

## LÜLETAŞI İŞLETME ATIKLARININ KURŞUN GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Nihal BEKTAŞ ve Salim ÖNCEL

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41400, GEBZE

**Makalenin Geliş Tarihi:** 27.10.2003

**ÖZET:** Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere birisi de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularından kaynaklanır. Metal sanayi atıksuları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte olmaları ve biyolojik birikime uğrama nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Lületaşı olarak bilinen sepiyolit Eskişehir bölgesinde ekonomik yatakları bulunmaktadır. Bir çok kullanım alanı bulunan sepiyolit en önemli kullanım alanlarından birisi de süs eşyaları (biblo, pipo, takı vs) yapımıdır. Bu sektörlerden çıkan kırıntı ve toz şeklinde olan değerli atıklarının arıtma teknolojilerinde önemli bir adsorban olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir. Bu çalışmanın amacı, lületaşının işlenmesi sırasında oluşan atıkların sulu çözeltilerden kurşun gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaçla, kesikli sistem kullanılarak sulu çözeltilerinden kurşun giderimin zamana göre değişimi izlenmiş, reaksiyon kinetikleri Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci dereceden kinetik reaksiyon gibi değişik modellerle değerlendirilmiştir. Her bir model için adsorpsiyon oran sabitleri hesaplanmış, bu sonuçlardan da kurşun giderim prosesinin, yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli izlediği görülmüştür. Ayrıca, Langmuir ve Freundlich gibi denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, adsorpsiyon sabitleri saptanmıştır. Denge prosesinin en iyi Langmuir izotermine uygunluk göstermiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 22.5 mg/g olarak bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Kurşun giderimi, lületaşı, kinetik modeller, denge izotermi.

### An Investigation of Lead Removal Using Lületasi Process Wastes

**ABSTRACT:** Lead is one of toxic pollutant, which causes severe environmental problems. The main industrial sources for lead include metal finishing, mining and mineral processes, and oil refining industries. Lead can accumulate along the food chain and is not amenable to biological degradation. Therefore wastewater, containing lead needs to be treated before discharging to the receiving medium. Sepiolite deposits, also known as lületaşı, are widely distributed around Eskişehir. The most important use of sepiolite is to manufacture of jewellery, tobacco-pipe, vase etc.. These manufacturers produce large amount of waste sepiolite in the form of crumb and powder, which can be used as adsorbent in the wastewater technology. The aim of this work is to evaluate the removal of lead from aqueous solution using waste sepiolite. The sorption kinetics were tested for the pseudo-first order, pseudo-second order reaction and Elovich equation at different experimental conditions. The rate constants of sorption for all these kinetic models were calculated. Good correlation coefficients were obtained for the pseudo second-order kinetic model showing that lead uptake process followed the pseudo-second order rate expression. Langmuir and Freundlich isotherm constants and correlation coefficients for the present system were calculated and compared. The equilibrium process was described well by the Langmuir isotherm model with the maximum sorption capacity of 22.5 mg/g of lead on sepiolite.

**Key words:** Lead removal, sepiolite, kinetic models, isotherm models.

## GİRİŞ

Kurşun yaygın olarak kullanılan bir endüstriyel hammadde olup, çevresel ve biyolojik sistemin her evresinde kirletici olarak bulunabilir. Kurşunun yer kabuğundaki konsantrasyonu ortalama 10 mg/L civarındadır. Doğadaki yaygın bileşikler kurşun sülfür (galenit), kurşun karbonat ve kurşun oksit şeklindedir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir (Harrison, 1996; Vernet, 1991).

Kurşun, çevreye doğal veya antropojenik kaynaklardan yayılabilir. Doğal kaynaklar olarak, volkanik ve metamorfik kayalar ile toprakların, sedimentlere ve havaya kurşun bırakmaları ile volkanik patlamalar ile orman yangın gibi olaylar sayılabilir. Antropojenik kaynaklar olarak ise, petrol endüstrisi, piller, boyalar, kurşunlanmış cam, levha ve boru, kibrit, fotoğraf materyalleri ve patlayıcıların üretimi gibi endüstriyel faaliyetler verilebilir (Nriagu, 1989; Vernet, 1991).

Kurşun çok zehirli bir element olup çok düşük seviyelerde bile zararlı etkilere neden olur. İnsanlarda kısa süreli kurşuna maruz kalma sonucu beyin, böbrek hasarları ve mide hastalıkları ortaya çıkar. Uzun dönemli olarak kurşuna maruz kalma sonucunda da kan, merkezi sinir sistemi, tansiyon ve D vitamini metabolizmasına etki eder (Türk Tabipler Birliği-TTB, 2001). Özellikle çocuklarda kurşunun gelişme dönemlerini yavaşlattığı, büyümeyi durdurduğu saptanmıştır. Yüksek kurşun seviyelerine maruz kalan, kadın ve erkeklerde de üreme fonksiyonunun ve sinir sistemi bozukluklarına neden olduğu belirtilmiştir.

Arıtım uygulanmamış doğal sularda kurşun seviyesi çok düşüktür. İçme sularında ise kurşun genellikle su şebeke hattındaki borulardan kaynaklanmaktadır. İçme suyunda kurşun Avrupa Topluluğu (EC) ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) 10 µg/L seviyesini tavsiye etmektedir (europa.eu.int; WHO, 1993). Türkiye’de ise bu değer Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından 50 µg/L olarak belirlenmiştir (TS266, 1997). Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) bazı endüstriyel sektörlerden kaynaklanan atıksular

için, göre alıcı ortamlara kurşun dışındaki sınır değerleri 0.5-2.0 mg/L aralığında vermiştir (SKKY, 1998).

Atıksulardan kurşun gideriminde, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon, ters osmoz, elektro-diyaliz, kimyasal indirgeme, yükseltgenme gibi yöntemler kullanılabilir (Peters, 1996). Bu yöntemlerin uygulanmasındaki zorluklar, ekonomik olmamaları gibi nedenlerden dolayı çevreye duyarlı bölgesel olarak sağlanabilen ucuz materyallerin adsorban olarak kullanıldığı sistemlere ihtiyaç duyulmuştur. Lületaşı olarak da bilinen sepiyolit minerali yüksek ağır metal tutma kapasiteleri nedeniyle uygun bir adsorban olarak kullanılabilir (Helios, 1985; Brigatti ve ark., 2000; Balci ve ark., 2002; Rytwo ve ark., 2002; Kara ve ark., 2003; Ağım, 2003).

Sepiyolit  $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 4H_2O$  bileşiminde bir magnezyum hidrosilikattır. Kristal yapısı amfibollere benzer, fakat silisyum tetraederlerden oluşan zincirler arasındaki boşluklarda su molekülleri bulunur. Yapı silisyum-oksijen tetraederlerinin oluşturduğu üçlü zincir içerir ( $Si_12O_{31}$ ). Böylece tabakalı ve zincir yapılı silikatlar arasında bir geçiş oluşturur. Kompakt, beyaz, sarımsı renkte, bazen gözenekli görünümündedir. Yoğunluğu ortalama 2 g/cm<sup>3</sup> tür. Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek yüzey alanları ile adsorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, sepiyoliti değerli bir hammadde ve adsorban haline getirmiştir (DPT, 2001).

Lületaşı olarak bilinen sepiyolitinin Eskişehir bölgesinde ekonomik yatakları bulunmaktadır. Bir çok kullanım alanı bulunan sepiyolitinin en önemli kullanım alanlarından biri de süs eşyaları (biblo, pipo, takı vs) yapımıdır. Söz konusu yörede bir çok işletme bu sektörde üretim yapmaktadır. Bu sektörlerden çıkan kırıntı ve toz şeklinde olan değerli atıklarının arıtma teknolojilerinde önemli bir adsorban olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, lületaşının işlenmesi sırasında oluşan atık lületaşının sulu çözeltilerden kurşun gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Bu amaçla lületaşı ile kurşun gideriminin adsorpsiyon reaksiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, reaksiyon kinetik ve denge izoterm sabitleri saptanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Kimyasal Maddeler

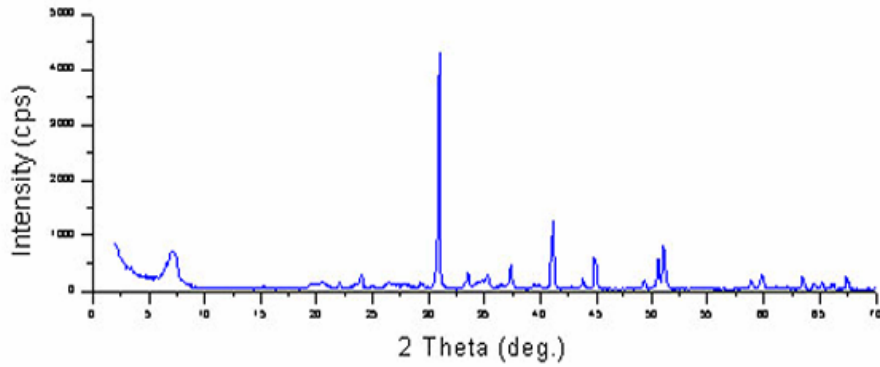
Çalışmada kullanılan tüm maddeler % 98 saflıkta olup, ön işleme tabi tutulmadan

kullanılmışlardır. Tüm deneylerde distile su kullanılmıştır. Stok kurşun çözeltileri,  $Pb(NO_3)_2$  (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan lületaşı numunesi, Eskişehir yöresindeki süs eşyaları üreten bir imalatçının üretim sırasında oluşan atık maddelerinden alınmıştır (Şekil 1). Kullanılan lületaşı şekilde görüldüğü gibi talaş/ kırıntı görünümündedir. Bu nedenle numunelere tane boyu analizi yapılamamıştır. Lületaşının Rigaku D-max 1000 model diffractomer cihazı ile yapılan XRD analizi Şekil 2'de verilmiştir. XRD sonuçlarından kullanılan adsorban maddenin sepiyolit (lületaşı) olduğu belirlenmiştir. Sepiyolit fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri giriş kısmında verilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan lületaşının dijital fotoğraf makinesi ile çekilmiş görünüşü.

*Figure 1. The photograph of sepiolite sample taken by digital camera.*



Şekil 2. Deneylerde kullanılan lületaşının XRD analizi.

*Figure 2. XRD spectrum of sepiolite sample used.*

## DeneySEL Çalışmalar

Kesikli sistemde adsorpsiyon deneyleri sabit sıcaklıkta çalışabilen çalkalayıcı (GFL 1068 marka) ile yapılmıştır. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kullanılarak, kinetik çalışmalar için 50 ve 100 mg/L kurşun içeren çözeltiler hazırlanmıştır. İzoterm çalışmaları yapılmasında 1000 mg/L stok kurşun çözeltisi hazırlananmış, bu çözeltisinden istenen konsantrasyonlarda seyreltme yapılmıştır (10, 25, 50, 100, 200, 500, 750, 1000 mg/L). Çalışmalarda bu çözeltilerden 25'şer ml alınarak 100 mL'lik erlenlere konulmuş ve üzerine 0.25 g miktarda lületaşı ilave edilmiştir. Numunelerindeki başlangıç ve denge kurşun konsantrasyonları (THGA:Graphite Furnace Transverse Heated Graphite Atomizer) Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS 6000 SIMAA Model, Perkin Elmer) grafit fırın tekniği kullanılarak ölçülmüştür.

## Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon veya moleküllerin diğer bir fazın üzerinde yoğunlaşması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon izotermi ise bir yüzeye adsorbe olan adsorban için denge şartlarını gösterir. Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Diğer bir deyişle izoterm, sabit sıcaklıkta adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğri olarak da tanımlanabilir. Bir adsorbanın kapasitesini bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır (Seader and Herley 1998).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada;

q<sub>e</sub>:Denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g)

C<sub>o</sub>:Adsorplanan maddenin veya kirleticinin (adsorban) başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

m:Çözeltideki adsorbanın miktarı(g),

C<sub>e</sub>:Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

V:Kullanılan çözeltinin hacmini (L) göstermektedir.

Adsorpsiyon izotermi su ve atıksu arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kirleticilerin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için kullanılır. Böylece bir adsorbanın, özellikleri bilinen bir atık sudaki kullanımının ekonomik olup olmayacağını, arıtım verimi ve adsorban maddenin kirlenme ömrünün ne kadar olacağı bulunur. Günümüzde bir çok farklı izoterm modelleri ortaya konmuştur. Su ve atıksu arıtımında Langmuir and Freundlich izoterm modelleri en yaygın şekilde kullanılan modellerdir.

## Langmuir İzoterm Eşitliği

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge bulunduğunu ve aktivasyon enerjisi sabit olduğu varsayımlarına dayanır. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur. Maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin artık hareket etmediği, doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır. Bu izotermde adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur (Langmuir, 1918). Langmuir modelinin lineerleştirilmiş eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q^0 b}\right) + \left(\frac{1}{Q^0}\right)C_e \quad (2)$$

Burada;

Q<sup>0</sup>:(mg/g) ve b (L/mg): Langmuir izoterm sabitleri.

Q<sup>0</sup>:aynı zamanda teorik olarak adsorplama kapasitesini göstermektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilerden bulunan (C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub>) değerlerine karşı C<sub>e</sub> değerleri arasında çizilen doğrulardan

yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri,  $Q^0$  ve  $b$  bulunur.

### Freundlich İzoterm Eşitliği

Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu model adsorbanın yüzeyinin eşit olmadığını ve adsorplanacak iyonlar/moleküller arttıkça prosesin daha da kompleksleştiğini savunur. Bir başka deyişle adsorbanın yüzeyi tamamen kaplansa da adsorplama işleminin devam edeceğini söyler. Dolayısıyla maksimum tek kat adsorpsiyon olmaz. Freundlich eşitliği doğrusallaştırılmış olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (3)$$

Burada  $K_F$  ve  $n$ : Freundlich izoterm sabitleridir.

Eğer  $\log(q_e)$ 'ye karşı  $\log(C_e)$  grafiğe geçirilirse izoterm sabitleri hesaplanabilir. Freundlich izotermde doğrunun eğimi  $n$  olur. Doğrunun orijinden uzaklığı  $\log(K_F)$  değerini verecektir. Bu uzaklık kabaca tutulma kapasitesini ve eğim de adsorpsiyonun şiddetini gösterir. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminden farklı olarak çok düşük konsantrasyonlarda lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. çok yüksek konsantrasyonlarda Langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında  $n$  bir limite yaklaşmak zorundadır.

### Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon kinetikleri sorpsiyon reaksiyonunun mekanizmasını ve reaksiyonun türünü tanımladığı için atıksu arıtımında önemlidir. Kinetikler sulu çözeltideki iyonların tutunma hızını ve katı-çözelti arayüzündeki optimum zamanın bulunmasını açıklarlar. Bir çözeltide bulunan adsorbatın bir adsorban tarafından adsorplanması dört basamakta gerçekleşir. İlk olarak adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Daha sonra film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan da geçerek adsorbanın

gözeneklerine doğru ilerler. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon). Genelde ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyicidir. Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan modellerden Lagergren, Elovich ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır.

### Lagergren Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden olan Lagergren ampirik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Lagergren, 1898). Bu ifade birinci dereceden hız ifadesidir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{ad}}{2.303} t \quad (4)$$

Burada  $k_{ad}$ , birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitini (l/dak),  $q_t$  ise  $t$  anında adsorplanan kurşun konsantrasyonunu (mg/g) göstermektedir.

Bu eşitlikte  $(q_e - q_t)/t$  (zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi  $K_{ad}$  katsayısının değerini verecektir.

### Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir (Ho and McKay, 1999). Yalancı ikinci mertebeden kinetik model aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\left( \frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{kq_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Burada,  $k$  yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g mg/dak).

Bu eşitliğe göre  $(t/q_t)$ ,  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse  $k$  hesaplanabilir.

### Elovich Modeli

Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Yiacoumi and Chi Tien, 1995):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

Bu eşitlikte;  $\alpha$  ve  $\beta$  Elovich model kinetik sabitleridir:

$\alpha$ : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g dak),

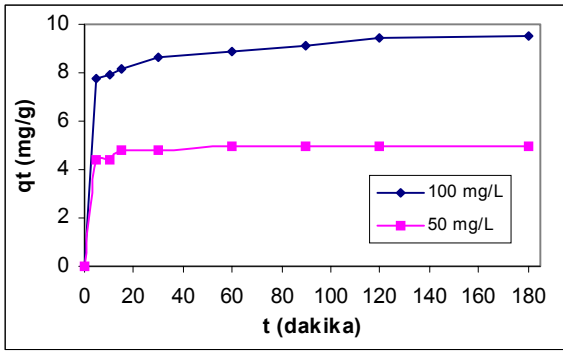
$\beta$ : desorpsiyon sabiti (g/mg).

Bu eşitliğe göre ( $q_t$ )- $\ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri  $\alpha$  ve  $\beta$  hesaplanır.

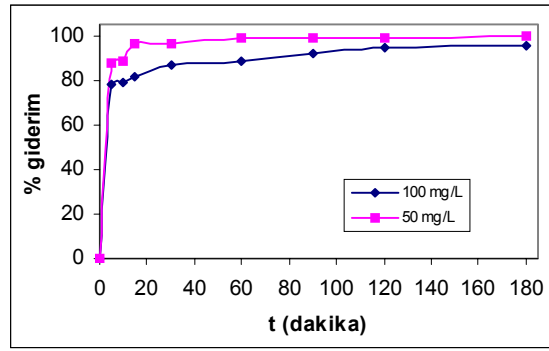
### SONUÇ VE TARTIŞMA

#### Başlangıç Kurşun Konsantrasyonu Etkisi

Farklı başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonlarında (50 ve 100 mg/L) zamana bağlı olarak birim sepiyolit adsorpladığı kurşun miktarının ( $q_t$ ) zamana göre değişimi incelenmiştir. Sonuçlar adsorplama kapasitesi ve giderme verimi olarak tablo ve grafik olarak verilmiştir (Şekil 3 ve Tablo 1). Sıcaklık 20°C, karıştırma hızı 175 rpm ve pH=5.8 olarak alınmıştır. Başlangıç kurşun konsantrasyonları 50 ve 100 mg/L olarak seçilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3. Lületaşı ile kurşun iyonlarının giderimi üzerine temas süresi ve başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu etkisi.

Figure 3. Effect of initial lead concentrations for removal capacity of sepiolite.

Tablo 1. Kurşunun zamana göre değişimini gösteren grafiğin sayı değerleri.

Table 1. Effect of initial lead concentrations for removal capacity of sepiolite in the form of data table.

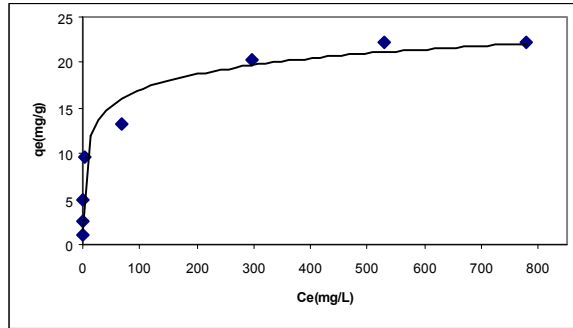
t (dak)	C <sub>0</sub> =100 mg/L		C <sub>0</sub> =50 mg/L	
	q <sub>t</sub> (mg/g)	%R	q <sub>t</sub> (mg/g)	%R
5	7.789	77.89	4.370	87.40
10	7.889	78.89	4.427	88.54
15	8.150	81.50	4.815	96.30
30	8.652	86.52	4.830	96.60
60	8.850	88.50	4.945	98.90
90	9.156	91.56	4.954	99.08
120	9.450	94.50	4.961	99.23
180	9.550	95.50	4.989	99.79

Şekil 3'de görüldüğü gibi ilk 20 dakikada giderimin çok hızlı olduğu ve giderim veriminin % 90'nın üstüne çıktığı bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, yaklaşık 80 dakikada sulu çözeltideki kurşun iyonu konsantrasyonları dengeye gelmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi bir çözeltide bulunan adsorbatın bir adsorban tarafından adsorplanması sırasındaki reaksiyon dört basamakta gerçekleşir. İlk basamak olarak adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu genellikle adsorpsiyon düzeneğinde karıştırma olduğu için çoğunlukla ihmal edilir ve iyi bir karışma olduğunda adsorpsiyon hızına etki edemeyeceği düşünülür. İkinci basamakta film tabakasına gelen adsorban buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Bu basamak genellikle adsorpsiyonun ilk bir kaç dakikasında gerçekleşir. Sonra adsorbat gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun

meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon). Bu çalışmada adsorpsiyonun ilk dakikalarda çok hızlı olması üçüncü basamağın yani adsorbatın kullanılan adsorbanın gözeneklere ilerleme hızının (intra-particle difüzyon) çok hızlı olması ile açıklanabilir.

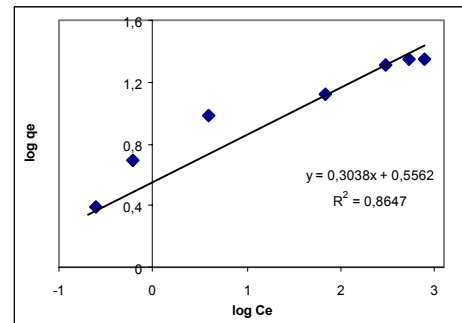
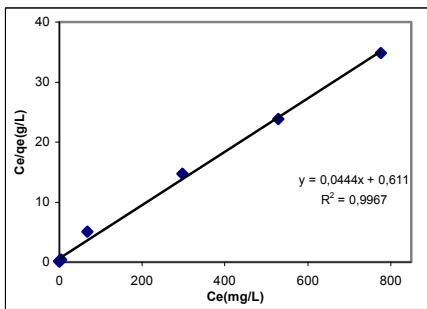
### İzoterm Modelleri

Lületaş atıkları ile kurşun adsorpsiyonun izlediği izoterm modelini bulmak amacıyla kurşunun denge halindeki konsantrasyonu ile adsorbanın üzerinde tutulan konsantrasyonunun değişimi Şekil 4'de verilmiştir. Bu sonuçların Denklem 2 ve 3 ile verilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu analiz edilmiştir (Şekil 5a,b ve Tablo 2).



Şekil 4. Lületaş ile kurşun giderim izoterm eğrisi.

Figure 4. Equilibrium isotherm plot for lead removal using sepiolite.



Şekil 5. Lületaş ile kurşun gideriminin a)Langmuir ve b)Freundlich izoterm modellerine uygunluğu.

Figure 5. The Langmuir a) and Freundlich b) plots for lead removal using sepiolite.

Tablo 2. İzoterm grafiklerinin sayı tablosu.

Table 2. Data table for the isotherm graphs.

Kurşun konsantrasyonu (mg/L)	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	logc <sub>e</sub>	logq <sub>e</sub>
10	0.201	0.979	0.2051	-0.6968	-0.0088
25	0.252	2.474	0.1018	-0.5986	0.3935
50	0.613	4.938	0.1241	-0.2125	0.6936
100	3.88	9.612	0.4036	0.5888	0.9828
200	67.5	13.245	5.1000	1.8296	1.1220
500	298	20.2	14.752	2.4742	1.3053
750	528	22.2	23.783	2.7226	1.3463
1000	777	22.3	34.843	2.8904	1.3483

DeneySEL sonuçlardan elde edilen izoterm eşitlikleri Tablo 3'de ve sabitleri ise Tablo 4'de verilmiştir. Bu eşitliklerden elde edilen regresyon katsayıları ( $R^2$ ) incelendiğinde; adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine ( $R^2=0.997$ ) en iyi uyduğu görülmektedir. Lületaşı ile kurşun iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyması lületaşı yüzeyinin, enerji bakımından üniform olduğu ve dolayısıyla ile aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu ilgili teorilere göre ifade etmektedir. Lületaşı yüzeyine adsorbe olan kurşun iyonları arasında bir etkileşim ya da rekabet olmadığından kurşun iyonları yüzeyde, mono-moleküler bir tabaka oluşturarak tutulmuştur. Lagmuir eşitliğinden atık lületaşının

teorik kurşun giderme maksimum kapasitesi 22.5 mg/g olarak bulunmuştur.

#### Kinetik Modeller

Elde edilen deneysel veriler sırasıyla Denklem 4-6 ile ifade edilen Lagergren kinetik model, Elovich kinetik model ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model eşitliklerine göre analiz edilmiştir (Şekil 6, Tablo 7).

Bu kinetik modellerden elde edilen katsayılar Tablo 5'de verilmiştir. Kurşun giderim prosesinin hangi giderim modeline uyduğu regresyon katsayılarına ( $R^2$ ) bakılarak bulunmuştur. Buna göre deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmektedir.

Tablo 3. Deneysel olarak bulunan Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri.

Table 3. The isotherm equations found by experimental data.

Langmuir İzoterm Eşitliği	Freundlich İzoterm Eşitliği
$C_e/q_e = 0.611 + 0.0444C_e$	$\log(q_e) = 0.5562 + 0.3038 \log(C_e)$

Tablo 4. Deneysel olarak bulunan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

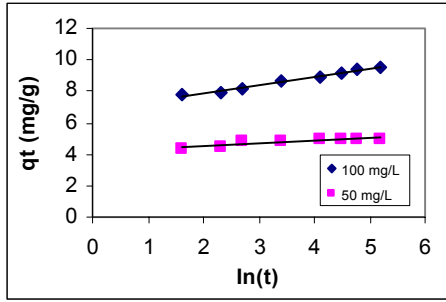
Table 4. The isotherm constants found by experimental data.

Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri		
$Q^0$	$b$	$R^2$	$K_F$	$a_F$	$R^2$
22.52	0.0726	0.9967	3.599	0.3038	0.8647

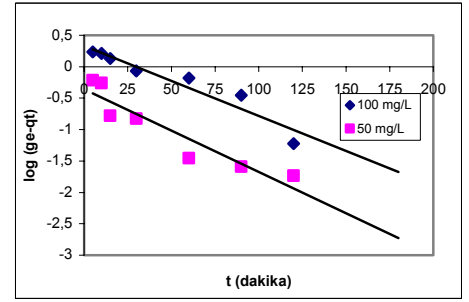


Tablo 5. Kinetik model katsayıları.  
Table 5. Kinetic model constants.

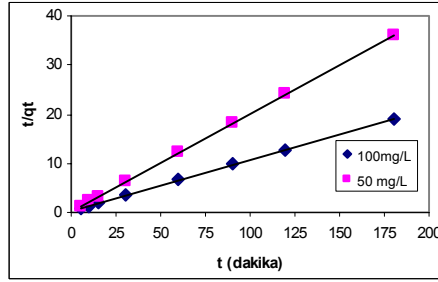
Konsantrasyon	Lagergren Modeli			Elovich Modeli		Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modeli	
	$K_{ad} \cdot 10^3$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$k$	$R^2$
50 mg/L	-30.39	0.874	$3.08 \cdot 10^9$	5.675	0.827	0.34	1
100 mg/L	-25.79	0.920	$3.19 \cdot 10^5$	1.968	0.978	0.55	0.999



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. a) Elovich, b) Lagergren, c) Yalancı ikinci derece kinetik modelleri.

Figure 6. a) Elovich, b) Lagergren, c) Pseudo-second order plots for lead removal using sepiolite.

Tablo 7. Kinetik grafiklerin sayı tablosu.  
Table 7. Data table for kinetic model plots.

t(dak)	Co=50 mg/L					Co=100 mg/L				
	$C_e$ (mg/L)	$q_t$ (mg/g)	$\log(q_e - q_t)$	$t/q_t$	$\ln(t)$	$C_e$ (mg/L)	$q_t$ (mg/g)	$\log(q_e - q_t)$	$t/q_t$	$\ln(t)$
5	6.30	4.370	-0.2146	1.144	1.6094	22.11	7.789	0.2357	0.6419	1.6094
10	5.73	4.427	-0.2572	2.258	2.3025	21.11	7.889	0.2097	1.2675	2.3025
15	1.85	4.815	-0.7825	3.115	2.7080	18.5	8.150	0.1335	1.8404	2.7080
30	1.70	4.830	-0.8239	6.211	3.4011	13.48	8.652	-0.0665	3.4674	3.4011
60	0.55	4.945	-1.4559	12.133	4.0943	11.5	8.850	-0.1804	6.7796	4.0943
90	0.458	4.954	-1.5883	18.166	4.4998	8.44	9.156	-0.4509	9.8296	4.4998
120	0.385	4.961	-1.7328	24.186	4.7874	5.5	9.450	-1.2218	12.6984	4.7874
180	0.105	4.989	--	36.075	5.1929	4.5	9.550	--	18.8481	5.1929

## SONUÇ

Bu çalışmada Eskişehir yöresinden atık madde halinde alınan ve lületaşı olarak bilinen sepiyolit sulu çözeltilerden kurşun giderimi amacıyla kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla kesikli sistemde kurşunlu çözeltilerden kurşun gideriminin zamana göre değişimi incelenmiş, elde edilen verilerin adsorpsiyon kinetik modelleri ve denge izotermine uygunluğu incelenmiştir. Atık lületaşı ile kurşun giderimi yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonun ilk dakikalarda çok hızlı gelişmesi, adsorbatın sepiyolit gözeneklerine ilerleme hızının (intra-particle difüzyon) çok olması ile

açıklanmıştır. Kurşun iyonu adsorpsiyonun denge şartlarında Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. Langmuir izotermine uyması lületaşı (sepiolit) yüzeyinin, enerji bakımından üniform olduğunu ve yüzeye adsorbe olan kurşun iyonlarının mono moleküler bir tabaka oluşturduğunu göstermiştir. Kullanılan deneysel şartlarda lületaşının kurşun giderimindeki maksimum kapasitesi 22.5 mg/g olarak bulunmuştur. Böylelikle söz konusu yörelerde bulunan bir çok işletmeden kaynaklanan kırıntı ve toz şeklindeki atıkların arıtma teknolojilerinde önemli bir adsorban olarak kullanılacağı gösterilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Ağım, B.A., 2003, Atıksulardan Kurşun Gideriminde Sepiyolit Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Bağ H., Lale M. and Türker A.R., 1998, Determination of Iron and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* Immobilized Sepiolite, *Talanta*, 47, 689-696.
- Balci S. and Dinçel Y., 2002, Ammonium Ion Adsorption with Sepiolite: Use of Transient Uptake Method, *Chem Eng Process*, 41, 79- 85.
- Brigatti et al 2000 Brigatti MF., Lugli C. And Poppi L., 2000, Kinetics of Heavy Metal Removal and Recovery in Sepiolite, *Appl Clay Sci*, 16, 45-57.
- Devlet Planlama Teşkilatı, DPT, 2001, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Lületaşı Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Harrison R.M., 1996, Pollution, Causes, Effects and Control, 3rd Edition, Royal Society of Chemistry, 55-71.
- Helios R.E., 1985, Sorption of Ni, Zn and Cd on Sepiolite, *Clay Miner*, 20, 525-7.
- Ho, Y.S. and McKay, 1999, *G. Process Biochem.* 34, 451-465.
- [http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-drink/index\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-drink/index_en.html)
- Kara M., Yuzer H., Sabah E. And Celik M.S., 2003, Adsorption of Cobalt from Aqueous Solutions onto Sepiolite, *Water Research*, 37, 224-232.
- Lagergren, S., 1898, *Handlingar*, 24, 1-39.
- Nriagu J.O., 1989, Control and Fate of Atmospheric Trace Metals, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Peters R.W, 1996, Industrial Wastewater Heavy Metal Removal, CRC Press.
- Rytwo G., Tropp D. and Serban C., 2002, Adsorption of Diquat, Paraquat and Methyl Green on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations, *Appl Clay Sci*, 20, 273-282
- Seader J.D. and Herley, 1998, Separation Process Principles, John Wiley&Sons, New York.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SSKY), 1998, 19919 sayılı Resmi Gazete.
- TS 266, İçme ve Kullanma Suları; İçilebilir Suların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, 1997.TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ.

- Türk Tabibler Birliği (TTB), İşyeri Hekimliği Ders Notları, 2001, Türk Tabibler Birliği Yayını, Ankara, 79-86.
- Vernet J. P., 1991, Heavy Metals in the Environment, Elsevier, Amsterdam.
- Yiacoumi S. and Chi Tien, 1995, Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions, Models, Algorithms and Applications, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- World Health Organisation (WHO), 1993, Guidelines for Drinking Water, Geneva.

