



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİT-HİDROKSİAPATİT NANOKOMPOZİT
İLE ATIKSULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE
ÇİNKO GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

AHMET CANBAKIŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2018

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİT-HİDROKSİAPATİT NANOKOMPOZİT
İLE ATIKSULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE
ÇİNKO GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

AHMET CANBAKIŞ

Bu tez,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2018

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Ahmet CANBAKIŞ tarafından hazırlanan “MANYETİT-HİDROKSİAPATİT NANOKOMPOZİT İLE ATIKSULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ÇİNKO GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı bu tez, jürimiz tarafından 06/07/2018 tarihinde oy birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yağmur UYSAL (DANIŞMAN)

.....

Çevre Mühendisliği Bölümü

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hakan MORCALI (ÜYE)

.....

Çevre Mühendisliği Bölümü

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi İlknur ŞENTÜRK (ÜYE)

.....

Çevre Mühendisliği Bölümü

Cumhuriyet Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ahmet CANBAKIŞ

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

MANYETİT-HİDROKSİAPATİT NANOKOMPOZİT İLE ATIKSULARDAN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ÇİNKO GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI (YÜKSEK LİSANS TEZİ)

AHMET CANBAKIŞ

ÖZET

Ağır metaller, hem endüstriyel hem de yağmur sularında kirlilik yaratan önemli çevresel kirleticilerdir. Bunların doğada zamanla birikimi ve bozunumu ciddi zararlara yol açmaktadır. Bu ağır metallere birisi olan çinko, canlı organizmalar için gerekli olmasının yanı sıra, depresyon, letarji, artan susama isteği ve belirtilen sınırın üzerinde alınması halinde nörolojik semptomlara neden olduğu için diğer metal ve ametaller gibi toksik etki eder. Bu yüzden Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (ABD), içme suyu içerisinde bulunacak çinko için sınır değeri belirlemiştir. Bu sebeplerden dolayı doğaya salınmadan önce çinko içeren atıksuların çinko ve diğer ağır metallere arındırılması gerekmektedir. Bu sebeple, bu çalışmada atıksulardan ağır metal giderimi için kolay uygulanabilir ve etkili bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi kullanılmış; adsorbent olarak ise düşük maliyetli, yüksek stabiliteli, kolay kullanıma sahip, etkili bir sorpsiyon gücüne sahip olması nedeniyle manyetit hidroksiapatit nanokompozit adsorbenti seçilmiştir.

Kullanılan adsorbent laboratuvar şartlarında kimyasal olarak elde edilmiş, çinko içeren sulardan adsorpsiyonla farklı ortam şartlarında manyetit hidroksiapatit nanokompozitin çinko giderim etkinliği incelenmiştir. Adsorbentin karakterizasyonu için FTIR, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri laboratuvar şartlarında ortam sıcaklığında kesikli reaktörlerde orbital karıştırıcı yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde çinko giderimi için; en uygun pH, optimum adsorbent dozu, optimum başlangıç konsantrasyonu ve en iyi karıştırma süresi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda uygun koşullar altında adsorbentin çinko üzerindeki giderim verimi %96'lara ulaşmıştır.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda adsorbentin en iyi giderim yaptığı; pH değeri 6, optimum adsorbent dozu 6,25 g/L, optimum başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L, en uygun karıştırma süresi 30 dk olarak bulunmuştur. Bu değerlerde %96 gibi yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir. Bu ise manyetit hidroksiapatit nanokompozitin çinko üzerinde etkili bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, atıksu, çinko, manyetit-hidroksiapatit nanokompozit

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Temmuz / 2018

Danışman: Doç. Dr. Yağmur UYSAL

Sayfa sayısı: 69

REMOVAL OF ZINC FROM WASTEWATER USING NANOCOMPOSITE OF MAGNETIC HYDROXYAPATITE WITH ADSORPTION METHOD

(M.Sc. THESIS)

AHMET CANBAKIŞ

ABSTRACT

Heavy metals are reported to be important contaminants in both industrial and surface waters. These materials tend to accumulation in the environment and are not degraded in the nature easily. Thus, these toxic compound cause to serious damages on the organisms. Zinc is one of the these toxic heavy metal ions despite of being one of the essential elements for living organisms. The accumulation of the zinc ions in the tissues lead to depression, lethargy, increasing thirst and causes neurological symptoms that exceeds the specified limit. Therefore, World Health Organization (WHO) and United States Environmental Protection Agency (USEPA) have determined limit value for zinc in drinking water. Because of these reasons, zinc containing wastewater should be treated before discharging to environment. The adsorption method, which is an easily applicable and effective method for heavy metal removal from wastewater, has been selected in this study. Magnetite hydroxyapatite nanocomposite adsorbent has been chosen as an adsorbent because its low cost, high stability, easy to use, and effective sorption power.

In this study zinc removal was carried out by using magnetic hydroxyapatite nanocomposite by adsorption from zinc containing synthetic wastewater. The magnetite hydroxyapatite nanocomposite was chemically synthesized under laboratory conditions. FTIR, SEM and EDX analyzes were performed for the characterization of the adsorbent. The adsorption experiment was carried out in batch reactors at room temperature, and optimum pH, optimum adsorbent dose, optimum initial concentration and optimum mixing time were determined. As a result of these studies the best removal values were determined at pH of 6, optimum adsorbent dosage of 6.25 g/L, optimum initial concentration of 25 mg/L, optimum mixing time of 30 min. Zinc removal efficiency was obtained as 96% in this optimum conditions. This study has shown that the magnetite hydroxyapatite nanocomposite can be an effective adsorbent on the zinc removal.

Key words: Adsorption, magnetic hydroxyapatite, wastewater, zinc

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering, July / 2018

Supervisor: Doç. Dr. Yağmur UYSAL

Page Numbers: 69

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince değerli bilgileri ve tecrũbeleri ile tezimin her aőamasında bana destek olan ve yol gũsteren sayın Doç. Dr. Yağmur UYSAL 'a katkılarından dolayı teőekkũr ederim.

Tez çalıőmam boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen yũksek lisans arkadaőlarım Ahmet DİZLE ve Ertuğrul ATICI 'ya ve tũm arkadaőlarıma teőekkũr ederim.

Tez çalıőmam boyunca yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Berkin ŐSTŪNYILDIZ ve Elif Bahar DURAN 'a teőekkũr ederim.

Bu zamana kadar gelmemi sağlayan ve yaptığım her iőte benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili ve çok kıymetli aileme teőekkũrlerimi sunarım.

AHMET CANBAKIŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELER TABLOSU	vi
ŞEKİLLER TABLOSU	vii
1.GİRİŞ	1
2.ÇEVRE KİRLİLİĞİ VE ÇİNKO KİRLİLİĞİ	3
2.1.Su Kirliliği	3
2.1.1.Yüzey sularındaki kirlilik.....	3
2.1.2.Yeraltı sularındaki kirlilik.....	3
2.1.3.Termal su kirliliği	4
2.1.4.Tarımsal kirlilik	4
2.1.5.Endüstriyel kirlilik	4
2.2.Atıksu.....	5
2.3.Ağır Metaller	6
2.4.Çinko (Zn)	10
2.4.1.Çinkonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
2.4.6.Çinko kullanım alanları.....	11
2.4.7.Çinkonun insan sağlığına etkileri.....	13
2.4.8.Çinko gideriminde kullanılan arıtma yöntemleri	15
2.5.Adsorpsiyon Yöntemi	16
2.5.1.Adsorpsiyon türleri	17
2.5.2.Adsorpsiyon etkileyen faktörler.....	19
2.5.3.Adsorpsiyon izotermi.....	20
2.5.4. Adsorpsiyon kinetikleri.....	25
2.6. Hidroksiapatit	27
3)ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	29
4)MATERYAL VE METOD	31
4.1.Materyal.....	31
4.1.1.Kullanılan kimyasallar	31
4.1.2.Araç ve gereçler	31

4.2. Metod.....	32
4.2.1. Adsorbentin sentezlenmesi	32
4.2.2. Adsorbentin karakterizasyonu.....	32
4.2.3. Adsorpsiyon deneyleri	33
5) BULGULAR VE TARTIŞMA	34
5.1. FTIR Analizi.....	34
5.2. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozitin SEM Yüzey Analizi için Yapılan Çalışmalara Ait Bulgular	36
5.3. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozitin EDX Elemental Analizi için Yapılan Çalışmalara Ait Bulgular	40
5.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	44
5.3.1. pH etkisi	44
5.3.2. Adsorbent dozunun etkisi	46
5.3.3. Başlangıç çinko konsantrasyonunun etkisi	48
5.3.4. Süre çalışması	49
Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen optimum değerler Çizelge 5-1’de verilmiştir.	50
5.4. Adsorpsiyon İzotermi	51
5.4.1. Langmuir izotermi	51
5.4.2. Freundlich izotermi	52
5.4.3. Tempkin izotermi.....	53
5.4.4. Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi	54
5.4.5. Scatchard izotermi	55
5.4.6. Harkins-Jura izotermi.....	56
5.5. Adsorpsiyon Kinetikleri	58
5.5.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli	58
5.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli.....	59
5.5.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	60
6. SONUÇ	61
KAYNAKÇA	63
ÖZGEÇMİŞ	68

ÇİZELGELER TABLOSU

Çizelge 2-1. Su Kirleticilerinin Genel Tipleri	5
Çizelge 2-2. Çeşitli Endüstrilerin Atıksularındaki Ağır Metaller	8
Çizelge 2-3. Enzimlere Etki Eden Bazı Elementler	9
Çizelge 2-4. Çinkonun Bazı Fiziksel Özellikleri.	11
Çizelge 2-5. İçme Suyu İçin Verilen Çinko Sınır Değerleri	13
Çizelge 2-6. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine Göre Çinko Deşarj Limitleri.....	14
Çizelge 2-7. Hidroksiapatitin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	27
Çizelge 5- 1 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları	50
Çizelge 5-2. Adsorpsiyon İzoterm Deneyleri Sonuçları	57
Çizelge 5-3. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları Sonuçları	60

ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 2-1. Katı-Sıvı Adsorpsiyon Olayı.....	17
Şekil 4-1. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Öncesi FTIR Spektrumları.....	34
Şekil 4-2. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Sonrası FTIR Spektrumları.....	35
Şekil 4-3. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Öncesi Ve Sonrası FTIR Spektrumları Birleşik Gösterimi	35
Şekil 4-4. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Öncesi SEM Yüzey Analiz Görüntüleri.....	37
Şekil 4-5. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Sonrası SEM Yüzey Analiz Görüntüleri.....	39
Şekil 4-6. Adsorpsiyon Öncesi Manyetit-Hidroksit Nanokompozitin EDX Analizi.....	41
Şekil 4-7. Adsorpsiyon Sonrası Manyetit-Hidroksit Nanokompozit EDX Analizi	43
Şekil 4-8. pH'ın Çinko Giderimine Etkisi.....	44
Şekil 4-9. Adsorbent Dozunun Çinko Giderimine Etkisi.....	46
Şekil 4-10. Başlangıç Dozunun Çinko Giderimine Etkisi.....	48
Şekil 4-11. Zamanın Çinko Giderimine Etkisi	49
Şekil 4-12. Langmuir İzoterm Grafiği.....	51
Şekil 4-13. Freundlich İzoterm Grafiği	52
Şekil 4-14. Tempkin İzoterm Grafiği	53
Şekil 4-15. Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Grafiği	54
Şekil 4-16. Scatchard İzoterm Grafiği.....	55
Şekil 4-17. Harkins-Jura İzoterm Grafiği.....	56
Şekil 4-18. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli Grafiği.....	58
Şekil 4-19. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli Grafiği	59
Şekil 4-20. Partikül İçi Difüzyon Modeli Grafiği	60

KISALTMALAR

Zn : Çinko

N : Azot

K : Potasyum

Ca : Kalsiyum

Mg : Magnezyum

Bi : Bizmut

Sb : Antimon

Fe : Demir

Al : Alimünyum

Pb : Kurşun

Cd : Kadmiyum

Ni : Nikel

Cu : Bakır

Hg : Civa

As : Arsenik

Cr : Krom

Co : Kobalt

Mn : Mangan

NaOH : Sodyum Hidroksit

HCl : Hidroklorik Asit

°C : Santigrat Derece

MTA : Maden Tetkik Arama

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

EPA : ABD Çevre Koruma Ajansı

WHO : Dünya Sağlık Örgütü

mg/L : Miligram / Litre

1.GİRİŞ

Çevre kirliliği, ekolojik dengenin doğrudan veya dolaylı olarak zarara uğraması ve canlı popülasyonu üzerinde olumsuz hayati sonuçlar oluşturmalarına verilen genel addır. Ekolojik dengenin bozulmasının sebebi; hava, su ve toprak ortamlarında istemeyen maddelerin doğal olmayan bir şekilde bulunması sebep olmaktadır. Artan dünya nüfusu ve gelişen endüstriyel uygulamalar nedeniyle çevre kirliliği problemi önem kazanmıştır. Toplumların daha refah yaşama isteği yüzünden daha çok üreten ve daha çok tüketen bir toplum yapısı oluşmuştur. Artan üretim ve tüketim miktarlarından dolayı ürettikçe ve tükettikçe daha çok kirlilik meydana gelmektedir. Toplumlar hem katı hem de sıvı atık üretirler. Bu üretilen atıklar doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama ulaşır bu da çevre kirliliğinin artmasına neden olur. Her alıcı ortamın kabul edeceği ve kendi içerisinde seyreleme yoluyla baş edebileceği bir sınır vardır. Eğer ki atıklar bu sınırları aşacak şekilde arıtmaya tabi tutulmadan verilmeye devam ederse çevre kirliliği giderek artacak ve canlı yaşamını tehdit edecek seviyelere ulaşacaktır. Özellikle endüstriyel ölçekli atıkların doğaya bilinçsiz bir şekilde arıtılmadan verilmesi çevreyi ve ekolojik dengeleri daha çok etkileyecektir. Bunun yanı sıra bilinçsiz tüketilen tarım ilaçları ve tarımda suyun bilinçsiz bir şekilde kullanılması yine çevreyi olumsuz etkileyen unsurların başında gelmektedir.

Çevre kirliliği, hava, su ve toprak kirliliği olmak üzere bir çember şeklinde insanında içinde bulunduğu bir doğada oluşarak tüm ekosistemi etkileyen bir sorundur. İnsanlar bu kirliliklerin temel sebebi olmakla birlikte diğer canlı ve cansız varlıklar gibi bu kirliliklerin sonucu oluşan ekolojik dengesizlik ve sorunlardan doğrudan etkilenmektedir. Bu kirliliklerin oluşturduğu problemler bazen geri dönüştürülüp düzeltilebilirken bazen ise geri dönüşümü olmayan hasarlara yol açabilir. Çünkü oluşan her kirlilik tam olarak giderilemeyebilir, giderilse bile kalıntı bırakıp doğaya zarar vermeye devam edebilir. Bu yüzden en doğrusu çevreyi arıtmak ve düzeltmek değil hiç kirletmemek gerekir.

Hava su ve toprak kirlilikleri maddelerin doğada döngüsü gereği birbirlerini dönüştürür veya birbirlerini etkileyebilirler. Havadaki bir kirlilik yağış ile toprağa oradan da yeraltı sularına karışıp kirlilik etkisi göstermeye devam edebilir.

İnsanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için gerekli olan maddelerin başında gelen suyun korunması gerekir. Dünya genelinde insanların temininde en çok zorluk çektiği

şeylerin başında içilebilir temiz su kaynakları gelmektedir. İnsanlar ve diğer canlılar için bu kadar önemli ve sınırlı olan bir şeyi kirletmemiz israf etmememiz gerekmektedir. Çünkü Dünya yüzeyinin çoğu su ile kaplı olmasına rağmen tatlı su miktarı sadece % 2,5 civarındadır. Bu tatlı su kaynaklarının %10 'u evsel, %20 'si sanayi ve %70 'i ise tarım için kullanılmaktadır. Nüfus ile birlikte artan refah seviyesi ile her geçen gün su ihtiyacı ve kullanılan su miktarı artmaktadır. Bilinçsiz tüketim ve su kaynaklarının bilinçsizce kirletilmesi bu kaynakların giderek azalmasına neden olmaktadır.

2.ÇEVRE KİRLİLİĞİ VE ÇİNKO KİRLİLİĞİ

2.1.Su Kirliliği

Su kirliliği, deniz, okyanus, göl, nehir ve yeraltı suları gibi su barındıran alanlarda bulunmaması gereken veya normalinden fazla bulunan her türlü maddenin varlığında suyun ve su içerisindeki ekolojik yapının doğal dengesini bozan duruma verilen genel addır. Su kirliliği su içerisindeki canlı hayatı için önemli bir tehdit olmasının yanı sıra etrafındaki ekolojik sisteme de zarar verebilir. İnsanlarda olduğu gibi diğer birçok canlı içinde su oksijenden sonra gelen ve onlar için hayati öneme sahip bir öğedir. Bu yüzden bir alandaki su kirliliğe uğrarsa içerisindeki canlı popülasyonu ve ondan faydalanan diğer canlılar bundan olumsuz etkilenecektir (Manohan, 2000).

Su kirliliği, yüzey sularının kirliliği, yeraltı sularının kirliliği, termal su kirliliği, tarımsal kirlilik ve endüstriyel kirlilik olmak üzere beş başlıkta incelenmektedir.

2.1.1.Yüzey sularındaki kirlilik

Yüzey sularındaki kirliliğin asıl sebebi kentleşmedir. İnsan kökenli kentsel ve endüstriyel atıkları yüzey suları yoluyla taşınır. Taşınan bu suların insanların kullandıkları sulara karışma ihtimali vardır. Eğer ki bu atıklar insanların kullandıkları sulara karışırsa ciddi sağlık problemlerine yol açar.

Yüzey sularındaki kirliliğin etkileri çevre ve doğa açısından çok büyüktür. Yüzey suları ile taşınan atıklar toprakta verimsizliğe ve üretimde kalitesizliğe neden olur. Kirliliğin büyük boyutlara ulaşması durumunda yüzey sularında büyük birikimler oluşur. Bu birikimler yüzey sularında ışık geçirgenliğini azaltarak su içerisindeki bitki ve hayvanların güneş ışığından mahrum kalmasına neden olacağı için sualtı ekosistemi için hayati sonuçlarla son bulabilir. Ayrıca bu birikimler sualtında yaşayan balıkların solunum sistemi olan solungaçlarında birikerek ölmelerine neden olur. Biriken atıkları yağlı ise su yüzeyinde birikip su yüzeyine havadan oksijen geçmesine engelleyeceği için sudaki oksijen miktarı azalacaktır. Bu da yine sualtı ekosistemi için ölümcül sonuçlar demektir (URL-1).

2.1.2.Yeraltı sularındaki kirlilik

Yeraltı suları, toprak altında kayalar arasındaki boşluk ve gözeneklerde biriken suya verilen isimdir. Yeraltı sularının beslenme kaynağı yağmur suları, akarsular, göller, okyanus ve denizlerdir. Bu kaynaklarda bulunan sular sızma yoluyla toprak altına iner geçirimsiz bir

tabakaya ulaştığı anda orada birikmeye başlar bu boşluklarda birikerek yeraltı sularını oluşturur. Yeraltı suları bazen doğal yollarla bazen ise kullanım amacıyla insan eli ile toprak üzerine çıkarılır. Yeraltı sularındaki kirlilik insanları uzun vadede etkiler çünkü insanlar bu su ile direk temas kuramazlar. Ya kullanmak için ya da kendi imkanları ile yüzeye ulaşan yeraltı suları insanlar için tehdit oluşturmaya başlar. Fakat insanlar bu tatlı su kaynaklarından faydalanmak için devamlı kullanmaya çalışırlar. İnsanların faydalanmak istedikleri bu tatlı su kaynakları kirliliğe uğrarsa çıkarıldığında diğer sulardaki kirlilik gibi çevreye ve kullanan insanlara zarar verebilir (URL-1).

2.1.3.Termal su kirliliği

Termal kirlilik, suyun normal sıcaklığının değiştirecek bir uygulama yapılması ve suyun oksijen taşıma kapasitesinin düşmesine verilen addır. Genellikle endüstriyel kaynaklı olup, endüstride suyun soğutucu olarak kullanılması sonucu sıcaklığı değişen suyun tekrar alıcı ortama deşarjı sonucu oluşur. Termal olarak kirlenmiş su hiçbir işlem yapılmadan alıcı ortama deşarj edilirse alıcı ortamdaki suyun sıcaklığını değiştirecektir. Genellikle soğutucu olarak kullanılan su ısınmış olarak alıcı ortama verilir bu ise alıcı ortamdaki suyun sıcaklığını arttırıp suyun oksijen taşıma kapasitesini düşürecektir. Taşıdığı oksijen azalan su içerisindeki canlılar için ölümcül bir ortam olmaya başlayacaktır. Su içerisinde yaşayan canlıların oksijen kaynağı su olduğu için azalan oksijen miktarı ile canlılar oksijensiz kalmaya başlayacaktır. Ayrıca her canlının yaşayabildiği bir optimum sıcaklık vardır. Sıcaklığı değişen su içerisindeki canlılar bir anda farklı bir sıcaklıkla karşılaştıkları için ölüme kadar giden problemlerle karşılaşılabilir (URL-2).

2.1.4.Tarımsal kirlilik

Tarımda daha iyi verim elde etmek için kullanılan gübre, zirai ilaçlar ve diğer uygulamalar çeşitli birikme şekilleri ile önce bitkide birikip daha sonra onu tüketen canlılarda birikerek ciddi sağlık problemlerine dönüşebilir. Özellikle bu tarımsal ilaçlar ve gübreler bilinçsiz bir şekilde kullanıldığında sadece bitkide değil toprakta da kalıntı oluşturur. Topraktaki bu kalıntı şeklinde bulunan tarımsal ilaçlar ve gübreler yağmur ve sulama sularının etkisiyle toprak altına oradan da yeraltı sularına karışarak kirlilik oluşturur (URL-2).

2.1.5.Endüstriyel kirlilik

Endüstriyel işletmeler ve fabrikalar, üretim sırasında çeşitli kimyasallar ve ağır metaller içeren toksik ve kullanılmış su açığa çıkarırlar. Endüstriler tarafından açığa çıkarılan

bu kirlenmiş sular çevreyi en çok tehdit eden su kirliliklerinin başında gelir. İçerisindeki zehirli kimyasallar olabilir ve arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilirse verildiği ortamı ve etrafındaki canlı yaşamını tehdit eden bir sorun haline gelir. Ayrıca endüstriyel olarak kirlenmiş sular ağır metal ve renk içerebilir. Ağır metaller canlılar için toksik olduğundan direk olarak ölümcül sonuçlar doğurur. Renk ise suyun hem estetik açıdan kötü bir görüntüye sahip olmasına hem de ışık geçirgenliğini azalttığından alıcı ortam için diğer etmenlerde olduğu gibi ciddi problem oluşturduğu için yine önemli bir kirlilik parametresidir. Su kirleticilerinin genel tipleri Çizelge 2-1’de verilmiştir (Manohan, 2000).

Çizelge 2-1. Su kirleticilerinin genel tipleri

Kirleticinin Sınıfı	Önemi
İz elementler	Sağlık, Sucul biyom, Toksisite
Ağır metaller	Sağlık, Sucul biyom, Toksisite
Organik bağlı metaller	Metal geçişi
Radyonüklitler	Toksisite
İnorganik kirleticiler	Toksisite, Sucul biota
Algal besinler	Ötrofikasyon
İz organik kirleticiler	Toksisite
Pestisidler	Toksisite, Yabani hayat
Petrol atıkları	Yabani hayata etkileri, Estetik
Lağım, insan ve hayvan atıkları	Su kalitesi, Oksijen seviyesi
Patojenler	Sağlığa etkileri
Deterjanlar	Ötrofikasyon, Yabani hayat
Kimyasal kanserojenler	Kanser etkisi
Sedimentler	Su kalitesi
Tat, koku, renk	Estetik

2.2. Atıksu

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya atıksu denir. 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 (SKKY, 2004).

Sular, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik atıklar atıksularda kimyasal kirlilik yapar.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir:

Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir (SKKY, 2004).

2.3.Ağır Metaller

Son yıllarda artan teknolojik gelişmelerle birlikte, hayat şartları kolaylaşırken bunun yanında canlı yaşamını tehdit eden çevre kirliliği gibi sorunlar ortaya çıkmış hem canlılar hem de doğal yaşam için tehlike giderek artmıştır. Teknolojik gelişmelere paralel olarak endüstriyel faaliyetler artmış bunun sonucu olarak endüstrilerde kullanılan ağır metal miktarı artmış insan ve çevre üzerinde olumsuz etkiler tehlikeli boyutlara ulaşmıştır (Ozdes ve ark. 2014).

Ağır metaller; yeryüzünde doğal olarak bulunan, kolay bozulmayan veya yok edilmesi mümkün olmayan, genellikle yoğunluğu 5 g/cm³'den fazla olan, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etkiye sahip olabilen, çoğunlukla oksit, silikat, karbonat ve sülfür bileşikleri halindedir bulunan elementlerdir (Güven ve ark. 2004).

Hem insanlar için hem de diğer canlı yaşamını tehdit eden ve yüksek toksik özelliğe sahip ağır metallerin kullanıldığı bazı alanlar; madencilik, metal kaplamacılığı, yarı iletken üretimi, petrol rafinasyonu, maden cevherlerinin arıtılması, çöp yakma, radyoaktif madde, elektronik malzeme ve pil üretimi, boya, plastik ve gübre üretimleri, porselen sırlama ve cilalama gibi faaliyetlerdir (Jaishankar ve ark. 2014).

Her ne kadar metallerin yoğunlukları üzerinden hareketle canlı ve cansız sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya ve gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçek anlamda metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Bir elementin

yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır. Suyu kirleten ve topraktan suya geçen başlıca metaller; Na, K, Ca, Mg, Bi, Sb, Fe ve kısmen Al' dir. Endüstri ve evsel atıklar yoluyla suyu kirleten toksik metaller ise Al, Pb, Cd, Ni, Cu, Hg, As, Cr, Co, Mn ve Zn gibi metallerdir. En tehlikelileri Hg, Cd, Bi, Sb, Pb ve As' tir (Atilla, 2009).

Endüstriyel kaynaklı faaliyetler sonucu oluşan atıklar ve asit yağmurlarının toprağı dolayısı ile toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi nedeni ile ağır metaller öncelikle su kaynaklarına karışır. Su kaynaklarına karışan ağır metallerin konsantrasyonları seyrelme yolu ile bir miktar azalır ve su içerisindeki çeşitli anyonlarla çözünmeyen bileşikler oluşturarak su tabanında birikir. Ancak çöküntü tabakanın bu tür ağır metalleri adsorplama kapasitesi sınırlı miktardadır. Bu sebeble, su içerisindeki ağır metal konsantrasyonu sürekli artmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan genellikle asidik, zehirli, biyolojik oksijen ihtiyacı düşük ve inorganik karakterli atık sular bünyesinde çok miktarda değişik türlerde ağır metal iyonlarını barındırırlar. Bu nedenle atık suların doğaya, ağır metal kirliliği giderildikten sonra veya doğal ortamın tolere edebileceği seviyelere indirildikten sonra deşarj edilmesi gerekir (Jan ve ark. 2015). Çeşitli endüstrilerden ortaya çıkan atıksularda bulunan ağır metaller Çizelge 2-2'de verilmiştir (San, 2007).

Çizelge 2-2. Çeşitli Endüstrilerin Atıksularındaki Ağır Metaller (San, 2007)

	Krom	Bakır	Nikel	Demir	Çinko	Kalay	Kurşun	Kadmiyum	Alüminyum	Civa	Kobalt
Alüminyum									X		
Otomotiv	X	X	X	X	X	X	X	X			
Azotlu gübre	X				X						
Fosforlu Gübre				X					X		
Cam	X	X		X	X	X					
Çimento	X				X						
Deri	X										
Metal	X	X	X	X	X	X		X			
Petrol Rafineri	X	X		X	X		X				
Plastik Sentetik Madde					X						
Kağıt	X										
Termik enerji	X	X		X	X						
Çelik	X										
Tekstil	X										
Şarap	X	X			X		X	X			
Boya	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Asbest	X				X						

Ağır metal kirliliğinin oluşmasının en büyük nedeni antropojenik faaliyetler sonucu oluşan atıklardır. Ağır metaller, belli bir miktar canlı organizmasına besin, içme suyu ve solunum yolu ile girebilir (Serencam ve ark. 2014).

Bakır, çinko ve demir gibi bazı ağır metaller insan vücudunun yaşamını sürdürmesi için gereklidir, bunun yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda organizmaya alınmaları halinde toksik etki yaratabilirler. Kadmiyum, civa ve kurşun gibi ağır metaller ise insan vücudunda

hiçbir fonksiyona sahip değildir, çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı yaşamı üzerinde ölümcül sonuçlar doğurur. Bu türdeki ağır metaller biokümülatif özelliğe sahip olup canlı vücudunda birikerek maruz kalınan miktar ve ağır metal türüne bağlı olarak toksik etki yaratırlar (Febrianto ve ark. 2009).

Ağır metallerin canlı yaşamı üzerindeki oluşturdukları etkiler dikkate alındığında; organizmadaki kimyasal reaksiyonlara etki edenler, fizyolojik ve taşıma sistemlerine etki edenler, kanserojen ve mutajen olarak yapı taşlarına etki edenler, alerjen olarak etki edenler ve spesifik etki edenler şeklinde sınıflandırılabilir. Ağır metal kirliliğine maruz kalan insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, bazı organların işlevini yapamaması, çeşitli sakatlıklar ve hatta kanserojenik etkiler görülebilir (Carolin ve ark. 2017; Li ve ark. 2018).

Gerekli olan bu metal ve ağır metaller gerekli oldukları için az bulduklarında veya sınır değerlerin üzerinde alındıklarında toksik etki oluştururlar. Genellikle vitaminler ve enzimlerin yapısında bulunup görev alırlar. Enzim aktivitesini harekete geçiren veya düzenleyen bir roledirler. Enzimatik aktivitelerin düzenlenmesinde kofaktör olarak yer alırlar Enzimlere etki eden bazı elementler Çizelge 2-3'te verilmiştir (Güven ve ark. 2004).

Çizelge 2-3. Enzimlere etki eden bazı elementler (Güven ve ark. 2004)

Enzimler	Elementler
Amino peptidaz	Mg, Mn
Alkalin fosfataz	Zn
Aldehit oksidaz	Cu, Mo
Karboksi-peptidaz A	Co, Fe, Mn, Ni, Zn
Karboksi-peptidaz B	Co, Zn
Arginaz	Ca, Mg, Mn
Enolaz	Fe, Mn, Zn
Dipeptidaz	Ca, Mg, Ni
Sitokrom C oksidaz	Co, Cu
Nukleosit fosforilaz	Zn
Glukokinaz	Ca, Co, Mg, Mn, Zn
Glutamat dehidrogenaz	Zn
Fosfataz	Ca, Cu, Fe, Mg, Ni, Zn
Tiraminaz	Cu

2.4.Çinko (Zn)

Çinko günümüzde, bakır ve alüminyumdan sonra dünyada en fazla tüketilen ağır metaldir. Çinko doğal olarak çinko sülfür (ZnS) ve çinkokarbonat (ZnCO₃) şeklinde bulunur ve elde edilişi bunlarla gerçekleştirilir (DPT, 2005).

Hindistan dolaylarında M.S. 1000-1300 yıllarında çinko metal olarak kullanılmıştır. 14.yy. 'da ise ticari amaçla kullanmak için eritme işlemlerine tabi tutulduğu bilinmektedir. Çinko hakkında bilimsel çalışmalar yapan ilk kişi Paracelsus adlı kişi olduğu bilinmektedir (1490-1541). Çinkonun Avrupa'ya ilk girişi 17. yy. ve 18. yy. 'a denk gelmektedir. İlk çinko işlemek amacıyla kullanılan sistem 1730 yılında Çin'den Avrupa'ya getirilmiştir. İlk çinko işleme tesisi ise yıllık 200 ton üretim kapasitesine sahip olup İngiltere Bristol 'de kurulmuştur. Amerika Birleşik Devletleri'nde ilk çinko üretimi Washington'da yapılmıştır. Çinkonun bir endüstri şeklinde kurulması (1860) ise La Salle ve South Bethlehem'de olmuştur (DPT, 2001).

2.4.1.Çinkonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Çinko sülfür, karbonat ve oksitleri yüksek klorürlü sularda çözünür. Çinko sülfat tuzları ise çinko karbonat ve çinko hidroksit halinde hidrolize olma eğilimindedir. Doğada bulunan doğal sularda çinko konsantrasyonu azdır (DPT, 2005).

Çinko, periyodik cetvelde 2B grubunda yer alan gümüş renkli bir metaldir. Atom numarası 30 ve atom ağırlığı 64,39 g/mol 'dür. Düşük kaynama sıcaklığı göze çarpan bir özelliktir. Bu özelliği ısı işlem ile metal elde eden üretim tesislerinde işe yarar bir özelliktir. Elektrokimyasal potansiyel olarak demirden daha negatiftir. Bu özelliği sayesinde korozyon önleyici olarak kullanımı yaygındır (Dilekoğlu, 2003).

Eritilmiş haldeki çinko soğuk suya dökülürse süngere benzeyen geniş yüzeyli parçacıklar halinde donar. Çinko düşük sıcaklıklarda işlenemeyecek kadar kırılgan bir yapıya sahip metaldir. 100-150 °C arasında artık kırılgan değildir ve işlenebilir. 150 °C üzerinde ise yine kırılgan hale gelir ve 250 °C civarlarında dövme işlemi ile toz hale getirilebilir.

Çinko amfoter bir bir metaldir. Sıcaklık, çinkonun erime noktası üzerine getirilerek çinkonun buharlaşması sağlanır daha sonra buharlaşan çinko buharı soğutularak çinko sıvı halde elde edilmiş olur. Diğer bir elde edilme yöntemi ise ZnSO₄ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak elde edilmesidir (DPT, 2005).

Çinko, düşük sıcaklıklarda hava ile kolaylıkla etkileşime girer. Renginde matlaşma oluşur. Bazik karbonat $ZnCO_3$ ve $Zn(OH)_2$ 'den oluşan bir tabaka ile kaplanır. Erimiş haldeki çinko ısıtıldığı takdirde mavimsi bir alev yayarak yanar. Isıtılma devam ettiği sürece beyaz renkte çinko oksit (ZnO) salınımı yapar (DPT, 2005). Çinkonun diğer fiziksel özellikleri Çizelge 2-2. 'de verilmiştir.

Çizelge 2-2. Çinkonun bazı fiziksel özellikleri (DPT, 2005).

Erime Sıcaklığı	419 °C
Kaynama Sıcaklığı	906 °C
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Kafer Parametreleri (%99.99 Zn)	a=2.66 Å, b=4.936 Å, c/a=1.856
Yoğunluk	20°C'de 7.14 g/cm ³ , Erime sıcaklığında 9.56 g/cm ³
30°C'de Sıkıştırılabilirlik Katsayısı	$\beta = 1.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$
Burulma Modülü	F= 3935 kg/mm ² (20°C)
Elastiklik modülü	E= 10000 kg/mm ² (20°C)
Isı Kapasitesi	25,390 J/(mol·K) (25 °C)
Buharlaşma Isısı	123.6 kJ/mol
Isı İletkenliği	116 W m ⁻¹ K ⁻¹ (0°C)
Isıl Genleşme	30,2 µm/(m·K) (25°C)
Mineral Sertliği (Mohs)	2.5
Spesifik Elektrik İletkenliği	16.82 m ohm ⁻¹ mm ² (25 °C)
Süper İletkenliğe Geçiş Sıcaklığı	0.905 K (20°C)
Yüzey Gerilimi (%99.99 Zn)	790 mN/m (500°C)

2.4.6.Çinko kullanım alanları

Çinko oksit kullanım alanları yıllar içinde önemli değişikliğe uğramıştır. Buna örnek verecek olursak 1970'li yıllarda foto iletken ürün şeklinde fotokopi kağıt üretiminde ve boya üretiminde beyaz renk verici olarak kullanılırken, mevcut durumda kauçuk üretiminde, seramik endüstrisinde ve gaz ve petrol üretim ve eldesi işlemleri yapılırken kullanılmaktadır (Sayyadnejad ve ark. 2008).

Son yapılan tespitlere göre değerlendirildiğinde ZnO; led yapımında, elektronik sistemlerde transfer ve rezistans yapımında, güneşten enerji elde edilen sistemlerde ve hafıza

sistemlerinde önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Ellmer ve ark. 2008). Mevcut durumda kullanıldığı başlıca alanlar ve kullanım şekilleri aşağıda belirtilmiştir.

- Kauçuk
- Seramik ve Beton
- Plastik ve Yer Kaplama Malzemesi
- Boya ve Kaplama
- Kozmetik
- Ağız ve Diş Sağlığı Alanı
- Kükürt Giderimi
- Doğalgaz ve Petrol Kuyusu Sondaj Sıvısı
- Gübre, Hayvan Yemi ve Takviye Besinde Kullanımı (Ellmer ve ark. 2008).

2.4.6.1.Kimyasal sentezde kullanımı

Çinko borat, son zamanlarda yangın geciktirici bir madde olarak sektörde büyük ilgi görmektedir ve sektörde kullanımı giderek artmaktadır. Çinko boratın bu alanda kullanımı dışında mantar ve böcek ile mücadelede ahşap koruma maddesi, bor silikat üretiminde ham madde ve seramik üretim sektöründe ergime noktasını düşürmekte kullanım alanı bulunmaktadır. Çinko boratın üretiminde ise borik asitle birlikte çinko oksidin reaksiyonu temel işlemdir (Ayar 2007).

2.4.6.2.Diğer kullanım alanları

Çinko oksit diğer kullanım alanları ve uygulamaları özel kağıtların kaplanması, yüksek basınç ile üretilen laminat ve duvar kağıdı üretimidir. Çinko oksit kağıt kaplama işinde yapışkanlık özelliğini arttırabilir. Çok daha saf olan çinko oksit foto-iletken özelliğe sahiptir. UV ya da radyasyon uygulaması yapıldığı sürece deşarj olabilir yani negatif elektrostatik yükleri tutmaktadır. Bu özelliğinden dolayı 1965-1985 seneleri arasında, elektrostatik fotokopi yapılırken kullanılan kağıt üretilirken kullanılmıştır. Son yıllarda ise reçineyi bağlayıcı ile çinko oksit karışımı kaplama kağıt üretiminde kullanılmaktadır (ASTM Standards, 2006).

Korozyon azaltıcı olarak, metal parçaların korozyona karşı dayanıklı hale getirilmesinde gaz ve sıvılara eklenerek kullanılmaktadır. Çinko oksit hidrojen gazı ile birlikte su moleküllerinin indirgenmesi işleminde inhibe edici ve katodik inhibitör gibi davranış sergiler. Bu sergilediği davranış ile birlikte korozyon oluşumunu yavaşlatır. Buna örnek verecek

olusak alüminyumdan üretilmiş alkali pilde, çinko oksit alimünyum anotun korozyona uğraşmasını inhibe edebilmektedir (Wang ve ark. 2010).

Çinko oksit, farklı tür mantarların üremesinin kontrolünde katkı maddesi olarak kullanım alanı bulmaktadır. Çinko oksit doğrudan mantar yok edici özellik göstermez tam olarak bir fungistat olduğu için, bu türdeki bir boya dış cepheye uygulandığı zaman yüzey üzerinde küf şeklindeki mantarların üremesini engelleyici rol oynar. Fungistat etki göstermesi yüzölçümüne bağlıdır arttıkça artar. Çinko oksit spor yapısının çimlenip büyümesini durdurur. Fakat spor hücrelerinin ölümüne neden olmaz veya daha uygun ortama girdikten sonra çimlenmesine engel olamaz. Bu yüzden çinko oksite ek olarak mantar öldürücü diğer maddeler ek yapılabilir (Wang ve ark. 2010).

2.4.7.Çinkonun insan sağlığına etkileri

Çinkonun insan organizmasının işlevlerine yerine getirebilmesi için gerekli olmasının yanı sıra fazla miktarlarda çinkonun metabolizmada bulunması bazı sağlık problemlerine yol açabilir. Diğer ağır metallere göre daha az toksittir ama yine de çinkonun fazla alınması durumunda mide krampları, su eksikliği, uyuşukluk, baş dönmesi, ciltte alerji, mide bulantısı, kusma gibi bilinen sağlık sorunları oluşturduğu bilinmektedir. Sürekli olarak çinkoya maruz kalınması durumunda pankreasa zarar verebilir, protein metabolizması bozulabilir ve damar sertliğine yol açabilir. Ayrıca çinkonun böbrek yetmezliğine neden olduğu vakalara rastlanmıştır (Uraz, 2015). Bazı içme suyu standartlarına göre izin verilen çinko sınır değerleri Çizelge 2-5 'te verilmiştir.

Çizelge 2-5. İçme suyu için verilen çinko sınır değerleri

İçme Suyu Standartları	TSE	USEPA	WHO
İzin Verilen Maksimum Çinko Miktarı (mg/L)	5	5	3

Çizelge 2-6. Su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre çinko deşarj limitleri (SKKY)

SEKTÖR	Komp. Num. 2 Saatlik (mg/L)	Komp. Num. 24 Saatlik (mg/L)
Tablo 7.1: Sektör: Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği)	3	-
Tablo 7.4: Sektör: Maden Sanayii (Seramik ve Toprakdan Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri)	3	-
Tablo 9.7: Sektör: Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri (Kapalı Devre Çalışan Endüstriyel Soğutma Suları)	4	-
Tablo 10.7: Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)	12	10
Tablo 11.03: Sektör: Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1	0.5
Tablo 14.5: Sektör: Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri)	4	3
Tablo 14.12: Sektör: Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1	0.5
Tablo 15.1: Sektör: Metal Sanayii (Demir-Çelik Üretimi)	-	4
Tablo 15.2: Sektör: Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	5	3
Tablo 15.3: Sektör: Metal Sanayii (Galvanizleme)	5	-
Tablo 15.4: Sektör: Metal Sanayii (Dağlama İşlemi)	5	-
Tablo 15.5:Sektör: Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama)	3	-
Tablo 15.7: Sektör: Metal Sanayii (Sıcak Galvanizleme Çinko Kaplama)	5	-
Tablo 15.10: Sektör: Metal Sanayii (Akü İmalatı, Stabilizatör İmali, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı ve Benzeri.)	5	-
Tablo 15.11: Sektör: Metal Sanayii (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)	2	-
Tablo 15.12:Sektör: Metal Sanayii (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)	3	-

Tablo 15.13: Sektör: Metal Sanayii (Metal Cilalama ve Vernikleme Tesisleri)	3	-
Tablo 15.14: Sektör: Metal Sanayii (Laklama/Boyama)	3	-
Tablo 15.15: Sektör: Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)	5	-
Tablo 15.17: Sektör: Metal Sanayii (Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme)	5	-
Tablo 18.2: Sektör: Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet ve Benzeri Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	2	-
Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri Ve Sektör Belirlemesi Yapılmayan Diğer Sanayiler)	5	-
Tablo 20.6: Sektör: Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	5	-

2.4.8.Çinko gideriminde kullanılan arıtma yöntemleri

2.4.8.1.Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, çözülmüş ve askıda katı maddelerin fiziksel durumunu değiştirmek ve tortulaşma yoluyla uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak için kimyasalların eklenmesini içerir. Metallerin çoğu için kimyasal çöktürme kullanılmaktadır. Yaygın çöktürücüler arasında hidroksit (OH^-) ve sülfür (S^{2-}) bulunur. Metaller, kireç veya kostik ilavesiyle minimum bir pH çözünürlüğüne kadar metal hidroksitler olarak yaygın olarak çöktürülür. Ancak, bu yöntem çok düşük konsantrasyonlarda metal iyonları bulunan büyük çözeltiler için uygun değildir. Ağır metallerin uzaklaştırılmasında kireç ve sodalı (NaOH) metallerin hidrür oksitleri çöktürülür. Metallerin çöktürülmesinde kullanılan pıhtılaştırıcıların, kimyasal ve polielektrolitlerin çoğunun maliyeti, geleneksel yöntemlerde, işlemi ekonomik olarak itici hale getirmektedir. Çöktürme, pıhtılaştırıcı maddelerin kullanımına rağmen uzun süre çökeltme süreleri gerektirmekle birlikte, çoğu zaman bertaraf edilmesi ve genellikle tehlikeli olması nedeniyle büyük miktarlarda çamur üretmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003).

2.4.8.2.İyon değiştirme yöntemi

İyon değişimi, belirli bir türün iyonlarının çözelti içinde farklı bir türün iyonları tarafından çözünmez bir değişim malzemesinden uzaklaştırıldığı bir birim işlemdir. Metallerin değişimi için kullanılan malzemeler arasında zeolitler, zayıf ve güçlü anyon ve katyon reçineleri, kenetleme reçineleri bulunur. İyon değişim süreçleri yüksek pH'a

bağımlıdır. Çözelti pH'ı, mevcut metal türleri ve değiştirici iyonlar ve reğine arasındaki etkileşim üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İşletme ve atık su koşulları, reğinenin, pH'ın, sıcaklığın, diğer iyonik türlerin ve kimyasal arka planın seğiciliğini belirler. Oksitleyicilerin, parçacıkların, çözücülerin ve polimerlerin varlığı iyon değiştirme reğinelerinin performansını etkileyebilir (Eckenfelder, 2000).

2.4.8.3.Ters osmoz yöntemi

Ters osmoz, gelişmiş giderimden sonra kalan atık sudan çözünmüş bileşenlerin uzaklaştırılması için kullanılır. Farklı çözünen konsantrasyonlara sahip olan iki çözelti yarı geçirgen bir zar ile ayrıldığında, membran boyunca kimyasal potansiyelde bir fark bulunacaktır. Su, düşük konsantrasyon tarafından daha yüksek konsantrasyon tarafına kadar membran boyunca yayılma eğiliminde olacaktır. Sonlu hacme sahip bir sistemde, basınç farkı, kimyasal potansiyel farkını dengeleyene kadar devam eder. Bu dengeleme basıncı farkı ozmotik basınç olarak adlandırılır ve çözünen özelliklerin, konsantrasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. (Metcalf ve Eddy, 2003).

2.4.8.4.Ultrafiltrasyon yöntemi

Ultrafiltrasyon teknolojileri, atık su arıtma ve su yeniden kullanım sistemlerinde çeşitli şekillerde kullanılabilir. Ultrafiltrasyon, arıtım kimyasallarının miktarını azaltabilir, daha küçük alan gereksinimlerine sahip olabilir ve iş gereksinimlerini azaltabilir. Aksine bu yöntemde daha fazla elektrik kullanılır, ön işlemeye ihtiyaç duyulabilir, membranların değiştirilmesi gerekir (Eckenfelder, 2000).

2.4.8.5.Elektrodiyaliz yöntemi

Elektrodiyaliz işleminde, bir çözeltinin iyonik bileşenleri yarı geçirgen iyon seçici zarların kullanılmasıyla ayrılır. Bu işlem, sürekli veya parti modunda çalıştırılabilir. Atıksu tadilatı için elektrodiyaliz prosesi ile ilgili problemler, membran yüzeyinde düşük çözünürlükte tuzların kimyasal olarak çökeltmesini içerir. Membranın kirlenmesini azaltmak için, kimyasal çökeltmeden önce olası bir şekilde aktifleştirilmiş karbon ön-işlemesi ve bir çeşitli multimedya filtrasyonu gerekli olabilir. Elektrolitik işlem, metal atıklarının tam ölçekli olarak işlenmesinde geniş çapta kullanılmamıştır (Metcalf ve Eddy, 2003).

2.5.Adsorpsiyon Yöntemi

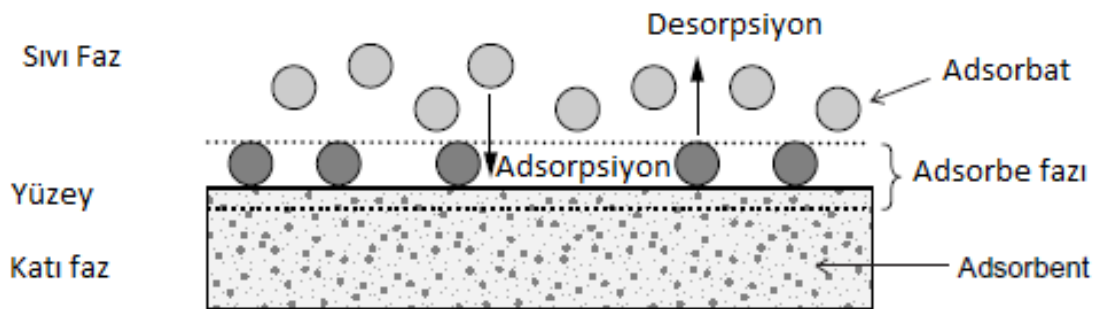
Adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde yüzeyi üzerinde ya da iki değişik faz arasında bulunan ara yüzey üzerinde madde yoğunluğunun artması veya başka bir deyişle

moleküllerin temasta buldukları yüzeyle arasındaki çekim kuvvetine bağımlı olarak, diğer yüzeyle birleşmesi olayına verilen addır. Bu işlem, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı gibi iki farklı veya aynı iki faz arasındaki arayüzeyde oluşabilir (Hamutoğlu ve ark. 2012).

Yüzey üzerinde yoğunluğu artmış olan maddeye adsorplanmış madde yani adsorbat, adsorplayan maddeye ise adsorbent veya adsorplayıcı madde olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon, tersine işleyebilen yani tersinir olabilen bir işlemdir ve denge halinden bahsedilebilir. Desorpsiyon, adsorpsiyon işleminde gerçekleşen olayın tersine işlemesi yani adsorplanarak adsorbent yüzeyine tutunmuş maddenin tutunduğu yüzeyden ayrılması olarak tanımlanabilir. Adsorbentın geri kazanımı yoluyla tekrar kullanılabilir (Hasret, 2010).

Endüstriyel amaçla kullanılabilen adsorbentlerin elverişliliğini kısıtlayan bazı unsurlar;

- Çok miktarlarda bulunabilmesi,
- Fiziksel olarak yapısının sağlam olması ve adsorpsiyon esnasında ortam şartlarında çözünmemesi,
- Maliyet açısından uygun olması,
- Askıdaki adsorbat maddenin adsorbent maddeden kolay ayrılıyor olması,
- Değişik kimyasallarla reaksiyona girdiği zaman toksik madde oluşturmaması,
- Bir karışım içerisinde giderilmek istenen maddeye karşı seçici davranması,
- Adsorplama kapasitesinin yüksek olması,
- Adsorbentın tekrar kullanılabilir olması olarak sıralanabilir (Haşimi, 2006).



Şekil 2-1. Katı-Sıvı Adsorpsiyon Olayı

2.5.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorbent ile adsorban madde arasındaki bağlanma türüne bağlı olarak, adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilir.

2.5.1.1.Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel sorpsiyonda, elektron değişimi olmaz. Adsorbat, zayıf Van Der Waals kuvvetleri tarafından yüzeye tutulur ve yaklaşık olarak aynı adsorpsiyon ısısı ile çoklu tabakalar oluşturulabilir. Inglezakis ve Pouloupoulos'a (2006) göre, fizisorpsiyon ısısı en az birkaç kcal / mol'dür ve bu nedenle bu tür adsorpsiyon sadece daha düşük sıcaklıklarda stabildir (Everett ve Koopal, 1971), bazı fizisorpsiyon özelliklerini tanımladı. Bunlar;

- Adsorbentin belirli geometrik veya elektronik özelliklerinden kaynaklanan herhangi bir katı-sıvı sisteminde fizyolojik olarak meydana gelir.
- Adsorbe edilen türler, kimyasal olarak sıvı fazdakilerle aynıdır. Bu nedenle sıvının kimyasal yapısı adsorpsiyon ve devamında oluşacak desorpsiyon ile değişmez.
- Adsorbat ve adsorban molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi, adsorbentin yoğunlaştığı enerji ile aynı büyüklük derecesine sahiptir.

2.5.1.2.Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, özgül yüzey bölgeleri elektronlar, çözünen moleküller ile değiş tokuş edilir ve sonuç olarak bir kimyasal bağ oluşur. Kemisorpsiyon, fizisorpsiyondan çok daha güçlü ve daha karardır. Inglezakis ve Pouloupoulos'a (2006) göre, sadece tek bir moleküler katman kemisorpsiyonda adsorbe edilebilir. Kemisorpsiyonu tanımada yararlı olan bazı özellikler aşağıdaki gibidir:

- Elektronik durumdaki değişiklikler uygun fiziksel yollarla ölçülebilir.
- Tutunma kimyasal yapısı yüzey ayrışmasıyla değiştirilebilir. Orijinal türler desorpsiyon ile geri alınamaz.
- Bir katı ve bir akışkan arasındaki kimyasal reaksiyondaki enerji değişimi ile birlikte kimyasallık enerjisi aynı büyüklük derecesine sahiptir.
- Kemisorpsiyondaki temel adım genellikle aktivasyon enerjisini içerir; adsorpsiyon için aktivasyon enerjisinin büyük olduğu yerlerde, gerçek denge yavaşça veya pratikte hiç sağlanamaz.
- Adsorbe edilen moleküller, valans bağları ile yüzeye bağlandıkça, genellikle yüzeyde belirli adsorpsiyon bölgelerini işgal edecek ve sadece bir tane kemisorbed molekülü tabakası oluşacaktır (Everett ve Koopal, 1971).

2.5.1.3.İyonik adsorpsiyon

Belirlenmiş bir iyonun katı yüzeylerinde tutunmasının elektrostatik çekim kuvvetleri ile olması şeklinde açıklanabilir. Bazı katılar ve elektrolit çözeltiler arasında iyonların tersinir bir biçimde değişmesine iyon değişimi denir. İyon değişim süreci adsorpsiyondan daha kompleks bir süreç olmasına rağmen, genel yöntemler ve bulunan sonuçlar benzerlik göstermektedir (Weber, 1972).

2.5.2.Adsorpsiyon etkileyen faktörler

2.5.2.1.Yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzey fenomendir; bu nedenle, adsorpsiyonun kapsamı, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Weber (1972) yüzey alanını “adsorpsiyon için mevcut olan toplam yüzey alanının bir kısmı” olarak tanımlamıştır. Crank'e (1956) göre, adsorpsiyon oranı, adsorban partiküllerinin çapının tersinin bir fonksiyonu ile monotonik bir artış sergilemelidir. Crank (1956), ‘tutma mekanizmasının, gözenekli olmayan bir adsorbanın dış bölgelerinde adsorpsiyondan biri olması durumunda, oranın belirli bir adsorban kütlesi için çapın ilk gücü ile karşılıklı olarak değişmesi gerektiğini belirtmiştir. Bu ters ilişki, aynı zamanda, iç yüzey alanlarına nakil oranının, bir dış direnç, yani, film taşınması tarafından kontrol edildiği zaman, gözenekli adsorbanlar için de geçerlidir. Tersine, parçacık içi taşınmanın sorpsiyon oranını kontrol ettiği durumlarda, varyasyon çapın daha yüksek bir gücünün tersi ile olmalıdır (Crank, 1956).

2.5.2.2.Adsorbat yapısı

Çözünürlük-adsorpsiyon ilişkileri, adsorpsiyon meydana gelmeden önce bir çeşit solüt-çözücü bağının kırılması gerekliliğinin kabul edilmesiyle açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse, çözücü-çözücü bağı o kadar güçlüdür ve adsorpsiyon derecesi o kadar küçüktür (Güzide, 2011).

2.5.2.3.Başlangıçtaki adsorbat dozu

Adsorpsiyon kapasitesi ve hızındaki değişim çözeltide bulunan adsorbat miktarına bağlıdır. Farklı yoğunluklarda, birim hacime düşen adsorbat miktarı farklılık göstereceğinden adsorbent tarafından adsorplanan adsorbat miktarı da değişecektir. Değişik adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığı zaman başlangıçtaki derişimin etkisi de farklı olacaktır (Güzide, 2011).

2.5.2.4.pH

Adsorpsiyonun meydana geldiği bir çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonun derecesini etkileyebilir. Hidrojen ve hidroksit iyonları oldukça güçlü bir şekilde adsorbe olduğu için, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Weber (1972), “tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonunun, azalan pH ile arttığını iddia etmiştir. Birçok durumda bu, adsorbatın yüzeyindeki negatif yüklerin, artan hidrojen iyonu konsantrasyonu ile nötrleştirilmesinden, dolayısıyla difüzyonun engellenmesinin azaltılmasından ve adsorbatın aktif yüzeyinin daha fazlasının temin edilmesinden kaynaklanabilir (Weber, 1972).

2.5.2.5.Sıcaklık

Weber (1972) “adsorpsiyon reaksiyonlarının normalde ekzoterm olduğunu; Böylece adsorpsiyonun derecesi genellikle azalan sıcaklık ile artar”. Adsorpsiyon ısı, ΔH , adsorpsiyonun meydana geldiği bir sistemin ısı içeriğindeki değişim olarak adlandırılır. Weber'e (1972) göre, ΔH parametresi, adsorpsiyon için denge kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı olarak tanımlanabilir ve E_a (aktivasyon enerjisi), adsorpsiyon oranı olarak tanımlanabilir.

2.5.2.7.Adsorbentin özellikleri

Adsorbentin fiziksel ve kimyasal yapısı adsorpsiyon hızı ve verimini etkileyen önemli bir faktördür ve doğrudan etkilidir. Adsorbentin sahip olduğu yüzey alanının büyüklüğü ve tanecik yapısının küçüklüğü adsorpsiyon verimini etkileyen unsurlardır. Yüzey alanının artması ve tanecik boyutunun küçülmesi adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir.

2.5.2.8.Temas süresi

Adsorpsiyon olayında adsorbatın adsorbent yüzeyinde tutunması için belirli bir süre gerekmektedir. Adsorbatın yüzeyde tutunması için gerekli temas süresi arttıkça adsorpsiyon verimi artacaktır ve belirli bir süre sonunda ise artık artış gözlemlenmeyecek ve sabitlenecektir. Adsorpsiyon uygulamasında belirlenecek en önemli kriterlerden birisi en uygun temas süresinin tespit edilmesidir.

2.5.3.Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon olayı, katı bir yüzeyin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında değerli bilgiler verir ve adsorpsiyon izotermi ile temsil edilir. Buhar-katı sistem söz konusu olduğunda, izoterm genellikle adsorbe edilen miktar (V) ile sabit bir sıcaklıktaki (T) adsorbatın denge buhar basıncı (P) arasındaki ilişki ile ifade edilir.

$$V = fT.(P) \quad (2.1)$$

Diğer taraftan, sıvı-katı bir sistem durumunda, buhar basıncı yerine bir çözelti içindeki adsorbatın I konsantrasyonu kullanılır.

$$V = fT.I \quad (2.2)$$

Sabit bir basınçta veya sabit bir miktarda adsorbe edilen moleküllerde elde edilen diğer ifadeler aşağıdaki gibi verilmiştir (Chikazawa ve Takei 2006).

$$V = fp.(T) \quad (2.3)$$

$$V = fV.(T) \quad (2.4)$$

Lowell ve ark. (2004) adsorpsiyon izotermelerini şöyle açıkladı;

Tersine çevrilebilir tip I izoterm, Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak kolayca açıklanabilir. Adsorpsiyon sadece birkaç moleküler katmanla sınırlı olduğunda tip I izoterm elde edilir. Bu duruma, sınırlayıcı bir miktara olan asimptotik yaklaşımın, tüm yüzey alanlarının işgal edildiğini gösterdiği kimyasansyonda rastlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, mikro gözenekli materyaller üzerinde elde edilen sorpsiyon izotermi genellikle tip I'dir. Mikropore dolumu ve bu nedenle dar gözenek genişliği ve yüksek adsorpsiyon potansiyeli nedeniyle nispeten düşük basınçlarda yüksek alımlar gözlemlenir. Sınırlayıcı alım, iç yüzey alanından ziyade erişilebilir mikropor hacmi tarafından yönetilmektedir.

Tip II Adsorpsiyon İzotermi, Langmuir adsorpsiyon modelinden büyük sapma gösterir. Tip II sorpsiyon izotermi, tipik olarak, sınırsız tek tabakalı çok katmanlı adsorpsiyonun meydana gelebileceği gözenekli olmayan veya makro gözenekli adsorban durumunda elde edilir. İzotermin bükülme noktası veya dizine B noktası denir. Bu nokta, tek tabakalı kapsama alanının tamamlandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun meydana geldiği aşamayı gösterir.

Tip III adsorpsiyon izotermi ayrıca Langmuir modelinden büyük sapma gösterir. Tersinir tip III izoterm, tüm aralığı boyunca P/P_0 eksenine dışbükeydir ve bu nedenle bir B noktası sergilemez. Bu, çekici adsorbütör madde etkileşimlerinin nispeten zayıf olduğunu ve adsorbat-adsorban etkileşimlerinin önemli bir rol oynadığını gösterir.

Tip IV izotermi tipik olarak mezo gözenekli materyaller içindir. Bu tip IV izotermin en karakteristik özelliği, gözenek yoğunlaşmasının ortaya çıkmasıyla ilişkili olan histerez ilmiğidir. Bir dizi yüksek P/Po üzerindeki sınırlayıcı alım, tam gözenek dolumunu gösteren, izotermin bir platosunda sonuçlanır. Tip IV'ün ilk kısmı, tip II izoterminde olduğu gibi tek tabakalı çok katmanlı adsorpsiyona bağlanabilir.

Tip V izoterm gözenek yoğunlaşması ve histerez gösterir. Bununla birlikte, tip IV'ten farklı olarak, bu sorpsiyon izoterminin başlangıç kısmı, adsorban ve adsorbat arasındaki nispeten zayıf çekici etkileşimleri gösteren tip III adsorpsiyon izotermi ile ilgilidir.

Tip VI izoterm, özellikle küresel olarak simetrik olmayan, polar olmayan yüzermeyle, düzgün, gözeneksiz bir yüzey üzerinde adım adım çok katmanlı adsorpsiyonu temsil eden özel bir durumdur. Basamakların keskinliği, adsorban yüzeyinin, adsorbatın ve sıcaklığın homojenliğine bağlıdır (Lowell ve ark. 2004).

Spesifik sistemde, bir fazdan diğerine bir madde adsorpsiyonu, sistem dengeye ulaştığında fazlar arasında bu maddenin termodinamik olarak tanımlanmış bir dağılımına yol açar. Bu dağılım, çözelti fazında kalan maddenin kalıntı denge konsantrasyonunun (C_e) bir fonksiyonu olarak, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen madde miktarı olarak ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonu ile adsorpsiyonun fonksiyonel denge dağılımını tanımlar.

Deneyisel izotermi kullanarak, belirli bir uygulama için işlemin fizibilite değerlendirmesi tarif edilebilir, en uygun adsorban seçilebilir ve adsorban dozaj gereksinimleri belirlenebilir. Ayrıca, analiz için modelleme prosedürünü tahmin etmek ve adsorpsiyon sistemlerini tasarlamak için deneyisel izotermi kullanılmıştır. Genel olarak, adsorpsiyon izotermi, adsorbatların adsorbanlarla nasıl etkileşime gireceğini anlatmaktadır. Adsorpsiyon izoterm ilişkisini tanımlamak için çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir (Juang ve ark. 1997).

2.5.3.1.Langmuir izotermi

Bu model başlangıçta gazların katı maddelere adsorpsiyonu için geliştirilmiştir. Langmuir denklemi bazı varsayımlara dayanmaktadır. Bu varsayımlara göre, adsorpsiyon enerjisi sabit ve yüzeyden bağımsızdır. Bu, adsorpsiyonun, adsorbat moleküller arasında hiçbir etkileşime sahip olmayan lokalize bölgelerde meydana geldiği anlamına gelir. Yüzey tek katmanlı bir adsorbat ile kaplandığında maksimum adsorpsiyon oluşur (Weber, 1985).

Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle temsil edilir.

$$C_e/q_e = 1/Q_0 K_L + C_e/Q_0 \quad (2.5)$$

C_e , dengede sıvı fazı konsantrasyonu (mg/L),

q_e , adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen çözünen miktar (mg/g),

K_L , Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

Q_0 , Mevcut katı alanların tam kapsamına karşılık gelen faz konsantrasyonu (mg/g)

İzoterm, denklemde aşağıda tanımlandığı gibi boyutsuz bir sabit ayırma faktörü olan “ R_L ” terimiyle sınıflandırılabilir.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (2.6)$$

C_0 , Başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

K_L , Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

R_L , Boyutsuz sabit.

R_L değeri, izotermin olumsuz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L = 1$), olumlu ($0 < R_L < 1$) ya da geri döndürülemez ($R_L = 0$) tipini gösterir (Juang ve ark, 1997).

2.5.3.2.Freundlich izotermi

Freundlich izoterm denkleminin farklı adsorpsiyon potansiyeline sahip alanlardan oluşan heterojen bir yüzeye sahip olduğu varsayılmaktadır. Freundlich izotermine göre, her bir alan türünün adsorbe molekülleri olduğu varsayılmaktadır (Perry ve Green, 1984).

Freundlich izotermi genel denklemi aşağıdaki gibidir;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Freundlich denklemi temel olarak ampiriktir, ancak genellikle veri açıklaması için bir araç olarak yararlıdır. Veriler genellikle denklemin logaritmik formuna uydurulur. O ise şu şekildedir;

$$\log q_e = \log K_F + \log C_e / n \quad (2.8)$$

C_e , Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

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

K_F , Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücü(mg/g),

n , Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir.

2.5.3.3. Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi

İzoterm denkleminin temeli mikropor hacim dağılımına dayalıdır. Sistemin gözenekliliği hakkında bilgi vermektedir (Tsai, 2008). Adsorpsiyon enerjisi düştükçe adsorbatın adsorbent üzerindeki gözenekleri doldurma kapasitesinde artış gözlenir.

$$\ln q_e = \ln X_m - K \varepsilon^2 \quad (2.9)$$

ε (polonyi potansiyeli)= $RT \ln (1+1/C_e)$,

X_m , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K , adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$),

R , ideal gaz sabiti ($\text{kJK}^{-1} \text{mol}^{-1}$),

T , sıcaklık (K).

D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal karakteristiği hakkında bilgi verebilen adsorpsiyon enerjisi (E ; kJ mol^{-1}) hesaplanabilir.

$$E = (-2K)^{-1/2} \quad (2.10)$$

2.5.3.4. Tempkin izotermi

Adsorpsiyon ısısında yaşanan düşüşün logaritmik değilde lineer olduğu sistemler için uygun bir izoterm denklemdir.

$$q = RT/b(\ln AC_e) \quad (2.11)$$

$$q = \beta \ln A + \beta \ln C_e \quad (2.12)$$

B , adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren sabittir,

T , sıcaklık (K),

R , ideal gaz sabiti ($\text{kJK}^{-1} \text{mol}^{-1}$),

b , Tempkin izotermi adsorpsiyon enerjisi (J mol^{-1}),

A , Tempkin izoterm sabiti.

2.5.3.5. Scatchard izotermi

Scatchard izotermi hesaplamaları adsorbat maddenin karakteristik özellikleri ve çeşitli parametrelerin açıklanması için kullanıldığında Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine göre daha güvenilir sonuçlar verebilen doğrusal bir grafikdir. Bu izotermin denklemini aşağıdaki gibidir.

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_s \cdot K_s - q_e \cdot K_s \quad (2.13)$$

q_e , birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e , adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mg/L),

Q_s , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_s , bağlanma sabiti.

2.5.3.6. Harkins – Jura izotermi

Harkins-Jura izotermi, çok tabakalı gerçekleşen adsorpsiyonun, heterojen gözenek dağılımının olup olmamasına bağlı olarak hesaplanır. Bu izotermin denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (2.14)$$

A, Harkins-Jura sabiti,

B, Harkins-Jura sabiti,

q_e , birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e , adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mg/L).

2.5.4. Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sürecinin zamana bağlılığını ifade etmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması maksatı ile geliştirilen denklemlerden en yaygın olarak kullanılanları, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelidir.

2.5.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Adsorpsiyon işleminde henüz dengeye ulaşmadığı ilk aşamaları için Lagergren tarafından ortaya atılmış yalancı birinci dereceden kinetik modeli uygulanmaktadır. Bu denklem şu şekildedir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.15)$$

Başlangıç koşulları uygulanarak integrasyon sonrası $t = 0$ da $q_t = 0$ ve $t = t$ de $q_t = q_t$ denklem şu hali alır.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.16)$$

Bu denklemde q_e ve q_t dengede ve herhangi bir t anında adsorbent üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir (mg/g). k_1 ise yalancı birinci dereceden hız sabitidir (1/dk). $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilerek q_e ve k_1 değerleri bu grafiğin kesim noktası ve eğimden bulunabilir.

2.5.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Tüm adsorpsiyon süresi boyunca hız kontrol basamağı mekanizması ile uyum içerisinde olan ikinci dereceden kinetik modelin denklemi aşağıdaki gibidir (Ho ve Mckay, 1999).

$$\frac{dq_1}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.17)$$

Bu denklemin lineerleştirilmiş hali ise şu şekildedir;

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.18)$$

Bu denklemde, k_2 ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.dk). t/q_1 'e karşı t grafiği çizildiğinde bir doğru oluşturursa, bu doğru kinetik verilere göre ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğunu gösterir. q_e ve k_2 doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunabilir.

2.5.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Birinci ve ikinci dereceden kinetik modelleri ile açıklanması yeterli olmayan difüzyon mekanizmalarında, tanecik içi difüzyon modeli geliştirilmiştir ve denklemi aşağıdaki gibidir (Weber ve Morriss, 1963) ;

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (2.19)$$

k_{id} , tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{1/2}),

C , sınır tabaka kalınlığı sabiti (mg/g) .

k_{id} ve C , q_t 'e karşı $t^{1/2}$ grafiği çizildiği zaman grafiğin eğim ve kesim noktasından bulunabilir.

2.6. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit, kemiklerin ve dişlerin yapısını oluşturan inorganik bir bileşiktir. Biyojenik apatitin doğal kaynakları hayvan kemikleri olarak kabul edilir. Hidroksiapatit yıllarca diş ve kemiklerin tıbbi uygulamalarında kaybolan dokuların veya organların yerini tutacak biyomateryallerin yapımında kullanılmıştır. Ayrıca hidroksiapatit ağır metallerin ve radyonüklitlerin gideriminde yüksek sorpsiyon gücü ile kullanılmaktadır (Hasret, 2010).

Hidroksiapatitin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2-7 'de verilmiştir (Hasret, 2010).

Çizelge 2-7. Hidroksiapatitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Değerler
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P mol oranı	1,67
Kristal yapısı	Hekzagonal
Baskı dayanımı (MPa)	400-900
Gerilme dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk (g/m^3)	3,16
Bozunma sıcaklığı	>1000
Dielektrik sabiti	7.4
Isıl İletkenlik ($\text{W}/\text{cm.K}$)	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

Fosfat minarelleri grubunda bulunan apatitlerin en genel formülü $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ şeklindedir. Genel apatit mineralleri ise floroapatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$], kloroapatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$], ve hidroksiapatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] olarak bilinir. Bunlardan hidroksiapatitin çift çekirdekli metal iyonlarının gideriminde yüksek bir etkinliğinin olduğu bilinen inorganik bileşiktir (Filiz, 2007).

Sentetik olarak hidroksiapatitin elde edilebilmesi, ağır metal ve diğer toksik metallerin giderilmesi ile toprak ve atıkların arıtılmasında önemli bir gelişmedir. Pb, Cd, Zn,

Mg, Cu, Fe, Sr metallerinin apatit ile yüksek oranda giderimi gerçekleştirilmektedir. Hidroksiapatitin ağır metalleri tutmasında çeşitli mekanizmalar öne sürülmüştür. Bunların bazıları; hidroksiapatit yüzeyinde iyon değişimi, yüzey kompleksleşmesi, hidroksiapatitin çözünmesine takip eden metal fosfat çökmesi ve ağır metal ile hidroksiapatitin birlikte çökmesi şeklindedir (Hasret, 2010).

3)ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hidroksiapatit nanorods (nHAp) ve hidroksiapatit/kitosan nanokompozit (nHApCs) kurşun içeren çözeltilerden kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için potansiyel adsorbent maddeler olarak araştırılmıştır. Sorpsiyon işleminin kinetiği, sorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç kurşun iyonları konsantrasyonu, sorbent dozajı ve çözelti pH'ının etkisi ile birlikte araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için iki adsorpsiyon izotermi (Freundlich ve Langmuir) kullanılmıştır. Deneyleerde, 100 ppm kurşun iyonları içeren 200 mL'lik bir çözelti (pH = 5-6) için, 0,4 g nHAp'lik bir sorbent dozu, kurşun iyonları için tam bir giderim yapabilmektedir. Bununla birlikte, tipik olarak, nHAp ve nHApC'lerin kurşun iyonlarına karşı emme kapasiteleri sırasıyla 180 ve 190 mg/g olmuştur (Ahmad ve ark. 2017).

Manyetik hidroksiapatit nanokompoziti sentezlenmiş, sulu çözeltilerden bakır (Cu (II)) ve nikelin (Ni (II)) uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak denenmiştir. Adsorbentin nano yapılandığı ve $101,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon izoterminin adsorpsiyon proseslerini tanımlamak için uygun bir model olduğu ve Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla $48,78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ve $29,07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, Cu(II) ve Ni(II) 'in giderilmesi için manyetik hidroksiapatit nanokompozitinin su arıtımında ümit verici bir yöntem olduğunu göstermiştir (Dong ve ark. 2018).

Manyetik nano-hidroksiapatit kapsüllenmiş aljinat boncuklar ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{n-HApAlg}$), krom giderimi için hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{n-HApAlg}$ boncukları, bireysel bileşenlerden $29,14 \text{ mg/g}$ 'lik arttırılmış krom emilim kapasitesine (SC) sahiptir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm çalışmaları, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{n-HApAlg}$ boncuklarının Cr(VI) sorpsiyon mekanizmasını elektrostatik çekim ile olduğunu göstermiştir. Manyetik boncukların sorpsiyon davranışı Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich(D-R) izotermi kullanılarak açıklanmıştır. Manyetik aljinat hibrid boncukları, izin verilen limitinin altındaki Cr(VI) iyonlarını gidererek kromla kirlenmiş yeraltı suyunun arıtımında ümit verici sonuçlar göstermiştir (Soodamani ve ark. 2018).

Hidroksiapatit-biochar nanokompozit (HAP-BC) üretilmiş ve fiziko kimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Analizler, HAP nanopartiküllerin biyokömür yüzeyine başarıyla yüklendiğini göstermiştir. HAP-BC ile Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) 'nun adsorpsiyonu, tek ve üçlü metal sistemlerde sistematik olarak incelenmiştir. Sonuçlar, pH'ın, ağır metallerin HAP-BC üzerine adsorpsiyonunu etkilediğini göstermiştir. Adsorpsiyon kinetikleri ile ilgili

olarak, yalancı ikinci dereceden kinetik model, HAP-BC'deki üç ağır metal iyonunun en iyi uyumu göstermiştir. Hem tek hem de üçlü metal iyon sistemlerinde, HAP-BC ile Pb(II) 'nun adsorpsiyon izotermi Langmuir modelini izlerken, Cu(II) ve Zn(II)' nun Freundlich modeli ile uyum sağladığını göstermiştir. HAP-BC, ağır metal gideriminde gelecekteki uygulamalar için yeni bir malzeme olarak uygulanabilir olduğu düşünülmektedir (Yu-Ying ve ark. 2018).

4)MATERYAL VE METOD

4.1.Materyal

4.1.1.Kullanılan kimyasallar

Çinko giderim çalışmalarında, Tekkim firmasından temin edilen $ZnCl_2$ ile hazırlanmış 1000 mg/L standart Çinko Klorür ($ZnCl_2$) çözeltisi ile deneyler yürütülmüştür. Gerekli diğer konsantrasyonları elde etmek için standart çinko klorür çözeltisi uygun yöntemlerle seyreltilmiştir. Adsorbentin elde edilmesi için gerekli; $FeCl_3.6H_2O$, $FeCl_2.4H_2O$, NH_4OH , $CaCl_2$, $NH_4H_2PO_4$ ve C_2H_5OH kimyasalları Merck firmasından temin edilmiştir. İstenilen pH değerlerinin ayarlanması için ise ihtiyaç duyulan yoğunlukta $NaOH$ ve HCl ile hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır. Deneyler yürütülürken kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır ve çözeltilerin hazırlanması için distile edilmiş su kullanılmıştır.

4.1.2.Araç ve gereçler

Hassas Terazı: Kimyasalların ve istenilen miktarda adsorbentin tartım işlemlerinde Kern Abj 220-4NM kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Adsorbentin elde edilmesinde kimyasalların daha iyi karıştırılması için MTOPS MS-300 model kullanılmıştır.

Azot Gazı Tüpü: Adsorbentin elde edilmesi esnasında azot gazı içeren bir ortam şartları oluşturmak için kullanılmıştır.

Termometre: Adsorbentin sentezi esnasında sıcaklık kontrolünü sağlamak için kullanılmıştır.

Manyetik Balık ve Tutucuları: Adsorbentin sentezinde manyetik karıştırıcının çözeltiyi karıştırmasını sağlamak için kullanılmıştır.

Ph Metre: Hem adsorbentin hazırlanmasında hem de çinko çözeltisinin pH kontrolünde Hanna HI 2211 pH/ORP model kullanılmıştır.

Etüv: Adsorbentin kurutulması için JSOF-050 model etüv kullanılmıştır.

Desikatör: Kurutma işleminden sonra adsorbentin muhafaza edilmesi için kullanılmıştır.

Orbital Karıştırıcı: Adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesi için Hdmund Bühler KS 15A model kullanılmıştır.

Mıknatis: Adsorbentin elde edilmesinde ve adsorpsiyon sürecinden sonra adsorbentin çözülden ayrılması için kullanılmıştır.

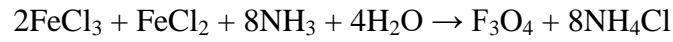
Santrifüj Cihazı: Numunelerin ölçümden önce stabil hale getirilmesi için BHG Heka kullanılmıştır.

ICP-MS: Çinko konsantrasyonlarının tespiti için kullanılmıştır.

4.2. Metod

4.2.1. Adsorbentin sentezlenmesi

Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit adsorbentinin elde edilmesi için öncelikle 23,3 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 8,6 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 400 mL distile su içerisinde çözülmüş ve azot gazı verilmek suretiyle azot ortamı oluşturularak karıştırılmıştır. Karıştırma devam ederken karışım 80 °C ulaşana kadar ısıtılmış, ardından 30 mL %25'lik Amonyum Hidroksit (NH_4OH) çözeltisi eklenmiştir. Bu işlemde sonra sıcaklık 80 °C'de sabit tutularak 30 dakika karıştırılmaya devam edilmiş ve 30 dakika sonunda elde edilen karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işleminden sonra karışımın bulunduğu beherin altına mıknatis konularak oluşan katı kısım çöktürülmüş ve çökelti distile su ile yıkama suyu nötr pH değerine ulaşınca kadar yıkanmıştır.



Bu işlemde sonra bu çökeltiye 14,7 g CaCl_2 , 6,9 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve 11,6 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ eklenmiş ve 30 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra pH 11'e ulaşınca kadar %10'luk NH_4OH eklemesi yapılmıştır. Karışım oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiş, karışım içerisindeki çökelti mıknatis ile toplanmış, çökelti distile su ile yıkama suyu nötr pH değerine ulaşınca kadar yıkanmıştır. Son olarak karışım 50°C 'de etüvde kurutulmuş ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir (Dong ve ark. 2018).

4.2.2. Adsorbentin karakterizasyonu

Adsorbentin karakterizasyonunun belirlenmesi amacı ile FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) spektrum cihazı yardımı ile 450-4500 cm^{-1} dalga boylarında manyetit-hidroksiapatit nanokompozit adsorbent maddesinin spektrumları ölçülmüştür. Ayrıca SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) yardımı ile adsorbentin görüntülenmesi yapılarak yüzey yapısı ve EDX (Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi) yardımı ile ise adsorbentin elemental analizi yapılmıştır.

4.2.3.Adsorpsiyon deneyleri

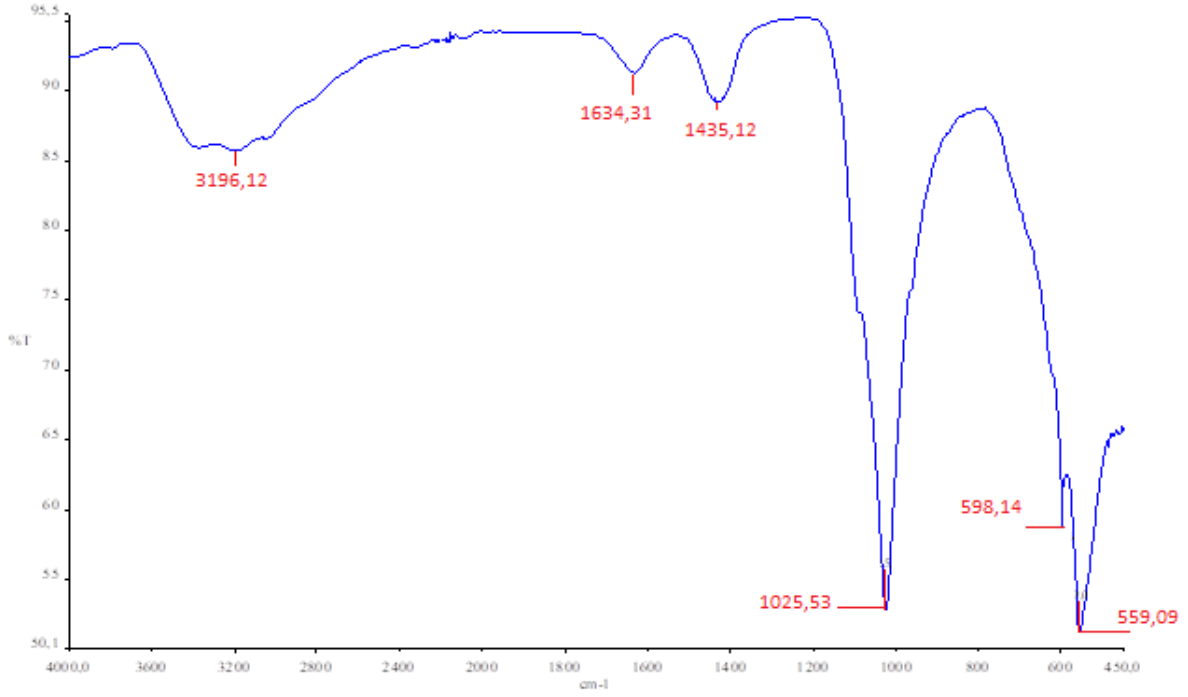
Adsorpsiyon deneylerinin tamamı 50 mL'lik erlenlerde orbital karıştırıcı kullanılarak 200 rpm hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH'ı 0.1M HCl ve 0.1M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra adsorbent mıknatis yardımı ile çöktürülerek çözeltilerden ayrılmıştır. Ardından çözelti santrifüj cihazı kullanılarak santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Stabil hale gelmiş çözeltilerin konsantrasyonunun belirlenmesi amacı ile Zn^{+2} analizi yapılmıştır.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde optimum pH değerinin bulunması için 25 mg/L başlangıç Zn^{+2} konsantrasyonuna sahip numuneler hazırlanarak 6,25 g/L manyetit-hidroksiapatit nanokompozit adsorbenti eklenmiş ve 60 dakika karıştırma süresinde farklı pH (2-9) değerlerinde çalışılmıştır. Optimum adsorbent dozunun belirlenmesi amacı ile diğer değişkenler sabit tutularak (pH:optimum, Zn^{+2} : 25 mg/L), farklı adsorbent dozlarında (1,25-12,5 g/L) deneyler yürütülmüştür. Başlangıç çinko konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan deneylerde diğer değişkenler sabit tutularak (pH:optimum, Zn^{+2} : 25 mg/L, adsorbent dozu:6,25 g/L) farklı Zn^{+2} konsantrasyonlarında (10-100 mg/L) numuneler üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Son olarak karıştırma süresinin etkisinin belirlenmesi amacı ile diğer değişkenler sabit tutularak (pH:optimum, Zn^{+2} :25 mg/L, adsorbent dozu:6,25 g/L) 5-180 dakika karıştırma sürelerinde deneyler yürütülmüştür.

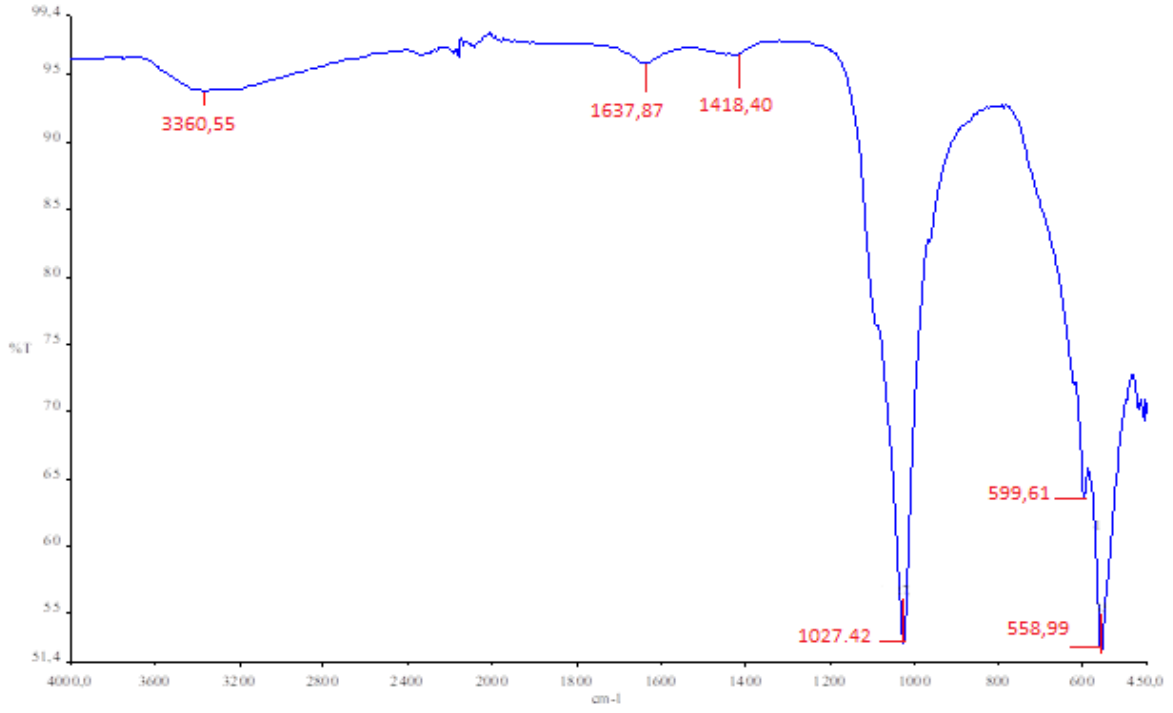
5)BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1.FTIR Analizi

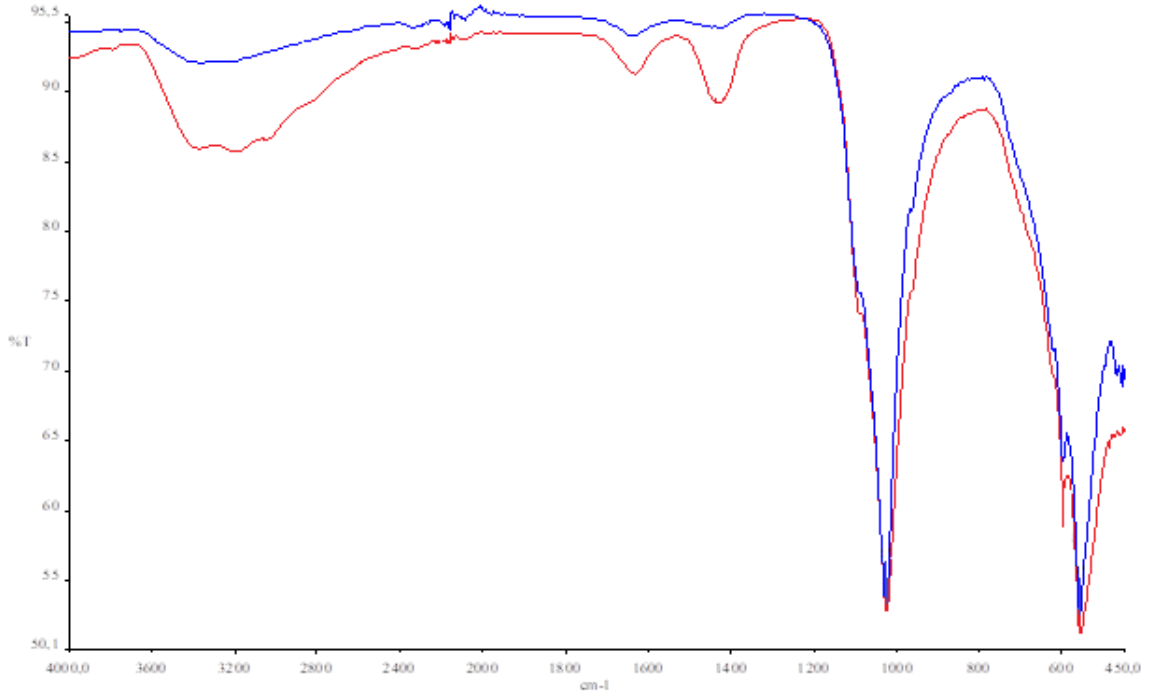
Adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında FTIR analizleri yapılmış ve aşağıdaki gibi spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil 4-1. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Öncesi FTIR Spektrumları



Şekil 4-2. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Sonrası FTIR Spektrumları



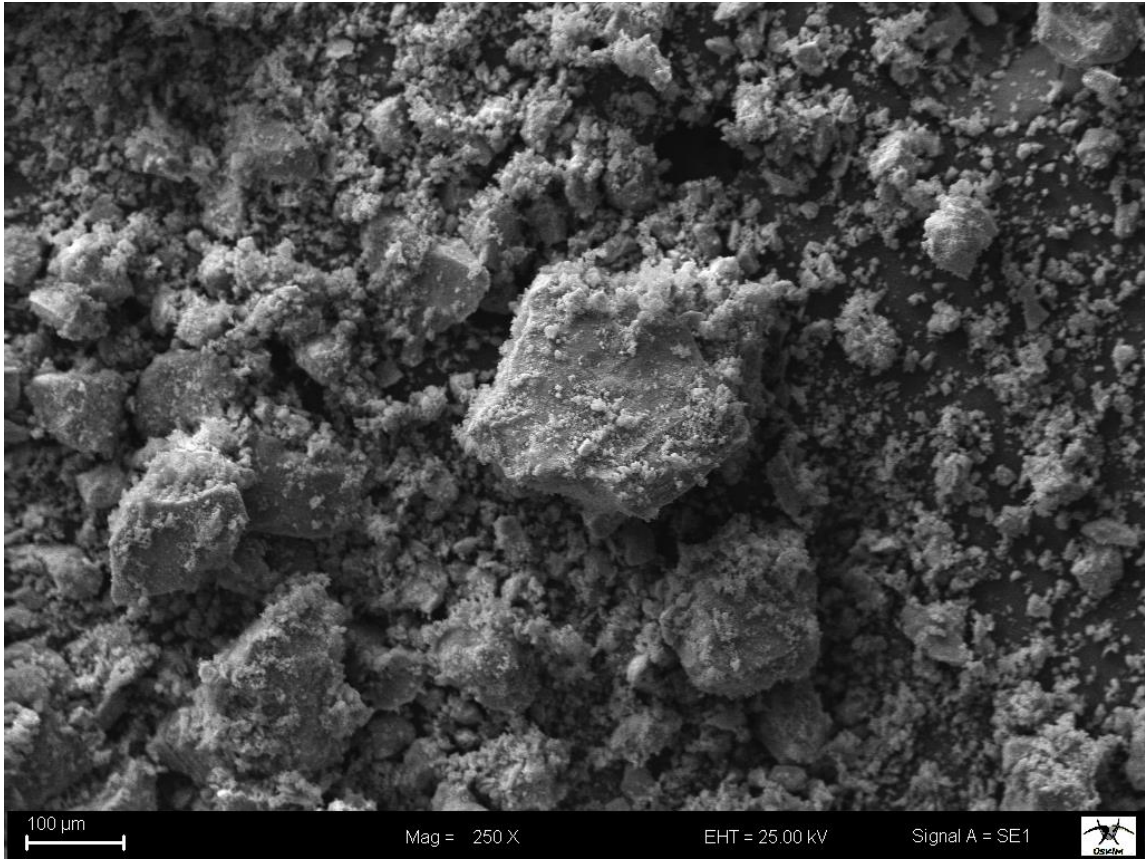
Şekil 4- 3. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FTIR Spektrumları Birleşik Gösterimi

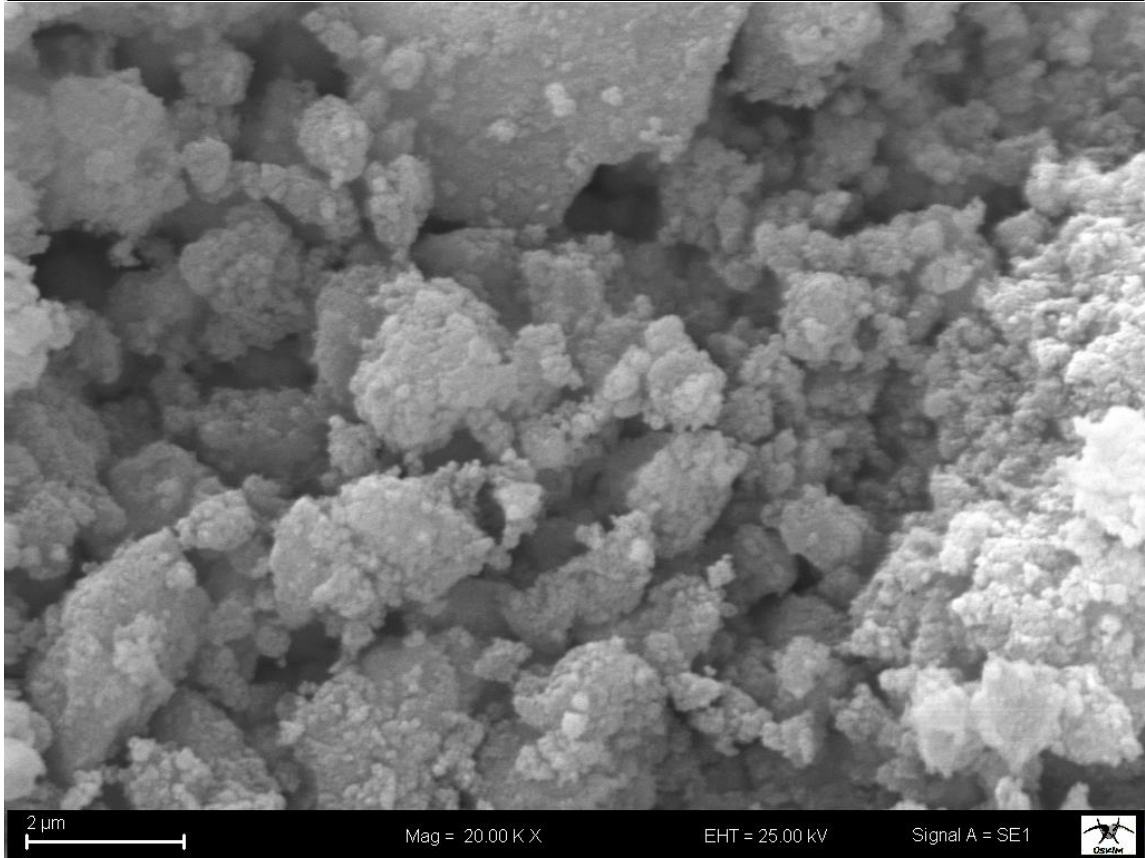
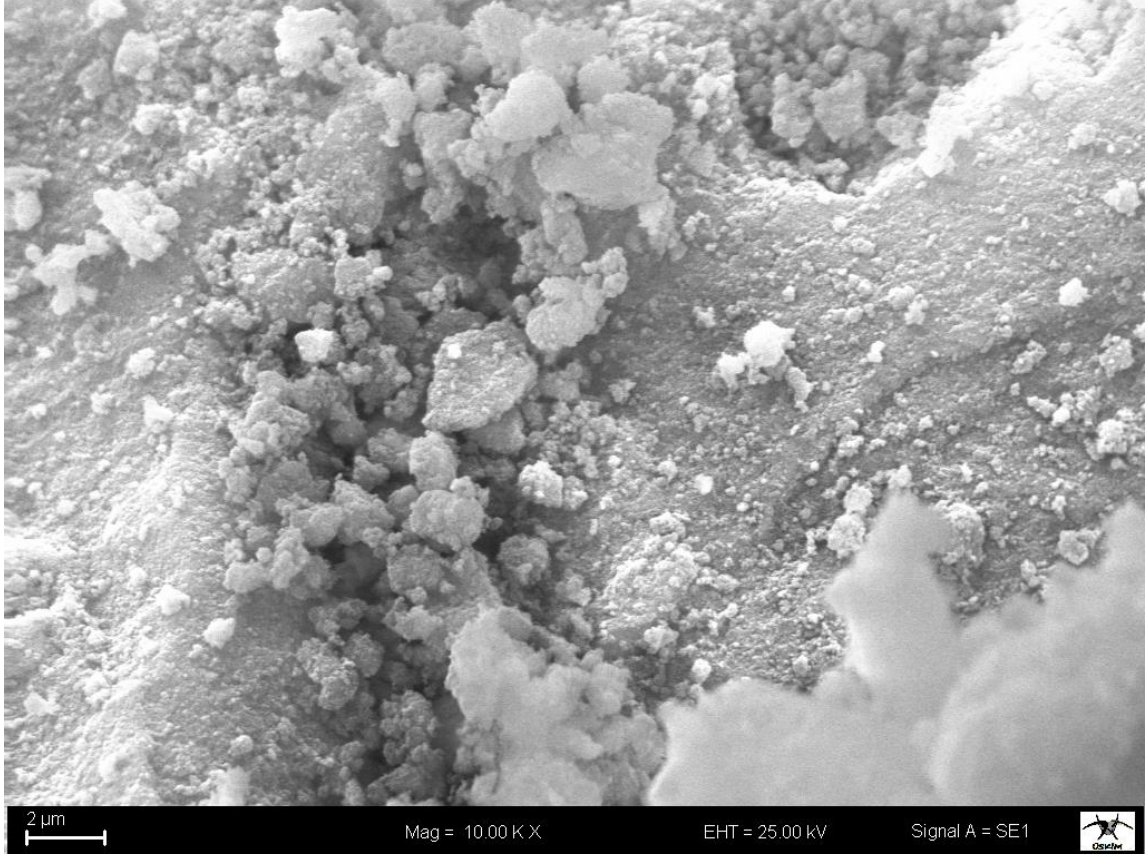
Adsorpsiyon öncesindeki spektrumlarda, 3196 cm^{-1} bölgesinde oluşan pikin sebebi O-H gerilme bölgesine bağlanabilir. 1634 , ve 1025 cm^{-1} bölgelerinde pik C=C ile C-O gerilme bölgesine denk gelmektedir ve karboksil gruplarını içermektedir. 1418 cm^{-1} bölgesinde pik yüksek fosfat gerilme bölgesine ait olduğu düşünülmektedir. 598 cm^{-1} bölgesindeki pik Fe-O gerilme bölgesine bağlanabilir. 559 cm^{-1} bölgelerindeki pik düşük fosfat gerilme bölgesi olarak adlandırılan kısma denk gelmektedir (URL-3).

FTIR spektrumu manyetit-hidroksiapatit nanokompozitin bol oksijen fonksiyonel grup içerdiğini doğrulamıştır. Bütün bu gruplar mevcut adsorpsiyon bölgesi olarak hareket edebilir ve ağır metal gideriminde önemli bir rol oynadığı söylenebilir (Yaoguang ve ark. 2017).

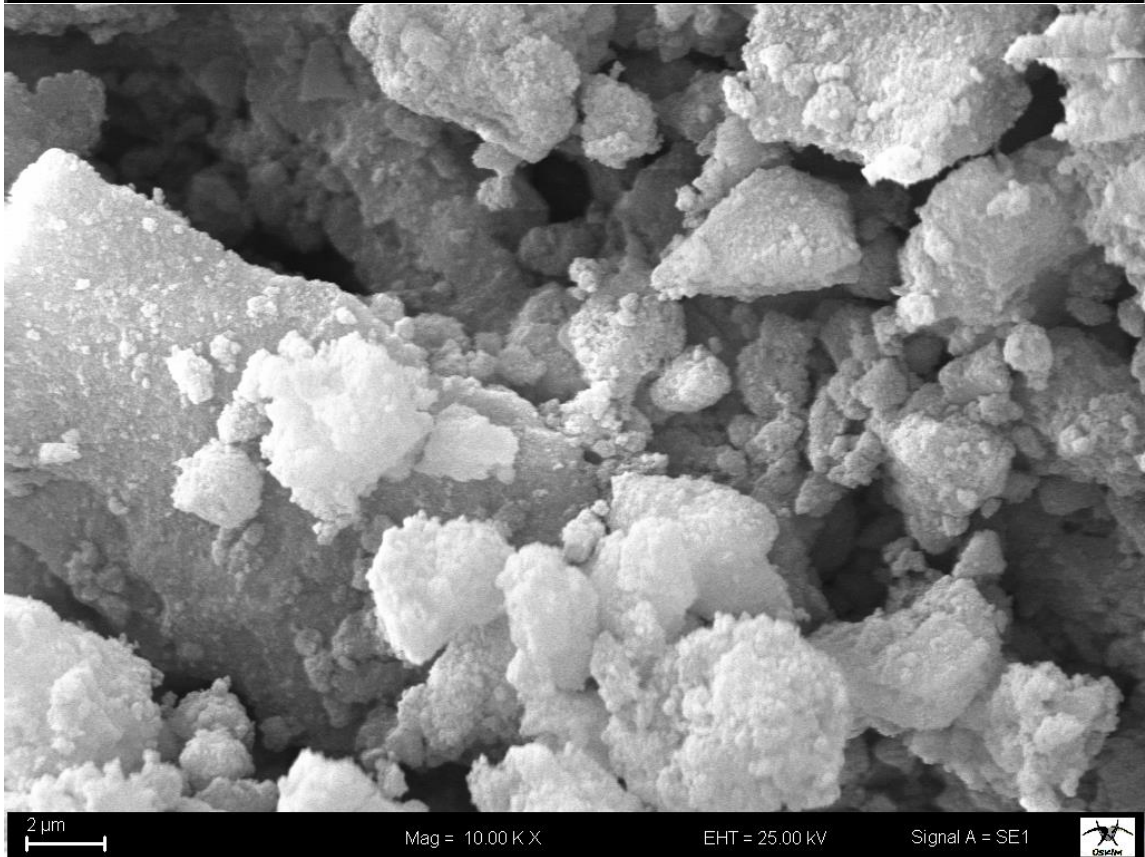
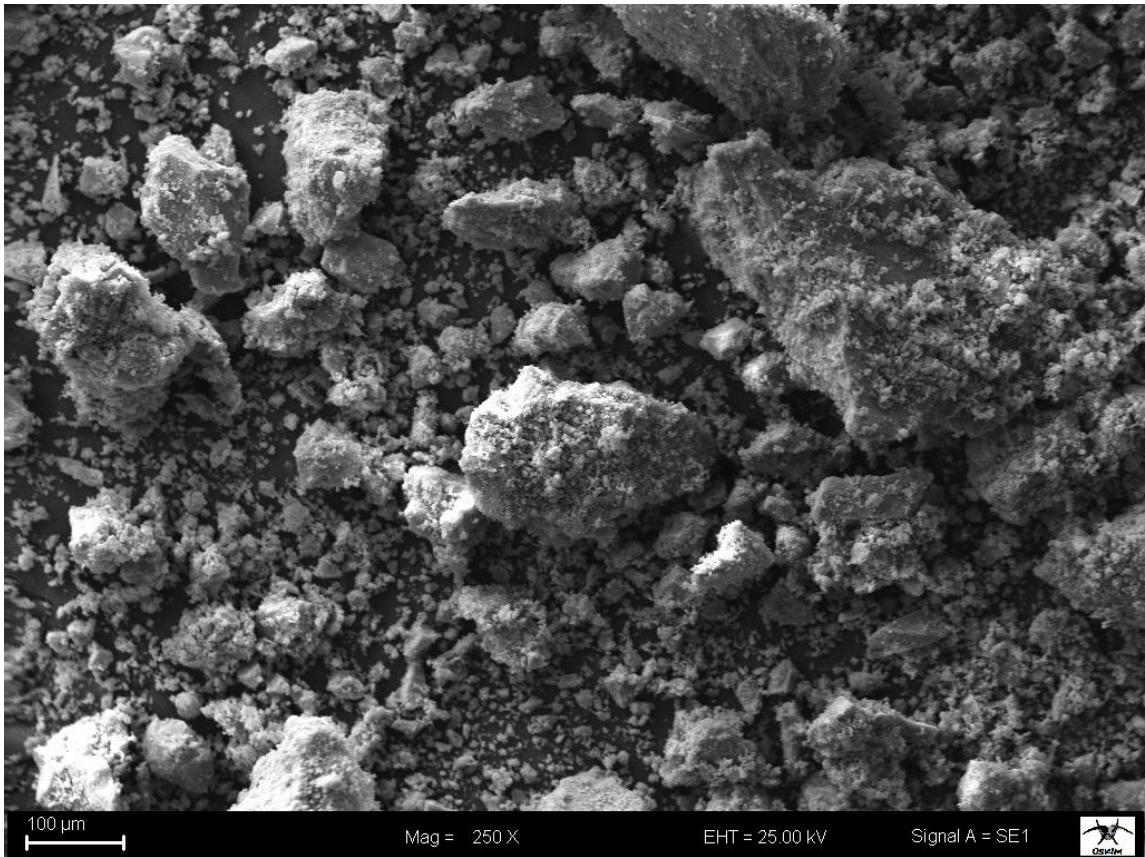
5.2.Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozitin SEM Yüzey Analizi için Yapılan Çalışmalara Ait Bulgular

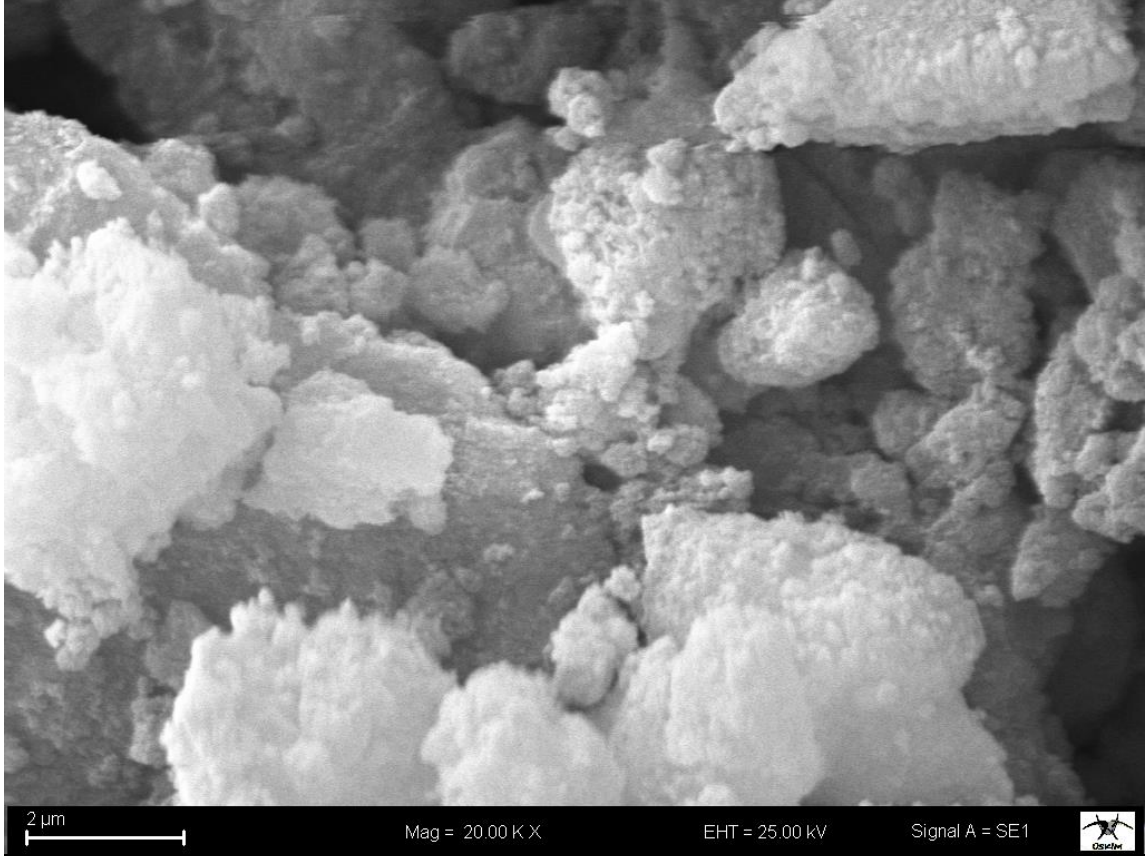
Adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM yüzey analizleri yapılmış ve aşağıdaki görüntüler elde edilmiştir.





Şekil 4-4. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Öncesi SEM YüzeY Analiz Görüntüleri



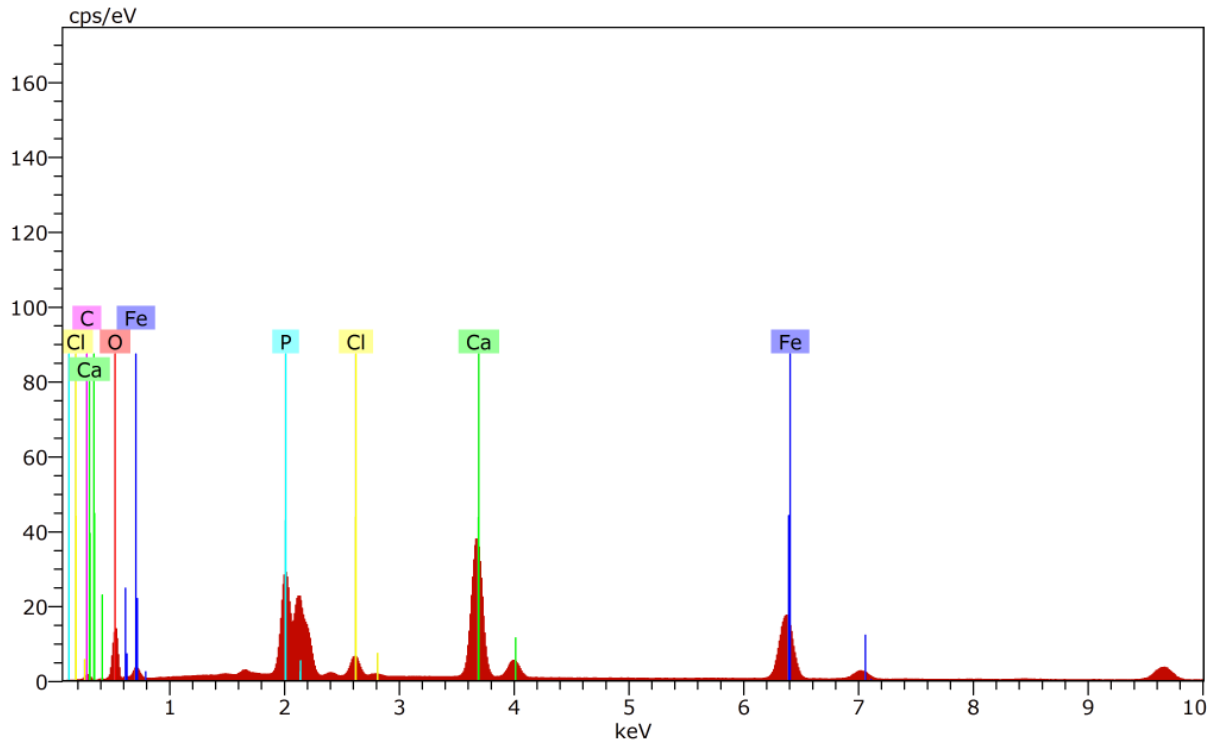
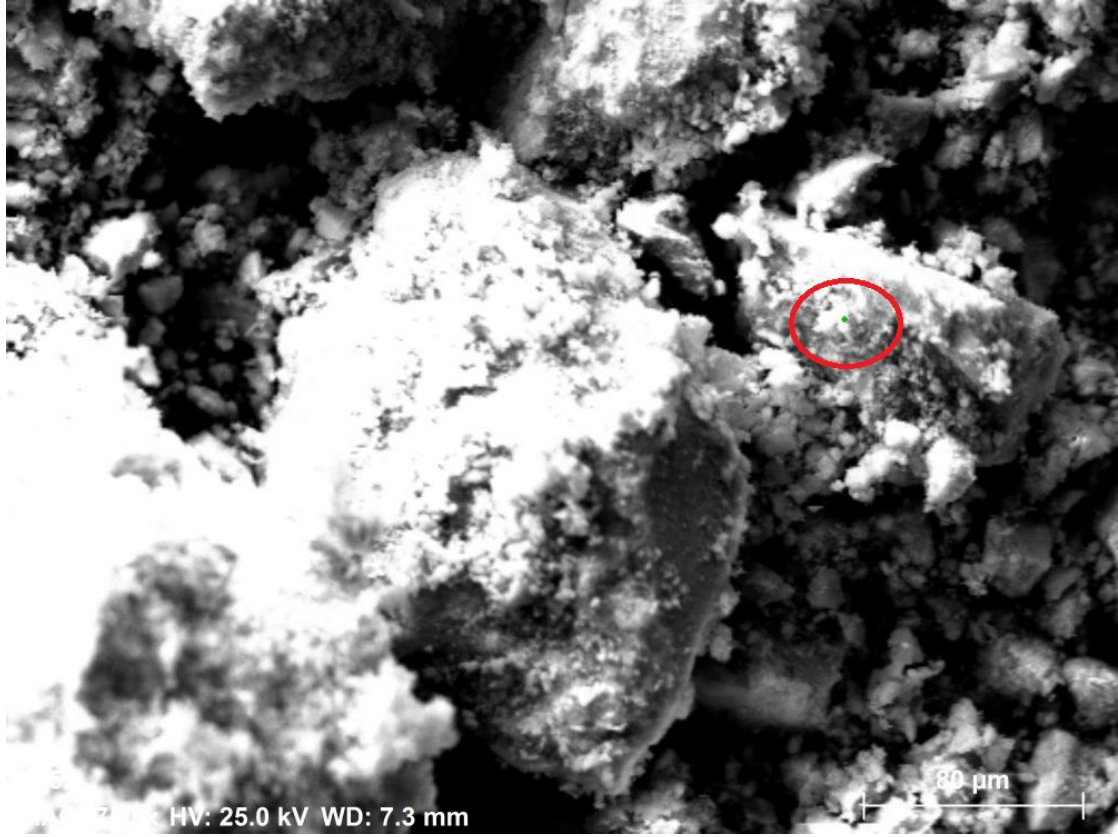


Şekil 4-5. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozit Partiküllerinin Adsorpsiyon Sonrası SEM Yüzey Analiz Görüntüleri

Adsorbentin SEM yüzey analizlerinde elde edilen sonuçlarında 250, 10.000 ve 20.000 kat yaklaştırılmış görüntülerinde adsorbent yüzeyinin girintili çıkıntılı, gözenekli ve boşluklu bir yapısının bulunduğu açıkça görülmüştür. Tutunmanın olabilmesi için gerekli bir yüzeyin varlığından bahsedilebilir. Adsorpsiyon sonrası sonuçlara bakıldığı zaman ise bu gözenekli ve boşluklu yapının öncesine oranla daha az olduğu ve adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

5.3. Manyetit-Hidroksiapatit Nanokompozitin EDX Elemental Analizi için Yapılan Çalışmalara Ait Bulgular

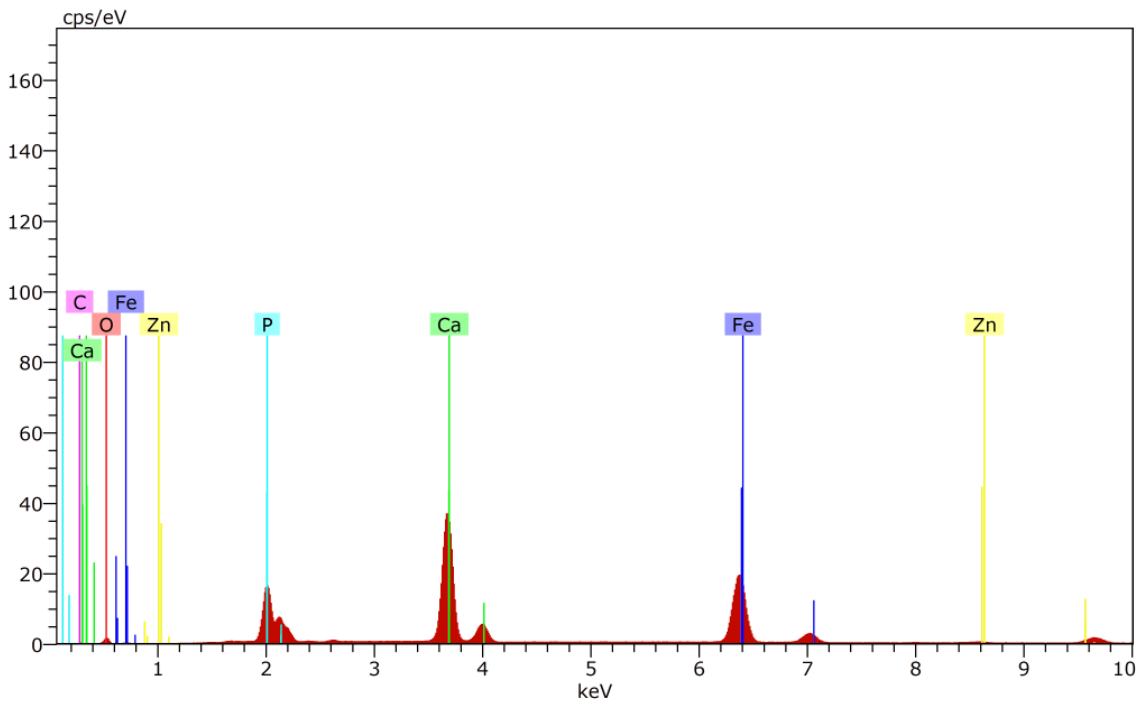
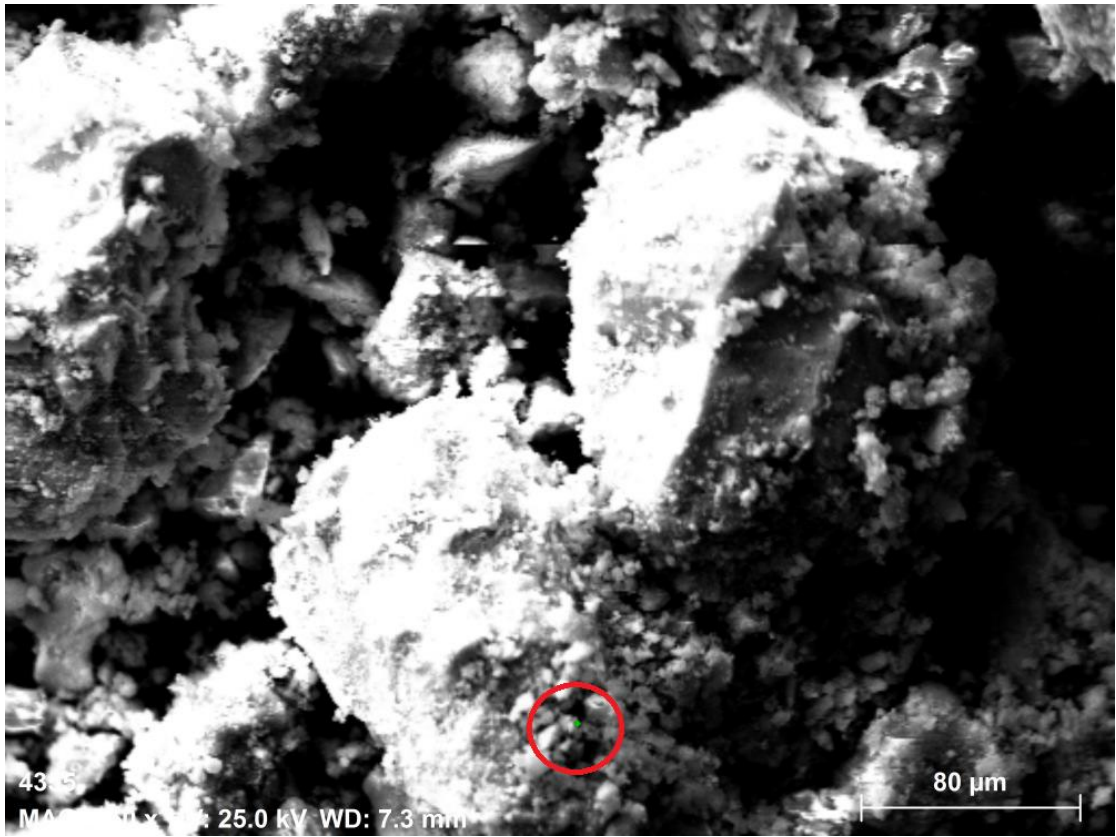
Adsorbentin EDX elemental analizi sonucu elde edilen veriler aşağıdaki gibidir.



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
Oxygen	K-series	17.05	36.59	54.78	2.1
Carbon	K-series	3.00	6.44	12.84	0.5
Calcium	K-series	9.75	20.92	12.50	0.3
Iron	K-series	10.58	22.71	9.74	0.3
Phosphorus	K-series	5.40	11.58	8.96	0.2
Chlorine	K-series	0.82	1.75	1.18	0.1
Total:		46.59	100.00	100.00	

Şekil 4-6. Adsorpsiyon Öncesi Manyetit-Hidroksit Nanokompozitin EDX Analizi



Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]
Calcium	K-series	19.23	34.83	33.14	0.6
Iron	K-series	23.05	41.75	28.50	0.6
Oxygen	K-series	4.45	8.05	19.19	0.7
Phosphorus	K-series	6.49	11.75	14.46	0.3
Carbon	K-series	0.55	1.00	3.18	0.2
Zinc	K-series	1.44	2.61	1.52	0.1
Total:		55.21	100.00	100.00	

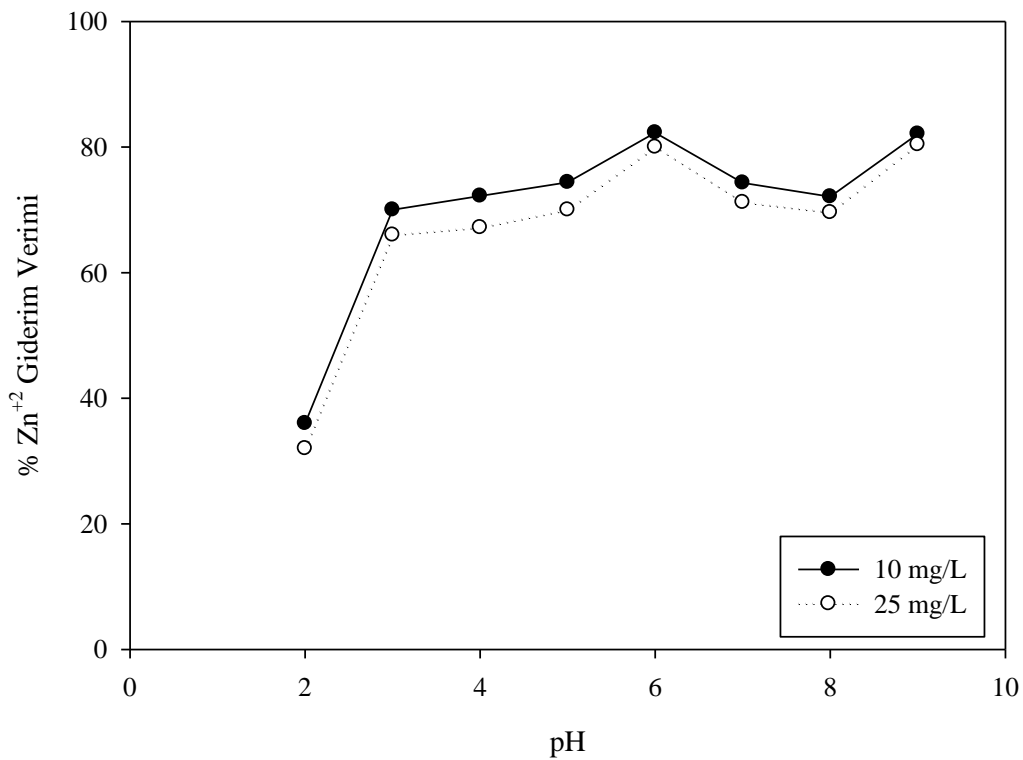
Şekil 4-7. Adsorpsiyon Sonrası Manyetit-Hidroksit Nanokompozit EDX Analizi

EDX analizinde adsorbentin elemental analizi adsorpsiyon öncesi ve sonrası olarak ayrı ayrı incelenmiştir. Adsorbentin bir noktasında yapılan analizde adsorpsiyon öncesinde adsorbentin yapısında bulunan elementlerin varlığı gözükmemektedir. Adsorpsiyon sonrası yapılan EDX analizinde ise adsorbentin yapısında bulunan elementlere ek olarak çinko varlığı gözükmemektedir. Adsorpsiyon sonrası yapılan bu analizde çinkoya rastlanması adsorpsiyonun başarılı olduğunu ve çinkonun adsorbent tarafından tutulduğunu açıkça göstermiştir.

5.3.Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

5.3.1.pH etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde ilk olarak pH etkisi araştırılmıştır. 25 mg/L başlangıç Zn^{+2} konsantrasyonunda hazırlanmış sentetik atıksu (40 mL), 50 mL'lik erlenlere konularak 6,25 g/L adsorbent eklenmiş ve 60 dk karıştırma süresinde deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür. pH etkisini belirlemek için numunelerin başlangıç pH 'ları NaOH ve HCl yardımı ile pH 2-9 aralığına ayarlanmıştır.



Şekil 4-8. pH'ın Çinko Giderimine Etkisi (MHAp:6,25 g/L, t: 60 dk)

pH deneylerinde elde edilen sonuçlara göre düşük pH larda düşük verimler elde edilirken pH 6 da ve pH 9'da en iyi giderimin yapıldığı gözlenmiştir. Nötr pH değerlerine yakınlığı sebebi ile uygulanabilirliği göz önüne alındığında ve aynı zamanda yüksek pH'larda ağır metallerin hiçbir etki olmasa bile kendiliğinden çökmesi söz konusu olduğundan uygun pH değeri olarak pH 6 seçilmiştir.

Dong ve ark. (2018), bakır Cu(II) ve nikel Ni(II) giderimi için manyetit-hidroksiapatit nanokompoziti adsorbent olarak kullanmışlar pH etkisinin belirlenmesi amacıyla sırasıyla pH (3-5), pH (3-7) aralığında, 10 mg/L konsantrasyonluk 50 mL çözelti için 0,1 g adsorbent

kullanılmıştır ve adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla pH 5 ve pH 7 değerlerini optimum bulmuşlardır.

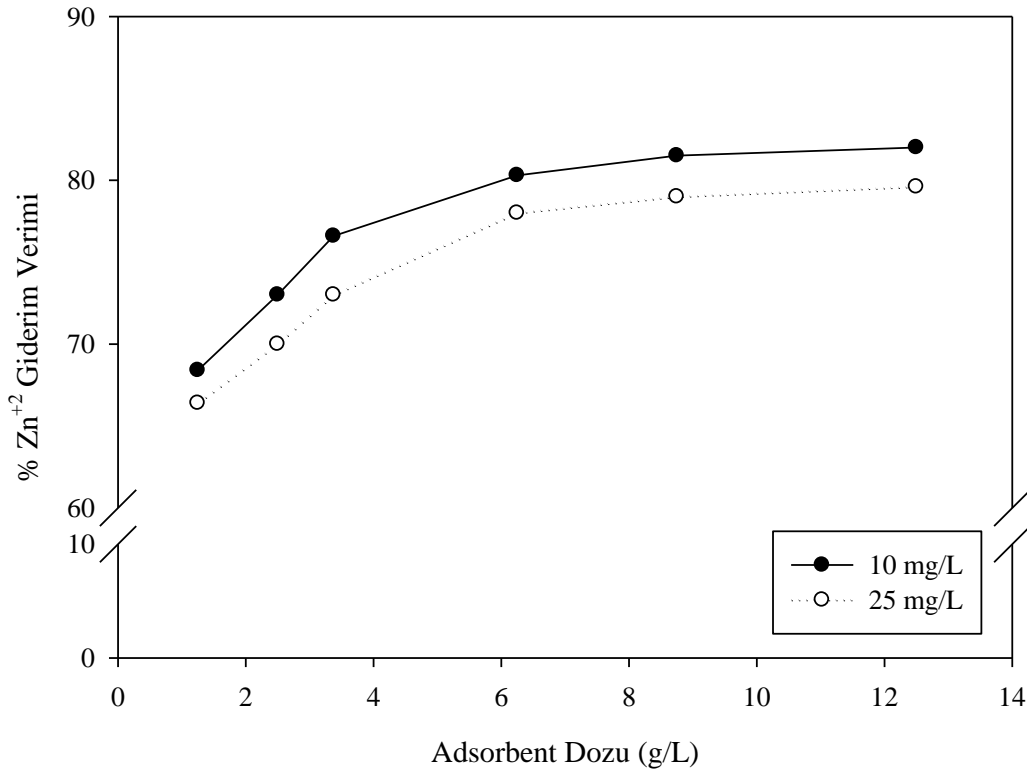
Nahid ve ark. (2018), çinko giderimi için manyetit amino nanopartiküllerini adsorbent olarak kullanmışlardır. pH (2-7), başlangıç çinko konsantrasyonu (5-20 mg/L), 25 mL çözelti için adsorbent dozu (0,005-0,040 g), karıştırma süresi (5-120 dk) ve sıcaklık (308-333 K) aralığında adsorpsiyon deneylerini yürütmüşlerdir. pH etkisinin belirlenmesi için yürütülen deneylerde pH 6-8 aralığında en iyi giderimin yapıldığı gösterilmiştir.

Chayan ve ark. (2018), çinko gideriminde Linz-Donawitz (LD) cürufundan elde edilen mezoforik tozlarını adsorbent olarak kullanmışlardır. pH (4-9), Zn(II) başlangıç konsantrasyonu (50-150 mg/L), adsorbent dozu (0,25-2 g/L) temas süresi (5-150 dk) aralıklarında adsorpsiyon deneylerini yürütmüşlerdir. Optimum pH değerini 7,9 olarak bulmuşlardır.

Saida ve ark. (2018), çinko (Zn(II)) giderimi için kil karışımı ile adsorpsiyon çalışması yürütmüşlerdir. pH (3-10), Zn (II) başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, adsorbent dozu 20 mL çözelti için 50 mg, temas süresi (5-240 dk) aralıklarında adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Optimum pH değerini 7 olarak bulmuşlardır.

5.3.2. Adsorbent dozunun etkisi

Adsorbent dozunun etkisinin belirlenmesi için yapılan deneyde daha önce belirlenmiş optimum pH 6 değeri kullanılmıştır. 10 mg/L ve 25 mg/L Zn^{+2} konsantrasyonundaki numuneler (40 ml) pH ları NaOH ve HCl çözeltileri ile pH 6 ayarlanmıştır ve 1,25-12,5 g/L aralığında adsorbent miktarları kullanılarak 60 dk karıştırma süresinde deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür.



Şekil 4-9. Adsorbent Dozunun Çinko Giderimine Etkisi (pH:6, t:60 dk)

Şekil 4-9 incelendiğinde, adsorbent dozu arttıkça giderim veriminde paralel olarak bir artış gözlenmektedir. Adsorbent dozu 6,25 g/L değerine kadar verim hızlı bir şekilde artmış, bu değerden sonra doz arttıkça verim önemli ölçüde değişmemiştir. Maksimum adsorbent dozunda ulaşılan maksimum giderim verimi %79,6 iken 6,25 g/L dozunda verim %78 olarak elde edilmiştir. Bu sebeple, daha fazla adsorbent madde kullanmanın yeteri kadar etkisi olmayacağı düşünülerek optimum doz olarak 6,25 g/L seçilmiştir.

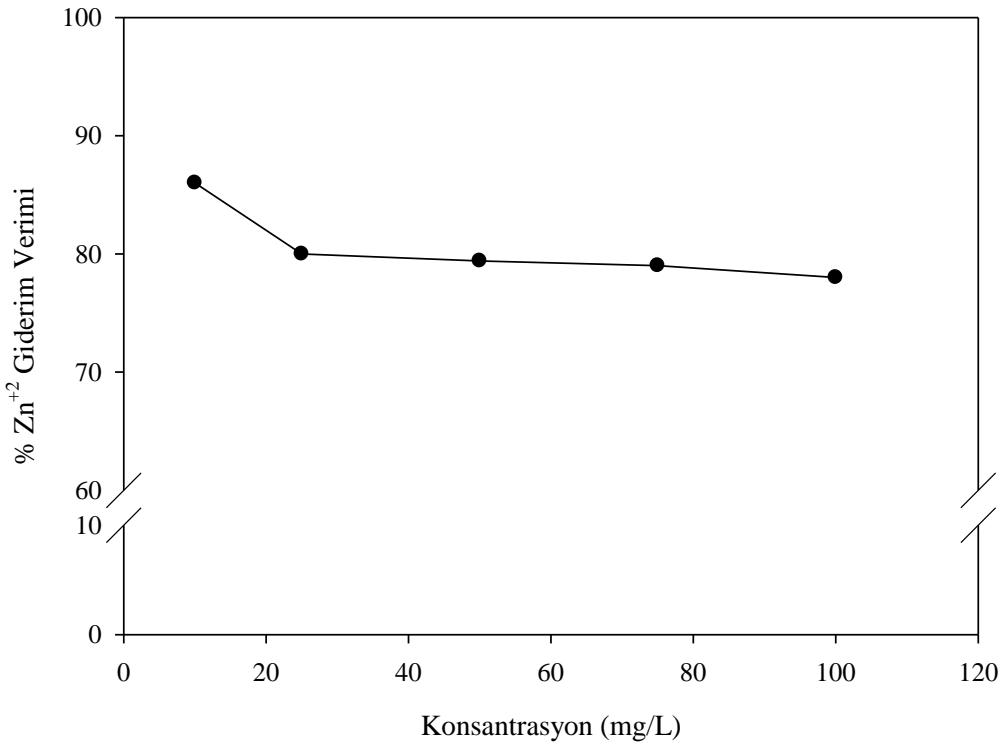
Maria ve ark. (2018), atık sulardan oksitetrasiklin giderimi için hidroksiapatiti adsorbent olarak kullandıkları çalışmada pH (2-10), başlangıç oksitetrasiklin konsantrasyonu (10-300 mg/L), temas süresi (5-180 dk) ve adsorbent dozu (0,1-5 g/L) şartlarında adsorpsiyon deneylerini yürütmüşler ve 2 g/L adsorbent dozunu optimum olarak bulmuşlardır.

Yaoguang ve ark. (2017) tarafından kurşun (Pb (II)) giderimi için manyetit-hidroksiapatit adsorbent olarak kullanılmıştır, pH (1-7), Pb(II) başlangıç konsantrasyonu (40-200 mg/L), temas süresi (10-120 dk) aralıklarında adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. 50 mL çözelti için 10 mg adsorbent dozu optimum olarak belirlenmiştir.

Soodamani ve ark. (2018), krom (Cr(VI)) giderimi için manyetit hidroksiapatit aljinat boncuklarını adsorbent olarak kullanmışlardır. pH (3,5,7,9 ve 11), adsorbent dozu 50 mL için (0,05-0,20 g) , başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (100-200 mg/L) ve temas süresi (10-100 dk) aralıklarında adsorpsiyon deneylerini yürütmüşlerdir. Optimum adsorbent dozu olarak 50 mL çözelti için 0,9 g adsorbent dozunu optimum belirlemişlerdir.

5.3.3. Başlangıç çinko konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç çinko konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi amacı ile yapılan deneylerde daha önce belirlenen optimum pH 6 ve 6,25 g/L adsorbent dozu kullanılmıştır. 10-100 mg/L Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarında numuneler (40 mL) hazırlanmıştır ve NaOH ve HCl çözeltileri ile pH 6 ayarlanmıştır. 60 dk karıştırma süresinde deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür.



Şekil 4-10. Başlangıç Dozunun Çinko Giderimine Etkisi (pH:6, t:60 dk, MHAp:6,25 g/L)

Başlangıç Zn^{+2} konsantrasyonunun giderim verimine etkisini araştırmak amacı ile yapılan bu deney sonuçlarına göre Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonu arttıkça numune içinde adsorbent dozu sabit olduğundan giderim verimi azalmıştır. 25 mg/L konsantrasyonda %82 gibi kabul edilebilir bir giderim verimi elde edilmesi ve ayrıca düşük konsantrasyonlarda deneylerdeki değişimlerin yeteri kadar anlaşılamayacağı, daha yüksek konsantrasyonlarda ise hem kullanılacak kimyasalların fazlalığı hem de oluşturulacak kirlilik göz önüne alındığında optimum başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L seçilmiştir.

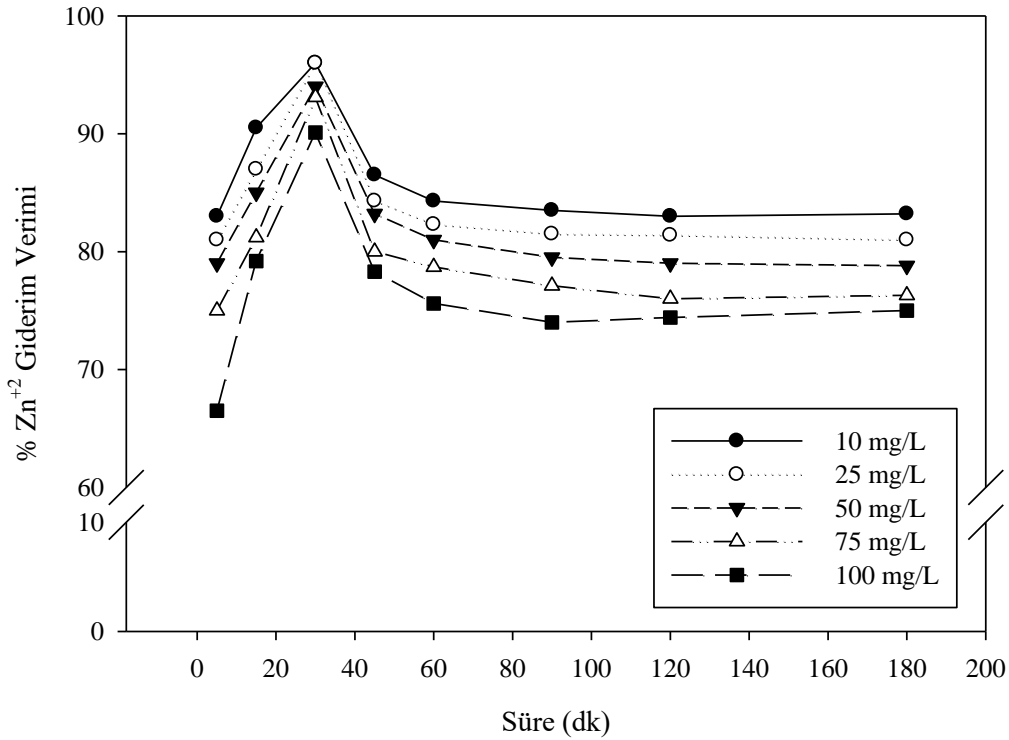
Yaoguang ve ark. (2017) kurşun (Pb (II)) giderimi için manyetit-hidroksiapatit adsorbent olarak kullanılmıştır, pH (1-7), Pb(II) başlangıç konsantrasyonu (40-200 mg/L),

temas süresi (10-120 dk) aralıklarında adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür, 25 mg/L konsantrasyon optimum olarak görülmüştür.

Zishun ve ark. (2018), kurşun (Pb(II)) giderimi için krizotil bazlı silika nanofiberden üretilen sandviçi adsorbent olarak kullanmışlardır. Pb(II) başlangıç konsantrasyonu (10-100 mg/L), pH 6 ve adsorbent dozu (0.5 g/L) aralıklarında adsorpsiyon deneylerini yürütmüşlerdir. Optimum başlangıç konsantrasyonu belirlenmesi için yapılan deneylerde 80 mg/L optimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir.

5.3.4.Süre çalışması

Temas süresinin adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacı ile yapılan deneylerde daha önce belirlenmiş optimum pH 6, 6,25 g/L adsorbent dozu ve 25 mg/L Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonu kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında 5-180 dk zaman aralıklarında yürütülmüştür.



Şekil 4-11. Zamanın Çinko Giderimine Etkisi (pH:6, MHAp: 6,25 g/L)

Temas süresinin adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi amacı ile yapılan süre deneylerinin sonuçlarına göre, 30 dakika hem en iyi giderim veriminin olduğu hem de kısa bir süre olması açısından optimum süre olarak belirlenmiştir. Şekil 4-10'a göre, ilk 30 dk'da giderim verimi maksimuma ulaşmış, bu süreden sonra giderim veriminde bir düşüş elde edilmiştir. 60 dk'dan sonra giderim verimi süre ilerledikçe önemli bir değişim göstermemiştir. Temas süresi adsorpsiyonu bazen olumlu bazen ise belirli bir süreden sonra olumsuz etkileyen bir parametredir. Burada 30 dakikadan sonraki düşüş adsorpsiyonda süre geçtikçe karıştırmanın olumsuz etkilemesinden kaynaklandığı söylenebilir.

Chayan ve ark. (2018), çinko gideriminde Linz-Donawitz (LD) cürufundan elde edilen mezoforik tozlarını adsorbent olarak kullanmışlardır. pH (4-9), Zn(II) başlangıç konsantrasyonu (50-150 mg/L), adsorbent dozu (0,25-2 g/L) temas süresi (5-150 dk) aralıklarında adsorpsiyon deneylerini yürütmüşlerdir. Optimum temas süresinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde 30 dk optimum temas süresi olarak bulmuşlardır.

Saida ve ark. (2018), çinko (Zn(II)) giderimi için kil karışımı ile adsorpsiyon çalışması yürütmüşlerdir. pH (3-10), Zn (II) başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, adsorbent dozu 20 mL çözelti için 50 mg, temas süresi (5-240 dk) aralıklarında adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Optimum temas süresi 50 dk olarak bulunmuştur.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen optimum değerler Çizelge 5-1'de verilmiştir.

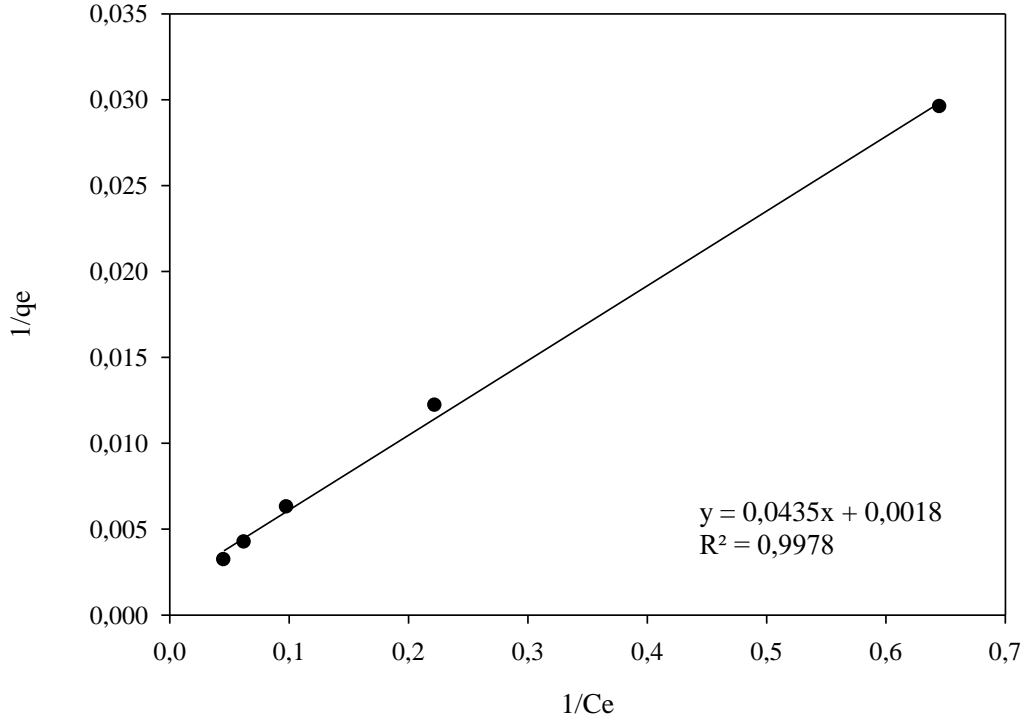
Parametre	Değerler
pH	6
Adsorbent Dozu	6,25 g/L
Başlangıç Konsantrasyonu	25 mg/L
Süre	30 dakika

Çizelge 5-1 Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonuçları

5.4. Adsorpsiyon İzotermi

5.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi verilerine göre çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



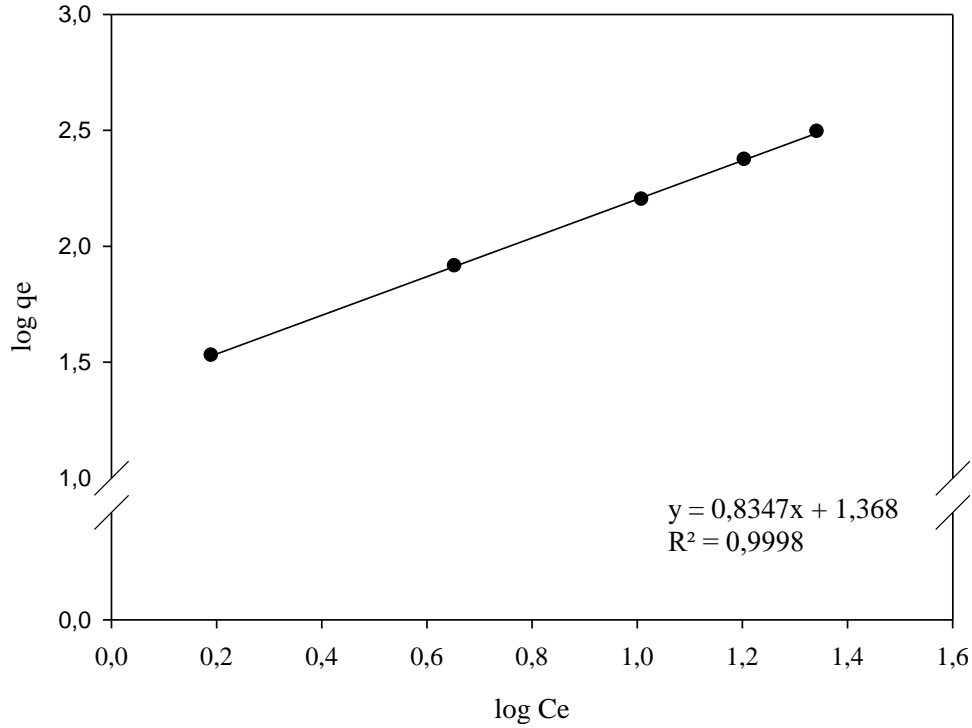
Şekil 4-12. Langmuir İzoterm Grafiği

Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R^2) 0,9978 bulunmuştur. Birim kütlede adsorplanan madde miktarı maksimum q_m : 555,55 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon net entalpisi sabiti B: 0,041, adsorpsiyon sabiti R_L : 0,4938 bulunmuştur. R_L değerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyon için elverişli olduğunu göstermektedir (Weber, 1985).

R^2	B	q_m (mg/g)	R_L
0,9978	0,041	555,55	0,4938

5.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi verilerine göre çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



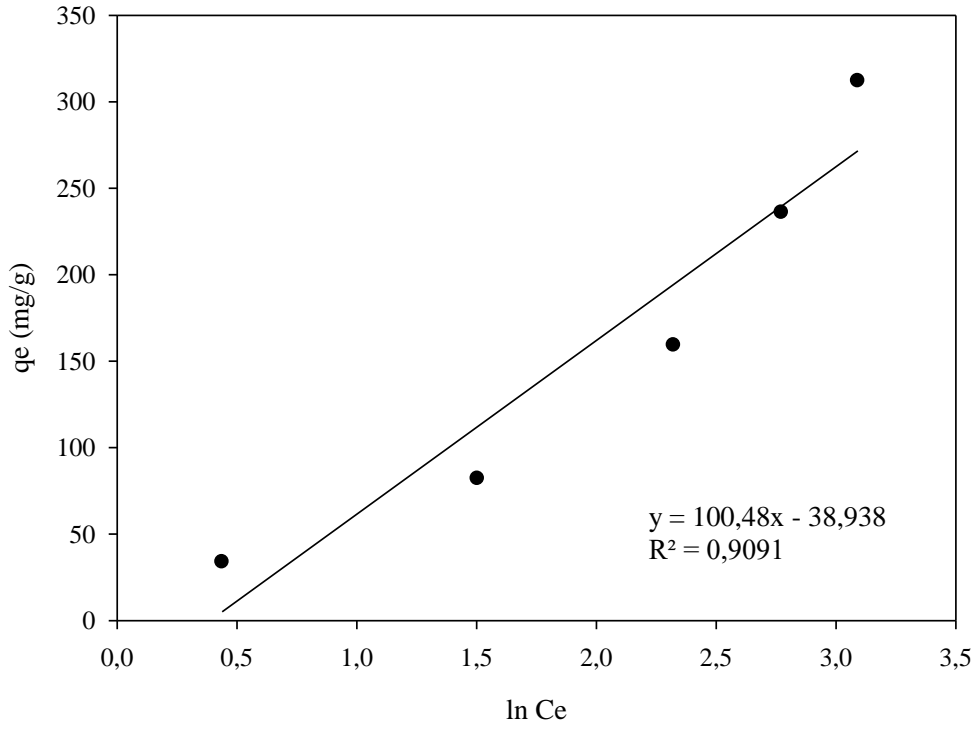
Şekil 4-13. Freundlich İzoterm Grafiği

Adsorpsiyon verileri Freundlich izoterm denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R^2) 0,9998 olarak bulunmuştur. Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü belirten K_f : 23,33 mg/g ve adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesi olan n : 1,198 olarak bulunmuştur. n sabitinin 1 den büyük olması adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir (Perry ve Green, 1984).

R^2	K_f (mg/g)	n
0,9998	23,33	1,198

5.4.3 Tempkin izotermi

Tempkin izotermi verilerine göre çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



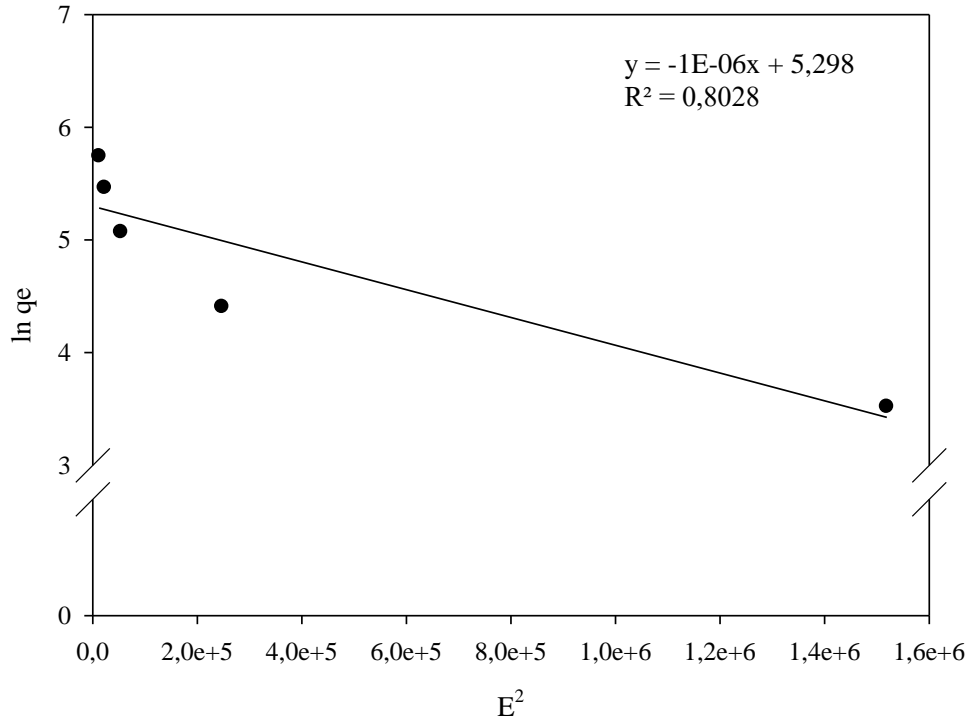
Şekil 4-14. Tempkin İzoterm Grafiği

Adsorpsiyon verileri Tempkin izoterm denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R^2) 0,9091 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon ısı hakkında bilgi veren sabit B: 100,48 ve Tempkin izoterm sabiti K: 0,678 olarak bulunmuştur.

R^2	B	K
0,9091	100,48	0,678

5.4.4. Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi verilerine göre çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



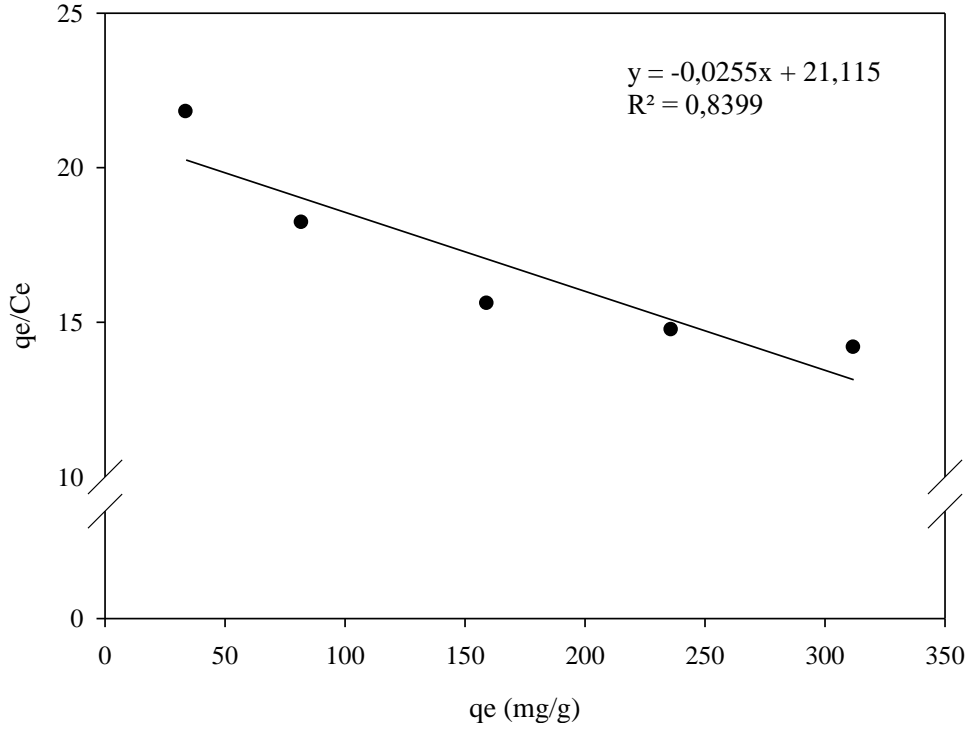
Şekil 4-15. Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Grafiği

Adsorpsiyon verileri Dubinin Radushkevich izoterm denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R²) 0,8028 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti K: -1x10⁻⁶ ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi X_m: 199,93 mg/g olarak elde edilmiştir.

R ²	K	X _m (mg/g)
0,8028	-1x10 ⁻⁶	199,93

5.4.5. Scatchard izotermi

Scatchard izotermi verilerine göre çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



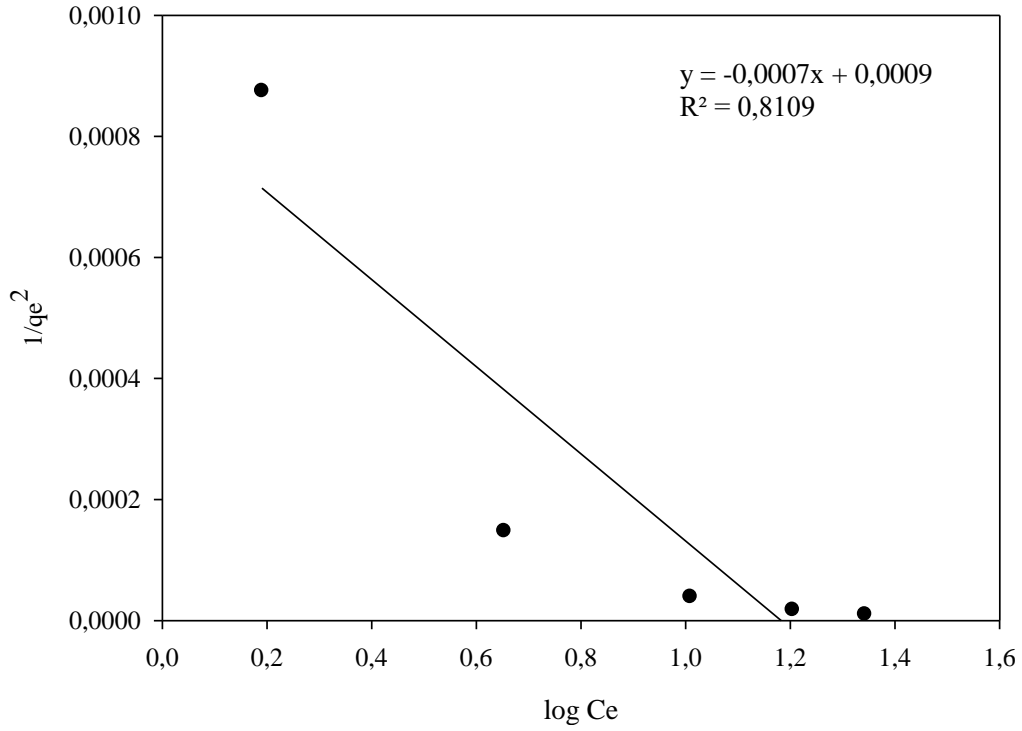
Şekil 4-16. Scatchard İzoterm Grafiği

Adsorpsiyon verileri Scatchard izoterm denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R^2) 0,8399 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon bağlanma sabiti K_s : 0,0255 ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_s : 828,039 mg/g olarak hesaplanmıştır.

R^2	K_s	Q_s (mg/g)
0,8399	0,0255	828,039

5.4.6. Harkins-Jura izotermi

Harkins-Jura izotermi verilerine göre çizilen grafik ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4-17. Harkins-Jura İzoterm Grafiği

Adsorpsiyon verileri Harkins-Jura izoterm denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R²) 0,8109 olarak bulunmuştur. Harkins-Jura izoterm sabiti A: -1428,57 olarak ve Harkins-Jura izoterm sabiti B: -1,285 olarak hesaplanmıştır.

R ²	A	B
0,8109	-1428,57	-1,285

İzotermiler ve bu izotermilere göre yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen sonuçlar çizelge 5-2'de verilmiştir.

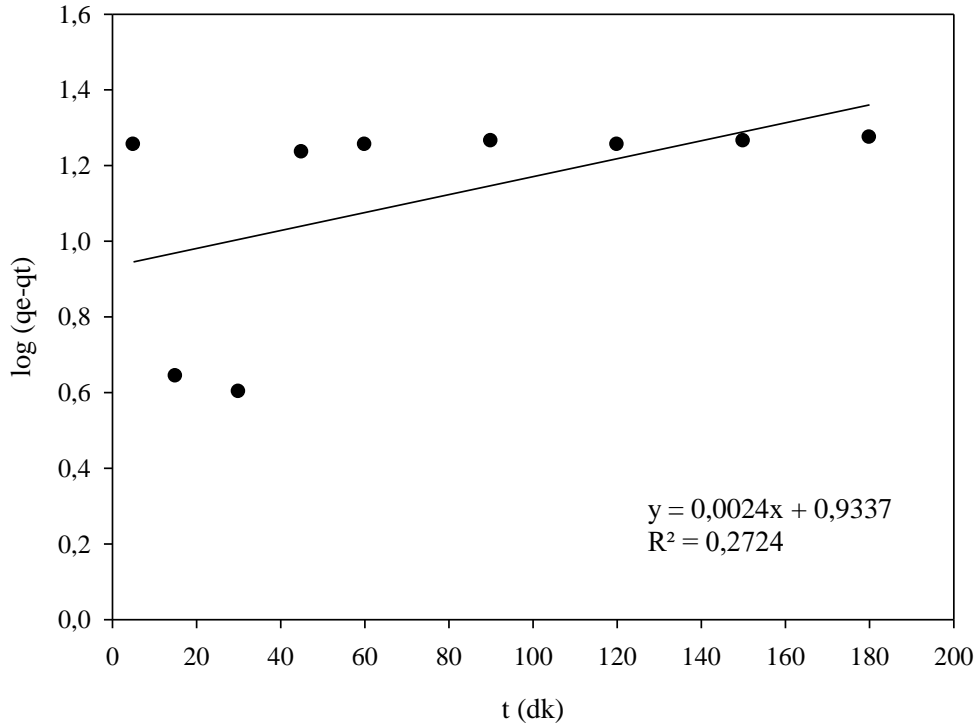
Çizelge 5-2. Adsorpsiyon izoterm deneyleri sonuçları

Langmuir İzotermi	R^2	B	q_m
	0,9978	0,041	555,55
Freundlich İzotermi	R^2	K_f	n
	0,9998	23.33	1,198
Tempkin İzotermi	R^2	B	K
	0,9091	100,48	0,678
Dubinin Radushkevich İzotermi	R^2	K	X_m
	0,8028	-1×10^{-6}	199.93
Scatchard İzotermi	R^2	K_s	Q_s
	0,8399	0,0255	828,039
Harkins-Jura İzotermi	R^2	A	B
	0,8109	-1428,57	-1,285

5.5. Adsorpsiyon Kinetikleri

5.5.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik modele göre yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen grafik ve sonuçlar aşağıdaki gibidir.



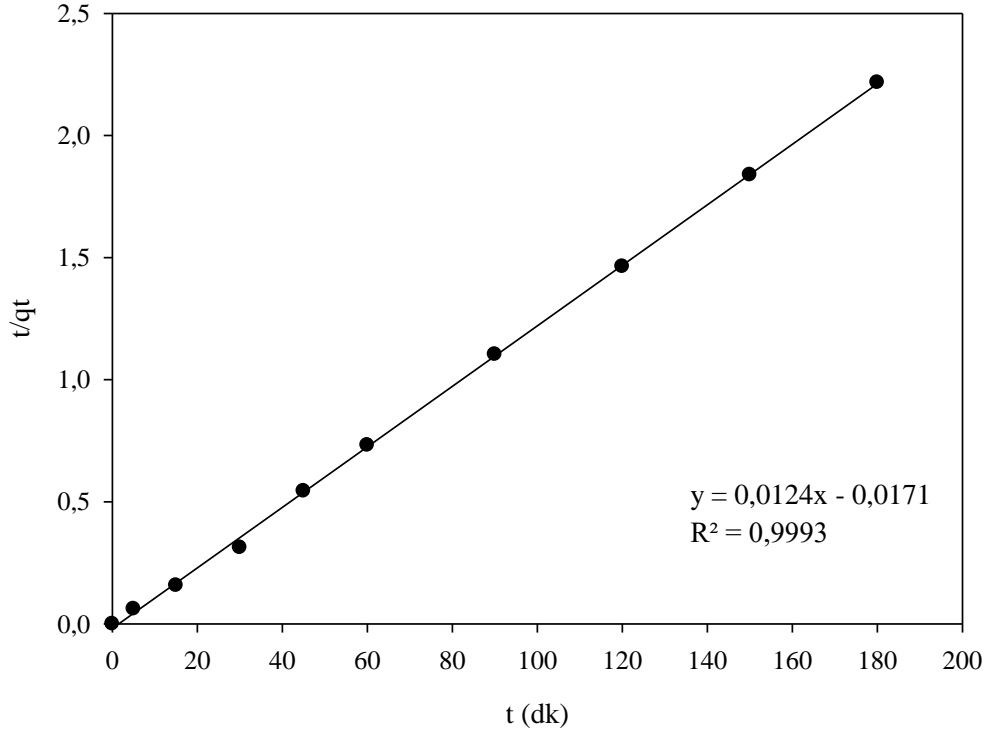
Şekil 4-18. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli Grafiği

Adsorpsiyon verileri yalancı birinci dereceden kinetik modeli denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R^2) 0,2724, denge anında adsorbat üzerinde adsorplanan madde miktarı q_e : 8,58 mg/g ve yalancı birinci dereceden kinetik sabiti k_1 : 0,0055 1/dk olarak elde edilmiştir.

R^2	q_e (mg/g)	k_1 (1/dk)
0,2724	8,58	0,0055

5.5.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen grafik ve sonuçlar aşağıdaki gibidir.



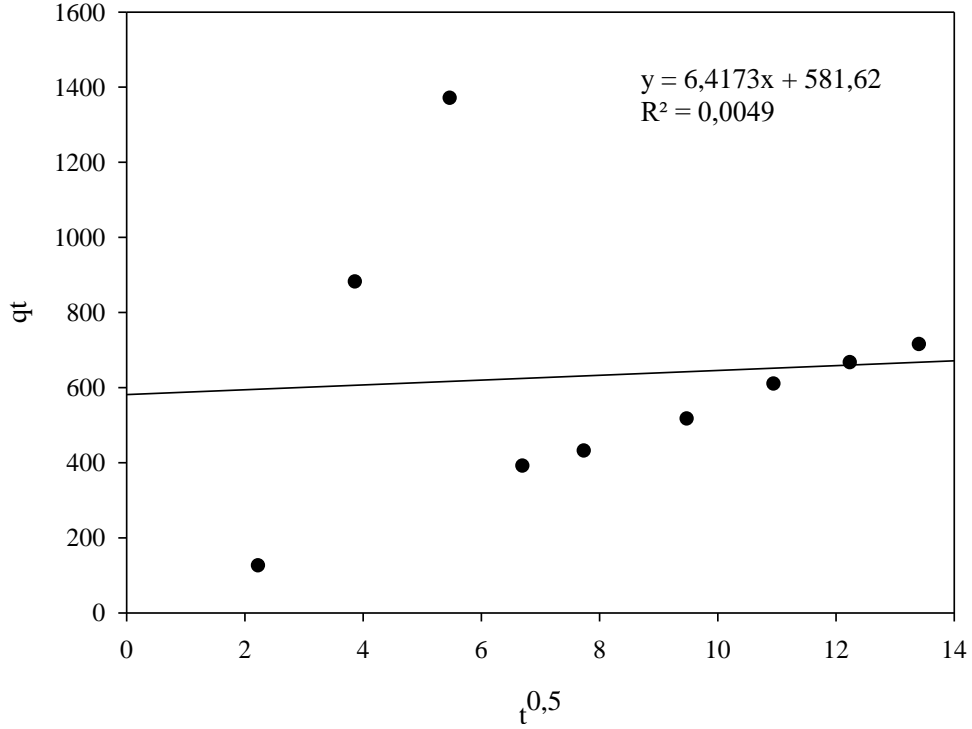
Şekil 4-19. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli Grafiği

Adsorpsiyon verileri yalancı ikinci dereceden kinetik modeli denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R^2) 0,9995, denge anında adsorbent üzerinde adsorplanan adsorbat miktarı q_e değeri: 80,64 mg/g ve yalancı ikinci dereceden kinetik sabiti k_2 : 0,00646 olarak elde edilmiştir.

R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)
0,9995	80,64	0,00646

5.5.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeline göre yapılan hesaplamalara göre elde edilen grafik ve sonuçlar aşağıdaki verilmiştir.



Şekil 4-20. Partikül İçi Difüzyon Modeli Grafiği

Adsorpsiyon verileri partikül içi difüzyon modeli denklemlerine göre değerlendirildiğinde kolerasyon katsayısı (R^2) 0,0049, sınır tabaka kalınlığı sabiti C: 581,62 mg/g ve tanecik içi difüzyon hız sabiti k_{id} : 6,41 mg/g.dk^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

R^2	C(mg/g)	k_{id} (mg/g.dk ^{1/2})
0,0049	581,62	6,41

Çizelge 5-3. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonuçları

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	R^2	q_e	k_1
	0,2724	8,58	0,0055
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli	R^2	q_e	k_2
	0,9995	80,64	0,00646
Partikül İçi Difüzyon	R^2	C	k_{id}
	0,0049	581,62	6,41

6.SONUÇ

Bu çalışmada manyetit-hidroksiapatit nanokompozit adsorbent madde olarak sentezlenmiş ve adsorpsiyon deneyleri ile sudan çinko iyonlarını giderim verimi araştırılmıştır. Manyetit-hidroksiapatit nanokompozitin karakterizasyon işlemleri için FTIR, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

SEM analizinden elde edilen görüntülere bakılacak olursa, adsorbent yüzeyinin adsorpsiyon için uygun olduğu tutunma olabilmesi için gerekli gözenekli yapının var olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri hem adsorpsiyon deneyi öncesinde hem de adsorpsiyon deneyi sonrasında ayrı ayrı incelenmiştir. Adsorpsiyon öncesinde görülen gözenekli ve boşluklu yapının adsorpsiyon sonrasında yapılan analizlerde elde edilen görüntülerde kısmen dolduğu ve öncesine nispeten daha pürüzsüz bir yüzey görüntüsü ortaya çıktığı görülmektedir. Bu analiz sonucunda elde edilen farklılık adsorpsiyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini bizlere göstermektedir.

EDX analizlerinde tıpkı diğer analizlerde yapıldığı gibi adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbent ayrı ayrı analiz edilmiştir. Bu analizlerin sonucuna göre, adsorpsiyon öncesi EDX verilerinde manyetit-hidroksiapatit nanokompozitin genel yapısındaki elementlerin varlığını açıkça görmekteyiz. Adsorpsiyon sonrası verilerine bakıldığında zaman ise manyetit-hidroksiapatit nanokompozitin yapısındaki elementlere ek olarak çinko elementinin varlığı açıkça görülmektedir. Bu EDX verileri, adsorpsiyon sonrasında adsorbent üzerinde çinko elementinin başarılı bir şekilde tutunduğunu göstermiştir.

FTIR analizleri adsorpsiyon öncesi ve sonrası olmak üzere ayrı ayrı incelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları incelendiğinde, adsorpsiyon öncesi 3196 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} ve 1435 cm^{-1} bölgelerindeki piklerin nispeten kaybolduğu ve buralardaki bağlara çinkonun bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu da yine adsorpsiyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve çinko iyonlarının adsorbent üzerine başarılı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde optimum değerlerin belirlenmesi amacı ile pH, adsorbent dozu, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi çalışmaları yapılmıştır. Optimum pH değerinin belirlenmesi çalışmalarında, düşük pH değerlerinde daha az giderim olduğu pH arttıkça artan bir giderim verimi gerçekleştiği tespit edilmiş ve optimum değer pH 6 olduğu bulunmuştur.

Optimum adsorbent dozunun belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, diğer değişkenler sabit tutulmak koşulu ile kullanılan adsorbent miktarı arttıkça artan bir giderim verimi olduğu görülmüştür. Fakat bir noktadan sonra adsorbent dozunun artırılması kayda değer bir giderim verimi farklı oluşturmadığından optimum adsorbent dozu 6,25 g/L olarak belirlenmiştir.

Başlangıç Zn^{+2} konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deney setinde, diğer değişkenler sabit tutularak farklı başlangıç derişimlerinde çinko iyonlarını içeren numuneler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorbent miktarı da sabit olduğu için çinko konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azalma göstermiştir. 25 mg/L Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonu optimum başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesi üzerinde sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deney setinde, diğer değişkenler optimum değerlerde sabit tutularak her bir numune için farklı adsorpsiyon sürelerinde denenmiştir. Adsorpsiyon verimi ilk zamanlarda çok daha yüksek iken zaman geçtikçe belirli bir düşüş yaşanmış fakat belli bir süreden sonra giderim verimi sabitlemiştir. Bu deneylerin sonucuna göre optimum temas süresi 30 dakika olarak bulunmuştur.

Yapılan izoterm hesaplamaları sonucu elde edilen sonuçlara bakılacak olursa, R^2 yani kolerasyon katsayısı 1'e en yakın çıkan sonuç Freundlich izoterminin kolerasyon sabitidir. Bu sebeple, bu çalışma için en uygun adsorpsiyon izoterminin Freundlich izotermi olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan kinetik çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre kolerasyon katsayısı 1'e en yakın olan kinetik model yalancı ikinci dereceden kinetik modelidir. Bu sebeple, manyetit-hidroksiapatit nanokompoziti ile sulardan çinko iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile ifade edilebileceği bulunmuştur.

KAYNAKÇA

- Ahmad M.Mohammad, Taher A.Salah Eldin, Mohamed A.Hassan, Bahgat E.El-Anadoulia, 2017. Efficient Treatment of Lead-Containing Wastewater by Hydroxyapatite/Chitosan Nanostructures,
- ASTM Standards 2006. Standard Test Methods for Zinc And Cadmium in Paper, (D 1224-92).
- Atilla, P., 2009. Mısır'ın Cr (VI) Biriktirme Kapasitesinin Araştırılması, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi,
- Ayar, B. 2007. Çinko Borat Sentezi ve Yüksek Sıcaklıkta Pigment Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara.
- Baş, A.L. ve Demet Ö. 1992. Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller. Ekoloji, s.5.
- Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J. and Naushad, M., 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(3), 2782-2799.
- Cayır, A., 2005. Havadan Gelen Ağır Metallerin Trakya'daki Dağılımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Biyoloji-Genel Biyoloji, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Chayan S., Jayanta K., Basu A., Nath S., 2018. Synthesis Of Mesoporous Geopolymeric Powder From LD Slag as Superior Adsorbent for Zinc (II) Removal. Advanced Powder Technology. 1142-1152.
- Chikazawa, M. and Takei, T., 2006. Adsorption Characteristics, in Powder Technology: Fundamentals of Particles, Powder Beds, and Particle Generation (eds: Masuda, H., Higashitani, K., and Yoshida, H.), CRC Pres., New York, 249-259.
- Crank, J., 1956. Simultaneous Diffusion of Heat and Moisture, Chapter XIII, in The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Inc., London, 303-304.
- Danjushevskaya, N.E., Alexeeva, O.V., Pogostkina, B.G., Kovalenko, 1980. V.M.
- Davies, P., Snowdon, F.F., Bridger, G.W., Hughes, D.O., Young P.W. 1965. Water-Gas Conversion and Catalysts Therefor, U.K. Patent GB1010871.
- Dilekoğlu M.F. 2003. Removal of Zinc (II) by Activated Carbon Prepared from Almond Husk Under Different Conditions. Adsorption Sci. Technol., 21, 799-808.
- Dong Nguyen Thanh, Pavel Novák, Jana Vejpravova, Hong Nguyen Vu, Jaromír Lederer, Tasnim Munshi, 2018. Removal of Copper and Nickel from Water Using Nanocomposite Of Magnetic Hydroxyapatite Nanorods. 451-460.

- DPT 2001. Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmium Çalışma Grubu Raporu, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu.
- DPT 2005. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Komisyonu Kurşun-Çinko Kadmiyum Çalışma Gurubu Raporu. ÖİK: 639, ISBN: 975-19 2858-3, Ankara.
- Eckenfelder, W. W., 2000. Industrial Water Pollution Control, (McGraw-Hill Companies) pp. 451-457
- Edwards, H.M., Baker, D.H. 1999. Bioavailability of Zinc in Several Sources of Zinc Oxide, Zinc Sulfate, and Zinc Metal, *J. Anim. Sci.* 77, 2730–2735.
- Ellmer, K., Klein, A., Rech, B. 2008. Transparent Conductive Zinc Oxide, Springer, New York.
- Everett, D.H., and Koopal, L.K., 1971. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Washington, D. C., USA.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616–645.
- Filiz, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G. ve Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri III. *Metalurji Dergisi*, 138, Sayı.
- Güzide Meltem Lüle, 2011. Investigation of Adsorption of Pesticides by Organozeolite from Wastewater, METU, Doktora Tezi.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran Duman, D., Aras, S., 2012. Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4): 235 – 253.
- Hasret, E., 2010. Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Haşimi, D., Ü., 2006. Metallerin Aljinat Bilyelerine Adsorplanma Mekanizmasının ve Kinetiğinin İncelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Ho, Y.S. and Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

- Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier, Netherlands, 16-31.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B. and Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72.
- Jan, A.T., Azam, M., Siddiqui, K., Choi, I. and Haq, Q.M.R., 2015. Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants, *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 29592-29630.
- Juang, S., Wu, F.C. and Tseng, R.L., 1997. Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions, *Environmental Technology* 18, 535-536.
- Lagergren, S., 1898. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance, *Kung Sven. Vetén. Hand.*, 24, 1-39.
- Li, F., Cai, Y. and Zhang, J., 2018. Spatial characteristics, health risk assessment and sustainable management of heavy metals and metalloids in soils from Central China, *Sustainability (Switzerland)*, 10(1), 91.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., 2004. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, November, Springer – Verlag, New York.
- Maden Tetkik Arama Enstitüsü.
- Manohan, S.E., 2000. *Water Pollution, Environmental Chemistry*, Boca Raton: CRC. Pres LLC.
- Maria Harja, Gabriela Ciobanu, 2018. Studies on Adsorption of Oxytetracycline from Aqueous Solutions Onto Hydroxyapatite . *Science of the Total Environment*. 36-43.
- Metcalf & Eddy, Inc. 2003. *Wastewater Engineering : Treatment and Reuse*. Boston :McGraw-Hill.
- Mining Engineering. 1994. *Minerals Processing*, 440-451.
- Nahid G., Maryam G., Saleh M., Paris G., Njud S. A., Vinod K.,Guptade S., Agarwale I., V., Burakova A. G.,Tkachev. 2018. Zn (II) Removal By Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles: Kinetics, Isotherm, And Thermodynamic Aspects of Adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 302-310.
- Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C. and Kucuk, M., 2014. Assessment of Kinetics, Thermodynamics and Equilibrium Parameters of Cr(VI) Biosorption Onto Pinus Brutia Ten, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92, 139-147.
- Öztunalı Ö. 1982. Türkiye Çinko-Kursun Yatakları, *Yerbilimlerinde Panel*, Türkiye Jeol. Kur. ve TMMOB Jeol. Müh. Odası, 7-21.

- Perry, R.H. and Green, D.W., 1984. Perry's Chemical Engineers' Handbook, (eds: Don W. Green), Sixth Edition, Mc Graw – Hill Book Company, USA.
- Saida M.G., N.Frini-Srasra, 2018. A Comparison of Single and Mixed Pillared Clays for Zinc and Chromium Cations Removal. Applied Clay Science, sayı 158, 150-157.
- San, Nalan Oya, 2007. Ağır Metal ve Boyar Madde İçeren Atıksuların Rhodotorula İle Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Biyoteknoloji Enstitüsü.
- Sayyadnejad, M.A., Ghaffarian, H.R., Saeidi, M. 2008. Removal Of Hydrogen Sulfide by Zinc Oxide Nanoparticles in Drilling Fluid, Int. J. Environ. Sci. Technol. 5, 565–569.
- Serencam, H., Ozdes, D., Duran, C. and Senturk, H.B., 2014. Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cu(II) adsorption onto Rosa canina seeds, Desalination and Water Treatment, 52 (16-18), 3226-3236.
- Soodamani P., Venkatrajan G., Natrayasamy V., 2018. Hydrothermal Assisted Magnetic Nano-Hydroxyapatite Encapsulated Alginate Beads for Efficient Cr(VI) Uptake From Water,
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004.
- Sümer, B. 1992. Su Temini ve Çevre Sağlığı. İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi, Sakarya.
- Tijm, P.J.A., Waller, F.J., Brown, D.M. 2001. Methanol Technology Developments for the New Millennium, Appl. Catal., A 221, 275–282.
- Tofan, S., 2008. Konya Bölgesindeki İçme Sularında Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 77.
- TS 266. 1984. İçme Suları Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tsai Jiun-Horng, Chiang Hsiu-Mei ,Huang Guan-Yinag, Chiang Hung-Lung, 2008. Adsorption Charac Teristics Of Acetore ,Chloroform And Acetonitrile On Sludge – Derived Adsorbent, Commercial Granular Activated Carbon and Activated Carbon Fibers. Journal Of Hazardous Materials 154, 1183-1191.
- Tsou, C.-p., Chen, R.-t., Su, C.-m. 2001. Process for Producing Modified Zinc Acrylate Fine Powder, United States Patent 6278010.
- Uraz E. 2015. Çinkonun Bentonit ile Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Wang, X.Y., Wang, J.M., Wang, Q.L., Shao, H.B., Zhang, J.Q. 2010. The Effects of Polyethylene Glycol (PEG) As an Electrolyte Additive on the Corrosion Behavior and Electrochemical Performances of Pure Aluminum in an Alkaline Zincate Solution, Mater. Corros. 61.

- Weber Jr, W.J. and Morriss, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89, 31–60.
- Weber, J.R. 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control. WileyInterscience, New York, USA.
- Weber, W.J.Jr., 1985. Adsorption Theory, Concepts, and Models, in Adsorption Technology: A Step by Step Approach to Process Evaluation and Application (eds: Slejko, F.L.), Marcel Dekker, New York,
- Yaoguang W., Lihua H., Guangya Z., Tao Y., Liangguo Y., Qin W., Bin D., 2017. Removal Of Pb(II) And Methylene Blue from Aqueous Solution by Magnetic Hydroxyapatite-Immobilized Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes. Journal of Colloid and Interface Science. 380-388.
- Yu-Ying Wang, Yu-Xue Liu, Hao-Hao Lu, Rui-Qin Yang, Sheng-Mao Yang, 2018. Competitive Adsorption Of Pb(II), Cu(II), And Zn(II) İons Onto Hydroxyapatite-Biochar Nanocomposite in Aqueous Solutions.
- Zishun Li, Xuekun T., Kun Liu., Jing H., Qian P., Minlin Ao., Zhiqiang H., 2018. Fabrication of Novel Sandwich Nanocomposite as an Efficient and Regenerable Adsorbent for Methylene Blue and Pb (II) İon Removal. Journal of Environmental Management, sayı 218, 363-373.
- URL 1 (erişim tarihi:18.05.2018) <http://cevremuhendisiyim.com/su-kirliligi-ve-cesitleri>
- URL 2 (erişim tarihi:22.05.2018) <http://cevreonline.com/cevre-kirliligi-cesitleri/>
- URL 3 (erişim tarihi:30.05.2018) http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_3_uygulamalar.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Ahmet CANBAKIŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 12.08.1992, Gaziantep/Şahinbey
Medeni hali : Bekar
e-posta : ahmetcanbaks@windowslive.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lise	Emine Konukoğlu Lisesi/Gaziantep	2010
Lisans	KSÜ/ Çevre Mühendisliği Bölümü	2016
Yüksek lisans	KSÜ / Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı	2016-?

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2014	GASKİ İçme Suyu Arıtma Tesisi	Stajyer Mühendis
2015	GASKİ İleri Biyolojik Arıtma Tesisi	Stajyer Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Y. Uysal, A. Canbakış, E. Atıcı, A. Dizle, Y. Arıkan, Color Removal from Textile Wastewater by Using Fish Scales as Natural Adsorbent, Book of Abstracts of the *Sixth International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning & Economics*, Thessaloniki, Greece, June 25-30, 2017, p. 177-189, ISBN: 978-618-5271-15-2

2. Y. Uysal, B. Üstünyıldız, İ. Akgürbüz, Y. Arıkan, A. Canbakış, E. Atıcı, A. Dizle, Gelatin And Drug Capsule Production From Wasted Fish Scales. *2nd International Conference On Civil and Environmental Engineering*, 8– 10 May 2017 DoubleTree by Hilton Hotel Avanos–Cappadocia, Nevşehir, Turkey, Conference E- Book: p. 118