

**DOĞAL KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN
ADSORBANLARLA SULARDAN AĞIR METAL
GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Elif FİLİZ
(506051007)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. A. Nursen İPEKOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mualla ÖNER (Y.T.Ü.)
Doç.Dr. Gülhayat SAYGILI (İ.T.Ü)**

TEMMUZ 2007

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, çok değerli katkılarıyla beni yönlendiren, bana her konuda yardımcı olan, her türlü desteği ve emeği esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. A. Nursen İPEKOĞLU'na teşekkür ederim. Çalışmalarımızda kullandığımız; hayvan kemiği, yumurta kabukları ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde ettikleri doğal hidroksiapatit ve Ca esaslı adsorbanları temin eden, Boğaziçi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Sabri ALTUNTAŞ ve Araştırma Görevlisi Makine Yüksek Mühendisi Mehmet İPEKOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim. AAS ölçümlerim sırasında her türlü yardımını ve desteğini gördüğüm değerli büyüğüm Kimya Yüksek Mühendisi Esra ENGİN'e ve deneysel çalışmalarım sırasında fikir ve yardımlarını esirgemeyen YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Doğan KARADAĞ'a içten teşekkürlerimi sunarım. Manevi desteğini her zaman hissettiğim, laboratuvar araç gereksinimlerimi tedarik eden çok değerli arkadaşım Fizik Yüksek Mühendisi İskender HANCI' ya ve İTÜ Kimya Mühendisliği ve Metalurji-Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyelerine ve eğitimimde katkısı olan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca her zaman olduğu gibi bu çalışmam sırasında da yanımda olan ve bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2007

Elif FİLİZ

1. İÇİNDEKİLER

2. KISALTMALAR

viii

TABLO LİSTESİ

ix

ŞEKİL LİSTESİ

xi

SEMBOL LİSTESİ

xiv

ÖZET

xv

SUMMARY

xvi

1. GİRİŞ

1

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

1

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

4

2. AĞIR METALLER

6

2.1 Ağır Metallerin Etkileri

10

2.2 Bazı Ağır Metaller, Kullanım Alanları ve Etkileri

13

3. ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR

17

3.1 Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler

17

3.1.1 Madencilik endüstrisi

17

3.1.2 Tekstil endüstrisi

18

3.1.3 Kağıt endüstrisi

19

3.2 Ağır Metal İçeren Eden Atıksuların Sınır Değerleri

19

3.3 Atıksuların Arıtılması

21

3.3.1

Fiz

iksel arıtım

21

3.3.2 Kimyasal arıtma

22

3.3.3

Bi

yolojik arıtma

24

3.3.4 İleri arıtma metotları

24

3.3.4.1 Azot ve fosfor giderme

24

3.3.4.2 Filtrasyon

25

3.3.4.3 Dezenfeksiyon

25

3.3.4.4 İyon değiştirme yöntemi

26

3.3.4.5 Ters osmoz yöntemi

26

3.3.4.6 Ultrafiltrasyon metodu

27

3.3.4.7 Adsorpsiyon

27

4. ADSORPSİYON

28

4.1 Adsorpsiyon Oluşumu

28

4.2 Adsorpsiyon Türleri

29

4.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

20

4.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

30

4.2.3 Değişim adsorpsiyonu

31

4.3 Adsorpsiyon İzotermi	31
4.3.1 Freundlich izotermi	31
4.3.2 Langmuir izotermi	32
4.3.3 BET izotermi	34
4.3.4 Diğer izotermi	35
4.3.5 İzoterm verilerinin kullanılması	36
4.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	37
4.4.1 Adsorbatın yapısının etkisi	37
4.4.2 sorbanın yapısının etkisi	Ad
4.4.3 'ın etkisi	pH
4.4.4 Sıc	38
4.4.5 aklığın etkisi	38
4.4.6 rışan iyonların varlığının etkisi	Ya
4.4.6 Temas süresinin etkisi	38
4.5 Adsorplayıcı Maddeler	39
4.5.1 Ak	39
4.5.2 tüf karbon	39
4.5.2 rümüş bitki turbası	Çü
4.5.3 Kitosan	40
4.5.4. Zeolitler	40
4.5.5 Kil	41
4.5.6 Endüstriyel atıklar	41
4.5.7 Tarımsal atıklar	42
5. KULLANILAN ADSORBAN VE GİDERİLEN AĞIR METALLER	44
5.1 Hidroksiapatit (HA)	44
5.2 Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanlarla Kullanılarak Giderilmeye Çalışılan Ağır Metaller	45
5.2.1 Çinko	45
5.2.1.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	45
5.2.1.2 Tabiatta bulunuşu	46
5.2.1.3 Kullanım alanları	46
5.2.1.4 Etkileri	46
5.2.2 Bakır	47
5.2.2.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	47
5.2.2.2 Tabiatta bulunuşu	48
5.2.2.3 Kullanım alanları	48
5.2.2.4 Etkileri	48
5.2.3 Kadmiyum	49
5.2.3.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri	49
5.2.3.2 Tabiatta bulunuşu	49
5.2.3.3 Kullanım alanları	50
5.2.3.4 Etkileri	50
5.3 Literatürde HA ile Yapılan Çalışmalar	51

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
6.1 Materyal ve Yöntem	52
6.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	52
6.1.2 Kullanılan araç ve gereçler	52
6.1.3 Kullanılan adsorbanlar	52
6.1.4. Kullanılan çözeltiler	53
6.2 Yapılan Deneyler	53
6.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	54
6.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	54
6.2.3. pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	54
6.2.4 Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	55
6.2.5 Yarışan İyonların Varlığı	55
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
7.1 Zn ⁺² Giderimi için Yapılan Çalışmalar	56
7.1.1 HA ile yapılan çalışmalar	56
7.1.1.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	56
7.1.1.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	57
7.1.1.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	58
7.1.1.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi	59
7.1.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	60
7.1.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	60
7.1.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	61
7.1.2.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	62
7.1.2.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi	63
7.1.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	64
7.1.3.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	64
7.1.3.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	65
7.1.3.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	66
7.1.3.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi	67
7.2 Cu ⁺² Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar	68
7.2.1 HA ile yapılan çalışmalar	68
7.2.1.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	68
7.2.1.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	69
7.2.1.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	70
7.2.1.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi	71
7.2.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	72
7.2.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	72

7.2.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	73
7.2.2.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	74
7.2.2.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi	75
7.2.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	76
7.2.3.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	76
7.2.3.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	77
7.2.3.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	78
7.2.3.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerine olan etkisi	79
7.3 Cd^{+2} Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar	80
7.3.1 HA ile yapılan çalışmalar	80
7.3.1.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	80
7.3.1.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	81
7.3.1.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	83
7.3.1.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine olan etkisi	84
7.3.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	85
7.3.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	85
7.3.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	86
7.3.2.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	87
7.3.2.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine olan etkisi	88
7.3.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	89
7.3.3.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	89
7.3.3.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	90
7.3.3.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi	91
7.3.3.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonundaki etkisi	92
7.4 İzoterm Çalışmaları	93
7.4.1 Zn^{+2} adsorpsiyon izotermi	93
7.4.1.1 HA ile yapılan çalışmalar	93
7.4.1.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma	94
7.4.1.3 Kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma	95
7.4.2 Cu^{+2} adsorpsiyon izotermi	96
7.4.2.1 HA ile yapılan çalışmalar	96

7.4.2.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma	97
7.4.2.3 Kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma	98
7.4.3 Cd ²⁺ adsorpsiyon izotermi	99
7.4.3.1 HA ile yapılan çalışmalar	99
7.4.3.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma	100
7.4.3.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma	101
7.5 Yarışan İyonların Varlığı	103
7.5.1 HA ile yapılan çalışmalar	103
7.5.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	104
7.5.3 Deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar	105
8. YARGILAR VE ÖNERİLER	106
3. KAYNAKLAR	113
EKLER	119
ÖZGEÇMİŞ	123

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
BaHAP	: Baryum hidroksiapatit
BET	: Brauner-Emmet-Teller İzotermi
CaHAP	: Kalsiyum hidroksiapatit
EDTA	: Etilen Diamin Tetradiasedik Asit
HA	: Hidroksiapatit
YK	: Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban
DK	: Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1 : Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler	9
Tablo 2.1 : Ağır Metallerin Vücuttaki Sistem ve Organlar Üzerindeki Etkileri ...	11
Tablo 3.1 :Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflara Göre Kriterleri	20
Tablo 7.1 :HA Miktarı ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	56
Tablo 7.2 :Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Zn^{+2} İyonu Konsantrasyonu ve % Adsorpsiyon Değerleri	57
Tablo 7.3 :pH Değişimi ile Adsorpsiyon Arasındaki İlişki	58
Tablo 7.4 :Başlangıç Konsantrasyonu ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	59
Tablo 7.5 :Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Zn^{+2} Adsorpsiyon Arasındaki İlişki	60
Tablo 7.6 :Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Zn^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri	62
Tablo 7.7 :pH Değişimi ile Zn^{+2} İyonu Giderimi Arasındaki İlişki	63
Tablo 7.8 :Başlangıç Konsantrasyonu ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	64
Tablo 7.9 :Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki .	65
Tablo 7.10 :emas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Zn^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri	66
Tablo 7.11 :pH Değişimi ile Zn^{+2} İyonu Giderimi Arasındaki İlişki	67
Tablo 7.12 :Başlangıç Konsantrasyonu ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	68
Tablo 7.13 :HA Miktarı ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	69
Tablo 7.14 :Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cu^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri	70
Tablo 7.15 :pH Değişimi ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	71
Tablo 7.16 :Başlangıç Konsantrasyonu ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	72
Tablo 7.17 :Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	73
Tablo 7.18 :Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cu^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri	74
Tablo 7.19 :pH Değişimi ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	75
Tablo 7.20 :Başlangıç Konsantrasyonu ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	76
Tablo 7.21 :Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	77
Tablo 7.22 :Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cu^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri	78
Tablo 7.23 :pH Değişimi ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	79
Tablo 7.24 :Başlangıç Konsantrasyonu ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki	

	İlişki	80
Tablo 7.25	:HA Miktarı ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	81
Tablo 7.26	:Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cd^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri	82
Tablo 7.27	:pH Değişimi ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	83
Tablo 7.28	:Başlangıç Konsantrasyonu ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	84
Tablo 7.29	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	85
Tablo 7.30	:Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cd^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri	86
Tablo 7.31	:pH Değişimi ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	87
Tablo 7.32	:Başlangıç Konsantrasyonu ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	88
Tablo 7.33	:Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	89
Tablo 7.34	:Temas Süresi ile Giderilen Cd^{+2} Konsantrasyonu	90
Tablo 7.35	:pH Değişimi ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki	91
Tablo 7.36	:Freundlich ve Langmuir İzotermi İçin Hesaplanan Korelasyon Katsayılar	102
Tablo 7.37	:Freundlich İzoterm Sabitleri	103
Tablo 7.38	:Langmuir İzoterm Sabitleri	103
Tablo 8.1	:Metal İyonlarının Adsorplanma Yüzdeleri ve Adsorpsiyon Kapasiteleri	111
Tablo A.1	:Sektörlere göre atıksuların alıcı ortama deşarj standartları	119

ŞEKİL LİSTESİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	:Farklı Sektörlerden Biyosfere Ağır Metal Yayınımı	7
Şekil 7.1	:Farklı Miktarlardaki HA Adsorbanının Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyondaki Etkisi	57
Şekil 7.2	:Temas Süresinin Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	58
Şekil 7.3	:pH'ın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	59
Şekil 7.4	:Başlangıç Konsantrasyonunun Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	60
Şekil 7.5	:Farklı Miktarlardaki Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	61
Şekil 7.6	:Temas Süresinin Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	62
Şekil 7.7	:pH'ın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	63
Şekil 7.8	:Başlangıç Konsantrasyonunun Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	64
Şekil 7.9	:Farklı Miktarlardaki Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	65
Şekil 7.10	:Temas Süresinin Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyondaki Etkisi	66
Şekil 7.11	:pH'ın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	67
Şekil 7.12	:Başlangıç Konsantrasyonunun Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	68
Şekil 7.13	:Farklı Miktarlardaki HA Adsorbanın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	69
Şekil 7.14	:Temas Süresinin Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	70
Şekil 7.15	:pH'ın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	71
Şekil 7.16	:Başlangıç Konsantrasyonunun Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	72
Şekil 7.17	:Farklı Miktarlardaki Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	73
Şekil 7.18	:Temas Süresinin Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	74
Şekil 7.19	:pH'ın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	75
Şekil 7.20	:Başlangıç Konsantrasyonunun Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	76
Şekil 7.21	:Farklı Miktarlardaki Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	77
Şekil 7.22	:Temas Süresinin Cu^{+2} İyonları Adsorpsiyonundaki Etkisi	78
Şekil 7.23	:pH'ın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	79
Şekil 7.24	:Başlangıç Konsantrasyonunun Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi ...	80
Şekil 7.25	:Farklı Miktarlardaki HA Adsorbanın Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	81
Şekil 7.26	:Temas Süresinin Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	82
Şekil 7.27	:pH'nin Cd^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	83

Şekil 7.28	:Başlangıç Konsantrasyonunun Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi ...	84
Şekil 7.29	:Farklı Miktarlardaki Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cd^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	85
Şekil 7.30	:Temas Süresinin Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	87
Şekil 7.31	:pH Değişiminin Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	88
Şekil 7.32	:Başlangıç Konsantrasyonunun Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi ...	89
Şekil 7.33	:Farklı Miktarlardaki Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cd^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi	90
Şekil 7.34	:Temas Süresinin Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	91
Şekil 7.35	:pH'ın Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi	92
Şekil 7.36	:Başlangıç Konsantrasyonunun Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi ...	93
Şekil 7.37	:HA ile Zn^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	93
Şekil 7.38	:HA ile Zn^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	94
Şekil 7.39	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	94
Şekil 7.40	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	95
Şekil 7.41	:Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	95
Şekil 7.42	:Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	96
Şekil 7.43	:HA ile Cu^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	96
Şekil 7.44	:HA ile Cu^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	97
Şekil 7.45	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	97
Şekil 7.46	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	98
Şekil 7.47	:Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	98
Şekil 7.48	:Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	99
Şekil 7.49	:HA ile Cd^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	99
Şekil 7.50	:HA ile Cd^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	100
Şekil 7.51	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	100
Şekil 7.52	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	101
Şekil 7.53	:Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi	101
Şekil 7.54	:Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi	102
Şekil 7.55	:Metal İyonlarının HA Üzerine Adsorbe Olma Rekabeti	104
Şekil 7.56	:Metal İyonlarının Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Üzerine Adsorbe Olma Rekabeti	104
Şekil 7.57	:Metal İyonlarının Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Üzerine Adsorbe Olma Rekabeti	105
Şekil 8.1	:HA ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Adsorban Miktarının Etkisi	106

Şekil 8.2	:HA ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında pH'nin Etkisi	106
Şekil 8.3	:HA ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	107
Şekil 8.4	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Adsorban Miktarının Etkisi	107
Şekil 8.5	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında pH'nin Etkisi	108
Şekil 8.6	:Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	109
Şekil 8.7	:Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Yapılan Çalışmalarda Adsorban Miktarının Etkisi	109
Şekil 8.8	:Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Yapılan Çalışmalarda pH'ın Etkisi	110
Şekil 8.9	:Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	110

SEMBOL LİSTESİ

a_L	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti
C_0	: Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
C_e	: Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu
C_s	: Adsorbatın çözeltideki doygunluk konsantrasyonu
$E^{\circ}_{(aq)}$	: Standart elektrot potansiyeli
K_F	: Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
K_L	: Adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti
m	: Adsorban miktarı
n	: Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu
q_0	: Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı
q_e	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı
$Q_{max}(K_L/a_L)$	: Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi
Q_s	: HA içine difüze olan katyon iyonlarının molar oranları
R_L	: Dağılma sabiti
x	: m kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarı
V	: Çözeltinin hacmi

DOĞAL KAYNAKLARDAN ELDE EDİLEN ADSORBANLARLA SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİ

ÖZET

Endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atıklar ve atıksuların çoğu ağır metal içermektedir. Ağır metaller, yerüstü ve yeraltı sularına karışmaları ve canlılar üzerinde oluşturdukları potansiyel riskler nedeniyle son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir. Ağır metaller, biyolojik olarak bozundurulamazlar ve canlı organizmasında birikmeye meyillidirler. Ağır metallerin bir kısmı yaşamsal faaliyetler için belirli konsantrasyonlarda gerekli olmalarına rağmen, yüksek konsantrasyonlarda çeşitli toksik özellik gösterirler.

Atıksulardan ağır metal gideriminde klasik yöntemler olan kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin, ağır metalleri tamamen giderememe, geniş hacimlerde atık çamur açığa çıkarma, maliyeti yüksek aksam ve donanım gerekliliği, toksik çamurlarının veya diğer atıklarının bertarafı için yüksek enerji gereksinimi vb. nedenlerden dolayı dezavantajları vardır.

Ağır metal gideriminde kullanılan diğer alternatif yöntemler; oksidasyon, indirgenme, çökeltme, membran ile filtre etme, iyon değişimi, elektrokimyasal işlemler, biyolojik prosesler ve adsorpsiyondur. Bu teknolojilerin tümünün kullanılıyor olmasına karşın, atıksulardan ağır metallerin gideriminde en uygun yöntem adsorpsiyondur. Adsorpsiyonla ağır metal gideriminde biyokütle, aktif karbon, balık kılçığı, zeolit ve kil vb. birçok katı adsorban olarak kullanılmaktadır. Farklı katıların adsorban olarak denenmesi sırasında geçtiğimiz yıllarda özellikle fosfatlı bileşiklerin kullanılması önem kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda sudan ağır metal gideriminde ve su kalitesinin iyileştirilmesinde fosfatlı bileşiklerin etkinliği gösterilmiştir. Fosfatlı bileşikler grubunda yer alan hidroksiapatit (HA, $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$) de, metal iyonlarını gidermede yüksek etkinliğe sahip bileşiklerden biridir.

Bu çalışmada, mezbaha işlemlerinin sonrasında atık olarak açığa çıkan hayvan kemiklerinden elde edilen HA ile yumurta ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen kalsiyum esaslı maddelerin, sulardan ağır metallerin giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER WITH ORGANIC BASED NATURAL ADSORBENTS

SUMMARY

Most of waste and wastewater resulting from industrial activities include heavy metals. Heavy metals have become a major subject because of their potential risks on living organisms and to contaminate ground and underground water. Heavy metals are not biodegradable and tend to accumulate in living organisms. Although some of these metals are essential for vital functions in trace concentrations, higher concentrations have various toxic effects.

The conventional techniques commonly applied for the removal of heavy metals from wastewater include chemical and physical methods. However, these methods have significant disadvantages, including incomplete metal removal, production of large volume of sludge, requirements for expensive equipment and monitoring systems, high energy requirements for disposal.

The other alternative methods for removal heavy metals from water and wastewater include oxidation, reduction, precipitation, membrane filtration, ion exchange, electrochemical operations, biological processes and adsorption. Among all the available technologies adsorption is the most suitable technique. Several solids are used as adsorbents for the removal of heavy metals such as biomass, activated carbons, fishbone, zeolites, clays, etc.. Among these solids phosphate minerals have gained increasing attention recently. Many studies have been carried out to evaluate the effectiveness of phosphate compounds on remediation of contaminated waters and soils. Hydroxyapatite (HA, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$), which is one of these phosphate compounds, is one of the chemicals having high effectiveness to remove heavy metal ions.

The aim of this study is to research the usability of HA obtained from animal bones from slaughterhouse waste and other calcium based substances obtained from sea and egg shells as adsorbents in the removal of heavy metals from water.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Sanayileşme hızının ve dünya nüfusunun artması ile teknolojiadaki ilerlemeler, çevre kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanılmayı sınırlandıracak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması su kirliliği olarak tanımlanabilir. Kirlenme olgusunun su açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve böylece kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşıntıyı bozması ile bünyesinde bulundurabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadır [1].

Su kirliliğinin nedenlerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

- a) Tarımsal faaliyetlerin neden olduğu kirlilik: Her türlü tarımsal faaliyet sonucu ortaya çıkan katı ve sıvı atıkların neden olduğu kirliliktir. Bunun yanı sıra erozyon, tarım toprağının en verimli ve tarıma uygun olan üst kısmının sürüklenerek bazı su kaynaklarına yığılmasına neden olur. Göllerin, limanların, baraj göllerinin, göletlerin tabanları taşınan toprakla örtülür ve su kütlelerinin kullanma ömürleri kısalmır.
- b) Bitki besin maddelerinin oluşturduğu kirlilik: Tarla tarımında verimin artması, bitki besin maddelerinin kullanımına bağlıdır. Azot ve fosfordan oluşan yapay gübreler toprağa karışıp su kaynaklarını kirletirler. Azot ve fosfor belli miktarlar içinde tüm canlılar için yararlı olan kimyasallardır. Ancak, yüksek miktardaki azot, zehirlenmeye neden olmakta ve toplu balık ölümlerine yol açmaktadır.

- c) Hayvan atıklarının oluşturduğu kirlilik: Hayvancılık yapılan yerlerde hayvan barınaklarının yağışlarla yıkanmasıyla oralandaki hayvan artıkları yüzey sularına karışırlar. Ayrıca tarlalara serilen gübrenin de yağışlarla yüzey sularına karışması, su kaynaklarının kirlenmesinde önemli bir etkidir.
- d) Tarımsal mücadele ilaçlarından kaynaklanan kirlilik: Tarla ve bahçe tarımında yetiştirilen ürünlerin niteliğinin ve niceliğinin artması, bu bitkilere zarar veren yaban otları, asalaklar ve böceklerin yok edilmesi için kullanılan ilaçlar yağışlarla su kaynaklarına karışırlar. Tarımsal mücadelede kullanılan kimyasal ilaçlar kalıcı özelliğe sahiptirler.
- e) Sanayi faaliyetlerinin neden olduğu kirlilik: Sanayinin çevre sorunlarının ortaya çıkışındaki ağırlıklı etkisi, su kirliliğinde de kendini göstermektedir. Çeşitli sanayi faaliyetleri sonucunda oluşan atık ve toksik ağır metaller doğrudan su kirliliğine yol açarlar. Özellikle petrol rafineri atıkları, kağıt, metal kaplama, deterjan, gıda, plastik, ilaç ve deri sanayii atıkları ve atıksuları ağır metal bakımından başta gelen kirleticilerdir [2].

Ağır metaller veya diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici tesir yapmakta ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır. Metallerin birincil etkisi sucul bitkiler ve hayvan organizması üzerinedir. Fakat yiyeceklerdeki biyobirikimi ve biyokonsantrasyonu ile sonuçlanan ikincil etkilerine de günümüzde sıkça rastlanmaktadır. Bu durum sucul olmayan türlerin de toksik olarak etkilenmesiyle sonuçlanmaktadır.

Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirlileme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir [3,4].

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonunun kimyasal olarak

çöktürülmesine dayanır. Ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler atık sudaki aşırı metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelere azaltmak için kullanılır. Ancak endüstriyel atık suların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması bu metaller için ikincil kullanımda bir kaynak oluşturabilir [5].

Atık sulardan ağır metal gideriminde günümüzde kullanılan en yaygın yöntemler: çöktürme, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon, elektrokimyasal işlemler ve adsorpsiyondur. Özellikle aktif karbon, sulu çözeltilerden metal iyonları gideriminde oldukça etkili bir adsorban olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması araştırmacıları maliyeti daha düşük adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla çalışılan adsorbanlar arasında çeşitli endüstriyel atıklar (kül, çamur, lignin, vb.) ile tarımsal atıklar (ağaç kabukları, muz, pirinç kabuğu, yer fıstığı kabuğu, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları, vb.) yer almaktadır [6].

Bu atıkların içinde hayvancılık faaliyetleri sonrasında açığa çıkan hayvan kemikleri, yumurta kabukları ve deniz canlılarına ait kılçık ve kabuklar da yer alır. Türkiye, tarım ve hayvancılık bakımından bölge ülkeleri arasında önemli bir konuma sahiptir. 2005 yılında ülkenin büyükbaş hayvan mevcudu yaklaşık 11 milyon, küçükbaş hayvan mevcudu da 34 milyon civarındadır. Buna paralel olarak kesilen küçükbaş ve büyükbaş hayvan mezbaha kalıntıları çok fazladır. Aynı şekilde kesilen kümes hayvanlarından geriye kalan kemiklerin, gıda sanayinde kullanılan yumurta kabuklarının, avlanan deniz hayvanlarından arta kalan kılçık ve kabukların da çevresel açıdan atık olarak ortaya çıkacağı bilinen bir gerçektir.

Kesilen bir hayvanın baş, bacaklar, deri, kuyruk ve bütün iç organları (böbrek ve yağları hariç) çıktıktan sonra kalan kısmına karkas denilmektedir. Bir büyükbaş hayvanda karkastaki kemik oranı %20, küçükbaş hayvanda %30, kümes hayvanlarında % 40'tır ve balıklardaki kılçık oranı da yaklaşık % 0'dur. Bir yılda kesilen hayvan sayısı ve avlanan balık miktarı ile bu oranlar çarpıldığında, elde edilen atık kemik ve kılçık miktarlarının ve sanayide atık olarak düşünülen yumurta kabuklarının değerlendirilerek ekonomiye kazandırılması, kaçınılmaz bir yol halini almıştır. Bu ürünlerin gereken şekilde değerlendirilememesi, et sanayii ve ülke ekonomisi için büyük bir kayıptır. Bu nedenle, hayvancılık sektöründe önemli bir endüstriyel atık olarak ortaya çıkan büyükbaş, küçükbaş hayvan ve tavuk kemikleri ile balık kılçıkları ve yumurta kabukları, çeşitli geri dönüşüm tesislerinde gıda

maddeleri tüzüğüne uygun pişirme-presleme-kırma-öğütme gibi işlemlerden geçirilerek kemik unu, et-kemik unu ve balık unu haline getirilmekte, yem sanayiinde ve gübre sanayiinde önemli girdiler olarak kullanılmaktadırlar [7].

Endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atıksuların içerdikleri ağır metallerin, yüksek toksisite ve kanserojen olmalarından dolayı alıcı ortama verilmeden önce giderilmeleri gerekmektedir. Tarımsal ve endüstriyel atıkların adsorban olarak ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük adsorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada, atık sulardaki ağır metallerin hayvan kemiği, yumurta kabuğu ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, doğal bir adsorban olarak düşünülen hayvan kemiğinden elde edilen kalsiyum hidroksiapatitin, yumurta kabuğu ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbanın adsorpsiyon kabiliyetinin tespit edilmesi ve atık sulardan ağır metal gideriminde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Ayrıca önemli bir endüstriyel atık olarak karşımıza çıkan büyükbaş hayvan kemiklerinin, yumurta ve deniz kabuklarının değerlendirilmesi ve farklı alanlarda kullanılabilecek yeni ve doğal bir adsorban eldesinin araştırılmasıdır. Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} çözeltilerindeki ağır metallerin bu doğal malzemeler üzerindeki adsorpsiyonu AAS Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile incelenmiştir. Yukarıdaki amaç doğrultusunda aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

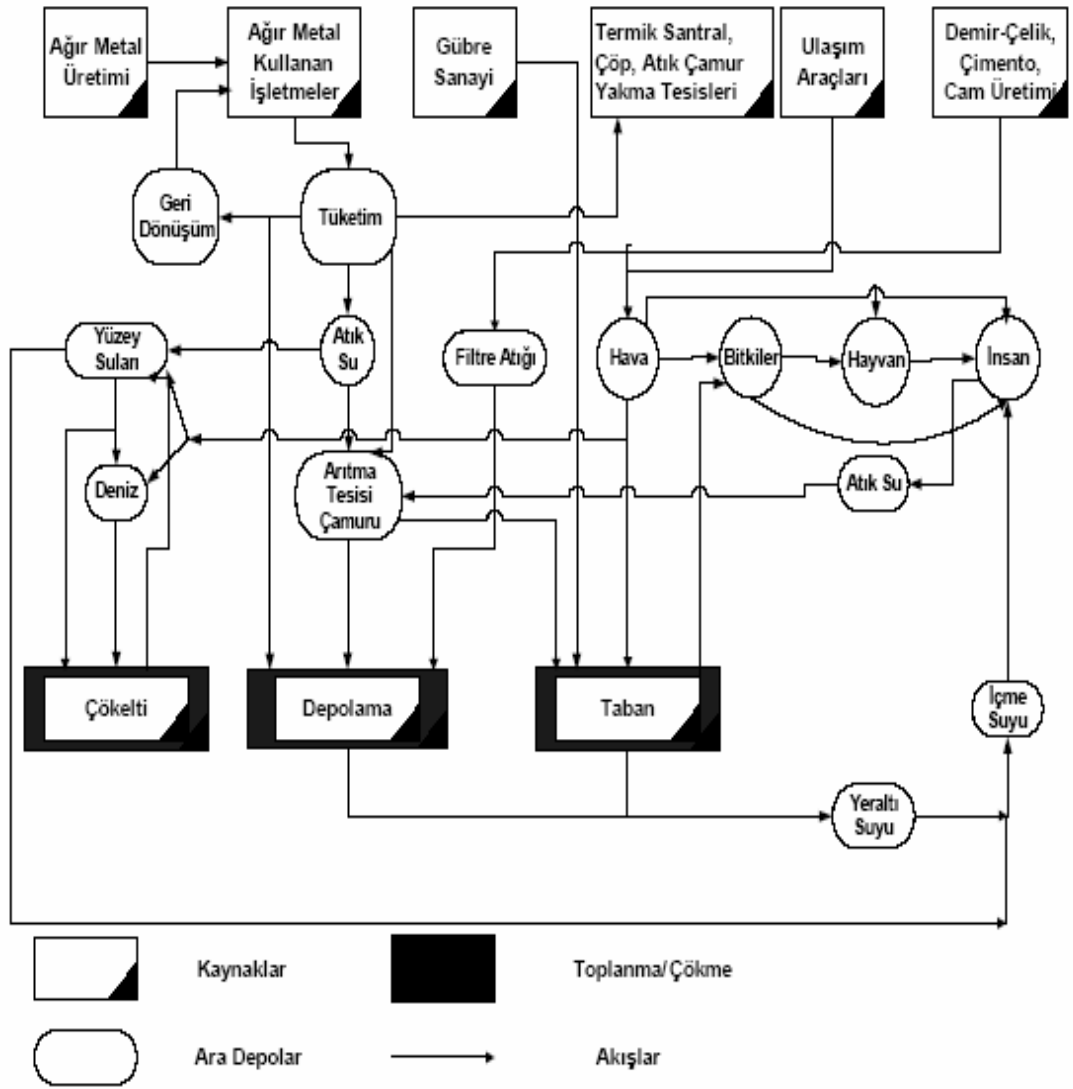
2. kısımda; ağır metallerin tanımı, çevreye ve kişiye etkileri hakkında bilgi verilmiştir.
3. kısımda; endüstriyel kaynaklı atıksular, atıksuların deşarj edilmeden önceki sınır değerleri ve atıksuların arıtma yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.
4. kısımda; adsorpsiyon tanımı yapılmıştır. Adsorpsiyon oluşumu, türleri ve izotermelerinden bahsedilmiş, adsorpsiyona etki eden faktörler ve adsorbanlar hakkında bilgi verilmiştir.

5. kısımda; deneysel çalışmalar sırasında kullanılan adsorbanlar ve bu adsorbanlarla giderilmeye alışılarn ağıır metaller hakkında bilgi verilmiştir.
6. kısımda yapılan deneyler, 7. kısımda deneylerin sonuçları ve tartışmalar ve 8. kısımda yargılar ve öneriler verilmiştir.

2. AĞIR METALLER

Düzensiz şehirleşme, kontrolsüz nüfus artışı ve endüstrinin plansız gelişmesi sonucunda açığa çıkan ve kirliliğe neden olan maddelere *atık* denir. Bu atıklar, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik özellikleri olan, girdikleri ortamın özelliklerini bozarak değişime uğratan katı, sıvı, gaz halindeki maddeler olarak tanımlanır. Sınıflandırılmaları ne olursa olsun, aralarında solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılamayarak girdiği ortamda birikerek uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmemeleri için kesin önlem alınması gereken atıklar ise *tehlikeli ve zararlı atıklar* sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir [8].

Ağır metaller, endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan atık sularında, çöp sızıntı sularında ve maden sahalarından yağmur vs. nedenleri ile sızan sularda bulunur. Bu sular göl, nehir, yeraltı suları gibi alıcı ortamlara karışır ve sedimentlerde birikir. Dolayısıyla deşarj noktasından kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden korurlar. Metalik kirlilik, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle parçalanamamaktadır. Ancak metal bileşikleri bulundukları ortamlarda diğer metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler. Bu dönüşme esnasında ise, bazen bir metalin zehirli ya da suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir. Şekil 1.1’de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1: Farklı Sektörlerden Biyosfere Ağır Metal Yayınımı [10]

Atıksuda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözülmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Burarlardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve bünyede birikirler [9,10].

Atıksularda bulunabilecek ağır metaller, organik bileşikler gibi biyolojik olarak bozundurulamazlar. Bazı ağır metallerin yaygın kullanımları onların atıksu içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Çeşitli endüstrilerin atık sularında bünyesinde yüksek miktarda bulunan bu ağır metaller “öncelikli kirleticiler” listelerinde yer almaktadır. Özellikle kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrileri atık ve atıksularında ağır metal konsantrasyonları yüksektir [11]. Çeşitli endüstrilerde kullanılan ve atıksularında rastlanılan metaller Tablo 1.1’de verilmiştir [9].

Tablo 1.1: Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler [9]

Endüstri Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Metal Alaşımı	■		■	■	■	■			■		■	■	■	■		■			■
Bateri ve Pil Üretimi		■						■	■		■	■		■					■
Tarım	■							■	■						■	■			
Seramik ve Cam Üretimi	■			■							■	■		■			■		
Kimya, İlaç, Dişçilik	■		■		■	■		■		■		■	■	■	■			■	■
Kaplama			■		■	■				■		■			■				■
Elektronik Cihaz Üretimi		■						■					■						
Gübre	■		■		■			■	■		■	■							■
Fosil Yakıt Yakımı	■		■					■				■	■	■					
Madencilik	■	■	■		■	■		■	■		■	■	■	■		■	■		■
Boya ve Pigment	■		■	■	■	■					■	■	■	■		■			■
Petrol Rafinasyonu	■			■	■	■					■	■						■	■
Makine						■	■					■							
Plastik Üretimi			■									■							
Kağıt Üretimi					■	■		■				■							
Tekstil	■				■	■													

2.1 Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu ağır metaller arasında en önemlileri Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V ve Zn sayılabilir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdukları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyobirikim) de söz konusudur. Biyobirikim, zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanması, metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır [12].

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metallerin, biyolojik reaksiyonlara katıldıkları için organizma yapısında belirli bir miktarda bulunmaları gereklidir ve düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Yaşamsal olmayan ağır metaller ise düşük konsantrasyonlarda bile çeşitli sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı, alınan organizmaya göre değişir. Örneğin nikel bitkiler için zararlı iken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin konsantrasyonu, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı) bağlı olarak değişir [10].

Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur. Ağır metallerin etkili olduğu sistemler ve zararları Tablo 2.1’de gösterilmiştir [9].

Tablo 2.1: Ağır Metallerin Vücuttaki Sistem ve Organlar Üzerindeki Etkileri

Ağır Metal(ler)	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb ⁺²	Merkezi sinir sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg, As	Üretim sistemleri	Çocuk düşürme
Pb Cd As	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması Hafif anemi (kan eksikliği) Anemi
Cd As Hg Se Zn Cu	Solunum Sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronjit etkileri Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
Cd Se Zn	İskelet	Osteomoloz Dişlerde çürüme Adele, eklem ağrıları
Cd, As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

Cr, Hg, Pb, Cd, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, silikat ve mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Suda çözünürlükleri oldukça düşüktür ve suda çok az bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksiktir. Mangan ve demir, ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar. Katyon olarak manganın stabilite sınırı alabalık için 75 mg/L; sazanlar için 600 mg/L'dir. Litrede 0,5 demir veya mangan içeren içme suları, mürekkep tadını vermektedir. Demir de mangan gibi, zehirsiz sayılmaktadır. Buna rağmen sulardaki yüksek demir konsantrasyonu mikrofloranın büyük ölçüde değişmesine neden olur. Demir oksit, demir hidroksit ve iki değerlikli demir bileşikleri fazla zararlı değildir. Çeşitli demir bileşikleri sert olmayan sularda pH'yı düşürmek suretiyle balıklara zehir etkisi yapmaktadır. Demir hidroksit balıkların solungaçlarını tıkararak ölmelerine neden olur. 1 mg Fe/L balıklar için zararlı bir konsantrasyondur. İçme sularında ise 0,5 mg Fe/L, renk ve tat ile anlaşabilecek bir konsantrasyondur. Nikelin zararlılık sınırı balıklar için 1-5 mg/L, balkılara yem olan küçük su canlıları için 3-4 mg/L'dir. 6 mg Ni/L sularda mikrobiyolojik olayları inhibe edebilir. Krom, kirlenmiş sularda hem katyon, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon

formu katyon formundan daha etkilidir. Balıklar için toksite sınırı 28-80 mg Cr/L, içme suyunda ise 0,05 mg Cr/L'dir. Kirlenmiş sulardaki kurşun konsantrasyonu 0,1 mg/L'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Hassas balıklar için 0,1-0,2 mg Pb/L toksisite sınırını teşkil eder (sert sularda bu sınır 1 mg Pb/L'dir). Belirli konsantrasyonlarda çinko, sulardaki mikroflorayı olumsuz yönde etkilemektedir. Balıklar için toksite sınırı 0,3 mg/L'dir. Bakır ve nikel, çinkonun zehirleyici etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/L düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir. Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüyen organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çöker. Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Alabalıklar toksite sınırı 0,14 mg Cu/L'dir. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. 2,5 mg Cu/L yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0,05 mg Cu/L bulunmalıdır. Civa ve bileşikleri hem endüstriyel kaynaklarından hem de tohumlarda kullanılan ilaçlardan sulara karışmaktadır. Civa mikrofloraya kuvvetli zehir etkisi yapar. 100 mg Hg/L mikrobiyel aktivitenin durmasına neden olur. Balıklar için öldürücü konsantrasyonlar 0,25 mg Hg/L (alabalık) ile 0,80 mg Hg/L (sazan) arasında değişmektedir. Yapılan araştırmalar sonucu, su ürünlerinde civa birikim düzeyinin yükselmesi ile birlikte, akut ve kronik civa zehirlenme olaylarında da artışın söz konusu olacağı bildirilmiştir.

Ağır metallerin toksisitesi, pH, çözülmüş oksijen, sıcaklık, balığın büyüklüğüne oranla çözeltinin hacmi, çözeltinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjetik etki gibi faktörlere bağlıdır. Suyun pH'ı en önemli faktör olabilir. Tatlı sular deniz suyundan biraz daha zayıfça tamponlanmıştır ve bu işlem görmüş tatlı su sistemlerinde ağır metal toksisitesinin etkileri görülür. Ağır metallerin destile ve yumuşak sularda sert ve bazik sulara göre daha toksik olduğu sanılmaktadır. Yüksek miktarda çözülmüş oksijen bakırın toksik etkilerini bir dereceye kadar azaltarak solunumu kolaylaştırır. Su yüzeyinin kuvvetli bir şekilde karıştırılması suyun pH'ını düşürür ve bakırın çözünür halde tutacak olan serbest CO₂ birikimini önler. Sıcaklık artışı ağır metallerin balıklara karşı olan toksikliğini çoğaltır. Kurşun tuzlarının toksisitesi su miktarı azaldıkça ve balığın büyüklüğü arttıkça azalır. Ayrıca kurşun, salgıyla balık üzerinde çöktürülerek zehirliliği giderilir. İşleme sokulan suyun sık sık değiştirilmesi de toksisiteye etki eden bir faktördür. Eğer su değiştirilmezse balıklar salgı salarak metal iyonlarını çöktürerek kısmen toksisiteyi azaltırlar. İki ağır metal ya da bir ağır metalle başka bir madde arasındaki sinerjik etkiye gelince örneğin

bakır-çinko kombinasyonları bazen tek başına çinko veya bakırdan daha zehirlidir. Başka bir örnek ise bakır ile amonyaktır; bakır(II) iyonlarının amonyağı karşı affinitesi büyüktür. Bu iyonlar NH_3 ile birleşerek $([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2})$ bakırtetramin kompleksi verirler [13,14].

Atıksuyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağılı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğınden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma amurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Ayrıca ağır metaller, bitki gelişimini ve polen oluşumunu önemli bir biçimde etkilemektedir. Aktif olarak hareket halinde olmayan bitkilerin, topraktaki ağır metaller kadar havadaki ağır metallerden de etkilendiğı görölmüşdür. Yapılan araştırmalar, ağır metallerin bitkilerin büyümesini durdurduğunu ve polen oluşumunu engellediğini göstermektedir [15,16].

2.2 Bazı Ağır Metaller, Kullanım Alanları ve Etkileri

Cıva ve Bileşikleri;

Cıvalı alaşımlarda, klor ve kostik soda üretimlerindeki katotlarda, cıva gazlı lambalarda, ayna kaplamalarında, ısıtıcılarda ve elektrikli aletlerin üretiminde kullanılır. Kağıt ve klora alkali endüstrisi atık sularında doğal ortama karışan cıva ve bileşikleri mikrobiyal aktivite sonucunda canlı bünyesi için zararlı olan metil cıvaya dönüşmektedir. Bir başka cıva kirletici kaynağı ise endüstrilerden açığı çıkan cıva emisyonlarıdır. Hidrolojik döngü esnasında kimyasal dönüşümler sonucu asit yağmurlarının içinde Hg ve Hg^{+2} formunda yeryüzüne döndüğü bilinmektedir. Cıva, metalik, organik ve anorganik cıva olmak üzere 3 formda bulunur. Bunlar arasında en az toksik olan anorganik cıvadır. Cıva buharı, solunum yolu ile alındığı zaman akciğerde birikir ve akciğer kanserine neden olabilir. Alkali cıva bileşikleri, kararlı ve yüksek derecede toksiktirler. Vücuda alındıklarında dokularda birikebilmektedir. Dolayısıyla hücre parçalanması ve kromozomal bozukluklara sebebiyet verebilmektedir. Metalik cıva, deniz sedimantasyonlarında anaerobik şartlarda Clostridium, Chlearium bakterileri yardımıyla metil ve dimetil türevlerine dönüşerek

balık ölümlerine neden olmaktadır. 0,001 mg/L'den bile daha düşük konsantrasyondaki organik cıva bileşikleri deniz ve tatlı su fotoplanktonlarının fotosentez randımanını düşürmekte, bazı alglerinin ve su bitkilerinin bünyelerinde birikerek yüksek konsantrasyonlarda ölümlere neden olmaktadır [3,17].

Kurşun ve Bileşikleri;

Pil ve akü üretiminde, boya endüstrilerinde kullanılır. Kurşun, genelde eritilirken çıkan tozda, boya hazırlama endüstrileri atıksuyunda, depolanan veya atılan pillerde, şehir içi trafiğin yoğun olduğu saatlerde maksimum seviyede olmak üzere egzosttan çıkan emisyonunda bulunur. Kurşun, toprak ve bitkilerde eser miktarlarda bulunur. Kurşunun insan sağlığı üzerinde çok önemli etkileri vardır. Kurşunun absorbe edilmesi yavaş olmasına rağmen girdiği ortamda birikmeye meyillidir. Vücutta alyuvarlar tarafından harekete geçirilir; karaciğer ve böbreklerde birikebilir, kemik dokularına, dişlere ve beyne dağılır. Kemiklerde hemen zehirli etkisini göstermez; ileri yaşlarda veya kortizon tedavilerinde etkin bir şekilde zararı ortaya çıkar. Sinir sistemi bozuklukları, kansızlık ve kolit ağrıları başlıca belirtilerdir. Kurşun, bitkilerin köklerinden alınır ve bitki zehirlenmesine neden olur. Hayvanlar ise kurşunu solunum veya kurşunlu bitkiyi yiyerek alır. Hayvanlarda kurşun zehirlenmesinin ilk belirtisi kansızlık, çocuklarda ise merkezi sinir sistemi bozukluklarıdır [5,9].

Krom ve Bileşikleri;

Metal alaşımlarında, metal kaplamalarında, rezistanslarda, paslanmaz çeliklerde, otomotiv ve cihaz aksesuarlarında koruyucu olarak, nükleer araştırmalarda ve anorganik pigmentlerin bileşiminde kullanılır. Deri endüstrisi atıksularında Cr III ve Cr VI tuzları halinde bulunur. Cr III daha az toksik özelliktedir, kloroplastın yapısını onarıcı özelliğe sahip olduğundan bitkilerin büyümelerinde pozitif etki yapar [3].

Arsenik ve Bileşikleri;

Arsenik, metalurji, cam ve seramik, tabaklama, boya, petrokimya endüstrilerinde açığa çıkan atık suların içerisinde mevcuttur. Çözeltilerde genellikle arsenit (AsO_2^-) ve arsenat (AsO_4^-) şeklinde bulunur. Ortamdaki çözünmüş oksijen yardımıyla tüm iyonlar arsenata yükseltgenirler. Arsenik bileşiklerinin en toksik olanı arsenik trioksittir. Vücuda alındığında kemik, kas, deri ve az miktarda karaciğer ve böbreklerde birirmektedir. Arsenik zehirlenmeleri sonucu sinirlerde ve sindirim sisteminde iltihaplanmalar, siroz, kemik iliği hasarları, değişen deri pigmentasyonları

ve böbrek dejenerasyonları görülebilmektedir. Arsenik triklorür ve türevleri tahriş edici özelliktedir. Arsin gazı şiddetli kan zehirleyicidir [18].

Gümüş ve Bileşikleri;

Gümüşnitrat üretiminde, gümüş kaplamalı elektronik cihazlarda, su arıtma ve sterilizasyon cihazlarında, bazı güç kaynaklarında, su destile cihazlarında, reflektör farlarda, düşük sıcaklık alaşımlarında, diş, tıp, kuyumculukta kullanılan aletlerde, fotokopi ve röntgen cihazlarında kullanılır. Atık sularda gümüş bulunan endüstrilerden en önemlisi galvontechnik yöntemi ile metal kaplama endüstrileridir. Bu yöntemle siyanürlü suda gümüş, metal üzerine kaplanır. Daha sonra içinde 0,1-0,5 g/L gümüş ve 0,2-0,6 g/L toplam siyanür bulunan durgun yıkama banyolarında yıkanır. Gümüş ve bileşikleri kaş, saç ve deride renk açılmasına neden olur.

Nikel ve Bileşikleri;

Nikel, kaplama, seramik, sırlama ve motorlu taşıt ve uçak endüstrileri atıksularında bulunur. Bunun yanı sıra çeşitli alaşımlar, metal para, pil, mıknatıs, elektrik kontağı ve elektrot, buji ve makine parçaları yapımında kullanılır. Yağ ve diğer organik maddelerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Nikeltettrakarbon, nikel türevlerinden en zehirli olanıdır. İnsanlarda çeşitli deri rahatsızlıklarına neden olur. Nikel buharlarının solunması, akciğerden hızlı absorbe olarak solunum yollarını tahriş etmeye neden olur. Akut zehirlenmelerinin erken dönemlerinde baş ağrısı, baş dönmesi ve kusma görülür. Daha ağır durumlarda 12-36 saat içinde nefes darlığı, akciğer dokusunda sıvı toplanması, ciltte morluklar oluşması, akyuvar sayısının artması ve vücut ısısının yükselmesi görülür.

Kalay ve Bileşikleri;

Tarımda böcek ve mantar ilaçlarında, deniz araçlarında pas önleyici boyalarda ve kalay kaplamada kullanılır. Trialkilkalay, kalay bileşikleri içinde en zehirli olanıdır. Bitki ölümlerine ve hayvanlarda merkezi sinir sistemlerinin bozulmasına neden olur.

Berilyum ve Bileşikleri;

Nükleer reaktörlerin ve roketlerin üretiminde kullanılır. Be, doğada kömürün yanması sırasında açığa çıkan atık gaz içerisinde bulunmaktadır. Berilyum, çeşitli cilt rahatsızlıklarına ve solunum yollarında tahrişe neden olur. Yüksek

konsantrasyonlarda ciğerlere yerleşir, *Berylliosis* adlı akciğer hastalığına neden olur. Bu hastalık daha sonra akciğer kanserine ve kemik iliği kanserine dönüşebilir.

Vanadyum ve Bileşikleri;

Çelik ve demir alaşımlarında ve seramik endüstrilerinde boya maddesi olarak kullanılır. Bazı petrol ürünlerinin yanmasıyla atmosfere yayılır. Vanadyum ve bileşikleri insanlarda nefes darlığı, göğüs ağrı ve öksürük nöbetlerine neden olur. Hayvanlarda ise deriye yerleşerek hayvanların deri solunumunu engeller [3,9].

3. ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR

Su kirliliğinin en önemli nedenleri; endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atıksuların herhangi bir işleminden geçirilmeden alıcı ortamlara verilmesidir. Bu atıksuların içerdikleri çeşitli ağır metaller, tuzlar, pestisitler ve deterjanlar, sularda kimyasal ve fiziksel değişikliklere neden olur. Endüstrilerin çıkardığı atıklar, çevredeki tarım arazilerini etkilemekte, ormanları tahrip etmektedir, mevcut ve potansiyel yeraltı ve yerüstü su kaynakları kirlendiğinden, bu kaynakların içme ve sulama amacıyla kullanım olanakları azalmaktadır. Tesislerin etki alanı içindeki tarım işletmelerinde kirliliğe, toprakta iz element ve ağır metal birikimine, yetiştirilen ürünlerin verim ve kalitelerinde kayıplara, yetiştirilebilecek ürün sayısının azalmasına, yetiştirilen ürünlerde bazı mikro besin maddelerinin toksik düzeylere ulaşmasına ve tarım arazilerinin değerlerinin düşmesine neden olabilmektedir. Sanayinin neden olduğu olumsuzluğa bağlı olarak üreticilerin geliri ve bireylerin sağlığı ve mal varlıkları olumsuz etkilenmektedir [19].

3.1 Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler

Endüstrinin her dalında farklı üretim işlemleri uygulanmakta, çeşitli maddeler kullanılmakta ve bu kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı atıklara karışmaktadır. Her endüstri atığı kendine göre bazı özellikler taşımakta ve doğayı farklı şekillerde etkileyip yaşam dengesini bozmaktadır.

3.1.1 Madencilik endüstrisi

Madencilik faaliyetlerinde atık yönetiminin farklı aşamalarında doğru ve yeterli tedbirler alınmadığı takdirde su kirliliği görülebilir. Su kirliliği sorununu önemli kılan başlıca neden suların hareketli olmasıdır. Kirlilik, akıntılar ve nehirler yoluyla yüzeyden taşınabileceği gibi, sızma ve süzülme yollarıyla yeraltı sularına karışarak da taşınabilir. Örneğin, yağmur sularının veya madencilik faaliyetleri sonucu oluşan suların atığa sızması çözünmeye neden olabilir. Bu yolla oluşan özüt (liç), sülfid oksidasyonuna ve asit oluşumuna ve böylece ağır metallerin çevreye yayılmasına neden olur.

Su kirliliğine sebep olan ağır metaller zehirli maddeler olarak ilk akla gelenlerdir. Tesis atığı içinde bulunan metaller ve diğer elementlerin büyük çoğunluğu, canlılar için zehirleyici özellikte maddelerdir. Bunlar arasında özellikle bor, kadmiyum, krom, berilyum, antimon, gümüş, mangan, nikel, selenyum, titanyum, uranyum, vanadyum, çinko ve alüminyum en önemlileridir. Bu maddeler, derişimlerin sınır değerleri aşması halinde öldürücü etki yapabilirler [20].

3.1.2 Tekstil endüstrisi

Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler ve toksik bileşikler içirme olasılığının yüksek olması alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık suların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularına uygulanan mevcut renk giderme yöntemleri rengin çamurda yoğunlaştırılması veya renkli moleküllerin kısmen ya da tamamen parçalanmasını içermektedir. Boya giderimi için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kullanılması özellikle atık su hacmi küçük olduğunda etkili olmaktadır. Kimyasal çöktürme yönteminde kullanılan kimyasalların maliyeti ve oluşan çamur problemi şüphesiz yöntemin en büyük dezavantajıdır. Oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan faktör ise toksik yan ürünlerin oluşma potansiyelidir. Fiziksel yöntemler içinde yaygın şekilde kullanılan adsorpsiyon yönteminde aktif karbon kullanımı arıtım veriliği açısından etkili olurken malzemenin pahalı oluşu ve rejenerasyon ihtiyacı dezavantaj oluşturmaktadır. Daha ucuz adsorbanların kullanımı rejenerasyon ihtiyacını ortadan kaldırırken bertaraf edilmesi gereken atık problemi doğmaktadır. Diğer bir fiziksel yöntem olan membran filtrelerde, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı gibi dezavantajlar söz konusudur. İyon değıştiriciler için en büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir [21,22,23].

3.1.3 Kağıt endüstrisi

Kağıt endüstrisi, çeşitli gazlar, sıvılar ve katı atıklar oluşturması bakımından çevreye en fazla kirlilik veren endüstrilerden biridir. Bu özelliklere sahip atıksuların; akarsu, deniz veya diğer alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atıksu yönetmeliklerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belli oranda arındırılmaları gerekmektedir. Aksi halde deşarj edildikleri sularda suyun oksijenini tüketmekte ve içerdiği maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadırlar. Kağıt endüstrisi atıksuları, arıtımı en zor yapılabilen atıksulardandır. Bunun nedeni, proses esnasında farklı yapılarda maddelerin kullanılması ve bu bileşiklerin atık suda belirgin olarak bulunması, ayrıca; alıcı ortamlara verilen atıksuyun debisinin çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu gibi endüstriyel atıksularda zararlı bileşiklerin yanı sıra renkliliğin giderilmesinde, koagülasyon, sedimentasyon, flotasyon, adsorpsiyon ve elektrokimyasal işlemler etkili bir şekilde kullanılabilir [24].

3.2 Ağır Metal İçeren Eden Atıksuların Sınır Değerleri

25687 sayılı, 31 Aralık 2004 tarihli Resmi Gazetede yayınlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”, 2872 sayılı Çevre Kanununa uygun olarak hazırlanmış olup, amacı ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi biçimde kullanımının sağlanması ve su kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliğinin kontrolü esaslarının belirlenmesi için gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koymaktadır. Bu yönetmelikte, kıtaiçi su kaynakları ile atıksuların organik, inorganik, fiziksel ve kimyasal parametrelerin sınır değerleri verilmiştir.

Kararlarda bütün yapay ve doğal yeraltı ve yüzeysel sulara, denizle bağlantısı olan su kaynaklarında ise, tatlı su sınır noktasına kadar olan sulara *kıtaiçi su kaynağı* denilmektedir. Bu sular kalitesine göre dört sınıfa ayrılmaktadır:

- Sınıf I : Yüksek kaliteli su,
- Sınıf II : Az kirlenmiş su,
- Sınıf III : Kirli su,
- Sınıf IV : Çok kirlenmiş su.

Kıtaiçi su kaynaklarının sınıflara göre kriterleri aşağıda Tablo 3.1’de gösterilmiştir [8].

Tablo 3.1: Kıtaçi Su Kaynaklarının Sınıflara Göre Kriterleri

Su Kalite Parametreleri	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve İnorganik Kimyasal Parametreler				
1. Sıcaklık °C	25	25	30	>30
2. pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-9,9	6,0-9,0 dışında
3. Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L)	8	6	3	>3
4. Oksijen doygunluğu (%)	90	70	40	40
5. Klorür iyonu (mg Cl/L)	25	200	400 ^b	>400
6. Sülfat iyonu (mg SO ₄ /L)	200	200	400	>400
7. Amonyum azotu (mg NH ₄ /l)	0,2 ^c	1 ^c	2 ^c	>2
8. Nitrit azotu (mg NO ₂ /L)	0,02	0,01	0,05	>0,05
9. Nitrat azotu (mg NO ₃ /L)	5	10	20	>20
10. Toplam fosfor (PO ₄ /L)	0,02	0,16	0,65	>0,65
11. Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5.000	>5.000
12. Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	>300
13. Sodyum (mg Na ⁺)	125	125	250	>250
B) Organik Parametreler				
1. KOİ (mg/L)	25	50	70	>70
2. BOİ (mg/L)	4	8	20	>20
3. Organik karbon (mg/L)	5	8	12	>12
4. Toplam Kjeldahl azotu (mg/L)	0,5	1,5	5	>5
5. Emulsifiye yağ ve greş (mg/L)	0,02	0,3	0,5	>0,5
6. Metilen mavisi aktif maddeleri MBAS (mg/L)	0,05	0,2	1	>1,5
7. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0,002	0,01	0,1	>0,1
8. Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0,02	0,1	0,5	>0,5
9. Toplam pestisit (mg/L)	0,001	0,01	01	>0,1
C) İnorganik Kirlenme Parametreleri				
1. Civa (µg Hg/L)	0,1	0,5	2	>2
2. Kadmiyum (µg Cd/L)	3	5	10	>10
3. Kurşun (µg Pb/L)	10	20	50	>50
4. Arsenik (µg Ar/L)	20	50	100	>100
5. Bakır (µg Cu/L)	20	50	200	>200
6. Krom (toplam) (µg Cr/L)	20	50	200	>200
7. Krom (µg Cr ⁺⁶ /L)	20	20	50	>50
8. Kobalt (mg Co/L)	10	20	200	>200
9. Nikel (µg Ni/l)	20	50	200	>200
10. Çinko (mg Zn/L)	200	500	2.000	>2.000
11. Siyanür (toplam) (µg CN ⁻ /L)	10	50	100	>100
12. Florür (mg F/L)	1.000	1.500	2.000	>2.000
13. Serbest Klor (µg Cl ₂ /L)	10	10	50	>50
14. Sülfür (µg S ⁻² /L)	2	2	10	>10
15. Demir (µg Fe/L)	300	1.000	5.000	>5.000
16. Mangan (µg Mn/L)	100	5.00	3.000	>3000
17. Bor (µg B/L)	1.000 ^e	1.000	1.000 ^e	>1.000
18. Selenyum (µg Se/L)	10	10	20	>20
19. Baryum (µg Ba/L)	1000	2.000	2.000	>2.000
20. Alüminyum (µg Al/L)	0.3	0.3	1	>1
21. Radyoaktivite				
Alfa aktivitesi	1	10	10	>10
Beta aktivitesi	10	100	100	>100
D) Bakteriyolojik Parametreler				
1.Fekol koliform (EMS/100 mL)	10	200	2000	>2.000
2. Toplam koliform (EMS/100mL)	100	20.000	100.000	>100.000
a) Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.				
b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekebilir.				
c) pH değerlerine bağlı serbest amonyak azotu konsantrasyonu 0,02 mg NH ₃ -N/L değerini geçmemelidir.				
d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.				
e) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 3.000 µg/L'ye kadar düşürmek gerekebilir.				

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde atıksuların alıcı ortama deşarj standartları, 16 ana, 106 alt sanayi koluna göre sınıflandırılmış ve her bir kol için kirlilik parametreleri belirlenmiştir. Atıksularında ağır metal içeren sanayi kolları ve bunların alıcı ortama deşarj standartları Tablo Ek A1’de gösterilmiştir [8].

3.3 Atıksuların Arıtılması

Atıksu bünyesinde kirliliğe neden olan yabancı maddelerin, çeşitli yöntemlerle atıksulardan giderimi mümkündür. Tane boyutuna bağlı olarak çökeltilabilir, kolloidal yapısından dolayı askıda tutulabilir ya da çözündürülerek uzaklaştırılabilir. Atıksu arıtımında uygulanan yöntemleri 3 ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan *fiziksel arıtmada*, flotasyon işlemi ile yüzebilen ya da çöktürme işlemiyle çöktürülebilen tanecikler ayrılır; *kimyasal arıtmada* çözünmüş ya da koloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilir; biyolojik arıtmada ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek oluşturduğu kolay çökebilen yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer stabilize olmuş ürünlere dönüşebilmektedir. Atıksuların kalitesini arttırmak ve kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilemeyen kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak için ileri arıtma teknikleri uygulanır.

Atıksu arıtımında maliyeti azaltmak, maksimum verimi elde etmek amacıyla kimyasal ve biyolojik işlemlerden önce atıksu, fiziksel (mekanik) işlemlere tabi tutulur. Mekanik arıtma olarak isimlendirilen ve genellikle ızgara, kum tutucu ve ön çökeltme ünitelerinden meydana gelen ön işlemlerden sonra, biyolojik ve/veya kimyasal arıtma uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtmada oluşan yumaklar daha sonrasında mekanik işlemlerle uzaklaştırılır [25,26].

3.3.2 Fiziksel arıtım

Atıksu içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atıksudan alınması amacı ile kullanılan proseslerdir. Uygulamaları; ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme havuzları, dengeleme havuzlarıdır.

Izgaralar, büyük hacimli maddelerin atıksudan diğer arıtma ünitelerine gelecek yükü hafifletmek amacı ile kullanılan arıtım üniteleridir. Izgara yapıları çubuk aralıklarına

göre ince ve kaba ızgaralar; temizleme şekillerine göre ise, elle veya mekanik yolla temizlenen ızgaralar olarak sınıflandırılır. Iızgaralarda tutulan maddeler arıtma tesisi sahasında depolanmazlar. Evsel katı artıklar ile birlikte yakma, depolama, kompostlaştırma ve benzeri yöntemlerle bertaraf edilir.

Elekler, atıksu içerisindeki katı maddelerin tutulması ve arıtma sistemine giriş kirlilik yüklerinin azaltılması amacı ile kullanılırlar. Eleklerden toplanan atıklar da ızgara atıkları için uygulanan metotlarla bertaraf edilirler. Bu üniteler tutulan maddelerin boyutlarına göre kaba ve ince elekler olarak sınıflandırılır.

Kum tutucular,: atıksu içerisinde bulunan kum, çakıl vb. ayrıışmayan maddeleri sudan ayırarak makine ve teçhizatın aşınmasını önlemek, çöktürme havuzlarında kum ve çakıl birikiminin önüne geçmek amacı ile kullanılırlar. Kum tutucularda toplanan kum ve çakıl, büyük tesislerde basınçlı hava ile çalışan pompalar veya bantlı, kovalı ve helezonlu mekanizmalarla sürekli olarak, küçük tesislerde ise elek ile zaman zaman temizlenir.

Yüzdürme sistemleri, yüzdürme işlemi, çökeltme işleminin tersidir ve sudan daha düşük özgül ağırlığa sahip taneciklerin yükselmesi esasına dayanır. Yüzdürme sistemleri, atıksu içerisinde bulunan yağ, sabun, gres, ahşap parçaları gibi sudan hafif maddeleri tutmak için kullanılırlar.

Çöktürme havuzları, sudan daha fazla yoğunluğa sahip katı maddelerin durağan koşullarda yerçekimi etkisi ile çöktürülerek uzaklaştırılması amacı ile kullanılırlar. Çöktürme havuzları, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işlemi ardından son çöktürme amacı ile kullanılabilirler.

Dengeleme havuzları, atıksuyun debi ve kirlilik yüklerinin dengelenmesi amacı ile kullanılırlar [25,26].

3.3.2 Kimyasal arıtma

Kimyasal arıtma sistemleri, kirliliğe neden olan suda çözünmüş veya askıda veya kolloidal halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pH değerinde atıksuya kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) ilave edilmesi sonucu, çöktürülmek istenen maddeler çökelttilerek çamur halinde sudan

ayrılır. Su arıtımında kimyasal çöktürme, sertlik gideriminde kullanılan bir işlemdir. Genelde hidroksit ve karbonat bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Dolayısıyla giderilmek istenen metal, hidroksit veya karbonat bileşiği haline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılabilir. Yumuşatma işleminde ise, sertliğe yol açan kalsiyum ve magnezyum gibi iki değerlikli katyonlar da kimyasal çöktürme işleminde karbonat ve hidroksit bileşiklerine dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılırlar. Sertlik giderimi ve ağır metal gideriminde kireç $[Ca(OH)_2]$ kullanılır. Sertlik gideriminde kirecin yanı sıra soda (Na_2CO_3) veya kostik soda ($NaOH$) kullanılabilir. Uygulamaları; nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyon işlemleridir.

Nötralizasyon, asidik ve bazik karakterdeki atıksuların uygun pH değerinin ayarlanması amacı ile yapılan asit veya baz ilavesi işlemidir.

Koagülasyon, koagülant maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksudaki koloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir. Genellikle hızlı karıştırma ünitelerinde yapılır. Koagülasyon işlemi sonrasında oluşan koloidal partiküller ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan tanecikler çok küçük yumaklar halinde birleşirler.

Flokülasyon (yumaklaştırma), atıksuyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemidir. Arıtma verimini arttırmak amacıyla yumaklaştırmaya yardımcı maddeler ilave edilir. Kil, kalsit, polielektrolit, aktif silika, çeşitli alkali ve asitler koagülant maddeler olarak kullanılır. Yumaklaştırıcı (koagülant) olarak en çok kullanılan kimyasal maddeler ise $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, CaO , $Ca(OH)_2$ olup, yardımcı madde olarak en fazla polimerler kullanılmaktadır.

Kimyasal yumaklaştırma sonucunda oluşan yumakların çöktürülmesi için çökeltme havuzları kullanılır. Hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökeltme havuzları ayrı birimler olarak inşa edilebildiği gibi, bunların bir arada yapıldığı bileşik sistemler de mevcuttur [27,28].

3.3.4 Biyolojik arıtma

Suda yaşayan pek çok organizma çözülmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri bünyelerine adsorplayabilmektedirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanarak deniz suyu, endüstriyel ve atıksular ve radyoaktivite sonucu kirlenmiş sularda yer alan zararlı metal iyonlarının giderilmesi mümkün olmaktadır. Ağır metal iyonlarının adsorplanarak atıksuyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar kullanılabilir. Bu yöntemin avantajları; maliyetin düşük olması, işlem süresinin kısa olması, temiz ve kolay işletilebilir olmasıdır. Dezavantajı ise, bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır.

Biyolojik arıtma yöntemleri aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır. Arıtmanın oksijenli ortamda gerçekleştiği prosesler aerobik proseslerdir. Burada aktif çamur sistemleri, damlatmalı filtreler ve aerobik stabilizasyon havuzları gibi yöntemlerle arıtma sağlanır. Anaerobik prosesler ise havasız ortamda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Uygulamaları; sürekli karışımli reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir. *Sürekli karışımli tank reaktörü*, atık suların anaerobik arıtılmasında kullanılan ve katı resirkülasyonu olmayan sürekli karıştırılan tank tipidir. *Anaerobik filtre*, hareketsiz hücre reaktörlerinin bir uyarlaması olarak geliştirilmiştir. Anaerobik filtre tipinde kullanılan dolgu malzemesi biyofilm gelişmesi için gerekli olan temas yüzeyini sağlar. *Akışkan yataklı sistemlerde* ise yukarı akışlı reaktör, kısmen bir taşıyıcı malzeme (genellikle kum) ile doldurulur. Söz konusu reaktörde kum tanecikleri üzerinde biyofilm oluşturularak arıtmanın gerçekleştirilmesi amaçlanır [29].

3.3.4 İleri arıtma metotları

İleri arıtma metotları, genellikle klasik biyolojik arıtmadan çıkan atıksuyun kalitesini daha fazla iyileştirmek için uygulanan arıtmadır. Bu arıtmada; azot ve fosfor giderme, filtrasyon, dezenfeksiyon, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanır.

3.3.4.1 Azot ve fosfor giderme

Azot ve fosfor mikrobiyolojik büyümede besin olarak çok önemli bir işleve sahiptir. Azot su kaynaklarında istenmeyen alg kümelerine ve ötrofikasyona sebep olur. Bu nedenle azot ve fosfor bileşiklerinin alıcı ortama verilmeden önce giderimi büyük önem taşır. Toplam azot, organik, amonyak, nitrit ve nitrat azotundan oluşur.

Ortamın pH'ına bağılı olarak, amonyum azotu çözeltide amonyum iyonu ya da amonyak olarak bulunur. Azot gidermede, atıksuyun içerdığı amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla önce nitrite, sonra nitrata dönüştürölür (nitrifikasyon), daha sonra azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır (denitrifikasyon).

Fosfor gidermede ise, kimyasal ve biyolojik yöntemler beraber ya da ayrı ayrı kullanılır. Fosfor bileşiklerinin kimyasal olarak arıtımında alüminyum tuzları, demir tuzları ya da kireç kullanılabilir. Bu işlemlerde fosfor, yüksek pH değerlerinde fosfat tuzları halinde çöktürölür. Fosfor bileşiklerinin biyolojik olarak arıtılmasında ise mikroorganizmalar kullanılır. Aktif çamur işlemi ile atıksudan 2-3 mg/L fosfat fosforu uzaklaştırılabilir [30].

3.3.4.2 Filtrasyon

Filtrasyon su arıtımında askıda kalan katı maddelerin giderimi için yaygın kullanılan bir işlemdir. Su kaynağından gelen veya arıtma işlemleri sırasında oluşan kil ve silt taneleri, mikroorganizmalar, kolloid ve çöken humik maddeler, bitki çürümesiyle oluşan parçacıklar, suyun yumuşatılmasında kullanılan kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çöktürölürleri gibi askıda katı parçacıkların gideriminde yaygın olarak kullanılan temel işlemlerden birisidir. Yaygın olarak kullanılan granöl filtre malzemeleri; kum, silis ve antrasit kömürölürdür. Filtrelerin uzun zamanlı ve verimli bir biçimde kullanılabilirleri ancak iyi bir geri yıkama sistemi ile olanaklıdır. Filtrelerin uygun aralıklarla ve uygun bir yöntemle geri yıkanması, uzun süreli kullanım sonucu oluşması söz konusu çamur birikintileri ve/veya filtre malzemesinin çatlaması riskini azaltır [26].

3.3.4.3 Dezenfeksiyon

Dezenfeksiyonun su arıtımındaki tanımı, “suda bulunan organizmaların, bu suyun kullanımı sonrasında herhangi bir hastalığa neden olmayacakları düzeye kadar azaltılması” dır. Suda bulunan tüm organizmaların yok edilmesi anlamına gelen sterilizasyon ile karıştırılmamalıdır. Su arıtımında kullanılan başlıca dezenfektanlar; klor (gaz, sodyum ve kalsiyum hipoklorit), kloraminler, klordioksit ve ozondur. Dezenfeksiyon işlemi ile sudan giderilmesi istenen organizmalar; bakteri, spor, virüs, sist ve protozoa (larvalar, kurtçuklar, vb.) içerir. Dezenfeksiyona rağmen bu organizmaların tümüyle yok edilememesi organizmanın türü ve konsantrasyonuna, dezenfektant türü, konsantrasyonu ve uygulanış biçimine, suyun fiziksel ve kimyasal

özelliklerine (sıcaklık, askıda kalan madde, organik madde konsantrasyonu, pH, vb.) ve temas süresine bağlıdır [26].

3.3.4.4 İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme, iyonların çözeltilen katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltiye transfer edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemdir. Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değiştirme yumuşatmanın yanı sıra, baryum, arsenik, krom, flor, nitrat, radyum ve uranyum gibi zehirli veya radyoaktif metallerin giderilmesinde de sıkça kullanılır.

Atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması sırasında kullanılan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfatlanmış hidrokarbonlardır. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamın rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Dezavantajı; iyon değiştiricilerde tutulan ağır metallerden ve yağ, gres, kum, kil, kolloidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliğin yaşanabilmesidir. Bu durumda, uygun temizleme programı uygulanarak eski verim sağlanabilmektedir [26,31].

3.3.4.5 Ters osmoz yöntemi

Ters osmoz, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran ve saf su ve içme suyu teminine yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesinin adıdır. Bu sistemler çapraz akışlı olarak çalışırlar. Bilinen anlamda filtrasyon prosesi değildir. Çünkü membran üzerinde suyun geçişine izin veren gözenekler son derece ufaktır. Böyle ufak bir gözenekten sadece su molekülleri ve bazı çok ufak inorganik moleküller geçebilmektedir. Diğer moleküller ise konsantre su fazında sistemden dışarı atılır.

Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak, yüksek kalitede su elde etmek, tatlı su kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu temin etmek ve kirlenme kontrolü amacıyla ters osmoz yöntemi kullanılır. Ters osmoz yöntemiyle atıksu içerisinde bulunan değerli bileşikler geri devir edilerek üretimde tekrar kullanılabilirler. Çok miktarda saf su gerektiren endüstrilerde (elektronik, vb.) ve

yüksek kalitede su gerektiren endüstrilerde (gıda, meşrubat, vb.) kullanma suları için veya kazan besleme sularının arıtılmasında ters osmoz işlemi kullanılabilir [30].

3.3.4.6 Ultrafiltrasyon metodu

Ultrafiltrasyon metodu, çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında yarı geçirgen membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prosesleridir. Bu yöntemi ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik daha düşük basınç sürüklemeli olmalarıdır. Bileşiminde büyük molekül veya kolloid özellikte maddelerin bulunduğu atıksular, ters osmoz işlemine göre daha az basıncın uygulandığı ultrafiltrasyon yöntemi ile arıtılabilir. Bu maddelerin geri kazanımı istenirse, konsantre hale getirilen maddeler yan ürün olarak değerlendirilebilir [32].

3.3.4.7 Adsorpsiyon

Atıksularda bulunan, diğer arıtma yöntemleri ile arıtmı güç olan kimyasal maddelerin gözenekli katı madde yüzeyine kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunma işlemine adsorpsiyon denir. İstenilen özellikte su elde etmek amacıyla adsorpsiyon işlemi ara kademelerde uygulanabildiği gibi, biyolojik ve kimyasal arıtmadan sonra da uygulanabilir. Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyondur. Çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorbat ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Maddelerin sulu çözeltilerden katı adsorbanlar tarafından adsorpsiyon hızı bu prosesin su kalite kontrolü için uygulanmasında önemli bir faktördür.

Zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan bu kirleticilerin uzaklaştırılması için aktif karbon kullanılır. İlk aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeye taşınır (film difüzyon), ikinci aşamada kirletici, yüzeydeki/yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına gelir (gözenek difüzyon), son aşamada ise sorpsiyon yani tutunma gerçekleşir. Adsorplama kapasitesi tükenen granül aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Bunun gerekliliği çıkış suyunun kalitesindeki değerlerle anlaşılabilir. Genellikle aktif karbonun rejenerasyonu 900 °C’de ısıtma işlemi tabi tutularak yapılabilir. Bu sıcaklıkta adsorbe edilen organik bileşikler yanarak yok olur. Toz aktif karbonun rejenerasyonu mümkün değildir [33,34].

4. ADSORPSİYON

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Adsorpsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye adsorplanan madde ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorban ismi verilmektedir.

4.1 Adsorpsiyon Oluşumu

Çözelti içindeki maddelerin adsorpsiyonu çözücü-çözünen-katı ilişkisine bağlıdır. Adsorpsiyon için en önemli etkilere biri çözünenin liyofobik-hidrofobik (çözücünden-sudan hoşlanmama) karakteri veya çözünenin katı faza daha fazla geçme meyilidir. Adsorpsiyon genellikle bu iki kuvvetin birada bulunmasının sonucudur. Her iki kuvveti de etkileyen faktörler vardır.

Liyofobik karakteri etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Maddenin çözünürlüğü,
- Maddenin hidrofilik veya hidrofobik yapıya sahip olması,
- Maddenin amfoterik-çözünürlük karakterine sahip olması.

Katı faza geçme yatkınlığını etkileyen faktörler ise şöyle sıralanabilir:

- Adsorban ile sıvı içindeki çözünmüş madde arasındaki elektriksel çekim kuvveti,
- Fiziksel çekim kuvvetleri,

- Kimyasal yapı.

Hidrofilik yapıdaki madde sıvının içinde kalmaya meyillidir; bu yüzden adsorpsiyonu zordur. Hidrofobik yapıdaki madde ise suda kalmaya meyilli olmadığı için adsorbe olması kolaydır. Eğer madde amfoterik çözünürlüğe sahip ise hidrofobik kısmı sıvının ara yüzeyinde adsorplanacak, hidrofilik kısmı ise sıvıda kalacaktır [35].

4.2 Adsorpsiyon Türleri

Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işlemi başlıca 4 aşamada gerçekleşmektedir:

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport*).
- Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*film mass transfer/ boundary layer diffusion*).
- Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*intraparticle diffusion*).
- En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (*sorption*).

Bazı kaynaklara göre 2. ve 3. basamakların çok hızlı gerçekleşmelerinden dolayı her iki basamağı tek basamakta göstermek mümkündür. Buna göre ilk basamak makrotaşınım, ikinci ve üçüncü basamaklar mikrotaşınım, son basamak ise sorpsiyon ismini almaktadır. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorbat molekülleri ile paylaşmaları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt edilebilmeleri dolayısıyla kullanılır [11].

4.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf Van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10.000 kalori gibi düşük bir

adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir.

4.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20.000–100.000 kalori arasındadır. Olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak bu değer, kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir.

Kıyaslama yapıldığında; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik

örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır.

4.2.3 Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların yüklü bölgelere tutunmasını ifade eder. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonla ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [11,35].

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Dengenin kurulmasında adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olması gerekmektedir. Matematiksel olarak sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Gazların adsorpsiyonunda konsantrasyon birimi olarak kısmi basınç ya da mol yüzdesi kullanılırken, çözeltilerde ise konsantrasyon birimi olarak mg/L veya ppm birimleri kullanılır.

Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak, birçok araştırmacı deneysel çalışmaları sonrasında farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermi: Freundlich, Langmuir ve BET (Brauner, Emmet, Teller)'dir.

4.3.1 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich izoterminde adsorpsiyon dengesi şu bağıntı ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F * C_e^{1/n} \quad (4.1)$$

Burada,

q_e ; birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

m ; adsorban miktarı (g),

x ; m kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarı,

C_e ; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (m/L),

K_F ; deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,

n ; deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğudur.

K_F ve n her deney için farklı değerlere sahiptir. Bunlara *Freundlich sabitleri* denir. Freundlich izoterm denkleminde eitiğin her iki yanını logaritmasının alınarak doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.2)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle Freundlich sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi ve eğimi $1/n$ 'i verir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

4.3.2 Langmuir izotermi

Langmuir bağıntısına göre adsorban yüzeyi enerji açısından benzerdir. Atom veya moleküller, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulur ve oluşan film monomoleküler kabul edilir. Irving Langmuir tarafından oluşturulan bu bağıntıda kabul edilen varsayımlar şöyledir:

- Adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir,

- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır,
- Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir,
- Adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.

Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır; kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır.

$$q_e = \frac{K_L * C_e}{1 + a_L * C_e} \quad (4.3)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} * a_L * C_e}{1 + a_L * C_e} \quad (4.4)$$

Burada;

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e ; birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L ; adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

a_L ; adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

$Q_{\max}$ (K_L/a_L); tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/g),

İlk eşitlikteki Langmuir sabitlerinin bulunabilmesi için, bağıntının doğrusallaştırılması gerekir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} * C_e \quad (4.5)$$

C_e/q_e değerini, C_e değerine göre değişimin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L/K_L sabitini, kesim noktası ise $1/K_L$ sabitini verir. Burada K_L , denge sabiti olup, K_L/a_L oranı teorik doygunluk kapasitesini ifade eder. Özellikle tek

tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Tablo 4.1, dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi arasındaki bağıntıyı göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L * C_0} \quad (4.6)$$

a_L ; Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 ; maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Tablo 4.1: Dağılma Sabiti ve Elverişlilik İlkesi

Dağılma Sabit Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

4.3.3 BET izotermi

BET izotermi, Brauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilir. İlk adsorplanan molekül tabakası üzerinde farklı moleküller tabakaların oluştuğu düşünülür. Her bir adsorplanan tabaka Langmuir modelindeki tek tabaka olarak değerlendirilir. Bu izotermde şu varsayımlar kabul edilir:

- Adsorbanın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce multimoleküler tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.

- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır.

BET izotermi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (b - 1) * C_e / C_s]} \quad (4.7)$$

Burada,

q_m ; birim adsorban kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g)

C_e ; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_s ; adsorbatın çözeltideki doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla:

$$\frac{C_e}{q_e * (C_s - C_e)} = \frac{1}{b * q_m} + \frac{b - 1}{b * q_m} * \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (4.8)$$

bağıntısı elde edilir. Buna göre, $C_e/[q_e * (C_s - C_e)]$ değerlerine karşılık, C_e/C_s değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilecek doğrunun kesim noktasından $1/b * q_m$, eğiminden ise $(b - 1)/(b * q_m)$ değerleri bulunabilir.

4.3.4 Diğer izotermeler

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Grafikten korelasyon katsayısı bulunur.

En sık kullanılan izotermeler Langmuir, Freundlich ve BET izotermeleri olmasına rağmen bazı özel durumlar için üretilmiş izotermeler de bulunmaktadır. Bunlar:

Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılır.

Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır.

Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için kullanılır.

Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda kullanılır.

Redlich-Peterson: Freundlich ve Langmuir izotermlerinin özelliklerini bir denklikte birleştirir.

4.3.5 İzoterm verilerinin kullanılması

Deneysel olarak elde edilen tüm veriler bütün izoterm denklemlerine uygulanıp, çeşitli grafikler elde edilir. Bu grafiklerden yola çıkılarak adsorpsiyon sürecinin hangi izotermle en iyi açıklandığı bulunur. En uygun izoterm çeşidi, verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşididir.

Adsorpsiyon izotermi, tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesi yazıldığında:

$$V * (C_0 - C_e) = m * (q_e - q_0) = m * q_e \quad (4.9)$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

V; çözeltinin hacmi (L)

C₀; çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m; adsorban miktarı (g)

q₀; adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

q_e; adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

Denklem düzenlenirse, q_e yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin q_e değeri yazılırsa:

$$\frac{m}{V} = \frac{C_o - C_e}{q_e} \equiv \frac{C_o - C_e}{\left(\frac{q_m * K * C_e}{1 + K * C_e} \right)} \equiv \frac{C_o - C_e}{\left(K_F * C_e^{1/n} \right)} \quad (4.10)$$

bağıntısını elde edilir. Bu denklem yardımıyla belli bir hacimdeki atıksuda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürölmesi için gerekli adsorban miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön tahminler yapılarak, tasarım yapılmasını kolaylaştırır [11,35,36].

4.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

4.4.1 Adsorbatın yapısının etkisi

Adsorpsiyonu olayında en önemli etkenlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiğı ortamdaki çözünürlüğü ile maddenin adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki vardır. Adsorpsiyon, adsorbat-çözücü arasındaki bağların kırılmasına bağlı olarak gerçekleşir. Yani; çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur, adsorpsiyon miktarı azalır. Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkiler. Adsorbat moleküllerinin, adsorban gözeneklerine göre büyük olması gözeneklerin tıkanmasına ve bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin işlev görememesine neden olabilir. Bu durumda adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyona etki eden diğler bir özellik ise adsorbatın iyonizasyonudur. Su ve atıksu bileşiklerinin çoğı iyonik halde bulunurlar. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olmaktadırlar. Adsorbatın polaritesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Polar bir adsorban, polar olmayan bir çözelti içerisindeki polar bir maddeyi daha kuvvetli şekilde adsorplar.

4.4.6 Adsorbanın yapısının etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğı için adsorbanın en önemli özelliğı yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini değıştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik artıka adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorpsiyona etki eden diğler önemli bir özellik de adsorbanın parçacık boyutudur. Birçok çalışma parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir.

4.4.7 pH'nin etkisi

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir.

4.4.8 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık adsorpsiyonda önemli bir etkidir. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez. Normal sıcaklık değişimleri ise su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon işleminde çok küçük etkilere yol açar.

4.4.9 Yarışan iyonların varlığının etkisi

Adsorpsiyon, içinde birden fazla çözünmüş madde bulunan su veya atıksu arıtımında kullanılır. Bu farklı maddelerin adsorpsiyon davranışlarında 3 ihtimal söz konusudur: a) birbirinden etkilenmeyebilirler, böylece tek tek olduklarıdaki adsorpsiyon davranışını gösterebilirler, b) adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler adsorbanın yüzeyini önceden kapladığından diğerinin adsorpsiyon davranışını engelleyici konuma geçebilir, c) birlikte iken, tek tek olduklarından daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler. Karışım halindeki ağır metaller adsorplanacak yüzeye doğru bir yarış içindedirler, her biri farklı yüzeylere yönelir ve yarış adsorplanacak uygun yüzey bulunamadığında sona erer. Metallerin cinsine göre yarışan metallerin adsorplanma öncelik sırası değişir.

4.4.6 Temas süresinin etkisi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorbata ait optimum sürenin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir [11,37,38].

4.5 Adsorplayıcı Maddeler

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini arttırabilmek için uygun adsorbanın seçilmesi gereklidir. Uygun adsorban, ortamdaki maddeyi maksimum verimde giderebilecek; yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbandır. Adsorbanın kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorbata ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderimi performansını arttırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını kısıtlar. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Ağır metal gideriminde bilinen ve uygulamalarına sıklıkla rastlanan adsorbanlar arasında kitosan, zeolit, kil, atık çamur, lignin, linyit, turba, narenciye kabuğu gibi çeşitli malzemeler ve endüstriyel ve tarımsal atıklar vardır [39].

4.5.3 Aktif karbon

Aktif karbon, kullanımı en yaygın olan adsorbandır. Şekline ve boyutuna göre aktif karbon; toz, granüler, ipliksi ve kumaş aktif karbon olmak üzere dört gruba ayrılır. Aktif karbon elde edildiği kaynağa göre farklı kimyasal aktiflik ve fizikokimyasal özellikler kazanır. Atıksu arıtımında her aktif karbon grubunun özel uygulama sahası olduğu için her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Çeşitli malzemelerden oluşmuş, düşük maliyetli pek çok adsorban olmasına rağmen bugün ticari aktif karbon hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Çıkış suyu arıtımında, içme suyu arıtımında, solvent geri kazanımında, renk gidermede, metal maden proseslerinde ve çeşitli evsel uygulamalarda kullanılmaktadır [37].

4.5.4 Çürümüş bitki turbası

Turba, katı karbonlu yakıtların en düşük derecelilerinden birisidir. Turba oluşumu kömürleşmenin ilk adımıdır. Proses, bataklık gibi sucul ortamda çeşitli bitki türleri ve ağaçların çürümesi ile başlar. Sudaki bitkiler mikroorganizmalar tarafından yavaş bir şekilde turba oluşturacak şekilde oksitlenir. Bitki turbası, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Bitki turbasının geniş yüzey alanı vardır ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenekleri fazladır. Fiyatının da düşük olması ağır metal gideriminde alternatif kaynak oluşturur. Turba, kutupsal karakteri yüksek olduğu için metaller ve kutupsal organik moleküller gibi çözülmüş katıları adsorpsiyon potansiyeli oldukça yüksektir [38]. Ötrofik ve oligotrofik türleri olan bataklık turbasının, Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} gibi metalleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Ötrofik bitki turbası selüloz bakımından fakir, humik maddeler açısından zengindir [40].

Yapılan başka bir çalışmada Chen ve arkadaşları, çürümüş bitki turbaları kullanarak Cu^{+2} giderme kapasitesilerini incelemişlerdir. Ötrofik turba ile yapılan çalışmalarda $19,56 \text{ mg/g}$ adsorpsiyon kapasitesi sağlanmış ve ötrofik turbanın oligotrofik turbadan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [41].

4.5.3 Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbanlara duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline gelmiştir. Günümüzde kitosan ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Jha ve diğerleri, kitosan ile kadmiyum giderimini incelemişler ve pH 4-8,3 aralığında maksimum adsorpsiyon kapasitesini $5,93 \text{ mg/g}$ olarak bulmuşlardır. Çözeltide bulunan EDTA'nın çok kuvvetli kelat yapıcı özelliği nedeniyle Cd^{+2} iyonlarını bağlayarak giderim verimini azalttığı görülmüştür [39,42].

4.5.4 Zeolitler

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanabilir. Zeolitlerin en dikkat çekici yapısal özelliklerinden biri yapısında boşluklar ve kanallar bulundurmasıdır. Yapısında bulunan kanallarda tek veya iki değerlikli katyonlar suyla birlikte yer almaktadır. Bu katyonların zeolit yapısına zayıf bağlarla bağlı olmaları ve bu sebepten dolayı hareketli bir yapıya sahip olmaları, bu katyonların ortamdaki diğer iyonlarla değişebilme özelliklerini ortaya çıkarır [43]. Adsorban olarak zeolit kullanımında metal gideriminde yüksek sıcaklıklarda daha etkin sonuçlar görülmüştür. Çünkü yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını aktive eder [44].

Zeolit türlerinden klinoptilolit Cd^{+2} giderimi üzerine yapılan bir çalışmada düşük ortam pH'ında metal gideriminin azaldığı ve tanecik boyunun metal giderim verimi üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Klinoptilolit içeriğinin metal gideriminde önemli bir etken olduğu saptanmıştır [45].

4.5.5 Kıl

Kıl, doğal bir adsorbandır; montmorillonit, kaolin ve mika olmak üzere üç çeşidi vardır. Montmorillonit mineralinin tabakalarındaki bazı Si ve Al iyonları jeolojik zaman içinde diğer iyonlarla yer değiştirmiştir. Düzgün dörtyüzlü tabakalarındaki Si^{+3} yerine Al^{+3} ve düzgün sekizyüzlü tabakasındaki Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+2} iyonları yer alabilir. Bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesini bozar ve yapıda bir (+) yük noksanlığı doğar. Yapıdaki yük eksikliği alkali ve toprak alkali iyonların birim tabaka aralarına girmesi ile dengelenir. Kıl mineralinin bu yapısal özelliği nedeniyle asit ile muamele ettirildiğinde yapısındaki alkali ve toprak alkali iyonları ile Fe ve Al iyonlarının bir kısmı giderilerek gözeneklilik oranı artırılır. Örgüde oluşan negatif boşluklara bağlanan protonlar ve kristal örgü hataları kilin adsorpsiyon kapasitesini artırır [37].

Kıl kullanılarak ağır metal giderimini sağlamak amacıyla Undayeytiya ve arkadaşları montmorillonit üzerinde Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını giderme çalışmaları yapmışlardır. Yaptıkları çalışma neticesinde, çinkonun kadmiyuma göre daha yüksek iyonik potansiyele sahip olmasından dolayı, kadmiyuma oranla montmorillonit üzerine daha fazla tutulduğu gözlenmiştir [46].

4.5.6 Endüstriyel atıklar

Uçucu küller, termik santrallerin katı atığı olup, ağır metallerin gideriminde etki sonuçlar sunan en ucuz adsorbanlardan biridir. Panday ve arkadaşları, termal güç tesisinin katı atığı olan uçucu külleri kullanarak bakır giderimini incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 8’de 1,39 mg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklığın yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitenin arttığı görülmüştür [47].

Atık çamur, gübre endüstrisinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür. Yapılan çalışmalarda sulu çözeltilerden Hg^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+2} giderildiği gözlenmiştir. Yine deniz ürünleri üretiminde oluşan atık çamur ile Cu^{+2} ve Cd^{+2} ile giderilmiş, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 20,97 ve 15,73 mg/g olarak bulunmuştur [48].

Lignin, kağıt endüstrisi atıksuyunda ekstraksiyon işlemi ile elde edilir. Ligninin Pb^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.865 ve 95 mg/g olarak bulunmuştur [49].

Ocak cürufu, çelik üretiminde yan üründür ve ağır metalleri adsorplamada kullanılan ucuz adsorbanlardan biridir. 1996’da ocak cürufu kullanılarak Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu çalışılmıştır. Metal iyon sorpsiyonu hidro-okso kompleksleri şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbanın iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir [50].

Talaş, marangoz atölyelerinden elde edilir. Taty-Costodes ve arkadaşları, talaş ile Cd^{+2} ve Pb^{+2} giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada giderim verimleri Cd^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla % 96 ve % 98 olarak belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada talaşın, bakır gideriminde iyi bir adsorban olduğu belirlenmiştir ve adsorpsiyon kapasitesi 13,80 mg/g olarak bulunmuştur [51].

4.5.7 Tarımsal atıklar

Atıksulardan ağır metal gideriminde tarımsal atıklar direkt kullanılabildiği gibi bu atıklardan elde edilen aktif karbon da kullanılır. En çok kullanılan atıklar: pirinç, buğday, hindistan cevizi, narenciye vb. kabukları, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları, hayvancılık faaliyetleri sonrasında açığa çıkan hayvan kemikleri, avlanan deniz canlılarına ait kılçık ve kabuklar ile gıda sanayinden atılan yumurta kabuklarıdır.

Literatürde Ca esaslı tarımsal atıklar ile ağır metal giderim çalışmalarına sıklıkla rastlanılır.

Yapılan çalışmada buğday kabuğu ile sulu çözeltilerden çeşitli ağır metal iyonlarının giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında, $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2}$ sonucuna varılmıştır. Sırayla adsorplanan maksimum ağır metal miktarı 49,97; 39,99; 33,81; 25,73 ve 19,56 mg/g buğday kabuğu olarak bulunmuştur [52].

Banat ve arkadaşları 2000'de havyan kemiklerini kullanarak Zn^{+2} giderimini incelemişlerdir. 80°C'de kurutulan ve daha sonra 0,71-2,0 mm boyutlarında parçalanmış hayvan kemiklerinin, kesikli sistemde Zn^{+2} iyonlarını % 77 giderdiği görülmüştür. Başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH'sı, çözelti sıcaklığının artması ve parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür [53].

5. KULLANILAN ADSORBAN VE GİDERİLEN AĞIR METALLER

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan adsorban ve bu adsorbanlarla çözültiden giderilmeye çalışılan ağır metallerin özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

5.1 Hidroksiapatit (HA)

Farklı katıların adsorban olarak denenmesi sırasında geçtiğimiz yıllarda özellikle fosfatlı bileşiklerin kullanılması önem kazanmıştır. Yapılan birçok çalışma göstermiştir ki sudan ağır metal gideriminde ve su kalitesinin iyileştirilmesinde fosfatlı bileşiklerin etkinliği yüksektir. Fosfat mineralleri grubuna dahil olan apatitlerin genel formülü $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ 'dir. En genel apatit mineralleri floroapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, kloroapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ ve hidroksiapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ olarak bilinmektedir. HA genel formülü $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ olup, çift çekirdekli metal iyonlarını gidermede yüksek etkinliğe sahip tek inorganik bileşiktir [54].

Kalsiyum apatitler bilim adamları arasında özel bir ilgiye sahiptirler çünkü bunlar hem doğadaki inorganik fosforun en önemli kaynağıdır hem de insanoğlunun kemik ve dişleri biyolojik apatitten oluşmaktadır. HA yapısal ve kimyasal olarak az çözünen kalsiyum fosfat tuzları ailesine aittir ve kemiklerle dişlerin temel mineral bileşeni olarak yapısal prototiptir, yani ilk örnektir. İyi tanımlanmış HA, mükemmel biyoyumluluğa sahiptir ve biyomedikal malzeme olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır. HA, en çok yüksek biyoyumluluğu ve kemik iletkenliği ile bilinir ve yaygın olarak kemiği temsil eden malzeme olarak kullanılır. HA; kemik ve diş gibi doğal kaynaklardan doğrudan ayrıştırılabildiği gibi, midye kabuğu, yumurta kabuğu veya kalsiyum içeren doğal olmayan başka malzemelerin fosfat bileşikleriyle reaksiyonu yoluyla anorganik olarak da elde edilebilmektedir [55].

HA ile ağır metallerin adsorpsiyonu sırasında ilk aşama HA'nın yüzeyinde hızlı bir şekilde gerçekleşen kısmi bozulma, ikinci aşama ise metal iyonunun HA içerisine difüze olmasıdır. HA içindeki Ca^{+2} iyonlarının diğer metal iyonları ile yer değiştirmesi ve metal iyonlarının HA bünyesine tekrar yerleşmesi son aşamadır. Sorpsiyon mekanizması, HA'den ayrılan Ca^{+2} iyonlarının ile bu sırada HA içine

difüze olan katyon iyonlarının molar oranları (Q_s) ile açıklanabilir. Eğer $Q_s=1$ olursa, HA'den ayrılan ve HA'e tutulan katyon miktarları eşittir; yani HA ile çözelti arasındaki yer değiştiren iyonların miktarları birbirlerine eşittir. Eğer $Q_s>1$ olursa, adsorban yüzeyinin kompleks yapısından dolayı tutunan metal iyonları, ayrılan metal iyonlarından fazla olur. Eğer $Q_s<1$ olursa, HA çözünmesi, yeni fosfat fazının oluşması ve HA bünyesine çökmesi ortamdaki düşük metal iyon konsantrasyonu varlığında gerçekleşir. Genelde Q_s ya 1'den büyük ya da 1'e eşit olur. Bu da yüzey kompleksi ve iyon değişim mekanizmalarının uyumu içerisinde gerçekleşir. Yapılan birçok çalışmada sulu ortamda metallerin adsorbana bağlanma sırasında pH'da bir düşme olduğu gözlenmiştir. Çünkü HA'e metal sorpsiyonu sırasında H^+ iyonu ortama verilir, asidite yükselir [54].

5.2 Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanlarla Kullanılarak Giderilmeye Çalışılan Ağır Metaller

5.2.1 Çinko

5.2.1.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Çinko, alüminyum ve bakırdan sonra günümüzde tüketimi en fazla olan metaldir. Mavimsi beyaz renkli parlak bir metaldir. Kuru havada kararlı olmasına rağmen nemli havada bazik karbonatla beyaz kaplanır. H_2SO_4 veya HCl ile yavaş reaksiyon verir. Okside edici belirteçler ya da Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} gibi metal iyonları prosesi çok hızlandırır. Amonyak ve asetik asit ile yavaş reaksiyon verir. Alkali hidroksitlerde çinkat teşkil ederek çözünür. Çinkonun kükürtle olan reaksiyonu çok şiddetlidir, çinko ve kükürt toz halinde ise reaksiyon patlamayla oluşur.

Atom Numarası: 30

Atom Ağırlığı: 65,38

Elektron Dağılımı: $[Ar]3d^{10}4s^2$

Yoğunluğu (g/cm^3): 7,14

Erime Noktası ($^{\circ}C$): 419,5

Kaynama Noktası ($^{\circ}C$): 908

Değerliği: +2

Kristal Yapısı: Hekzagonal

Tabii İzotopları: 64(%48,89), 166(%27,81), 68(%18,57), 67(%4,11), 70(%0,62)

Suni Radyoaktif izotopları: 8 suni izotopu ve 2 izomeri vardır.

Standart elektrot potansiyeli ($E^{\circ}_{(aq)}\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$): 0,763 V

5.2.1.2 Tabiatta bulunuşu

Çinko tabiatta çok az dağılmış olarak bulunur ve volkanik kayaların hemen hepsinde daima az miktarlarda çinkoya rastlanır. Yer kabuğunda ağırlıkça % 0,02 oranında bulunur. Başlıca çinko minerali, çok defa çinko blendi denilen Sfalerit (ZnS)’dir. İdeal olarak % 67,90 çinko içerir. Sülfürün hekzagonal şekli olan Vurtsit çok daha az bulunur. Çinko, sülfürlerin yükseltgenmesinden teşekkül etmiş minerallerde de bulunur. Bu mineraller; Zinkit (ZnO), Goslarit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Smitsonit ya da Kalamın (ZnCO_3), Hemimorfit [$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], Villemmit (Zn_2SiO_4), Franklinit [$(\text{Zn},\text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$] ve Hidrozinkit [$2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$]’dir [3,9].

5.2.1.3 Kullanım alanları

Korozyon önleme, demir levha kaplama, bronz, pirinç, Alman gümüşü gibi alaşımlarda malzeme olarak, diğer metalleri korozyondan korumak için koruyucu kaplama olarak, elektrik aparatlarında özellikle kuru pillerde, ev aletlerinde, dökümde, yazıcı boyalarında, yapı malzemelerinde, demiryolu vagon hatlarında, otomobil ekipmanlarında kullanılır. Ayrıca organik kimyada indirgeyici belirteç olarak, siyanür prosesinde altının ekstrakte edilmesinde, bronzun deoksidasyonunda, sabunlardan yağların saflaştırılmasında, kemik zambını ağartmada, sodyum hidrosülfür üretiminde ve demir tayininde indirgeyici madde olarak kullanılmaktadır. Çinko oksit, çinko peroksit ve çinko permanganatın lokal uygulamaya elverişli solüsyon ve pomatların tedavide cilt antiseptiği ve fungusid olarak yararlanılır [3,9].

5.2.1.4 Etkileri

Canlılar için gerekli iz elementler arasında çinko da bulunur. İnsan vücudu 2 g kadar çinko içerir. Yetişkin bir insan günde 8-20 mg çinko almalıdır. Çinko elementi 100 enzimin bileşiminde bulunur. Özellikle karbonik anhidraz enziminin temel bileşeni olarak alyuvarlarda bulunur. Çinko eksiliğinde durumunda enzim aktivasyonu

yavaşlamaktadır. Bitki gelişimi için de çinkoya ihtiyaç vardır, 400 mg/kg derişiminde zehirleyici etkisi vardır. Çinko bileşikleri ile ağız yolundan zehirlenmelere sık rastlanılmaz. Daha çok endüstride çinko oksit buharlarının solunmasıyla, başlangıçta öksürük, ateş, bulantı ve yorgunluk hissi oluşur. Sonrasında aşırı terleme meydana gelir. Ateş yükselme reaksiyonu, solunan çinko partiküllerinin, kan proteinleri ile yer değiştirilmesinden ileri gelmektedir. Ayrıca çinko sülfat toz ve buharlarıyla da akut zehirlenmelere rastlanılır. Çocuklarda ve bazen yetişkinlerde sindirim ve solunum yolu iltihapları, ateş, nefes darlığı, nefes yollarının daralması, zatürre ve solunum yetmezliği gibi belirtilere neden olabilirler. Adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, ülser ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir. Çinkonun deniz ürünlerini yemekten kaynaklanan herhangi bir insan hastalığına katkısı yoktur. Tedavisinde bulgulara dayalı olarak hidroelektrolitik denge sağlanır. İritasyona karşı kortikosteroidler verilebilir. Ağır vakalarda kan değişimi ya da diyalize başvurulabilir. Çinko akut zehirlenmelerinde B-6 vitamini ve nikotonik asitle tedavisi yapılması önerilmektedir [3,56].

5.2.2 Bakır

5.2.2.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır, soğuk HCl ya da seyreltik H_2SO_4 ile çok yavaş, seyreltik HNO_3 , sıcak konsantre H_2SO_4 ve HBr ile hızlı reaksiyon verir. Amonyakta yavaş çözünür. Suda çözünen bakır tuzları NaOH ile mavi-yeşil bir çökelti verir.

Atom Numarası: 29

Atom Ağırlığı: 63,546

Elektron Dağılımı: $[Ar]3d^{10}4s^1$

Yoğunluğu (g/cm^3): 8,95

Erime Noktası ($^{\circ}C$): 1.083

Kaynama Noktası ($^{\circ}C$): 2.595

Değerliği: +1, +2

Kristal Yapısı: Yüzey merkezli kübik

Tabii İzotopları: 63(%69,09), 65(%30,91)

Suni Radyoaktif izotopları: 58-62, 66-68

Standart elektrot potansiyeli ($E^\circ_{(aq)}$): $\text{Cu}^+/\text{Cu} = 0,521 \text{ V}$, $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu} = 0,337 \text{ V}$

5.2.2.2 Tabiatta bulunuşu

Bakırın tabiatta bulunan başlıca mineralleri, Azurit [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], Bornit (Cu_5FeS_4), Brokantit [$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$], Kalkosit (Cu_2S), Kalkopirit (CuFeS_2 veya $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), Krizokolla ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Kovellit (CuS), Kuprit (Cu_2S), Enargit (Cu_3AsS_4 veya $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$), Malahit [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], Tetrahedrit-Tennantit serileri [$\text{Cu}_3(\text{Sb,As})\text{S}_3$ - $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_3$]'dir. Bu minerallerdeki bakır, çok defa diğer metallerle (örneğin gümüşle) yer değiştirdiğinden ve sülfür yerine arsenik, antimon, selen ve tellur da girdiğinden, mineralin bakır içeriği teorik formüllere karşılık gelmez. Sayıları minerallerden en önemli olanlar sülfür mineralleridir. Tabiatta doğal bakıra da rastlanmaktadır. Bakır mineralleri, demir, sülfür, çinko, altın ve platin de içerebilir [3,9].

5.2.2.3 Kullanım alanları

Bakır, bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımlarında, elektrik ve telefon iletkenlerinde, oto radyotörlerinde, elektrolitik kaplamada, bakır tuzlarının elde edilmesinde ve süs eşyası yapımında kullanılır. Bakırın çinko ile yapmış olduğu bir alaşım olan pirinç, çubuk, levha, şerit, boru ve pres döküm ürünleri olarak geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Kağıt, pulp, kağıt üretim malzemeleri, silikon sentezi, ahşap koruma, gübre üretimi, petrol rafinasyon işletmeleri, boya ve pigment üretimi, çelik ve benzer metal sektörü, motor ve motorlu araç üretimi, uçak sanayi ve metal son işlemlerini yapan sektörlerin atıksuları bakır içerirler [6,57].

5.2.2.4 Etkileri

Metalik haldeki bakırın yutulmasının toksik etkisi yoktur. Mineral tuzları ve özellikle çözünebilir nitelikteki tuzlar zehirlenmelere yol açarlar. Bakır tuzlarıyla akut zehirlenmeler yaşanabilir ve bakırsülfatın ağızdan alınmasıyla bazen ölümler bile gerçekleşebilir. Oral akut zehirlenmelerinde bakırın toksik etkisi nedeniyle kısa sürede mavi-yeşil renkte kusma ve şiddetli bağırsak hastalığı bulguları oluşarak vücut ısısının çok azalmasının görülmesiyle şekillenir. 0,5 ppm algler için, 3-4 ppm balıklar için öldürücü dozdur. Kara hayvanları için öldürücü etkisi yoktur ancak

beyinlerinde hasar yaratır. Tedavisinde, potasyum ferrosiyanür (0,05 g/L) solüsyonu ile mide yıkanır. Serum ve kan değişimi tedavisi uygulanır [9].

5.2.3 Kadmiyum

5.2.3.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Gümüş beyazı açık mavi renkli parlak bir metaldir. Keskin bir aletle kolayca kesilebilir. Kuru havada kararlıdır., nemli havada yavaşça okside olur ve su buharı ile kadmiyumoksit ve hidrojen vererek reaksiyona girer. Suda çözünmez, seyreltik HNO_3 ile hızlı, sıcak HCl ile ise yavaş reaksiyon verir. Diğer reaksiyonları çinkoya benzer, bazılarla çözünmemesi çinkodan olan bir farkını oluşturur. Çözeltilerden mekanik çinko ile çöktürülebilir.

Atom Numarası: 48

Atom Ağırlığı: 112,41

Elektron Dağılımı: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$

Yoğunluğu (g/cm^3): 8,64

Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$): 320,9

Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$): 765

Değerliği: +2

Kristal Yapısı: Hekzagonal

Tabii İzotopları: 114(%28,86), 112(%24,07), 111(%12,75), 110(%12,39), 113(%12,26), 116(%7,58), 106(%1,22), 108(%0,88)

Suni Radyoaktif izotopları: 103-121

Standart elektrot potansiyeli ($E^{\circ}_{(\text{aq})}\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}$): 0,4025 V

5.2.3.2 Tabiatta bulunuşu

Kadmiyum elde etmek için başlı başına işlenen bir mineral mevcut değildir, çinko cevherlerinde bulunur. Sfalerit, katı çözelti halinde kadmiyum sülfür içerir. Bazı çinko blend konsantratları %1 kadar kadmiyum içerseler de kadmiyum miktarı genel

olarak, çok az bir oran ile % 0,5 arasında değişir. Dünyanın bazı bölgelerinde daha zengin kadmiyum depositlerinin bulundukları da bildirilmektedir. Kadmiyum, çinkosülfatın saflaştırılmasında, çamur halindeki çinko cevherinin kızdırılması sırasında buhar halinde elde edilir. En çok bilinen kadmiyum minerali, bir sülfür olan Grinokit (CdS) olup, genel olarak bir sarı tabakaya veya sfalerit ile kaplanmış olarak bulunur [3,9].

5.2.3.3 Kullanım alanları

En yaygın kullanımı elektrokaplama alanıdır. Nikel kaplamada deokside olarak kullanılmaktadır. Hafif lehim ve alüminyum lehimlerinde, kolay eriyebilen alaşım yapımlarında, oyma proseslerinde, kadmiyum buhar lambalarında, boya, mürekkep ve plastiklerde, güç transfer tellerinde, seramikte kullanılan temel renklendiricilerde, fotoelektrik hücrelerde, ultraviyole güneş ışınlarını fotometresinde ve Ni-Cd pillerinde yaygın olarak kullanılır. Dişçilikte ise toz halinde amalgam olarak (1Cd:4Hg) kullanılır. Cd kullanım alanlarından atık kaynağı olarak en önemlisi metal kaplama endüstrileridir [3].

5.2.3.4 Etkileri

Ağır metaller içerisinde en zehirlilerindendir. Kadmiyum, bitkilerin dokularında ve hayvanların böbrek, karaciğer gibi bazı organlarında birikme eğilimlidir. Kadmiyum ve tuzlarının ağızdan alınması sonucu tükürük salgısı artışı, tıkanma, kusma, karın ağrısı, anemi, böbrek bozuklukları, ishal ve kabızlık gibi belirtiler ortaya çıkar. Toz ve buharlarının solunması, öksürük, boğaz kuruluğu, nefes darlığı, baş dönmesi, kusma, göğüs ağrısı, alt solunum yolu enfeksiyonu, bazen akciğerde kanaması ve hiç idrar yapamama şeklinde belirtilerin ortaya çıkmasına sebep olur. Kadmiyum etkisi ile, böbreküstü bezi etkileri, kansızlık, kadın erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra kadmiyum kemikleri onaran mekanizmayı bozar; kemiklerin içlerindeki boşluklara yerleşerek iskeletin vücudu taşımasını güçleştirir. Kadmiyumun suya karışması ise, çinko üretim tesislerinde çinko eritimi sırasında yan ürün olarak çıkan Cd'lu buharın ve Cd kullanılan endüstrilerinin çıkan atıksuların su kapaclarına verilmesiyle gerçekleşir. Tedavisinde, bulgulara dayalı olarak bir ay süreyle yüksek dozda D vitamini verilmesi göğüs ve karın ağrılarını giderir [3,9,58].

5.3 Literatürde HA ile Yapılan Çalışmalar

Allessia ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada, sentetik hidroksiapatit ile sudan Cu(II) ve Zn(II) giderimi incelenmiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyon aralığı 0-8 mmol/L ve çalışılan sıcaklık oda sıcaklığıdır ($25^{\circ}\text{C}\pm 2$). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonu için 0,764 mmol/L ve Zn(II) iyonu için 0,725 mmol/L'dir. Giderim yüzdeleri ise Cu(II) iyonu için % 97,3-98,6 ve Zn(II) iyonu için ise % 94,2-97,7 aralığındadır [54].

Sheha'nın 2007 yılında yaptığı çalışmada sentetik kalsiyum ve baryum hidroksiapatit (CaHAP, BaHAP) ile Zn(II) giderimi incelenmiştir. Kesikli yapılan çalışmalarda pH 6-8 aralığında her iki adsorban için de Zn(II) giderim yüzdesi % 98 ve üzeri olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeline göre sorpsiyon kapasiteleri, CaHAP için 102,04 mg/g ve BaHAP için 36,62 mg/g olarak bulunmuştur [60].

Zheng ve arkadaşları 2007 yılında yumurta kabuğundan elde ettikleri Ca esaslı kalsiyum hidroksiapatit (CaHAP) ile Cd(II) ve Cu(II) giderimini incelemişlerdir. Kesikli yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyonu Cd(II) için 80 mg/L ve Cu(II) için 60 mg/L'dir. Giderim yüzdeleri Cd(II) için %94, Cu(II) için ise % 93,17'dir [59].

Ko ve arkadaşları, 2004 yılında ağırlıkça % 70-76 CaHAP içeren kemik ile sulu çözeltilerden Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kolon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında metal iyonlarının çoklu bileşimleri kullanılmıştır (Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Zn). Adsorplanabilme kapasiteleri kıyaslandığında maksimum adsorplanabilen metal iyonunun Cu(II), en az adsorplanabilen metal iyonunun ise Zn(II) olduğu görülmüştür [61].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, önemli bir endüstriyel atık olarak karşımıza çıkan büyükbaş ve küçükbaş hayvan kemiklerinden, yumurta kabuklarından ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen doğal adsorbanların, çözeltilerden ağır metal giderimi için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında ağır metal içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır. Ağır metallerin bu organik kökenli adsorbanlarla gideriminde adsorban madde miktarı, temas süresi, pH ve çözelti konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ağır metallerin ölçülmesinde AAS-Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır.

6.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH ve HCl.

6.1.2 Kullanılan araç ve gereçler

Spektrofotometre: Ati Solar Unicam 929 AA Spectrometer

Karıştırıcı: Edmund Bühler Tübingen

Analitik Terazî: PRECISA XB 220A

Etüv: Heraeus D-6450 Hanau

Santrifüj Cihazı: EBA Hettich Zentrifugen

pH Metre: InoLab WTW Series pH 720

6.1.3 Kullanılan adsorbanlar

Kaynaklarda rastlanılan çalışmaların çoğu sentetik HA içindir. Doğal hammaddeler kullanılarak elde edilen HA ve Ca esaslı adsorbanlarla yapılmış az sayıda çalışma mevcuttur.

Bu çalışmada kullanılan HA'in elde edilmesi amacıyla, ilik ve yumuşak dokusundan ayrıştırılan ve temizlenen taze dana femuru, düz orta kısmından dört eşit halkaya bölünmüş, bu halkalar da dört eşit parçaya ayrılmıştır. Bu şekilde hazırlanan numuneler, eterde bekletilerek yağdan arındırılmıştır. Daha sonra kemiğin deproteinizasyonunu sağlamak amacıyla yağlarından arındırılmış, yıkanıp kurutulmuş kemik NaOH çözeltisine yatırılmıştır. Bunu takiben, çözeltiden çıkarılan kemikler saf su ile yıkandıktan sonra 850 °C'de 8 saat süreyle kalsine edilmiştir. HA taneciklerinin partikül büyüklüğü 5 µm ve yüzey alanı da 70 m²/g olarak bulunmuştur. Yine doğal adsorban elde etme amacıyla, yumurta kabukları ve kabuklu deniz canlılarının kabukları saf su ile yıkandıktan sonra kurutulup, 900 °C'de kalsine edilmiştir. Tüm adsorbanların özellikleri FTIR ve X-Ray ile tanımlanmıştır [55].

6.1.4 Kullanılan çözeltiler

Çinko Çözeltisi: 1000 mg/L'lik stok Zn⁺² çözeltisi hazırlamak için 2,084 g olarak tartılan ZnCl₂, 1L'lik balonjojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan yeni çözeltiler kullanılmıştır.

Bakır Çözeltisi: : 1000 mg/L'lik stok Cu⁺² çözeltisi hazırlamak için 2,683 g olarak tartılan CuCl₂.2H₂O, 1L'lik balonjojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan yeni çözeltiler kullanılmıştır.

Kadmiyum Çözeltisi: 1000 mg/L'lik stok Cd⁺² çözeltisi hazırlamak için 1,79 g olarak tartılan CdCl₂.H₂O, 1L'lik balonjojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan yeni çözeltiler kullanılmıştır.

6.2 Yapılan Deneyler

Hayvan kemiğinden elde edilen doğal hidroksiapatit ve yumurta kabuğu ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbanlar ile Zn⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² giderimi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda, adsorban miktarı, zaman, pH ve çözelti konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyon üzerine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan tüm deneylerin tekrarlanabilirliğini görmek amacıyla, asıl

deneylerin yanında paralel ikinci deneyler de yapılmıştır. Tablolarda ve grafiklerde verilen tüm sayısal değerler, asıl deney ve paralellerinin sonucunda elde edilen sayısal değerlerin ortalamalarıdır.

Belli bir zamanda adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını hesaplamak için 4.9 eşitliği kullanılmıştır. Adsorplanmış maddenin yüzdesini hesaplamak için ise;

$$\%Ads = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad (6.1)$$

Bağıntısı kullanılır. Burada; C_0 , çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, C_e ise, çözeltinin dengeye ulaştıktan sonraki konsantrasyonunu ifade eder.

6.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

Zn, Cu ve Cd metallerin giderimi için 3 ayrı organik kökenli adsorban kullanılmıştır. Bu deneyde amaç minimum adsorban miktarı ile maksimum verimin elde edilmesini sağlamaktır. Kullanılan 1000 mg/L'lik stok çözeltilerinden 100 mL alınıp, 1 L'lik balonjojelerde saf su ile seyreltilerek 100 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. 50 mL'lik erlenlerin içerisine 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan adsorbanlar ve üzerine önceden hazırlanmış olan 100 mg/L'lik çözeltilerden 25'er ml konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu AAS'de okunmuştur.

6.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Uygun adsorban miktarları belirlendikten sonra, her bir metalin 3 adsorban ile gideriminde temas süresinin etkisi incelenmiştir. Her bir metalin her bir adsorban tarafından adsorplanması işleminde erlenlere 250 mL metal çözeltisi ve 3 g adsorban ilavesi yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan numuneler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu AAS'de okunmuştur.

6.2.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Her metal ve adsorban ikilisi için uygun olan pH değerinin bulunması amacıyla adsorpsiyon işlemi pH 2-10 aralığında yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri NaOH

ve HCl ile ayarlanmıştır. pH değerleri 2-10 arasında ayarlanan metal çözeltisinden 25'er mL ile her bir adsorbandan 0,3'er g alınarak 50 mL'lik erlenlerde, oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

6.2.4 Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Hazırlanan stok çözeltilerden saf su ile seyreltmeler yapılarak her bir metal için 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden 25 mL ile her bir adsorbandan 3'er g alınarak oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

6.2.5 Yarışan iyonların varlığı

Her metal iyonu için hazırlanan 100 mg/L'lik çözeltilerden eşit hacimlerde karıştırılarak yeni çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 3 g adsorban ile temas ettirilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla alınan numuneler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir ve çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Zn⁺² Giderimi için Yapılan Çalışmalar

7.1.1 HA ile yapılan çalışmalar

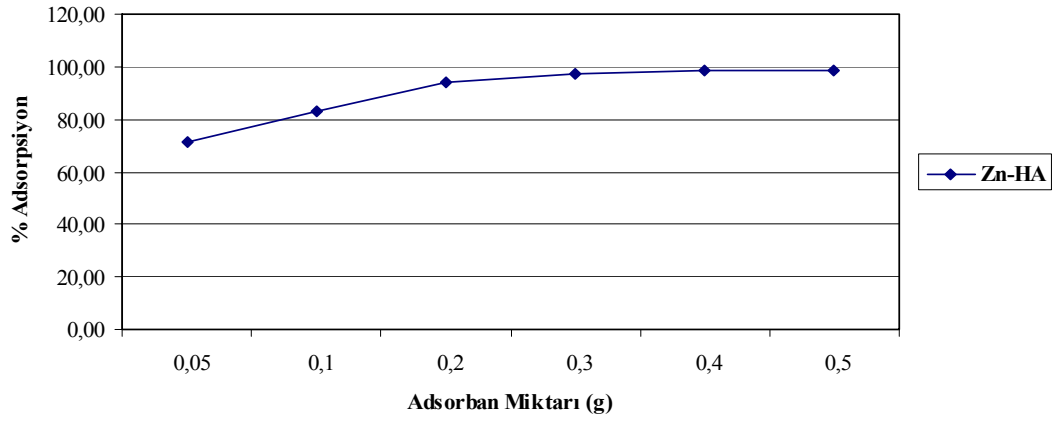
7.1.1.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

50 mL'lik erlenlerin içerisine 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan HA ve üzerine önceden hazırlanmış olan 100 mg/L'lik Zn⁺² çözeltisinden 25'er ml konulmuştur. Oda sıcaklığında (T=20°C) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Tablo 7.1'de farklı HA miktarları ile Zn⁺² iyonu adsorpsiyon yüzdeleri gösterilmiştir.

Tablo 7.1: HA Miktarı ile Zn⁺² Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Zn ⁺² Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	28,33	71,67	35,83
0,1	17,06	82,94	20,74
0,2	6,03	93,97	11,75
0,3	2,41	97,59	8,13
0,4	1,51	98,49	6,16
0,5	1,27	98,73	4,94

Sonuçlar, adsorban miktarının artması ile beraber adsorplanan Zn⁺² iyonlarının da arttığını göstermektedir. Bu bilgiler ışığında en yüksek metal iyonu gideriminin 0,5 g adsorban/25 mL çözelti olduğu görülmüştür.



Şekil 7.1: Farklı Miktarlardaki HA Adsorbanının Zn⁺² İyonu Adsorpsiyondaki Etkisi

Farklı miktarlardaki HA adsorbanının Zn⁺² iyonu adsorpsiyondaki etkisi Şekil 7.1’de gösterilmiştir.

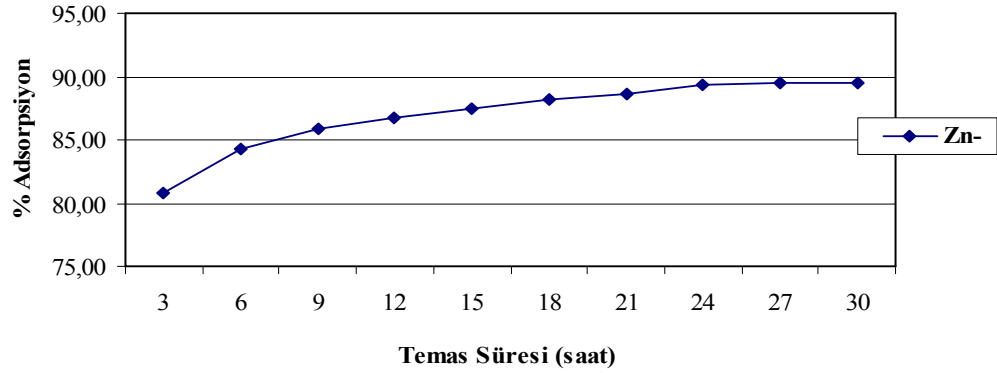
7.1.1.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Zn⁺² iyonlarının HA ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L’lik Zn⁺² çözeltisinden 250 mL ile HA adsorbanından 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan 10 mL’lik numuneler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjledikten sonra çözeltilerin konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.2’de temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri gösterilmiştir.

Tablo 7.2: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Zn⁺² İyonu Konsantrasyonu ve % Adsorpsiyon Değerleri

Temas Süresi (saat)	Çözeltideki Zn ⁺² Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
3	19,18	80,82	6,73
6	15,71	84,29	7,02
9	14,10	85,90	7,16
12	13,20	86,80	7,23
15	12,56	87,44	7,29
18	11,87	88,13	7,34
21	11,42	88,58	7,38
24	10,66	89,34	7,45
27	10,61	89,39	7,45
30	10,60	89,39	7,45

Çözeltide kalan Zn^{+2} iyonları ile HA tarafında tutulan Zn^{+2} iyonları arasındaki denge 27. saatten sonra sağlanmıştır. Buna göre 1 g HA'nın maksimum tutabileceği iyon miktarı 7,45 mg Zn^{+2} 'dir.



Şekil 7.2: Temas Süresinin Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.2'de temas süresinin Zn^{+2} adsorpsiyondaki etkisi gösterilmektedir.

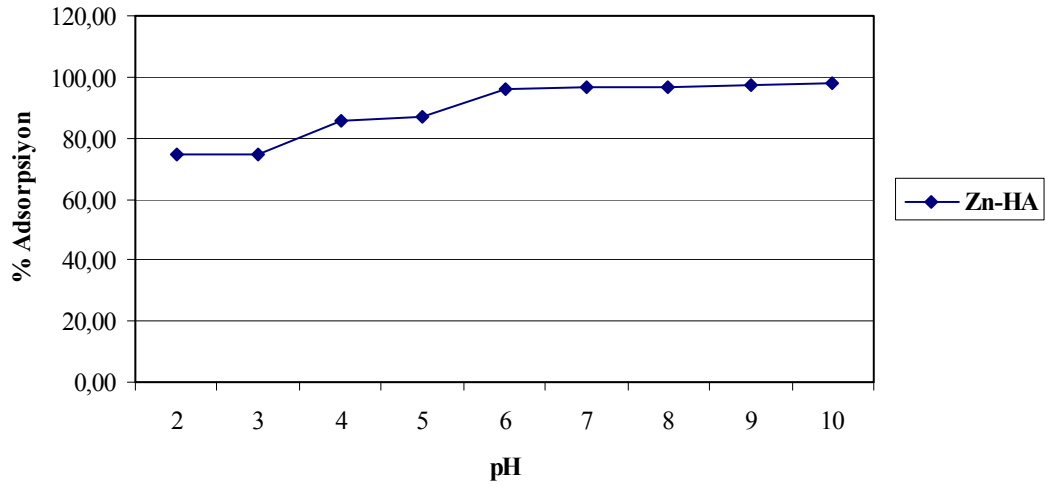
7.1.1.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

50 mL'lik erlenlerin içerisine pH'ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Zn^{+2} çözeltisinden 25'er mL ile 3'er gram HA konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Tablo 7.3'de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 7.3: pH Değişimi ile Adsorpsiyon Arasındaki İlişki

pH	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	25,67	74,33	6,19
3	25,49	74,51	6,21
4	14,23	85,77	7,15
5	13,14	86,86	7,24
6	4,16	95,84	7,99
7	3,64	96,36	8,03
8	3,03	96,97	8,08
9	2,94	97,06	8,09
10	2,34	97,66	8,14

Sonuçlar gösteriyor ki HA ile maksimum Zn^{+2} giderimi pH 10'da sağlanmıştır. Buna göre 1 g HA'nın maksimum tutabileceği Zn^{+2} miktarı 8,14 mg'dır.



Şekil 7.3: pH'in Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.3, pH'in Zn^{+2} adsorpsiyonundaki etkisini göstermektedir.

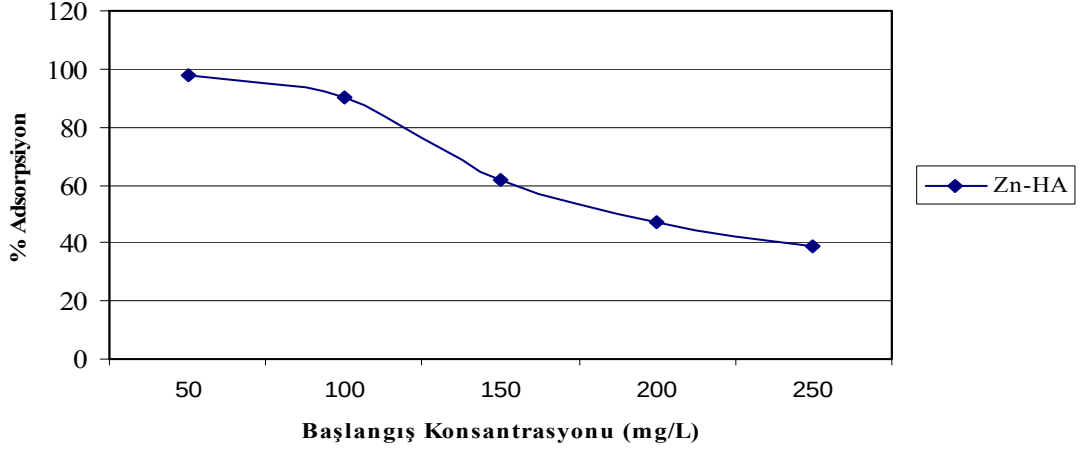
7.1.1.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi

Hazırlanan Zn^{+2} stok çözeltisinden saf su ile seyreltmeler yapılarak 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L'lik Zn^{+2} çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu farklı konsantrasyonlardaki Zn^{+2} çözeltilerinden 25'er mL ile 0,3'er g HA 50 mL'lik erlenlere konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş ve çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur. Tablo 7.4'de başlangıç konsantrasyonu ile Zn^{+2} adsorpsiyonu arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 7.4: Başlangıç Konsantrasyonu ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
50	2,35	97,65	3,97
100	9,54	90,46	7,54
150	38,02	61,98	9,33
200	52,55	47,45	12,29
250	61,48	38,52	15,71

Sonuçlar, HA ile Zn^{+2} gideriminde, çözelti konsantrasyonunun artması ile adsorbanın tutabileceği metal iyon miktarı artarken, % adsorpsiyon oranı azaldığını göstermektedir.



Şekil 7.4: Başlangıç Konsantrasyonunun Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.4, başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyonundaki etkisini göstermektedir.

7.1.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

7.1.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

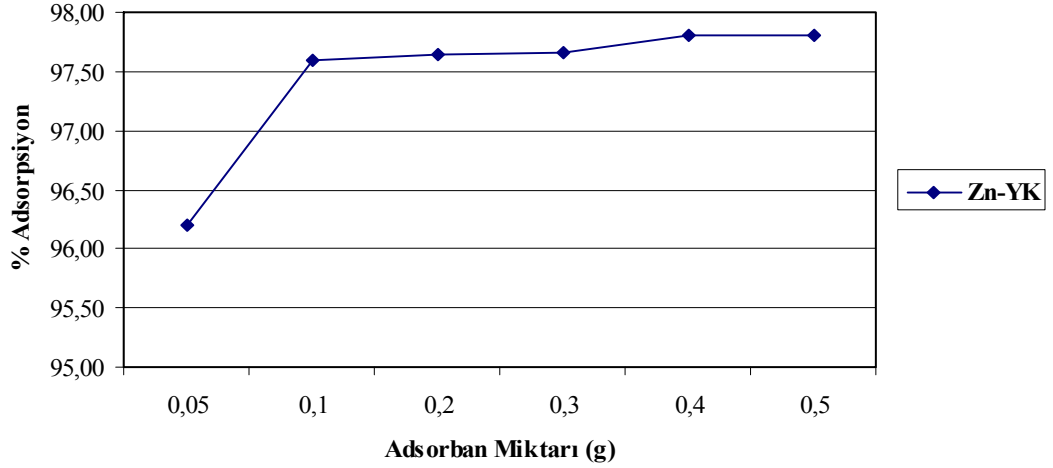
50 mL’lik erlenlerin içerisine 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ve 100 mg/L’lik Zn^{+2} çözeltisinden 25’er mL konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS’de okunmuştur. Tablo 7.5’de Ca esaslı adsorban miktarı ile Zn^{+2} adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 7.5: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Zn^{+2} Adsorpsiyon Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	3,81	96,19	48,10
0,1	2,40	97,60	24,40
0,2	2,36	97,64	12,21

0,3	2,34	97,66	8,14
0,4	2,20	97,80	6,11
0,5	2,20	97,80	4,89

Adsorban miktarının artmasıyla birlikte, Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon yüzdeleri de artmaktadır. Buna bağlı olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48,10 mg Zn^{+2} /1 g adsorban olarak bulunmuştur.



Şekil 7.5: Farklı Miktarlardaki Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.5’de farklı miktarlardaki yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbanın Zn^{+2} adsorpsiyonundaki etkisi gösterilmiştir.

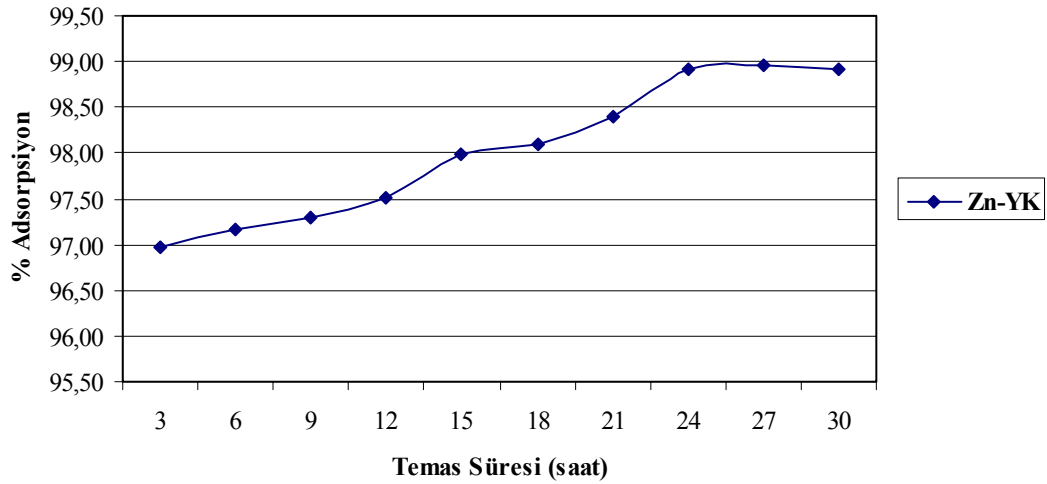
7.1.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Zn^{+2} iyonlarının, yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L’lik Zn^{+2} çözeltisinden 250 mL ile adsorbandan 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla alınan 10 mL’lik numuneler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra AA’da konsantrasyonları okunmuştur. Tablo 7.6’de temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.6: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Zn^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri

Temas Süresi (saat)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
3	3,03	96,97	8,08
6	2,83	97,17	8,10
9	2,71	97,29	8,11
12	2,48	97,52	8,13
15	2,01	97,99	8,17
18	1,91	98,09	8,17
21	1,59	98,41	8,20
24	1,08	98,92	8,24
27	1,05	98,95	8,25
30	1,08	98,92	8,24

Adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 24. saat kabul edilebilir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8,25 mg Zn^{+2} /1 g Ca esaslı adsorban'dır.



Şekil 7.6: Temas Süresinin Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonudaki Etkisi

Şekil 7.6'da temas süresinin Zn^{+2} iyonunun gidermedeki etkisi gösterilmiştir.

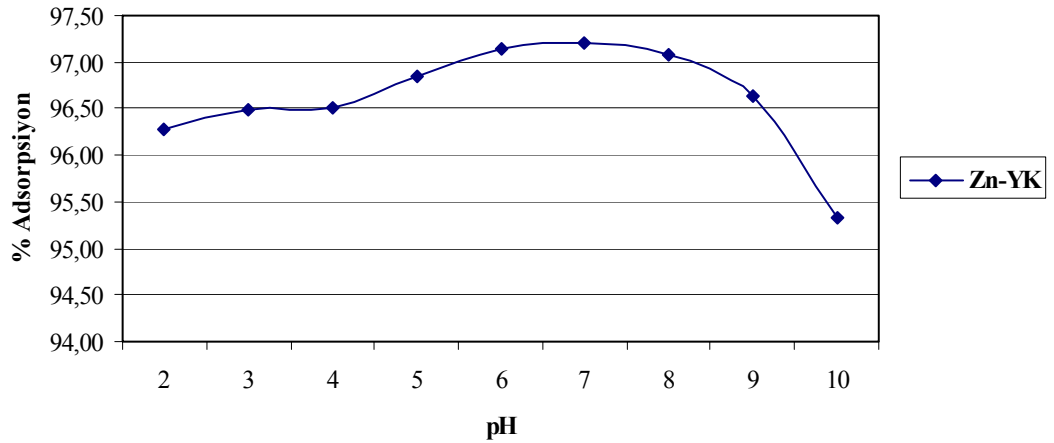
7.1.2.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

pH'ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Zn^{+2} çözeltisinden 25'er mL ile 0,3'er gram yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban, 50 mL'lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS'de okunmuştur. Tablo 7.7'de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 7.7: pH Değişimi ile Zn^{+2} İyonu Giderimi Arasındaki İlişki

pH	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	3,73	96,27	8,02
3	3,52	96,48	8,04
4	3,49	96,51	8,04
5	3,16	96,84	8,07
6	2,85	97,15	8,10
7	2,79	97,21	8,10
8	2,91	97,09	8,09
9	3,37	96,63	8,05
10	4,67	95,33	7,94

Zn^{+2} iyonlarının yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban tarafından maksimum adsorplanma kapasitesi pH 7’de gerçekleşmiştir. Buna göre 1 g adsorban maksimum 8,10 mg Zn^{+2} iyonu tutabilmektedir.



Şekil 7.7: pH’ın Zn^{+2} iyonu Adsorpsiyonudaki Etkisi

Şekil 7.7’de pH’ın adsorpsiyon üzerine olan etkisi gösterilmektedir.

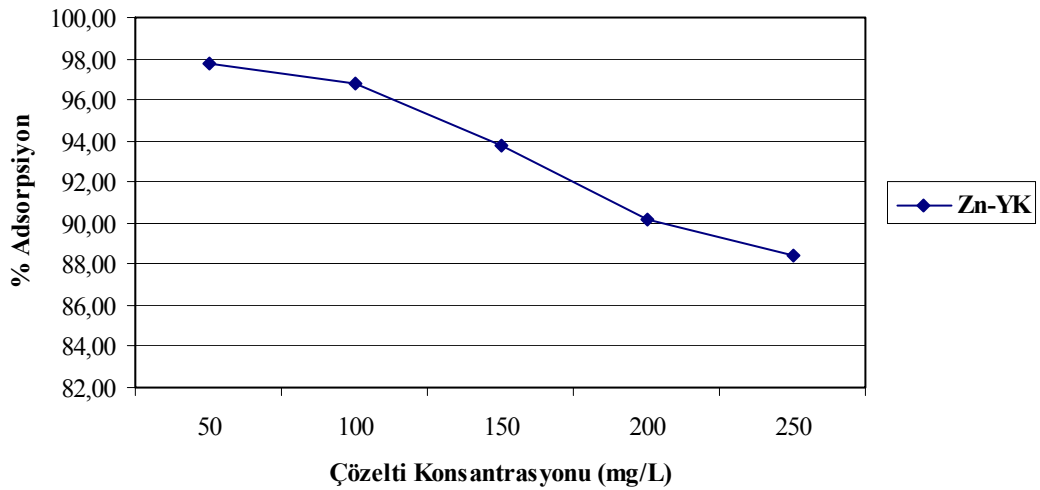
7.1.2.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi

50 mL’lik erlenlere, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L’lik Zn^{+2} çözeltilerinden 25’er mL ile her bir erlene 0,3’er g yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbandan konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenmiş ve çözeltilerin konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.8 başlangıç konsantrasyonu ile Zn^{+2} adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Tablo 7.8: Başlangıç Konsantrasyonu ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
50	1,12	97,76	4,07
100	3,21	96,79	8,07
150	9,41	93,73	11,72
200	19,56	90,22	15,04
250	28,89	88,44	18,43

Sonuçlar, yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile Zn^{+2} gideriminde, çözelti konsantrasyonunun artması ile % adsorpsiyonun azalacağını ve 1 g adsorbanın tutabileceği metal iyon miktarının artacağını göstermektedir.



Şekil 7.8: Başlangıç Konsantrasyonunun Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.4, başlangıç konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine olan etkisini göstermektedir.

7.1.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

7.1.3.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

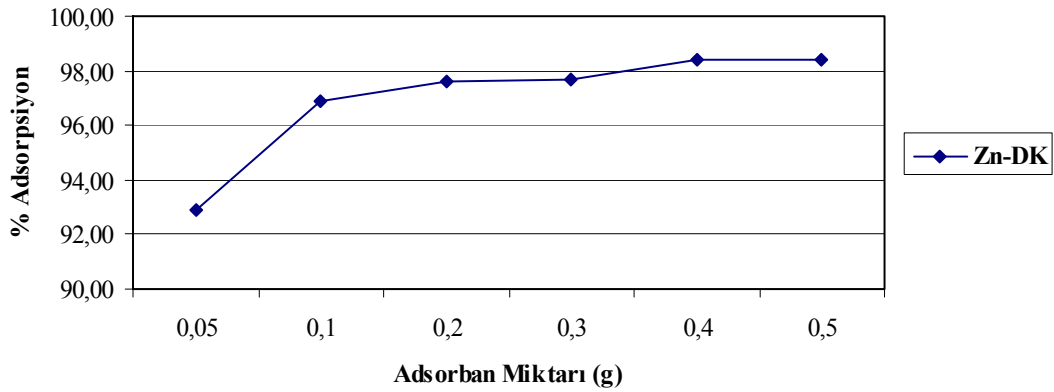
0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile 100 mg/L'lik Zn^{+2} çözeltisinden 25'er mL, oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırdıktan sonra, çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş ve çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de

okunmuştur. Adsorban miktarlarına karşılık, çözeltide kalan Zn^{+2} konsantrasyonu değerleri ve % adsorpsiyon değerleri Tablo 7.9’da verilmiştir.

Tablo 7.9: Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	7,12	92,88	46,44
0,1	3,09	96,91	24,23
0,2	2,37	97,63	12,20
0,3	2,32	97,68	8,14
0,4	1,61	98,39	6,15
0,5	1,59	98,41	4,92

Artan adsorban miktarı ile adsorplanan Zn^{+2} iyonu arasında doğru orantı vardır. Maksimum Zn^{+2} iyonu giderim kapasitesi 46,44 mg/g Zn^{+2} , dur.



Şekil 7.9: Farklı Miktarlardaki Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.9, kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbanın miktarının, Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu üzerine olan etkisini göstermektedir.

7.1.3.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

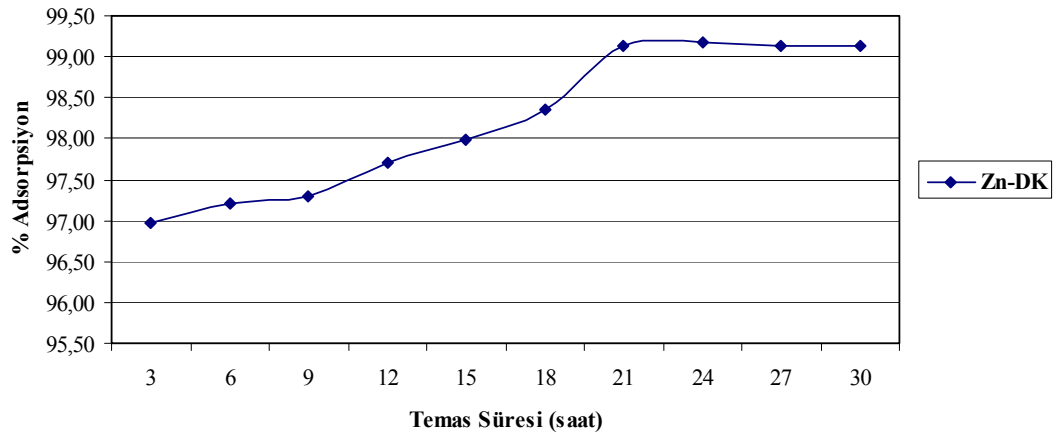
Zn^{+2} iyonlarının, kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L’lik Zn^{+2} çözeltisinden 250 mL ile adsorbandan 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan 10 mL’lik numuneler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS’de

okunmuştur. Tablo 7.10’da temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.10: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Zn^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri

Temas Süresi (saat)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
3	3,03	96,97	8,08
6	2,80	97,20	8,10
9	2,71	97,29	8,11
12	2,29	97,71	8,14
15	2,01	97,99	8,17
18	1,66	98,34	8,20
21	0,86	99,14	8,26
24	0,83	99,17	8,26
27	0,86	99,14	8,26
30	0,86	99,14	8,26

Zn^{+2} iyonlarının dengeye ulaşması 21. saatin sonunda gerçekleşmiştir ve Ca esaslı adsorban tarafından tutunma % 99,14 oranında olmuştur.



Şekil 7.10: Temas Süresinin Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyondaki Etkisi

Şekil 7.10, temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisini göstermektedir.

7.1.3.3 pH’ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

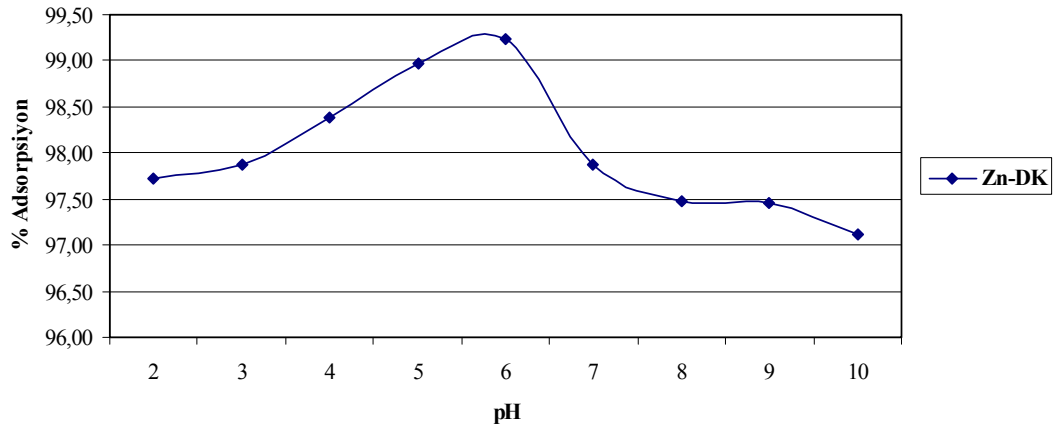
pH’ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Zn^{+2} çözeltisinden 25’er mL ile 0,3’er gram kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban, 50 mL’lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra AAS’de

konsantrasyon değerleri okunmuştur. Tablo 7.11’de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 7.11: pH Değişimi ile Zn^{+2} İyonu Giderimi Arasındaki İlişki

pH	çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	2,28	97,72	8,14
3	2,12	97,88	8,16
4	1,61	98,39	8,20
5	1,03	98,97	8,25
6	0,76	99,24	8,27
7	2,12	97,88	8,16
8	2,52	97,48	8,12
9	2,55	97,45	8,12
10	2,88	97,12	8,09

Ca esaslı adsorban ile yapılan Zn^{+2} iyonu giderim çalışmalarında maksimum giderim pH 6’da % 99,24 oranında gerçekleşmiştir.



Şekil 7.11: pH’ın Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonudaki Etkisi

Şekil 7.11’de pH’ın adsorpsiyon üzerine olan etkisi grafiksel olarak gösterilmektedir.

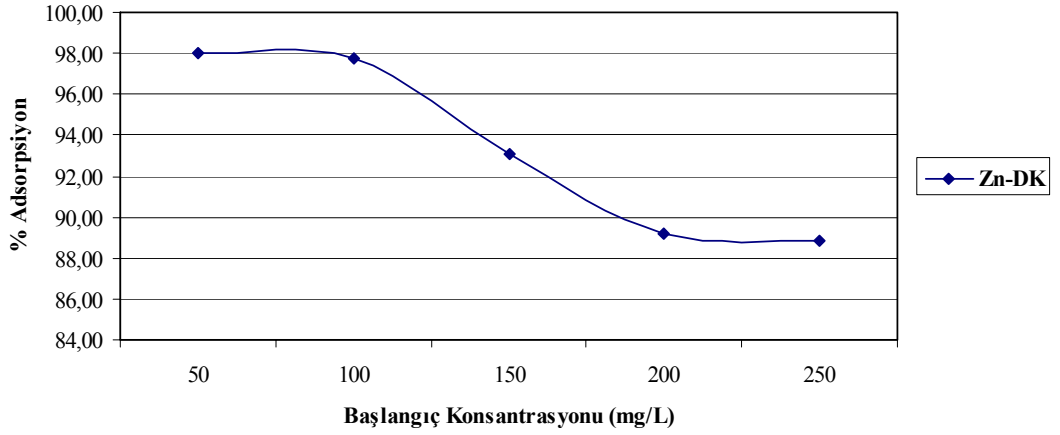
7.1.3.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi

50 mL’lik erlenlere, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L’lik Zn^{+2} çözeltilerinden 25’er mL ile her bir erlene 0,3’er g kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbandan konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenen çözeltilerin konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.12 başlangıç konsantrasyonu ile Zn^{+2} adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi vermektedir.

Tablo 7.12: Başlangıç Konsantrasyonu ile Zn^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
50	0,98	98,04	4,09
100	2,21	97,79	8,15
150	10,41	93,06	11,63
200	21,56	89,22	14,87
250	27,89	88,84	18,51

Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla % adsorpsiyonun azaldığı ve 1 g adsorbanın tutabileceği Zn^{+2} iyonu miktarının arttığı görülmektedir.



Şekil 7.12: Başlangıç Konsantrasyonunun Zn^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.12, çözelti başlangıç konsantrasyonunun Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu üzerine olan etkisini göstermektedir.

7.2 Cu^{+2} Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

7.2.1 HA ile yapılan çalışmalar

7.2.1.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

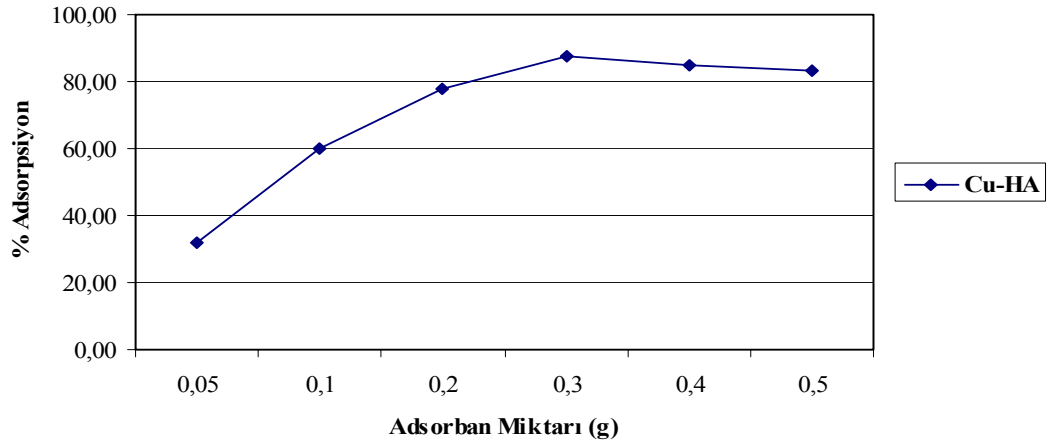
50 mL'lik erlenlerin içerisine 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan HA ve üzerine önceden hazırlanmış olan 100 mg/L'lik Cu^{+2} çözeltisinden 25'er mL konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltinin konsantrasyon değerleri AAS'de

okunmuştur. Tablo 7.13’de adsorpsiyon yüzdesi ile adsorban miktarı arasındaki ilişki ortaya konmuştur.

Tablo 7.13: HA Miktarı ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	68,35	31,65	15,82
0,1	39,77	60,23	15,06
0,2	21,96	78,04	9,76
0,3	12,43	87,57	7,30
0,4	15,12	84,88	5,30
0,5	16,69	83,31	4,17

Cu^{+2} miktarının maksimum giderildiği HA miktarı 0,3 g olarak bulunmuştur.



Şekil 7.13: Farklı Miktarlardaki HA Adsorbanın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.13, HA miktarının Cu^{+2} iyonlarını gidermedeki etkisini göstermektedir.

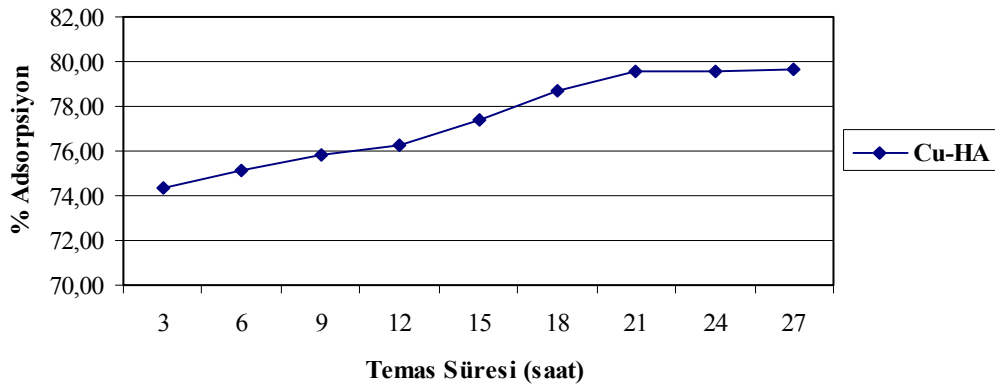
7.2.1.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Cu^{+2} iyonlarının HA ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L’lik Cu^{+2} çözeltisinden 250 mL ile HA adsorbanından 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan 10 mL’lik numuneler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.14’de temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.14: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cu^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri

Temas Süresi (saat)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
3	25,67	74,33	6,19
6	24,89	75,11	6,26
9	24,15	75,85	6,32
12	23,72	76,28	6,36
15	22,59	77,41	6,45
18	21,31	78,69	6,56
21	20,45	79,55	6,63
24	20,42	79,58	6,63
27	20,38	79,62	6,63
30	20,38	79,62	6,63

Adsorpsiyon dengesine 21. saat itibari ile ulaşılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,63 mg Cu^{+2} /1 g HA olarak bulunmuştur. Cu^{+2} iyonu %79,62 oranında giderilmiştir.



Şekil 7.14: Temas Süresinin Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.14, temas süresinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir.

7.2.1.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

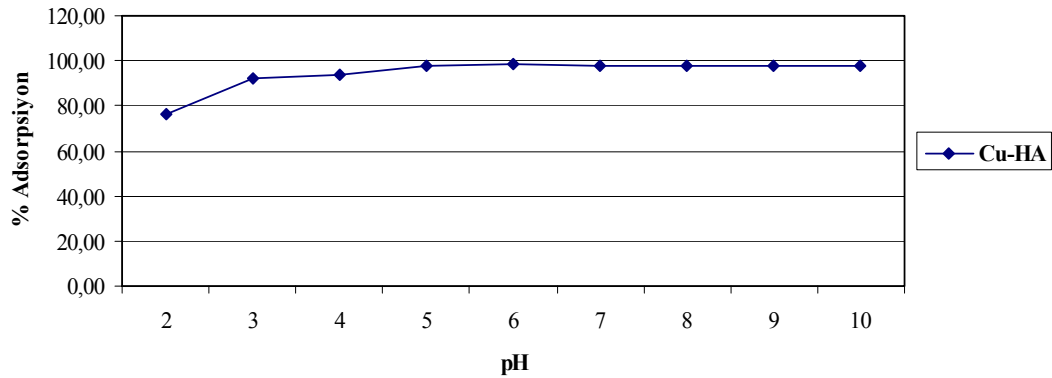
50 mL'lik erlenlerin içerisine pH'ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Cu^{+2} çözeltisinden 25'er mL ile 3'er gram HA konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti

konsantrasyon değerleri AAS’de okunmuştur. Tablo 7.15’de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki ortaya konmuştur.

Tablo 7.15: pH Değişimi ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

pH	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	23,44	76,56	6,38
3	7,71	92,29	7,69
4	6,21	93,79	7,82
5	2,23	97,77	8,15
6	1,78	98,22	8,19
7	2,00	98,00	8,17
8	1,99	98,01	8,17
9	2,01	97,99	8,17
10	2,07	97,93	8,16

En yüksek giderme veriminin pH 6-10 arasında olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Maksimum adsorpsiyon yüzdesi pH 6’da % 98,22 olarak bulunmuştur.



Şekil 7.15: pH’ın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.15 çözelti pH’ının Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir.

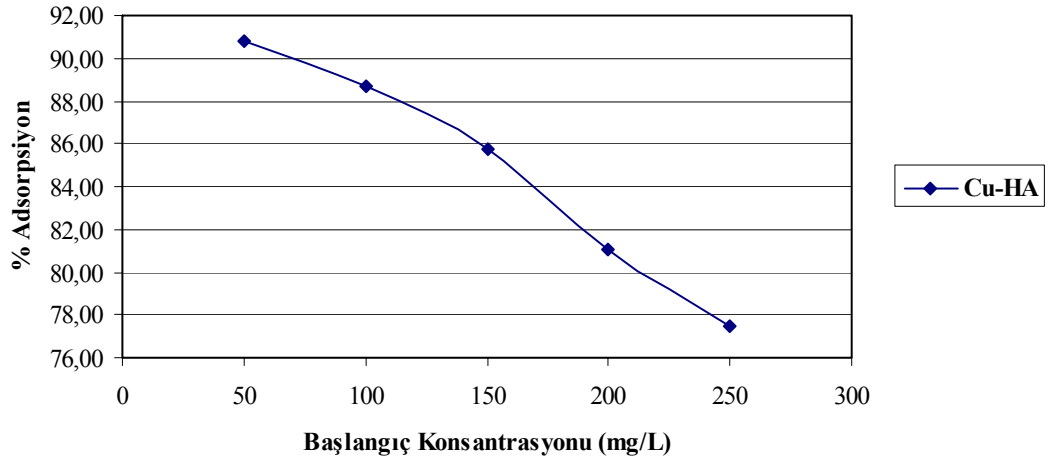
7.2.1.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi

50 mL’lik erlenlere, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L’lik Cu^{+2} çözeltilerinden 25’er mL ile her bir erlene 0,3’er g yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbandan konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenmiş ve çözeltilerin konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.16 başlangıç konsantrasyonu ile Cu^{+2} adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi vermektedir.

Tablo 7.16: Başlangıç Konsantrasyonu ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
50	4,61	90,78	3,78
100	11,29	88,71	9,39
150	21,33	85,78	10,72
200	37,92	81,04	13,51
250	56,43	77,43	16,13

Artan çözelti konsantrasyonu ile Cu^{+2} iyonu giderim yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.



Şekil 7.16: Başlangıç Konsantrasyonunun Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.16 başlangıç konsantrasyonunun Cu^{+2} adsorpsiyonundaki etkisini göstermektedir.

7.2.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

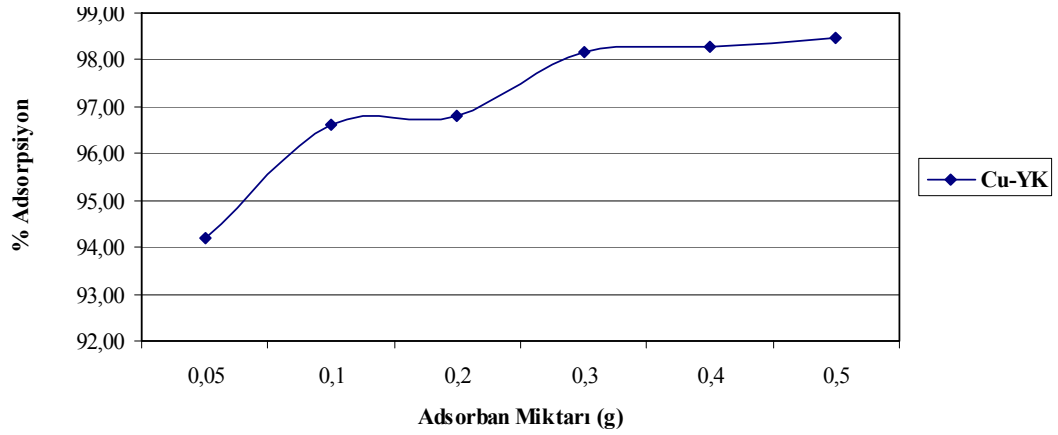
7.2.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile 100 mg/L'lik Cu^{+2} çözeltisinden 25'er mL, 50 mL'lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltinin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Tablo 7.17'de adsorpsiyon yüzdesi ile adsorban miktarı arasındaki ilişki ortaya konmuştur.

Tablo 7.17: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	5,80	94,20	47,10
0,1	3,38	96,63	24,16
0,2	3,20	96,80	12,10
0,3	1,83	98,18	8,18
0,4	1,71	98,29	6,14
0,5	1,51	98,49	4,92

Sonuçlar, maksimum Cu^{+2} iyonu gideriminin 0,5 g adsorban ile olduğunu ve bu miktarda adsorpsiyon kapasitesinin 4,92 mg Cu^{+2} /g adsorban olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.17: Farklı Miktarlardaki Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.17, Ca esaslı adsorban miktarının Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonu üzerine olan etkisini göstermektedir.

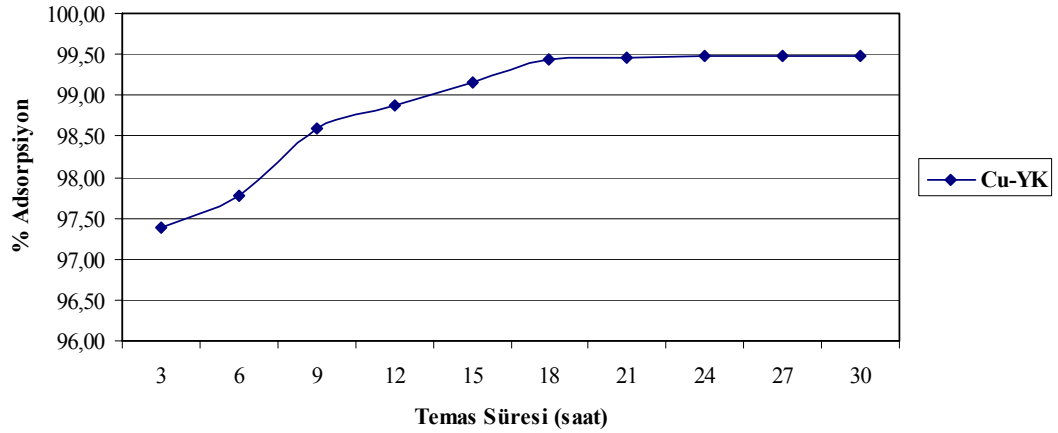
7.2.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Cu^{+2} iyonlarının yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L'lik Cu^{+2} çözeltisinden 250 mL ile adsorbandan 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla alınan 10 mL'lik numuneler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS'de okunmuştur. Tablo 7.18'de temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.18: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cu^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri

Temas Süresi (saat)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
3	2,62	97,38	8,12
6	2,22	97,78	8,15
9	1,40	98,60	8,22
12	1,12	98,88	8,24
15	0,84	99,16	8,26
18	0,57	99,43	8,29
21	0,53	99,47	8,29
24	0,52	99,48	8,29
27	0,53	99,48	8,29
30	0,53	99,48	8,29

Cu^{+2} iyonlarının adsorplanmaları 21. saat itibari ile durmuştur. Dengeye gelen çözeltiden %99,48 oranında Cu^{+2} iyonu giderilmiştir. Bu noktada adsorpsiyon kapasitesi 8,29 mg Cu^{+2} /g adsorbandır.



Şekil 7.18: Temas Süresinin Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.18 temas süresinin, Cu^{+2} iyonlarının Ca esaslı adsorban tarafından tutulması üzerindeki etkisini göstermektedir.

7.2.2.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

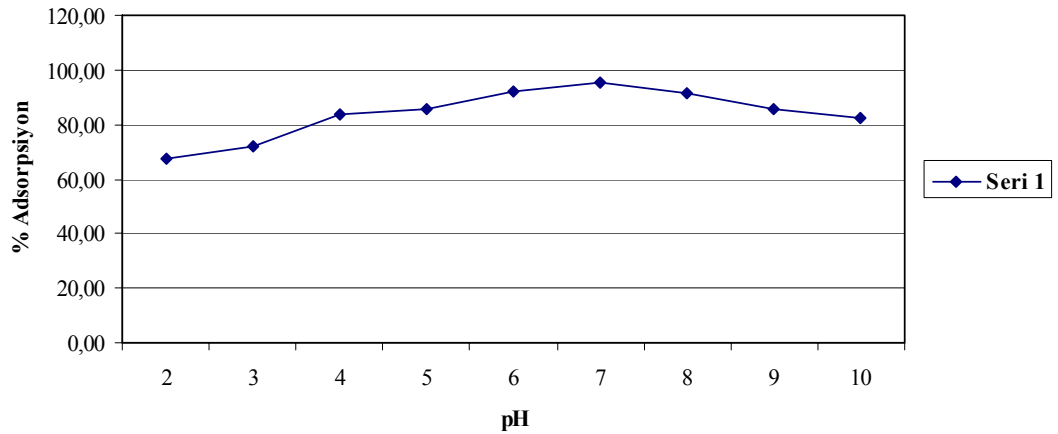
pH'ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Cu^{+2} çözeltisinden 25'er mL ile 0,3'er gram yumurta kabuğundan elde edilmiş Ca esaslı adsorban, 50 mL'lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyon değerleri

AAS’de okunmuştur. Tablo 7.19’de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki ortaya konmuştur.

Tablo 7.19: pH Değişimi ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

pH	Çözeltildeki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	27,89	67,39	6,01
3	24,00	71,94	6,33
4	14,15	83,46	7,15
5	12,20	85,74	7,32
6	6,50	92,40	7,79
7	4,01	95,31	8,00
8	7,53	91,20	7,71
9	12,46	85,43	7,29
10	15,24	82,18	7,06

En fazla Cu^{+2} iyonu gideriminin pH 7’de ve % 95,31 oranında olduğu görülmüştür.



Şekil 7.19: pH’ın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonudaki Etkisi

Şekil 7.19’da, pH’nin Cu^{+2} iyonu giderimindeki etkisi gösterilmektedir.

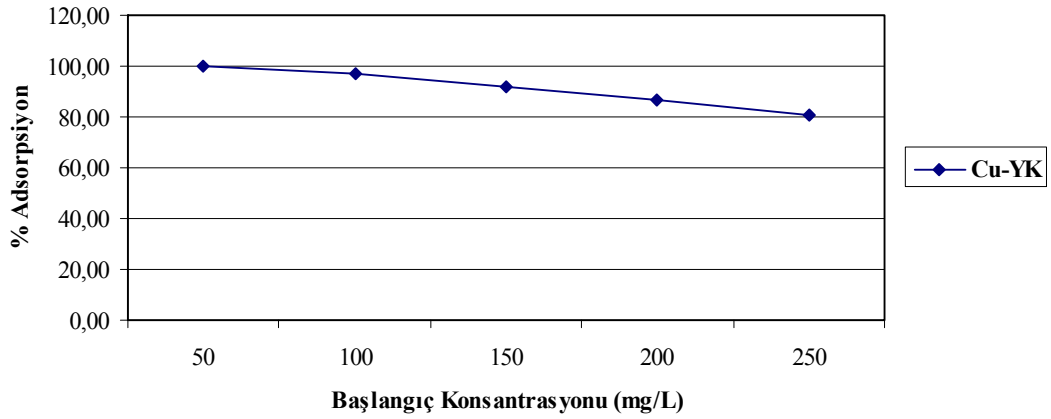
7.2.2.4 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisi

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L’lik Cu^{+2} çözeltilerinden 25’er mL ile 0,3’er g yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbandan, 50 mL’lik erlenlere konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenmiş ve çözeltilerin konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.20, Cu^{+2} çözeltisi konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasındaki ilişkiyi vermektedir.

Tablo 7.20: Başlangıç Konsantrasyonu ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
50	0,12	99,76	4,16
100	3,01	96,99	8,08
150	12,41	91,73	11,47
200	26,56	86,72	14,45
250	48,89	80,44	16,76

Artan çözelti konsantrasyonu ile Cu^{+2} iyonu giderim yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.



Şekil 7.20: Başlangıç Konsantrasyonunun Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.20’de çözelti konsantrasyonunun, Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisi gösterilmektedir.

7.2.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

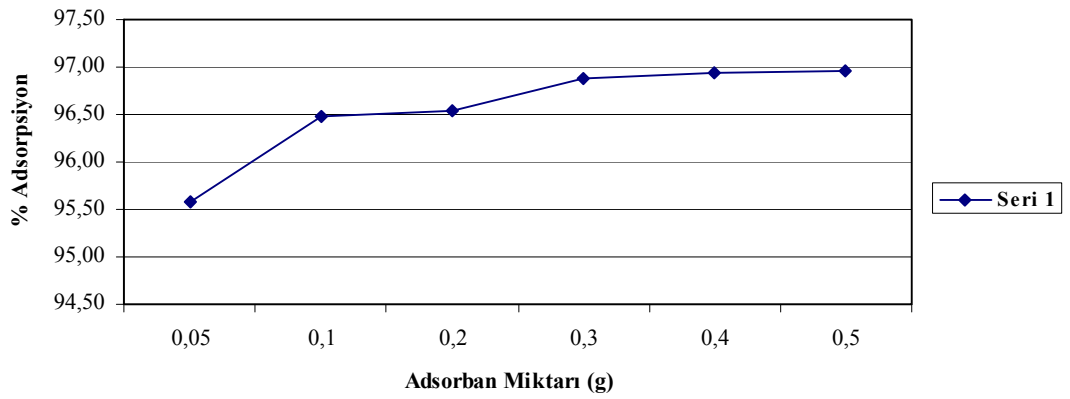
7.2.3.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile 100 mg/L’lik Cu^{+2} çözeltisinden 25’er mL, 50 mL’lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.21’de adsorpsiyon yüzdesi ile adsorban miktarı arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 7.21: Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	4,42	95,58	7,97
0,1	3,53	96,48	8,04
0,2	3,45	96,55	8,05
0,3	3,12	96,88	8,07
0,4	3,06	96,94	8,08
0,5	3,04	96,96	8,08

Adsorban miktarının değişmesi ile giderilen Cu^{+2} iyon miktarının fazla değişmediği görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8,08 mg Cu^{+2} /g adsorban olduğu bulunmuştur.



Şekil 7.21: Farklı Miktarlardaki Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.21’de kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban miktarının Cu^{+2} iyonlarını gidermedeki etkisi gösterilmiştir.

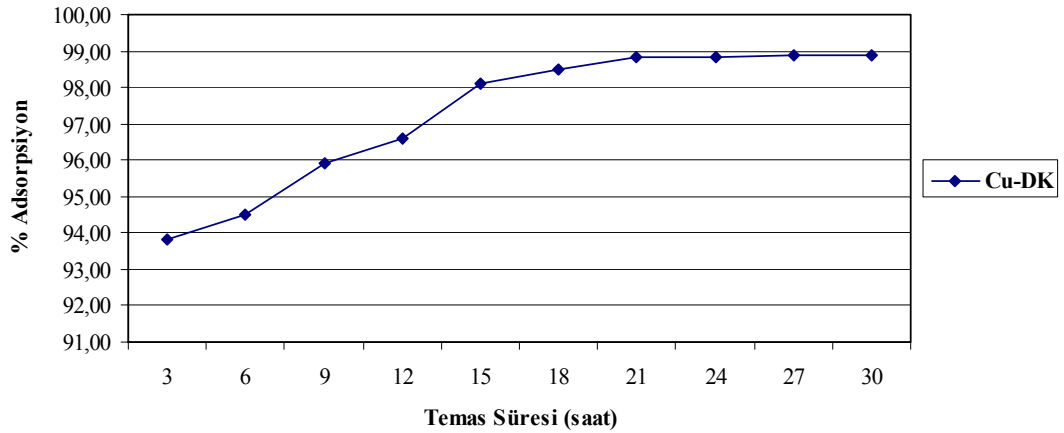
7.2.3.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Cu^{+2} iyonlarının kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L’lik Cu^{+2} çözeltisinden 250 mL ile adsorbandan 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan 10 mL’lik numuneler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenmiş ve çözelti konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.22’de temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.22: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cu^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri

Zaman (saat)	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
3	6,18	93,82	7,82
6	5,51	94,49	7,87
9	4,10	95,90	7,99
12	3,39	96,61	8,05
15	1,90	98,10	8,18
18	1,49	98,51	8,21
21	1,16	98,84	8,24
24	1,14	98,86	8,24
27	1,13	98,88	8,24
30	1,13	98,88	8,24

Cu^{+2} iyonlarının, Ca esaslı adsorban üzerindeki konsantrasyonu ile çözeltideki konsantrasyonu arasındaki denge 18. saat itibari ile oluşmuştur. Maksimum iyon giderimi % 98,88 oranında olmuştur.



Şekil 7.22: Temas Süresinin Cu^{+2} İyonları Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.22’de, temas süresinin Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

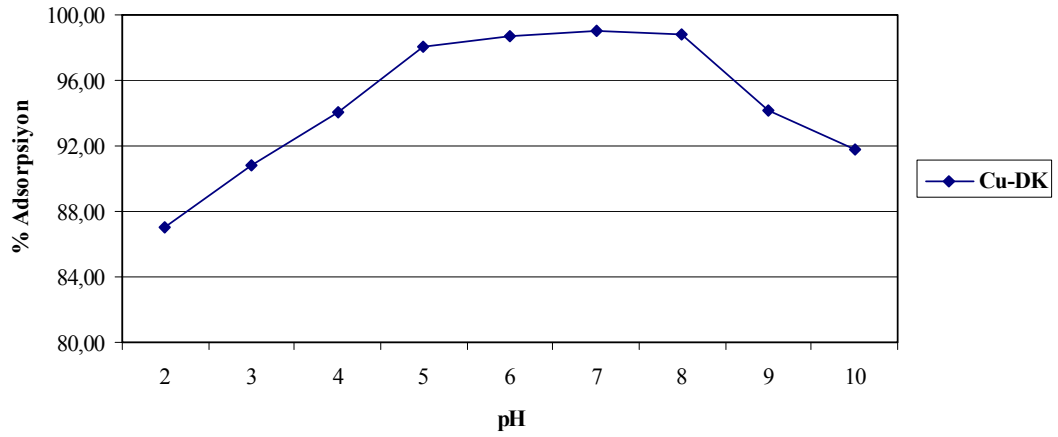
7.2.3.3 pH’ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

pH’ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Cu^{+2} çözeltisinden 25’er mL ile 0,3’er gram kabuklu deniz canlılarının kabuklarında elde edilmiş Ca esaslı adsorban, 50 mL’lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS’de okunmuştur. Tablo 7.23’de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 7.23: pH Değişimi ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

pH	Çözeltideki Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	12,95	87,05	7,25
3	9,21	90,79	7,57
4	5,99	94,01	7,83
5	1,90	98,10	8,18
6	1,30	98,70	8,22
7	0,98	99,02	8,25
8	1,18	98,82	8,23
9	5,85	94,15	7,85
10	8,18	91,82	7,65

Maksimum Cu^{+2} gideriminin nötral pH'larda olduğu görülmüştür. Buna göre adsorpsiyon kapasitesi pH 7'de 8,25 mg Cu^{+2} /g adsorban olduğu bulunmuştur.



Şekil 7.23: pH'ın Cu^{+2} İyonu Adsorpsiyonudaki Etkisi

Şekil 7.23'de pH'nin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonu üzerine olan etkisi verilmiştir.

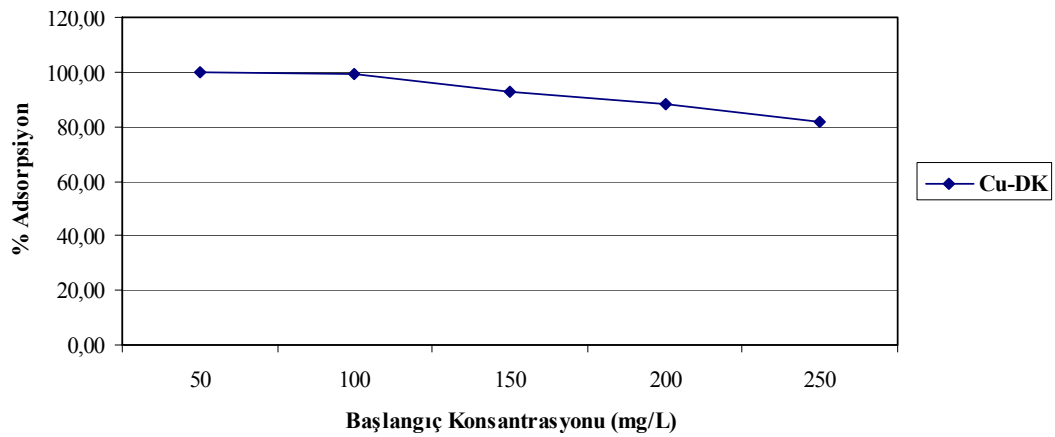
7.2.3.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerine olan etkisi

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L'lik Cu^{+2} çözeltilerinden 25'er mL ile 0,3'er g kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbandan, 50 mL'lik erlenlere konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenen çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur. Tablo 7.24 başlangıç çözeltisi konsantrasyonu ile Cu^{+2} adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Tablo 7.24: Başlangıç Konsantrasyonu ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Zn^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
50	0,02	99,96	4,17
100	1,01	98,99	8,25
150	10,51	92,99	11,62
200	23,56	88,22	14,70
250	44,89	82,04	17,09

Artan çözelti konsantrasyonu ile Cu^{+2} giderim yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.



Şekil 7.24: Başlangıç Konsantrasyonunun Cu^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.24, başlangıç konsantrasyonunun Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisini göstermektedir.

7.3 Cd^{+2} Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

7.3.1 HA ile yapılan çalışmalar

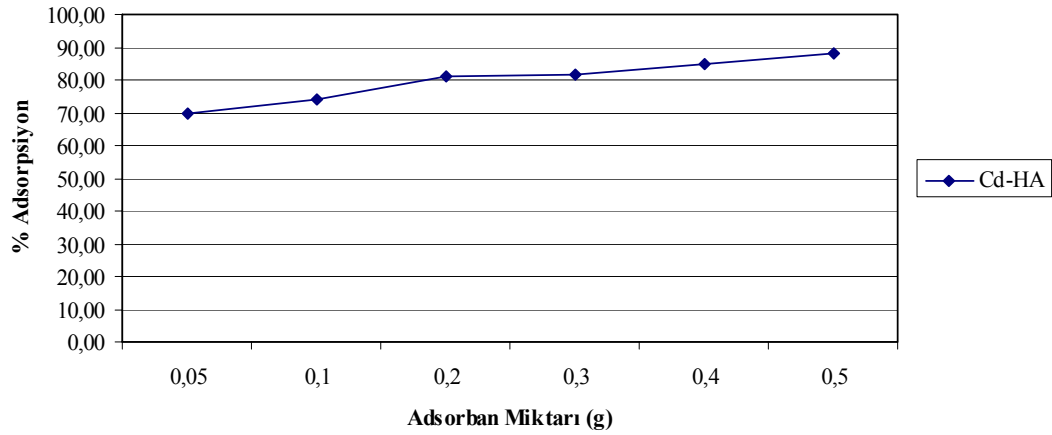
7.3.1.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan HA ile 100 mg/L'lik Cd^{+2} çözeltisinden 25'er mL, 50 mL'lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Tablo 7.25'de adsorpsiyon yüzdesi ile adsorban miktarı arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 7.25: HA Miktarı ile Cd⁺² Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltildeki Cd ⁺² Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	30,14	69,86	34,93
0,1	25,97	74,03	18,51
0,2	19,09	80,91	10,11
0,3	18,40	81,60	6,80
0,4	15,39	84,61	5,29
0,5	12,16	87,84	4,39

Sonuçlar, maksimum Cd⁺² gideriminin 0,5 g adsorban ile olduğunu ve bu miktarda adsorpsiyon kapasitesinin 4,39 mg Cd⁺²/g HA olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.25: Farklı Miktarlardaki HA Adsorbanın Cd⁺² Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.25, HA miktarının Cd⁺² iyonu adsorpsiyonu üzerine olan etkisini göstermektedir.

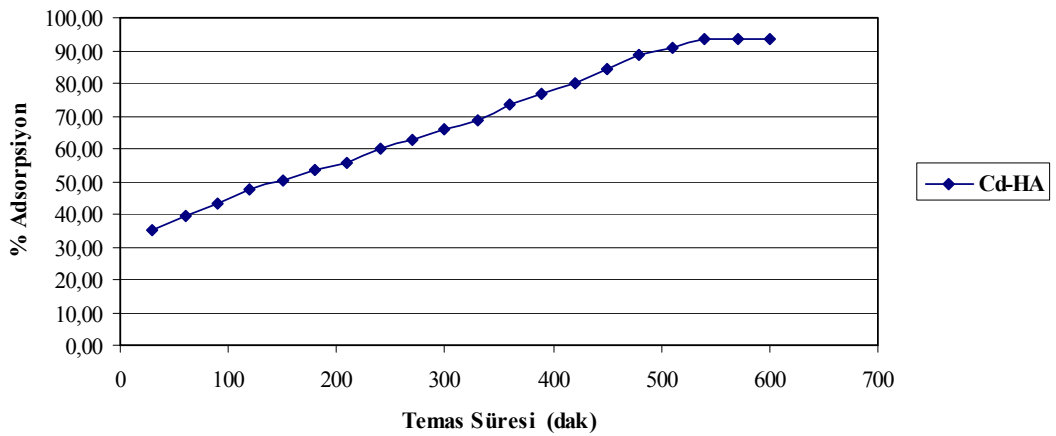
7.3.1.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Cd⁺² iyonlarının HA ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L'lik Cd⁺² çözeltisinden 250 mL ile adsorbandan 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan 10 mL'lik numuneler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra AAS'de çözelti konsantrasyonları okunmuştur. Tablo 7.26'da temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.26: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cd^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri

Temas Süresi (dak)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
30	64,88	35,13	2,93
60	60,63	39,38	3,28
90	56,64	43,36	3,61
120	52,59	47,41	3,95
150	49,86	50,14	4,18
180	46,26	53,74	4,48
210	44,13	55,88	4,66
240	40,23	59,78	4,98
270	37,49	62,51	5,21
300	34,29	65,71	5,48
330	31,23	68,78	5,73
360	26,64	73,36	6,11
390	23,46	76,54	6,38
420	19,98	80,03	6,67
450	15,63	84,38	7,03
480	11,38	88,63	7,39
510	9,38	90,63	7,55
540	6,50	93,50	7,79
570	6,25	93,75	7,81
600	6,25	93,75	7,81

Dengeye erişim 570. dakikada sağlanmıştır. Maksimum giderim % 93,75 oranında gerçekleşmiştir.



Şekil 7.26: Temas Süresinin Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.26'da temas süresinin Cd^{+2} adsorpsiyon üzerine etkisi gösterilmiştir.

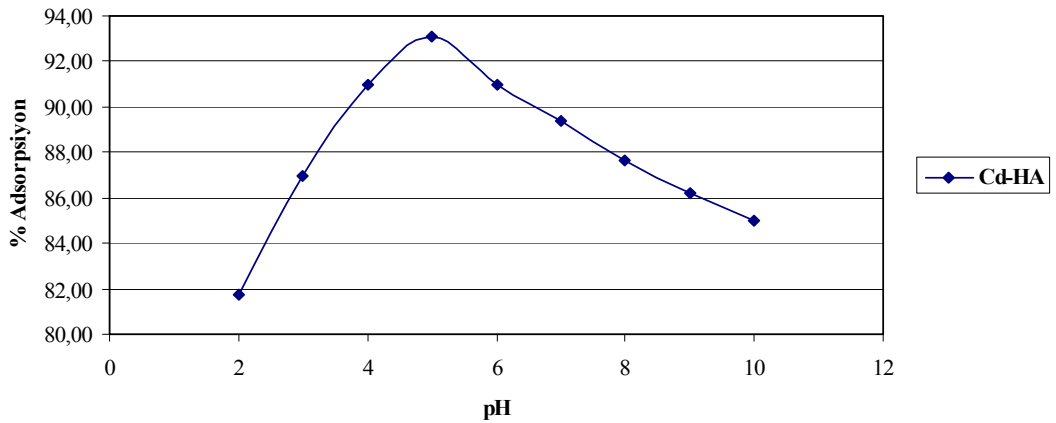
7.3.1.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

pH'ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Cd^{+2} çözeltisinden 25'er mL ile 0,3'er gram HA, 50 mL'lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra AAS'de çözeltilerin konsantrasyon değerleri okunmuştur. Tablo 7.27'de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 7.27: pH Değişimi ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

ph	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	18,25	81,75	6,81
3	13,00	87,00	7,25
4	9,00	91,00	7,58
5	6,88	93,13	7,76
6	9,00	91,00	7,58
7	10,63	89,38	7,45
8	12,38	87,63	7,30
9	13,78	86,23	7,19
10	15,00	85,00	7,08

Maksimum Cd^{+2} giderimi pH 5'de ve % 93,13 oranında olmuştur.



Şekil 7.27: pH'nin Cd^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.27'de, pH'ın Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonundaki etkinliği gösterilmektedir.

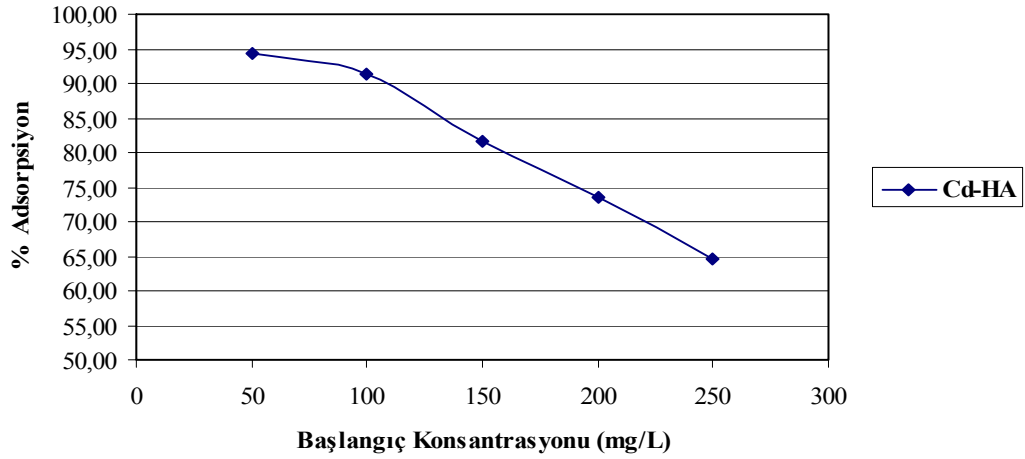
7.3.1.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine olan etkisi

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L'lik Cd^{+2} çözeltilerinden 25'er mL ile 0,3'er g HA, 50 mL'lik erlenlere konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^\circ\text{C}$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenen çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur. Tablo 7.28, başlangıç konsantrasyonu ile Cd^{+2} adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi gösterilmektedir.

Tablo 7.28: Başlangıç Konsantrasyonu ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
50	2,9	94,20	3,93
100	8,73	91,27	7,61
150	27,42	81,72	10,22
200	52,98	73,51	12,25
250	88,33	64,67	13,47

Artan başlangıç konsantrasyonu ile Cd^{+2} iyonu giderim yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.



Şekil 7.28: Başlangıç Konsantrasyonunun Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.28, başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisini göstermektedir.

7.3.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

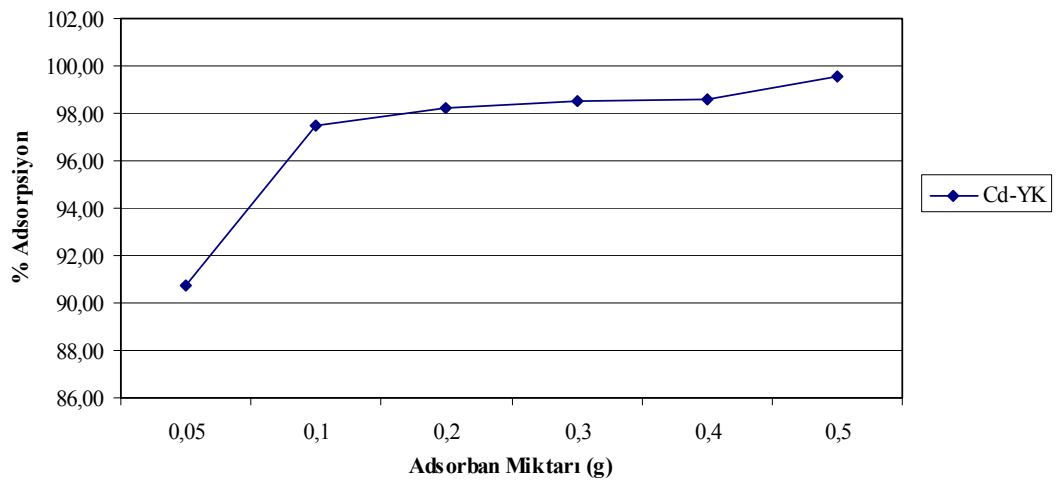
7.3.2.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile 100 mg/L'lik Cd^{+2} çözeltisinden 25'er mL, 50 mL'lik erlenlerin içerisine konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS'de okunmuştur. Tablo 7.29'de adsorpsiyon yüzdesi ile adsorban miktarı arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 7.29: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
0,05	9,27	90,73	45,37
0,1	2,54	97,46	24,36
0,2	1,80	98,20	12,28
0,3	1,48	98,52	8,21
0,4	1,43	98,57	6,16
0,5	0,46	99,54	4,98

Artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, buna karşılık % adsorpsiyon değerinin arttığı görülmektedir. Maksimum Cd^{+2} giderimi 0,5 g Ca esaslı adsorban kullanılmasıyla sağlanmıştır.



Şekil 7.29: Farklı Miktarlardaki Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cd^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.29’da adsorban miktarının Cd^{+2} iyonu giderimindeki etkisini gösterilmektedir.

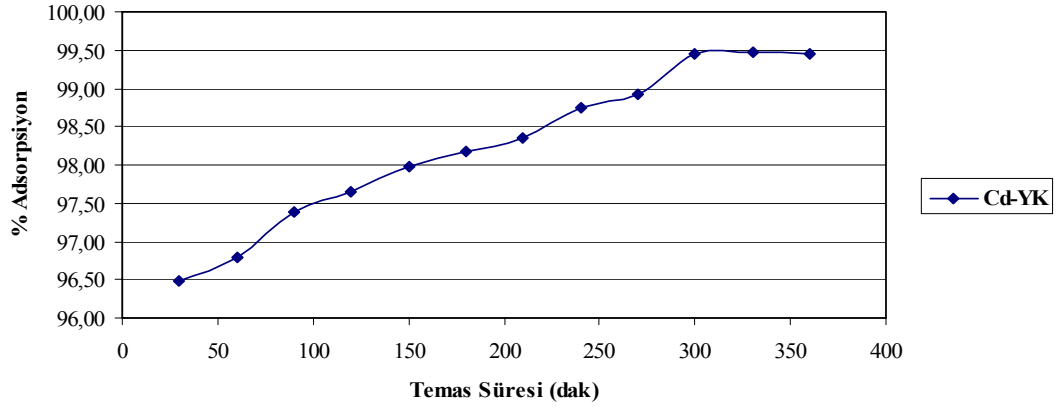
7.3.2.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Cd^{+2} iyonlarının yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan 100 mg/L’lik Cd^{+2} çözeltisinden 250 mL ile Ca esaslı adsorbandan 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan 10 mL’lik numuneler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.30’da temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.30: Temas Süresine Karşı Çözeltide Kalan Cd^{+2} İyonu Konsantrasyonu ile % Adsorpsiyon Değerleri

Temas Süresi (dak)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
30	3,53	96,48	8,04
60	3,20	96,80	8,07
90	2,61	97,39	8,12
120	2,35	97,65	8,14
150	2,03	97,98	8,16
180	1,83	98,18	8,18
210	1,64	98,36	8,20
240	1,25	98,75	8,23
270	1,08	98,93	8,24
300	0,55	99,45	8,29
330	0,54	99,46	8,29
360	0,55	99,45	8,29

Cd^{+2} iyonlarının dengeye ulaşması 330. dakikada gerçekleşir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8,29 mg Cd^{+2} /g adsorban’dır.



Şekil 7.30: Temas Süresinin Cd²⁺ Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.30, temas süresinin Cd²⁺ iyonları adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir.

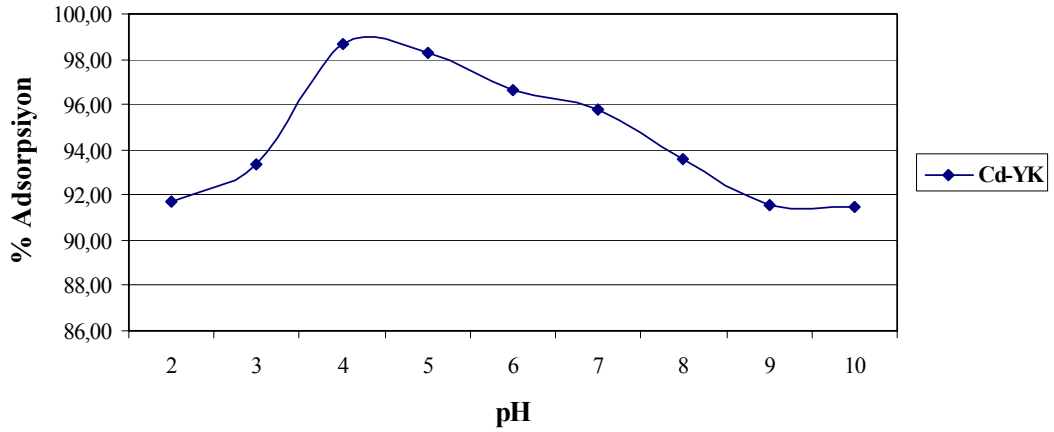
7.3.2.3 pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

50 mL'lik erlenlerin içerisine yumurta kabuğunda elde edilen Ca esaslı adsorbandan 0,3'er gram ile pH'ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Cd²⁺ çözeltisinden 25'er mL konulmuştur. Oda sıcaklığında (T=20°C) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra AAS'de konsantrasyon değerleri okunmuştur. Tablo 7.31'de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 7.31: pH Değişimi ile Cd²⁺ Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

pH	Çözeltideki Cd ²⁺ Konsantrasyonu (mg/L)	%Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	8,31	91,70	7,64
3	6,64	93,36	7,78
4	1,35	98,65	8,22
5	1,75	98,25	8,19
6	3,36	96,65	8,05
7	4,20	95,80	7,98
8	6,45	93,56	7,80
9	8,46	91,54	7,63
10	8,51	91,50	7,62

Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile maksimum Cd²⁺ gideriminin pH 4'de %98,65 olduğu görülmüştür.



Şekil 7.31: pH Değişiminin Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.31’de pH’nin Cd^{+2} iyonu giderimindeki etkisi gösterilmiştir.

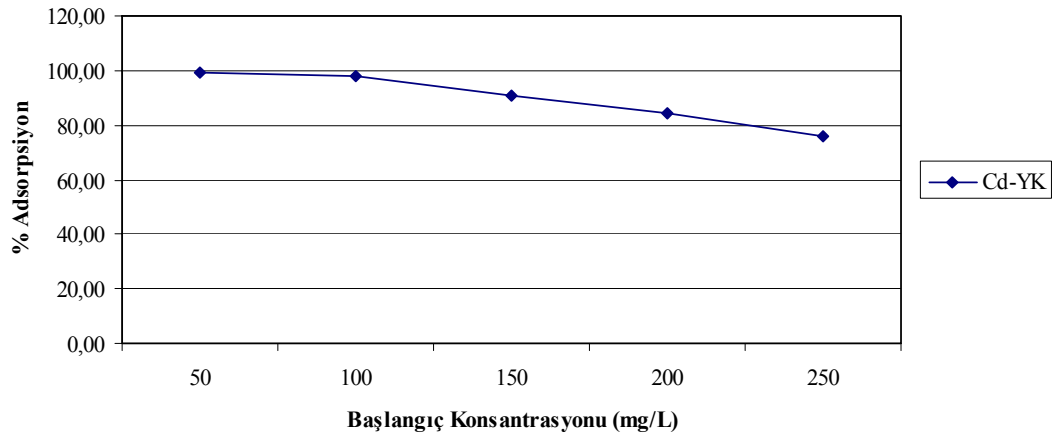
7.3.2.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonundaki etkisi

50 mL’lik erlenler içerisine 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L’lik Cd^{+2} çözeltilerinden 25’er mL ile 0,3’er g yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbandan konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenen çözeltilerin konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.32, başlangıç konsantrasyonu ile Cd^{+2} adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Tablo 7.32: Başlangıç Konsantrasyonu ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
50	0,22	99,56	4,15
100	2,11	97,89	8,16
150	13,41	91,06	11,38
200	31,63	84,19	14,03
250	59,89	76,04	15,84

Artan çözelti konsantrasyonu ile Cd^{+2} iyonu giderim yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.



Şekil 7.32: Başlangıç Konsantrasyonunun Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.32, çözelti konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisini göstermektedir.

7.3.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

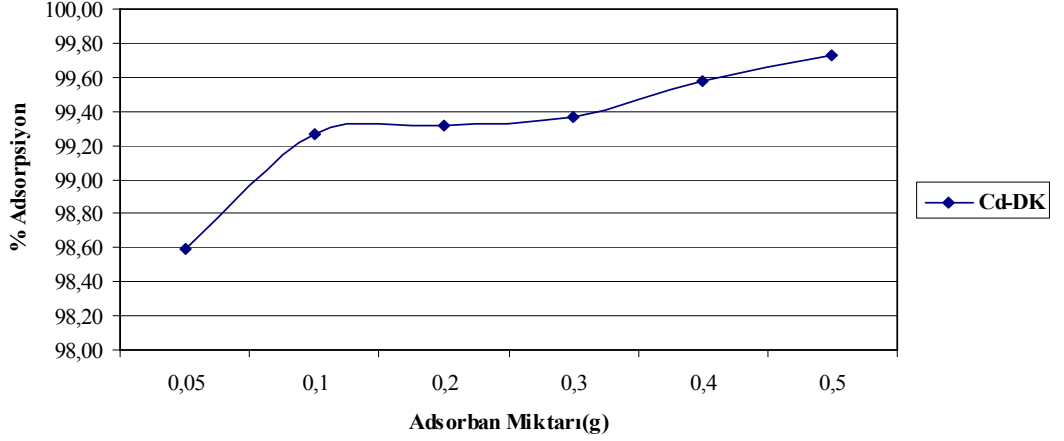
7.3.3.1 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

50 mL’lik erlenlerin içerisine 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g olarak tartılan kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile 100 mg/L’lik Cd^{+2} çözeltisinden 25’er mL konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyon değerleri AAS’de okunmuştur. Tablo 7.33’de, adsorban miktarı ile adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 7.33: Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Miktarı ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Adsorban Miktarı (g)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
0,05	1,41	98,59	49,30
0,1	0,73	99,27	24,82
0,2	0,68	99,32	12,41
0,3	0,63	99,37	8,28
0,4	0,42	99,58	6,22
0,5	0,27	99,73	4,99

Artan adsorban ile Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve % adsorpsiyon oranlarının arttığı görülmektedir. Cd^{+2} iyonlarının gideriminde, kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbanın miktarının çok büyük bir etkisi yoktur. Maksimum Cd^{+2} giderimi 0,5 g Ca esaslı adsorban kullanılmasıyla sağlanılmıştır.



Şekil 7.33: Farklı Miktarlardaki Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorbanın Cd^{+2} İyonu Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.33, adsorban miktarının Cd^{+2} iyonu giderimindeki etkisini göstermektedir.

7.3.3.2 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

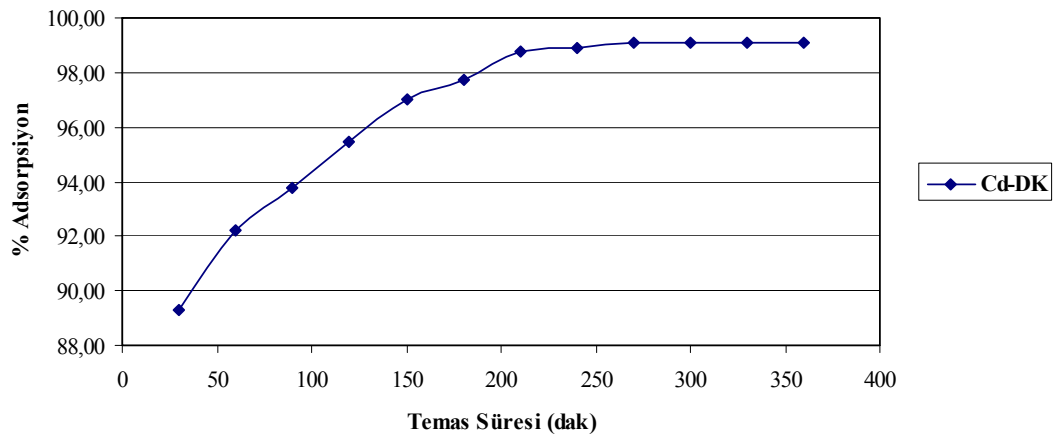
Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile Cd^{+2} iyonlarının gideriminde temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, 100 mg/L'lik Cd^{+2} çözeltisinden 250 mL ile adsorbandan 3 g alınarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla alınan 10 mL'lik numuneler 6.000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çözeltilerin konsantrasyonları AAS'da okunmuştur. Tablo 7.34'da temas süresine karşı çözeltide kalan madde konsantrasyonu ve % adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Tablo 7.34: Temas Süresi ile Giderilen Cd^{+2} Konsantrasyonu

Temas Süresi (dak)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	%Adsorpsiyon	q (mg/g)
30	10,70	89,30	7,44
60	7,78	92,23	7,69
90	6,23	93,78	7,81
120	4,55	95,45	7,95

150	2,98	97,03	8,09
180	2,30	97,70	8,14
210	1,21	98,79	8,23
240	1,08	98,93	8,24
270	0,91	99,09	8,26
300	0,90	99,10	8,26
330	0,90	99,10	8,26
360	0,90	99,10	8,26

Çözeltideki Cd^{+2} iyonları konsantrasyonu ile Ca esaslı adsorban üzerindeki Cd^{+2} iyonları konsantrasyonu arasındaki denge 300. dakikadan itibaren sağlanmıştır. Maksimum Cd^{+2} iyonu giderimi % 99,10 olmuştur.



Şekil 7.34: Temas Süresinin Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.34’de, temas süresinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

7.3.3.3 pH’ın adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

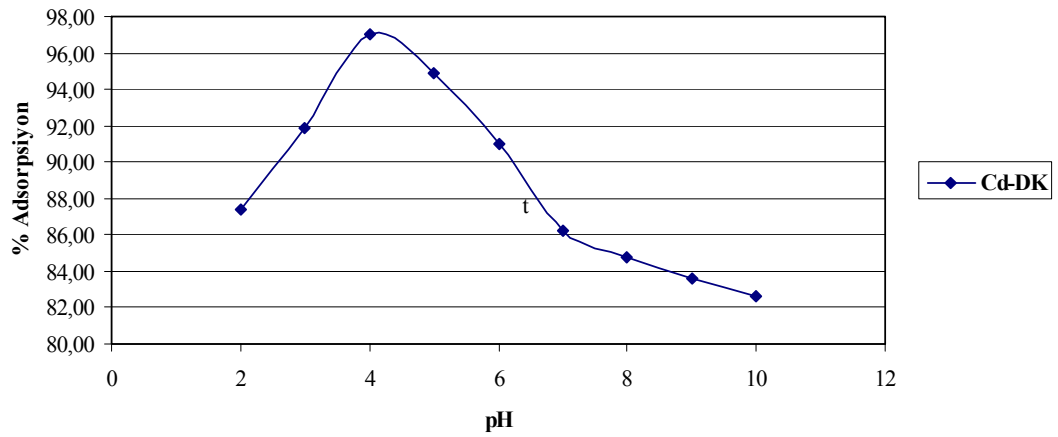
50 mL’lik erlenlerin içerisine kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbandan 0,3’er gram ile pH’ları 2-10 arasında ayarlanmış 100 mg/L Cd^{+2} çözeltisinden 25’er mL konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}C$) 24 saat karıştırılan çözeltiler 6000 rpm’de 15 dakika santrifüjlendikten sonra AAS’de konsantrasyon değerleri okunmuştur. Tablo 7.35’de pH değişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 7.35: pH Değişimi ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

pH	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/g)
2	12,63	87,38	7,28
3	8,13	91,88	7,66
4	3,00	97,00	8,08

5	5,13	94,88	7,91
6	9,00	91,00	7,58
7	13,75	86,25	7,19
8	15,25	84,75	7,06
9	16,38	83,63	6,97
10	17,38	82,63	6,89

Kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile maksimum Cd^{+2} gideriminin pH 4’de % 97,00 olduğu görülmüştür.



Şekil 7.35: pH’in Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.35’de pH’in Cd^{+2} iyonu giderimindeki etkisi gösterilmiştir.

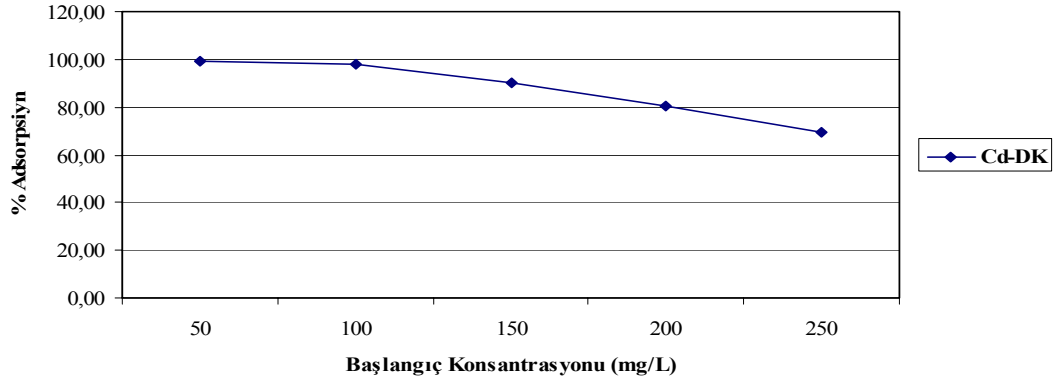
7.3.3.4 Başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonundaki etkisi

50 mL’lik erlenler içerisine 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L’lik Cd^{+2} çözeltilerinden 25’er mL ile 0,3’er g kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorbandan konulmuştur. Oda sıcaklığında ($T=20^{\circ}\text{C}$) 24 saat karıştırıldıktan sonra 6.000 rpm’de 15 dakika santrifüjlenen çözeltilerin konsantrasyonları AAS’de okunmuştur. Tablo 7.36’da Cd^{+2} başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasındaki ilişki gösterilmektedir.

Tablo 7.36: Başlangıç Konsantrasyonu ile Cd^{+2} Adsorpsiyonu Arasındaki İlişki

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltideki Cd^{+2} Konsantrasyonu (mg/L)	% Adsorpsiyon	q (mg/L)
50	0,32	99,36	4,14
100	2,01	97,99	8,17
150	14,34	90,44	11,31
200	39,26	80,37	13,40
250	75,89	69,64	14,51

Artan başlangıç konsantrasyonu ile Cd^{+2} iyonu giderim yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.



Şekil 7.36: Başlangıç Konsantrasyonunun Cd^{+2} Adsorpsiyonundaki Etkisi

Şekil 7.36 başlangıç konsantrasyonunun Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisini göstermektedir.

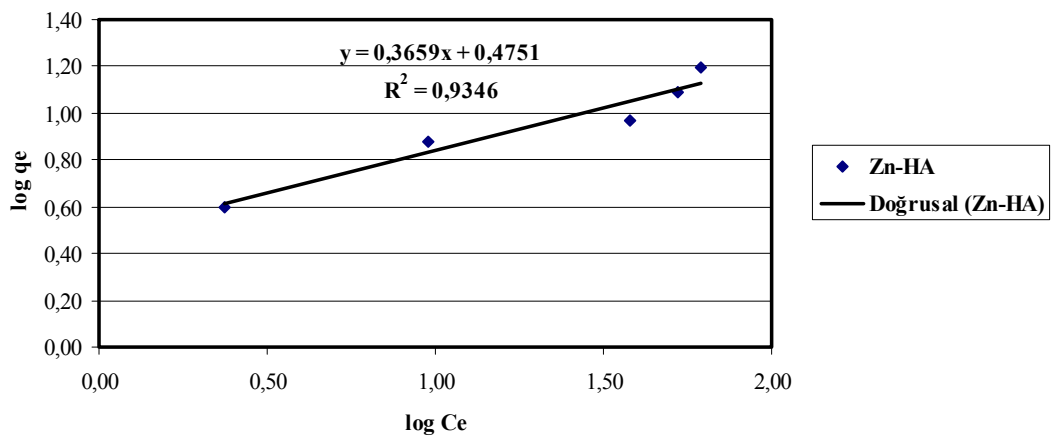
7.4 İzoterm Çalışmaları

7.4.1 Zn^{+2} adsorpsiyon izotermi

7.4.1.1 HA ile yapılan çalışmalar

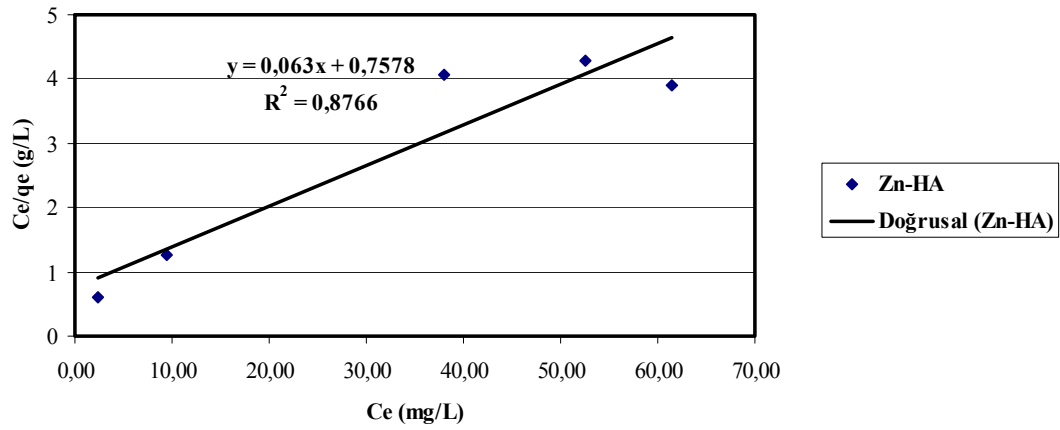
Bölüm 7.1.1.4’de HA ile Zn^{+2} gideriminde başlangıç konsantrasyonunun sonuçlarına ait sayısal verilerin kullanılmasıyla elde edilen Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.37 ve Şekil 7.38’de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.37: HA ile Zn^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:

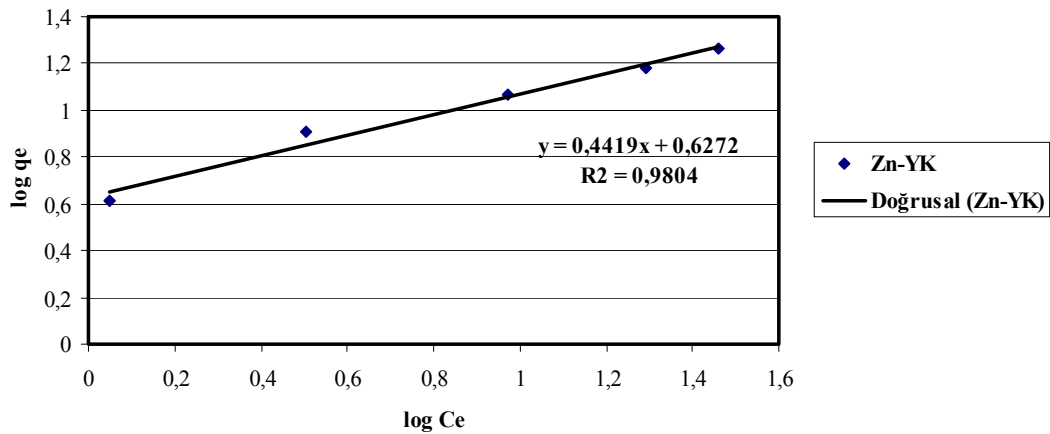


Şekil 7.38: HA ile Zn^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi

7.4.1.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma

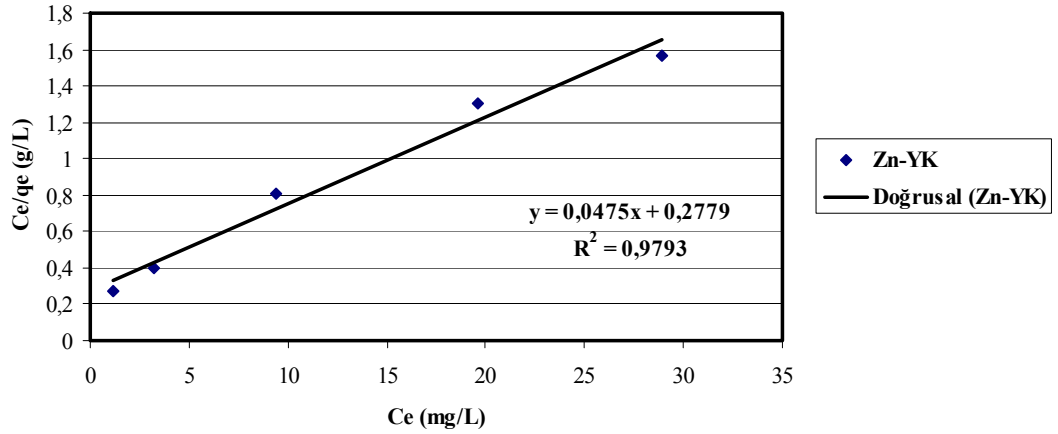
Bölüm 7.1.2.4’de yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile Zn^{+2} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.39 ve Şekil 7.40’da verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.39: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:

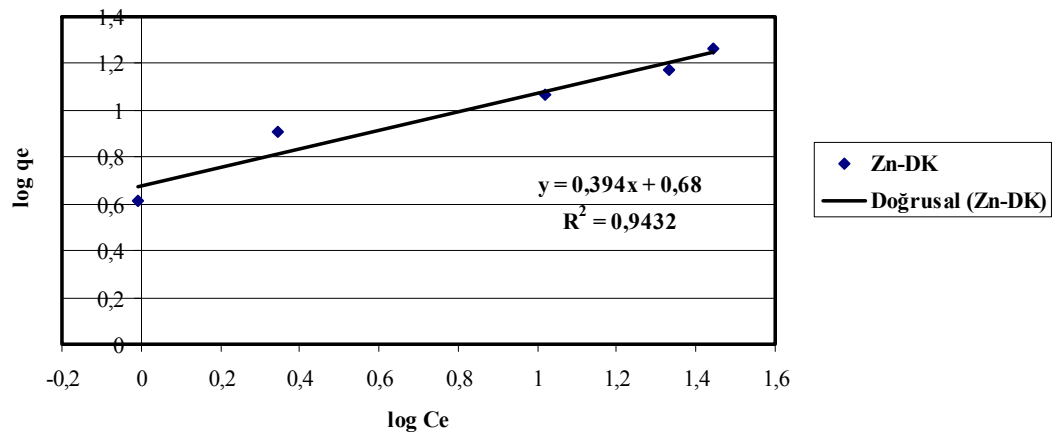


Şekil 7.40: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi

7.4.1.3 Kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma

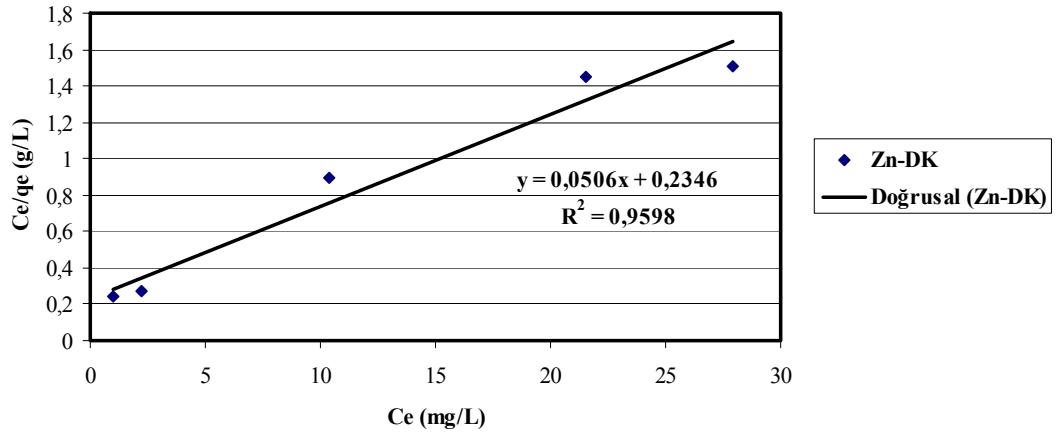
Bölüm 7.1.3.4’de kabuklu deniz canlılarının kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile Zn^{+2} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.41 ve Şekil 7.42’de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.41: Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:



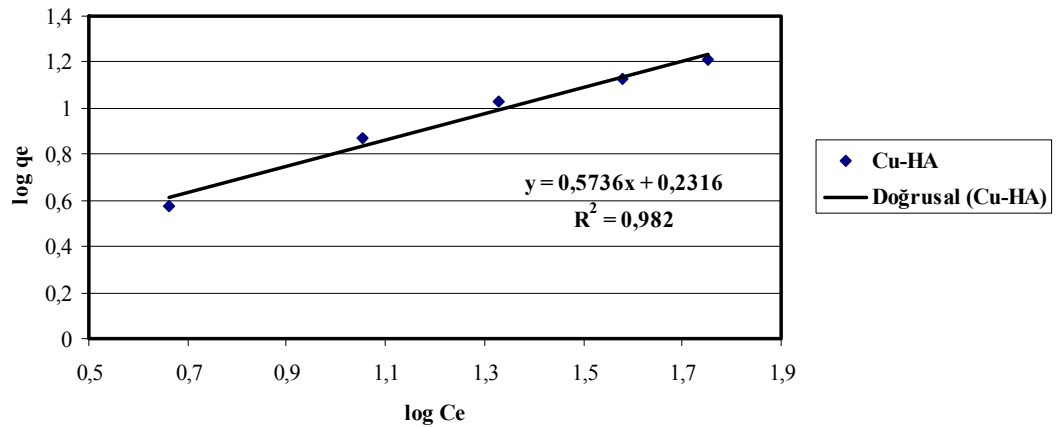
Şekil 7.42: Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Zn^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzoterminin

7.4.2. Cu^{+2} adsorpsiyon izotermi

7.4.2.1 HA ile yapılan çalışmalar

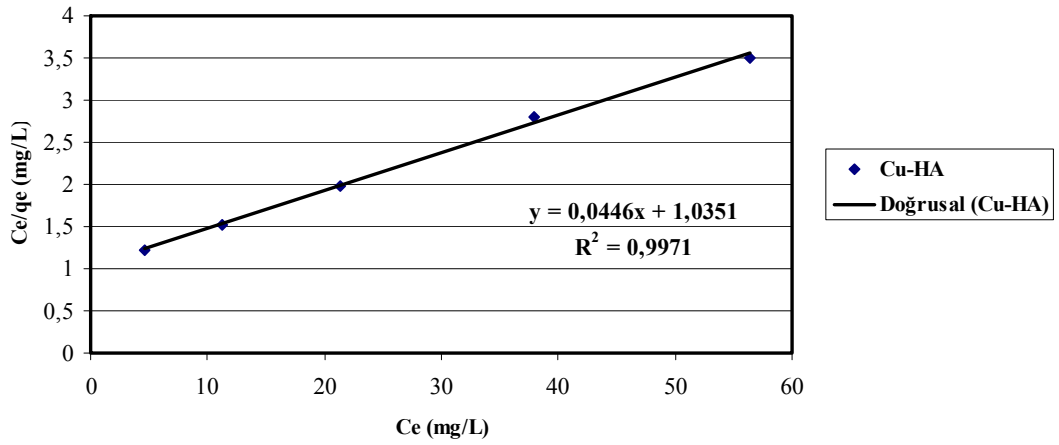
Bölüm 7.2.1.4’de HA ile Cu^{+2} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.42 ve Şekil 7.43’de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.43: HA ile Cu^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzoterminin

Langmuir::

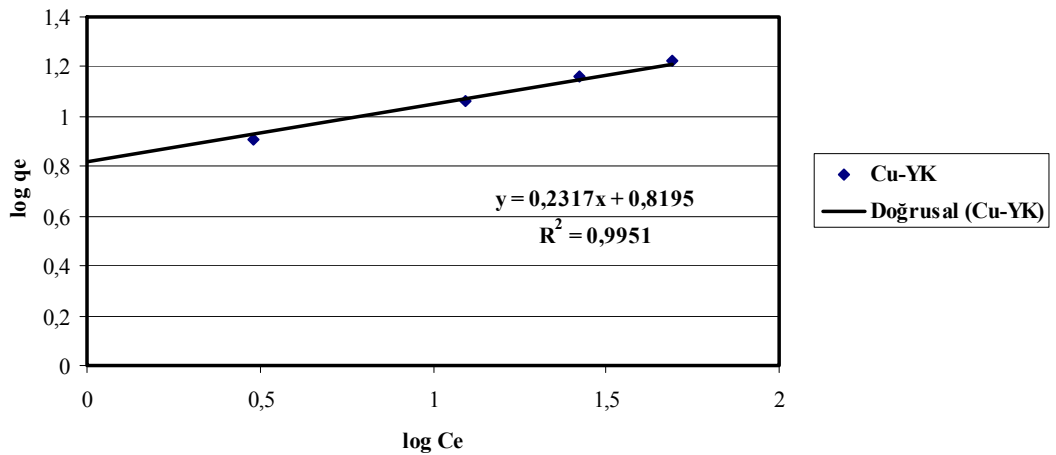


Şekil 7.44: HA ile Cu^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi

7.4.2.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma

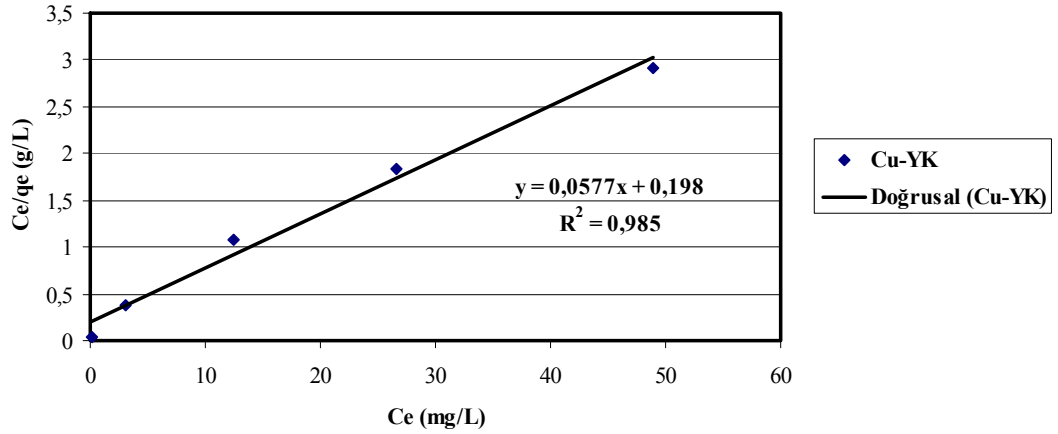
Bölüm 7.2.2.4’de yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile Cu^{+2} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.45 ve Şekil 7.46’de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.45: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:

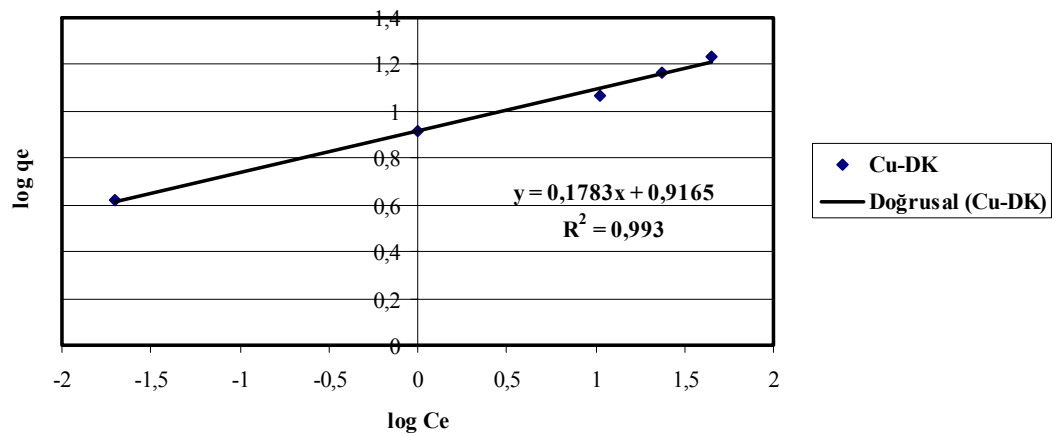


Şekil 7.46: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi

7.4.2.3 Kabuklu deniz canlılarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma

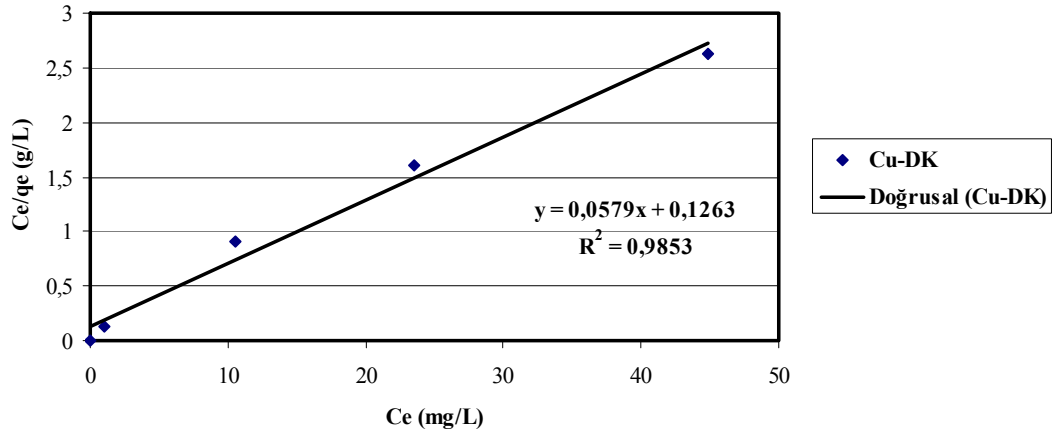
Bölüm 7.2.3.4’de kabuklu deniz canlılarının kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile Cu^{+2} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.47 ve Şekil 7.48’de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.47: Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:



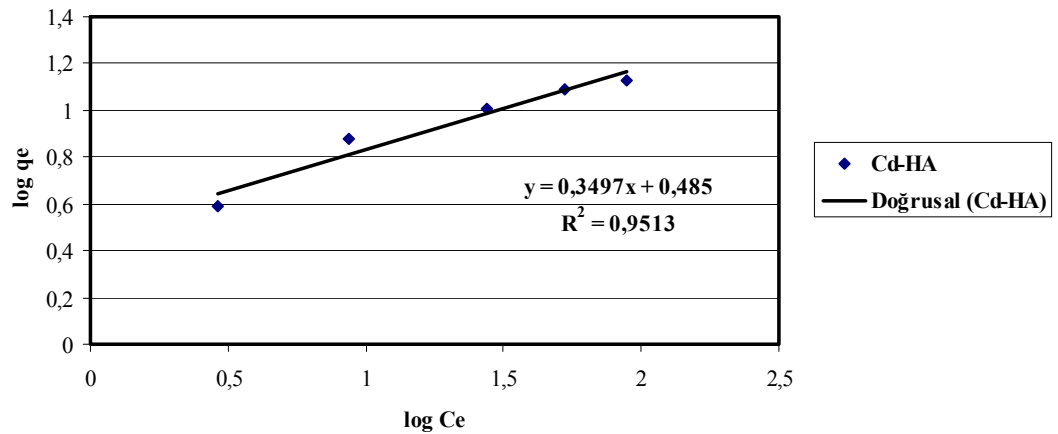
Şekil 7.48: Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cu^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi

7.4.3 Cd^{+2} adsorpsiyon izotermi

7.4.3.1 HA ile yapılan çalışmalar

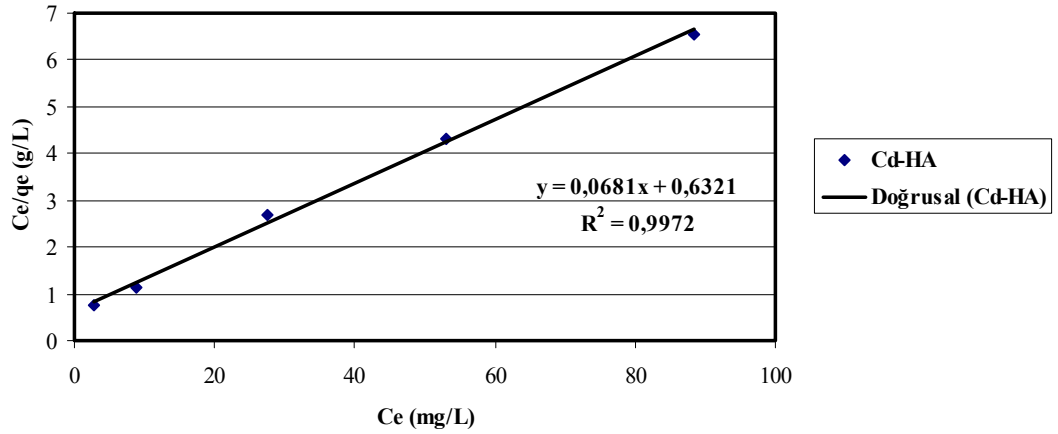
Bölüm 7.3.1.4'de HA ile Cd^{+2} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.49 ve Şekil 7.50'de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.49: HA ile Cd^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:

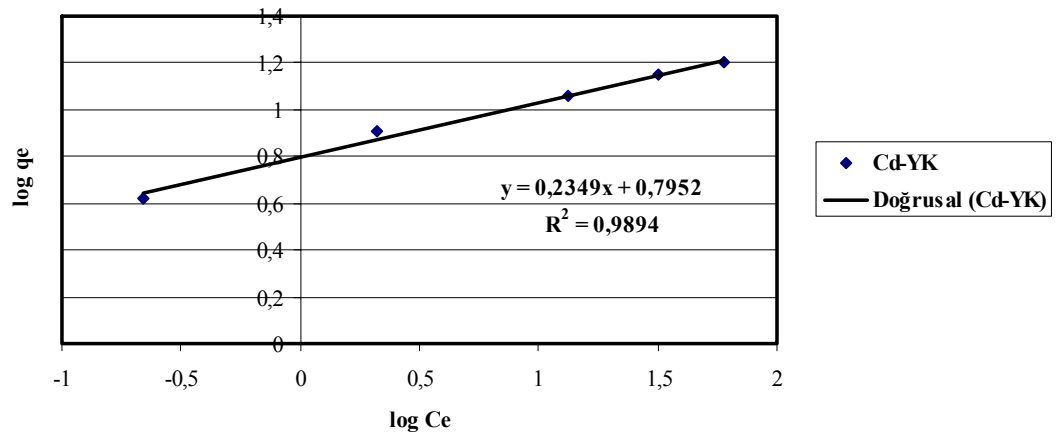


Şekil 7.50: HA ile Cd⁺² Giderimine Ait Langmuir İzotermi

7.4.3.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma

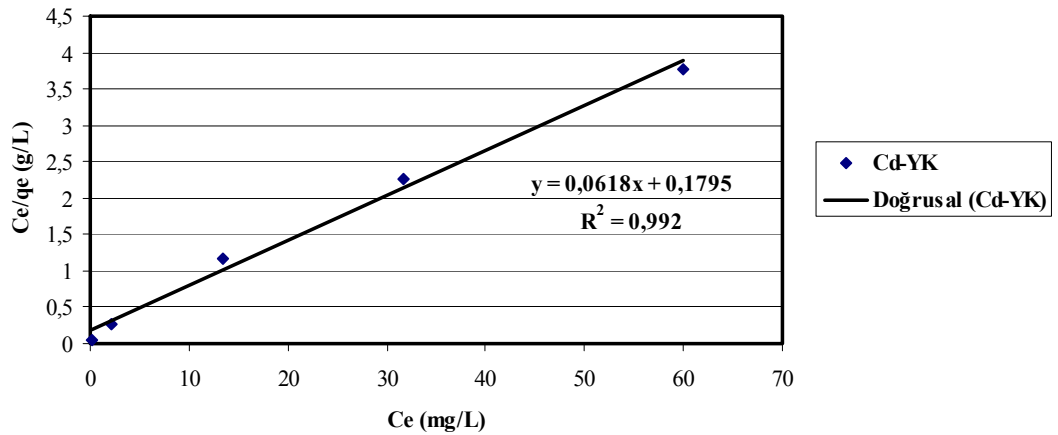
Bölüm 7.3.2.4’de yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile Cd⁺² giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.51 ve Şekil 7.52’de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.51: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd⁺² Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:

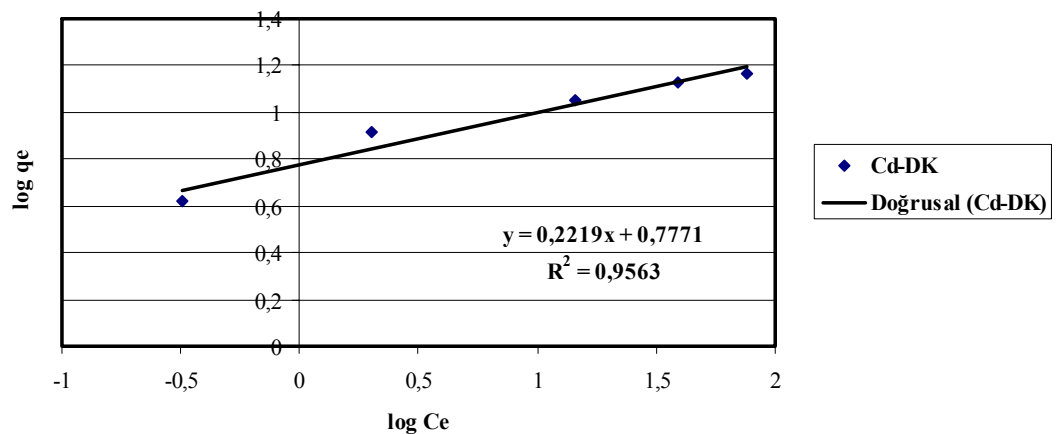


Şekil 7.52: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzotermi

7.4.3.3 Kabuklu deniz canlılarının kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışma

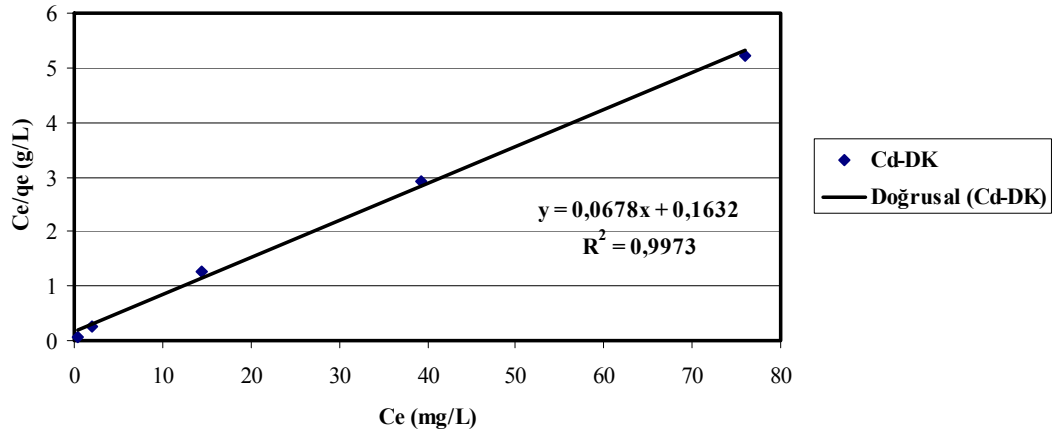
Bölüm 7.3.3.4’de kabuklu deniz canlılarının kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile Cd^{+2} giderimine ait sayısal verilerin kullanılmasıyla oluşturulan Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7.53 ve Şekil 7.54’de verilmiştir.

Freundlich:



Şekil 7.53: Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd^{+2} Giderimine Ait Freundlich İzotermi

Langmuir:



Şekil 7.54: Kabuklu Deniz Canlıların Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Cd^{+2} Giderimine Ait Langmuir İzoterminin

Freundlich ve Langmuir izotermi için hesaplanan korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 7.1’de gösterilmiştir. Burada HA; hidroksiapatiti, YK; yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbanı ve DK; kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorbanı (deniz kabuğu) temsil etmektedir.

Tablo 7.1: Freundlich ve Langmuir İzotermi İçin Hesaplanan Korelasyon Katsayıları

		Zn^{+2}			Cu^{+2}			Cd^{+2}		
		HA	YK	DK	HA	YK	DK	HA	YK	DK
R^2	Freundlich	0,936	0,9804	0,9417	0,9820	0,9950	0,9930	0,9513	0,9893	0,9563
	Langmuir	0,8767	0,9793	0,9597	0,9971	0,9850	0,9853	0,9972	0,9920	0,9973

Freundlich izoterm grafiklerinden hesaplanan izoterm sabitleri $1/n$ ve K_F Tablo 7.2’de gösterilmiştir. Burada, $1/n$, heterojenite faktörünü ve K_F ise deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Tablo 7.2: Freundlich İzoterm Sabitleri

Freundlich Sabitleri		Zn^{+2}			Cu^{+2}			Cd^{+2}		
		HA	YK	DK	HA	YK	DK	HA	YK	DK
	1/n	0,3659	0,4419	0,394	0,5736	0,2317	0,1783	0,3497	0,2349	0,2219
	K_F	2,9861	4,2384	4,7863	1,7045	6,5993	8,2509	3,0549	6,2402	5,9855

Langmuir izoterm grafiklerinden hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 7.3’de gösterilmiştir. Burada, a_L , adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabitini (L/mg), K_L , adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabitini (L/g) ve Q_{max} , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/L).

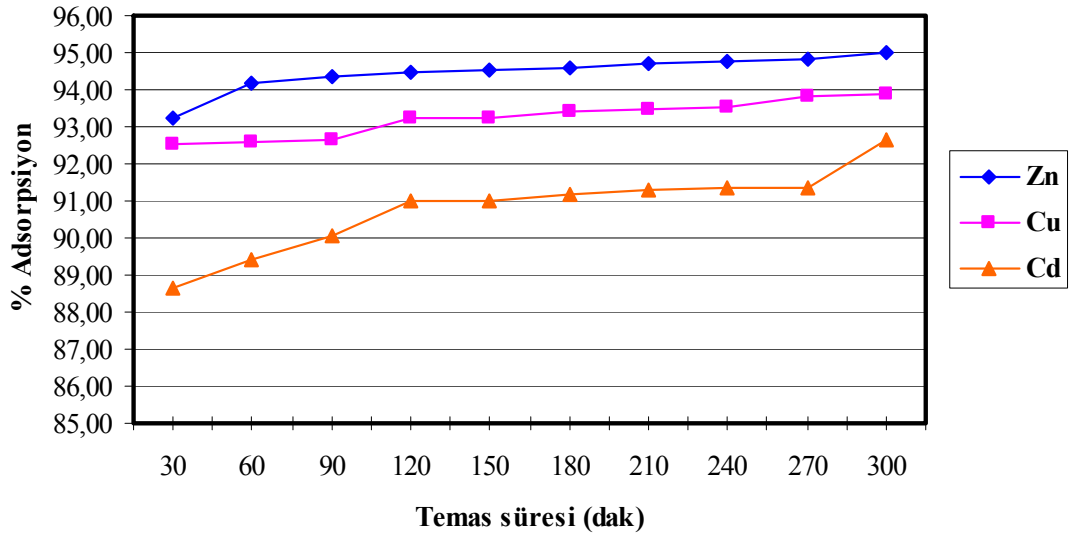
Tablo 7.3: Langmuir İzoterm Sabitleri

Langmuir Sabitleri		Zn^{+2}			Cu^{+2}			Cd^{+2}		
		HA	YK	DK	HA	YK	DK	HA	YK	DK
	a_L	0,083	0,171	0,216	0,043	0,291	0,458	0,108	0,344	0,415
	K_L	1,320	3,598	4,263	0,966	5,051	7,918	1,582	5,571	6,127
	$Q_{max}(K_L/a_L)$	15,87	21,05	19,76	22,42	17,33	17,27	14,68	16,18	14,75

7.5 Yarışan İyonların Varlığı

7.5.1 HA ile yapılan çalışmalar

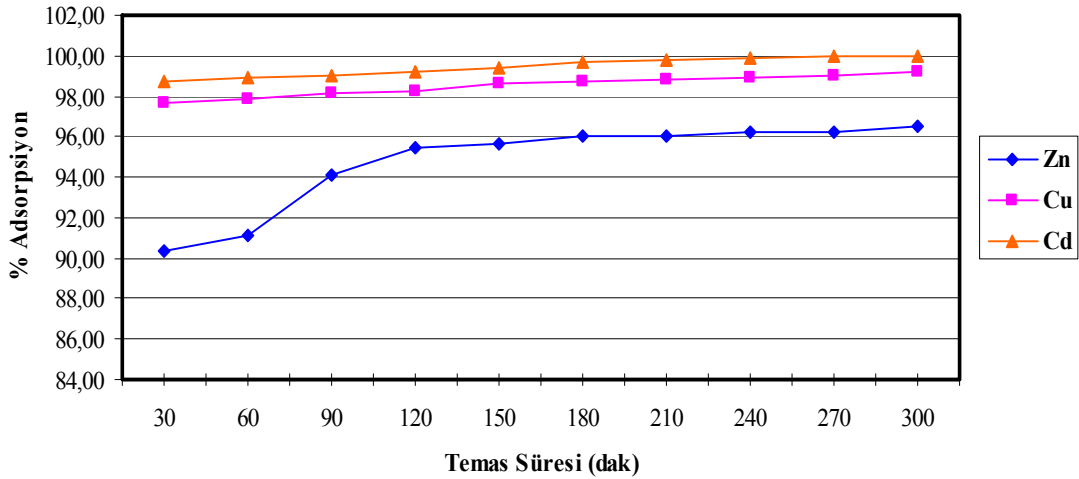
3 g HA ile 100 mg/L’lik Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} çözeltilerinden 100’er mL, 500 mL’lik beher içerisine konur. Belirli zaman aralıklarla alınan numuneler 6.000 rpm’de santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS’de okunur. Şekil 7.55’de HA ile ağır metal gideriminde metal iyonlarının kendi aralarında adsorbe olma rekabeti gösterilmiştir.



Şekil 7.55: Metal İyonlarının HA Üzerine Adsorbe Olma Rekabeti

7.5.2 Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

3 g yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile 100 mg/L'lik Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} çözeltilerinden 100'er mL, 500 mL'lik beher içerisine konur. Belirli zaman aralıklarla alınan numuneler 6.000 rpm'de santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS'de okunur.

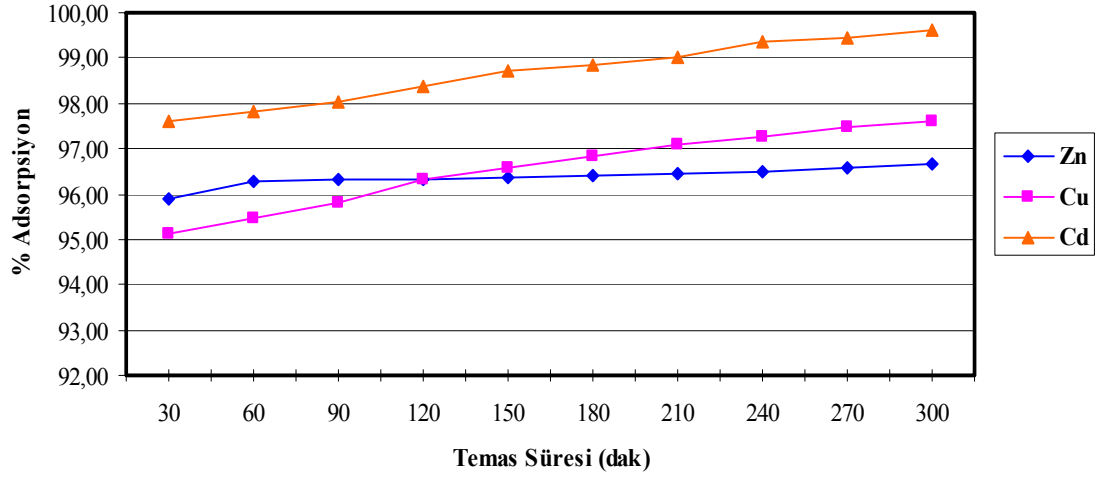


Şekil 7.56: Metal İyonlarının Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Üzerine Adsorbe Olma Rekabeti

Şekil 7.56'da Ca esaslı adsorban ile ağır metal gideriminde metal iyonlarının kendi aralarında adsorbe olma rekabeti gösterilmiştir.

7.5.3 Deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalar

3 g deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile 100 mg/L'lik Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} çözeltilerinden 100'er mL, 500 mL'lik beher içerisine konur. Belirli zaman aralıklarla alınan numuneler 6.000 rpm'de santrifüjlendikten sonra çözelti konsantrasyonları AAS'de okunur.

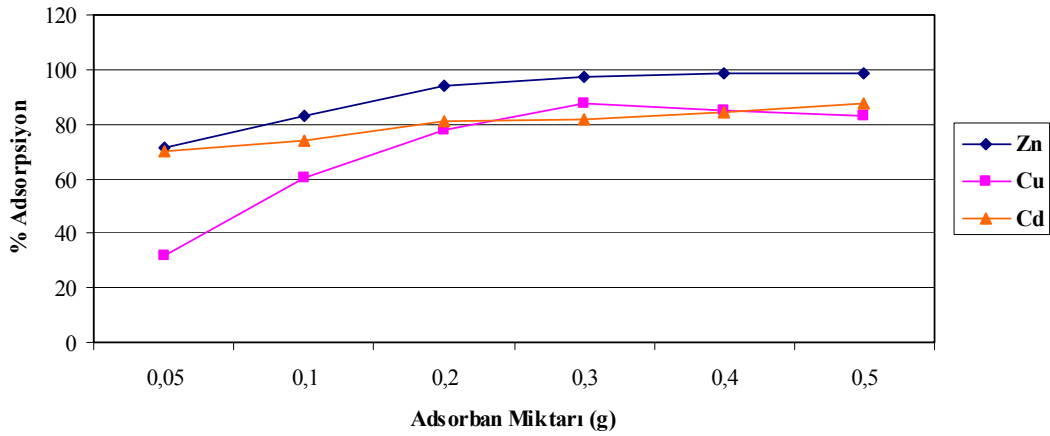


Şekil 7.57: Metal İyonlarının Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban Üzerine Adsorbe Olma Rekabeti

Şekil 7.57'da Ca esaslı adsorban ile ağır metal gideriminde metal iyonlarının kendi aralarında adsorbe olma rekabeti gösterilmiştir.

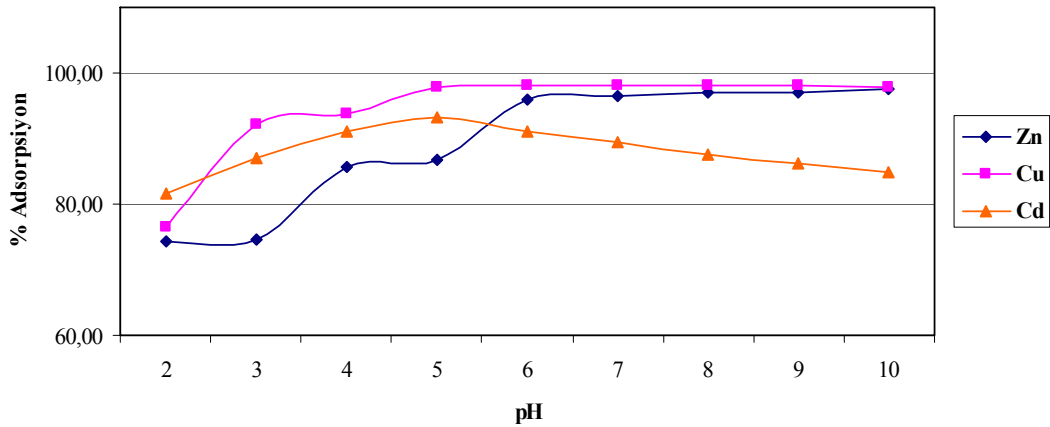
8. YARGILAR VE ÖNERİLER

HA ile yapılan metal iyonu giderimi çalışmalarında adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi Şekil 8.1’de gösterilmiştir.



Şekil 8.1: HA ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Adsorban Miktarının Etkisi

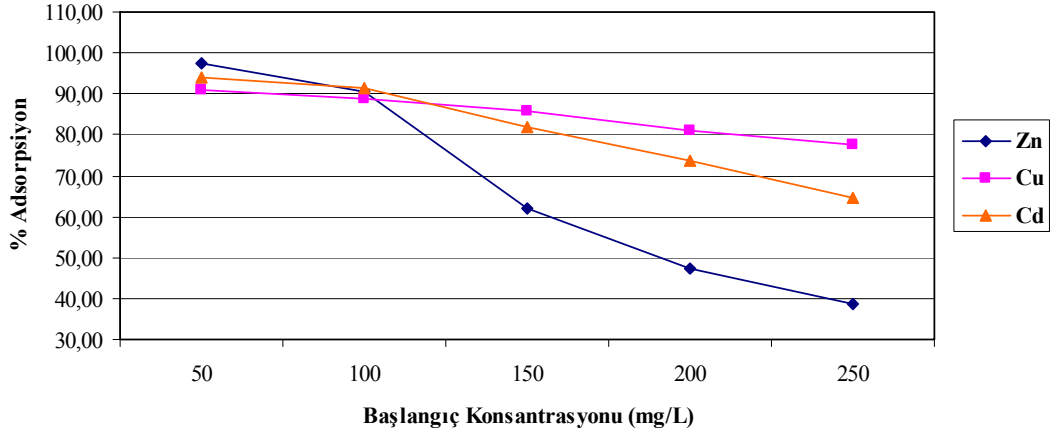
Grafiğe göre, bütün metal iyonlarının % giderim oranlarının artan adsorban miktarı ile arttığı görülmektedir. Maksimum giderim 0,5 g adsorban kullanıldığında elde edilmiştir; en fazla giderilen Zn^{+2} iyonudur.



Şekil 8.2: HA ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında pH'nin Etkisi

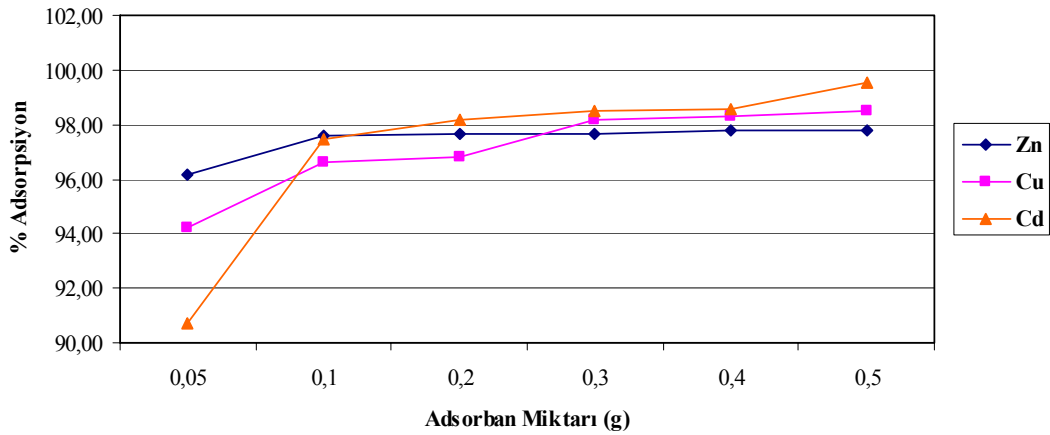
HA ile yapılan metal iyonu giderimi çalışmalarında pH'nin adsorpsiyona etkisi Şekil 8.2’de gösterilmiştir.

Buna göre, Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının adsorplanmalarının göreceli olarak pH 6'ya kadar yavaşça arttığı ve $pH > 6$ iken maksimum adsorplandıkları sonucuna varılır. Bu iyonların pH 6-10 aralığında adsorplanmalarında büyük değişiklikler olmamaktadır. Cd^{+2} pH 5'de maksimum adsorplanır ve pH'nin artması ile adsorpsiyon yüzdesinde azalma görülür.



Şekil 8.3: HA ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

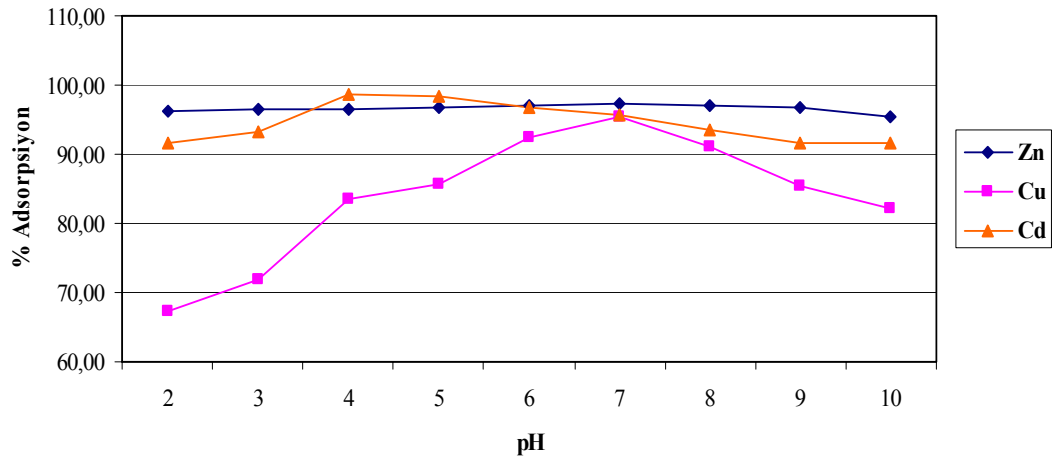
HA ile yapılan metal iyonu giderimi çalışmalarında başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 8.3'de gösterilmiştir. Grafığe göre, tüm metal iyonlarının artan çözelti konsantrasyonu ile % adsorpsiyon oranlarında azalma görülmektedir. Aynı koşullarda metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri kıyaslandığında göreceli olarak $Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2}$ sonucuna varılır.



Şekil 8.4: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Adsorban Miktarının Etkisi

Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalarda adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi Şekil 8.4’de gösterilmiştir.

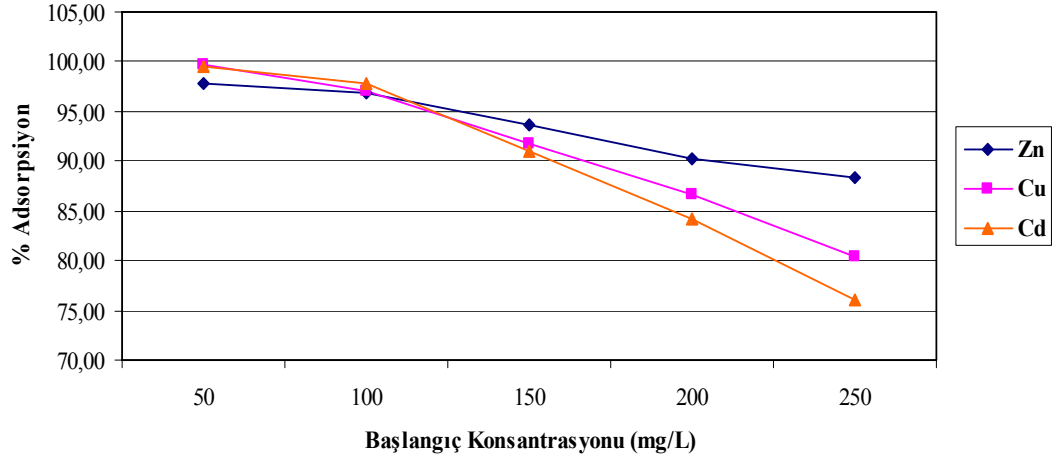
Buna göre, Zn^{+2} adsorpsiyonu, adsorban miktarı ile çok değişmez. Ayrıca 0,1-0,5 g adsorban kullanımında metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri birbirine çok yakındır, çok küçük farklarla Cd^{+2} , diğer metal iyonlarına göre daha fazla adsorbe olmuştur.



Şekil 8.5: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında pH’nin Etkisi

Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalarda pH’nin adsorpsiyona etkisi Şekil 8.5’de gösterilmiştir.

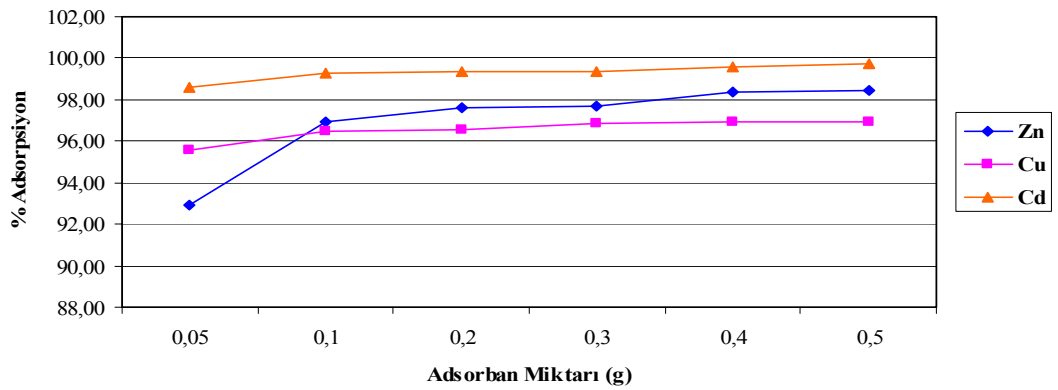
Buna göre, Zn^{+2} adsorpsiyonu pH değişiminden pek etkilenmez; maksimum adsorpsiyon yüzdesi Zn^{+2} için pH 7’de sağlanır. En çok metal iyonu giderimi Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonları için sırasıyla pH 7 ve pH 4’de sağlanmıştır.



Şekil 8.6: Yumurta Kabuğundan Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalarda başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 8.6’da gösterilmiştir.

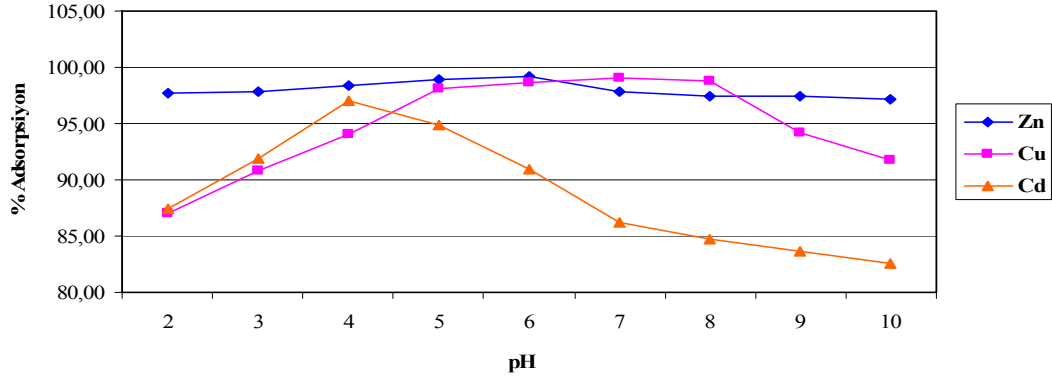
Grafiğe göre, tüm metal iyonlarının artan çözelti konsantrasyonu ile % adsorpsiyon oranlarında azalma görülmektedir. Aynı koşullarda metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri kıyaslandığında göreceli olarak $Zn^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2}$ sonucuna varılır.



Şekil 8.7: Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Yapılan Çalışmalarda Adsorban Miktarının Etkisi

Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalarda adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi Şekil 8.7’de gösterilmiştir.

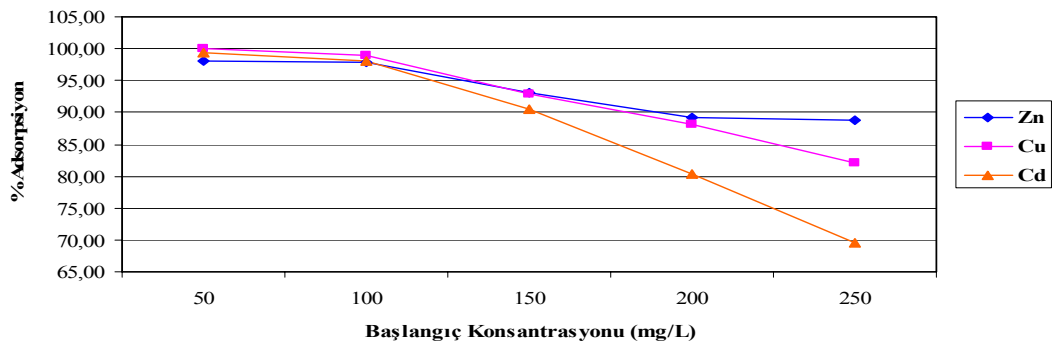
Grafiğe göre, kullanılan aynı miktar adsorbana karşılık metaller arasında göreceli olarak en fazla adsorplanma $Cd^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2}$ şeklindedir. Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının adsorplanmalarında adsorban miktarının etkisi pek yoktur.



Şekil 8.8: Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Yapılan Çalışmalarda pH'ın Etkisi

Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalarda pH'ın adsorpsiyona etkisi Şekil 8.8'de gösterilmiştir.

Grafiğe göre; Zn^{+2} iyonlarının adsorplanmalarında pH değişiminin büyük bir etkisi yoktur. Cu^{+2} , pH 6-8 aralığında en yüksek adsorplanma oranına sahiptir. Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} için maksimum adsorpsiyon yüzdelerinin sağlandığı pH değerleri sırasıyla pH 6, pH 6 ve pH 4'tür.



Şekil 8.9: Kabuklu Deniz Canlılarının Kabuklarından Elde Edilen Ca Esaslı Adsorban ile Metal İyonu Giderimi Çalışmalarında Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile yapılan çalışmalarda başlangıç konsantrasyonunun etkisi Şekil 8.9'de gösterilmiştir.

Grafiğe göre, tüm metal iyonlarının artan çözelti konsantrasyonu ile % adsorpsiyon oranlarında azalma görülmektedir. Aynı koşullarda metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri kıyaslandığında göreceli olarak $Zn^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2}$ sonucuna varılır.

Metal iyonlarının adsorbanlara göre maksimum adsorplanma yüzdeleri ile adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 8.1’de verilmiştir.

Tablo 8.1: Metal İyonlarının Adsorplanma Yüzdeleri ve Adsorpsiyon Kapasiteleri

	Zn^{+2}			Cu^{+2}			Cd^{+2}		
	HA	YK	DK	HA	YK	DK	HA	YK	DK
%Ads.	89,39	98,92	99,14	79,62	99,48	98,88	93,75	99,45	99,10
q (mg/g)	7,45	8,24	8,26	6,63	6,22	8,24	7,81	8,29	8,26

Ulaşılan bu sonuçlar doğrultusunda en yüksek adsorpsiyon verimi, Cu^{+2} iyonlarının yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile giderilme çalışmaları neticesinde sağlanmıştır. Basit fiziksel ve kimyasal işlemler sonrasında elde edilen Ca esaslı adsorbanların, HA’e göre daha fazla adsorplama kapasiteleri olduğu görülmüştür. Yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorbanın, her üç metal için de maksimum adsorplama kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Adsorpsiyonu etkileyen parametreler incelendiğinde çözelti konsantrasyonun artmasıyla bütün metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve % giderimin azaldığı görülmüştür.

Temas süresinin adsorpsiyona etkisine bakıldığında tüm metallerde, belirli zamana kadar adsorpsiyonun arttığı ve belli bir süreden sonra dengeye ulaştığı sonucuna varılmıştır. Metal iyonları arasında dengeye en kısa sürede ulaşan Cd^{+2} , dur.

İzotermelerde hesaplanan korelasyon katsayılarının kıyaslanması sonucunda Zn^{+2} iyonlarının kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen Ca esaslı adsorban ile; Cu^{+2} iyonlarının HA ile ve Cd^{+2} iyonlarının 3 adsorban ile gideriminin Langmuir izotermi ile açıklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Hayvan kemiğinden 850 °C’de kalsine edilerek ve öğütölüp 300 µm’lik elekten geçirilerek elde edilen doğal hidroksiapatitin kalsinasyon koşulları değiştirilerek, tanecik boyutlarının istenilen düzeyde ayarlanabileceği, dolayısıyla por çapı ve tanecik boyutu değiştirilen adsorbanları adsorpsiyon kabiliyetlerinin arttırılabileceği düşünülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda, 2 değerlikli metalleri etkin şekilde gideren HA ve Ca esaslı adsorbanların eldesi sırasında uygulanan ön işlemler ve kalsinasyon koşulları değiştirilerek adsorplama kapasiteleri arttırılabilir.

HA adsorbanının, saf ve renksiz olduğu düşünüldüğünde sadece ağır metalleri gidermede değil; hijyenik ortamlarda da (gıda sanayi vs.) renk ve koku gideriminde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Taşkaya, B.**, 2004. Çevre ve Çevre Sorunları, *TEAE-Bakış*, **5**, 1-8.
- [2] **Evangelou, V. P.**, 1998. Environmental Soil and Water Chemistry, Principles and Applications, John Wiley&Sons, Inc..
- [3] **Adriano, D. C.**, 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [4] **Aydın, M.E., Senar, Ö. ve Sarı, S.**, 2004. Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması, *1. Ulusal Çevre Kongresi*, 13-15 Ekim, Sivas, s. 1-7.
- [5] **Türkman, A., Aslan, Ş. ve Ege, İ.**, 2001. Lead Removal From Wastewater by Natural Zeolites, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **2**, 13-19.
- [6] **Kumbur, H., Özsoy, H. D., Özer, Z., Demiray, H. ve Misci, O.**, 2005. Pamuk Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerden Cu(II) İyonlarının Gideriminin Araştırılması, *6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İTÜ, İstanbul, 24-26 Kasım, S. 308-313.
- [7] **Türkiye İstatistik Yıllığı**, 2004. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Ankara.
- [8] **Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği**, Yayımlandığı Resmi Gazete Tarihi: 31 Aralık Cuma 2004. Sayı :25687.
- [9] **Siegel, F. R.**, 2002. Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [10] **Metallerin Çevresel Etkileri**, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf
- [11] **McKay, G.**, 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA.

- [12] **Freedman, B.**, 1995. Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press.
- [13] **Mutluay, H.**, 1996. Su Kimyası, Beta Basım, Yayın, Dağıtım A.Ş., İstanbul.
- [14] **Cicik, B.**, 2003. Bakı-Çinko Etkileşiminin sazanın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi üzerine etkileri, *Ekoloji Çevre Dergisi*, **48**, 32-36.
- [15] **Novotny, V.**, 2003. Water Quality, Diffuse Pollution and Watershed Management, John Wiley&Sons, Inc.
- [16] **Gür, N., Topdemir, A., Munzuroğlu, Ö. ve Çobanoğlu, D.**, 2004. Metal iyonlarının (Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II)) *Clivia* cp. Bitkisi polenlerinin çimlenmesi ve tüp büyümesi üzerine etkileri, *F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **16(2)**, 177-182.
- [17] **Vernet, J.-P.**, 1991. Heavy Metals in the Enviroment, Switzerland.
- [18] **Mohan, D. and Pittman., C. U.**, 2007. Arsenik Removal from Water/Wastewater Using Adorbents-A Critical Review, *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1-53.
- [19] **Evangelou, V. P.**, 1998. Environmental Soil and Water Chemistry, Principles and Applications, John Wiley&Sons, Inc.
- [20] **Çetiner, E. G., Ünver, B. ve Hindistan, M. A.**, 2006. Maden Atıkları ile İlgili Mevzuat: Avrupa Birliği ve Türkiye, *Madencilik*, **45**, 23-34.
- [21] **Kocaer, F. O. Ve Alkan, U.**, 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**, 47-55.
- [22] **Armağan, B., Turan, M. Ve Çelik, M.S.**, 2003. Modifiye Sepiyolit ve Zeolitin Tekstil Endüstrisi Atıksularında Adsorbant Olarak Kullanılması: Karşılaştırılmalı Değerlendirme, *5. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 1-4 Ekim, Ankara Milli Kütüphane, s. 187-195.
- [23] **Armağan, B., Turan, M. ve Çelik, M.S.**, 2003. Boyar Maddelerin Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Adsorpsiyonu: Katı Konsantrasyonu ve

Temas Süresinin Etkisi, 6. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 24-26 Kasım, İTÜ, s. 179-185.

- [24] **Uğurlu, M.**, 2004. The Removal of Some Inorganic Compounds From Paper Mill Effluents by the Electrocoagulation Method, **17(3)**, 85-99.
- [25] **Eroğlu, V.**, 2002. Atıksuların tasfiyesi, su vakfı yayınları, İstanbul.
- [26] **Baruth, E. E.**, 2005, Water Treatment Plant Desing, McGraw-Hill.
- [27] **Wang, L. K., Hung, Y. T. and Shammas, N. K.**, 2005. Physicachechemical Treatment Processes, Humana Press, Totowa, New Jersey.
- [28] **Hahn, H. H., Hoffmann, E. and Odegaard, H.**, 1996. Chemical Water and Wastewater Treatment IV, *International Gothenburg Symposium*, 23-25 September, Edinburgh, Scotland.
- [29] **Horan, N. J.**, 1990. Biological Wastewater Treatment Systems, Theory and Operation, England.
- [30] **Duran, M. ve Demirer, G.N.**, 1997. Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara.
- [31] **Woodberry, P., Stevens, G., Northcott K., Snape I. and Stark, S.**, 2007. Field trial of ion-exchange resin columns for removal of metal contaminants, Thala Valley Tip, Casey Station, Antarctica, *Cold Regions Science and Technology*, **48**, 105-117.
- [32] **Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I.D. and Veglio, F.**, 2007. Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration from Wastewaters, *Desalination*, **207**, 125-133.
- [33] **Humphrey, J. L. and Keller, G. E.**, 1997. Separation Process Technology, McGraw Hill, New-York.
- [34] **Forster, C. F.**, 2003. Wastewater Treatment and Technology, Thomas Telford.
- [35] **Sarıkaya, Y.**, 2000. Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara.
- [36] **Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A. and Walker, G. M.**, 2006. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) Using Natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies, Article in Press.

- [37] **Yang, R. T.**, 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [38] **Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L.**, 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption—Removal of Copper, *Journal of Hazardous Materials*, **80**, 33–42.
- [39] **Alyüz, B. and Veli, S.**, 2005. Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, **3**, 94-105.
- [40] **Sharma D. C., Forster, C. F.**, 1993. Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat, *Water Research*, **27**, 1201-1208.
- [41] **Chen X.-H., Gosset T. and Thevenot D. R.**, 1990. Batch Copper Ion Binding and Exchange Properties of Peat, *Water Research*, **24**, 1463-1471.
- [42] **Ng, J. C. Y., Cheung, W. H. and McKay, G.**, 2002. Equilibrium Studies for the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **255**, 64–74.
- [43] **Moralı, N., Çağın, V. ve İmamoğlu, İ.**, 2005. Klinoptilolit Kullanarak Atıksulardan Ağır Metal (Çinko, Kurşun) Gideriminin İncelenmesi, 6. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 24-26 Kasım, İTÜ, s. 292-300.
- [44] **Erdem, E., Karapınar, N. ve Donat, R.**, 2004. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 309-314.
- [45] **Gedik, K. Ve İmamoğlu, İ.**, 2005. Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç Yöresi Klinoptilolitlerin Atıksulardan Cu^{+2} Giderim Verimi Açısından Karşılaştırılması, 6. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 24-26 Kasım, İTÜ, s. 301-307.
- [46] **Undaybeytia, T., Morillo, E. And Maqueda, C.**, 1996. Adsorption of Cd and Zn on Montmorillonite in the Presence of a Cationic Pesticide, *Clays Clay Minerals*, **31**, 485-490.
- [47] **Panday, K. K., Prasad, G. and Singh, V. N.**, 1985. Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash, *Water Research*, **19**, 869-873.

- [48] **Srivastava S.K., Tyagi R., N Pant.,** 1989. Adsorption of Heavy Metal Ions on Carbonaceous Material Developed from the Waste Slurry Generated in Local Fertilizer Plants, *Water Research*, **23**, 1161-1165.
- [49] **Srivastava, S. K., Singh, A. K. and Sharma, A.,** 1994. Studies on the Uptake of Lead and Zinc by Lignin Obtained from Liquor –A Paper- Industry Waste Material, *Environmental Tehnology*, **15**, 353-361.
- [50] **Dimitrova, S. V.,** 1996. Metal Sorption on Blast-Furnace Slag, *Water Research*, **30**, 228-232.
- [51] **Ajmal M., Khan A.H., Ahmad S. and Ahmad A,** 1998. Role of Sawdust in the Removal of Copper (II) from Industrial Wastes, *Water Research.*, **32**, 3085-3091.
- [52] **Saeed A., Iqbal M., Akhtar W.,** 2005. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *Journal of Hazardous Metarial*, **B117**, 65-73.
- [53] **Banat, F., Al-Asheh, S. and Mohai, F.,** 2000. Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, *Separation and Purification Technology*, **21**, 155-164.
- [54] **Alessia, C., Mignardi, S. and Ferrini, V.,** 2006. Copper and Zinc Decontamination from Single- and Binary-Metal Solutions Using Hydroxyapatite, Article in Press.
- [55] **İpekoğlu, M., Gören, Ş., İpek, M., Gümüşpala, S. ve Altuntaş, S.,** 2003. Hidroksiapatit üretiminde farklı yöntemlerin karşılaştırılması, Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, BİYOMUT, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 27-29 Mayıs.
- [56] **Medicana Genel Sağlık Ansiklopedisi,** 1993. cilt:9, s. 62.
- [57] **Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S.,** 2006. Single Adsorpsiyon of Cupper and Zinc From An Aqueous Solution Onto Activated Carbon, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 21-30.
- [58] **Medicana Genel Sağlık Ansiklopedisi,** 1993. cilt:12, s. 213.
- [59] **Zheng, W., Li, X. M., Yang, Q., Zeng, G. M., Shen, X. X., Zhang, Y. and Liu, J. J.,** 2007. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous

solution by Carbonate Hydroxyapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Metarials*, Article in Press.

- [60] **Sheha, R. R.**, 2007. Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **310**, 18-26.
- [61] **Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Choy, K. K. H., Porter, J. F. and McKay, G.**, 2004. Sorption equilibria of metal ions on bone char, *Chemosphere*, **54**, 273-281.

EKLER

Tablo A.1. Sektörlere göre atıksuların alıcı ortama deşarj standartları

Sanayi Kolu	Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Maden Sanayi (demir ve demir dışı metal cevherleri)	Kurşun (Pb)	mg/L	0,5	-
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,1	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Çinko (Zn)	mg/L	3	-
	Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	-	0,2
	Bakır (Cu)	mg/L	5	3
	Toplam Krom	mg/L	2	1
Maden Sanayi (seramik ve topraktan kap-kaçak yapımı vb.)	Kurşun (Pb)	mg/L	1	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,1	-
	Çinko (Zn)	mg/L	3	-
Cam Sanayi	Florür (F ⁻)	mg/L	-	30
	Nikel (Ni)	mg/L	-	3
	Gümüş (Ag)	mg/L	-	1
	Kurşun (Pb)	mg/L	-	1
Kömür hazırlama, işleme ve enerji üretme tesisleri	Serbest Klor	mg/L	0,3	-
	Toplam Fosfor	mg/L	5,0	-
	Çinko (Zn)	mg/L	4,0	-
Deri, deri mamulleri vb. Sanayi	Sülfür (S ⁻²)	mg/L	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,3
	Toplam Krom	mg/L	3	2
Kimya Sanayi (klor-alkali üretimi)	Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
Kimya Sanayi (boya, boya hammadde ve yardımcı madde üretimi vb.)	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,3
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	-	0,2
	Çinko (Zn)	mg/L	4	3
	Toplam Krom	mg/L	2	1
	Kurşun (Pb)	mg/L	2	1
	Demir (Fe)	mg/L	30	-
	Toplam siyanür (CN ⁻)	mg/L	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	1	0,5
Kimya Sanayi (petrokimya tesisleri, hidrokarbon ve heksaklorosikloheksan üretim tesisleri)	Sülfür (S ⁻²)	mg/L	2	1
	Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,15	0,10
	Çinko (Zn)	mg/L	1	0,5
	Kurşun (Pb)	mg/L	1	0,5
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,2
	Bakır (Cu)	mg/L	1	0,5
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	1	0,5
Kimya Sanayi (petrokimya tesisleri, hidrokarbon ve heksaklorosikloheksan üretim tesisleri)	Sülfür (S ⁻²)	mg/L	2	1
	Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,15	0,10
	Çinko (Zn)	mg/L	1	0,5
	Kurşun (Pb)	mg/L	1	0,5
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,2
	Bakır (Cu)	mg/L	1	0,5
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	1	0,5

Metal Sanayi (Demir-çelik üretimi)	Kurşun (Pb)	mg/L	-	0,5
	Demir (Fe)	mg/L	-	20
	Çinko (Zn)	mg/L	-	4
Metal Sanayi (genelde metal hazırlama ve işleme)	Toplam Krom	mg/L	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,5
	Kurşun (Pb)	mg/L	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,5	0,1
	Cıva (Hg)	mg/L	0,05	0,01
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,5	0,1
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	2
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	50	30
	Bakır (Cu)	mg/L	3	1
	Nikel (Ni)	mg/L	3	2
	Çinko (Zn)	mg/L	5	3
Metal Sanayi (galvanizleme)	Gümüş (Ag)	mg/L	0,1	-
	Toplam Krom	mg/L	2	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	1	-
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,2	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,5	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	50	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Nikel (Ni)	mg/L	3	-
	Çinko (Zn)	mg/L	5	-
Metal Sanayi (Dağlama işlemi)	Gümüş (Ag)	mg/L	0,1	-
	Toplam Krom	mg/L	2	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	20	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Nikel (Ni)	mg/L	2	-
Metal Sanayi (Elektrolitik kaplama)	Çinko (Zn)	mg/L	5	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	-	0,2
	Toplam Krom	mg/L	1	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	50	-
Metal Sanayi (Metal renklendirme)	Çinko (Zn)	mg/L	3	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	-	0,2
	Toplam Krom	mg/L	1	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
Metal Sanayi (sıcak galvanizleme)	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	50	-
	Çinko (Zn)	mg/L	5	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,1	-
Metal Sanayi (iletken plaka imalatı)	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	50	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Nikel (Ni)	mg/L	3	-
	Gümüş (Ag)	mg/L	0,1	-
	Toplam Krom	mg/L	1	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	1	-
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,2	-

Metal Sanayi (pil ve batarya üretimi)	Kurşun (Pb)	mg/L	2	-
	Cıva (Hg)	mg/L	0,05	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	-	0,2
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Nikel (Ni)	mg/L	3	-
	Çinko (Zn)	mg/L	5	-
	Gümüş (Ag)	mg/L	0,1	-
Metal Sanayi (sırlama, emayeleme, mineleme)	Toplam Krom	mg/L	2	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	1	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,2	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	2	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	50	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Nikel (Ni)	mg/L	2	-
	Çinko (Zn)	mg/L	2	-
Metal Sanayi (metal taşlama ve zımparalama)	Toplam Krom	mg/L	1	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	1	-
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,2	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,1	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	30	-
	Bakır (Cu)	mg/L	1	-
	Nikel (Ni)	mg/L	1	-
	Çinko (Zn)	mg/L	3	-
Metal Sanayi (metal cilala ve vernikleme)	Alüminyum (Al)	mg/L	3	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Çinko (Zn)	mg/L	3	-
Metal Sanayi (laklama/boyama)	Toplam Krom	mg/L	1	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	1	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,5	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Nikel (Ni)	mg/L	1	-
	Çinko (Zn)	mg/L	3	-
Metal Sanayi (Al hariç olmak üzere demir dışı metal üretim)	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,5	-
	Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
	Çinko (Zn)	mg/L	5	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	2	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Demir (Fe)	mg/L	10	-
	Toplam Krom	mg/L	2	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-
	Arsenik (As)	mg/L	0,1	-
	Nikel (Ni)	mg/L	3	-
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,1	-
Metal Sanayi (demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme)	Kadmiyum (Cd)	mg/L	1	-
	Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
	Çinko (Zn)	mg/L	5	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	2	-
	Bakır (Cu)	mg/L	2	-
	Demir (Fe)	mg/L	10	-
	Toplam Krom	mg/L	2	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	-

	Arsenik (As)	mg/L	0,1	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	2
	Nikel (Ni)	mg/L	3	-
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,1	-
Yedek Parça Sanayi	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,5
	Kurşun (Pb)	mg/L	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,5	0,1
Taşıt fabrikaları (otomobil, kamyon, traktör, minibüs, bisiklet, motosiklet ve benzeri araç üreten fabrikalar)	Serbest Siyanür (CN ⁻)	mg/L	0,05	-
	Toplam Krom	mg/L	0,5	-
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,05	-
	Nikel (Ni)	mg/L	1	-
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,05	-
	Demir (Fe)	mg/L	3	-
	Alüminyum (Al)	mg/L	3	-
	Kurşun (Pb)	mg/L	0,3	-
	Bakır (Cu)	mg/L	0,3	-
	Çinko (Zn)	mg/L	2	-
	Cıva (Hg)	mg/L	0,005	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	5	-
Karışık Endüstriler (küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayiler)	Toplam Krom	mg/L	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,5
	Kurşun (Pb)	mg/L	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	1	0,5
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,1	-
	Demir (Fe)	mg/L	10	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	15	-
	Bakır (Cu)	mg/L	3	-
	Çinko (Zn)	mg/L	5	-
	Cıva (Hg)	mg/L	-	0,05
Katı Atık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	Toplam Krom	mg/L	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,5	0,5
	Kurşun (Pb)	mg/L	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/L	1	0,5
	Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,1	-
	Demir (Fe)	mg/L	10	-
	Florür (F ⁻)	mg/L	15	-
	Bakır (Cu)	mg/L	3	-
	Çinko (Zn)	mg/L	5	-

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul’da doğdu. 2001 yılında Kabataş Erkek Lisesi’nden mezun oldu. 2001 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitime başladı. 2005 yılında lisans eğitimini tamamlayarak İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitime başladı.