

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN ÜRETİLEN KALSİYUM SİLİKATIN VE
AKTİF KARBONUN AĞIR METAL ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN
KIYASLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polat Tuğrul YAZOĞLU**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR

EKİM 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN ÜRETİLEN KALSİYUM SİLİKATIN VE
AKTİF KARBONUN AĞIR METAL ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN
KIYASLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polat Tuğrul YAZOĞLU
(506081017)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Eylül 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Ekim 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nuran DEVECİ (İTÜ)
Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)**

EKİM 2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında, her türlü önerileri ile bana destek olan bana düzenli ve sistemli çalışma olanağı yaratan değerli hocam Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca AAS ölçümleri sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen Müh. İnci KOL'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitim boyunca ders aldığım bütün İTÜ Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine, değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Eylül 2010

Polat Tuğrul YAZOĞLU
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Kullanılan Adsorbanlar Hakkında Teorik Bilgi.....	3
2.1.1 Pirinç kabuğu külü	3
2.1.2 Kalsiyum silikat	7
2.1.3 Aktif karbon.....	9
2.2 Adsorpsiyon.....	11
2.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler	13
2.4 Adsorpsiyon İzotermi.....	14
2.4.1 Langmiur adsorpsiyon izotermi	14
2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	16
2.5 Su Kirliliği ve Önemi	17
2.6 Ağır Metaller.....	18
2.6.1 Bakır	19
2.6.2 Kurşun	20
2.6.3 Çinko	23
2.7 Kalsiyum Silikatın Üretim Süreci	23
2.7.1 Pirinç kabuğu külünden sodyum silikat çözeltisi üretimi	23
2.7.2 Kalsiyum silikatın üretim yöntemi.....	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1 Kullanılan Hammaddeler.....	27
3.1.1 Pirinç kabuğu külü	27
3.1.2 Tekrar yakılmış pirinç kabuğu külü	27
3.1.3 Kalsiyum silikat	27
3.1.4 Aktif karbon.....	27
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.3 Kullanılan Araç ve Gereçler	28
3.4 Yöntem	28
3.5 Bakır Adsorpsiyonu.....	28
3.5.1 Konsantrasyonun etkisi	28
3.5.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi.....	28
3.5.3 Adsorban tipinin etkisi	29
3.6 Kurşun Adsorpsiyonu	29
3.6.1 Konsantrasyonun etkisi	29

3.6.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi	29
3.6.3 Adsorban tipinin etkisi	29
3.7 Çinko Adsorpsiyonu	29
3.7.1 Konsantrasyonun etkisi	29
3.7.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi	30
3.7.3 Adsorbanın tipinin etkisi	30
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	31
4.1 Bakır Adsorpsiyonu	31
4.1.1 Başlangıç konsantrasyonun etkisi	31
4.1.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi	35
4.1.3 FTIR spektrumları	36
4.2 Kurşun Adsorpsiyonu	39
4.2.1 Başlangıç konsantrasyonun etkisi	39
4.2.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi	42
4.2.3 FTIR spektrumları	44
4.3 Çinko Adsorpsiyonu	46
4.3.1 Başlangıç konsantrasyonun etkisi	46
4.3.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi	50
4.3.3 FTIR spektrumları	52
4.4 Kalsiyum Silikat ve Pirinç Kabuğu Külü İçin İzoterm Çalışmaları	54
4.4.1 Kalsiyum silikat için izoterm çalışmaları	54
4.4.2 Pirinç kabuğu külü için izoterm çalışmaları	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67

KISALTMALAR

CS	: Kalsiyum Silikat
AC	: Aktif Karbon
RHA	: Piriç Kabuğu Külü
rRHA	: Yeniden Yakılmış Piriç Kabuğu Külü
FTIR	: Fourier Transform Infrared
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli pirinç kabuğu küllerinin kimyasal içerikleri	4
Çizelge 2.2 : Pirinç kabuklarının farklı sıcaklıkta ve sürede yakılmasıyla elde edilen pirinç kabuğu külünün kimyasal içerikleri	5
Çizelge 2.3 : Hidrate kalsiyum silikatın özellikleri.....	9
Çizelge 2.4 : Aktif karbonun uygulama alanları	10
Çizelge 4.1 : Bakır adsorpsiyonu sonrası denge konsantrasyonları	31
Çizelge 4.2 : Hesaplanan bakır adsorpsiyon yüzdeleri.....	32
Çizelge 4.3 : Farklı derişimler için adsorbanların bakır adsorpsiyon kapasiteleri.....	34
Çizelge 4.4 : Adsorpsiyon süresince çözültide kalan bakır iyonu miktarı.....	35
Çizelge 4.5 : Hesaplanan bakır adsorpsiyon yüzdeleri.....	35
Çizelge 4.6 : Kurşun adsorpsiyonu sonrası denge konsantrasyonları	39
Çizelge 4.7 : Hesaplanan kurşun adsorpsiyon yüzdeleri	39
Çizelge 4.8 : Farklı derişimler için adsorbanların kurşun adsorpsiyon kapasiteleri ..	41
Çizelge 4.9 : Adsorpsiyon süresince çözültide kalan kurşun iyonu miktarı.....	43
Çizelge 4.10 : Hesaplanan kurşun adsorpsiyon yüzdeleri	43
Çizelge 4.11 : Çinko adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonları	47
Çizelge 4.12 : Hesaplanan çinko adsorpsiyon yüzdeleri	47
Çizelge 4.13 : Farklı derişimler için adsorbanların çinko adsorpsiyon kapasiteleri ..	49
Çizelge 4.14 : Adsorpsiyon süresince çözültide kalan çinko iyonu miktarı.....	50
Çizelge 4.15 : Hesaplanan çinko adsorpsiyon yüzdeleri	51
Çizelge 4.16 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi	54
Çizelge 4.17 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	55
Çizelge 4.18 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	56
Çizelge 4.19 : Kalsiyum silikat için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri.....	57
Çizelge 4.20 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresini etkisi.....	59
Çizelge 4.21 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	60
Çizelge 4.22 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	61
Çizelge 4.23 : Pirinç kabuğu külü için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri...	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a. Orijinal kabuğun dış yüzeyindeki silis dağılımı b. Pirinç kabuğu külünün dış yüzeyindeki silis dağılımı.....	3
Şekil 2.2 : Düşük basınçta Langmuir izotermi.....	16
Şekil 2.3 : Langmuir izotermi ve lineerleştirilmiş hali.....	16
Şekil 2.4 : Çeşitli silikatların genel üretim şeması	25
Şekil 4.1 : Düşük konsantrasyonlar için bakır adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi	32
Şekil 4.2 : Yüksek konsantrasyonlar için bakır adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi	33
Şekil 4.3 : Başlangıç konsantrasyonunun adsorbanların bakır adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisi.....	34
Şekil 4.4 : Bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.....	36
Şekil 4.5 : Kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	37
Şekil 4.6 : Aktif karbonun bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	37
Şekil 4.7 : Pirinç kabuğu külünün bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	38
Şekil 4.8 : Düşük konsantrasyonlar için kurşun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	40
Şekil 4.9 : Yüksek konsantrasyonlar için kurşun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	40
Şekil 4.10 : Başlangıç konsantrasyonunun adsorbanların kurşun adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisi.....	42
Şekil 4.11 : Kurşun adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi	44
Şekil 4.12 : Kalsiyum silikatın kurşun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	45
Şekil 4.13 : Aktif karbonun kurşun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	45
Şekil 4.14 : Pirinç kabuğu külünün kurşun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	46
Şekil 4.15 : Düşük konsantrasyonlar için çinko adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	48
Şekil 4.16 : Yüksek konsantrasyonlar için çinko adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	48
Şekil 4.17 : Başlangıç konsantrasyonunun adsorbanların çinko adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisi.....	50
Şekil 4.18 : Çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi	51
Şekil 4.19 : Kalsiyum silikatın çinko adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	52

Şekil 4.20 : Aktif karbonun çinko adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.21 : Pirinç kabuğu külünün çinko adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.22 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi	55
Şekil 4.23 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	56
Şekil 4.24 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	57
Şekil 4.25 : Kalsiyum silikat için Langmuir izotermi.....	58
Şekil 4.26 : Kalsiyum silikat için Freundlich izotermi	59
Şekil 4.27 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi	59
Şekil 4.28 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	60
Şekil 4.29 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	61
Şekil 4.30 : Pirinç kabuğu için Langmuir izotermi.....	62
Şekil 4.31 : Pirinç kabuğu için Freundlich izotermi	63

PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜNDEN ÜRETİLEN KALSİYUM SİLİKATIN VE AKTİF KARBONUN AĞIR METAL ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN KİYASLANMASI

ÖZET

Ağır metaller canlıların sağlığı için son derece zararlı olup besin zincirinde birikmeleri sonucu insanlar için de büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle bu ağır metallerin sulardan giderilmesi ekolojik sistemin korunması ve insan sağlığı açısından önem taşımaktadır.

Atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde adsorpsiyon yöntemi oldukça yaygın bir yöntemdir.

Endüstride kullanımı en yaygın olan ve en çok bilinen adsorban aktif karbondur. Aktif karbon bu alanda yeterli verimi sağlamasına karşın üretiminin yüksek maliyetli oluşu ve bu durumun ticari olarak satış fiyatına da yansımaları, aktif karbona alternatif olabilecek adsorbanların bulunmasını önemli hale getirmiştir.

Bu çalışmada, kalsiyum silikat kullanılarak sulu çözeltilerden bakır, kurşun ve çinko iyonlarının giderilmesi yapılmıştır. Aynı anda aktif karbon, pirinç kabuğu külü, tekrar yakılmış pirinç kabuğu külü ve kalsiyum silikat-aktif karbon karışımları ile de adsorpsiyonlar yapılarak bir kıyaslamaya gidilmiştir.

Kurşun, çinko ve bakır metal iyon konsantrasyonunun ve adsorpsiyon süresinin kalsiyum silikat, aktif karbon ve diğer adsorbenlerin adsorpsiyon kapasitelerine etkisi incelenerek, adsorbanlar arasında karşılaştırma yapılmıştır.

Ayrıca bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için adsorbanların FTIR spektrumları çekilerek adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu anlaşılmaya çalışılmıştır.

Bakır iyonu için konsantrasyonun etkisi incelendiğinde, genel olarak kalsiyum silikatın en iyi adsorban olduğu tespit edilmiş ve 50 ppm civarında maksimum olmak üzere %99,78'lik bir adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında ise, kalsiyum silikatın 100 ppm ve üzeri bakır iyon konsantrasyonları dahil olmak üzere tüm diğer adsorbanlardan çok daha yüksek kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Örneğin 100 ppm Cu^{+2} konsantrasyonunda kalsiyum silikat 33,47 mg/g kapasiteye sahipken, aktif karbon, orijinal pirinç kabuğu külü ve tekrar yakılmış pirinç kabuğu külü için bu değerler 11-13 mg/g mertebesinde kalmıştır. Bakır iyonu için adsorpsiyon süresinin incelendiği deneylerde ise, 2 saat civarında kalsiyum silikatın adsorpsiyon veriminin dengeye ulaştığı; aktif karbonun adsorpsiyon veriminin bu süre içinde dengeye ulaşmadığı tespit edilmiştir.

Hem kalsiyum silikat ve hem de aktif karbon ve diğer adsorbanlar yüzeyinde bakır adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiği FTIR analizleriyle saptanmıştır. Kurşun iyonu için adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon verimine etkisi incelendiğinde,

ilk 15 dakikadan itibaren aktif karbonun adsorpsiyon verimi adsorpsiyon süresince %100 iken; kalsiyum silikatın bu değere ancak 4 saat sonunda ulaştığı saptanmıştır. Yani aktif karbonun adsorpsiyon kinetiği (hızı) kalsiyum silikata göre çok yüksektir.

Çinko gideriminde ise başlangıç konsantrasyonun adsorpsiyon verimine olan etkisinin incelendiği deneylerde, maksimum verim 18 ppm'de kalsiyum silikat için %98 iken aktif karbon için yalnızca %33 olarak elde edilmiştir. Tüm başlangıç konsantrasyonları için ve ölçülebilen 200 ppm Zn^{+2} konsantrasyonuna dek kalsiyum silikatın çinko adsorpsiyon kapasitesi aktif karbondan daha yüksek olarak bulunmuştur. Kalsiyum silikat yaklaşık 75 mg/g Zn^{+2} adsorplamakta iken bu değer aktif karbon için 61 mg/g'dır. Çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisinin incelenmesi sonucunda ise, kalsiyum silikat hariç tüm adsorbanların adsorpsiyon verimlerinin 4 saat civarında dengeye ulaştığı; kalsiyum silikatın ise hala adsorpsiyona devam ettiği ve bu sürede dengeye ulaşmadığı tespit edilmiştir

Sulardan ağır metal gideriminde aktif karbona alternatif adsorbanların araştırıldığı bu çalışmada kalsiyum silikatın her üç ağır metalin gideriminde de aktif karbona alternatif olabileceği bulunmuştur.

COMPARISON OF HEAVY METAL ADSORPTION CAPACITY OF CALCIUM SILICATE PRODUCED FROM RICE HULL ASH AND ACTIVATED CARBON

SUMMARY

As is known, heavy metals are quite harmful to the health of living organisms the results accumulated in the food chain is becoming very dangerous for people. Therefore, removal of heavy metals from water is important for protection of ecological systems.

In removing heavy metals from water adsorption method is relatively common procedure.

The most widely used and best known adsorbent in industry activated carbon. In this area activated carbon provides sufficient yield. Despite the high cost of production and commercialization of these cases also reflect the sale price, made finding of alternative adsorbents important.

In this study, removal of copper, lead and zinc ions from waste water, were made. With the activated carbon, rice hull ash, reburned rice hull ash, calcium silicate produced from rice hull ash and mixture of calcium silicate-activated carbon is used as adsorbent.

For all three heavy metal, effects of initial concentration and adsorption time were examined, and comparison has been made between the adsorbents. Also by calculating the adsorption capacity of adsorbents, the adsorbents have made a comparison of this feature.

Also for copper adsorption, FTIR spectra of adsorbents are taken before and after adsorption for determination of whether adsorption is physical or chemical.

For copper adsorption, effect of initial concentration examined. Calcium silicate is generally observed as the best adsorbent. Especially at 50 ppm concentration, adsorption efficiency of calcium silicate reached its maximum as %99,78. When comparing adsorption capacities, Calcium silicate has higher copper adsorption capacity than any other adsorbent at all concentrations. For example; at 100 ppm concentration calcium silicate removed 33,47 mg of copper ion per one gram, while activated carbon is 13 mg/g.

For copper adsorption, effect of adsorption time examined. Around 2 hour, calcium silicate's adsorption efficiency becomes stable. Besides, activated carbon's adsorption capacity is not stable.

Both for calcium silicate, activated carbon and other adsorbents, adsorption is not chemical but physical. It is observed by FTIR analyses.

For lead adsorption, effect of initial concentration examined. Adsorption efficiencies of calcium silicate and activated carbon are close to each other until 100 ppm. After 100 ppm, adsorption efficiency of activated carbon is decreasing. And it is observed that calcium silicate-activated carbon mixture can be used as lead adsorption. At 400

ppm lead ion concentrations adsorption capacity of calcium silicate is oval of 200 mg lead ion per one gram calcium silicate, while activated carbon removed only 120 mg of lead ion .For lead adsorption, effect of adsorption time examined. Adsorption efficiency of activated carbon is around %100 at whole process even at 15 minutes.It means that activated carbon has high kinetic of lead adsorption. But calcium silicate' efficiency value reaches %100 at 4 hours.

For zinc adsorption, initial concentration effects adsorption efficiencies of adsorbent uncertainly. At 18 ppm calcium silicate adsorption efficiency is %98 but for activated carbon it is only %33. For all concentrations calcium silicate has higher efficiency of zinc adsorption than activated carbon.This case is also right for adsorption capacity.When calcium silicate removes 75 mg/g of zinc ion it is 61 mg /g for activated carbon.Around 240 minute, adsorption efficiencies of adsorbents instead of calcium silicate, is stable. But calcium silicate's adsorption efficiency is getting higher after that time.

In this study heavy metal removal was performed by different adsorbents. By experimental data, it can be concluded that calcium silicate can be a good alternative for activated carbon.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışmada pirinç kabuğu külünden üretilmiş olan kalsiyum silikat ile ticari aktif karbonun sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bunun yanında pirinç kabuğu külü de adsorban olarak incelenmiş ve bakır, kurşun ve çinko iyonlarının giderilmesi gerçekleştirilmiştir.

Pirinç, dünyada 1,6 milyar kişinin besin maddesinin yarısını oluşturmaktadır. Pirinç üretimi sonucunda, atık malzeme olarak aşırı miktarda pirinç kabuğu ortaya çıkmaktadır. Çeltik bitkisi, yeryüzünde buğdaydan sonra en fazla üretilen tahıldır. Çeltik fabrikalarında işlenerek pirinç elde edilir. Pirinç üretiminin atığı olan kabukların tanelerden ayrılması sırasında iki kabuk oluşur. Birinci kabuk; pirinç tanesinin etrafını saran ince bir zar şeklinde olup buna kepek denir. Besleyici yönden zengin olduğu için hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. İkinci kabuk ise; bir pirinç tanesinin en dışındaki kabuktur.

Pirinç kabuğu sivri ve sert yapısından dolayı hayvan yemi, dolgu maddesi türü kullanımlardan ziyade genellikle çeltik fabrikalarında yakılarak değerlendirilmektedir. Yanma sonrasında geride kalan kül, yanma koşullarına bağlı olarak (sıcaklık, süre) %60 ve daha fazla miktarda amorf veya kristal yapıda silis içermektedir.

Pirinç kabuğu külünden ise son yıllarda yapılan çalışmalarda sodyum silikat elde edilmiş ve buna da kalsiyum tuzları ilave edilerek kalsiyum silikat üretilir.

Endüstri atık sularında, çevre için tehdit oluşturan ağır metal kirliliği büyük önem taşır. Ağır metaller organik kirlilikler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak farklı bileşiklere dönüşürler. Dönüşme nasıl olursa olsun metal iyonu kaybolmaz, hatta bazen daha toksik ve suda çözünen bileşikler meydana getirebilirler.

Ağır metaller canlı sağlığını ciddi bir biçimde etkilemektedir. Eser miktarda alındıklarında bir dereceye kadar zararlı bir etkisi gözlenmeyebilen ağır metaller,

canlı bünyesinde birikmeye olan meyilleri nedeniyle etkili dozlara ulaşp ciddi rahatsızlıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir.

Ağır metaller endüstriyel olarak genellikle iyon değıştirme, ters osmoz ve adsorpsiyonla giderilirler.

Adsorban olarak en çok aktif karbon kullanılır. Fakat aktif karbon, ekonomik olarak temin edilebilen bir adsorban değildir. Bundan dolayı ağır metal gideriminde daha ucuz ve doğal ürünler adsorban olarak popüler hale gelmiştir. Adsorbsiyon işlemlerinde aktif karbona alternatif adsorbanlar ile çalışmak önem taşımaktadır.

Bu çalışmada aktif karbona alternatif olması açısından kalsiyum silikat, pirinç kabuğu külü, yeniden yakılmış pirinç kabuğu külü ve kalsiyum silikat-aktif karbon karışımı bakır, kurşun ve çinko iyonlarının gideriminde adsorban olarak incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

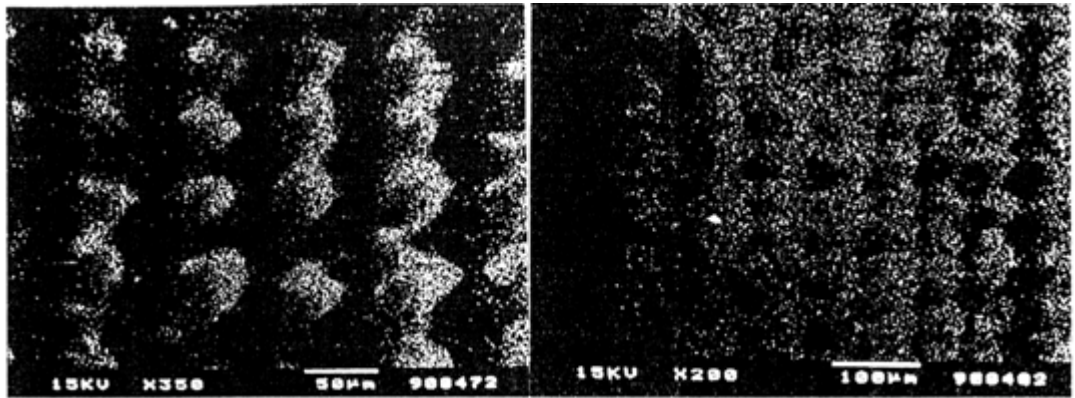
2.1 Kullanılan Adsorbanlar Hakkında Teorik Bilgi

2.1.1 Pirinç kabuğu külü

Pirinç kabukları, birçok ülkede endüstriyel olarak yakılmaktadır. Yakma işlemi, enerji sağlamanın yanı sıra, silis bakımından zengin ve endüstriyel olarak kullanılabilen yan ürün olan pirinç kabuğu külü elde edilmesini sağlar. Yakma işlemi sırasında organik kısımlar yanmasına rağmen, silisin kabuktaki bitkisel hücrelerin zarında yoğunlaşmasından dolayı yapı kendini korumaktadır [1].

Kabukların yakma sıcaklığına ve süresine göre külün rengi siyah, koyu gri, gri, beyaz gibi renklerde olabilir [1].

Şekil 2.1'de orijinal kabuk ve 700°C'de yakılmış pirinç kabuğu külünün dış yüzeyindeki silis dağılımı verilmiştir [1]. Bu şekle bakıldığında, kabuktaki silis, homojen olmayan bir dağılımdayken, yanma sonrası külde homojen bir dağılımının olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, homojen bir silis dağılımına sahip olduğundan silis elde etmek için pirinç kabuğu külü daha uygundur.



a

b

Şekil 2.1 : a. Orijinal kabuğun dış yüzeyindeki silis dağılımı
b. Pirinç kabuğu külünün dış yüzeyindeki silis dağılımı [1].

Pirinç kabuğu külü, işlem görmemiş haliyle, atık arıtmada filtrasyon maddesi ve adsorban olarak kullanılır. Pirinç kabuğu külü, ayrıca %60 oranında zengin bir silis içeriğine sahiptir ve silika bazlı maddelerin üretimi için ekonomik bir hammaddedir [2, 3]. Pirinç sektöründe elde edilen pirinç kabuğu külünün ortalama içeriği Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Çeşitli pirinç kabuğu küllerinin kimyasal bileşimleri [1].

Bileşen	İçerik %		
	1	2	3
SiO ₂	86,9-97,3	85,0-97,0	96,2
K ₂ O	0,58-2,5	0,5-0,3	0,69
Na ₂ O	0,0-1,75	2,0	0,034
CaO	0,2-1,5	2,0	0,36
MgO	0,12-1,96	2,0	0,16
Fe ₂ O ₃	Eser-0,54	Eser-0,7	0,041
P ₂ O ₅	0,2-2,85	0,2-3,0	0,57
Cl	Eser-0,42	Eser-0,5	-
Al ₂ O ₃	-	-	0,025
SO ₃	-	0,1-1,5	-

Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde yakılmış pirinç kabuğu külünün içeriği de farklı olacaktır. Özellikle, küldeki silisin hammadde olarak kullanıldığı durumlarda silis içeriğinin çok olması önem kazanmaktadır. Pirinç kabuğunun farklı sıcaklıkta ve sürede yakılmasıyla elde edilen pirinç kabuğu külü içerikleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge2.2 : Pirinç kabuklarının farklı sıcaklıkta ve sürede yakılmasıyla elde edilen pirinç kabuğu külünün kimyasal içerikleri [1].

% Bileşim	400°C-12 saat	700°C-10 saat
SiO ₂	94,43	95,80
Fe ₂ O ₃	1,30	0,54
CaO	0,90	0,28
MgO	0,65	0,42
Na ₂ O	0,55	0,64
K ₂ O	1,32	1,75
MnO	0,38	0,17

Pirinç kabuğunun yakılması için, herhangi bir ön uygulama gerekmemektedir. Yanma işlemi sırasında, yanma sıcaklığı, yanma süresi gibi parametreler pirinç kabuğu külünde bulunan silikanın yapısında önemli ölçüde etkilidir. Yanma reaksiyonunda, küldeki silikanın içeriği ve yüzey alanı yanma sıcaklığına birebir bağlıdır [1].

Orijinal pirinç kabuğu içindeki silis amorf yapıdayken, yanma sırasında kristobalit formuna dönüşür. Yanma sıcaklığını optimum olarak belirleyebilmek için, 400-1500°C arasında yanma sonrasında oluşan külün fiziksel özellikleri literatürde incelenmiştir [1].

Kapur, tipik bir fırın yerine kendisi bir yakma sepeti (Tube-In-Basket) geliştirmiş ve 600°C ye kadar silikanın kristalin olmayan bir yapıda olduğunu gözlemlemiştir. 800°C altında küldeki SiO₂'nin amorf yapıda olduğu ve kül partiküllerinin, 2-5 µm çapında olanların birleşerek 20µm çapında partikül dağılımı oluşturdukları belirlenmiştir [4].

900°C'nin üzerindeki yanma sıcaklıklarında ise, pirinç kabuğu külündeki SiO₂'nin kristobalit ve az miktarda tridimit yapıda olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda, kül partiküllerinin yüzeyleri erimiş ve partiküller birbirine bağlanmıştır. Partikül büyüklüğü dağılımı da 40-60 µm'dir [4].

Kapur'un çalışmasında, 350°C'de yüzey alanı 60 m²/g iken, 600°C'de 80 m²/g'a yükselir. Bunun nedeni ise kalan karbonun yanması ve yeni porlar açılması olarak açıklanmaktadır. 700-900°C arasında ise, yüzey alanındaki artış hızla azalır [4].

SiO₂ minerali polimorf bir mineraldir ve üç kristal formu vardır. Kuartz hekzagonal, tridimit rombusal, kristobalit ise tetragonal kristal şeklindedir [5].

Sonuç olarak, silikada faz dönüşümü, 600°C'den sonra başlamaktadır ve 800°C'de kristobalitlerin ilk görülüşüne kadar devam etmektedir ve sıcaklığın yüzey alanının artmasında, silis yapısının değişmesinde ve partikül dağılımında önemli bir faktör olduğu görülmektedir [5].

Pirinç kabuğu külünün yanma sıcaklığına ve süresine bağlı olarak yüzey alanının değişiminin inceleyen James ve Rao tarafından, 300-900°C arasındaki sıcaklıklarda farklı sürelerde yakma işlemi yapılmıştır. Buna göre, 500-600°C aralığında 1 ve 6 saat yakmada yüksek yüzey alanları sağlanmıştır [6].

Düşük enerjili basit bir metod kullanılarak, pirinç kabuğu külünden saf silikayı üretmek, şu anda uygulanan yüksek enerjili metodlara karşı, uygulanabilir bir alternatif olabilir. Günümüz teknolojisinde, silika kaynağı olarak kuartz kumu kullanılmaktadır. Silikanın kuartz formu oldukça kararlı yapıda olduğundan kuartzı silikaya dönüştürmek için çok yüksek sıcaklıklar gereklidir. Şu anda uygulanan teknolojide, silika üretimi için, sodyum, karbonat kullanılarak kuartzın 1300-1400°C sıcaklıkta ergitilmesi gerekmektedir [7].

Pirinç kabuğu külünden silika eldesi, mineral ve kum gibi inorganik kaynaklardan, yüksek sıcaklıklarda ergitme prosesi ile silikanın üretilmesi ile karşılaştırıldığında çok daha kolay olacaktır [8].

Pirinç kabuğu külünün silis içeriğinden yararlanarak silikat türevleri elde edilmesi için bir çok çalışma yapılmıştır. Yüksek pH değerlerinde (pH>10) amorf silikanın çözünürlüğü hızla artmaktadır. Silikanın bu davranışı sayesinde, alkali ortamda silikanın pirinç kabuğu külünden ekstraksiyonu yapılmaktadır.

Özgül-Yücel ve çalışma arkadaşları, Kamath ve Proctor'ın çalışmasından yola çıkarak, % 77 silika içeren pirinç kabuğu külünden silikayı ekstrakte etmişlerdir. Elde edilen sodyum silikat çözeltisinin magnezyum sülfat çözeltisi ile reaksiyonu sonucu sentetik magnezyum silikat elde etmişlerdir. Elde edilen ürünün bir kısmı 600°C'de aktive edilmiş ve çalışma sonunda, aktive edilmiş, aktive edilmemiş magnezyum silikatlar ve ticari magnezyum silikat olan kalsine edilmiş Florisil'i karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, bu yöntemle üretilen magnezyum silikatın Florisil'e göre, daha çok safsızlık içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca, çalışmanın sonunda

araştırmacılar, 245 m²/g olarak saptadıkları yüzey alanının Magnesol'un yüzey alanına (600 m²/g) göre daha düşük olduğunu saptamışlardır [9].

Aynı laboratuarda daha sonra yüzey alanı 600 m²/g'ı aşan magnezyum silikat üretimi yine pirinç kabuğu külünden gerçekleştirilmiştir [9].

2.1.2 Kalsiyum silikat

Kalsiyum silikatların doğal ve sentetik olanları mevcuttur. Bunların da birçok çeşidi vardır. Amorf veya kristal, hidrate veya anhidrate olabilir. Sentetik kalsiyum silikat, kalsiyum oksit ile silikatın 0,8:1 – 1,1:1'e mol oranında reaksiyonu sonucu elde edilen bir adsorbandır. Doğada kalsiyum metasilikat (CaSiO₃) olarak vollastonit adıyla bulunur [10-12].

Kalsiyum silikatın sulu çözeltilerden endotoksin uzaklaştırma konusunda etkili olduğu gözlemlenmiştir. Endotoksin, E. Coli gibi gram-negatif bakterilerin hücre dışı membranlarında bulunan lipopolisaccaritler (LPS) sınıfı için kullanılan genel bir terimdir. Kalsiyum silikat adsorbanının 1 gramının, 6 milyon endotoksin ünitesini (EU) uzaklaştırma kapasitesi vardır. Ayrıca, ortamda bir elektrolitin bulunması (NaCl gibi) ile endotoksinin uzaklaştırılmasının hızlandığı görülmüştür [10].

Kent ve Drohan, bu adsorban ile insan kanındaki plazma fraksiyonundan lipitleri uzaklaştırma konusunda bir çalışma yapmışlardır. Kalsiyum silikat, geçirgen kek özelliği sayesinde, katı-sıvı ayrımını daha uygun hale getirmektedir. Bu özelliği sebebi ile diğer toz adsorbanlardan ayrılır. Ayrıca, kalsiyum silikat oral katı gentamicin (GM)' in hazırlanmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Gentamicin; gram-negatif bacili ve gram pozitif cocci enfeksiyonlarının iyileştirilmesi için kullanılan önemli bir antibakteriyel ajandır [13, 14].

Kalsiyum silikatın adsorban dışında ana kullanım alanı seramik sanayisidir. Seramik malzemelerin üretiminde feldspat, kalsit, kuvars, dolomit, talk gibi hammaddeler yerine veya seramik mamülün belirli özelliklerinin düzenlenebilmesinde kalsiyum silikat kullanılmaktadır. Sentetik kalsiyum silikat, toprak düzenleyici ve verim artırıcı olarak, kireçtaşı yerine tarımda kullanılmaktadır. Kalsiyum silikat, mineral özelliği nedeniyle cam sanayisinde, parlaklığı ve sağlamlığı ile naylon sanayisinde kalıplama işlerinde kullanılabilir. Boya sanayisinde de katkı maddesi olarak kullanılır. [12].

Çimento endüstrisinde, kalsiyum silikat sertlik kazandırıcı olarak çimento içinde yer almaktadır. Puzzolan adı verilen silisli malzemeler kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek, kalsiyum silikat oluşturmakta ve çimentoya sertlik kazandırmaktadır [15].

Ayrıca, kalsiyum silikat, dişlerde dolgu malzemesi (MTA) olarak kullanılabilir [16].

Kalsiyum silikatlar, kağıt endüstrisinde de üretim sırasında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar [11]. Baskı kâğıtlarının parlaklık ve opaklığını artırmak için kullanılır. Lifler tarafından doğal olarak tutulduğundan tutunması için yardımcı maddeye gerek duymaz. Üstelik diğer maddelerin tutunmasına da yardımcı olur [17].

Kalsiyum silikatların önemli bir kullanım alanı da fosfat gidermedir. Fosfatlar çevre için önemli tehdit unsurlardır. Suyollarında bulunan yüksek konsantrasyondaki fosfat; şiddetli bir biçimde, yüksek derecede toksik mavi-yeşil alglerin çoğalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden atık kaynaklarındaki fosfatın tutulması ve düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için biyolojik yöntemler veya son zamanlarda kalsiyum iyonları kullanılarak yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan en yaygını kireç (CaO) ve kireçtaşı (CaCO₃) kullanarak kalsiyum fosfat Ca₃(PO₄)₂ oluşturma işlemidir. Kalsiyum silikatlar da fosfat içeren atıklarda kullanılabilecek yüksek verimde arıtma sağlayabilen sorbentlerdir. Yüksek fosfat seçiciliği kalsiyum silikatları fosfat sorbenti olarak bir potansiyel haline getirmektedir [11].

Kalsiyum silikat; termoset reçine sistemlerinde değişik boyutlarda dolgu malzemesi olarak kullanılır. Genellikle boya bileşimlerinde kullanılan bu malzeme reçine sistemlerinde iyi elektrik ve ısı yalıtkanlığı sağlar [18].

Kalsiyum silikat, mineral esaslı bir yalıtım malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Aynı zamanda su ilavesiyle sertleşen toz halinde de bulunmaktadır. 110⁰C'ye kadar dayanan türleri mevcut olduğundan genellikle yüksek sıcaklık yalıtımlarında kullanılır. Basınç dayanımı çok yüksektir (8-10 kg/cm²). Ayrıca kalsiyum silikat yangın yalıtımı için de elverişli bir malzemedir [19].

Gıda sanayisinde kalsiyum silikat; E 552 kod numarası ile çözücü ve taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [20].

Ticari olarak kalsiyum silikat üreten çeşitli firmalar vardır. Shreeji Fine Chem firmasının ürettiği hidrate sentetik kalsiyum silikatın bazı özellikleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Hidrate kalsiyum silikatın özellikleri [21].

Özellik	Değer
Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	200-225
Ortalama Tanecik Boyutu (Mikron)	2,8
pH (%2 sulu çözeltide)	9,5-10,5
Kurutma Kaybı % (105°C, 2 saat)	6,5
Su Absorpsiyonu %	300-440
Beyazlık %	95-98
Refraktif İndeks	1,47
Silika (SiO ₂) % ağırlık	78,5
Kalsiyum (CaO) % ağırlık	19,2

2.1.3 Aktif karbon

Aktif karbon genellikle hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu malzemelere verilen terminolojik bir addır. Yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip mikrokristalin yapıdadır. Aktif karbonların gözeneklerinin hacmi 0,2 cm³ /gr'dan ve yüzey alanı genellikle 400 m² /gr'dan daha fazladır BET (Branauer-Emmett-Teller) yöntemiyle ölçüm yapıldığında gözeneklerin boyutu 3 Angstrom (Å)⁰'dan birkaç bin Å⁰'na varmaktadır. Aktif karbona yüksek adsorplama özelliği veren küçük boyutlu mikro gözeneklerdir [22].

Aktif karbon son derece karmaşık şebeke şeklindeki iç gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Bir katının yüzeyine maksimum ağırlıkta madde adsorplayabilmesi için, maksimum gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. Aktif karbon da çok fazla gözenek içeren birkaç katıdan biridir.

Aktif karbonlar bileşim olarak % 87-97 oranında karbon içermekte olup, geri kalanı ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot olabilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste kullanılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [23].

Aktif karbonun yapısı karmaşıktır ve temelde amorf yapıdan oluşmaktadır. Aktif karbondaki grafitik bölüm çoğunlukla 6-7 tabakadan oluşmaktadır ve her bir bölümün ortalama çapı yaklaşık olarak 10 nm'dir. Tabakalar yoğun ve düzenli hegzagonal halkalardan oluşmaktadır ve iki bitişik tabaka 0,335 nm aralık ile ayrılmaktadır.

Tabaka üzerindeki iki komşu karbon atomunun mesafesi 0,142 nm'dir. Grafit bölümün boyutu inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta (>1000 °C) aktif karbon üretiminde, lignoselülozik temelli tarımsal atıklar, petrol türevi polimerik materyaller ve fosil yakıtlar hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Farklı hammaddeler farklı ürünler vereceğinden istenilen ürün özelliklerine bağlı olarak bir seçim yapılır. Hemen hemen her türlü karbon içerikli maddeden aktif karbon üretmek mümkün olsa da ticari olarak en yaygın kullanılan hammaddeler kömür, odun, talaş, hindistan cevizi kabuğu ve petrol atıklarıdır [24-26].

Çizelge 2.4 : Aktif karbonun uygulama alanları [25].

A. Gaz Veya Buharın Adsorplanması (Gaz adsorplayıcı aktif karbonlar)	B. Sıvılarda Renk Giderilmesi Ve Saflaştırma (Renk giderici aktif karbonlar)	C. Katalizör Ve Katalizör Taşıyıcısı (Gaz adsorplayıcı aktif karbonlar)
1. Gaz maskeleri veya diğer aparatlarda adsorplayıcı 2. Doğal gazlardan benzinin geri kazanılması 3. Koklaştırma gaz karışımından benzolün geri kazanılması 4. Endüstriyel proseslerdeki buharlaşmış çözücülerin geri kazanımı 5. Hidrojen, azot, helyum, asetilen, amonyak, karbondioksit ve karbonmonoksit gibi gazlardan safsızlıkların giderilmesi 6. Hava gazı, kok fırını gazlarından ve sentez gazlarından organik kükürtlü bileşikler, kükürtlü hidrojeni ve diğer safsızlıkları giderme. 7. Havadaki kokulan giderme.	1. Pancar şekeri, kamış şekeri, glikoz ve diğer şurupların temizlenmesi 2. Bitkisel, hayvansal yağların temizlenmesi 3. Besin maddelerinden safsızlıkların giderilmesi 4. Tıpta kullanılan ve diğer kimyasal ürünlerin (asitler dâhil) safsızlıklarının giderilmesi 5. Sulardan tat, koku ve renk giderilmesi 6. Kullanılmış yağlardan, kuru temizleme çözücülerinden, elektro-kaplama çözeltilerinden, şuruplardan v.b. bulunan safsızlıkların giderilmesi 7. Sulu çözeltilerden metallerin giderilmesi	1. Vinil klorür yapımı için HgCl ₂ katalizörü taşıyıcısı 2. Vinil asetat yapımında çinko asetat katalizörü taşıyıcısı 3. Fosgen yapımı 4. Hidrojenasyon katalizörleri için taşıyıcı v.b.

Piyasadaki ticari aktif karbonlar kullanım alanına bağlı olarak toz, granül ve pellet formlarında üretilirler. Granüler Aktif Karbon (GAC); 0,2-5,0 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküllerden oluşur ve sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz Aktif Karbon (PAC); ağırlıklı olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Pellet Aktif Karbon (Pellet AC) ise basınçla sıkıştırılmış ve

0,8-5,0 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Çoğunlukla kimyasal aktivasyon yöntemi ile toz haldeki aktif karbonlar elde edilir. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha çok gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır [27].

2.2 Adsorpsiyon

Gaz fazında veya sulu çözeltilerde çevresel olarak son derece zararlı etkilere sahip kimyasal bileşiklerin giderilmesi veya geri kazanılmasında sıkça kullanılan yöntemlerin başında adsorpsiyon gelmektedir. Adsorpsiyon atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması işlemidir. Adsorpsiyon işlemi genellikle gözenekli katıların kullanıldığı sabit yataklarda yürütölür. Sabit yatak adsorpsiyon uygulamalarında en çok kullanılan gözenekli katılardan biri aktif karbondur.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan ve adsorplayıcı iki bileşen vardır. Adsorplananlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorplayıcıdır. İyi bir adsorplayıcının temel özelliğİ birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişı, adsorplanan ve adsorplayıcı etkileşimine ve oluşturdıkları sistemin özelliklerine bağılıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [28].

Aktif karbonların yüzey kimyaları adsorpsiyonda yüzey alanları ve gözenek yapıları kadar etkilidir. Yüzey grupları içerisinde oksijen ve hidrojen içeren gruplar bulunması adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Bu tip fonksiyonel gruplar hammaddeden kaynaklanacağı gibi, aktivasyon sırasında veya sonrasında yüzeyde oluşabilir. Yüzeyde oksijen karboksil, fenol, lakton, aldehit, keton, kinin, hidrokinin veya anhidrit gibi farklı formlarda bulunabilir [29].

Çözünmüş bir bileşimin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşir. İlk olarak gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan adsorplayıcıyı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci adımda adsorplananın adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur. Üçüncü adım ise adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketi içerir. Adsorplanan gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir ve bu da son adımı oluşturur [30].

Adsorpsiyon işlemi çözeltide bulunan moleküller ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı başlıkta incelenebilir.

Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda, van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan moleküller arası düşük çekim kuvvetleri yüzeye tutunmayı sağlar. Etkin kuvvetler van der Waals kuvvetleri olduğu için bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıftır ve adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir noktaya bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve rejenerasyon kolaydır [28, 30].

Kimyasal adsorpsiyon: Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Yüzey üzerinde adsorplanan madde monomoleküler tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Bu nedenle adsorpsiyon tersinmezdir ve rejenerasyon güçtür. Rejenerasyon için adsorbanın çok yüksek sıcaklıklara ısıtılması gibi işlemler uygulanır [28].

İyonik adsorpsiyon: seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir [28].

Adsorpsiyon işleminin tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklanması güçtür. Aynı anda birden fazla tipte adsorpsiyonun gerçekleşmesi söz konusu olabilir. Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler adsorpsiyon işlemlerinde kullanılırlar. Gazların adsorpsiyonunda basıncın artırılmasıyla adsorpsiyon artar. Çözeltilerde ise adsorpsiyon hızı ve miktarı adsorplanan maddenin derişimine, sıcaklığa ve ortam pH'ına bağlıdır. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit

sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon işlemlerinde deneysel izoterm verilerini değerlendirmek için Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitlikleri yaygın olarak kullanılır. Bu eşitliklerin dışında literatürde geliştirilmiş çok sayıda denkliğe rastlanır. Her biri farklı durumlarda kullanılan eşitliklerden bazıları, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Temkin, Toth, Sips olarak sıralanabilir [31, 32].

Ağır metal kirliliği önemli bir evre sorunudur. Bu metaller içerisinde kurşun, çinko, bakır, kobalt, kadmiyum, krom, nikel, arsenik, civa ve gümüş gibi metal iyonları kalıcı etkilerinden dolayı canlı sistemleri ve evre sağlığı yönünden önem taşımakta olup, belirli bir sınırı aşınca da toksik etki göstermektedir [33]. Atık suların içerdiği ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme işlemleri yaygın olarak kullanılmakla birlikte, çok düşük derişimler için karbon adsorpsiyonu, membran prosesleri, filtrasyon ve iyon değişimi gibi yöntemler önerilmektedir [34]. Biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların adsorplayıcı olarak kullanıldığı sistemler atık sulardan ağır metallerin giderimi işlemlerinde yer almaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar seyreltik çözeltilerde aktif karbonların olumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir [35].

2.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir [36]:

- ✓ Adsorbanın özellikleri
- Parçacık büyüklüğü (Yüzey alanı)
- Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri

- Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- Moleküler büyüklüğü
- Moleküler yapısı
- Sıvı içindeki derişimi
 - ✓ Ortamın özellikleri
- Sıcaklık
- pH
- Zaman
- Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler

2.4 Adsorpsiyon İzotermi

2.4.1 Langmiur adsorpsiyon izotermi

Katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı-sıvı, katı-gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabaka bir molekül kalınlığındadır.

Bu izotermin dayandığı ilkeler:

- Adsorpsiyon mono moleküler tabakalıdır.
- Adsorpsiyon lokalize durumdadır.
- Adsorpsiyon ısısı örtülü yüzeyden bağımsızdır.

Dengeye ulaşıldığında, adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşittir.

v: p basıncında, adsorplayıcı katı maddenin, 1 gr maddenin denge anında adsorpladığı hacim.

V_m: aynı adsorplayıcı miktarının bir mono moleküler tabaka oluşturacak şekilde adsorplayabileceği hacim değeri.

v/v_m = örtülü yüzey kesri

Adsorpsiyon hızı; gaz moleküllerinin yüzeye çarpma hızına bağlıdır. Yüzeyin örtülü olmayan kesri $(1-v/v_m)$ ve aktivasyon terimine $(\exp(-E/RT))$ bağlıdır. E adsorpsiyon aktivasyon enerjisidir.

Desorpsiyon hızı; örtülü yüzey kesrine (v/v_m) ve desorpsiyon aktivasyon terimine ($\exp(-E'/RT)$) bağlıdır. E' desorpsiyon aktivasyon enerjisidir. v/v_m örtülü yüzey kesri ve denge anında adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit yazılırsa;

$$v/v_m = Q \quad (2.1)$$

$$p(1 - Q) \exp(-E/RT) = kQ \exp(-E'/RT) \quad (2.2)$$

$$p = k \frac{Q}{1-Q} \exp(\Delta H_{ads}/RT) \quad (2.3)$$

k ; orantı katsayısı, sisteme ve fiziksel koşullara bağlıdır.

$\Delta H_{ads} = (E - E')$ ifadesi adsorpsiyon entalpisi şeklinde adlandırılır. Sabit sıcaklık için

$k \cdot \exp(\Delta H_{ads} / RT) = 1/a$ kısaltması yapılırsa, a sadece sıcaklığa bağlı büyüklük olmak üzere, p basıncı ile Q büyüklüğü arasında

$$ap = Q/1 - Q \text{ ya da } Q = ap/1 + ap \quad (2.4)$$

eşitlikleri yazılabilir.

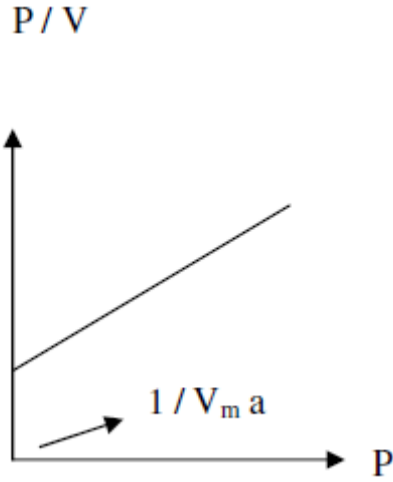
Bu izoterm; katı yüzeylerinde adsorpsiyon olayından başka; değişik ikili fiziksel fazlar arasında oluşan ara yüzeylerdeki adsorbsiyon olayları için de geçerlidir. Q parametresi hacimler oranı biçiminde alınarak eşitlik yeniden yazılırsa;

$$V = \frac{V_{map}}{1+ap} \quad (2.5)$$

$$P/V = P/V_m + 1/V_m \quad (2.6)$$

$$f(p) = p/V \quad (2.7)$$

doğrusal eşitliği elde edilir.



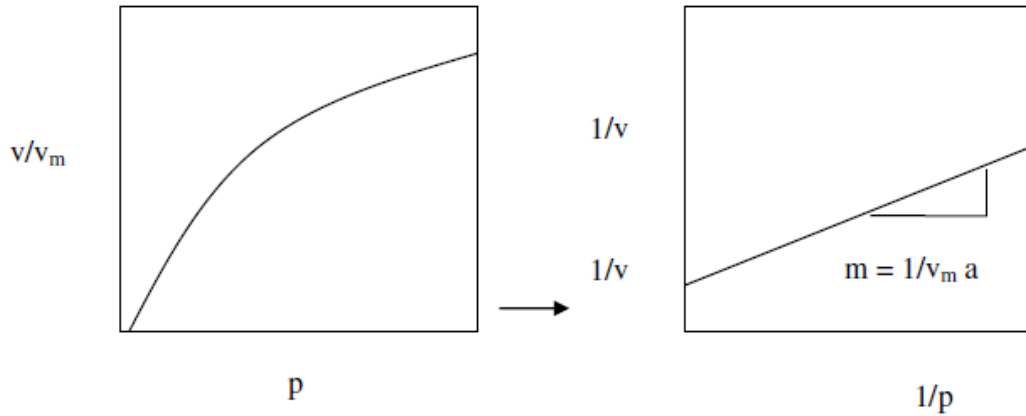
Şekil 2.2 : Düşük basınçta Langmuir izotermi.

$$\text{Eğim} = 1/V_m \quad (2.8)$$

$$V = V_{\text{map}} \quad (2.9)$$

$1/V_m a$ yapısını alır.

Yüksek basınçta $V=V_m$ dir . Ara basınç değerlerinde Langmuir izoterminin yapısı a sabiti ve sıcaklıkla ilgili olarak değişmektedir [37].



Şekil 2.3 : Langmuir izotermi ve lineerleştirilmiş hali.

2.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich eşitliği orta basınç veya konsantrasyon aralığında geçerli olan bir denklemdir. Yüksek basınç ve konsantrasyonlarda yanlış sonuçlar veren bu denklem

$$nV = kP \quad (2.10)$$

Şeklinde verilir. Burada V-Adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A) hacmini, P- Adsorpsiyon denge basıncını, k ve n sabitleri göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda n sabiti 1'e yaklaşır. Bu durumda adsorplanan miktar dengebasıncıyla orantılı olarak artar. Yüksek sıcaklıklarda ise n değeri 1'den küçük olduğundan adsorplananın miktarının artışı basıncın artısından daha küçük hızla olur. Freundlich eşitliğinin çözeltilere uygulanmasında ise

$$Y = kC^n \quad (2.11)$$

bağıntısı verilir.

Burada C-adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu, Y-birim kütledeki adsorplayıcı da adsorplanmış madde miktarıdır. Freundlich denkleminin doğrusal hali,

$$\log(V) = \log(k) + n\log(P) \quad (2.12)$$

Şeklinde yazılır. Bu denklemde logV-f(logP) doğrusunun eğiminden n ve kaymadan da logk bulunur [37].

2.5 Su Kirliliği ve Önemi

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

Su kaynaklarının kirlenmesi sorununun ortaya çıkmasıyla bütün ülkeler, söz konusu kirlenmeyi önlemek veya en az düzeye indirmek amacıyla endüstrilere bazı yükümlülükler getiren kanun ve yönetmelikleri uygulamaya koymuşlardır.

Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de su kaynaklarına ihtiyaç giderek artarken, sınırlı olan kaynaklar üzerindeki olumsuz çevre baskıları da ne yazık ki giderek artmaktadır. Teknolojik gelişmeler maalesef beraberinde çeşitli çevre sorunlarını da getirmektedir. Günümüzde tüm hastalıkların % 80'i ve ölümlerin üçte biri kirli sulardan kaynaklanmaktadır [38].

Endüstriyel atık sular; çevresel açıdan, evsel atık sulara oranla daha büyük tehlike oluşturmaktadır. Ayrışmaz ya da güç ayrışabilir türden maddelerin yanı sıra toksik bileşenleri de içerebilen bu sular, zaman zaman oldukça fazla kirlilik konsantrasyonu içerebilirler. Her endüstriyel proses, doğal su sistemlerine zararlı olabilecek artıklar verir. Her endüstri için kirlilik özellikleri farklıdır ve her biri doğayı farklı şekilde etkilemektedir. Endüstriyel atık sular içerisindeki toksik maddeler, sudaki canlı yaşamın kısa sürede tükenmesine yol açmaktadır. Bu maddeler arasında ağır metaller oldukça önemli bir yere sahiptir [38].

2.6 Ağır Metaller

Toprakta, diğer elementlere göre düşük konsantrasyonda bulunan kimyasal elementlere iz elementler denir. Bunlar; iz metaller, iz inorganikler ve ağır metaller gibi isimler de alırlar. Diğer bir ifadeyle, atom numarası 20'den yüksek olan metallere ağır metal denilmektedir. Bu grup 70 kadar elementi içermekte, fakat ekolojik öneme sahip 20 kadar ağır metal bulunmaktadır. Bunlar; arsenik (As), kadmiyum (Cd), gümüş (Ag), civa (Hg), mangan (Mn), demir (Fe), bakır (Cu), kobalt (Co), krom (Cr), kalay (Sn), kurşun (Pb), nikel (Ni), molibden (Mo), platin (Pt), toryum (Th), talyum (Ti), zirkonyum (Zr), tungsten(W), vanadyum (V), uranyum (U) ve çinko (Zn)'dur. Bunlardan Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg, Co, As ve Cr doğal çevrede birikme eğilimi gösteren daha çok toksik eğilimli elementlerdir. Toprakta bazı iz elementler tehlike sınırına yakın dozlarda sürekli birikirse bir süre sonra bitki ve daha sonra besin zinciri ile insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmaktadır Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile kuvvetli zehir etkisine sahiptirler ve kirlenmiş sulara metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de bu suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler.

Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle ağır metaller endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadır. Çevreye çeşitli yollardan salınan ağır metaller, toprakta birikme potansiyelleri ve besin zincirine girebilmeleriyle de önem taşımaktadırlar [39].

Bütün bu olumsuz etkileri sebebiyle ağır metal içeren atık sular arıtılarak alıcı ortama verilmelidir. Ağır metal içeren atık suların arıtımı temeli, kimyasal olarak metal

iyonunun çökelebilen bir şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Bu yöntemlerin birkaçı; adsorpsiyon, kimyasal çöktürme ve iyon değişimidir. Daha ileri arıtmalar için aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz gibi farklı kimyasal yöntemler kullanılır[40] Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bu yöntemler gerek tesis, gerek ekipman ve gerekse malzeme açısından pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Ağır metal içeren atık suların kirlilik dereceleri, kullanım amacına göre istenilen düzeye indirilmesi ya da alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar gözetilerek gerekli arıtım gerçekleştirilmelidir [41].

2.6.1 Bakır

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın latinesinden (aes cyprium = Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan' da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir ve dünya bakır rezervlerinin % 68' ine Sili, ABD, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; % 32'sine ise diğer ülkeler olmak üzere yaklaşık 650x106 ton olarak tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton civarındadır.

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) gibi değişik amaçlı kullanılmaktadır.

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1' i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimentler olarak çöker.

Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 – 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1–20 µg/litre'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çökelir ve doğal yeraltı tatlısuların çökeleklerinde yaklaşık 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2–250 mg/kg) seviyelerindedir Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir [42].

Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. içme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L' dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yas grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür [43].

2.6.2 Kurşun

Çok eski çağlardan beri bilinen kurşun, madeninden (Pbs) kalay elde edilen, erime derecesi düşük (327 °C), yumuşak ve işlenmesi kolay bir metaldir. Özel bir tadı ve kokusu olmayan mavimsi ve gri renkli olan bu metal doğal olarak serünit, anglesit, bournanit ve galenit mineraller halinde bulunur. Kurşun toksit ağır metaller içerisinde yeryüzünde en yaygın olanıdır. Çoğunlukla çevreden gelen bir kirleticidir. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atık sularında bulunur. Atık sularında kurşun miktarının yoğun olduğu ilk sırayı otomobil endüstrisi almaktadır. Pil ve benzin katkısı olarak kullanılan tetraetil ve tetrametil kurşunların, akümülatörlerin, pigmentlerin, su borularının alaşımlarının ve insektisitlerin üretiminde, tekstil, cam sanayinde kullanılmaktadır [44-46].

Kurşunun kimyasal hali, biyolojik etkisinde çok önemli bir rol oynar. Örneğin kurşun tetraetil deriden ve mukozadan kolaylıkla difüzlenerak vücuda girer. Bu yoldan bir zehirlenme, çoğunluğu değil, kurşun tetraetil üretiminde çalışan küçük bir grubu ilgilendirir. Benzin içinde organik kurşun bileşiği olmasına rağmen, eksoz zehirlenmelerindeki kurşun inorganiktir. Zira benzinin yanması sonucu içindeki organik kurşun bileşiği inorganik kurşun bileşiği haline dönüşür. Böylece atmosfere daha az zehirli kurşun bileşiği verilmiş olur. Pb, toprak partiküllerine yapışır ve

topraktaki kurşun asidik ve yumuşak olmadıkça yeraltı ve içme sularına karışmaz. Toprak ve suda uzun süre kalabilir. Topraklarda ortaya çıkan Pb kirliliği, benzinin yanması sonucu oluşan atmosferik Pb'den ileri gelmektedir. Kurşun toprak ve bitkilerde eser oranda bulunur. Topraktaki konsantrasyonu ortalama olarak 15ppm'dir. Genel olarak yeryüzündeki kurşun konsantrasyonu, yeraltındaki kurşun konsantrasyonundan daha yüksektir [47].

Bitkilerde kurşun iki şekilde bulunur. İnorganik Pb genel olarak bitkilerin dış cephesinde kaldığından yıkanma ile büyük ölçüde temizlenir, tohum ve köklerde aşırı birikim yapmaz. Oysa organik Pb bitkiler tarafından hızla alınmaktadır. Bu takdirde bitkide büyüme yavaşlar ve tohum ve köklerde Pb yoğunluğu artar. Bitkilerdeki doğal kurşun seviyesi 5 ppm'in altındadır. Bu doğal kurşun seviyesi bitkinin yetiştiği toprağa ve içinde bulunduğu atmosfere göre artabilir. Bitki tarafından alınan kurşunun büyük bir kısmı bitkinin köklerinde birikir. Kurşun bitkinin toprak üstü kısımlarında pek bulunmaz. Bitkinin kurşunu bünyesine alması veya asimile etmesi topraktaki toplam kurşundan ziyade, topraktaki çözünabilir kurşun konsantrasyonu 0,05-5 ppm seviyesindedir.

Çok çözünen kurşun bileşikleri, topraktaki çözünmeyen kurşun bileşikleri haline dönüşür. Bir çalışmada çözünebilen yüzdesi 2784 ppm olan bir toprak yapılmış, başka bir deyişle belirli miktarda toprak alınmış buna yukarıdaki konsantrasyonu sağlayacak kadar kurşun nitrat ilave edilmiştir. Analiz sonucu toprakta 17 ppm çözünebilen kurşun kaldığı görülmüştür. [47].

Endüstriyel bölgelerdeki sebzeler ve topraktakilerin kurşun içeriği kırsal bölgelerden yüksektir. Çünkü hava kirliliği ve trafik bölgeleri çoğalmaktadır. Bu yolla kirlenme, toz zerreciklerinde bulunan kurşun içerikleri hava boyunca nakil yoluyla yüksek düzeylerine ulaşmasından meydana gelir [48, 49].

EPA'ya göre havada 1,5 µg/m³, içme suyunda 15 µg/m³'ü geçmemesi gerekir. Amerikan Sağlık Teşkilatının (PHS) sularda kabul ettiği maksimum kurşun konsantrasyonu 0,005 mg/l'dir. Metal endüstrilerine yakın sularda tespit edilen kurşun konsantrasyonu, öteki sulardakinden daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmalarda bulunan en yüksek kurşun değeri 0,14 mg/l'dir. Atmosferde hiç kurşun olmadığı kabul edilse bile, insan doğal kaynaklardan, başka bir deyişle yiyecek ve içeceklerden bir miktar kurşun alır. Bu kaynaklardan alınacak günlük kurşun

yaklaşık 0,01 µg kadardır. İlkel insanın aldığı günlük kurşunun da yaklaşık bu düzeyde olacağı söylenebilir. Buna karşılık günümüz insanının aldığı günlük kurşun 10 µg kadardır. Pb, organizmaya beslenme ve solunum yollarıyla ve az miktarı da (sadece tetra etil kurşun) deri yoluyla ile alınıp yaşam boyunca kemiklerde depolanır. Kurşun vücuttaki hemen hemen tüm organ ve dokuları etkilemektedir. Kurşun ayrıca böbreklerde ve bağışıklık sisteminde de hasara neden olur. Etkiler kurşunun solunum ya da sindirim yoluyla alınmış olmasına rağmen değişiklik göstermez. İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yollarıyla girer. Sindirim sistemine giren kurşunun ancak %5-10'unu kana karıştır. Buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun %30-40 kadarı kana karıştır. Havadaki kurşun konsantrasyonu yiyecek ve içeceklerdekinden çok daha az olmasına rağmen, solunum yoluyla alınan kurşunun vücutta miktarı, sindirim yoluyla alınanlardan çok daha fazladır. Kan dolaşıma giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu mekanizma kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler [47].

Yalnız Pb +2'nin bazı kimyasal özellikleri Ca +2'kine benzediğinden, kurşun kemiklerde birikir. 70 kilo ağırlığındaki bir kimsenin vücudunda toplam olarak 100-400 mg kurşun bulunur. Bunun da %90-95'i vücut iskeletinde yer alır. İskelettaki kurşun da devamlı hareket halinde olup, biyolojik yarılanma ömrü 2-3 yıldır. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. Kurşun zehirlenmesine uğrayan bir vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi, mevcut olanların da biyolojik ömrü azalır. Bunun sonucu, zehirlenen kişide kansızlık görülür. Kurşunun bu özelliği, vücutta hem sentezini katalize eden enzimin aktivitesini durdurmasından ileri gelir. Kurşun, benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder ve zehirlenmelere sebep olur [47].

İskelet veya kemiklerdeki kurşunu tayin etmek çok zor olduğundan, idrar veya kandaki kurşun konsantrasyonu tayin edilir. Bundan da vücuttaki toplam kurşun hesaplanır. Klinik olarak kurşun zehirlenmesi (plumbizm) teşhisi koymak oldukça zordur. Buna rağmen yetişkin bir kimse kanının 100 ml'inde 60-100 µg kurşun bulunması zehirlenmenin önemli bir işaretidir. Kurşunlu, kurumuş ve kabarmış bir yağlı boya sıvasının başparmağın tırnağı büyüklüğünde bir kısmındaki kurşun 50 100 µg kadardır. Bu miktar 1-3 yaşındaki bir çocuğu zehirlenmeğe yeterlidir.

2.6.3 Çinko

Kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir. M.Ö. 1000 yıllarında Çinlilerin ve 14. yy da Hindistanlıların metalik çinko ürettikleri ileri sürülmektedir. Avrupa’da Löhyenns ilk kez Goslar da metali bulmuştur ve muhtemelen ismini de vermiştir. İlk çinko üretimi destilasyonla yapılmış ve işletme 1743’ de Bristol’ de açılmıştır. Miktar olarak en çok üretilen 3. renkli metal olan çinkonun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu 70 ppm’ dir. Toplam rezerv 180x106 ton olarak tahmin edilmektedir. Çinko demir konstrüksiyon malzemelerinkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır [50].

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksinliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksinliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın (ZnCrO₄) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn 2+ yüzünden değil anyonik CrO₄ bileşeni sebebiyledir. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı soluyanlarda “Çinko-Atesi” olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve semptomlar herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur [43].

2.7 Kalsiyum Silikatın Üretim Süreci

2.7.1 Pirinç kabuğu külünden sodyum silikat çözeltisi üretimi

Çeltik fabrikasından temin edilen pirinç kabuğu külünün yanma koşulları bilinmediğinden, deneylerde kullanılacak kül 600⁰C sıcaklıkta 6 saat süreyle yeniden yakılmıştır.

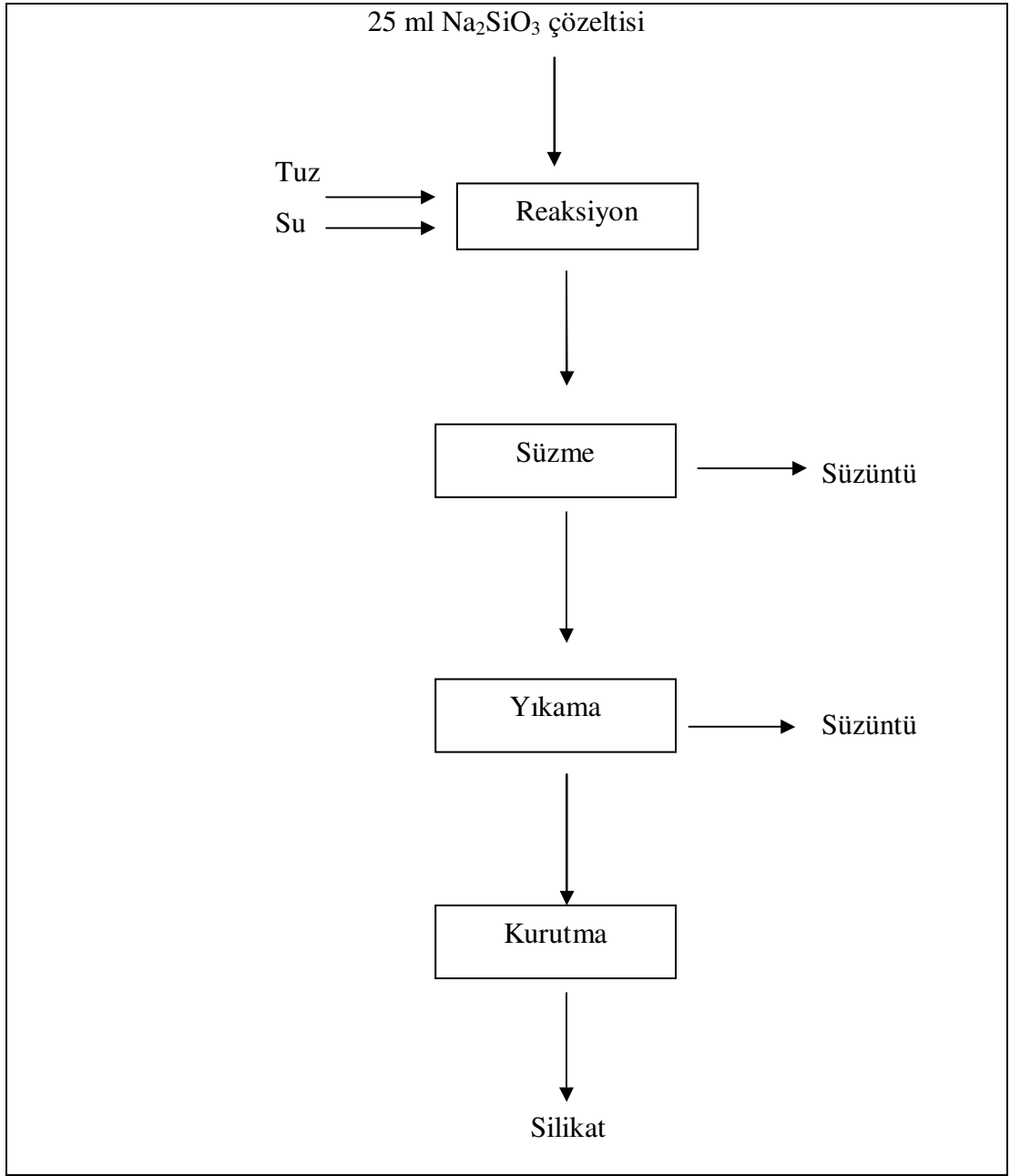
Pirinç kabuğu külünden sodyum silikat (Na_2SiO_3) çözeltisi üretmek için 100 gram pirinç kabuğu külü bir behere alınmış ve 600 ml 1 N NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve beherin üstü kapatılmıştır. Elde edilen karışım bir saat süre ile bir ısıtıcıda kaynatılmıştır. Böylece silisyum dioksit ekstraksiyonu amaçlanmıştır. Karışım, 1 saatin sonunda vakumda süzölmüştür. Beherde kalan katı artık ise 50 ml sıcak su ile yıkanmıştır ve süzöntüye eklenmiştir. Elde edilen süzöntü yani sodyum silikat çözeltisi plastik bir kaptan toplanmıştır. Bu işlem birçok kez tekrar edilerek silikat bileşiklerini elde etmek için gereken sodyum silikat çözeltisi üretilmiştir [50-52].

2.7.2 Kalsiyum silikatın üretim yöntemi

Silikatların üretimi için 25 ml sodyum silikat çözeltisine oda sıcaklığında stokiometrik olarak hesaplanan miktarda tuz ilave edilmiştir. Kalsiyum silikat üretimi için $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tuzu kullanılmıştır. Elde edilen tanecik boyutlarına göre tuz miktarlarında ve tuzları çözmek için kullanılan su miktarlarında değişikliklere gidilmiştir. Kullanılan sodyum silikat miktarı ise sabit tutulmuştur. Sodyum silikatın $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ile reaksiyonu sonucu oluşan sodyum sülfat ve sodyum klorürün katı olarak çökmesini ve safsızlık olarak bulunmasını engellemek için gereken su miktarına önceden yapılmış çalışmalar göz önünde bulundurularak karar verilmiştir.

Sodyum silikat çözeltisi manyetik bir karıştırıcıda, oda sıcaklığında karıştırılarak üzerine tuz çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon sonunda hızlı bir çökme görölmüştür. Elde edilen beyaz çökelek kantitatif beyaz bant süzgeç kağıdından vakum altında süzölmüştür. Süzme işlemi sırasında çökelek distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında bir hafta süreyle kurumaya bırakılmıştır.

Şekil 2.4’de tüm silikatların üretiminde uygulanan prosedür şematik olarak gösterilmiştir [50-52].



Şekil 2.4 : Çeşitli silikatların genel üretim şeması [50].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada daha önce üretim şeması açıklanan kalsiyum silikat numuneleri üzerine bakır, kurşun ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu yapılmış ve sonuçlar aktif karbon ve pirinç kabuğu külü ve tekrar yakılmış pirinç kabuğu külü ve kalsiyum silikat ile aktif karbonunu 1:1 oranda karışımı ile kıyaslanmıştır.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

3.1.1 Pirinç kabuğu külü

Trakya bölgesindeki bir çeltik fabrikasına ait pirinç kabuklarının yakılmasıyla elde edilen pirinç kabuğu külü kullanılmıştır.

3.1.2 Tekrar yakılmış pirinç kabuğu külü

Kalsiyum silikat üretimi amacıyla alınmış olan pirinç kabuğu küllerinin yanma koşulları tam olarak bilinmediğinden dolayı, küller 600 °C’ de 6 saat yakılarak silis içeriği artırılmıştır. Üretim için kullanılmayan kısmı ile de adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve tekrar yakılmış pirinç kabuğu külünün de adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir.

3.1.3 Kalsiyum silikat

Pirinç kabuğu külünden daha önceki çalışmalarda laboratuvar ortamında üretilmiş olan kalsiyum silikat ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak kalsiyum silikatın adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir.

3.1.4 Aktif karbon

Endüstride yaygın olarak kullanılan ticari aktif karbonun ile de adsorpsiyon yapıp, özellikle kalsiyum silikat ile adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca çalışma sırasında aktif karbon ve kalsiyum silikatın bire bir oranda karışımı da kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan çalışma sürecince sulu çözeltilerden bakır, kurşun ve çinko ağır metallerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan çözeltilerde sırasıyla $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Araç ve Gereçler

Orbital Karıştırıcı, AAS, FTIR (Perkin Elmer)

3.4 Yöntem

Adsorbanların her biri 0,1' er gram tartılarak farklı erlenlere konulmuştur. Üzerlerine 50'şer ml çeşitli derişimlerde hazırlanmış çözeltilerden eklenip orbital karıştırıcıda karıştırılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Orbital karıştırıcı tüm deneylerde sabit 200 rpm hızında çalıştırılmıştır. Belirli süre sonunda süspansiyon süzülerek ele geçen çöeltide metal iyonu analizi yapılmıştır.

3.5 Bakır Adsorpsiyonu

3.5.1 Konsantrasyonun etkisi

Oda sıcaklığı ve ph 5'te hazırlanan 2, 4, 6, 12, 16, 36, 50 ve 100 ppm' lik çözeltilerden 50'şer ml alınarak 0,1 g' lık adsorbanların üzerine eklenip 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kâğıdından süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Süzüntü atomik absorpsiyon cihazında analize tabi tutularak içindeki bakır metali konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.5.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Oda sıcaklığı ve ph 5'te hazırlanan 12 ppm bakır çözeltiden 50'şer ml alınarak 0,1 g' lık adsorbanların üzerine eklenip 15 dk, 30 dk, 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kağıdından süzülerek adsorbandan ayrıldı. Süzüntü atomik absorpsiyon cihazında analize tabi tutularak içindeki bakır metali konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.5.3 Adsorban tipinin etkisi

Bakır adsorpsiyon çalışmaları kalsiyum silikat, fabrikadan alınmış pirinç kabuğu külü, tekrar yakılarak silis içeriği zenginleştirilmiş kül, aktif karbon ve aktif karbon-kalsiyum silikatın 1:1 oranda karışımı kullanılarak çeşitli koşullarda yapılmıştır.

3.6 Kurşun Adsorpsiyonu

3.6.1 Konsantrasyonun etkisi

Oda sıcaklığı ve pH 5'te hazırlanan 3, 6, 10, 20, 28, 36, 50, 100, 200, 300 ve 400 ppm' lik çözeltilerden 50'şer ml alınarak 0,1 g' lık adsorbanların üzerine eklenip 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kâğıdından süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Süzüntü atomik absorpsiyon cihazında analize tabi tutularak içindeki kurşun metali konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.6.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Oda sıcaklığı ve pH 5'te hazırlanan 100 ppm' kurşun iyonu içeren çözeltiden 50'şer ml alınarak 0,1 g' lık adsorbanların üzerine eklenip 15 dk, 30 dk, 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kâğıdında ayrılarak adsorbandan ayrılmıştır. Süzüntü atomik absorpsiyon cihazında analize tabi tutularak içindeki kurşun metali konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.6.3 Adsorban tipinin etkisi

Kurşun adsorpsiyon çalışmaları kalsiyum silikat, fabrikadan alınmış pirinç kabuğu külü, tekrar yakılarak silis içeriği zenginleştirilmiş kül, aktif karbon ve aktif karbon-kalsiyum silikatın 1:1 oranda karışımı kullanılarak çeşitli koşullarda yapılmıştır.

3.7 Çinko Adsorpsiyonu

3.7.1 Konsantrasyonun etkisi

Oda sıcaklığı ve pH 6'da hazırlanan 1, 3, 4, 8, 18, 36, 50 ve 100 ppm' lik çözeltilerden 50'şer ml alınarak 0,1 g' lık adsorbanların üzerine eklenip 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kâğıdında ayrılarak adsorbandan ayrılmıştır. Süzüntü atomik absorpsiyon cihazında analize tabi tutularak içindeki çinko metali konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.7.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Oda sıcaklığı ve pH 6'da hazırlanan 4 ppm' lik çözeltiden 50'şer ml alınarak 0,1 g'lık adsorbanların üzerine eklenip 15 dk, 30 dk, 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözelti süzgeç kağıdında ayrılarak adsorbandan ayrıldı. Süzüntü atomik absorpsiyon cihazında analize tabi tutularak içindeki çinko metali konsantrasyonu ölçülmüştür.

3.7.3 Adsorbanın tipinin etkisi

Çinko adsorpsiyon çalışmaları kalsiyum silikat, fabrikadan alınmış pirinç kabuğu külü, tekrar yakılarak silis içeriği zenginleştirilmiş kül, aktif karbon ve aktif karbon-kalsiyum silikatın 1:1 oranda karışımı kullanılarak çeşitli koşullarda yapılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Bakır Adsorpsiyonu

4.1.1 Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Deneysel bölümde açıklandığı şekilde, çeşitli konsantrasyonlarda yapılan adsorpsiyon sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Bakır adsorpsiyonu sonrası denge konsantrasyonları.

Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Adsorpsiyon sonrası Çözeltide Kalan Miktar (ppm)				
Bakır konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
2,00	0,13	0,03	0,34	0,21	0,15
4,00	0,25	0,08	0,83	0,24	0,31
6,00	0,12	0,22	0,51	0,20	0,63
12,00	0,28	0,96	0,40	0,05	1,12
16,00	0,43	2,48	0,18	1,08	0,33
36,00	0,17	13,80	12,30	15,00	0,16
50,00	0,11	26,50	27,40	30,50	1,19
100,00	33,01	72,79	72,77	76,91	55,34

Tablo 4.1’ den görüldüğü üzere, tüm adsorbanlar için başlangıç konsantrasyonları arttıkça, adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan bakır konsantrasyonu önce artmakta daha sonra da azalmaktadır. Çözeltilerdeki bakır iyonunun % ne kadarının adsorplandığı ise aşağıdaki eşitlik ile tespit edilmiştir.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

C_0 : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C_e : Adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonu (ppm)

12 ppm ve kalsiyum silikat için örnek hesaplama;

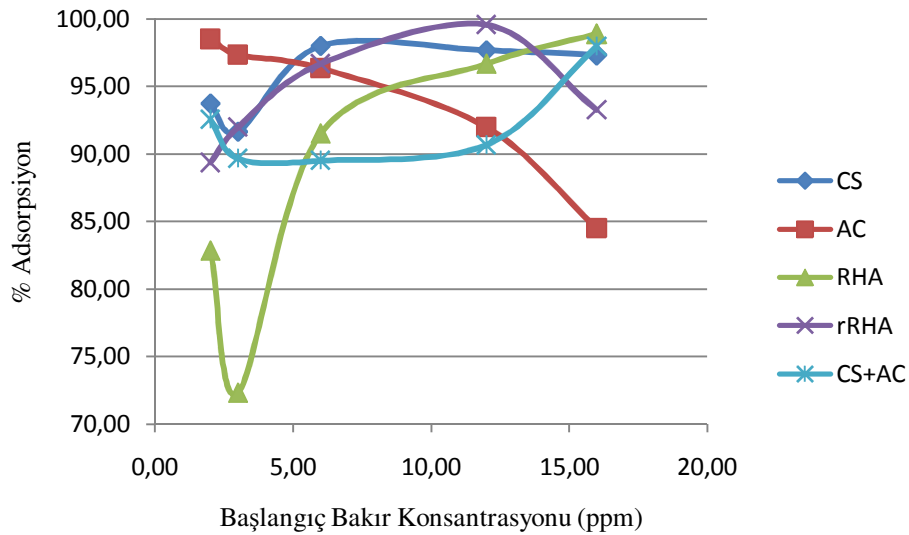
$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{12-0,28}{12} \times 100 = 97,67$$

Tüm diğer adsorbanlar (AC, RHA ve rRHA) için ve diğer metal adsorpsiyonları için de aynı yöntemle hesap yapılmıştır.

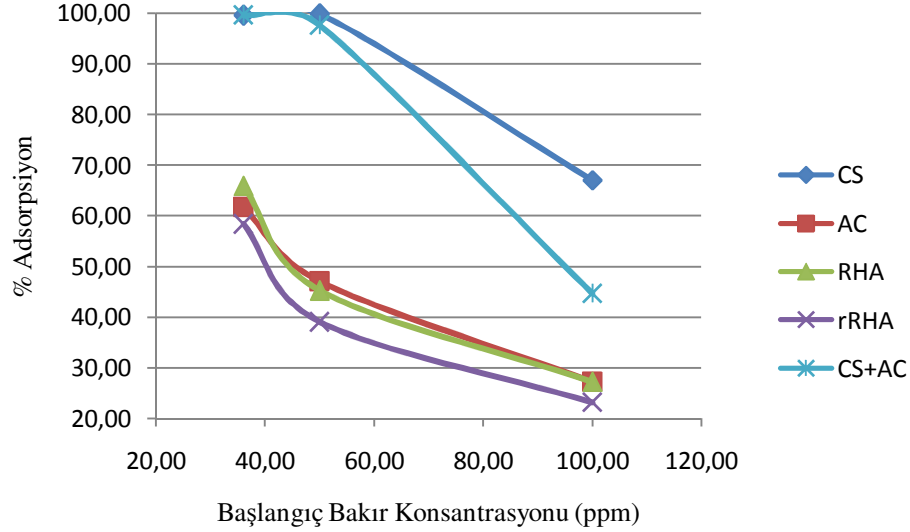
Çizelge 4.2 : Hesaplanan bakır adsorpsiyon yüzdeleri.

Başlangıç Konsantrasyonu(ppm)	Adsorpsiyon yüzdeleri				
Bakır konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
2,00	93,75	98,50	82,85	89,35	92,55
4,00	93,75	98,00	79,25	94,00	92,25
6,00	98,00	96,33	91,50	96,67	89,50
12,00	97,67	92,00	96,67	99,58	90,67
16,00	97,31	84,50	98,88	93,25	97,94
36,00	99,54	61,67	65,83	58,33	99,55
50,00	99,78	47,00	45,20	39,00	97,62
100,00	66,99	27,21	27,23	23,09	44,66

Çizelge 4.1 'de elde edilen deney sonuçlarından gerekli hesaplamalar yapılarak Çizelge 4.2.'deki adsorpsiyon yüzdeleri çıkarılmıştır. Sonuçların daha net olarak incelenebilmesi için adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de grafiğe geçirilmiş ve adsorbanların bakır iyonu gideriminin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu grafikler sırasıyla düşük ve yüksek konsantrasyonlar için olup, bu durumlar için adsorbanların hangisinin seçiminin uygun olduğunun belirlenebilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.1 : Düşük konsantrasyonlar için bakır adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi



Şekil 4.2 : Yüksek konsantrasyonlar için bakır adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi.

İki şekilde incelendiğinde kalsiyum silikatın tüm incelenen konsantrasyon bölgesi için bakır en iyi adsorplayan madde olduğu görülmektedir. Kalsiyum silikat-aktif karbon karışımı da bakır gideriminde ikinci sırada yer almaktadır.

Düşük konsantrasyonlar için 15 ppm'e kadar genel olarak yine kalsiyum silikatın bakır gideriminde diğer adsorbanlara göre daha etkili olduğu Şekil 4.1'de görülmektedir. Bunun yanında yeniden yakılmış pirinç kabuğu külünün de bu konsantrasyonlarda oldukça etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Yüksek konsantrasyonlar için, 50-300 ppm arası olmak üzere tüm adsorbanların adsorpsiyon verimlerinin konsantrasyon arttıkça düştüğü görülmekte iken, bu durumda da yine kalsiyum silikatın adsorban olarak seçilmesinin uygun olduğu Şekil 4.2'den görülmektedir.

Adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri q_t ile gösterilir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$q_t = \frac{C_o - C_e}{W} \quad (4.2)$$

C_o : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C_e : Adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonu (ppm)

W : 1 L çözeltide bulunan adsorban miktarı (g/L)

q_t : gram adsorban başına giderilen iyon miktarı(adsorpsiyon kapasitesi)(mg/g)

16 ppm ve AC için örnek hesaplama şöyledir;

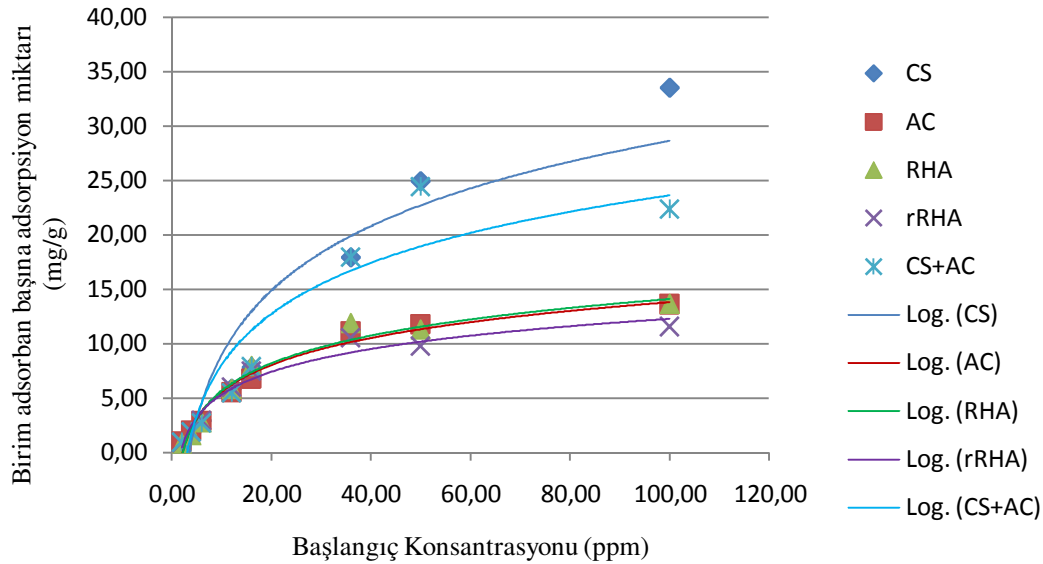
$$q_t = \frac{16 - 6,72 \text{ (mg/L)}}{2 \text{ (g/L)}} = 4,64 \text{ mg/g}$$

Bu şekilde hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3 : Farklı derişimler için adsorbanların bakır adsorpsiyon kapasiteleri, qt.

Başlangıç Konsantrasyonu(ppm)	qt (g adsorban başına adsorpsiyon miktarı) (mg/g adsorban)				
Bakır konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
2,00	0,89	0,94	0,78	0,85	0,88
4,00	1,78	1,87	1,49	1,79	1,75
6,00	2,80	2,75	2,61	2,76	2,55
12,00	5,59	5,25	5,53	5,70	5,17
16,00	7,74	6,72	7,87	7,42	7,79
36,00	17,90	11,08	11,83	10,48	17,90
50,00	25,01	11,82	11,37	9,82	24,47
100,00	33,47	13,58	13,59	11,52	22,30

Elde edilen bu sonuçlar Şekil 4.3' te grafiğe geçirilip adsorbanlar arasında kıyaslanmanın yapılması sağlanmıştır.



Şekil 4.3: Başlangıç bakır konsantrasyonunun adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisi.

Şekil 4.3'ten kalsiyum silikatın bakır gideriminde adsorban olarak kullanılmasının uygun olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca kalsiyum silikat aktif karbon karışımının da buna alternatif olabileceği sonucuna varılabilir. Bunun yanında, aktif karbon ve

pirinç kabuğu külünün (RHA) baltır gideriminde benzer davranışlar gösterdiği ve tüm konsantrasyon bölgesinde eşit kapasiteye sahip oldukları görülmektedir.

Yeniden yakılmış pirinç kabuğu külü ise (rRHA) tüm adsorbenler içinde bakır için en düşük kapasiteye sahiptir.

4.1.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Çizelge 4.4 : Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan bakır iyonu miktarı.

Adsorpsiyon Süresi (dk)	Adsorpsiyon sonrası Çözeltide Kalan Miktar (ppm)				
	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
15	0,50	0,57	0,52	0,24	0,15
30	0,28	0,85	0,40	0,05	1,12
60	0,20	0,28	0,07	0,04	0,02
120	0,18	0,86	0,31	0,25	0,07
240	0,15	0,89	0,47	0,28	0,12
480	0,13	0,60	0,69	0,07	0,15

Bu çizelgede elde edilen değerler daha sonra Eşitlik 4.1' de yerine konularak % adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5' te verilmiştir.

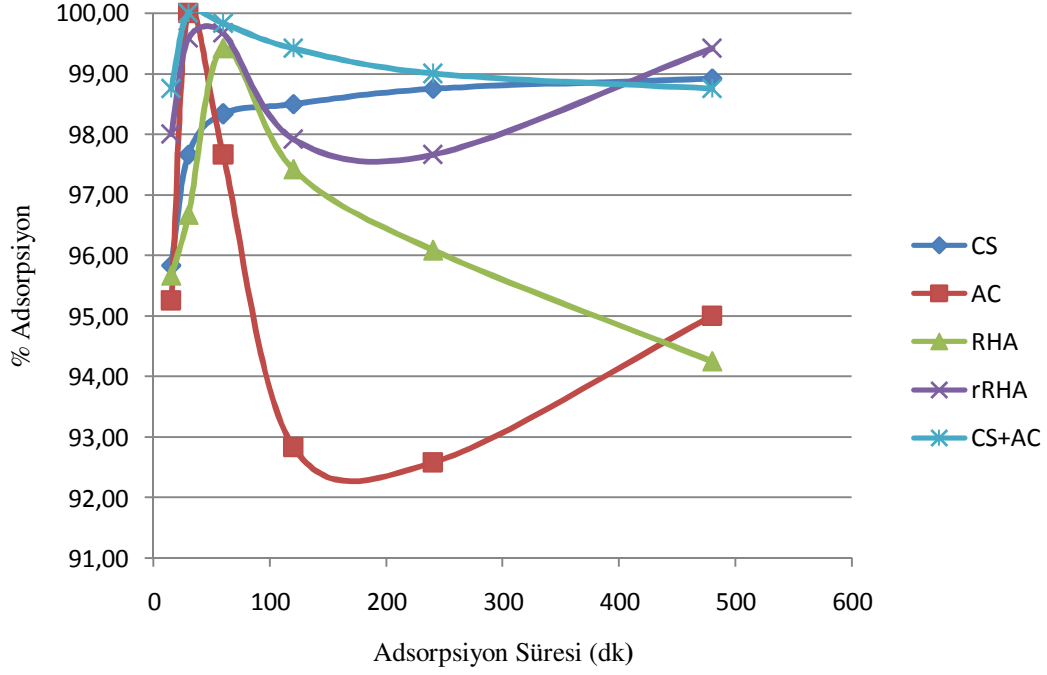
480 dk ve kalsiyum silikat-aktif karbon karışımı için örnek hesaplama;

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{12-0,15}{12} \times 100 = 98,75$$

Çizelge 4.5 : Hesaplanan bakır adsorpsiyon yüzdeleri.

Başlangıç konsantrasyonu(ppm)	Adsorpsiyon yüzdeleri					
Bakır konsantrasyonu	Adsorpsiyon Süresi (dk)	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
12,00	15,00	95,83	95,25	95,67	98,00	98,75
12,00	30,00	97,67	92,92	96,67	99,58	90,67
12,00	60,00	98,33	97,67	99,42	99,67	99,83
12,00	120,00	98,50	92,83	97,42	97,92	99,42
12,00	240,00	98,75	92,58	96,08	97,67	99,00
12,00	480,00	98,92	95,00	94,25	99,42	98,75

Bu sonuçlar Şekil 4.4 te grafiğe geçirilerek adsorpsiyon süresi boyunca adsorbanların adsorpsiyon verimleri arasında kıyaslama yapılabilmesi sağlanmıştır.

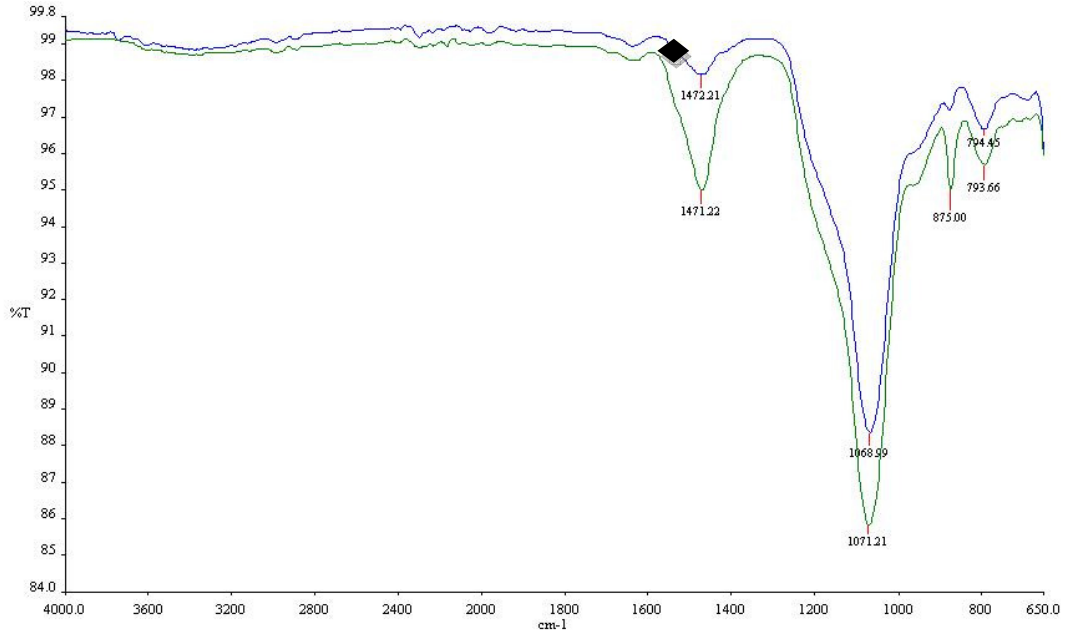


Şekil 4.4 : Bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Şekil 4.4 incelendiğinde kalsiyum silikat ve kalsiyum silikat-aktif karbon karışımının adsorpsiyon verimlerinin yaklaşık 200 dakikadan sonra dengeye ulaştığı ve bu andan itibaren bir değişim olmadığı görülmektedir. 80-100 dakika civarı kalsiyum silikatın adsorpsiyon veriminin en yüksek olduğu andır. Aynı durum aktif karbon için geçerli iken, 100 dakikadan sonra aktif karbonun adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmektedir. Pirinç kabuğu külünün adsorpsiyon verimi de aynı andan itibaren düşüş göstermekte, yeniden yakılmış pirinç kabuğu külünün adsorpsiyon verimi 100 dakikadan sonra sürekli artış göstermektedir. Bu durumda tüm adsorbenlerin 100 dakika civarında adsorpsiyon işlemine tabii tutulup işleme son verilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

4.1.3 FTIR spektrumları

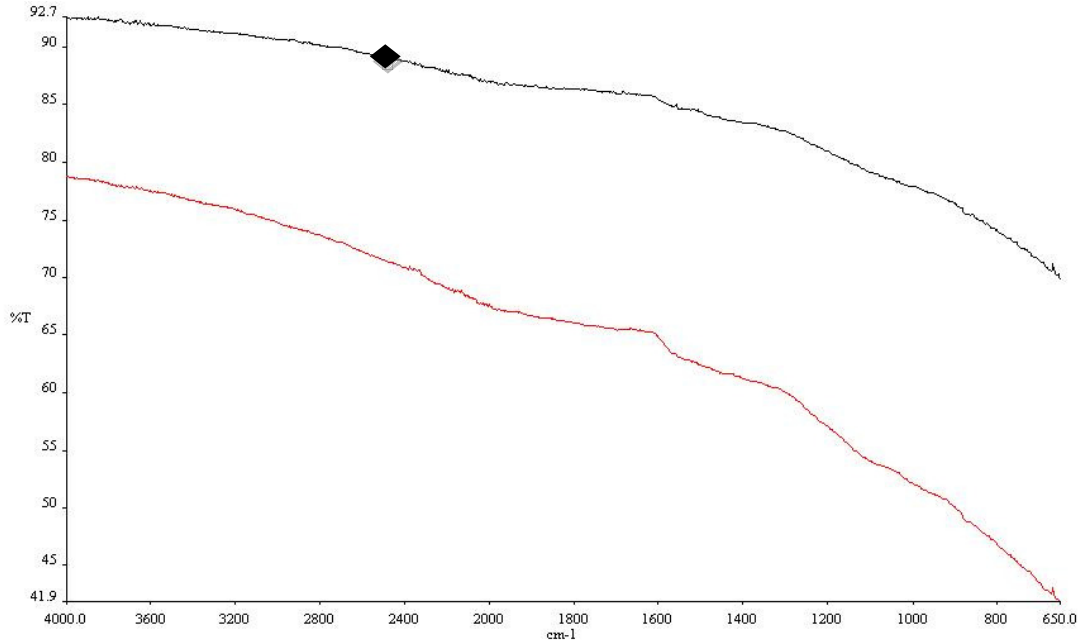
Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7 de sırasıyla kalsiyum silikat aktif karbon ve pirinç kabuğu külünün bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmiştir. Bunun yapılmasında amaç adsorpsiyonun adsorbanların kimyasal yapısında değişikliğe neden olup olmadığını gözlemlemektir.



Şekil 4.5 : Kalsiyum silikatın bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Yeşil: adsorpsiyon öncesi

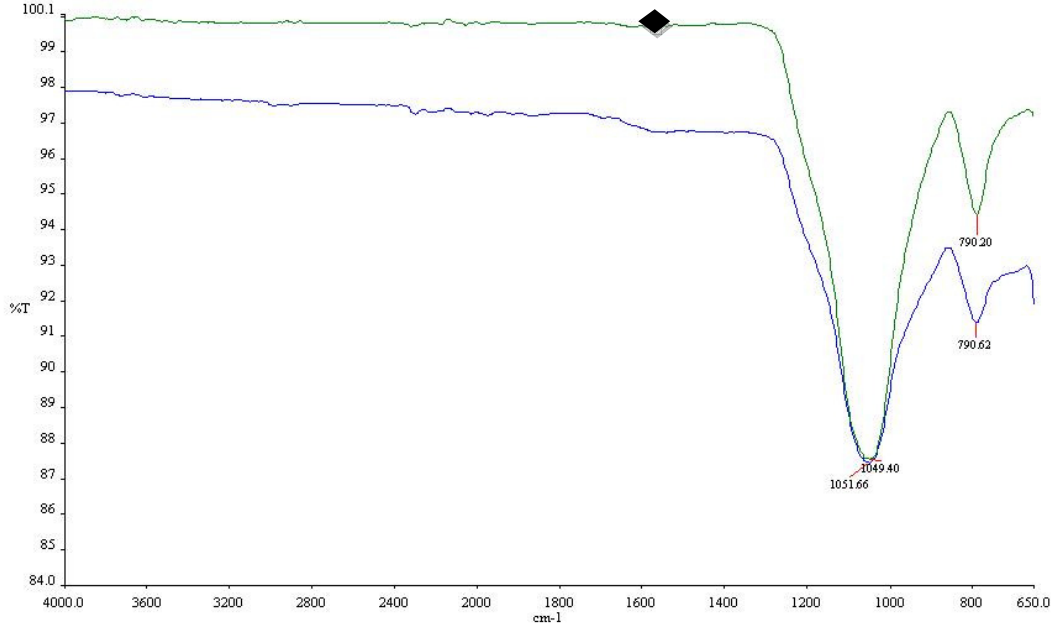
Mavi: adsorpsiyon sonrası(işaretli)



Şekil 4.6 : Aktif karbonun bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Kırmızı: Adsorpsiyon öncesi

Siyah: Adsorpsiyon sonrası(işaretli)



Şekil 4.7 : Pirinç kabuğu külünün bakır adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Mavi: Adsorpsiyon öncesi

Yeşil: Adsorpsiyon sonrası(işaretli)

Şekillerden de görüldüğü gibi her üç adsorban içinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarında farklı bir bağı gösteren bir pik bulunmamakla birlikte, pik şiddetleri üç adsorban için de küçülmüştür. Buradan adsorpsiyonun kimyasal değil fiziksel yani adsorban gözeneklerine hapsolma şekline gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Şekil 4.5 ve 4.7'deki sırasıyla kalsiyum silikat ve pirinç kabuğu külü (RHA) ya ait spektrumlardaki 1071 cm^{-1} 'deki SiO_2 piki ve 1471 cm^{-1} 'deki yüzeye tutunmuş sudan gelen OH^{-1} piklerinin bakır adsorpsiyonu sonucunda küçüldüğü görülmektedir. Bu da her iki adsorbenin de bakırı fiziksel olarak adsorpladığı anlamına gelmektedir. Aktif carbon ise tamamen amorf bir madde olup ne adsorpsiyon öncesi ve ne de adsorpsiyon sonrası hiç bir pike sahip değildir. Bu malzemenin yüzeyindeki tutunmanın herhangi yeni bir pik oluşturmaması nedeniyle yine fiziksel olduğu anlaşılmaktadır.

4.2 Kurşun Adsorpsiyonu

4.2.1 Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Bakır adsorpsiyonunda olduğu gibi kurşun adsorpsiyonu için de başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Kurşun adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonları.

Başlangıç Konsantrasyonu(ppm)	Adsorpsiyon sonrası Çözeltide Kalan Miktar (ppm)				
Kurşun Konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
3,00	0,24	0,21	0,25	0,25	0,47
6,00	0,64	0,47	0,25	0,25	0,26
10,00	0,15	0,05	0,23	0,32	0,22
20,00	0,34	0,08	0,08	0,08	0,60
28,00	0,90	0,06	0,21	0,08	1,79
36,00	0,77	0,09	0,20	0,15	0,70
50,00	0,75	0,11	0,21	12,00	0,76
100,00	0,62	0,10	0,30	27,34	0,69
200,00	0,24	41,98	73,44	86,96	0,17
300,00	0,47	97,83	122,00	134,00	1,56
400,00	0,66	156,10	175,20	150,00	3,69

Bakır adsorpsiyonunda olduğu gibi Eşitlik 4.1 yardımıyla Çizelge 4.6'daki değerlerden adsorpsiyon verimi hesaplanmış ve Çizelge 4.7'deki sonuçlar elde edilmiştir.

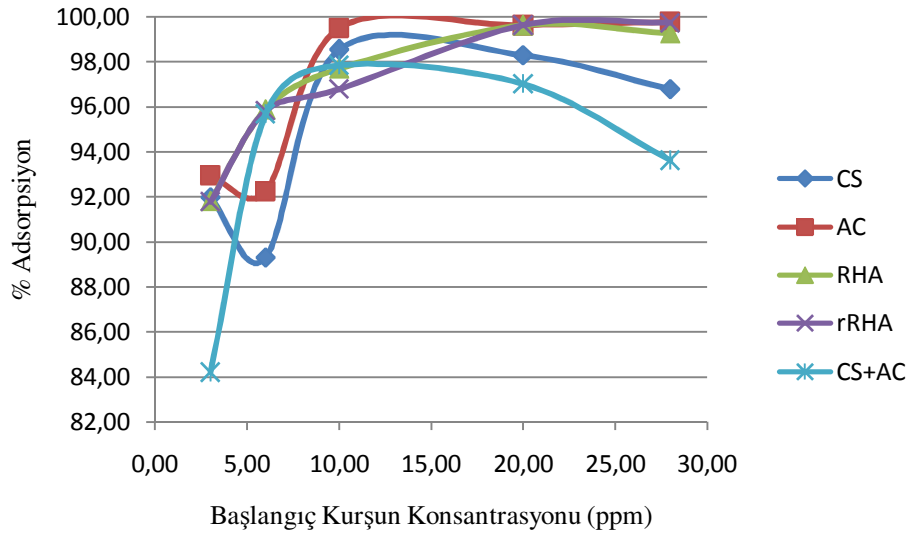
200 ppm ve RHA için örnek hesaplama;

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{200-73,44}{200} \times 100 = 63,28$$

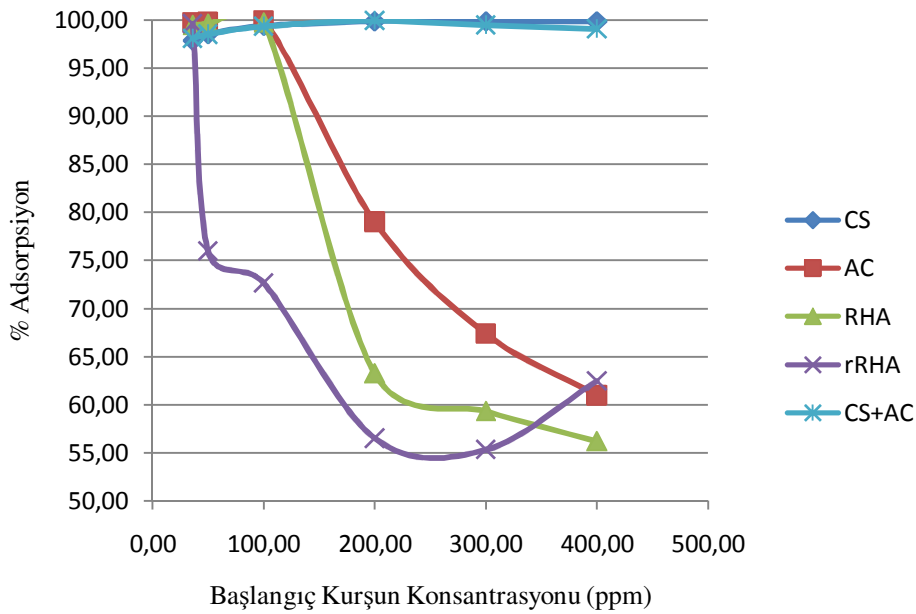
Çizelge 4.7 : Hesaplanan kurşun adsorpsiyon yüzdeleri.

Başlangıç konsantrasyonu(ppm)	Adsorpsiyon yüzdeleri				
Kurşun Konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
3,00	91,97	92,93	91,80	91,77	84,20
6,00	89,30	92,23	95,88	95,82	95,67
10,00	98,53	99,48	97,69	96,78	97,84
20,00	98,29	99,61	99,61	99,61	97,00
28,00	96,79	99,78	99,26	99,72	93,61
36,00	97,85	99,75	99,44	99,58	98,06
50,00	98,50	99,78	99,59	76,00	98,49
100,00	99,38	99,90	99,70	72,66	99,31
200,00	99,88	79,01	63,28	56,52	99,92
300,00	99,84	67,39	59,33	55,33	99,48
400,00	99,84	60,98	56,20	62,50	99,08

Sonuçların daha net olarak incelenebilmesi için adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.8 ve 4.9'da grafiğe geçirilmiş ve adsorbanların kurşun iyonu gideriminin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu grafik sırasıyla düşük ve yüksek konsantrasyonlar için olup, bu durumlar için adsorbanların hangisinin seçiminin uygun olacağını belirlenmesi yapılmıştır.



Şekil 4.8 : Düşük konsantrasyonlar için kurşun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.



Şekil 4.9 : Yüksek konsantrasyonlar için kurşun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Her iki grafik incelendiğinde 100 ppm'e kadar olan konsantrasyonlar için kalsiyum silikat ve aktif karbonun ve ikisinin karışımının %100'e yakın giderim gerçekleştirdiği görülmektedir. Ancak 100 ppm den sonra aktif karbonun adsorpsiyon verimi düşmekte iken kalsiyum silikatın adsorpsiyon verimi yine %100'e yakındır. Bu nedenle kurşun giderimi için de kalsiyum silikatın iyi bir adsorban olduğu sonucu çıkmaktadır.

Düşük konsantrasyonlar için ise kalsiyum silikat ve aktif karbonla birlikte pirinç kabuğu külünün de adsorban veriminin %100'e yakın olduğu Şekil 4.8'den görülmekte ve bu konsantrasyonlar için bu adsorbanın da kullanılabileceği düşünülmektedir.

Yüksek konsantrasyonlar için kalsiyum silikatın yine iyi bir adsorban olduğu Şekil 4.9'dan görülmekte iken düşük konsantrasyonlarda etkili olan aktif karbon ve pirinç kabuğu külünün özellikle 100 ppm'den sonra adsorpsiyon veriminin giderek azaldığı görülmektedir.

Bakırda olduğu gibi Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri, (qt) Çizelge 4.8'de verilmiştir.

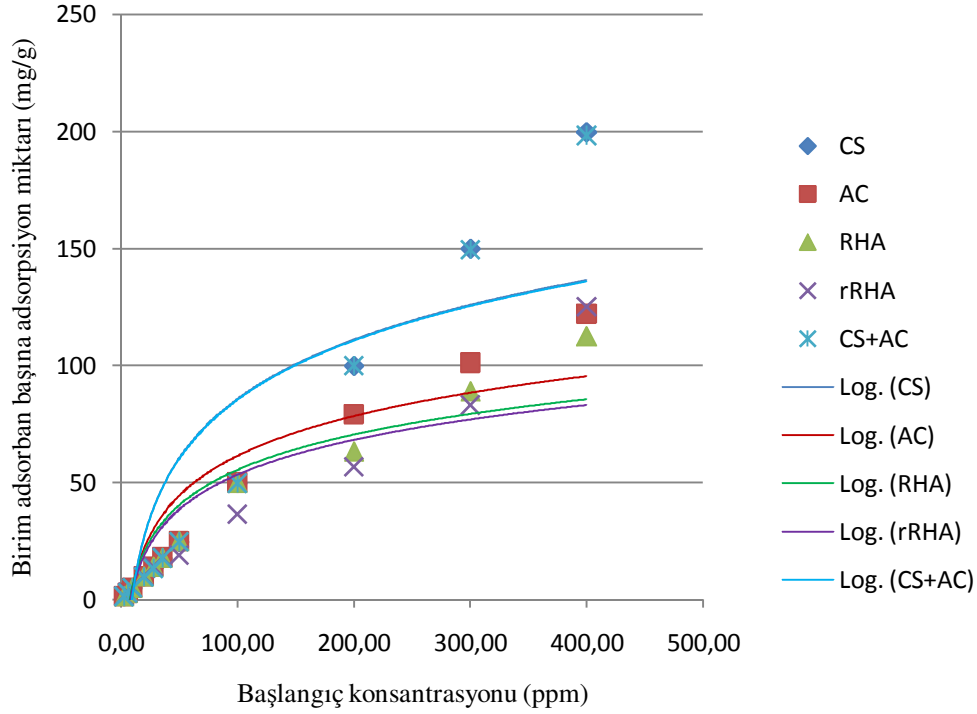
300 ppm ve rRHA için örnek hesaplama;

$$qt = \frac{300 - 134 \text{ (mg/L)}}{2 \text{ (g/L)}} = 83 \text{ mg/g}$$

Çizelge 4.8 : Farklı kurşun konsantrasyonları için adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri, qt.

Başlangıç Konsantrasyonu(ppm)	qt (g adsorban başına adsorpsiyon miktarı) (mg/g adsorban)				
Kurşun konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
3,00	1,37	1,394	1,377	1,376	1,263
6,00	2,679	2,767	2,876	2,874	2,87
10,00	4,92	4,974	4,884	4,839	4,89
20,00	9,829	9,961	9,961	9,961	9,7
28,00	13,55	13,96	13,89	13,9	13,10
36,00	17,61	17,95	17,9	17,92	17,65
50,00	24,62	24,94	24,89	19	24,62
100,00	49,68	49,94	49,85	36,33	49,653
200,00	99,87	79,01	63,28	56,52	99,91
300,00	149,76	101,08	89	83	149,21
400,00	199,67	121,95	112,4	125	198,15

Çizelge 4.8 adsorbanların farklı konsantrasyonlar için adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Buna göre gram adsorban başına adsorplanan kurşun iyonu miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar Şekil 4.10'da grafiğe geçirilip adsorbanlar arasında kıyaslanmanın yapılması sağlanmıştır.



Şekil 4.10 : Başlangıç kurşun konsantrasyonunun adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisi.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi 100 ppm'e kadar olan konsantrasyonlar için kalsiyum silikat, aktif karbon ve pirinç kabuğu külünün adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine yakındır. Daha yüksek konsantrasyonlar için ise kalsiyum silikat harici adsorbanların kurşun iyonu giderimindeki kapasitelerinde düşüş gözlemlenmekte iken kalsiyum silikat için herhangi bir düşüş gözlemlenmemektedir.

Kurşun adsorpsiyonu için hem verim hem de kapasite sonuçları ele alındığında kalsiyum silikatın çok iyi bir adsorban olduğu anlaşılmaktadır.

4.2.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi

15 dakikadan başlamak üzere 8 saate kadar değişik sürelerde 100 ppm kurşun derişiminde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Oda sıcaklığında ve doğal pH'ta deneyler tüm adsorbanlar için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'ta görülmektedir.

Çizelge 4.9 : Adsorpsiyon süresince çözeltide kalan kurşun iyonu miktarı.

Adsorpsiyon Süresi (dk)	Adsorpsiyon sonrası Çözeltide Kalan Miktar(ppm)				
	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
15	10,210	-	13,200	33,150	1,110
30	4,27	0,10	7,21	27,34	0,69
60	3,751	-	6,199	18,860	-
120	3,270	-	2,353	10,660	-
240	0,701	-	2,421	14,280	0,080
480	0,749	-	0,802	5,867	0,281

Eşitlik 4.1 kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

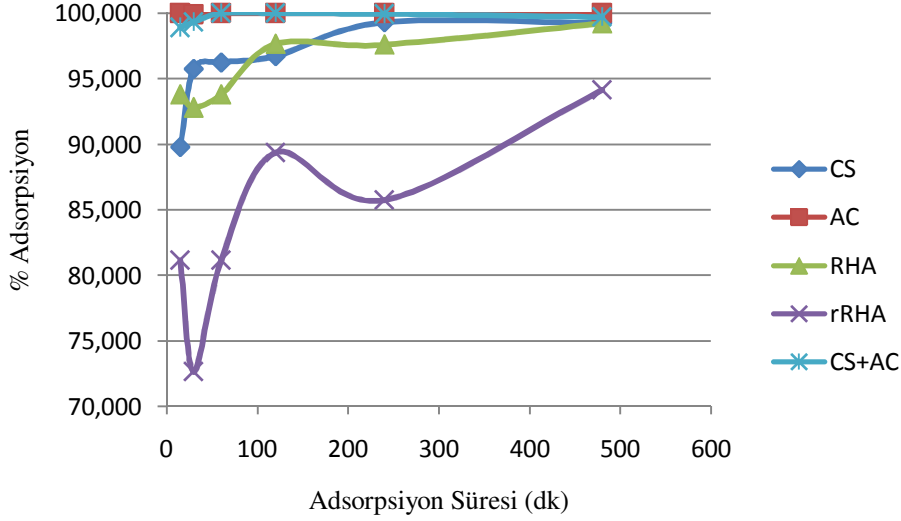
60 dk ve yeniden yakılmış pirinç kabuğu külü için örnek hesaplama;

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{100-18,86}{100} \times 100 = 81,14$$

Çizelge 4.10 : Hesaplanan kurşun adsorpsiyon yüzdeleri.

Çözeltinin Başlangıç Derişimi(ppm)	Adsorpsiyon süresi(dk)	Adsorpsiyon yüzdesi				
Kurşun konsantrasyonu		CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
100,00	15	89,79	100	93,801	81,14	98,89
100,00	30	95,73	99,896	92,79	72,66	99,307
100,00	60	96,249	100	93,80	81,14	100
100,00	120	96,73	100	97,647	89,34	100
100,00	240	99,299	100	97,579	85,72	99,92
100,00	480	99,251	100	99,198	94,133	99,719

Bu sonuçlar Şekil 4.11’de grafiğe geçirilerek adsorpsiyon süresi boyunca adsorbanların adsorpsiyon verimleri arasında kıyaslama yapılabilmesi amaçlanmıştır

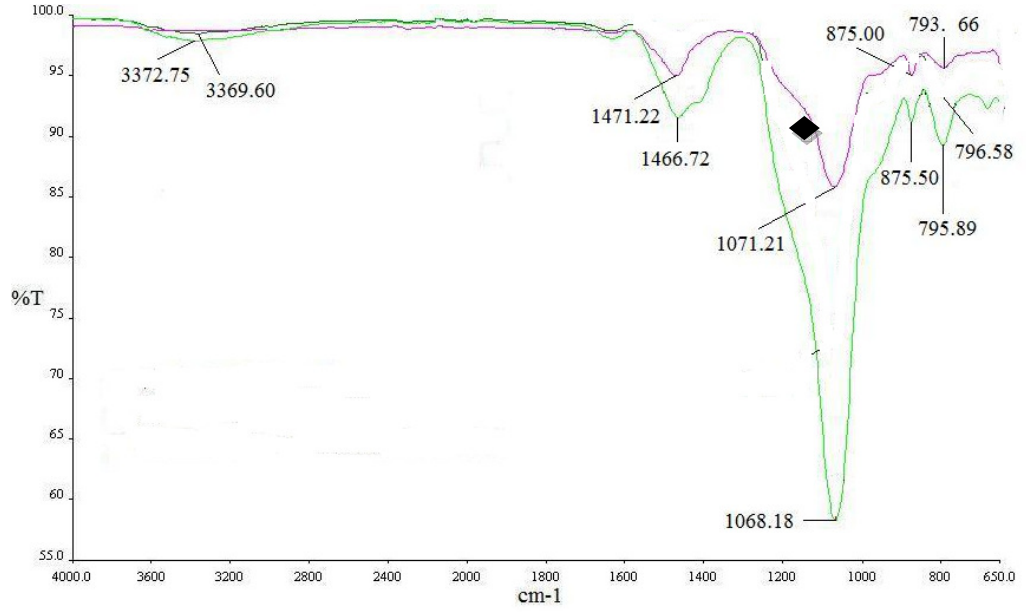


Şekil 4.11 : Kurşun adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Şekil 4.11 incelendiğinde aktif karbon ve aktif karbon kalsiyum silikat karışımının adsorpsiyon boyunca %100'e yakın adsorpsiyon verimine sahip olduğu görülmektedir. Kalsiyum silikat için %90'dan başlayan verim ise 240 dakikadan sonra dengeye ulaşmış ve %100 e yaklaşmıştır. Yeniden yakılmış pirinç kabuğu külü için ise 8 saat boyunca verimdeki artış göze çarpmaktadır.

4.2.3 FTIR spektrumları

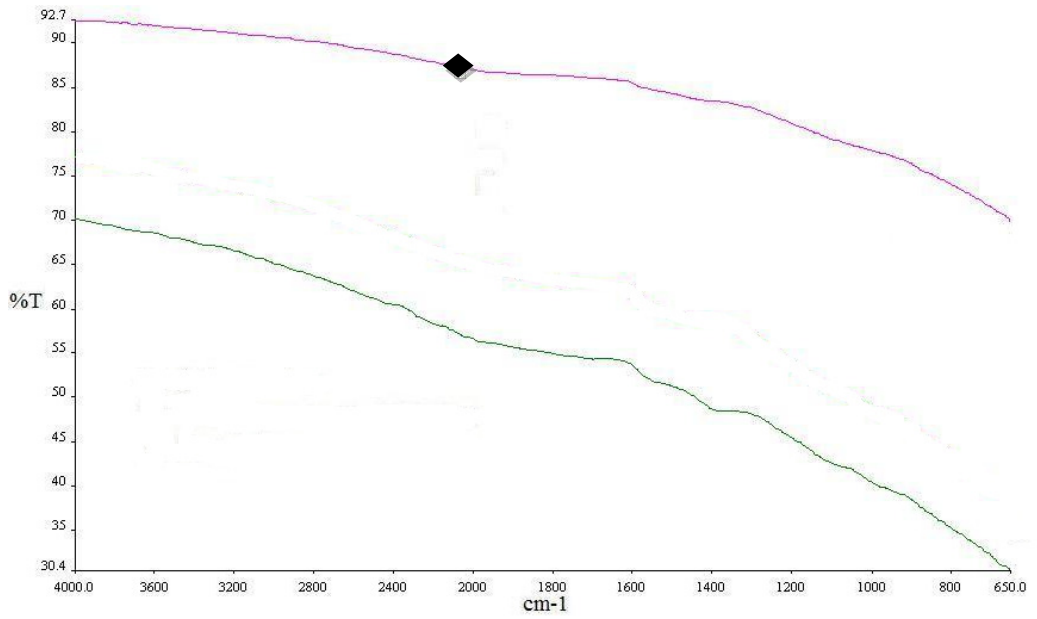
Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14 da sırasıyla kalsiyum silikat aktif karbon ve pirinç kabuğu külünün kurşun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmiştir. Bunun yapılmasında amaç adsorpsiyonun adsorbanların kimyasal yapısında değişikliğe neden olup olmadığını gözlemlemektir.



Şekil 4.12 : Kalsiyum silikatın kurşun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Yeşil: adsorpsiyon öncesi

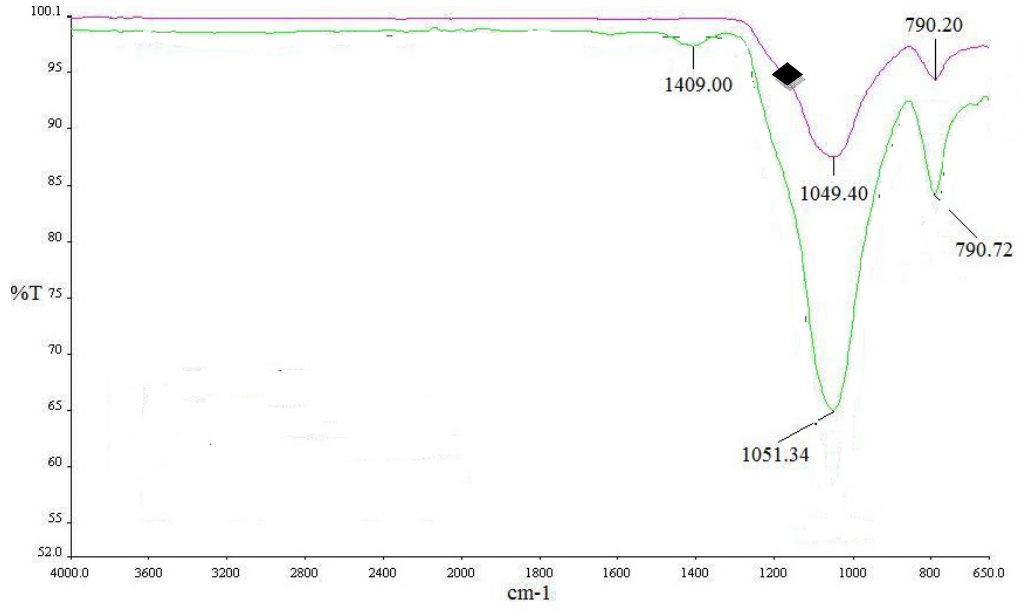
Mor: adsorpsiyon sonrası(işaretli)



Şekil 4.13 : Aktif karbonun kurşun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Yeşil: adsorpsiyon öncesi

Mor: adsorpsiyon sonrası(işaretli)



Şekil 4.14 : Pirinç kabuğu külünün kurşun adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Yeşil: adsorpsiyon öncesi

Mor: adsorpsiyon sonrası(işaretli)

Kalsiyum silikat, aktif karbon ve pirinç kabuğu külü için kurşun adsorpsiyonunun yüzeyde fiziksel olarak gerçekleştiği, FTIR spektrumlarında yeni bir pik gözlenmemesi sonucu tespit edilmiştir.

4.3 Çinko Adsorpsiyonu

4.3.1 Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Bakır adsorpsiyonunda olduğu gibi çinko adsorpsiyonu için de başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.11' de verilmiştir.

Çizelge 4.11 : Çinko adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonları.

Başlangıç Konsantrasyonu(ppm)	Adsorpsiyon sonrası Çözeltide Kalan Miktar(ppm)				
Çinko konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
1,50	0,15	0,50	0,74	0,51	0,19
3,00	0,10	0,59	1,05	0,48	0,60
6,00	1,40	1,32	0,65	0,37	1,40
10,00	3,10	3,29	0,15	2,83	1,50
18,00	0,32	12,01	6,55	10,25	3,21
36,00	10,21	30,51	31,43	30,66	12,47
50,00	3,57	23,26	38,80	41,56	46,69
100,00	21,59	43,94	45,45	46,21	31,82
200,00	50,05	78,98	47,66	83,55	61,08

Adsorpsiyon sonucu elde edilen sonuçlar denklem 4.1’ de yerine konularak adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.

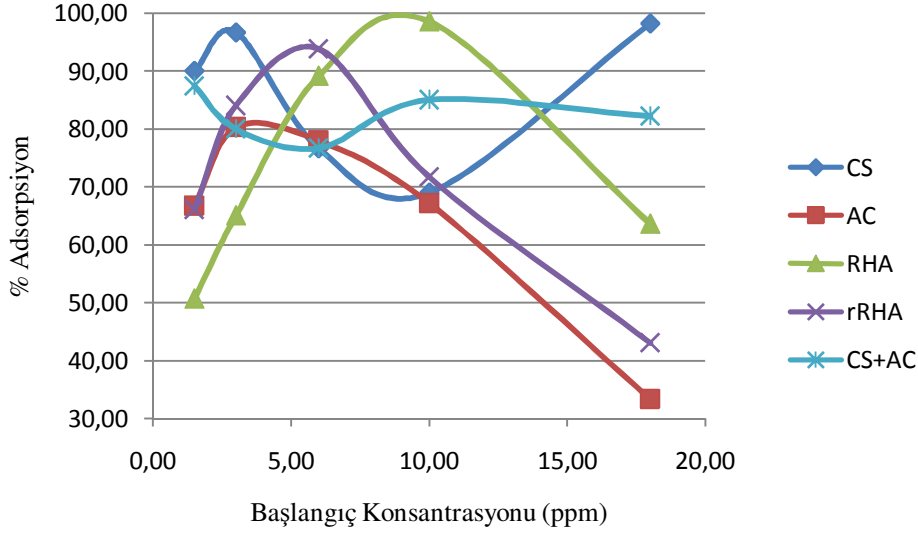
10 ppm ve kalsiyum silikat için örnek hesaplama;

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{10-3,1}{10} \times 100 = 69$$

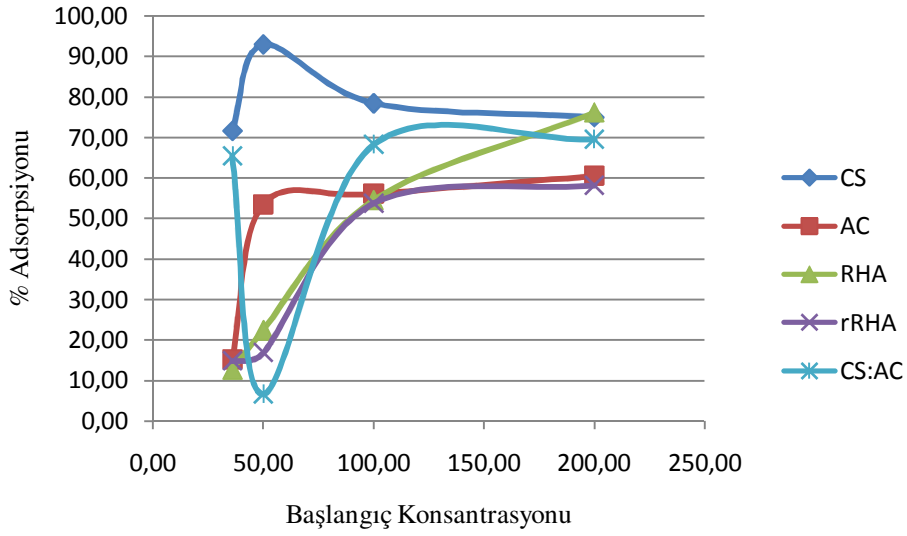
Çizelge 4.12 : Hesaplanan çinko adsorpsiyon yüzdeleri.

Başlangıç konsantrasyonu(ppm)	% Adsorpsiyon				
Çinko derişimi	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
1,50	90,00	66,67	50,67	66,00	87,33
3,00	96,67	80,33	65,00	84,00	80,00
6,00	76,67	78,00	89,17	93,83	76,67
10,00	69,00	67,10	98,50	71,70	85,00
18,00	98,22	33,28	63,61	43,06	82,17
36,00	71,64	15,25	12,69	14,83	65,36
50,00	92,86	53,48	22,40	16,88	6,62
100,00	78,41	56,06	54,55	53,79	68,18
200,00	74,98	60,51	76,17	58,23	69,46

Sonuçların daha net olarak incelenebilmesi için adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.15 ve 4.16’da grafiğe geçirilmiş ve adsorbanların çinko iyonu gideriminin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu grafikler sırasıyla düşük ve yüksek konsantrasyonlar için olup, bu durumlar için adsorbanların hangisinin seçiminin uygun olacağını belirlenmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.15 : Düşük konsantrasyonlar için çinko adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.



Şekil 4.16 : Yüksek konsantrasyonlar için çinko adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Şekil 4.15 ve 4.16 incelendiğinde tüm adsorbanlar için 50 ppm'den düşük konsantrasyonlarda düzensiz bir davranışın görüldüğü ancak 50 ppm den sonra pirinç kabuğu külü hariç tüm adsorbanların adsorpsiyon verimlerinde kararlılığı doğru yaklaştıkları görülmektedir. Pirinç kabuğu külünün adsorpsiyon verimi ise 50 ppm'den sonra sürekli artış göstermektedir. Yine çinko giderimi için de en iyi adsorbanın kalsiyum silikat olduğu bu grafikten anlaşılmaktadır.

Düşük konsantrasyonlar için adsorbanların çinko adsorpsiyonunda kararsız bir davranış sergilemeleri bu konsantrasyonlar için adsorban seçimini güçlendirmekte iken, diğerlerine göre en kararlı davranışı gösteren kalsiyum silikat-aktif karbon karışımını kullanmanın doğru olacağı Şekil 4.15'ten görülmektedir.

Yüksek konsantrasyonlar için özellikle 50 ppm'den sonra kalsiyum silikatın çinko gideriminde diğer adsorbanlara göre daha iyi bir adsorpsiyon verimine sahip olduğu Şekil 4.16'dan görülmektedir. 100 ppm'den sonra ise pirinç kabuğu külü hariç diğer adsorbanların adsorpsiyon verimlerinde dengeye ulaştıkları ancak pirinç kabuğu külünün adsorpsiyon veriminde sürekli bir artışın olduğu sonucuna varılabilir.

Adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması için denklem 4.2 kullanılmış ve sonuçlar Çizelge 4.13' te gösterilmiştir.

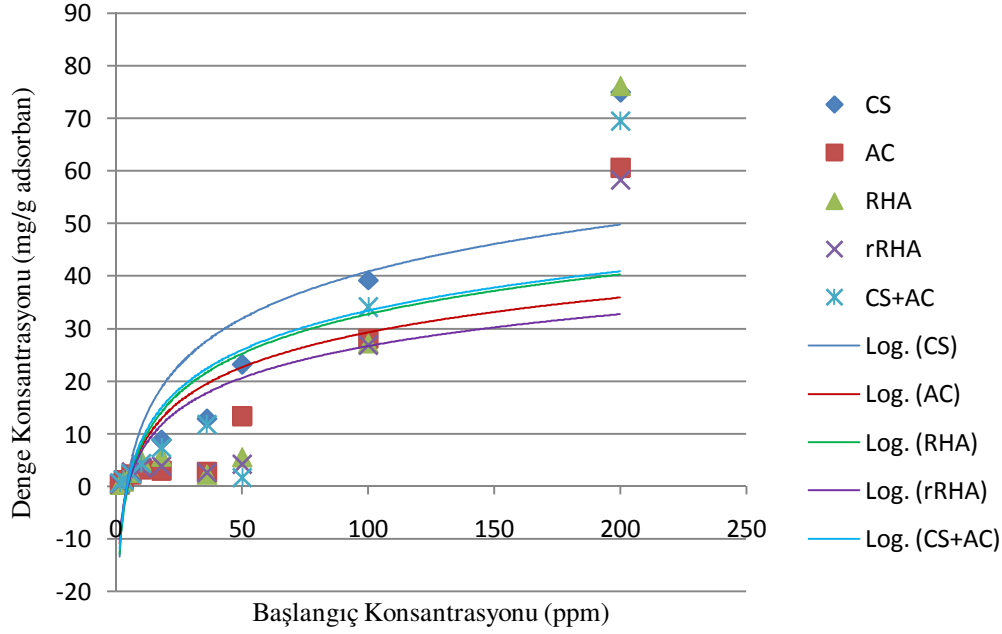
18 ppm ve rRHA için örnek hesaplama;

$$q_t = \frac{18 - 10,25 \text{ (mg/L)}}{2 \text{ (g/L)}} = 3,875 \text{ mg/g}$$

Çizelge 4.13 : Farklı derişimler için adsorbanların çinko adsorpsiyon kapasiteleri, q_t .

Başlangıç Konsantrasyonu(ppm)	q_t (g adsorban başına adsorpsiyon miktarı) (mg/g adsorban)				
Çinko konsantrasyonu	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
1,5	0,675	0,5	0,38	0,495	0,655
3	1,45	1,205	0,975	1,26	1,2
6	2,3	2,34	2,675	2,815	2,3
10	3,45	3,355	4,925	3,585	4,25
18	8,84	2,995	5,725	3,875	7,395
36	12,895	2,745	2,285	2,67	11,765
50	23,215	13,37	5,6	4,22	1,655
100	39,205	28,03	27,275	26,895	34,09
200	74,975	60,51	76,17	58,225	69,46

Çizelge 4.13'e göre göre gram adsorban başına adsorplanan çinko iyonu miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar Şekil 4.20'de grafiğe geçirilip adsorbanlar arasında kıyaslamının yapılması sağlanmıştır.



Şekil 4.17: Başlangıç konsantrasyonunun adsorbanların çinko adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisi.

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi adsorbanların düşük konsantrasyonlar için gösterdikleri düzensiz davranış adsorpsiyon kapasitelerine de yansımış ve 500 ppm’den düşük bölgede eğriler oluşmasına neden olmuştur. Ancak 50 ppm’den sonra elde edilen düzenli artış burada da görülmektedir. 50 ppm’den sonra kalsiyum silikatın adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbanlara göre yüksek, iken pirinç kabuğu külünün başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesindeki artış hızı da artmaktadır.

4.3.2 Adsorpsiyon süresinin etkisi

15 dakikadan başlamak üzere 8 saate kadar adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon süresinin çinko adsorpsiyonuna olan etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.14 : Adsorpsiyon süresince çözeltide kalan çinko iyonu miktarı.

Adsorpsiyon Süresi (dk)	Adsorpsiyon sonrası Çözeltide Kalan Miktar(ppm)				
	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
15	0,246	0,18	0,427	0,179	0,389
30	0,10	0,59	1,05	0,48	0,60
60	1,507	0,584	0,716	0,164	1,910
120	1,355	0,076	0,337	0,600	1,094
240	0,782	0,16	0,40	0,13	0,09
480	0,278	0,179	0,212	0,134	0,156

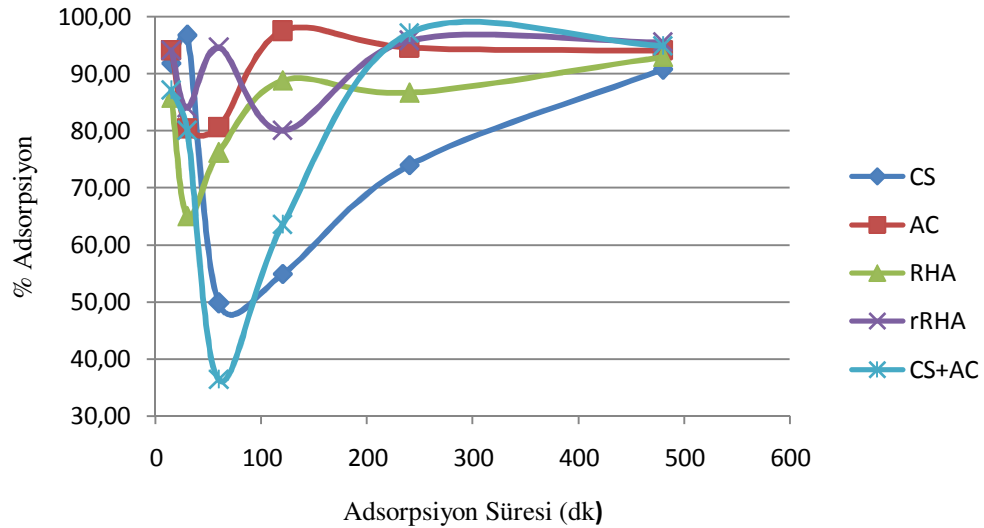
Eşitlik 4.1 kullanılarak yapılan hesaplamaların sonucu Çizelge 4.15’ te verilmiştir. 480 dk ve aktif karbon için örnek hesaplama;

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{3-0,179}{3} \times 100 = 94,03$$

Çizelge 4.15 : Hesaplanan adsorpsiyon yüzdeleri.

Adsorpsiyon Süresi (dk)	Adsorpsiyon yüzdeleri					
	Çözeltilerin Başlangıç Derişimi(ppm)	CS	AC	RHA	rRHA	CS+AC
15	3,00	91,800	94,000	85,767	94,033	87,033
30	3,00	96,667	80,333	65,000	84,000	80,000
60	3,00	49,767	80,533	76,133	94,533	36,333
120	3,00	54,833	97,467	88,767	80,000	63,533
240	3,00	73,933	94,533	86,667	95,767	97,100
480	3,00	90,733	94,033	92,933	95,533	94,800

Çizelge 4.15’te adsorpsiyon süresi boyunca adsorbanların adsorpsiyon verimleri gösterilmektedir. Bu sonuçlar Şekil 4.18’de grafiğe geçirilerek adsorpsiyon süresi boyunca adsorbanların adsorpsiyon verimleri arasında kıyaslama yapılabilmesi amaçlanmıştır.



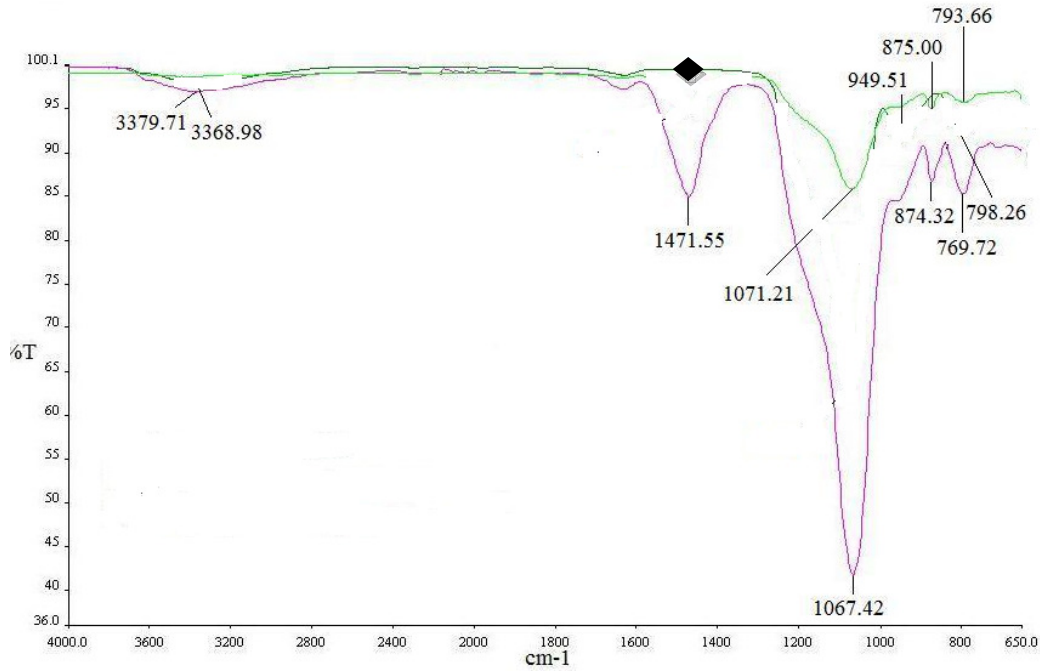
Şekil 4.18 : Çinko adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Şekil 4.18 adsorbanların adsorpsiyon süresince adsorbanların adsorpsiyon verimlerinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Buna göre aktif karbon ve pirinç kabuğu külü için 100 dk’dan sonra kararlılığa yaklaşıldığı görülmektedir. Kalsiyum

silikatın ise adsorpsiyon veriminde sürekli bir artış olmaktadır. Yeniden yakılmış pirin kabuğu külünün adsorpsiyon verimi ise 100 dk'dan sonra artıp 240 dk civarında dengeye ulaşmıştır.

4.3.3 FTIR spektrumları

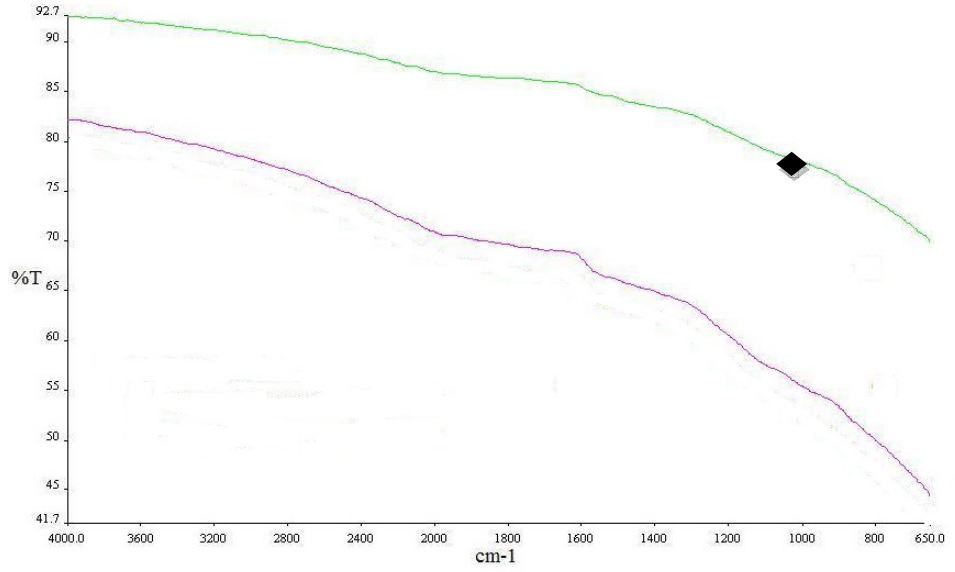
Şekil 4.19,4.20 ve 4.21 de sırasıyla kalsiyum silikat aktif karbon ve pirinç kabuğu külünün çinko adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmiştir. Bunun yapılmasında amaç adsorpsiyonun adsorbanların kimyasal yapısında değişikliğe neden olup olmadığını gözlemlemektir.



Şekil 4.19: Kalsiyum silikatın çinko adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Mor: adsorpsiyon öncesi

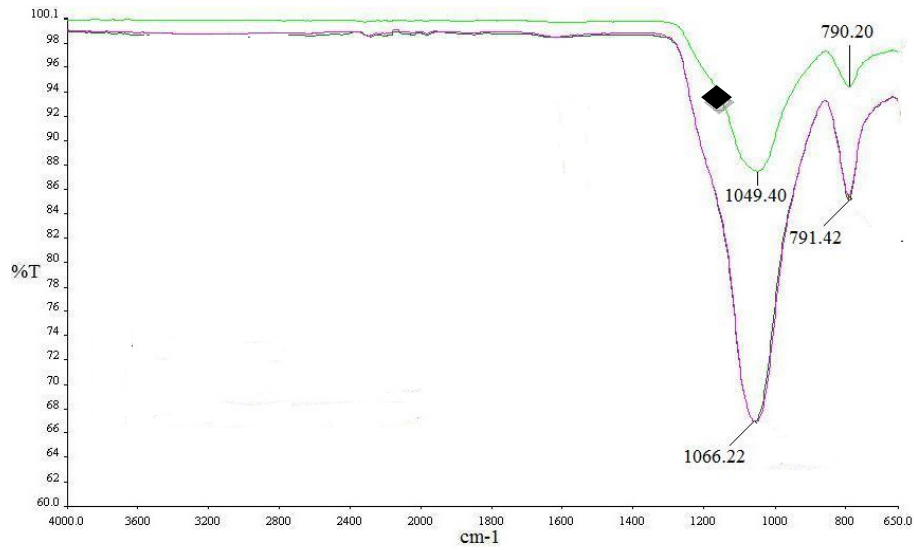
Yeşil: adsorpsiyon sonrası(işaretli)



Şekil 4.20 : Aktif karbonun çinko adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Yeşil: adsorpsiyon öncesi

Mor: adsorpsiyon sonrası(işaretli)



Şekil 4.21 : Pirinç kabuğu külünün çinko adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Yeşil: adsorpsiyon öncesi

Mor: adsorpsiyon sonrası(işaretli)

Kalsiyum silikat, aktif karbon ve pirinç kabuğu külü için çinko adsorpsiyonunun yüzeyde fiziksel olarak gerçekleştiği, FTIR spektrumlarında yeni bir pik gözlenmemesi sonucu tespit edilmiştir.

4.4 Kalsiyum Silikat ve Pirinç Kabuğu Külü İçin İzoterm Çalışmaları

Bu kısımda kalsiyum silikat ve yeniden yakılmış pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonu yapılarak adsorpsiyonun hangi izotermelere uyduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda her iki adsorban için de bakır adsorpsiyonunda optimum koşullar belirlenmiş ve izotermeler çizilmiştir.

Öncelikle adsorbanların maksimum adsorpsiyon verimine hangi sürede eriştiklerini yani dengeye ulaştıklarını belirlemek için adsorpsiyon süresinin bakır adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneyler pH 5 'te yapılmıştır. Denge süresi belirlendikten sonra tüm deneyler bu süre baz alınarak yapılmıştır.

Daha sonra çözeltinin pH'ının adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve optimum koşul belirlendikten sonra daha sonraki deneyler bu pH değerinde yapılmıştır. Çözeltilerin pH ayarlaması 1M NaOH ve %37'lik HCl çözeltisi ile yapılmıştır.

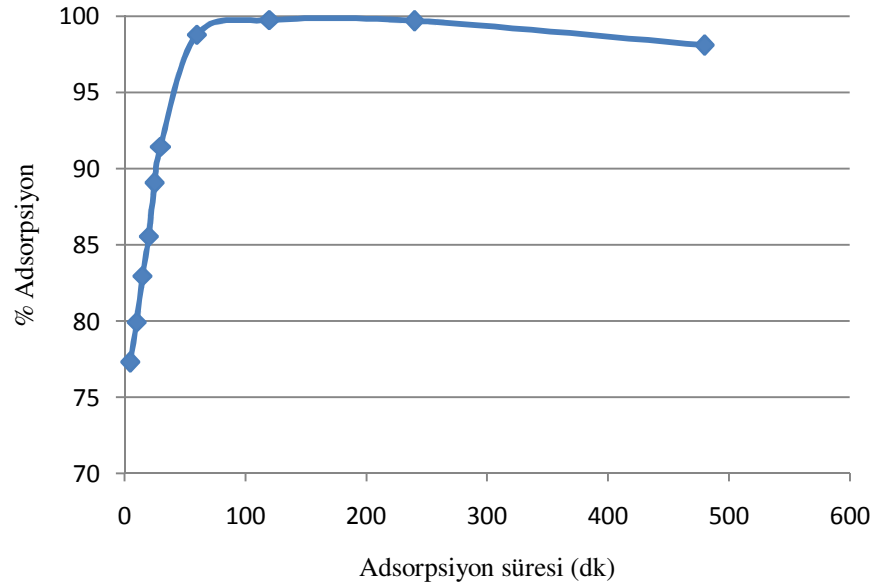
Adsorban miktarının adsorpsiyon verimi incelenerek maksimum verime ne kadar adsorban ile ulaşıldığı belirlenip izoterm çalışmasında bu miktarın kullanılması hedeflenmiştir.

Tüm bu optimum koşullar belirlendikten sonra, bu koşullar altında farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanıp langmuir ve Freundlich izotermelerinin çizilmesi amaçlanmıştır.

4.4.1 Kalsiyum silikat için izoterm çalışmaları

Çizelge 4.16 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi, pH 5.

Zaman(dk)	Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu(ppm)	% Adsorpsiyon
5	100	22,71	77,29
10	100	20,07	79,93
15	100	17,06	82,94
20	100	14,47	85,53
25	100	10,95	89,05
30	100	8,574	91,42
60	100	1,236	98,76
120	100	0,264	99,73
240	100	0,322	99,67
480	100	1,919	98,08

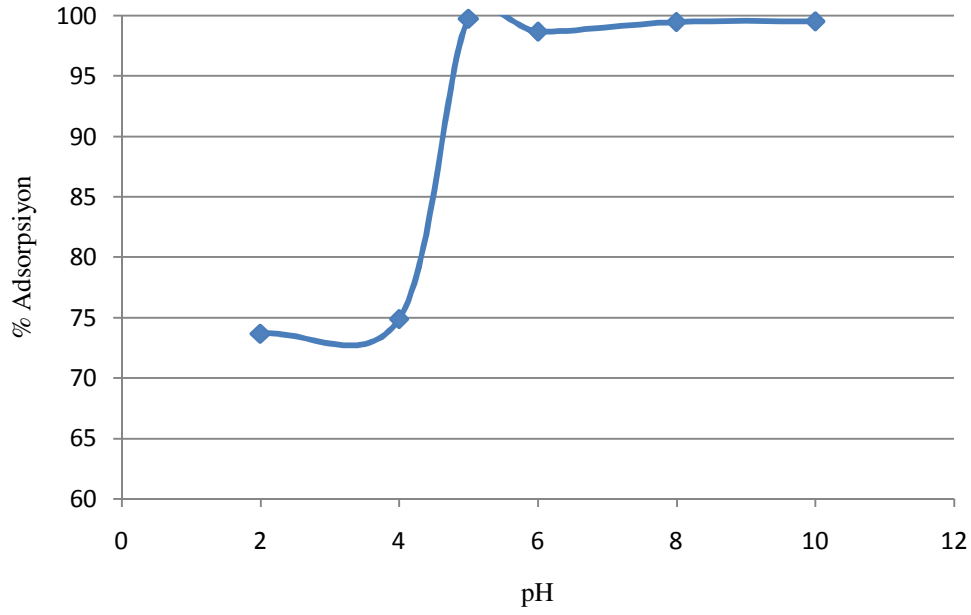


Şekil 4.22 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Kalsiyum silikat üzerine bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi incelendiğinde 120 dakika civarında dengeye ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 4.17 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, adsorpsiyon süresi 2 saat.

pH	Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu(ppm)	% Adsorpsiyon
2	100	26,33	73,67
4	100	25,14	74,86
5	100	0,264	99,736
6	100	1,341	98,659
8	100	0,519	99,481
10	100	0,469	99,531

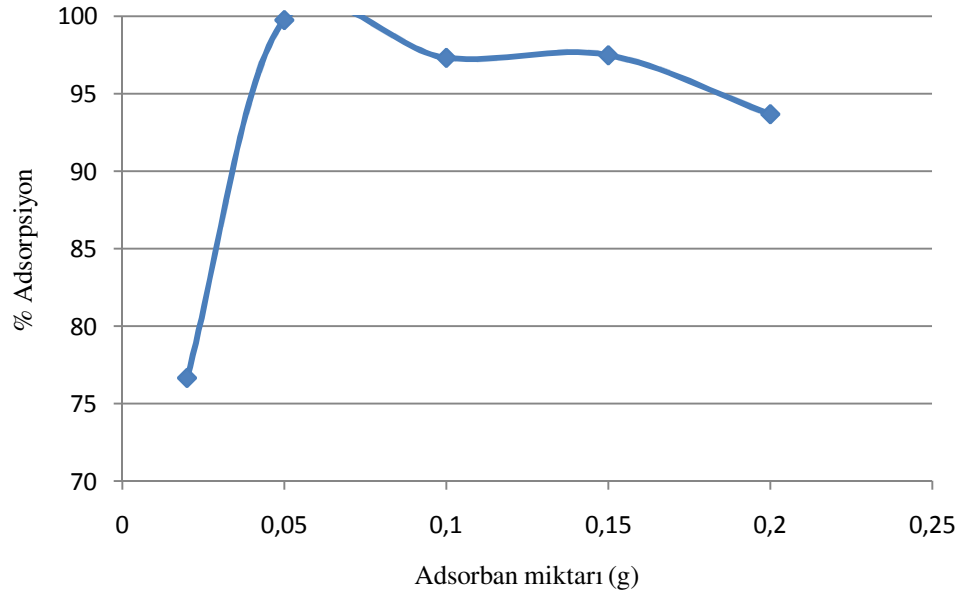


Şekil 4.23 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, adsorpsiyon süresi 2 saat.

Çözeltini pH'ının adsorpsiyona olan etkisi incelendiğinde maksimum bakır adsorpsiyonu verimine pH 5 civarında ulaşıldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.18 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi, pH=5, adsorpsiyon süresi 2 saat.

Adsorban miktarı(g)	Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu(ppm)	% Adsorpsiyon
0,02	100	23,32	76,68
0,05	100	0,264	99,736
0,1	100	2,698	97,302
0,15	100	2,522	97,478
0,2	100	6,336	93,664

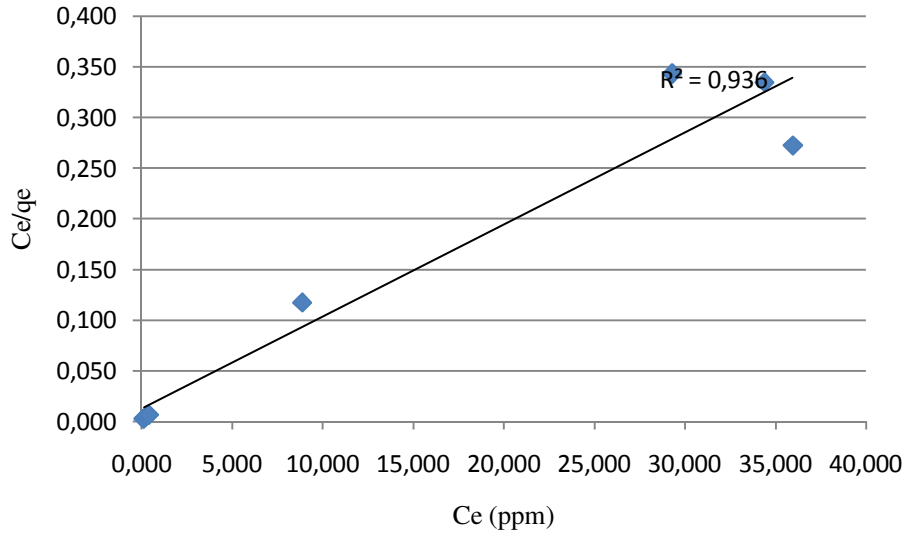


Şekil 4.24 : Kalsiyum silikat ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi, pH=5, adsorpsiyon süresi 2 saat.

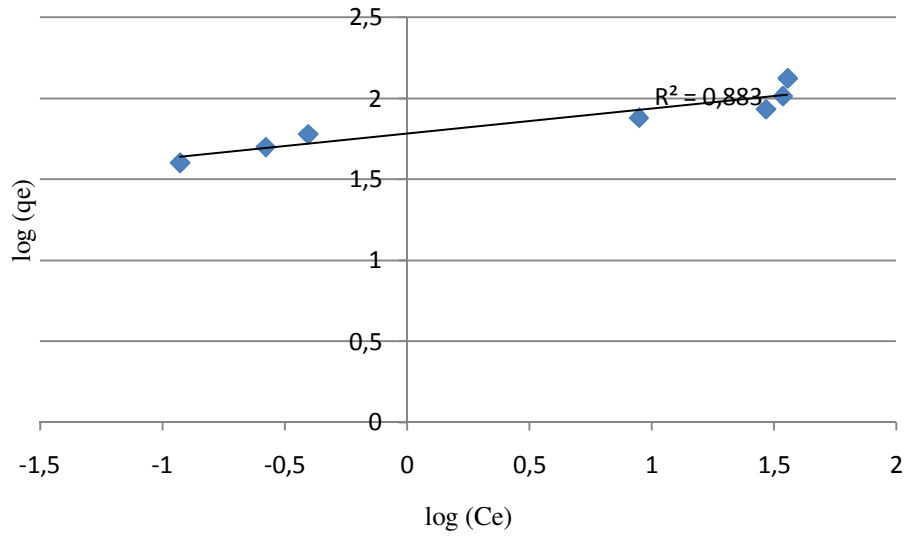
25 ml çözelti hacminde adsorban miktarının bakır adsorpsiyonun etkisi incelenmiş ve maksimum verime ne kadar adsorbanla ulaşıldığı incelenmiştir. Buna göre 25 ml çözelti için 0,05 g kalsiyum silikat ile maksimum verime ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 4.19 : Kalsiyum silikat için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri, pH=5, adsorpsiyon süresi 2saat, adsorban miktarı 0,05 g.

Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu (Ce)(ppm)	%Adsorpsiyon	Kapasite (qe)(mg/)	Ce/qe	logCe	logqe
80	0,118	99,853	39,941	0,003	-0,928	1,601
100	0,264	99,736	49,868	0,005	-0,578	1,697
120	0,394	99,672	59,803	0,007	-0,404	1,776
160	8,867	94,458	75,567	0,117	0,947	1,878
200	29,290	85,355	85,355	0,343	1,466	1,931
240	34,390	85,671	102,805	0,335	1,536	2,012
300	35,950	88,017	132,025	0,272	1,555	2,120



Şekil 4.25 : Kalsiyum silikat için Langmuir izotermi.



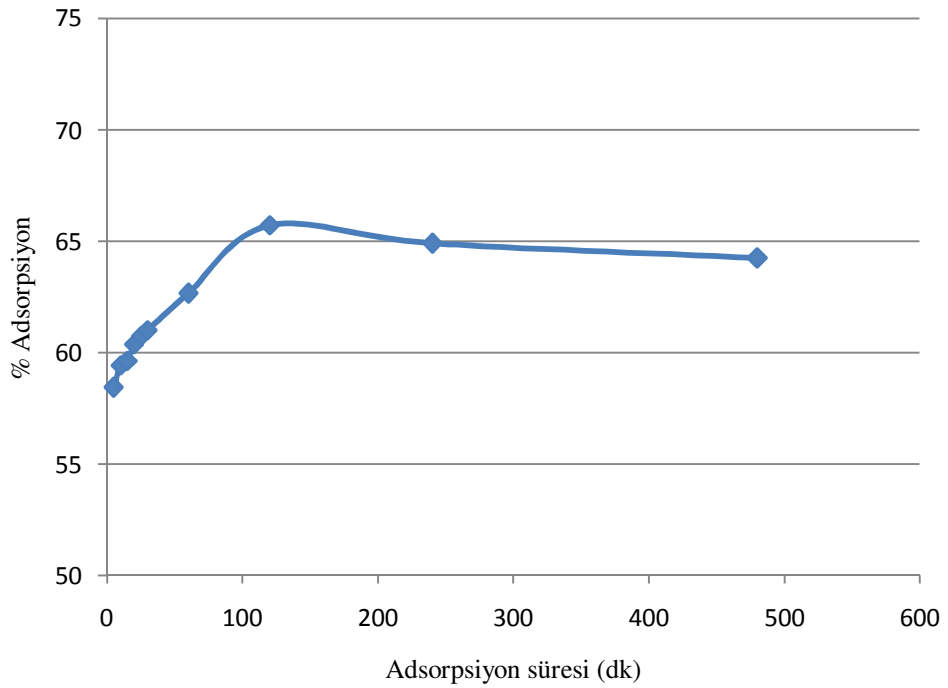
Şekil 4.26 : Kalsiyum silikat için Freundlich izotermi.

Şekil 4.25 ve 4.26'dan görüldüğü gibi kalsiyum silikat için bakır adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile daha iyi temsil edilebileceği söylenebilir. Buna göre adsorpsiyonun adsorban yüzeyinde tek tabakalı ve homojen olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyon hızının sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olduğu söylenebilir.

4.4.2 Piriç kabuğu külü için izoterm çalışmaları

Çizelge 4.20 : Piriç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi, pH 5.

Zaman(dk)	Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu(ppm)	%Adsorpsiyon
5	50	20,78	58,44
10	50	20,29	59,42
15	50	20,18	59,64
20	50	19,81	60,38
25	50	19,63	60,74
30	50	19,49	61,02
60	50	18,67	62,66
120	50	17,14	65,72
240	50	17,55	64,9
480	50	17,88	64,24

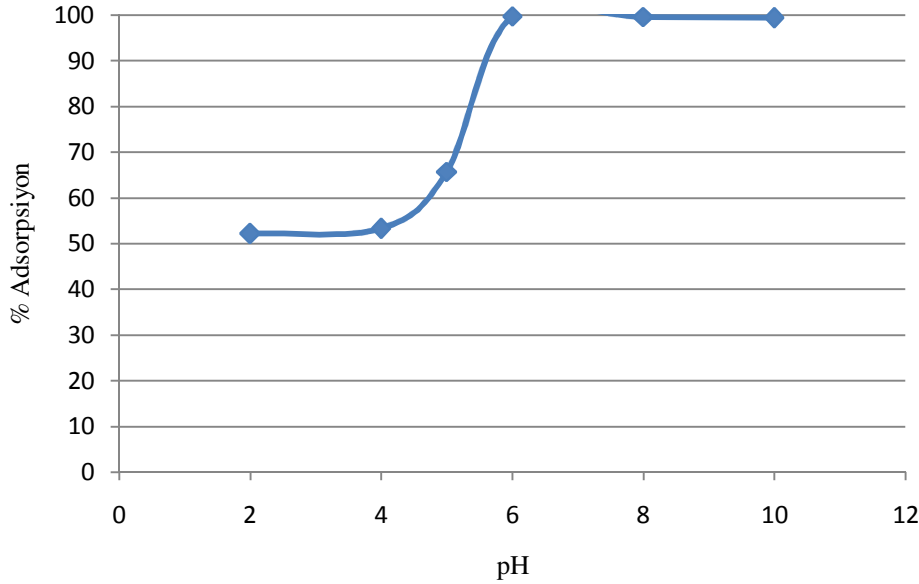


şekil 4.27 : Piriç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi.

Piriç kabuğu kl üzerine bakır adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi incelendiğinde 120 dakika civarında dengeye ulaşıldığı grlmştr.

Çizelge 4.21 : Piriç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, adsorpsiyon süresi 2 saat.

pH	Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu(ppm)	%Adsorpsiyon	Kapasite(mg/g)
2	50	23,92	52,16	13,04
4	50	23,36	53,28	13,32
5	50	17,14	65,72	16,43
6	50	0,157	99,68	24,921
8	50	0,221	99,55	24,889
10	50	0,33	99,34	24,835

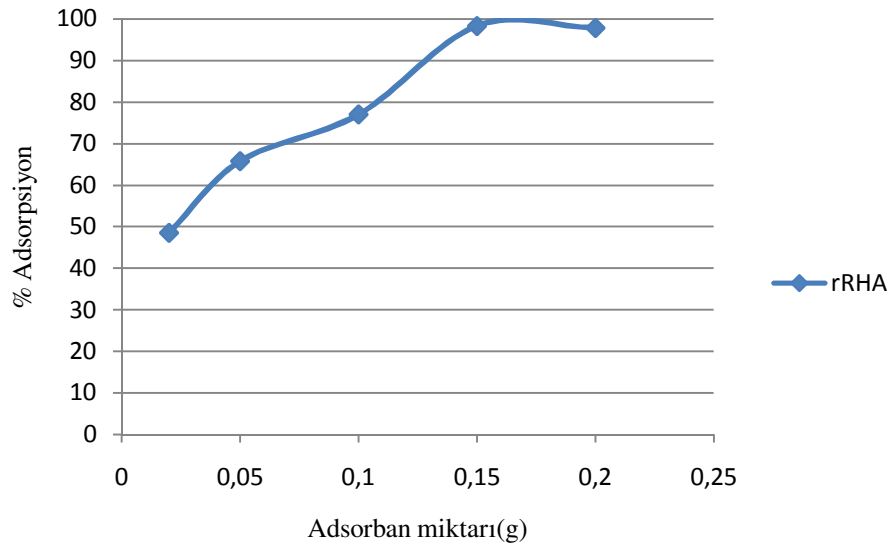


Şekil 4.28 : Piriç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, adsorpsiyon süresi 2 saat.

Piriç kabuğu külü üzerine çözelti pH'ının etkisi incelendiğinde, pH 6'dan sonra verimin yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak pH 6 ve daha sonrasında verimin yüksek olmasının nedeninin bakırın adsorpsiyonu değil $\text{Cu}(\text{OH})_2$ olarak çökmesinden kaynaklandığı literatürden bulunmuştur. Bu nedenle bundan sonraki deneyler yine pH 5 civarında yapılmıştır.

Çizelge 4.22 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi, pH 5, adsorpsiyon süresi 2 saat.

Adsorban miktarı(g)	Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu(ppm)	%Adsorpsiyon	Kapasite(mg/g)
0,02	50	25,75	48,5	12,12
0,05	50	17,14	65,72	16,43
0,1	50	11,51	76,98	19,24
0,15	50	0,831	98,33	24,58
0,2	50	1,121	97,75	24,43

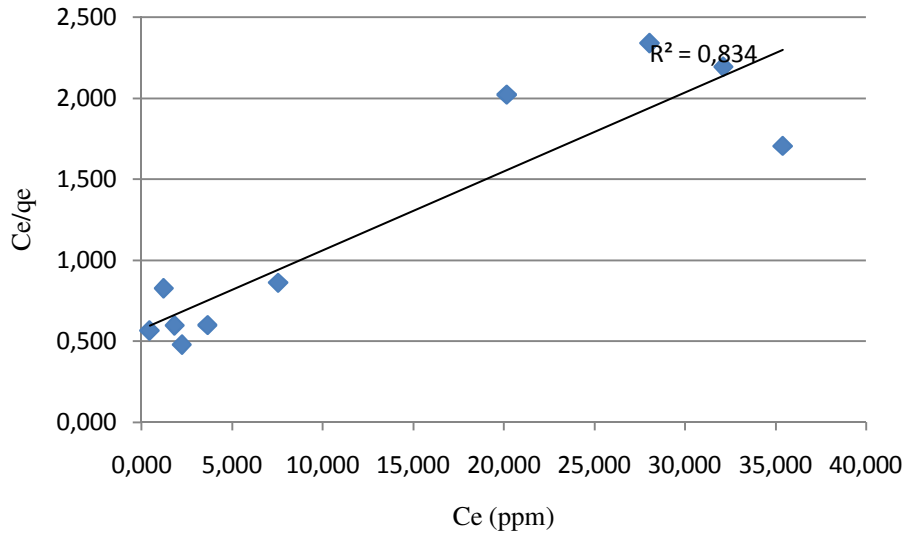


Şekil 4.29 : Pirinç kabuğu külü ile bakır adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi, pH 5, adsorpsiyon süresi 2 saat.

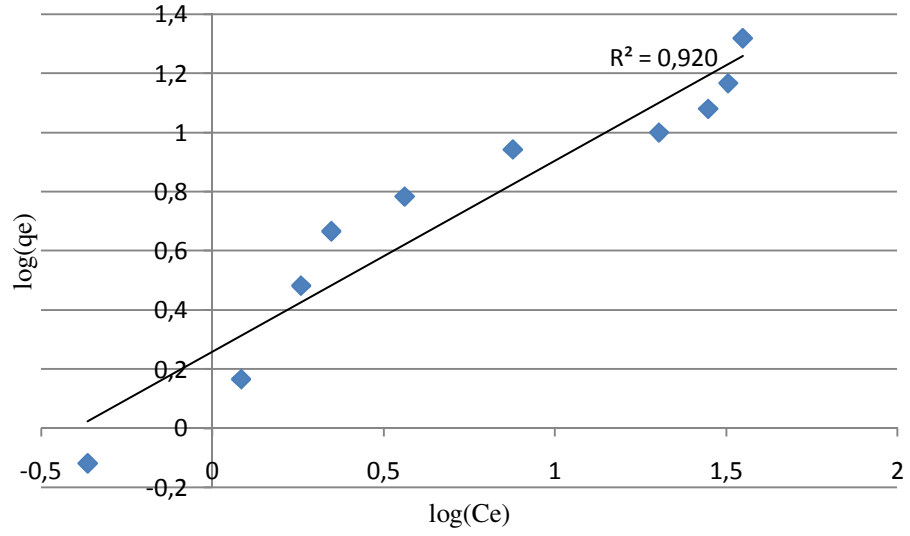
25 ml çözelti hacminde adsorban miktarının bakır adsorpsiyonun etkisi incelenmiş ve maksimum verime ne kadar adsorbanla ulaşıldığı incelenmiştir. Buna göre 25 ml çözelti için 0,15 g pirinç kabuğu külü ile maksimum verime ulaşıldığı görülmüştür.

Çizelge 4.23 : Pirinç kabuğu külü için Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri, pH 5, adsorpsiyon süresi 2 saat, adsorban miktarı 0,15 g.

Başlangıç Derişimi(ppm)	Denge Konsantrasyonu (Ce)(ppm)	%Adsorpsiyon	Kapasite (qe)(mg/g)	Ce/qe	logCe	logqe
5	0,432	91,36	0,76	0,567	-	-0,11
10	1,213	87,87	1,46	0,828	0,083	0,165
20	1,816	90,92	3,03	0,599	0,259	0,481
30	2,225	92,58	4,62	0,481	0,347	0,665
40	3,641	90,89	6,06	0,601	0,561	0,782
60	7,541	87,43	8,74	0,863	0,877	0,941
80	20,17	74,78	9,97	2,023	1,304	0,998
100	28,06	71,94	11,99	2,340	1,448	1,078
120	32,13	73,22	14,64	2,194	1,506	1,165
160	35,41	77,86	20,76	1,705	1,549	1,317



Şekil 4.30 : Pirinç kabuğu için Langmuir izotermi.



Şekil 4.31: Pirinç kabuğu için Freundlich izotermi.

Şekil 4.30 ve 4.31 incelendiğinde pirinç kabuğu külü üzerine bakır adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile daha iyi açıklanabileceği düşünülmektedir. Buna göre adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken daha sonra hızdaki artış azalarak devam etmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmanın sonuçlarını aşağıdaki gibi yorumlamak mümkündür.

Bakır adsorpsiyonu için genel olarak kalsiyum silikat en iyi adsorbandır.

Pirinç kabuğu külü ve aktif karbonun bakır adsorpsiyon verimleri farklı konsantrasyonlarda da birbirine yakındır.

Düşük konsantrasyonlarda en iyi bakır adsorpsiyon verimine yeniden yakılmış pirinç kabuğu külü ulaşmış olmasına karşın bu durumda kararlı bir davranış göstermediği için yine kalsiyum silikatın kullanılması önerilmektedir.

Yüksek konsantrasyonlardaki bakır adsorpsiyonunda kalsiyum silikat ile birlikte kalsiyum silikat-aktif karbon karışımı da adsorban olarak kullanılabilir.

Bakır adsorpsiyonunda genel olarak 2 saatten itibaren adsorpsiyon verimleri değişmemektedir. Bu nedenle bakır adsorpsiyonu için 2 saatlik sürenin yeterli olacağı düşünülmektedir.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarına bakılarak, adsorpsiyonun kalsiyum silikat, aktif karbon ve pirinç kabuğu külü yüzeyinde kimyasal değil fiziksel olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Kurşun adsorpsiyonu için genel olarak kalsiyum silikat veya kalsiyum silikat-aktif karbon karışımının adsorban olarak kullanılabileceği görülmektedir.

Düşük konsantrasyonlarda aktif karbon, pirinç kabuğu külü ve yeniden yakılmış pirinç kabuğu külünün kurşun adsorpsiyon verimleri birbirine çok yakındır.

Yüksek kurşun konsantrasyonları için kalsiyum silikat ve kalsiyum silikat-aktif karbon karışımının adsorban olarak kullanılması önerilebilir.

Kalsiyum silikat ve kalsiyum silikat-aktif karbon karışımlarının kurşun adsorpsiyon kapasiteleri birbirine oldukça yakındır.

Adsorpsiyon kinetiği açısından ise aktif karbonun tüm zamanlarda %100 giderim yaptığı durumda kalsiyum silikatı bu verime ulaşması 4 saatten sonra gerçekleşmektedir.

Çinko adsorpsiyonu için genel olarak tüm konsantrasyonlarda kalsiyum silikatın adsorban olarak kullanılması önerilmektedir.

Düşük konsantrasyonlarda hiçbir adsorbanın çinko adsorpsiyon verimi kararlı bir hal almamaktadır.

Yüksek çinko konsantrasyonları için en yüksek ve kararlı adsorpsiyon verimi kalsiyum silikat ile elde edilmektedir. Bunun yanı sıra kalsiyum silikat-aktif karbon karışımının buna alternatif olabileceği görülürken, pirinç kabuğu külünün adsorpsiyon verimi de sürekli artış göstermiştir.

Genel olarak her üç metal için de tüm adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri sürekli artış göstermektedir.

Çinko adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde kalsiyum silikat hariç diğer adsorbanların adsorpsiyon verimleri 4 saat sonunda dengeye ulaşmışken, kalsiyum silikatın adsorpsiyon verimi bu andan itibaren de artış devam etmektedir.

Sulu çözeltilerden bakır, kurşun ve çinko iyonu giderimi yapılan bu çalışmada kalsiyum silikatın her üç ağır metal için de en iyi adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Bazı durumlarda pirinç kabuğu külünün kullanımının özellikle maliyet açısından oldukça faydalı olacağı da tespit edilmektedir.

İzoterm çalışmalarına göre kalsiyum silikatın ağır metal adsorpsiyonu Langmuir, pirinç kabuğu külünün ağır metal adsorpsiyonu ise Freundlich izotermi ile temsil edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kuşkonmaz, N.**, 1993. Pirinç kabuklarından silisyum nitrür tozunun sentezi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Proctor, A.**, 2005. Rice hull and rice hull silica utilization, *Socrates Intensive Programme "Renewable Biomaterials"*, Toulouse, France, April 8-25.
- [3] **Kalapathy, U., Proctor, A. and Shultz, J.**, 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash, *Bioresource Technology*, **73**, 257-262.
- [4] **Sun, L. and Gong, K.**, 2001. Silicon-based materials from rice husks and their applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5861-5877.
- [5] **Url-1** <<http://www.kimyaokulu.com>>, alındığı tarih 05.04.2010.
- [6] **James, J. and Rao, M.S.**, 1986. Characterization of silica in rice husk ash, *Ceramic Bulletin*, **65**, 1177-1180.
- [7] **Kalapathy, U., Proctor, A. and Shultz, J.**, 2000. Silica-based industrial products from rice hull ash, *B. R. Wells Rice Research Series*, **485**, 284-290.
- [8] **Kalapathy, U., Proctor, A. and Shultz, J.**, 2002. An improved method for production of silica from rice hull ash, *Bioresource Tech.*, **85**, 285- 289.
- [9] **Özgül-Yücel, S., Tolay, M., Erdağ, S. and Türkay, S.**, 2004. Magnesium silicate synthesis from rice hull ash, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **81**, 619-620.
- [10] **Wang, Q., Zhang, J.P., Smith, T.R., Hurst, W.E., Sulpizio T.**, 2005. An electrokinetic study on a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate and its mechanism of endotoxin removal, *Colloids and Surfaces*, **44**, 110-116.
- [11] **Demiröz, E., Kılıçgil, H.**, 2007. Biyokütleden silikat adsorbanları eldesi ve kullanım alanları, *Bitirme Projesi*, İ.T.Ü., Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [12] **Wang, Q., Zhang, J.P., Smith, T.R., Hurst, W.E., Sulpizio T.** 2005. Endotoxin removal using a synthetic adsorbent of crystalline calcium silicate hydrate, *Biotechnol. Prog.*, **21**, 1220-1225.
- [13] **Url-2** <<http://seramikhammadeleri.com>>, alındığı tarih 08.05.2010.
- [14] **Ito, Y., Kusakawe, T., Ishida, M., Shibata, N., Takada, K.**, 2005. Oral solid gentamicin preparation using emulsifier and adsorbent, *Journal of Controlled Release*, **105**, 23-31.
- [15] **Url-3** <<http://en.wikipedia.org>>, alındığı tarih 09.04.2010.

- [16] **Camileri, J., Montesin, F.E., Brady, K., Sweeney, R., Curtis, R.,** 2004. The constitution of mineral trioxide aggregate, *Dental Materials*, **21**, 297-303.
- [17] **Url-4** <<http://www.pirintas.com.tr>>, alındığı tarih 09.04.2010.
- [18] **Url-5** <<http://www.camelyaf.com.tr>>, 10.04.2010.
- [19] **Url-6** <<http://www.dkmyalitim.com>>, 10.04.2010.
- [20] **Url-7** <<http://www.food-info.net>>, 11.04.2010.
- [21] **Url-8** <<http://www.shreejifinechem.com>>, 11.04.2010.
- [22] **Gürdal, G. ve Yalçın, M.N.,** 1992 Kömürde Gaz Birikmesini Kontrol Eden Parameteler-Genel Bakış, *Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, TMMOB MMO Zonguldak Şubesi, 4-8 Mayıs, Zonguldak .
- [23] **Jagtoyen, M., Thwaites, M., Stencel, J., McEnancy, B. and Derbyshire, F.,** 1992 Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, *carbon*, **30**, 1089-1096.
- [24] **Küçükgül, E.Y.,** Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6 (3)**, 41-56.
- [25] **Vamvuka, D., Troulinos, S. ve Kastanaki, E.,** 2006. The effect of mineral matter on the pyhsical and chemical activation of low rank coal and biomass materials, *Fuel*, **85**, 1763-1771.
- [26] **Cao, N., Darmstadt, H. ve Roy, C.,** 2001. Activated carbon produced from charcoal obtained by vacumm pyrolysis of softwood bark residues, *Energy and Fuels*, **15**, 1263-1269.
- [27] **Kalpaklı, Y.,** 2002. Aktif karbon üretimi ve kullanım alanları, *Kimya Teknolojileri Dergisi*, **14**, 70-74.
- [28] **Tantekin, T.,** 2006. Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [29] **Mohamed, F.Sh., Khater, W.A. ve Mostafa, M.R.,** 2006. Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid, *Chemical Engineering Journal*, **116 (1)**, 47-52.
- [30] **Kılıçer, T.,** 2006. Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [31] **Ho, Y.S., Porter, J.F. ve McKay, G.,** 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air and Soil Pollution*, **141**, 1-33.
- [32] **İleri, R., Sümer, B. ve Şengörür B.,** 1993. Biyosorpsiyon kinetiği ve izotermelerinin araştırılması, *Çevre Dergisi*, **7**, 39-45.
- [33] **Sağlam N. ve Cihangir, N.,** 1995. Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu çalışmaları, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, **11**, 157-161.

- [34] **Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S.**, 2006. Çinko ve bakırın sulu çözeltide aktif karbonla tekli adsorpsiyonu, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **8** (2), 41-56.
- [35] **Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. ve Namasivayam, C.**, 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from agricultural solid waste, *Bioresource Technology*, **76**, 63-65
- [36] **Sarısoy Y.**, 2002. Carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Technology*, **76**, 63-65.
- [37] **Seco, A., Marzal, P. ve Gabaldon, C.**, 1997. Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Activated Carbon in Single and Cu Systems and in Binary and Ni Cu-Ni, Cu-Cd Systems Cu-Zn, *J. Chem. ech. Biotechol.*, **68**,23-30.
- [38] **Cebe, M.** 1987. *Fizikokimya*, Cilt-1, Uludag Üniversitesi Basımevi, Bursa, Türkiye
- [39] **Uysal, M.**, 2004. Endüstriyel Atıksulardan Cr(vi)'nın Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi F.B.E. Ankara.
- [40] **Sağ, Y., Nourbakhsh, M., Aksu, Z., Kutsal, T.**, 1995. Dolgulu kolon reaktörde Ca-Aljinat ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleriyle ağır metal adsorpsiyonu, *Journal of Engineering and Enviromental Sciences*, TÜBİTAK, **19**, 145-157.
- [41] **Patterson, J.W.** 1977. *Wastewater Trearment*, Science Publishen Inc. New York, USA
- [42] **Erdoğan İ.**, 1989. *Atıksu arıtma sistemleri*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi, Ed. G. Kocasoy, İstanbul.
- [43] **Abollino, O., Aeeto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, K.**, 2003. Adsorption onheavy metals on Na-montmorillonite effect of pH and organie substanees, *Water Research*, **37** (3), 1619-1627.
- [44] **Goncaoglu, B., Yıldız, S., Apaydın, Ö.**, 2001. Katı atık depolama sahalarında geçirimsiz tabaka olarak kil bariyer kullanılması ve İstanbul depolama sahalarındaki uygulamalar. *10. Ulusal Kil Sempozyumu*, 19-22 Eylül, Konya.
- [45] **Sarız, K., Nuhoğlu, İ.**, 1992. *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği*, Anadolu Üniversitesi, Yayın No: 636, Eskişehir.
- [46] **Sarıkaya, Y.**, 2000. *Fizikokimya*, Ankara Üni. Fen Fakültesi, Ankara.
- [47] **Mench, M., Vangransveld, j., Divier, V., Clijster, D.**, 1994. Evaluation of metalmobility, plant availability and immobilization by chemical agents in alimed-silty soil, *Eviron Pollut.* **86**, 279-286.
- [48] **Samsunlu, A.**, 1999, Çevre Mühendisliği Kimyası, *Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları*, Dördüncü Baskı, İstanbul.
- [49] **Voutsas, D., Grimanis, A., Samara, C.**, 1997. Trace elements in vegatables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter, *Environ Pollut*, **94**, 325-335.

- [50] **Sadıç, E.**, 2008. Pirinç kabuğu külünden çeşitli silikatların üretilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [51] **Varol, D.**, 2006. Pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [52] **Bilgin, N.**, 2008. Pirinç kabuğu külünden üretilen magnezyum silikatın yüzey alanını etkileyen parametrelerin belirlenmesi ve kızartma yağı adsorpsiyonunda kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Polat Tuğrul YAZOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: Bilecik, 20.10.1986

Adres: Doğu m. Aydınlyolu c. Pendik/İstanbul

Lisans Üniversite: Anadolu Üniversitesi, 2004-2008

Yayın Listesi:

Hammaddeye uygulanan işlemlerin piroliz ürün verim dağılımına etkisinin incelenmesi, *Bitirme projesi*, 2008