan kullanılarak yapılan ayrı bir çalışmada kadmiyum uzaklaştırması EDTA varlığında incelenmiştir. Çalışmada pH 4.0-8.3 aralığında, 5.93 mg Cd²⁺ /g adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı ifade edilmiştir. EDTA varlığında sulu çözeltideki kadmiyum adsorpsiyonunun azaldığı ifade edilmiş ve bunun sebebi kadmiyumun amino gruplarına olan afinitesi olarak açıklanmıştır [Jha v.d., 1988].

Başka bir çalışmada ise granül aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Cd²⁺ uzaklaştırılması pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. pH 8'de granül aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin 8 mg/g olduğu bildirilmiş ve ortam sıcaklığının 10°C'den 40°C'ye yükselmesi ile adsorplanan Cd²⁺ miktarının arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca pH 2'de Cd²⁺'nin aktif karbon üzerine adsorplanmadığı veya adsorpsiyonun çok az olduğu ve pH'nın 9'dan büyük olduğu durumlarda ise Cd²⁺'nin Cd(OH)₂ şeklinde çöktüğü belirtilmiştir. Başlangıç pH'sının 8'den 3'e düşürülmesi ile adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık 12 kat bir azalmanın gözlemlendiği ifade edilmiştir [Leyva Ramos v.d., 1997].

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Deneylerde Kullanılan Adsorbent ve Çözeltilerin Hazırlanması

4.1.1. Adsorbentlerin hazırlanması

4.1.1.1. Piritin temini, hazırlanması ve analizi

Deneylerde, Elazığ ili Keban ilçesine bağlı Hozik Köyünden temin edilen pirit kullanıldı. Bu amaçla iri parçalar halindeki pirit önce kırılarak ufaltıldı. Daha sonra bilyeli değirmende öğütüldü. Öğütülen malzeme -270 mesh fraksiyonlarına elenerek ayrıldı. Örnekler 60° C’ de 8 saat süreyle kurutuldu ve ağzı kapalı cam kaplarda muhafaza edildi.

Piritin analizi için kavrulan örnekler, LiBO_2 eritışı- HNO_3 çözünürleştirilmesine (Bailey ve Woods, 1974) tabi tutularak çözeltiye alındı ve metal bileşenlerinin tayini Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile yapıldı. Bunun için belirli miktarda örnek alınarak 800°C’ de 5 saat süreyle kavruldu. Kavrulmuş örnekten yaklaşık 0,1 g alındı ve bir platin krozede önce 0,5 g LiBO_2 ile karıştırıldı. Bu karışımın üzerine yüzeyini kaplayacak şekilde ayrı bir 0,5 g LiBO_2 konuldu. Krozede 1000°C’deki elektrikli fırında 15 dk bekletilerek eritiş yapıldı. Fırından alınan kroze muhteviyatı erimiş haldeyken 60 ml % 20’lik HNO_3 çözeltisi bulunan behere hızlı bir şekilde döküldü ve kroze behere daldırıldı. Manyetik karıştırma uygulanarak karışım kaynama noktasının altındaki bir sıcaklıkta tamamen çözündürüldü. Çözelti soğuduktan sonra bir balon jojeye aktarıldı ve % 20’lik HNO_3 çözeltisi ile 100 ml’ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 5 adet paralel örnek, uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standartlar kullanılarak ATI-Unicam 929 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile analiz edildi.

Kalibrasyon eğrileri yardımıyla metallerin konsantrasyonları bulunduktan sonra eritiş için alınan kavrulmuş örnek miktarları ve kavurma işlemi sonrasındaki ağırlık kaybı dikkate alınarak başlangıç numunedeki miktarları bulundu.

Örnekteki kükürt tayini Lunge’ye göre BaSO_4 metoduyla (Erdem ve Baykut, 1968) yapıldı. Örnekten 1 gram alınarak bir kapsülde 30 ml derişik HNO_3 ve 10 ml derişik HCl ile bir gece reaksiyona bırakıldı. Daha sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kurumuş kapsül muhtevasına 25 ml derişik HCl eklenerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntı 5 ml derişik HCl ile nemlendirildi ve 100 ml kaynar su ile yıkandı. Elde edilen süzöntü ısıtıldı ve 50 ml % 10’luk NH_3 çözeltisi ile çöktürüldü.

Karışım 15 dakika 70°C’de ısıtıldı ve daha sonra süzöldü. Kalıntı su ile yıkandı. Alınan süzöntü metiloranj indikatörlüğünde HCl ile nötralleştirildi. Çözelti kaynatıldı ve kaynar çözeltiye 10 g BaCl_2 ’ün 100ml kaynar suda çözülmesiyle hazırlanan BaCl_2 çözeltisi ilave edildi. BaSO_4 ’ın çökmesini sağlamak amacıyla çözelti 8 saat bekletildi. Karışım süzöldü ve çökteltiyi ihtiva eden süzgeç kağıdı kurutuldu. Önce bek alevinde ve daha sonra da elektrik fırınında

900°C’de yakılarak elde edilen bakiyeden BaSO₄ miktarı tayin edilerek kükürt miktarı hesaplandı.

Piritin mineralojik analizi Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri Merkez laboratuvarındaki SIEMENS D 5000 model XRD cihazı ile gerçekleştirildi. Kimyasal ve mineralojik analizler sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan Pirit Örneğinin Mineralojik ve Kimyasal Analizi

Bileşen	%	Mineral	Formülü
Fe	41.45	Pirit	FeS ₂
Al	2.2	Shamosit	(Fe,Al,Mg) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Ca	3.58	Brussit	CaHPO ₄ ·2H ₂ O
Mg	1.18	Kuartz	SiO ₂
S	36.43	Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂
Si	5.47	Kalsit	CaCO ₃
Cu	0.37	Sodyum silikat	Na ₂ SiO ₃
Co	0.03		
Ni	0.02		
Mn	0.07		
Zn	0.035		
Na	0.11		
K	0.14		

4. 1.1.2. Sentetik Demir Sülfürün Temini, Hazırlanması ve Analizi

Deneylerde kullanılan sentetik demir sülfür Merck firmasından temin edildi (Merck-3908). İri peletler halindeki örnek kırıldı, öğütüldü ve 270 mesh’lik elekten elendi. 270 mesh’in altına elenmiş olan yaklaşık 53 µm’den küçük partiküller, 6 saat süreyle 60°C’de kurutuldu ve ağzı kapaklı kapta muhafaza edildi.

Kimyasal analiz için kavrulan örnek, piritte olduğu gibi analiz edildi. Analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Sentetik Demir Sülfürün Mineralojik ve Kimyasal Analizi

Bileşen	%	Mineral	Formülü
Fe	61.03	Triolit	FeS
S	32.82	Demir	Fe
		Wuestite	FeO (çok düşük oranda)

4.1. 2. Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Deneylerde farklı konsantrasyon ve pH’lara sahip çözeltiler kullanıldı. Bu çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasal maddelerden hazırlandı. Farklı pH’lardaki çözeltiler pH ayarlaması sırasında asit ve baz ilavesiyle konsantrasyonlarının değişmemesi için önce son hacme yakın

seviyeye kadar destile suyla tamamlandı ve pH'lar NaOH ve HNO₃ çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Daha sonra son hacme tamamlanarak deneylerde kullanıldı. Tüm çözeltilerin hazırlanması işlemlerinde ve seyreltmelerde destile su kullanıldı.

4.1.2.1. Cu(II) çözeltilisinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan Cu(II) çözeltisi, % 99.99 saflıkta elektrolitik olarak elde edilmiş bakır telden hazırlanan standart stok çözeltiden hazırlandı. Bu amaçla önce bakır tel nitrik asitle yıkanarak yüzeyinde olası oksit filmi temizlendi. Daha sonra küçük parçalar halinde kesildi. Bu parçalardan 5.005 g tartılarak seyreltik nitrik asitte çözündürüldü ve destile su ile 500 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 10000 mg/l standart stok Cu(II) çözeltisi uygun şekillerde seyreltilerek deneylerde kullanıldı.

4.1.2.2. Cd(II) çözeltilisinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan Cd(II) çözeltileri 10000 mg-Cd(II)/l konsantrasyonuna sahip standart stok çözelti kullanılarak hazırlandı. Bu çözelti, % 99 saflıktaki 3CdSO₄.8H₂O tuzundan hazırlandı. Bu amaçla, 11.525 g 3CdSO₄.8H₂O tuzu tartılıp 500 ml'lik balon jodede bir miktar su ile çözüldükten sonra destile su ile 500 ml'ye tamamlandı ve uygun seyreltme oranlarında seyreltilerek istenilen konsantrasyondaki çalışma çözeltileri hazırlandı.

4.1.2.3. Pb(II) çözeltilisinin hazırlanması

Deneyisel çalışmalarda kullanılan Pb(II) çözeltileri, kurşun nitrat tuzundan hazırlandı. Bu amaçla, 7.995 g saf Pb(NO₃)₂ tuzu tartılarak bir miktar suda çözüldü ve 500 ml'ye tamamlanarak 10000 mg/l konsantrasyonunda standart stok Pb(II) çözeltisi hazırlandı. İstenilen konsantrasyondaki çözeltiler standart stok çözeltinin uygun şekilde seyreltilmesi ile hazırlandı.

4.1.2.4. Asetik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması

Organik asitlerin adsorpsiyona etkilerini incelemek amacıyla 10⁻² M asetik asit içeren metal çözeltileri hazırlandı. Bu amaçla, % 100 saflıktaki asetik asitten (CH₃COOH) (Merck-56) 0.57 ml ve istenilen metal konsantrasyonunu sağlamak üzere standart stok metal çözeltisinden gerekli miktar alındıktan sonra son hacim litreye tamamlandı.

4.1.2.5. Askorbik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonunda askorbik asit içeren metal çözeltileri, 1.779 g % 99 saflıktaki askorbik asidin ($C_6H_8O_6$) (Aldrich- 25,556-4) bir miktar saf su ile çözündürülüp daha sonra istenilen konsantrasyona uygun hacimde metal çözeltisi ilave edilerek litreye tamamlanması ile hazırlandı.

4.1.2.6. EDTA içeren metal çözeltilerinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonunda EDTA içeren metal çözeltileri hazırlanırken, ilk önce % 99 saflıktaki EDTA'dan ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) (Merck-K20080718) 3.4 g alınarak bir miktar saf suda çözündürüldü. Daha sonra istenilen konsantrasyona uygun hacimde metal çözeltisi ilave edildi ve litreye tamamlandı.

4.1.2.7. Sitrik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonunda sitrik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması amacıyla, 2.1014 g saf sitrik asit ($C_6H_8O_7H_2O$) (Merck-K10523643) bir miktar saf suda çözündürüldü. Daha sonra stok metal çözeltilerinden istenilen konsantrasyona uygun hacimde çözelti eklenerek saf su ile litreye tamamlandı.

4.1.2.8. Tartarik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonunda tartarik asit içeren metal çözeltilerinin hazırlanması amacıyla, 1.516 g % 99 saflıktaki tartarik asit ($CHOHCOOH$)₂ (Surechem-T0502) bir miktar saf suda çözündürüldü. Daha sonra stok metal çözeltilerinden istenilen konsantrasyona uygun hacimde çözelti eklenerek saf su ile litreye tamamlandı.

4.1.2.9. NH_3 içeren metal çözeltilerinin hazırlanması

10^{-2} M konsantrasyonunda NH_3 içeren metal çözeltilerinin hazırlanması amacıyla, % 25 saflıktaki NH_3 çözeltisinden 0.75 ml alındı. Daha sonra stok metal çözeltilerinden istenilen konsantrasyona uygun hacimde çözelti eklenerek saf su ile litreye tamamlandı.

4.2. Deneysel Çalışma

4.2.1. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri incelenen üç metale bağlı olarak üç aşamada gerçekleştirildi.

Çalışmanın birinci aşamasında demir sülfür ve piritle Cu(II) iyonlarının giderilme şartları üzerine başlangıç pH'sı, adsorbent dozu, temas süresi, sıcaklık, başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ve organik maddelerin etkileri incelendi. Bu amaçla önce, sulu ortamdan Cu(II) iyonlarının demir sülfür ve pirit üzerine adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisini incelemek amacıyla, standart stok çözeltiden pH'ları 2-7 arasında değişen 100 mg/l konsantrasyonunda Cu(II) çözeltileri hazırlandı ve 2 g/l sentetik demir sülfür ve pirit varlığında, 25°C sıcaklık ve 90 dk temas süresinde deneyler yapıldı.

Optimum pH belirlendikten sonra adsorbent dozunun etkisini incelemek amacıyla, 100 mg/l konsantrasyonda ve optimum pH'da Cu(II) çözeltileri hazırlanarak, 1-5 g/l arasında değişen miktarlarda sentetik demir sülfür ile süreye bağlı olarak deneyler yapıldı. Pirit dozunun etkisini incelemek için ise optimum pH'da 100 mg/l Cu(II) çözeltisi 5-40 mg/l arasında değişen miktarlarda pirit ile süreye bağlı olarak işleme tabi tutuldu.

Ortam sıcaklığının Cu(II) giderilmesi üzerine etkisini incelemek için 100 mg/l konsantrasyonu için belirlenmiş olan pH ve adsorbent miktarı esas alınarak, 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda süreye bağlı olarak deneyler yapıldı.

Optimum pH, adsorbent dozu ve temas süresi belirlendikten sonra 50-400 mg/l arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip Cu(II) çözeltileri belirlenen adsorbent dozları ile optimum temas süresinde çalkalanarak başlangıç konsantrasyonunun Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi incelendi.

Sulu ortamlardaki Cu(II) iyonlarının demir sülfür ve pirit üzerine adsorpsiyonunun, adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunu belirlemek için, belirlenen pH'da 50-400 mg/l konsantrasyona sahip Cu(II) çözeltileri 25, 35 ve 45°C'de belirlenen dengeleme süresince işleme tabi tutuldu ve elde edilen veriler izoterm eşitliklerine uygulandı

Organik maddelerin bakır adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için, EDTA, amonyak, tartarik, sitrik, askorbik, ve asetik asit içeren ortamlarda her bir adsorbent için ayrı deneyler yapıldı. Bu amaçla, optimum pH'da 10^{-2} M konsantrasyonlarda organik madde içeren 100 mg/l Cu(II) çözeltileri hazırlandı ve optimum adsorbent dozu ile süreye bağlı olarak deneyler yapıldı.

Çalışmanın ikinci aşamasında, Cd(II) iyonlarının sentetik demir sülfür ve piritle giderilmesi üzerine etkin olan parametrelerin etkileri incelendi. İlk deneylerde, sentetik demir sülfürle ve piritle sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonla giderilmesi üzerine

başlangıç pH'sının etkisinin incelenmesi amacıyla, standart stok Cd(II) çözeltisinden, pH'sı 2-7 arasındaki farklı değerlere sahip 100 mg/l konsantrasyonunda Cd(II) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden 100 ml örnekler alınarak 250 ml'lik erlenlere konuldu ve 20 g/l adsorbent ile 120 dk işleme tabi tutuldu.

Sentetik demir sülfür dozunun etkisini incelemek için pH'ları optimize edilen değere ayarlanan, 100 mg/l konsantrasyonuna sahip Cd(II) çözeltileri, miktarları 2.5-20 g/l arasında değişen sentetik demir sülfürle karıştırıldı. Daha sonra 15-120 dk arasında değişen farklı sürelerde işleme tabi tutuldu. Pirit dozunun etkisinin incelenmesi için 5-25 g/l arasında değişen miktarlarda pirit, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l Cd(II) çözeltileri ile karıştırılarak yine 15-120 dk arasındaki sürelerde deneyler yapıldı.

Sıcaklığın Cd(II) adsorpsiyonuna etkisi ise, belirlenmiş olan pH ve adsorbent dozu ile 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda süreye bağlı deneyler yapılarak incelendi.

Optimum pH, doz ve temas süresinin belirlendiği deney sonuçları esas alınarak başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla konsantrasyonları 50-250 mg/l arasında değişen Cd(II) çözeltileri hazırlandı ve optimum adsorbent dozu ile optimum sürelerde işleme tabi tutuldu.

Sulu ortamlardaki Cd(II) iyonlarının demir sülfür ve pirit üzerinde adsorpsiyon ile giderilmesinin adsorpsiyon izotermlerine uygun olup olmadığını incelemek amacıyla, optimum pH'da 50-250 mg/l konsantrasyona sahip çözeltiler hazırlandı, optimum süre ve adsorbent şartlarında 25, 35 ve 45°C sıcaklıkların deneyler yapıldı ve elde edilen veriler adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygulandı

100 mg-Cd(II)/l konsantrasyon değerine sahip ve 10^{-2} M konsantrasyonunda EDTA, amonyak, tartarik, sitrik, askorbik, ve asetik asit içeren ortamlardaki giderilme şartları her bir adsorbent için ayrı ayrı incelendi. Bu amaçla, optimum pH'da 10^{-2} M konsantrasyonunda organik asit içeren 100 mg/l Cd(II) çözeltileri hazırlandı ve optimum adsorbent dozu ile süreye bağlı olarak deneyler yapıldı.

Üçüncü ve son aşamada ise sentetik demir sülfür ve piritle sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının giderilme şartları incelendi. Bunun için yine öncelikli olarak giderilme üzerine başlangıç pH'sının etkisi incelendi. Bu amaçla standart stok çözeltisinden, pH'sı 2-7.5 arasındaki farklı değerlere sahip 100 mg/l konsantrasyonunda Pb(II) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden 200 ml örnekler alınarak 250 ml'lik erlenlere konuldu. Her bir adsorbent için pH'nın etkisi incelenirken 1 g/l sentetik demir sülfür ve 2 g/l pirit dozları esas alındı.

Sentetik demir sülfür dozunun etkisini incelemek için pH'ları optimize edilen değere ayarlanan, 100 mg/l konsantrasyonuna sahip Pb(II) çözeltileri, miktarları 1-5 g/l arasında değişen sentetik demir sülfürle karıştırıldı. Daha sonra 15-120 dk arasında değişen farklı

sürelerde işleme tabi tutuldu. Pirit dozunun etkisinin incelenmesi için yine 1-5 g/l arasında değişen miktarlarda pirit, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l olan Pb(II) çözeltileri ile karıştırılarak yine 15-120 dk arasındaki sürelerde deneyler yapıldı.

pH, adsorbent dozu ve temas süresinin incelendiği deney sonuçları dikkate alınarak belirlenen pH, doz ve temas süresinde, demir sülfür ve piritle Pb(II) iyonlarının giderilmesi üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi incelendi. Bu amaçla, başlangıç pH'ları optimum değere ayarlanan 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 mg/l konsantrasyonlarında Pb(II) çözeltileri hazırlandı ve belirlenen dozdaki adsorbentle karıştırılarak önceden belirlenen dengeleme süresinde çalkalama işlemine tabi tutuldu.

Sıcaklığın Pb(II) giderimine etkisi ise, 100 mg/l Pb(II) çözeltisi ve belirlenmiş olan pH ve adsorbent dozu ile 25, 35 ve 45°C'de süreye bağlı deneyler yapılarak incelendi.

Sulu ortamlardaki Pb(II) iyonlarının demir sülfür ve pirit üzerine adsorpsiyonunun, adsorpsiyon izotermine uygunluğunu belirlemek için, belirlenen pH'da 50-1000 mg/l konsantrasyona sahip Pb(II) çözeltileri, optimum adsorbentle karıştırılarak 25, 35 ve 45°C'de belirlenen dengeleme süresinde işleme tabi tutuldular.

Pb(II) iyonu için belirlenen konsantrasyon değerine sahip ve 10^{-2} M konsantrasyonlarda EDTA, amonyak, tartarik, sitrik, askorbik, ve asetik asit içeren ortamlardaki giderilme şartları her bir adsorbent için ayrı ayrı incelendi. Bu amaçla, optimum pH'da 10^{-2} M konsantrasyonunda organik madde içeren 100 mg/l Pb(II) çözeltileri hazırlandı ve belirlenen dozda süreye bağlı olarak deneyler yapıldı.

Deneyler sıcaklık ayarlı, Gallenkamp marka orbital çalkalayıcıda 180 dev/dk hızla çalkalanarak yapıldı. Her bir işlem sonunda, karışımlar mavi bantlı filtre kağıdı ile süzülerek, son pH ölçümü ve Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) analizleri yapıldı. Başlangıç ve son metal konsantrasyonları dikkate alınarak giderme yüzdeleri hesaplandı.

4.2.2. Desorpsiyon deneyleri

Sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sentetik demir sülfür ve piritle giderilmesi sonucunda geriye kalan arıtım artığı katı maddelerden adsorplanmış olan metallerin çevresel şartlar altında tekrar çözünme durumlarını ortaya koymak için, farklı pH'larda desorpsiyon deneyleri yapıldı. Desorpsiyon deneylerinde kullanılan çözeltilerin bileşiminin asidik yağışları temsil etmesi için, pH'lar H_2SO_4/HNO_3 ağırlık oranı 1.16 [Kilau ve Shah, 1984] olan karışık asit ve NaOH çözeltileriyle ayarlandı. Elde edilen sonuçların kirlilik potansiyeli belirleme yöntemlerindeki toksik konsantrasyon seviyeleriyle kıyaslanabilmesi için

de sıvı/katı oranı, çalkalama hızı, sıcaklık ve temas süresi gibi deney şartları bu testlerle aynı alındı.

Deneylerde, her bir adsorpsiyon kalıntısı, sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde başlangıç pH'ları 2-9 arasında değişen çözeltilerle karıştırıldı. Karışımlar 22 ± 3 °C sıcaklıkta, 18 ± 2 saat süreyle, 30 ± 2 rpm hızında çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışım 7000 rpm hızında santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltiye geçen metallerin analizleri yapıldı.

4.2.3. Kirlilik potansiyeli belirleme deneyleri

Sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sentetik demir sülfür ve piritle giderilmesi sonucunda geriye kalan arıtım artığı katı maddelerin kirlilik potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla da USEPA tarafından önerilmiş olan TCLP (Toksiste Belirleyici Liç Metodu) testi tüm katı maddelere uygulandı.

TCLP testine göre kirlilik potansiyeli belirleme işleminde sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde, farklı iki pH'ya NaOH ve CH₃COOH kullanılarak ayarlanmış ve katı atığın pH'sına bağlı olarak seçilen ekstraksiyon sıvısıyla karıştırılır. Bu sıvılar pH'ları sırasıyla 4.93 ± 0.05 ve 2.88 ± 0.05 olan ve ekstraksiyon çözeltisi 1 ve ekstraksiyon çözeltisi 2 olarak isimlendirilen iki farklı çözeltidir.

Ekstraksiyon çözeltisi 1: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1 litre saf su üzerine, 11.4 ml glacial asetik asit ve 128.6 ml 1 N NaOH çözeltisi ilave edilip son hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 4.93 ± 0.05 değilse glacial asetik asit ve 1 N NaOH kullanılarak 4.93 ± 0.05 'e ayarlanır.

Ekstraksiyon çözeltisi 2: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1500 ml saf su üzerine 11.4 ml glacial asetik asit ilave edilip son hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 2.88 ± 0.05 değilse, yalnızca glacial asetik asit ve saf su kullanılarak 2.88 ± 0.05 'e ayarlanır. pH ayarlamada kesinlikle NaOH çözeltisi kullanılmaması gerektiği belirtilmektedir.

Bozulma nedeniyle 48 saat içerisinde kullanılması gereken bu sıvılardan hangisinin hangi tür atığa uygulanacağı atık pH'sına bakılarak belirlenir. Bunun için;

1. 250 ml'lik bir behere 5 g atık konulur.
2. Üzerine 96.5 ml saf su ilave edilerek ağzı saat camıyla kapatılır.
3. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 5 dk süreyle karıştırılır.
4. pH okunur.
5. pH, 5'ten küçükse ekstraksiyon çözeltisi 1 kullanılır.

6. pH, 5'ten büyükse karışımın üzerine 3.5 ml 1 N HCl çözeltisi ilave edilir. Karışımın ağzı bir saat camıyla kapatılır ve 50°C'ye ısıtılır. Isıtmaya 10 dk devam edilir ve sonra oda sıcaklığında soğutulur.

7. Yeniden pH okunur.

8. pH, 5'den küçük ise ekstraksiyon çözeltisi 1, büyükse ekstraksiyon çözeltisi 2 kullanılır.

Atık pH'sına bağlı olarak ekstraksiyon çözeltisi belirlendikten sonra sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde ekstraksiyon çözeltisiyle karıştırıldı. Karışım, 22±3 °C sıcaklıkta, 18±2 saat süreyle, 30±2 rpm hızında çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışım bir santrifüjde 7000 rpm hızında santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltiye geçen metallerin analizleri yapıldı [USEPA, 1990].

4.3. Çözeltilerin Analizi

Adsorpsiyon ve desorpsiyondan sonra elde edilen çözeltilerde Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) analizleri uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standart çözeltiler kullanılarak ATI-Unicam 929 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile gerçekleştirildi. Örneklerin konsantrasyonları, standartların absorpsiyonları ile konsantrasyonları arasındaki lineer ilişkiden yararlanılarak bulundu.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Adsorpsiyonla sulu ortamlardan ağır metal iyonlarının giderilmesi üzerine yapılan araştırmalarda, adsorpsiyon veriminin ortam pH'sı, temas süresi, adsorbent dozu, sıcaklık ve metal konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu bilgiler ışığında, sentetik demir sülfür ve piritle sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderilmesi üzerine söz konusu bu parametrelerin etkileri her bir metal için ayrı ayrı olmak üzere alt başlıklar halinde incelenmiştir.

5.1. Sentetik Demir Sülfür ve Piritle Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Giderimi

5.1.1. Sentetik demir sülfür ve piritle Cu(II) giderimi

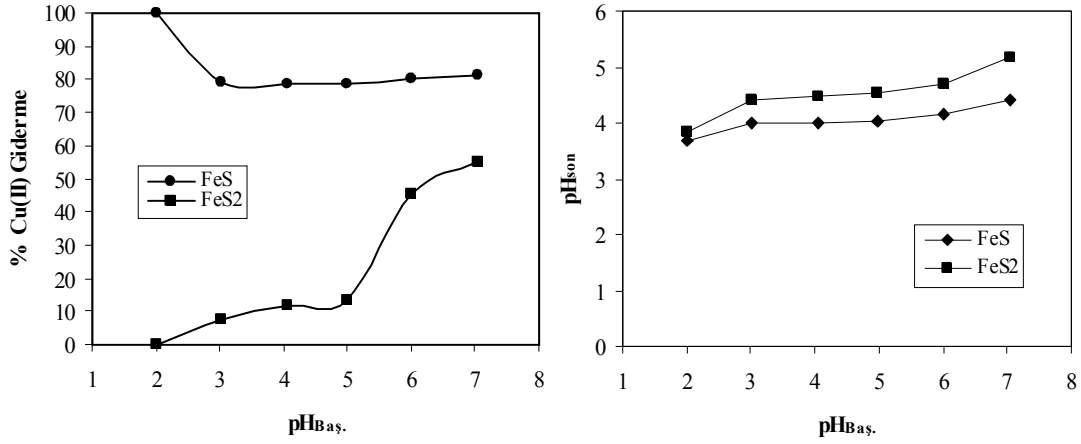
5.1.1.1. pH'nın etkisi

Cu(II) giderimi için sentetik demir sülfür ve piritle yapılan ön denemelerde ortamdaki metal iyonlarının etkin bir şekilde giderilmesi için 90 dk'lık bir temas süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, Cu(II) giderimi üzerine başlangıç pH'sının etkisi her iki adsorbent için ayrı ayrı olmak üzere, bakır iyonlarının çökme pH'sı dikkate alınarak pH 2-7.5 aralığında, 2 g/l sentetik demir sülfür ve pirit varlığında, 25°C sıcaklık ve 90 dk temas süresinde incelenmiştir. Her iki adsorbent için elde edilen sonuçlar Şekil 6.1'de verilmiştir.

Sentetik demir sülfürle yapılan çalışmalarda bakır gideriminin düşük pH'larda oldukça yüksek olduğu, artan pH ile azaldığı ve pH 3'den sonra ise giderme veriminde fazla bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir. Metal iyonlarının pozitif yüklü olduğu dikkate alındığında metal iyonlarının yüksek pH'larda daha etkin bir şekilde giderilmesi gerektiği söylenebilir. Ancak, demir sülfürle yüksek giderme veriminde bu olayın tam tersi bir durum olduğu görülmektedir. Bunun, düşük pH'da demir sülfürle asidin etkileşimiyle oluşan H_2S 'den kaynaklandığı düşünülmektedir (Eşitlik 6.1).

H_2S sülfürü şeklinde çöken metaller için çok etkin bir çöktürme reaktifi olarak bilinir. Sulu ortamda asidik şartlarda oluşmasıyla da daha fazla metal iyonunun çökmesine neden olmaktadır (Eşitlik 6.2). Özellikle demir sülfürle düşük pH'larda yapılan deneylerde H_2S 'in oluşumu keskin kokusuyla kendini göstermekteydi. Bu durum bir sülfür minerali olmasına rağmen piritte gözlenmemiştir. Bunun da doğal bir mineral olan piritin içermiş olduğu ve asidi sülfürden önce tüketen dolomit ve kalsit gibi yan minerallerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

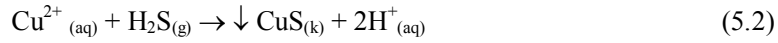
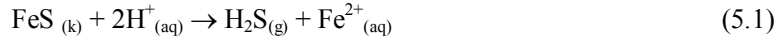
Piritle yapılan çalışmalarda ise bakır giderme veriminin artan pH ile arttığı belirlenmiştir (Şekil 6.1). pH 2'de hemen hemen hiç bakır giderilemezken, pH 5'e kadar



Şekil 5.1. Demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi

oldukça düşük bir hızla artan giderme verimi, 5'in üzerindeki pH'larda hızla artmış ve pH 7.5'de en yüksek değer olan % 69.2'ye ulaşmıştır.

Ortamdaki 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) iyonlarını etkin bir şekilde gidermek için nötrale yakın ve bakırın çökme pH'sının altında olan pH 6'nın en uygun pH olduğu söylenebilir.



Şekil 5.1'de çözelti son pH'larının değişimi de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, çözelti son pH'ları 3.7-5.2 arasında kalmıştır. 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) iyonlarının yaklaşık 6.5 olan çökme pH'sı dikkate alındığında [Jackson, 1986], çözelti son pH'larına bağlı olarak gidermenin bir adsorpsiyonla meydana geldiği söylenebilir.

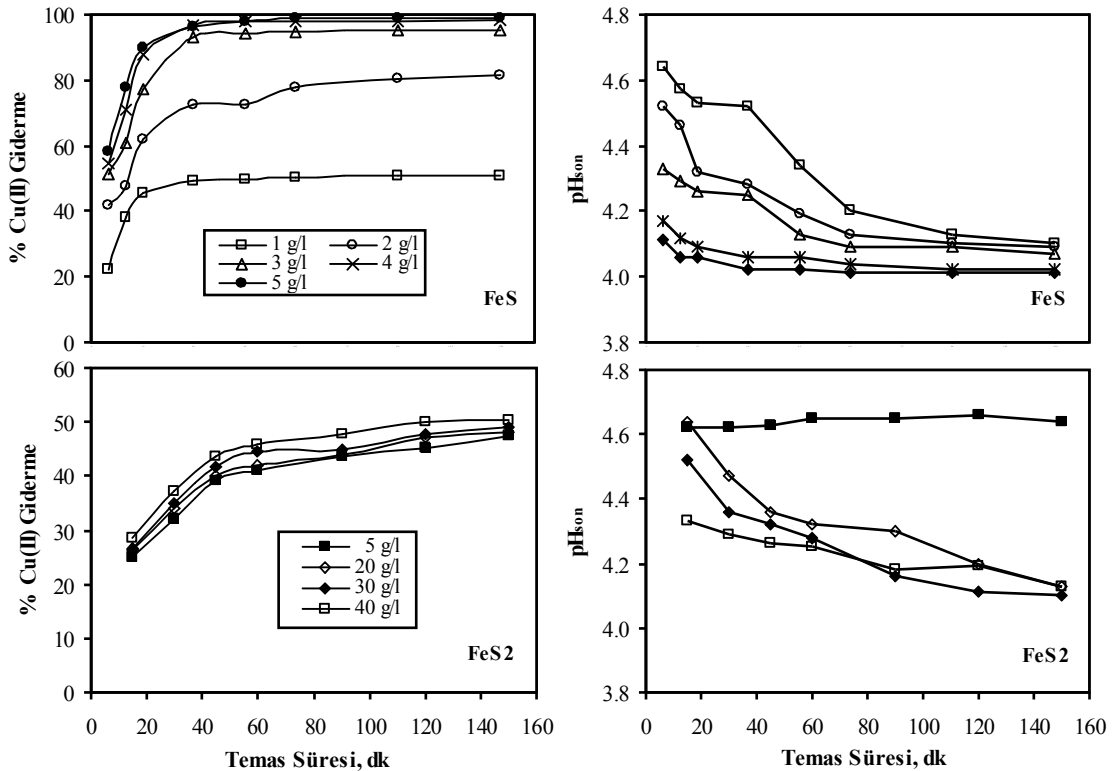
5.1.1.2. Adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi

Sentetik demir sülfür ve piritle Cu(II) giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi, 100 mg/l konsantrasyonundaki bakır çözeltileriyle 1- 5 g/l sentetik demir sülfür ve 5-40 g/l pirit dozu varlığında temas süresine bağlı olarak incelendi.

Her iki adsorbent için bakır giderme verimleri, adsorbent dozu ve temas süresindeki artışa paralel olarak artmaktadır (Şekil 5.2). Pirit dozundaki artışa bağlı olarak bakır giderme verimlerinde düşük hızlı bir artış gözlenirken, sentetik demir sülfürde oldukça yüksek bir giderim hızı gerçekleşmiştir. Örneğin; 1 g/l sentetik demir sülfür varlığında ortamdaki Cu(II)

iyonlarının maksimum 140 dk'lık temas süresinin sonunda yaklaşık % 50.8'i giderilirken, adsorbent miktarının iki katına çıkması durumunda bu oran % 81.5 olmaktadır. Piritle yapılan giderme işlemlerinde ise, en düşük doz olan 5 g/l ile % 47.51 olan giderme verimi, adsorbent dozu 4 katına çıkarılmasına rağmen yaklaşık % 48.1 gibi bir değere yükselmektedir. Bu durum, metal iyonunun piritte göre yüzeyinde daha fazla aktif sülfür merkezlerini içeren sentetik demir sülfüre olan afinitisine bağlanabilir.

Temas süresinin artışına bağlı olarak her iki adsorbentin her bir dozu için giderme verimlerinde bir dengeye ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 5.2). Şekil 6.2'deki veriler dikkate alınarak, sentetik demir sülfür ve pirit için en etkin giderme verimlerinin her ikisi için 5 g/l adsorbent dozunda gerçekleştiği söylenebilir. Her iki adsorbent için yine sırasıyla 45 ve 120 dk temas süreleri sonunda dengeye erişilmektedir. Bu nedenle, 100 mg/l konsantrasyonundaki bakır iyonlarını sulu ortamlardan sentetik demir sülfür ve piritle gidermek için, en uygun adsorbent dozu ve temas süresi sentetik demir sülfür için 5 g/l ve 45 dk, pirit için ise yine 5 g/l ve 120 dk olarak tespit edildi ve diğer parametrelerin etkileri bu şartlar esas alınarak incelendi.



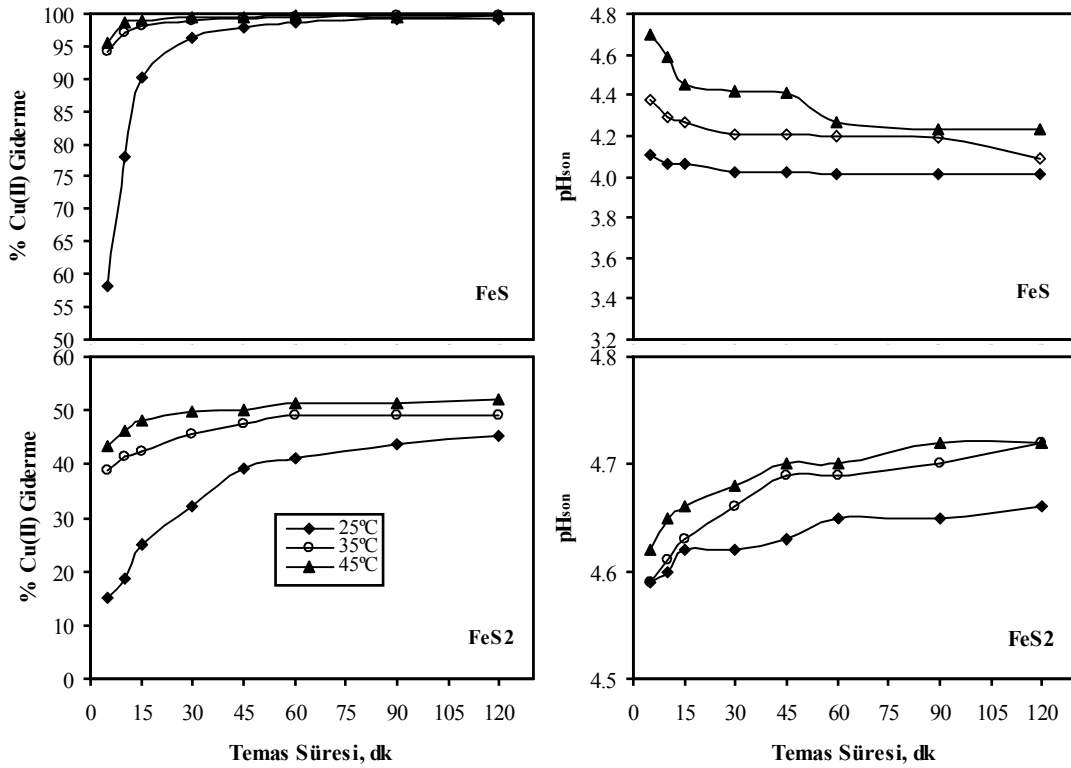
Şekil 5.2. Demir sülfür ve piritte Cu(II) giderilmesinin demir sülfür ve pirit dozu ve temas süresiyle değişimi

Sentetik demir sülfür ve pirit dozlarındaki artışa bağlı olarak çözelti son pH'larının 4-4.7 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.2). Bu değerler, ortamdaki bakır iyonlarının hidroliz olarak çökmesi için oldukça düşük değerlerdir. Bu durum yine giderme işleminin adsorpsiyonla olduğu kanısını desteklemektedir.

5.1.1.3. Sıcaklığın etkisi

Sentetik demir sülfür ve piritle sulu ortamlardan Cu(II)'nin giderilmesi üzerine sıcaklığın etkisi, her iki adsorbent için optimize edilen pH (6) ve adsorbent dozu (5 g/l) sabit tutulmak üzere 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarında temas süresine bağlı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'de görülmektedir.

Cu(II) adsorpsiyonunun sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Adsorplanan bakır iyonlarının önemli kısmının temas süresinin ilk dakikalarında giderildiği görülmektedir (Şekil 5.3). Bu durum her iki adsorbent için benzer değişimler göstermiştir.



Şekil 5.3. Demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesinin sıcaklıkla değişimi

Sentetik demir sülfürde sıcaklık artışına bağlı olarak dengeleme süreleri yaklaşık 15 dk azalarak 30 dk'ya düşerken, piritte 35 ve 45°C'de 60 dk'dan itibaren bir dengenin kurulduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.3'de temas süresi ve sıcaklığa bağlı olarak çözelti son pH'larının değişimi de görülmektedir. Sıcaklık değişimleriyle çözelti son pH'ları bir miktar yükselmekte ancak yinede bakır iyonlarının çökme pH'sının altında kalmaktadır.

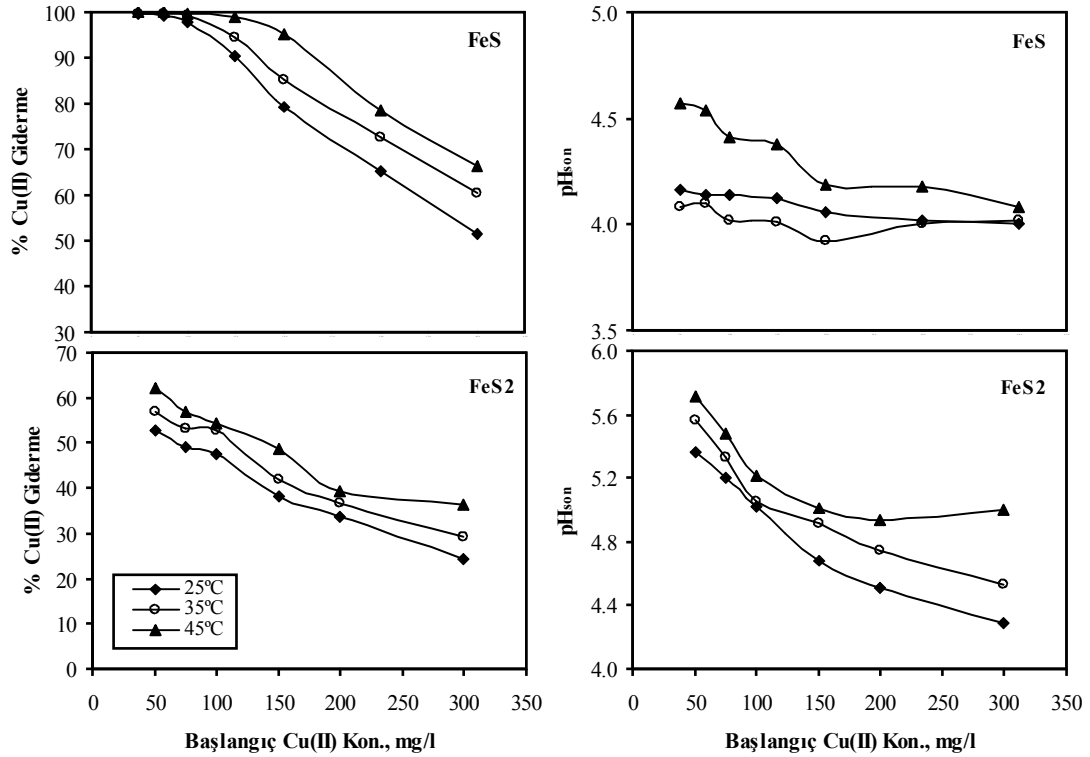
5.1.1.4. Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun etkisi

Sentetik demir sülfür ve piritte sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi üzerine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi, her bir adsorbent için ayrı ayrı incelendi. Sentetik demir sülfürle bu etkiyi incelemek için, pH'sı 6 olan ve başlangıç konsantrasyonları 50-400 mg/l arasında değişen 100 ml hacmindeki bakır çözeltileri, 0.5 g sentetik demir sülfürle karıştırıldı ve 45 dk süreyle 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda işleme tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'de görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi konsantrasyon artışına bağlı olarak demir sülfürün gidermiş olduğu bakır yüzdesi azalmaktadır. Örneğin; başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l olan Cu(II) çözeltilisinden, 25°C'de Cu(II)'nin % 97.8'inin, 200 mg/l'lik başlangıç Cu(II) konsantrasyonunda ise Cu(II)'nin % 79.32'sinin adsorplandığı tespit edilmiştir.

Piritte Cu(II) adsorpsiyonunun farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla değişimini incelemek için de başlangıç konsantrasyonları 50-300 mg/l arasında değişen bakır çözeltileri, 5 g/l adsorbent dozu ile 120 dakika süreyle işleme tabi tutulmuştur. Konsantrasyon artışına bağlı olarak Cu(II) adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir (Şekil 5.4). Diğer parametrelerin etkilerinin incelendiği deneylerde olduğu gibi, sentetik demir sülfürün adsorpsiyon kapasitesi piritten oldukça yüksek çıkmıştır.

Genel bir sonuç olarak, 5 g/l dozundaki sentetik demir sülfürle başlangıç pH'sı 6 olan 50-150 mg-Cu(II)/l konsantrasyonundaki çözeltilerden bakır iyonlarını etkin bir şekilde giderdiği söylenebilir. Pirit için ise etkinliğin tatminkar olmadığı, en düşük başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltilerde dahi giderme veriminin 45°C'de maksimum % 62.2 civarında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.4. Demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesinin başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi

5.1.1.5. Cu(II) adsorpsiyonu üzerine organik maddelerin etkisi

Endüstriyel atıksuların ihtiva ettiği değişik organik bileşiklere ilaveten, toprakla bağlantılı olan ve çevrede yaşayan ancak zamanla yaşamı sona eren bitkilerin çürümesiyle bitki bünyesinde bulunan selüloz, hemiselüloz, protein, lignin, vakslar, yağ ve reçineler, suda çözünebilen şeker, amino asitler, organik asitler ve mineraller çevreye geçer. Bu bileşiklerin çoğu büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Yaşayan organizmalar ve mikropların salgılamış oldukları enzimlerle bu büyük moleküller parçalanarak daha küçük moleküllu birçok bileşiğin oluşmasına neden olurlar. Bu bileşiklerden metal iyonlarının en fazla etkilenmesine neden olanlar alifatik ve aromatik yapıdaki asitlerdir. Biyolojik aktivitelerden ve bitki köklerinden salgılanan en yaygın alifatik organik asitler formik, asetik, oksalik, tartarik ve sitrik asittir. Bu asitlerin karboksil grupları normal pH aralığında dissosiyasyon olarak protonlarını kolaylıkla verebilir. Bu protonların etkisiyle karboksilat anyonları (COO^-) metal katyonlarıyla çözünür kompleksler oluşturabilir. Doğal çözeltilerdeki bu asitlerin konsantrasyonu 0.01 ile 5 mol/m^3 arasında değişmektedir (Sposito, 1989).

Ağır metal iyonları sulu ortamlarda bulunan bu organik maddelerle kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturma özelliklerine sahiptirler. Bu gibi durumlarda metal iyonlarının hidroksit şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılması da imkansız hale gelmektedir. Kompleks organik yapıli metalleri kimyasal çöktürmeyle uzaklaştırmak için hidroksit çöktürmesinin mümkün olmaması nedeniyle, metalleri sülfürleri şeklinde çöktürmek önerilmektedir [Lanouette, 1977].

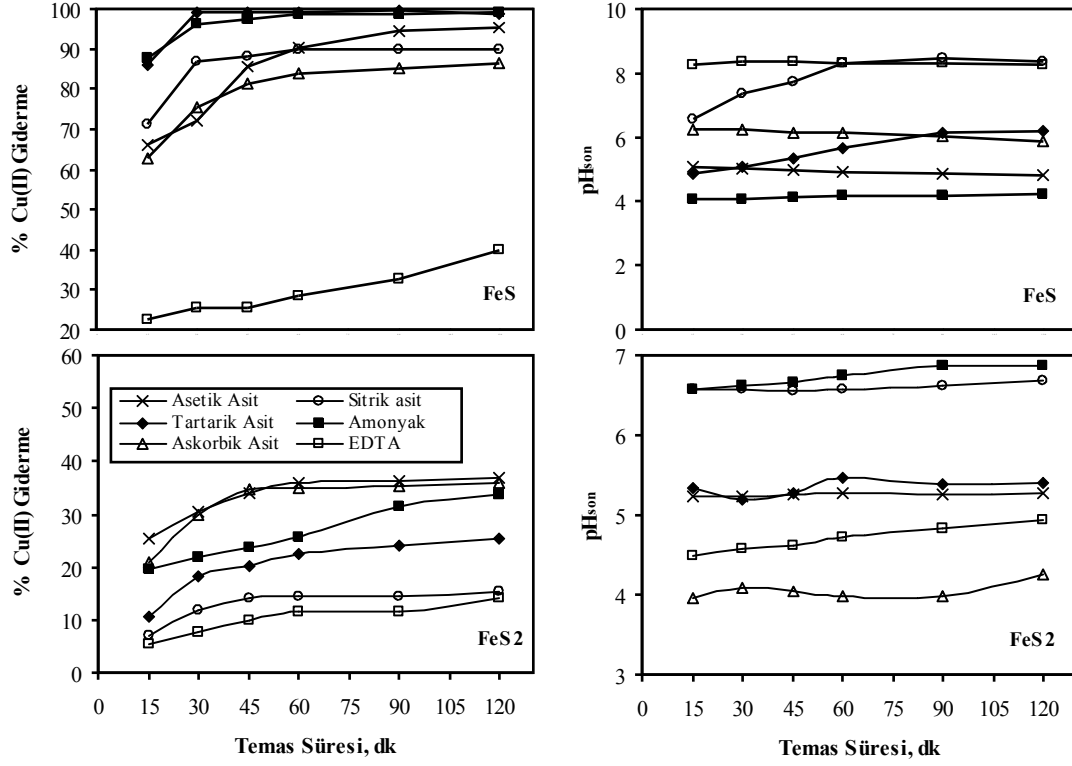
Çalışmada adsorbent olarak kullanılan materyallerin birer sülfür bileşigi olması nedeniyle, bunların sulu ortamda organik kompleks bileşik veya iyonları halinde bulunan metalleri adsorplamada da etkili olabileceği düşünülmüştür. Bu noktadan hareketle, doğada bulunma oranı yüksek olan ve büyük molekül yapıli organik bileşiklerin bozunmasıyla da oluşan düşük molekül ağırlıklı bazı organik bileşiklerin bulunduğu sulu ortamlardaki bakır iyonlarının giderilmesi incelenmiştir. Bu amaçla, 100 mg/l konsantrasyonunda bakır iyonu içeren 10^{-2} M konsantrasyonunda asetik, sitrik, tartarik, askorbik asit, etilendiamin tetraasetikasit disodyum tuzu (EDTA) ve amonyak çözeltileri hazırlandı ve her bir adsorbent için optimize edilen şartlarda adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5’de verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi, sentetik demir sülfürle organik asitleri ihtiva eden ortamlarda dahi önemli bir giderim verimi elde edilmiştir. En yüksek giderimler amonyak ve tartarik asit ortamlarında gerçekleşirken, polidentat bir bileşik olan EDTA ortamında oldukça düşük olmuştur. Bu EDTA’nın çok kuvvetli bir kompleks oluşturuıcı olmasından kaynaklanmaktadır. Temas süresine bağıli olarak giderim verimleri bir artış göstermekte, ancak bu artış 60 dk’lık temas süresi sonunda hemen hemen sabitlenerek bir denge kurulmaktadır.

Piritteki giderim verimi sentetik demir sülfürden ve yalın iyonları ihtiva eden ortamlardan daha düşük oranlarda gerçekleşmiştir.

Her iki adsorbent için çözelti son pH’larının 3.9-8.4 arasında değiştiğı belirlenmiştir (Şekil 5.5). Amonyak ve EDTA’lı ortamların haricinde bu değerler, yine bakır iyonlarının çökme pH’sı olan 6.5 değerinin altındadır. Özellikle EDTA ortamına ait olan yüksek pH değerleri ve düşük giderme verimleri ortamda bir organik kompleks bileşigin oluştuğunu ve bu kompleks iyonun da söz konusu pH’da çökmediğini göstermektedir.

Yalın iyonları ihtiva eden ortamlardaki temas süresi ile karşılaştırıldığında, organik maddelerin türü ve temas süresinin bakır iyonlarının gideriminde etkin parametreler olduğu söylenebilir.



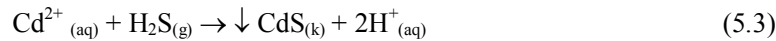
Şekil 5.5. Değişik organik maddeler ve Cu(II) içeren ortamlarda demir sülfür ve piritle Cu(II) giderilmesinin temas süresine bağlı olarak değişimi

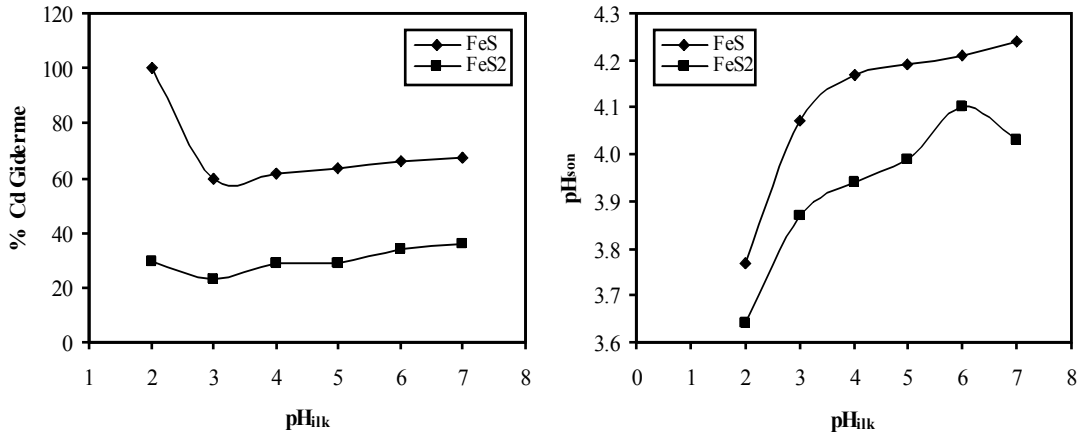
5.1.2. Sentetik demir sülfür ve piritle Cd(II) giderimi

5.1.2.1. pH'nın etkisi

Cd(II) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisini incelemek için, 100 mg/l konsantrasyonuna sahip pH'sı 2-7 arasında değişen kadmiyum çözeltileri 20 g/l adsorbent ile 120 dk işleme tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi sentetik demir sülfür ile Cd(II) adsorpsiyonunda pH 2'de Cd(II) uzaklaştırma verimi % 100'dür. pH'nın 2'den 3'e yükselmesi ile Cd(II) uzaklaştırma verimi % 60'lara düşmekte ve pH 5'ten sonra fazla bir değişim gözlenmemektedir. Düşük pH'da giderim veriminin yüksek oluşu yine H₂S oluşumuna (Eşitlik 5.1) ve buna bağlı olarak Cd(II)'nin H₂S ile aşağıdaki reaksiyona göre çökmesine bağlanmaktadır.





Şekil 5.6. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi

Pirit ile yapılan deneylerde ise Cd(II) adsorpsiyon yüzdesinin pH ile çok fazla değişiklik göstermediği gözlenmiştir. Maksimum verim pH 7'de yaklaşık % 36.1 olarak belirlenmiştir.

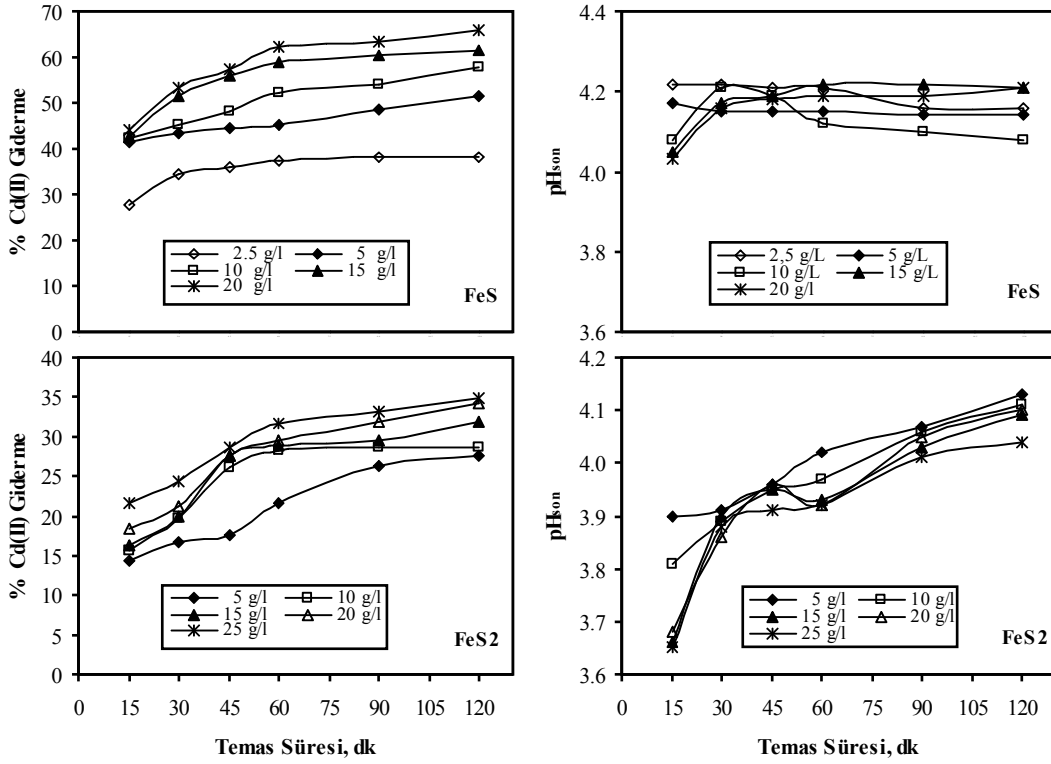
Her iki adsorbent için adsorpsiyon verimlerinin nispeten yüksek olduğu ve pH 6'nın en uygun pH olduğu söylenebilir. Bu nedenle diğer parametrelerin etkilerinin incelendiği deneylerde pH 6 değeri esas alınmıştır.

5.1.2.2. Adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi

Sentetik demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesi üzerine adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi, her iki adsorbentin giderim kapasitelerindeki fark nedeniyle farklı dozlarda incelenmiştir. Bu amaçla sentetik demir sülfür dozu 2.5-20 g/l arasında, pirit dozu ise 5-25 g/l arasında değiştirilerek başlangıç pH'sı 6 olan 100 mg/l konsantrasyonundaki kadmiyum çözeltileriyle deneyler yapıldı.

Her iki adsorbent için de adsorbent dozu ve temas süresindeki artışa bağlı olarak giderme verimleri artış göstermektedir (Şekil 5.7). Ancak, bakır adsorpsiyonunda olduğu gibi sentetik demir sülfürle elde edilen Cd(II) giderim verimleri piritle elde edilenlerden oldukça yüksek çıkmaktadır. 120 dk'lık temas süresi sonunda 20 g/l'lik aynı adsorbent dozunda sentetik demir sülfürle % 65.8 Cd(II) giderim verimi elde edilirken, piritle aynı şartlarda ancak % 34.2'lik bir giderim verimi sağlanmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre, oldukça yüksek bir doz olduğu söylenebilen 20 g/l sentetik demir sülfür dozu ve 120 dk'lık temas süresi sonunda giderme veriminin en yüksek olduğu tespit edildi. Pirit için ise 20 g/l ve üzerindeki dozlar arasında çok fazla bir farkın olmadığı ve bu nedenle en uygun dozun 20 g/l ve temas süresinin de 120 dk olduğu söylenebilir.

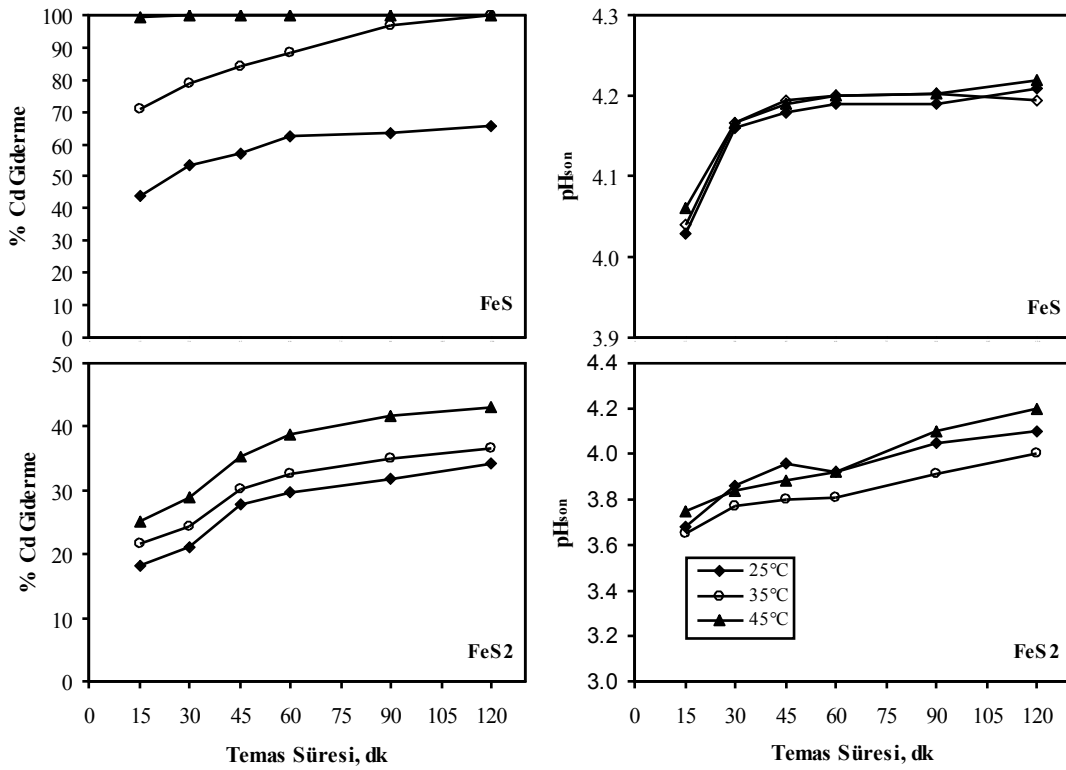


Şekil 5.7. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesinin demir sülfür ve pirit dozu ve temas süresiyle değişimi

Şekil 5.7’de adsorbent miktarı ve temas süresine bağlı olarak çözelti son pH’larının değişimi de görülmektedir. Çözelti son pH’ları adsorbent miktarlarındaki farklara bağlı olarak değişim göstermesine rağmen, değer olarak 100 mg/l konsantrasyonundaki Cd(II) iyonlarının çökme pH’sı olan 8.4 değerinin [Jackson, 1986] altında kaldığı görülmektedir. Özellikle metal giderme işleminin mekanizması hakkında fikir yürütmek için oldukça önemli olan çözelti son pH değerleri, giderme işlemin adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermektedir.

5.1.2.3. Sıcaklığın etkisi

Şekil 5.8’de sentetik demir sülfür ve piritle Cd(II) giderimi üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Görüldüğü gibi, sentetik demir sülfürde çok etkin olmak üzere sıcaklık artışına bağlı olarak kadmiyum giderim verimleri artmaktadır. Giderim verimindeki artış temas süresindeki artışla da artmaktadır. 25°C’de sentetik demir sülfür ve pirit için 120 dk sonunda en fazla sırasıyla % 65.8 ve % 34.2 giderim sağlanırken, sıcaklığın 35°C’ye çıkmasıyla verimler % 99.5 ve % 37’ye çıkmıştır. Sıcaklığın 45°C’ye çıkarılmasıyla ise sentetik demir sülfürle 30 dk sonunda ortamdaki kadmiyumun tamamı giderilmiştir.



Şekil 5.8. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesinin sıcaklıkla değişimi

Giderim verimindeki artış piritte oldukça düşük bir hızla gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye çıkarılmasıyla 120 dk'lık temas süresi sonunda ortamdaki Cd(II) giderim verimi ancak % 34.2'den % 43.1'e çıkmıştır.

5.1.2.4. Başlangıç Cd(II) konsantrasyonunun etkisi

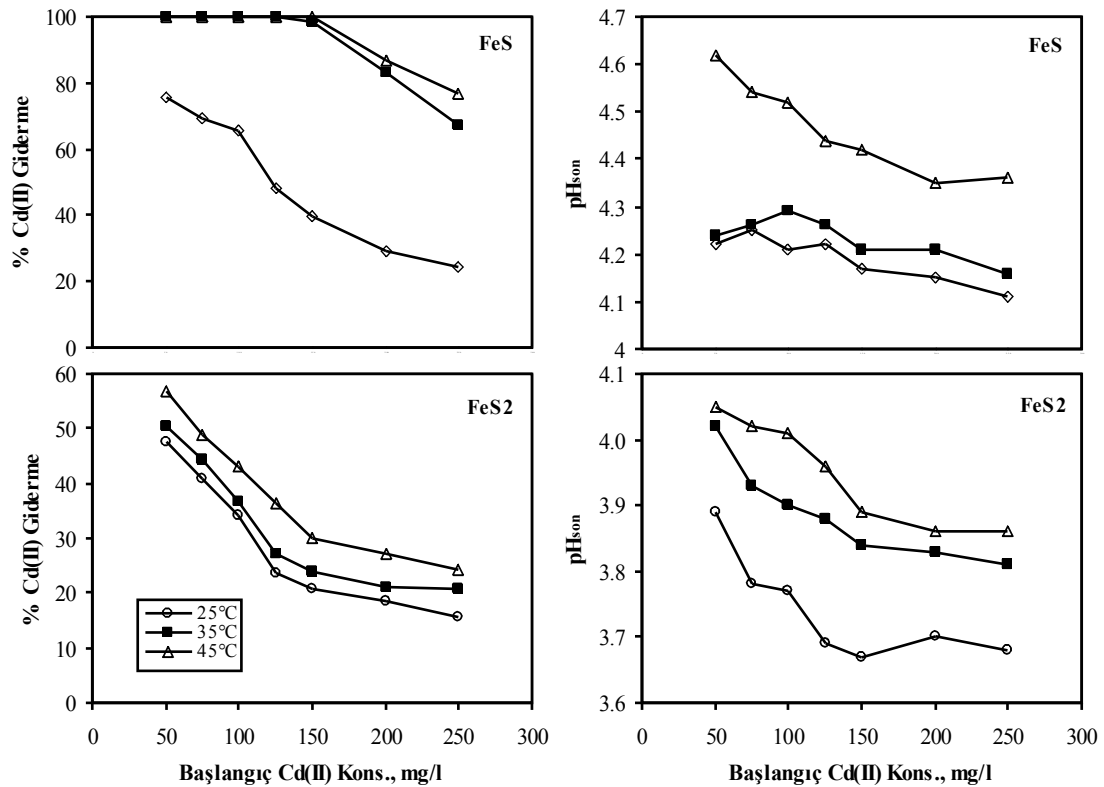
Sentetik demir sülfür ve piritle Cd(II) giderimi üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi, optimize edilen pH (6), temas süresi (120 dk) ve adsorbent dozunda (20 g/l) sıcaklığa bağlı olarak incelendi.

Elde edilen sonuçlar, tüm sıcaklıklarda konsantrasyon artışına bağlı olarak metal giderme verimlerinin azaldığını göstermiştir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda giderme verimlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.9). Sentetik demir sülfürle her üç sıcaklıkta elde edilen Cd(II) giderme verimleri piritten oldukça yüksek olmuştur. 25°C'de 50 mg/l konsantrasyonundaki Cd(II) iyonları tamamen giderilemezken, sıcaklığın 35 ve 45°C'ye çıkarılmasıyla ortamdaki metalin tamamen giderildiği belirlenmiştir. Ayrıca, mevcut şartlarda 35°C ve üzerindeki sıcaklıklarda sentetik demir sülfürle 150 mg/l konsantrasyonuna sahip çözeltilerin etkin bir şekilde arıtılabileceği görülmüştür (Şekil 5.9).

Sıcaklık artışıyla giderme verimleri artmasına rağmen, piritte sentetik demir sülfürdekine benzer bir artış hızı gözlenememiştir. Örneğin; 100 mg/l konsantrasyonuna sahip Cd(II) çözeltilerinden sentetik demir sülfürle 25, 35 ve 45°C’de kadmiyumun % 65.8, % 99.5 ve % 100’ü giderilirken, piritle aynı şartlarda ancak % 34.2, % 36.62 ve % 43.12’inin giderilebildiği tespit edilmiştir.

Şekil 5.9’da başlangıç metal konsantrasyonuna bağlı olarak her iki adsorbent için çözelti son pH’larının sıcaklığa bağlı olarak değişimi de verilmiştir. Görüldüğü gibi değerler Cd(II) iyonlarının çökme pH’sı olan 8.4 değerinin altında olup, 3.65 ile 4.65 arasında kalarak çok fazla değişim göstermemiştir.

Arıtım işlemlerinde amaç, kirletici bileşenlerin konsantrasyonunu müsaade edilen limit konsantrasyon seviyelerinin altına düşürmek olduğu için, sulu ortamlardan sentetik demir sülfür ve piritle Cd(II) gideriminde başlangıç konsantrasyonunun ve ortam sıcaklığının etkin parametreler olduğu söylenebilir.

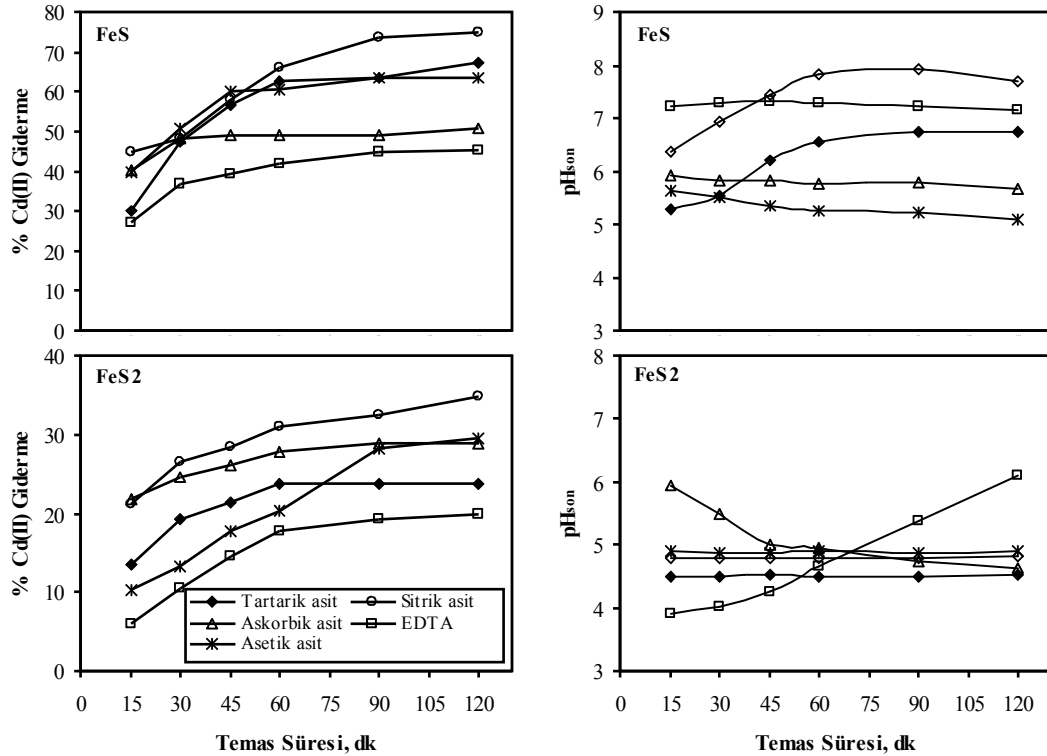


Şekil 5.9. Demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesinin başlangıç Cd(II) konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi

5.1.2.5. Cd(II) adsorpsiyonu üzerine organik maddelerin etkisi

Cd(II) giderimi üzerine ortamdaki organik maddelerin etkisi, her biri 10^{-2} M konsantrasyonunda asetik, sitrik, tartarik, askorbik asit ve etilendiamin tetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA) içeren 100 mg/l konsantrasyonuna sahip Cd(II) ile çözeltilerinde, optimize edilen pH ve adsorbent dozunda temas süresine bağlı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.10'da görülmektedir.

20 g/l dozundaki sentetik demir sülfürle başlangıç pH 6'sı olan 100 mg/l konsantrasyonunda Cd(II) içeren çözeltilerden 25°C'de kadmiyumun % 65.8'inin giderildiği belirlenmişti. Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi, asetik, tartarik ve sitrik asit ortamlarında yalın iyon ihtiva eden ortamlara yakın hatta sitrik ve tartarik asit ortamında daha yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir. Giderim verimleri temas süresindeki artışla da artmıştır. En uzun temas süresi olan 120 dk sonunda asetik, sitrik, tartarik, askorbik asit ve etilendiamin tetraasetik asit disodyum tuzu (EDTA) ihtiva eden ortamlarda Cd(II)'nin sırasıyla % 63.3, % 75.1, % 67.3, % 50.9 ve % 45.1 giderildiği belirlenmiştir.



Şekil 5.10. Değişik organik maddeler ve Cd(II) içeren ortamlarda demir sülfür ve piritle Cd(II) giderilmesinin temas süresine bağlı olarak değişimi

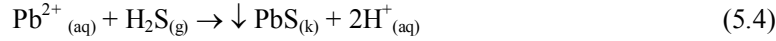
Piritle yapılan deneylerde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Yalın Cd(II) iyonlarını içeren çözeltilerde optimize edilen şartlarda % 35.2 kadmiyum giderim verimi elde edilmişti. Organik madde ihtiva eden ortamlardaki değerlere bakıldığında ise sentetik demir sülfürde olduğu gibi en yüksek giderim verimi sitrik asitli ortamlarda sağlanabilmiştir. Ancak, değer itibariyle (% 34) yine giderimin tatminkar olmadığı görülmüştür.

5.1.3. Sentetik Demir Sülfür ve Piritle Pb(II) Giderimi

5.1.3.1. pH'nın etkisi

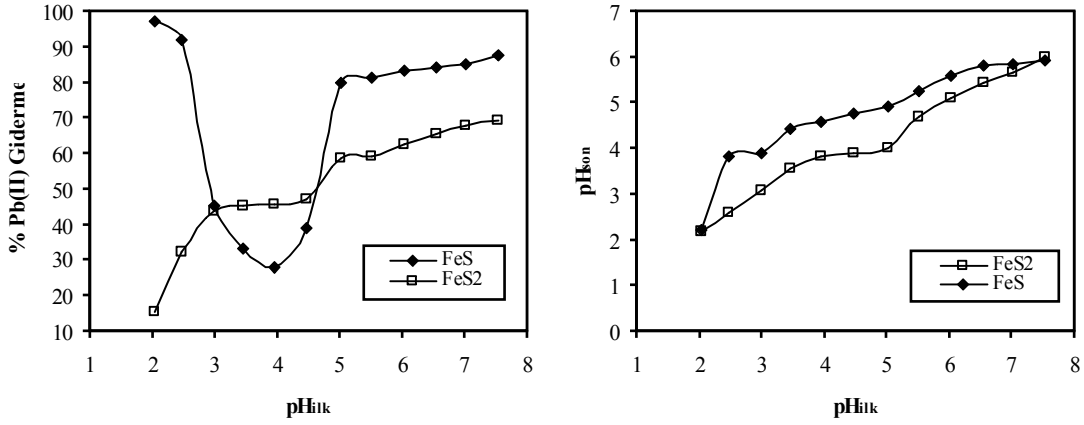
Sentetik demir sülfür ve piritle sulu ortamlardan Pb(II) giderilmesi üzerine pH'nın etkisi 2-7.5 arasında değişen farklı pH'larda incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11'de verilmiştir.

Şekil 5.11'den de görüldüğü gibi, sentetik demir sülfürle kurşun iyonları pH 2 gibi düşük pH'larda ve 5'in üzerindeki pH'larda daha etkin bir şekilde giderilebilmektedir. pH 2.5'in üzerine çıkılmasıyla Pb(II) giderme verimleri hızla düşmekte ve 3-4.5 arasında minimum olmaktadır. pH 5'in üzerinde ise uzaklaştırma verimleri daha düşük bir artış hızıyla tekrar yükselmeye başlamaktadır. Düşük pH değerlerinde giderme etkinliğinin yüksek olması yine asidik şartlarda H₂S oluşumuyla izah edilebilir. Sülfürü halinde çöken ve daha önce incelenen Cu(II) ve Cd(II) de olduğu gibi kurşun iyonları da çözeltide 5.1 nolu eşitlikte oluşumu verilen H₂S ile aşağıdaki reaksiyona göre çökmektedir.



Piritle yapılan deneylerde ise pH artışına bağlı olarak yine giderme verimleri artmaktadır. Bir sülfür minerali olmasına rağmen, sentetik demir sülfürde olduğu gibi düşük pH'larda etkin bir giderim verimi gözlenmemiştir. Bu durum muhtemelen doğal bir mineral olan piritin içermiş olduğu ve asidi sülfürden önce tüketen dolomit ve kalsit gibi yan minerallerden kaynaklandığı söylenebilir.

Yapılan deneyler sonrasında çözelti son pH'larının başlangıç pH'sına bağlı olarak arttığı ve yüksek pH'larda Pb(II) iyonlarının çökme pH'sı olan 6.3 değerine yaklaştığı görülmektedir (Şekil 5.11). Olayın bir çökme şeklinde gerçekleşmemesi için, adsorpsiyon işleminin nispeten yüksek giderme verimlerinin elde edildiği ve çözelti son pH'larının da Pb(II) iyonlarının çökme pH'sının altında kaldığı pH 5 değerinde yapılmasının daha doğru olacağı söylenebilir. Bu nedenle her iki adsorbent için optimum değeri pH 5 olarak alındı ve diğer parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelendi.



Şekil 5.11. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesi üzerine başlangıç pH'sının etkisi

5.1.3.2. Adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi

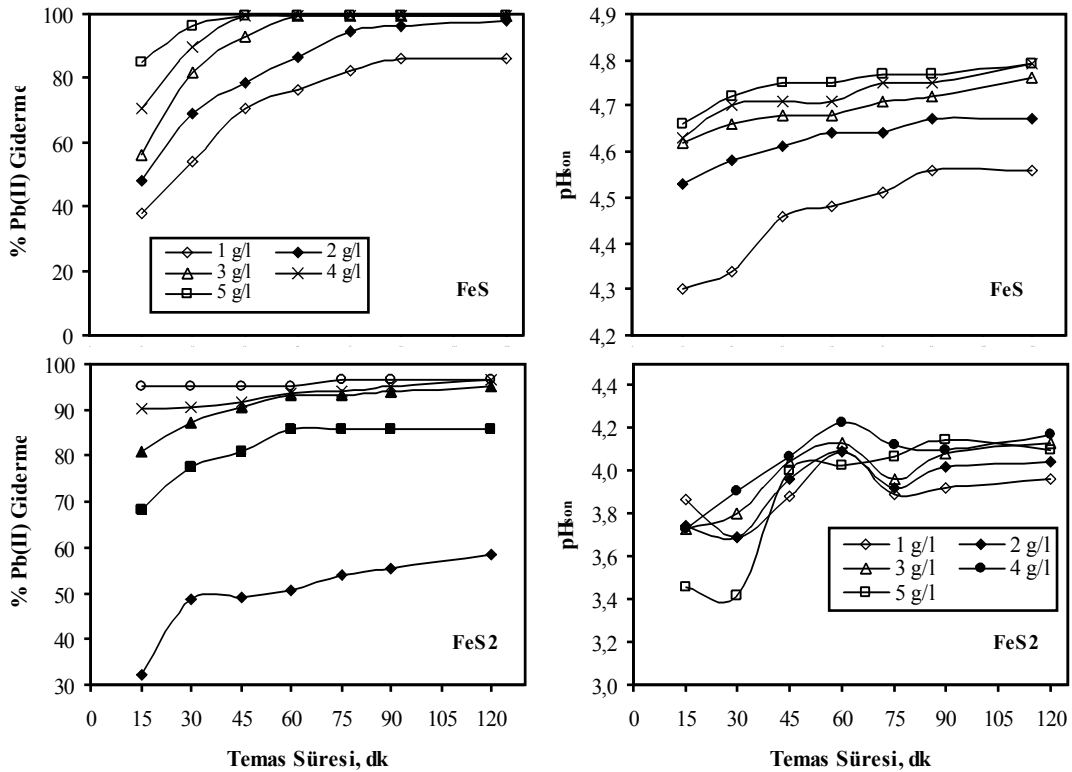
Şekil 5.12'de sentetik demir sülfür ve piritle sulu ortamlardan Pb(II) giderim verimi ve çözelti son pH değerlerinin adsorbent dozu ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak değişimi görülmektedir. Başlangıç pH'sı 5 olan, 100 mg/l konsantrasyonundaki kurşun çözeltilerinde adsorbent dozu ve temas süresi artışına bağlı olarak giderme etkinliğinin arttığı belirlenmiştir.

Sentetik demir sülfür için 3 g/l ve üzerindeki dozların ortamdaki Pb(II) iyonlarını etkin bir şekilde gidermek için yeterli olduğu söylenebilir. Tek fark, adsorbent dozlarına bağlı olarak uygulanacak temas sürelerinin farklı olmasıdır. Hemen hemen aynı verimi elde etmek için 3 g/l sentetik demir sülfür dozu için 60, 4 ve 5 g/l dozları için ise 45 dk'lık temas sürelerinin gerekli olduğu söylenebilir. Her bir doz için dengelenme sürelerini gösteren bu sürelerin sonunda ortamdaki kurşunun yaklaşık % 99.5'i giderilebilmektedir. Bu verimin sağlandığı 3 g/l sentetik demir sülfür dozunun en uygun doz olduğu söylenebilir.

Piritle yapılan giderme çalışmalarında 1 g/l'nin dışındaki dozlarda kurşunun önemli bir kısmının temas süresinin daha ilk dakikalarında giderildiği görülmektedir (Şekil 5.12). Etkin bir giderim için sentetik demir sülfürde olduğu gibi 3 g/l ve üzerindeki dozların yeterli olduğu söylenebilir. Temas süresi ve giderme verimi bakımından her üç doz arasında çok fazla bir değişimin olmadığı ve bu nedenle 3 g/l dozuyla 60 dk temas süresinin en uygun temas süresi ve adsorbent dozu olduğu söylenebilir.

Daha önce incelenen bakır ve kadmiyum iyonların aksine, kurşun için sentetik demir sülfür ve piritle yüksek ve hemen hemen aynı bir kurşun giderim kapasitesi tespit edilmiştir. Aynı özelliklere sahip olan bu metaller arasında meydana gelen bu farkın nedenin araştırmak için, adsorbentlerin kurşun için giderici başka bileşenler içerip içermediğini belirlemek amacıyla

bir takım deneyler yapıldı. Adsorbentlerin birer sülfür minerali olması, bunların belki sülfat içerebileceğini ve bunun da kurşunu ilave olarak çöktürebileceğini akla getirmiştir. Bu durumu ortaya koymak amacıyla optimize edilen adsorbent dozlarındaki her iki mineral, saf suyla 60 dk çalkalandı ve işlem sonunda süzülerek süzöntü de gravimetrik sülfat tayini yapıldı. Elde edilen sonuçlar, sentetik demir sülfürün sülfat içermediğini ancak doğal pirit mineralinin ortamdaki 100 mg/l konsantrasyonundaki kurşunun yaklaşık % 74'ünü çöktürebilecek oranda sülfat içerdiğini gösterdi. Bu değer, piritin kurşun için oldukça düşük dozlarda bile yüksek bir giderim verimi sağlamasının nedeni olarak gösterilebilir. Ortamdaki sülfat iyonları, pirit yüzeyine adsorpsiyonun yanı sıra aşağıdaki reaksiyona göre ortamdaki kurşun iyonlarını kurşun sülfat şeklinde çöktürmektedir. Bu sonuç itibarıyla piritle kurşun gideriminin adsorpsiyon ve kimyasal çökme şeklinde olduğu söylenebilir.



Şekil 5.12. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin demir sülfür ve pirit dozu ve temas süresiyle değişimi

Kurşunun pirit yüzeyine adsorpsiyon verimini net olarak ortaya koymak amacıyla, sülfatı giderilen piritle deneyler yapıldı. Bu amaçla pirit önce saf suyla defalarca çalkalanarak yıkandı. Yıkama işlemi, yıkama suyunun iletkenlik değeri bir iletkenlik ölçer cihazla takip edildi ve değer sabit kaldığı ana kadar tekrarlandı. Sonra yıkanmış numune 60°C’de kurutulduktan sonra optimize edilen şartlarda adsorpsiyon deneyleri yapıldı. İşlem sonunda ortamdaki kurşunun yaklaşık % 22.8’nin adsorplanarak giderildiği tespit edildi. Yıkanmadan kullanılan örnekle elde edilen % 95 giderme verimiyle kıyaslandığında aradaki farkın sülfat tarafından çöktürülen kurşun olduğu söylenebilir.

5.1.3.3. Sıcaklığın etkisi

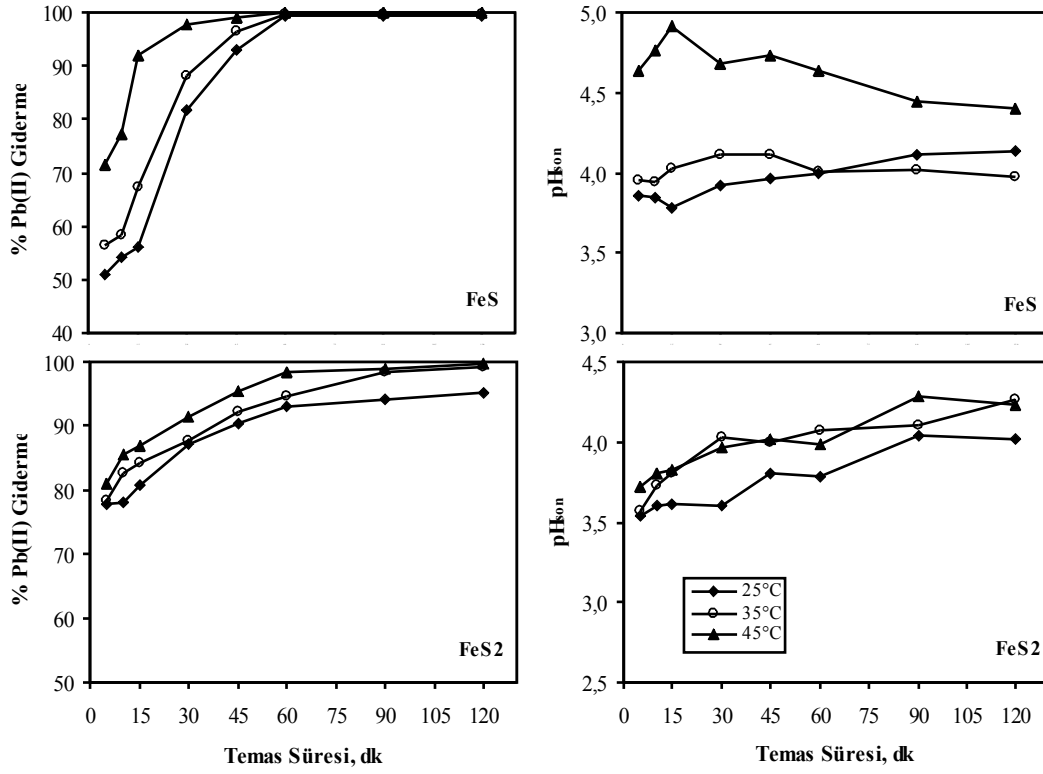
Demir sülfür ve pirit ile Pb(II) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için pH 5’te 100 mg/l konsantrasyonundaki kurşun çözeltilerine 3 g/l dozunda adsorbent ilave edildi ve 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda süreye bağlı olarak deneyler yapıldı.

Sıcaklık ve temas süresinin artışına bağlı olarak her iki adsorbent için adsorpsiyon verimlerinin önemli oranlarda arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.13). Piritle yapılan deneylerde başlangıç giderim hızları oldukça yüksek olmasına rağmen, demir sülfüre göre verimler biraz düşük kalmıştır. Sentetik demir sülfürle, 35 ve 45°C’de ve 60 dk temas süresi sonunda ortamdaki kurşun iyonları tamamen giderilmiştir. Piritte ise 120 dakikalık temas süresi sonunda 25°C sıcaklıkta elde edilen Pb(II) giderme yüzdesi % 95.8 iken, 45°C sıcaklıkta bu değer % 99.7’ye yükselmiştir. Değerlerden de görüldüğü gibi, aynı adsorbent dozundaki sentetik demir sülfür ve piritle ortamdaki kurşun iyonları etkin bir şekilde giderilebilmektedir. Ancak piritle etkin bir giderim için gerekli olan temas süresi sentetik demir sülfür için gerekenin yaklaşık 2 katıdır.

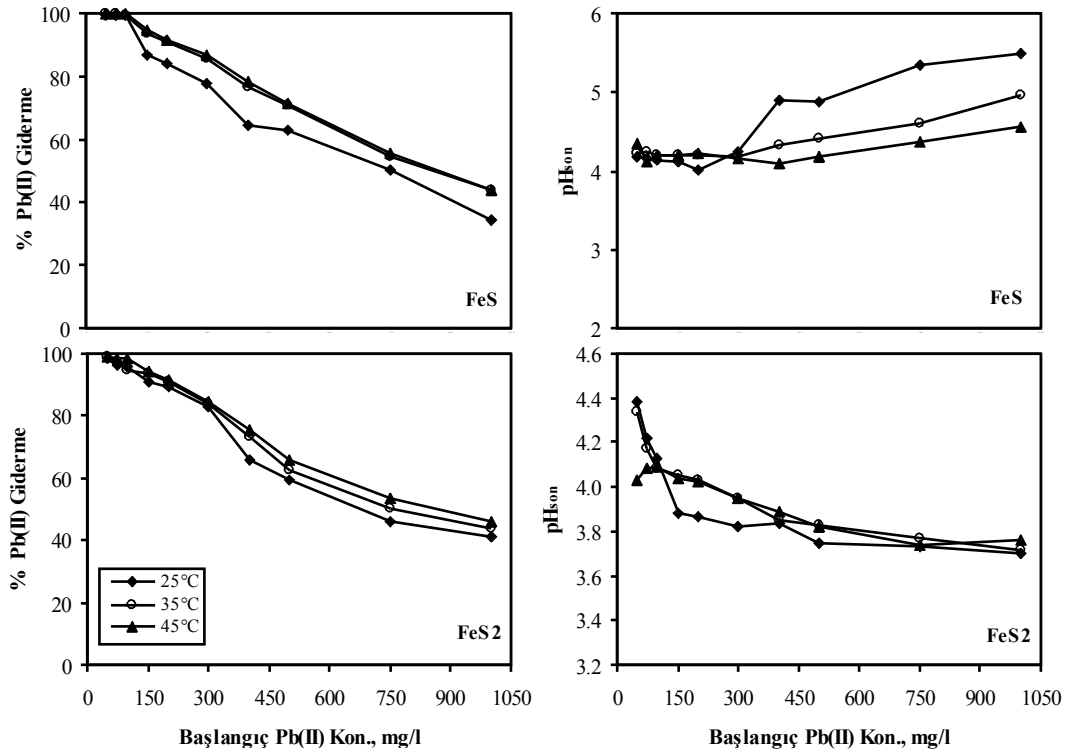
Şekil 5.13’de çözelti son pH’larındaki değerlerin yine kurşunun çökme pH’sı olan 6.3 değerinin altında kaldığı görülmektedir. Bu durum yine giderimde hidroksit çökmesinin olmadığını ispatlamaktadır.

5.1.3.4. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun etkisi

Sentetik demir sülfür ve piritle Pb(II) adsorpsiyonu üzerine başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun etkisini incelemek için, başlangıç pH 5 ve konsantrasyonları 50-1000 mg/l arasında değişen kurşun çözeltileri, 3 g/l adsorbent ile karıştırılarak 60 dk süreyle 25, 35 ve 45°C’de işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.14’de görülmektedir.



Şekil 5.13. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.14. Demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin başlangıç Pb(II) konsantrasyonu ve sıcaklıkla değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi, her iki adsorbent için giderme verimleri konsantrasyon artışına bağlı olarak azalmaktadır. 300 mg-Pb(II)/l konsantrasyonuna kadar % 80 ve üzerinde bir uzaklaştırma veriminin sağlandığı tespit edilmiştir. Bu nedenle her iki adsorbentin kurşun adsorpsiyonu için etkin adsorbentler olduğu söylenebilir.

Sıcaklık artışıyla da yine Pb(II) giderme verimi bir miktar artış göstermektedir. Örneğin; başlangıç konsantrasyonu 1000 mg/l olan çözeltide sentetik demir sülfür ile 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarında ortamdaki kurşunun sırasıyla % 34.5, % 43.9 ve % 44.06 oranında giderildiği tespit edilmiştir. Bu artış diğer konsantrasyonlarda da benzer bir durum göstermiştir.

5.1.3.5. Pb(II) adsorpsiyonu üzerine organik maddelerin etkisi

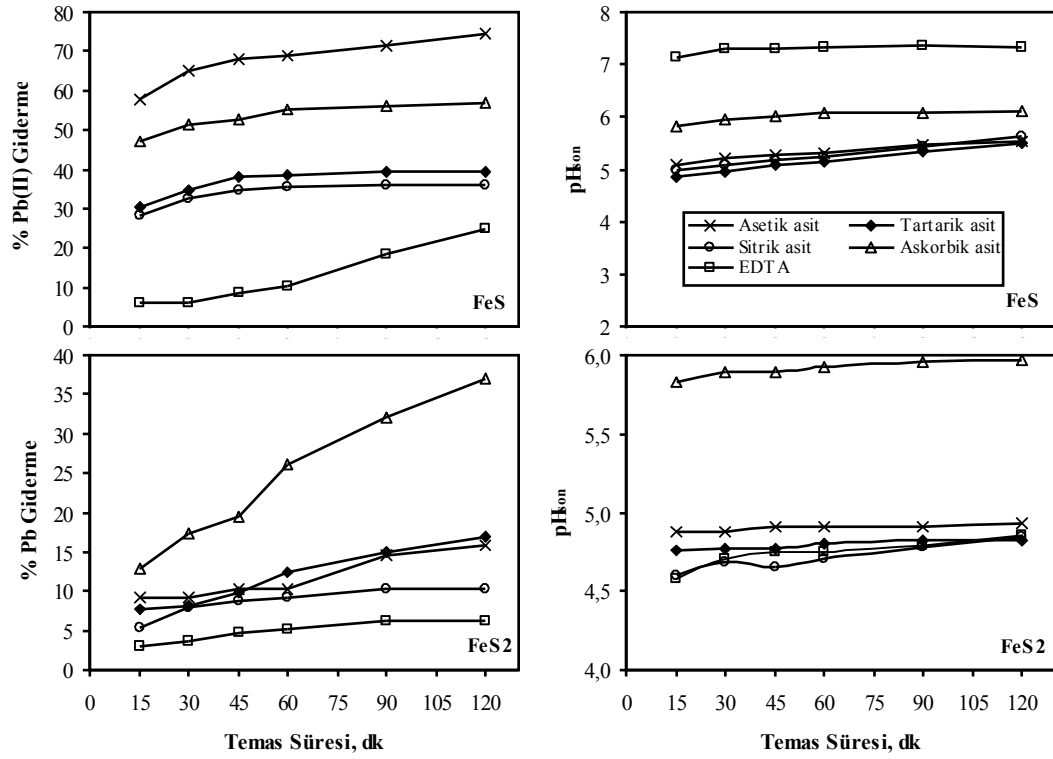
Yalın (akua kompleksi) kurşun iyonlarının bulunduğu ortamlarda sentetik demir sülfür ve piritle etkin bir arıtım sağlanabilirken, 10^{-2} M konsantrasyonunda asetik, sitrik, tartarik, askorbik asit ve etilendiamin tetraasetikasit disodyum tuzu (EDTA) bulunan ortamlarda bu etkinliğin önemli oranlarda azaldığı belirlenmiştir (Şekil 5.15). Bu durum muhtemelen, kurşunun sülfüre olan ilgisinin söz konusu organik maddelere olan ilgisinden daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

Organik madde ihtiva etmeyen sulu ortamlarda 60 dk gibi bir temas süresi sonunda ortamdaki kurşunun sentetik demir sülfür ve piritle sırasıyla % 99.3 ve % 95'i giderilebilirken, organik maddeleri ihtiva eden ortamlarda sentetik demir sülfürle en fazla asetik asitli ortamda ve 120 dk sonunda en fazla % 74'ü giderilmiştir.

Şekil 5.15'de kurşun uzaklaştırma verimlerinin artan temas süresiyle arttığı görülmektedir. Ancak giderim veriminin ortamdaki organik maddelerin türüne önemli oranda bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Çözelti son pH'ları da organik madde ihtiva etmeyen ortamlara göre daha fazla değişim göstermektedir. Bu durum, mevcut organik asitlerin ortamdaki iyonlaşmalarının değişimine bağlanabilir. Özellikle EDTA-di sodyum tuzu varlığında çözelti son pH'sı kurşunun çökme pH'sının üzerine çıkmıştır. Giderilen kurşun yüzdesine bakıldığında ise, diğer organik maddelerden ve yalın iyon ihtiva eden ortamlardakilerden daha az bir giderim veriminin elde edildiği görülebilir. Bu durum EDTA ile kurşun iyonları arasında kompleks bir bileşik veya iyonun meydana geldiğini göstermektedir.

Adsorpsiyonda yüzey alanı ile orantılı olarak, adsorplanacak iyonun veya molekülün çapı oldukça önemlidir. Kullanılan adsorbentlerin ortamdaki organik kompleks bileşikleri de belirli oranda adsorplaması söz konusudur. Ancak bu durumda, yüzeyin bu iyonlara olan



Şekil 5.15. Değişik organik maddeler ve Pb(II) içeren ortamlarda demir sülfür ve piritle Pb(II) giderilmesinin temas süresine bağlı olarak değişimi

afinitesi yanında molekül çapları da önem kazanmaktadır. İşte hem kompleks oluşumu ve hem de oluşan molekülün çapı, adsorpsiyon verimini muhtemelen menfi yönde etkilemektedir.

5.2. Sentetik Demir Sülfür ve Piritle Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Gideriminin Adsorpsiyon İzotermeleri

Başlangıç konsantrasyonları farklı olan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) çözeltilerinin, her adsorbent için optimize edilen şartlarda ve 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve elde edilen veriler aşağıda lineer şekilleri verilen Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerine uygulanmıştır.

$$\ln(x/m) = \ln k_f + 1/n \ln C_e \quad (3.3)$$

$$C_e/(x/m) = 1/bQ^\circ + C_e/Q^\circ \quad (3.12)$$

Tablo 5.1’de Sentetik demir sülfür ve piritte Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri ve verilerin her iki izoterme uygunluğunu gösteren regrasyon katsayıları (R^2) görülmektedir. Elde edilen 0.99’un üzerindeki R^2 değerleri, incelenen sıcaklıklarda her iki adsorbent yüzeyine olan bakır adsorpsiyonun Langmuir izotermine çok iyi uyduğunu göstermektedir. Ancak Freundlich izotermine uygunluğun Langmuir izotermine göre biraz düşük olduğu görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen ve Tablo 6.1’deki denklemlerin eğim ve kaymalarından Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanarak Tablo 5.2 ve 5.3’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi her iki adsorbent için artan sıcaklıkla Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ancak değerler, sentetik demir sülfürle olan adsorpsiyon kapasitesinin piritten oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. 25°C’de dahi sentetik demir sülfürün Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinin piritin yaklaşık 2.2 katı olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan Freundlich sabiti k_f değeri de artan sıcaklıkla artmıştır. Langmuir izotermine olduğu gibi artış yine sentetik demir sülfürde piritten oldukça yüksek değerlerde gerçekleşmiştir.

Tablo 5.1. Sentetik demir sülfür ve piritte Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi

Adsorbent	Sıc., °C	Langmuir İzotermi	R^2	Freundlich İzotermi	R^2
Sentetik demir sülfür	25	$C_e/x/m = 0.0241C_e + 0.1113$	0.996	$\ln(x/m)=0.1929\ln C_e + 2.7541$	0.988
	35	$C_e/x/m = 0.0207C_e + 0.0866$	0.994	$\ln(x/m)=0.1987\ln C_e + 2.8976$	0.988
	45	$C_e/x/m = 0.0190C_e + 0.0333$	0.997	$\ln(x/m)=0.1315\ln C_e + 3.3215$	0.996
Pirit	25	$C_e/x/m = 0.0541C_e + 2.9819$	0.997	$\ln(x/m)=0.4514\ln C_e + 0.3467$	0.944
	35	$C_e/x/m = 0.0448C_e + 2.775$	0.995	$\ln(x/m)=0.4746\ln C_e + 0.3845$	0.959
	45	$C_e/x/m = 0.0323C_e + 2.6702$	0.996	$\ln(x/m)=0.5457\ln C_e + 0.2569$	0.993

Tablo 5.2. Sentetik demir sülfür ve piritte Cu(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

Sıcaklık (°C)	Sentetik Demir Sülfür		Pirit	
	b (l/g)	Q° (mg/g)	b (l/g)	Q° (mg/g)
25	0.2165	41.49	0.0181	18.48
35	0.2390	48.31	0.0161	22.32
45	0.5705	52.63	0.0121	30.96

Tablo 5.3. Sentetik demir sülfür ve piritte Cu(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich sabitleri

Sıcaklık (°C)	Sentetik Demir Sülfür			Pirit		
	k_f	n	1/n	k_f	n	1/n
25	15.7068	5.1840	0.1929	1.4144	2.2153	0.4514
35	18.1306	5.0327	0.1987	1.4688	2.1070	0.4746
45	27.7018	7.6046	0.1315	1.4929	1.8325	0.5457

Sentetik demir sülfür ve pirit yüzeyine Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ve bu izotermiye olan uygunluğu gösteren regresyon katsayıları Tablo 5.4’de, bu izotermiye ait sabitler ise Tablo 5.5 ve 5.6’da verilmiştir.

Tablolardan görüldüğü gibi, incelenen sıcaklıklarda her iki adsorbent için elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

İzoterm eşitliklerinin eğim ve kaymalarından faydalanılarak hesaplanan ve Tablo 5.5’de verilen adsorpsiyon kapasitelerinin her iki adsorbent için farklı olduğu görülmektedir. Sentetik demir sülfürün adsorpsiyon kapasitesi incelenen üç sıcaklık için sırasıyla 3.05, 8.40 ve 9.47 mg/g sentetik demir sülfür olurken, aynı şartlarda piritin 2.08, 2.78 ve 3.43 mg/g pirit olduğu belirlenmiştir. Bu da sentetik demir sülfürün piritte göre Cd(II) adsorpsiyonunda daha etkin bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.4. Sentetik demir sülfür ve piritte Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi

Adsorbent	Sıc., °C	Langmuir İzotermi	R ²	Freundlich İzotermi	R ²
Sentetik demir sülfür	25	$C_e/x/m = 0.3282C_e + 0.9125$	0.998	$\ln(x/m) = 0.1765 \ln C_e + 0.2178$	0.974
	35	$C_e/x/m = 0.1190C_e + 0.0125$	1	$\ln(x/m) = 0.0375 \ln C_e + 1.9718$	0.983
	45	$C_e/x/m = 0.1056C_e + 0.0256$	0.998	$\ln(x/m) = 0.0559 \ln C_e + 2.0086$	0.940
Pirit	25	$C_e/x/m = 0.4796C_e + 11.287$	0.971	$\ln(x/m) = 0.2351 \ln C_e - 0.6253$	0.932
	35	$C_e/x/m = 0.3602C_e + 14.267$	0.926	$\ln(x/m) = 0.2946 \ln C_e - 0.6562$	0.935
	45	$C_e/x/m = 0.2918C_e + 10.744$	0.975	$\ln(x/m) = 0.318 \ln C_e - 0.5843$	0.956

Tablo 5.5. Sentetik demir sülfür ve piritte Cd(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

Sıcaklık, (°C)	Sentetik Demir Sülfür		Pirit	
	b (l/g)	Q° (mg/g)	b (l/g)	Q° (mg/g)
25	0.3596	3.05	0.0426	2.08
35	9.5238	8.40	0.0252	2.78
45	4.1247	9.47	0.0271	3.43

Tablo 5.6. Sentetik demir sülfür ve piritte Cd(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich Sabitleri

Sıcaklık, (°C)	Sentetik Demir Sülfür			Pirit		
	k _f	n	1/n	k _f	n	1/n
25	1.2433	5.6657	0.1765	0.5351	4.2535	0.2351
35	7.1836	26.6667	0.0375	0.5188	3.3944	0.2946
45	7.4529	17.8890	0.0559	0.5575	3.1446	0.318

Tablo 5.7, sentetik demir sülfür ve piritte sulu çözeltilerden Pb(II) gideriminin Langmuir ve Freundlich izotermelerini göstermektedir. İzoterm eşitliklerine uygunluğun ölçüsü olan regresyon katsayısı R^2 değerlerine bakıldığında, her iki adsorbentle kurşun gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu söylenebilir.

Langmuir izoterminden hesaplanan tek tabaka adsorpsiyon kapasitelerinin sentetik demir sülfür ve pirit için oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. 25°C’de sentetik demir sülfür ve piritin Pb(II) adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 120 ve 133 mg/g olduğu hesaplanmıştır.

İzoterm çalışmalarının genel bir sonucu olarak, Tablo 5.10’da her iki adsorbentle 25, 35 ve 45°C’de incelenen Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Her iki adsorbentin söz konusu metalleri adsorplama etkinliği Pb(II)>Cu(II)>Cd(II) sırasında azalırken, adsorplamış oldukları metal miktarına bağlı olarak her ikisinin Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda etkin olduğu söylenebilir.

İncelenen her üç metal için adsorpsiyon veriminin ve birim adsorbent başına uzaklaştırılan metal iyonu miktarının sıcaklıkla artması, adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.7. Sentetik demir sülfür ve piritte Pb(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi

Adsorbent	Sıc., °C	Langmuir İzotermi	R^2	Freundlich İzotermi	R^2
Sentetik demir sülfür	25	$C_e/x/m = 0.0083C_e + 0.1758$	0.989	$\ln(x/m) = 0.2948 \ln C_e + 3.003$	0.919
	35	$C_e/x/m = 0.0068C_e + 0.129$	0.993	$\ln(x/m) = 0.3274 \ln C_e + 2.972$	0.961
	45	$C_e/x/m = 0.0062C_e + 0.1566$	0.996	$\ln(x/m) = 0.2932 \ln C_e + 3.3064$	0.981
Pirit	25	$C_e/x/m = 0.0075 C_e + 0.2299$	0.979	$\ln(x/m) = 0.3126 \ln C_e + 2.9732$	0.976
	35	$C_e/x/m = 0.0069 C_e + 0.1978$	0.983	$\ln(x/m) = 0.3215 \ln C_e + 3.024$	0.981
	45	$C_e/x/m = 0.0060 C_e + 0.1680$	0.983	$\ln(x/m) = 0.2997 \ln C_e + 3.1995$	0.983

Tablo 5.8. Sentetik demir sülfür ve piritte Pb(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

Sıcaklık, °C	Sentetik Demir Sülfür		Pirit	
	b (l/g)	Q° (mg/g)	b (l/g)	Q° (mg/g)
25	0.04721	120.48	0.0326	133.33
35	0.05271	147.06	0.0348	144.92
45	0.03959	161.29	0.0357	166.67

Tablo 5.9. Sentetik demir sülfür ve piritte Pb(II) Adsorpsiyonuna ait Freundlich Sabitleri

Sıcaklık, °C	Sentetik Demir Sülfür			Pirit		
	k_f	n	$1/n$	k_f	n	$1/n$
25	20.1458	3.3921	0.2948	19.5544	3.1989	0.3126
35	19.5309	3.0544	0.3274	20.5734	3.1104	0.3215
45	27.2867	3.4106	0.2932	24.5203	3.3367	0.2997

Tablo 5.10. Sentetik demir sülfür ve piritin Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

Sıc., °C	Adsorpsiyon Kapasitesi					
	Q° (mg-Cu(II) /g adsorbent)		Q° (mg-Cd(II) /g adsorbent)		Q° (mg-Pb(II) /g adsorbent)	
	Sentetik Demir Sülfür	Pirit	Sentetik Demir Sülfür	Pirit	Sentetik Demir Sülfür	Pirit
25	41.49	18.48	3.05	2.08	120.48	133.33
35	48.31	22.32	8.40	2.78	147.06	144.92
45	52.63	30.96	9.47	3.43	161.29	166.67

5.3. Desorpsiyon deneyleri

Sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sentetik demir sülfür ve piritte giderilmesi sonucunda geriye kalan arıtım artığı katı maddelerden adsorplanmış olan metallerin çevresel şartlar altında tekrar çözünme durumlarını ortaya koymak için, her bir metal için optimize edilen şartlarda elde edilmiş olan adsorpsiyon kalıntılarıyla farklı pH'larda desorpsiyon deneyleri yapıldı. Desorpsiyon deneylerinde kullanılan çözeltilerin bileşiminin asidik yağışları temsil etmesi için, pH'lar H_2SO_4/HNO_3 ağırlık oranı 1.16 [Kilau ve Shah, 1984] olan karışık asit ve NaOH çözeltileriyle ayarlandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11'da verilmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde desorbe olan metal konsantrasyonları diğer pH'lardan oldukça yüksektir. Sentetik demir sülfür için pH 5'e kadar desorbe olan metal konsantrasyonlarının TCLP limit değeri olan 5 mg/l değerlerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon kalıntısı katı maddelerin çevreye doğrudan atılmalarının çevre için ikincil bir risk oluşturacağı söylenebilir.

Piritten çözünen metallerin ise oldukça düşük konsantrasyonda olduğu görülmektedir. pH 2'de kadmiyum iyonları hariç, incelenen tüm pH değerlerinde çözünen metallerin TCLP toksik konsantrasyonun altında kaldığı görülmektedir.

Sentetik demir sülfürün adsorpsiyon kapasitesi piritten yüksek olmasına rağmen, desorplanan metal konsantrasyonlarının kirletici boyutta olmasının bir dezavantaj olduğu söylenebilir.

Tablo 5.11. Adsorpsiyon kalıntısı katı atıklardan metallerin desorpsiyonunun incelendiği deney sonuçları [Sıvı/katı: 20; sıcaklık: 25°C; temas süresi: 18±2 saat]

	Sentetik Demir Sülfür			Pirit		
	Desorbe olan metal kon., mg/l			Desorbe olan metal kon., mg/l		
PH _{baş.}	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
2	0.59	1.92	3.40	1.76	1.73	1.20
3	8.24	5.88	6.60	1.76	0	0.55
4	6.41	5.55	6.20	1.4	0	0.36
5	5.83	4.85	6.40	1.1	0	0.55
6	3.78	2.03	2.32	1.1	0	0.42
7	1.98	1.79	2.30	1.1	0	0.36
8	1.74	1.10	2.18	1.1	0	0.55
9	1.74	1.20	2.06	1.1	0	0.36

5.4. Sulu Ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Adsorplamış Olan Adsorpsiyon Artığı Sentetik Demir Sülfür ve Pirirtin Kirlilik Potansiyellerinin Belirlenmesi

Katı atıkların çevresel etkilerini belirlemek katı atık yönetiminde önemli bir yer işgal etmektedir. Özellikle, katı atıkların veya arıtım işlemi sonrasında meydana gelen ikincil atıkların çevre için bir kirlilik etkisi gösterip göstermediğini belirlemek gerekmektedir. İşte bu amaç için, birçok ülkede çevre kuruluşları tarafından birçok test metodu geliştirilmiştir. Geliştirilen test metotları arasında TCLP (Toksosite Belirleyici Liç Metodu, Toxicity Characterization Leaching Procedure) test metodu en fazla uygulama alanı bulan ve birçok ülke tarafından kabul gören bir metot olmuştur. Bu nedenle, yapılan bu çalışmada da adsorpsiyon işlemi sonrasında açığa çıkan adsorpsiyon kalıntılarına TCLP testi uygulanmıştır.

TCLP test metodunu uygulamak için önce liç çözeltisini belirlemede kullanılan atık pH'ları tespit edildi. Yapılan deneyler sonrasında atık pH'larının 5'in altında olduğu belirlendi ve bu tür atıklar için kullanılacak olan ve başlangıç pH'sı 4.93 ± 0.05 olan liç çözeltisi hazırlandı. Her üç metal için optimize edilen şartlarda yapılan deneyler sonrasında oluşan adsorpsiyon kalıntılarına uygulanan TCLP testi sonuçları Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi, piritle yapılan Cu(II) giderilme işlemi sonrasında kalan katı maddeden bakır 5.6 mg/l gibi yüksek bir konsantrasyonda çözünmüştür. Bakırın oldukça toksik bir metal olduğu dikkate alındığında, bu atığın mutlaka stabilize edilmesi gerektiği ve asla alıcı ortamlara doğrudan deşarj edilmemesi gerektiği söylenebilir.

Cd(II) adsorplamış her iki katı maddeden ise TCLP limit değeri olan 1 mg/l değerinin üzerinde Cd(II) çözünmüştür. Bu nedenle etkin bir giderim sağlamasına rağmen bu atıklar çevre için ikincil bir kirliletiçi özellik göstermektedirler.

Tablo 5.12. Adsorpsiyon kalıntısı katı atıklara uygulanan TCLP test sonuçları

Örnek	Çözünen Metal Kon., mg/l		
	Cu	Cd	Pb
Sentetik demir sülfür	*TSA	3.96	10.7
Pirit	5.60	3.54	1.04
TCLP limit kons. seviyesi	-	1.0	5.0

*TSA: Tayin sınırlarının altında

Kurşun için elde edilen TCLP değerlerine bakıldığında, sentetik demir sülfürün adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon kalıntısından da yine TCLP limit değerinin (5 mg/l) üzerinde kurşunun çözündüğü görülmektedir. Bu nedenle söz konusu atığın çevreyi kirletmemesi veya çevre için herhangi bir risk taşımaması için uygun şekilde stabilize edilerek atılması gerekir.

Piritle yapılan Pb(II) giderme çalışması sonrasında elde edilen katı kalıntının ise çözünen Pb(II) konsantrasyonu bakımından (1.04 mg/l) oldukça stabil olduğu görülmektedir. Bu durum aslında, pirimer bir madde olan ve tabiatta oldukça bol bulunan ve aynı zamanda bakır üretim proseslerinde bir yan ürün olarak açığa çıkan piritin bu amaçla kullanılmasını daha cazip kılmaktadır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentetik demir sülfür ve pirit kullanılarak sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderilmesinin amaçlandığı bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Her iki adsorbentle söz konusu metal iyonlarının giderilmesinde ortam pH'sının etkin bir parametre olduğu belirlenmiştir. pH'ya bağlı olarak üç farklı metal iyonunun giderilmesi için yapılan deneylerden elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- a. 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) iyonlarının sentetik demir sülfürle etkin bir şekilde giderilmesi için ortam pH'sının 2 veya 5'in üzerinde olması gerektiği belirlenmiştir. pH 2 ve daha altındaki pH'larda hidrojen sülfür oluşumuna bağlı olarak bakır iyonlarının tamamının giderildiği tespit edilmiştir.

Piritle ise, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) için en etkin giderim verimleri pH 6 ve üzerindeki pH'larda elde edilmektedir.

- b. Sentetik demir sülfürle Cd(II) gideriminde pH 2'nin yine en etkin verimin sağlandığı pH olduğu belirlenmiştir. Artan pH ile Cd(II) giderim verimleri düşmekte ve pH 6'dan sonra ise pek fazla değişim göstermeyerek bir miktar artmaktadır.

Piritle ise incelenen tüm pH'larda giderim verimlerinin sentetik demir sülfüre göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Pirit için en yüksek Cd(II) giderme verimi pH 6 ve 7'de % 35.2 ve % 36.1 olarak elde edilebilmiştir.

- c. 100 mg/l konsantrasyonundaki Pb(II) iyonları için sentetik demir sülfürle en etkin giderim pH 3 ve 3'ün altındaki değerlerde elde edilmektedir. Artan pH ile giderim verimi hızla düşmektedir. Ancak, pH 5'ten sonra değerler birbirine çok yakın olmakla birlikte % 80'lerin üzerine çıkmaktadır.

Aynı konsantrasyondaki Pb(II)'nin piritle giderilmesinde ise en yüksek verimler 5'in üzerindeki pH'larda elde edilmektedir. Ancak, piritle temas sonrasında çözelti pH'sının Pb(II) iyonlarının çökme pH'sının üzerine çıkması nedeniyle en uygun pH'nın 5 olduğu belirlenmiştir.

2. Sentetik demir sülfür ve pirit kullanılarak sulu ortamlardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderilmesinde adsorbent dozu ve temas süresinin giderim verimini önemli oranda artıran parametrelerden olduğu tespit edilmiştir. Her üç metal iyonu için elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- a. Başlangıç pH'sı 6 olan 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II)'nin 5 g/l dozundaki sentetik demir sülfürle maksimum oranda giderildiği ve 45 dk sonunda bir dengenin

kurulduğu tespit edilmiştir. Bu doz ve süre sonunda ortamdaki bakır iyonlarının % 97.8'i giderilmiştir.

Piritle aynı pH ve konsantrasyona sahip çözeltideki bakır iyonlarının maksimum oranda giderimi yine 5 g/l dozuyla elde edilmektedir. Ancak dengelenme süresinin 120 dk olduğu ve sentetik demir sülfüre göre daha fazla bir temas süresinin gerektiği belirlenmiştir.

- b. Cd(II) iyonlarının maksimum oranda giderildiği pH 6 ve 100 mg/l konsantrasyon şartlarında en yüksek giderim verimi sentetik demir sülfür ve pirit için 20 g/l doz ve 120 dk temas süresi sonunda elde edilmiştir. Bu şartlarda her iki adsorbent için sırasıyla % 65.8 ve % 34.2 oranında giderim verimi elde edilmiştir.
- c. Sentetik demir sülfür ve piritle, başlangıç pH'sı 5 olan ve 100 mg/l konsantrasyonundaki Pb(II) çözeltilerinden 3 g/l adsorbent dozu ve 60 dk temas süresi sonunda kurşun iyonlarının maksimum oranda giderildiği tespit edilmiştir. Bu şartlarda ortamdaki Pb(II)'nin sırasıyla % 99.6 ve % 95'i giderilmiştir.
3. Sentetik demir sülfür ve piritle Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderilmesi üzerine sıcaklığın etkisi 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarında temas süresi ve başlangıç metal konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiş ve sıcaklığın artışına bağlı olarak giderme etkinliğinin arttığı ancak metal konsantrasyonunun artışıyla azaldığı tespit edilmiştir.
4. Her üç metal için optimize edilen şartlarda yapılan deneyler sonrasında, çözelti son pH'larının değiştiği görülmüştür. Bu şartlarda elde edilen çözeltilerde adsorbentten çözünerek çözeltiliye geçen demir miktarlarının tayin limitlerinin altında kaldığı belirlenmiştir.
5. Sulu ortamda sitrik, askorbik, asetik, tartarik asitler ve EDTA gibi organik maddelerin bulunması, her iki adsorbentin her üç metali adsorplama kapasitelerinin düşmesine neden olmuştur.
6. Sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiş ve şu sonuçlar elde edilmiştir;

İncelenen sıcaklık ve 50-400 mg/l konsantrasyon aralığında her iki adsorbentle Cu(II) gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı ve maksimum kapasitelerin 45°C'de elde edildiği belirlenmiştir.

Her iki adsorbentle Cd(II) gideriminin 25, 35 ve 45°C'de ve 50-250 mg/l konsantrasyon aralığında yine her iki izoterme uyduğu görülmüştür.

Pb(II) adsorpsiyonun ise 50-1000 mg/l gibi yüksek bir konsantrasyon aralığında her iki izoterme uyduğu belirlenmiştir.

Her iki adsorbentin metal adsorpsiyon kapasitesi $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II)$ şeklinde azalmaktadır.

7. $Cu(II)$, $Cd(II)$ ve $Pb(II)$ adsorplamış sentetik demir sülfür ve piritten, özellikle asidik yağışların etkisi ve doğada oluşması muhtemel pH değişimiyle söz konusu metallerin çözünerek yeniden sulara geçip geçmeyeceğini ortaya koymak için pH 2-9 arasında desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüksek giderim verimlerinin elde edildiği sentetik demir sülfürden pH 3-6 arasında metallerin kısmen çözündüğünü göstermiştir. Ancak, piritli adsorpsiyon kalıntısından desorplanan metal konsantrasyonlarının oldukça düşük olduğu görülmüştür.
8. Adsorpsiyon kalıntılarının çevreye doğrudan atılabilir nitelikte olup olmadığını belirlemek amacıyla da her üç atığa TCLP testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, sentetik demir sülfürle $Cd(II)$ ve $Pb(II)$, piritle ise $Cu(II)$ ve $Cd(II)$ adsorpsiyonu sonrasında oluşan atıkların alıcı ortamlara doğrudan atılmaması gerektiği tespit edilmiştir.

Genel bir sonuç olarak, sentetik demir sülfür ve piritle 100 mg/l konsantrasyonuna sahip bakır, kadmiyum ve kurşun iyonlarının sulu çözeltilerden önemli miktarlarda giderildiği söylenebilir. Özellikle piritle kurşun gideriminin oldukça tatminkar sonuçlar vermesi, bakır üretimi sırasında yaklaşık -100 mesh tane boyutunda bir yan ürün olarak açığa çıkan ve ekonomik değeri doğada da bol bulunması nedeniyle oldukça düşük olan bu mineralin kullanılmasını cazip kılmaktadır. Piritin bir sülfür minerali olması, sülfürü şeklinde çöken metaller için iyi bir adsorbent olarak düşünülebilir. Zamanla sülfürün sülfata yükseltgenmesi sülfatı çözünen metaller için bir dezavantaj teşkil edebilir. Ancak, sülfatı şeklinde de çöken kurşun için ise bu yine bir avantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle, piritin kurşun adsorpsiyonunda kullanılabileceği ve içerdiği sülfat nedeniyle oluşacak adsorpsiyon kalıntısı katı atıktan kurşunun çözünmemesinde de etkin bir stabilizasyon reaktifi olacağı söylenebilir.

7. KAYNAKLAR

- Adamson, A.W., 1967, Physical Chemistry of Surface, 2th Ed., Jhon Wiley and Sons, NewYork.
- Allobino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003, Adsorption of Heavy Metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances, Water Research 37 1619-1627.
- Ajmal, M., Khan, A. H., Shamm, A., Anees, A., 1998, Role Of Sawdust In The Removal Of Copper(II) From Industrial Wastes, Wat. Res. Vol. 32, No. 10, pp. 3085±3091.
- Al-Qunaibit, M.H., Mekhemer, W.K., Zaghloul, A.A., 2005, The adsorption of Cu(II) ions on Bentonite a kinetic study, Journal of Colloid and Interface Science 283, 316–321.
- Annachatre, A. P., Win, N. N., Chandkrachang, S., Proceeding of the Second Asia-Pacific Symposium, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand, 1996, pp. 169-173.
- Anonim, 1991, Türkiye'nin Çevre Sorunları, 5. Baskı, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, Önder Matbaası.
- Arias, M., Pérez-Novo, C., Osorio, F., López, E., Soto, B., 2004, Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils, Journal of Colloid and Interface Science.
- Bailey, N.T. ve Woods, S.I., 1974, A Comrarison of Two Rapid Methods For the Analysis of Copper Smelting Slags by Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chim. Acta, 69, 19-25.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.,1998, A review of Potentially Low-cost Sorbents for Heavy Metals, Water Res, 33, 11, 2469-2479.
- Başbüyük, M. ve Forster, C. F, 2003, An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System, Process Biochem., 38:1311-1316.
- Bekman, A.R., 1946, Anorganik Kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya, 787-819, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.

- Bilgin, A., Balkaya, N., 2003, Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı, Çevre Koruma Dergisi Cilt: 12 Sayı: 47, 1-4.
- Bridgwater, A.V., ve Mumford, C.J., 1979, Waste Recycling And Pollution Control Handbook, George Godwin Limited, London.
- Chau, Y.K., ve Shiomi, M.T., 1972, Complexing Properties Of Nitrilotriacetic Acid In The Lake Enviroment. Water, Air, And Soil Pollution, 1: 149-164.
- Chen, X-H., Gosset, T., Thévenot, D.R., December 1990, Batch copper ion binding and exchange properties of peat, Water Research Volume 24, Issue 12 , Pages 1463-1471.
- Chu, H. C. Ve Chen, K. M., 2002, Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass, Process Bio., 37 : 1129-1134.
- Culp, G.L., Culp, R.L., 1974, New Concept in Water Purification, Van Nostrand Reinhold Company, NewYork, 219-229.
- Çay, S., Uyanık. A., Özaşık A., 2004, Single And Binary Component Adsorption Of Copper(II) And Cadmium(II) From Aqueous Solutions Using Tea-İndustry Waste, Separation and Purification Technology 38, 273–280.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Advances in Environ. Res., 6:533-540.
- Dean, J.G., Bosqui, F.L., ve Lanoette, K.H., 1972, Removing Heavy Metals From Wastewater, Environmental Science And Techonology, 6(6), 518-522.
- Do, D.D., 1998, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, İmperial College Press.
- Doğan, M., Alkan, M., 2003, Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, Journal of Colloid and Interface Sci., 267:32-41.
- Eckenfelder, W.W., 1989, Industrial Water Pollution Control, 2nd Edition, 98-103, Mc Graw – Hill, NewYork.
- Erdem, B. Ve Baykut, F., 1968, Analitik Kimya, 378-387, Kurtulmuş Matbaası, İstanbul.

- Erdem, M. ve Özverdi, A., 2005, Lead adsorption from aqueous solution onto siderite, Separation and Purification Technology, 42, 259-264.
- Erosa, M.S., Saucedo Medina, T.I., Navarro Mendoza, R., Avila Rodriguez, M., Guibal, E., 2001, Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies, Hydrometallurgy 61, 157-167.
- Feng, D., Van Deventer, J. S. J., Aldrich C., 2004, Removal Of Pollutants From Acid Mine Wastewater Using Metallurgical By-Product Slags, Separation And Purification Technology.
- Forstner, U., ve Wittman, G.T.W., 1981. Water Pollution Control, 2th Ed., McGraw-Hill Book Co., New York.
- Forstner, U. ve Wittmann, G. T. W., 1983, Metal Pollution in the Aquatic Environment, 340-343, Springer Verlag Corporation, Berlin.
- Freeman, H.M., 1998 Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, McGraw-Hill.
- Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X., 1999, Heavy Metal Adsorption By Different Minerals: Application To The Remediation Of Polluted Soils, The Science Of The Total Environment, 242, 179-188.
- Gardiner, J., 1974, The Chemistry Of Cadmium In Natural Water. I. A Study Of Cadmium Complex Formation Using The Cadmium Specific Ion Electrode. Water Research, 8: 23-30.
- Gurnham, C.F., 1965. Industrial Wastewater Control, A Textbook Reference Work, Academic Press, New York.
- Hammer, M.J., 1986, Water And Wastewater Technology, 2th Ed., John Wiley and Sons, New York.
- Hart, B.T., ve Davies, S.H.R., 1981. Trace Metal Speciation In The Fresh Water And Estuarine Regions Of Yarra River, Victoria. Estuarine, Coastal And Shelf Science, 12: 353-374.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34:451-465.

- Jackson, E., 1986, Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, John Wiley and Sons, NewYork.
- Jha, I. N., Iyengar, L., Rao, A. V. S. P., 1988, J. Environ. Eng. 114, 962-974.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., 2001, Removal Of Heavy Metals From Industrial Wastewaters By Adsorption Onto Active Carbon Prepared From An Agricultural Solid Waste, Bioresource Techonology, 76, 63-65.
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başibüyük, M., Forster, C. F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochem., 39(2):179-183.
- Kilau, H. W., and Shah, I. D., 1984, Preventing Chromium Leaching From Waste Slag Exposed to Simulated Acid Precipitation , United States Department of the Interior.
- Lanoutte , K.H., 1977, Industrial Pollution Control ,Chemical Engineering Deskbook Issue, October 17.
- Lanouette, K.H., Paulson ,E.G., 1976, Treatment of Heavy Metals in Wastewater Pollution Engineering , 8:10, 55-57.
- Leyva-Ramos R., Bernal-Jacome, L.A Acosta-Rodriguez, I., 2005, Adsorption Of Cadmium(II) From Aqueous Solution On Natural And Oxidized Corncob, Separation and Purification Technology.
- Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J.R., Mendoza-Barron, J., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M., 1997, Water Sci. Technol. 35, 205-211.
- Lin, C-J., Chang, J-E., 2000, Effect of fly ash characteristics on the removal Cu(II) from aqueous solution, Chemosphere 44, 1185-1192.
- Lin, S. H., Lai S. L., Leu, H. G., 2001, Removal Of Heavy Metals From Aqueous Solution By Chelating Resin In Multistage Adsorption Process, Journal Of Hazardous Materials, B76, 139-153.
- Malliou, E., Malamis, M., Sakellarides, P.O., 1992, Water Sci. Technol. 25, 133-138.

- Machida, M., Aikawa, M., Tatsumoto, H., 2005, Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations, *Journal of Hazardous Materials B120*, 271–275.
- Mantoura, R.F.C., A. Dickson, ve J.P. Riley, 1978, The Complexation Of Metals With Humic Materials İn Natural Waters. *Estuarine And Coastal Marina Science*, 6: 387-408.
- McKay, G., Blair, H. S., Findon, A., 1989, *Ind. J. Chem.* 28A, 356-360.
- Mouflih, M., Aklil, A. Sebti S., 2005, Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *Journal of Hazardous Materials*, B119, 183–188.
- Naseem, R. ve Tahir, S. S., 2001, Removal Of Pb(II) From Aqueous/ Acidic Solutions By Using Bentonite As An Adsorbent, *Water Research*, 35, 3982-3986.
- Nosier S.A. ve Salam S.A., 2000, Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder, *Separation and Purification Technology*, 18, 93–101.
- Ouki, S.K., Kavanagh, M., 1997, *Waste Manage. Res.* 15, 383-394.
- Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., 1985, *Water Res.* 19, 869-873.
- Patterson, J.W., 1975, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Ann Arbor Sci. Publ., New York.
- Periasamy, K. and Namasivayam, C., 1994, Adsorption of Pb(II) by peanut hull carbon from aqueous solution, *Seperation Sci. and Techonol.*, 30, 2223-2237.
- Pollard, S.J.J., Fowler, G.D., Sollars, C.G. and Perry, R., 1992, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Sci Total Environ*, 116,31-52.
- Reed, B.E., Arunachalam, S., 1994, *J. Environ. Eng.* 120, 416-436.
- Ruthven, D.M., 1984, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Jhon Wiley and Sons, New York.
- Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

- Sawyer, C. N. Ve Mccarty P. L., 1978, Chemistry For Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Schnitzer, M., ve Kerndoff, H., 1981. Reactions Of Fulvic Acid Wth Metal İons. Water, Air And Soil Pollution, 15: 97-108.
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj S., 2004, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, Journal of Colloid and Interface Science 279, 307–313.
- Shukla, S.R., Pai, R.S., 2005, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, Separation and Purification Technology 43, 1–8.
- Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H., 2005, Removal Of Cadmium From Wastewater Using Agricultural Waste ‘Rice Polish’, Journal of Hazardous Materials.
- Sittig, M., 1973, Pollutant Removal Handbook, Noyes Data Corporation, London, England.
- Srivastava, S.K., Bhattacharjee, G., Tyagi, R., Pant, N., 1988, Pal, Environ. Technol. Lett. 9 1173-1185.
- Sposito, G., 1989, The Chemistry of Soils, 42-62, Oxford University Press, New York.
- Srivastava, S.K., Gupta, V.K. Mohan, D., 1997, J. Environ. Eng. 123, 461-468
- Srivastava, S.K., Tyagi, R., Pal, N., 1989, Environ. Technol. Lett., 10, 275-282.
- Şengül, F., Türkman, A., ve Filibeli, A., 1986, A Case study on chromium wastes treatment, environmental management for developing countries, preprints of third symp., Envitek, İstanbul.
- Treybal, R.E. 1981, Mass Transfer Operation, 3th Ed., McGraw-Hill, Singapore.
- Tunalı, N.K., Özkar, S., 1999, Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.
- Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., 2001, Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13-19 Mayıs.
- USEPA, 1990, Toxicity Characterisation Leaching Procedure (TCLP), EPA Method 1311,

Washington, U.S.

Wan Ngah, W.S., ve Isa, I.M., 1998, J. Appl. Polym. Sci., 67, 1067-1070.

Wentz, C.A., 1989. Hazardous Waste Management, 152-153, McGraw-Hill Co., New York.

Wilson, A.L., 1976. Concentrations Of Trace Metals In River Waters, A review. Technical Report No: 16, Water Research Centre, Medmenhan Laboratory And Stevenage Laboratory, U.K.

Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Singh, V.N., 1991, J. Chem. Biotechnol. 51, 47-60.