

**YÜKSEK FIRIN CÜRUFLLARININ SULLU
ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN
GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI**

Güven YILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2010
ANKARA**

Güven YILDIRIM tarafından hazırlanan YÜKSEK FIRIN CÜRUFİLARININ SULLU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Tez Danışmanı, Kimya Müh. Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Zümriye AKSU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Ü.

Prof.Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Prof.Dr. Serpil TAKAÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Ü.

Doç.Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Yrd.Doç.Dr. S. Ferda MUTLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Tarih : 26/05/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

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 bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Güven YILDIRIM

**YÜKSEK FIRIN CÜRUFALARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR
METALLERİN GİDERİLMESİNDE KULLANILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Güven YILDIRIM

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2010**

ÖZET

CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve diğer metal oksitlerden oluşan yüksek fırın cürufu sık bulunan çelik endüstrisi yan ürünüdür. Bu çalışmada granüle yüksek fırın cürufu (GYFC), sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırmak için adsorbent olarak kullanılmıştır. İlk önce başlangıç pH'ının, GYFC miktarının, tane boyutunun ve temas süresinin Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırmasına etkisi araştırılmıştır. Yüksek fırın cürufunun ortamı nötrleştirme veya alkali etkisi, cüruf ile ağır metal uzaklaştırma prosesinin farklılığını ve kompleks yapısını belirlemektedir. En etkin Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırmasının, cürufun en fazla hidroliz olup, Ca⁺², OH⁻ ve diğer iyonları saldıgı, başlangıç pH'ı 2'de gerçekleştiği görülmüştür.

Çalışılan konsantrasyon aralığında (25-300 mg/L), Cu(II) ve Pb(II) için sorpsiyon verisi Langmuir eşitliği ile tanımlanmaktadır. 25 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla 5,79 mg/g ve 12,64 mg/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca Cu(II) ve Pb(II) için yüksek fırın cürufu ile sorpsiyon kinetiğinin yüksek korelasyon sabiti ile, ikinci derece kinetik modeli ile ifade edilebileceği bulunmuştur.

Son olarak pH 2’de başlangıç iyon konsantrasyonu (29,3-170,7 mg/L) ve GYFC konsantrasyonu (0,76-9,24 g/L) gibi değişkenlerin Cu(II) ve Pb(II) için % uzaklaştırma, q_e (mg/g) ve son pH üzerine etkisi Box-Wilson istatistiksel metodu kullanılarak incelenmiştir. Yüksek regresyon katsayıları, ikinci derece polinom modellerin deneysel veriyi en iyi temsil ettiğini göstermektedir.

Bilim Kodu : 912.1.126
Anahtar Kelimeler : Ağır metal, yüksek fırın cürufu, sorpsiyon
Sayfa Adedi : 141
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

THE USE OF BLAST FURNACE SLAG IN THE REMOVAL OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

(M. Sc. Thesis)

Güven YILDIRIM

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2010

ABSTRACT

Blast furnace slag which consist of CaO , SiO_2 , Al_2O_3 and other metal oxides is an abundant by-product in steel making industry. In this study granulated blast furnace slag (GBFS) was used as adsorbent to remove Cu(II) and Pb(II) ions aqueous solutions. First, the influence of initial pH, particle size, slag dosage and contact time on Cu(II) and Pb(II) removal was investigated. The alkali or neutralization effect of blast furnace slag on medium determines the peculiarities and complex nature of the process of elimination of heavy metal ions by slag. It was found that the efficient Cu(II) and Pb(II) removal occurred at initial pH 2 which promoted at most the hydrolysis of slag and the release of Ca^{++} , OH^- and other ions.

In the range of concentrations (25-300 mg/L), the sorption data for Cu(II) and Pb(II) have been described by Langmuir equation. The maximum adsorption capacity at 25 °C for Cu(II) and Pb(II) obtained as 5,79 mg/g and 12,64 mg/g respectively. It was also found that blast furnace slag sorption kinetics for Cu(II) and Pb(II) can be represented well by the pseudo-second order kinetics with high correlation coefficients.

Finally at initial pH 2, influence of initial metal concentration (29,3-170,7 mg/L) and blast furnace concentration (0,76-9,24 g/L) variables on % removal of Cu(II) and Pb(II), q_e (mg/g) of Cu(II) and Pb(II) and final pH were examined using Box-Wilson statistical method. High regression coefficients indicates very good representation of experimental data by second order polynomial regression models.

Science Code : 912.1.126

Key Words : Heavy metal, blast furnace slag, sorption.

Page Number : 141

Adviser : Prof.Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyerek çalışma imkanı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma katkılarından dolayı sayın hocam Yrd. Doç. Dr. S.Ferda MUTLU'ya teşekkür ederim.

Deneylerin yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu yoğun dönemimde bana özverili ve anlayışlı davranan, laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımı sırasında yanımda olan sevgili eşim Ayça YILDIRIM'a teşekkür ederim

Ayrıca tüm öğrenim ve yaşamım boyunca maddi, manevi desteklerini ve sabırlarını esirgemeyen annem ve babama sonsuz şükran ve teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL GİDERİMİ.4	
2.1. Ağır Metaller	4
2.1.1. Ağır metal kaynakları	4
2.1.2. Ağır metallerin insan sağlığına etkileri	5
2.2. Kurşun ve Bakır Metalleri Hakkında Genel Bilgi	6
2.2.1. Bakır (Cu)	6
2.2.2. Kurşun (Pb)	8
2.3. Ağır Metal İçeren Suların Arıtılması	11
3. ADSORPSİYON	13
3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	13
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	13
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	13
3.1.3. İyonik adsorpsiyon	15

Sayfa

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	15
3.2.1. pH	15
3.2.2. Sıcaklık	15
3.2.3. Dozaj miktarı ve yüzey alanı	15
3.2.4. Çözelti (başlangıç metal iyonu) derişimi	16
3.2.5. Temas süresi	16
3.2.6. Katı adsorbentin türü ve dozu	16
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	17
3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	20
3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	22
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	23
3.4.1. Birinci derece (Pseudo-First Order) kinetik modeli	24
3.4.2. İkinci derece (Pseudo-Second Order) kinetik modeli	24
4. YÜKSEK FIRIN CÜRUFU (YFC)	26
4.1. Yüksek Fırın Cüruflarının Soğutulması	27
4.1.1. Yavaş soğutma	28
4.1.2. Hızlı soğutma	28
4.2. GYFC' nin Kimyasal Özellikleri	29
4.3. Yüksek Fırın Cürufunun Yapısı	31
4.4. Yüksek Fırın Cüruflarının Kullanım Alanları	33
5. DENEYSEL TASARIM	34
5.1. Deneysel Tasarım Yöntemleri	34

Sayfa

5.1.1 Faktöriyel tasarım	35
5.1.2. Ayrımsal tasarım	35
5.1.3. Box-Wilson tasarımı	36
5.2. Cevap Yüzey Yöntemi	39
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	40
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
7.1. Deneylerde Kullanılan Granüle Yüksek Fırın Cürufu ve Kimyasallar	47
7.2. Granüle Yüksek Fırın Cürufunun Karakterizasyon Deneyleri	47
7.2.1. Granüle yüksek fırın cürufunun kimyasal yapısı	47
7.2.2. Granüle yüksek fırın cürufunun XRD'sinin ölçülmesi	47
7.2.3. Granüle yüksek fırın cürufunun tane boyutu analizi	48
7.2.4. Su içindeki GYFC'nin çözünme özelliklerinin saptanması	48
7.2.5. Su içindeki GYFC'nin ortam pH'ına etkisinin incelenmesi	49
7.3. Adsorpsiyon Deneyleri	49
7.3.1. pH ve GYFC konsantrasyonunun etkisi	49
7.3.2. Tane boyutu etkisi	50
7.3.3. Adsorpsiyon izotermi	51
7.3.4. Adsorpsiyon kinetiği	51
7.3.5. Box- Wilson deneysel tasarım yöntemi deneyleri	52
8. DENEYSEL BULGULAR	55
8.1. Granüle Yüksek Fırın Cürufunun Karakterizasyon Deneyleri	55
8.1.1. Granüle yüksek fırın cürufunun kimyasal yapısı	55

Sayfa

8.1.2. Granüle yüksek fırın cürufunun XRD'sinin ölçülmesi	55
8.1.3. Granüle yüksek fırın cürufunun tane boyutu analizi	56
8.1.4. Su içindeki GYFC'nin çözünme özelliklerinin saptanması	56
8.1.5. Su içindeki GYFC'nin zamanla pH değişikliği özelliklerinin saptanması	58
8.2. Adsorpsiyon Deneyleri	59
8.2.1. pH ve GYFC konsantrasyonunun etkisi	59
8.2.2. Tane boyutu etkisi	63
8.2.3. Adsorpsiyon izotermi	65
8.2.4. Adsorpsiyon kinetiği	69
8.2.5. Box- Wilson deneysel tasarım yöntemi deneyleri.....	73
9. TARTIŞMA.....	80
9.1. Su İçindeki GYFC'nin Çözünme Özellikleri.....	80
9.2. Adsorpsiyon Deneyleri	81
9.2.1. pH ve GYFC konsantrasyonunun etkisi	81
9.2.2. Tane boyutu etkisi	83
9.2.3. Adsorpsiyon izotermi	83
9.2.4. Adsorpsiyon kinetiği	85
9.2.5. Deneysel tasarım	85
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	93

Sayfa

EKLER	101
EK-1. Kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları	102
EK-2. Deneylerde kullanılan GYFC'nin kütlece kimyasal bileşimi	103
EK-3. Ön çalışmalar	104
EK-4. Analizlerde kullanılan cihazların çalışma şartları ve analiz yöntemleri	105
EK-5. Su içindeki GYFC'nin çözünme özelliklerinin saptanması ile ilgili deneylerin sonuçları	108
EK-6. GYFC'nin zamanla pH değişimine olan etkisi	109
EK-7. pH ve GYFC kons. % uzaklaştırmaya ve ortamdaki iyon konsantrasyonuna etkisi	110
EK-8. Tane boyutu etkisi deneylerinin sonuçları	112
EK-9. Adsorpsiyon izotermi belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları....	113
EK-10. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmaların deneysel verileri.....	114
EK-11. Box-Wilson plan matrisi için örnek hesaplama	118
EK-12. Design-Expert 7.0 programı çıktısı	119
EK-13. Box-Wilson tekrar deneylerinin istatistik analizi	139
ÖZGEÇMİŞ	141

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri	5
Çizelge 2.2. Bakırın fiziksel özellikleri	6
Çizelge 2.3. Bakır kaplama endüstrisi atık suyunun kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.4. Kurşunun fiziksel özellikleri	9
Çizelge 2.5. Radyatör fabrikası atık suyunun kimyasal özellikleri	10
Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar	14
Çizelge 4.1. Yüksek fırın cürufalarının kimyasal özellikleri	30
Çizelge 5.1. İki değişken için eksen, etken ve merkez noktaları	39
Çizelge 7.1. Plan matrisi	53
Çizelge 7.2. Bakır(II) ve Kurşun(II) için bağımsız değişkenlerin kodlu (gerçek) seviye ve aralıkları	53
Çizelge 8.1. GYFC'nin tane boyutu analizi sonuçları	56
Çizelge 8.2. Bakır ve Kurşun için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	68
Çizelge 8.3. Cu(II) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik modeli parametreleri ve regrasyon katsayıları	72
Çizelge 8.4. Pb(II) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik modeli parametreleri ve regrasyon katsayıları	73
Çizelge 8.5. Bakır (II) için deneysel tasarım deneyleri sonuçları	74
Çizelge 8.6. Kurşun (II) için deneysel tasarım deneyleri sonuçları	74
Çizelge 8.7. Bakır için maksimum % uzaklaştırmayı sağlayan deney koşulları	79
Çizelge 8.8. Bakır için maksimum qe'yi sağlayan deney koşulları	79

Çizelge	Sayfa
Çizelge 8.9. Kurşun için maksimum % uzaklaştırmayı sağlayan deney koşulları	79
Çizelge 8.10. Kurşun için maksimum qe'yi sağlayan deney koşulları	79
Çizelge 9.1. Langmuir parametrelerinin karşılaştırılması	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi	18
Şekil 4.1. Yüksek fırın şeması ve içindeki reaksiyonlar	26
Şekil 4.2. Cürufun camsı yapısının şematik olarak açıklanması	32
Şekil 4.3. Bir GYFC'nin X-Işınları Difraktogramı	33
Şekil 8.1. Deneylerde kullanılan granüle yüksek fırın cürufunun XRD 'si	55
Şekil 8.2. Temas süresi sonunda saf suda bulunan bazı iyon konsantrasyonlarına GYFC konsantrasyonunun etkisi	57
Şekil 8.3. Temas süresi sonunda saf suda bulunan bazı iyon konsantrasyonlarına GYFC tane boyutunun etkisi	57
Şekil 8.4. GYFC konsantrasyonunun temas süresi sonunda başlangıç pH'ına etkisi	58
Şekil 8.5. GYFC'nin zamanla pH değişikliğine etkisi	59
Şekil 8.6. Başlangıç pH'ının ve GYFC konsantrasyonunun % Cu(II) uzaklaştırmasına etkisi	60
Şekil 8.7. Başlangıç pH'ının ve GYFC konsantrasyonunun % Pb(II) uzaklaştırmasına etkisi	60
Şekil 8.8. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Ca iyonu konsantrasyonu	61
Şekil 8.9. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Si iyonu konsantrasyonu	61
Şekil 8.10. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Mg iyonu konsantrasyonu	62
Şekil 8.11. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Mn iyonu konsantrasyonu	62
Şekil 8.12. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Fe iyonu konsantrasyonu	63

Şekil	Sayfa
Şekil 8.13. GYFC tane boyutunun % Cu(II) uzaklaştırmasına etkisi	64
Şekil 8.14. GYFC tane boyutunun % Pb(II) uzaklaştırmasına etkisi	64
Şekil 8.15. Cu(II) için Ce-qe grafiği	65
Şekil 8.16. Cu(II) için Langmuir izoterm grafiği	66
Şekil 8.17. Cu(II) için Freundlich izoterm grafiği	66
Şekil 8.18. Pb(II) için Ce-qe grafiği	67
Şekil 8.19. Pb(II) için Langmuir izoterm grafiği	67
Şekil 8.20. Pb(II) için Freundlich izoterm grafiği	68
Şekil 8.21. Cu(II) için farklı konsantrasyonlarda t'ye karşı qt grafiği	69
Şekil 8.22. Farklı Cu(II) konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model grafiği	70
Şekil 8.23. Farklı Cu(II) konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model grafiği	70
Şekil 8.24. Pb(II) için farklı konsantrasyonlarda t'ye karşı qt grafiği	71
Şekil 8.25. Farklı Pb(II) konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model grafiği	71
Şekil 8.26. Farklı Pb(II) konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model grafiği	72
Şekil 8.27. Cu(II) iyonu için Cu kons. ve GYFC konsantrasyonunun % uzaklaştırmaya etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi	76
Şekil 8.28. Cu(II) iyonu için Cu kons. ve GYFC konsantrasyonunun qe'ye etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi	76
Şekil 8.29. Cu(II) iyonu için Cu kons. ve GYFC konsantrasyonunun son pH'a etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi	77
Şekil 8.30. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun % uzaklaştırmaya etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi	77

Şekil	Sayfa
Şekil 8.31. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun qe'ye etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi	78
Şekil 8.32. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun son pH'a etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi	78
Şekil 9.1. Metal iyonları ile camsı cüruf arasındaki iyon değişim mekanizması	82
Şekil 9.2. Bakır için son pH'a karşı % Cu(II) uzaklaştırma grafiği.....	87
Şekil 9.3. Bakır için son pH'a karşı Ca konsantrasyonu grafiği	88
Şekil 9.4. Bakır için Ca konsantrasyonuna karşı % Cu(II) uzaklaştırma grafiği	88
Şekil 9.5. Kurşun için son pH'a karşı % Pb(II) uzaklaştırma grafiği	89
Şekil 9.6. Kurşun için son pH'a karşı Ca konsantrasyonu grafiği	89
Şekil 9.7. Kurşun için Ca konsantrasyonuna karşı % Pb(II) uzaklaştırma grafiği	90

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Cüruf ile pik demirin ayrılması	27
Resim 4.2. Cürufun potalarda atmosfer sıcaklığında soğuması	28
Resim 4.3. Yüksek fırın cüruflarının tazyikli su verilerek soğutulması ve granüle hale gelmesi	29
Resim 4.4. Cürufun granüle hale geldiği havuzlar	30

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
b	Langmuir izoterm sabiti
C₀	Başlangıç konsantrasyonu
C_e	Denge konsantrasyonu
q_e	Adsorpsiyon denge değeri
K_f	Freundlich izoterm sabiti
L	Litre
M	Molarite
mm	Milimetre
mg	Miligram
rpm	Dakikadaki devir sayısı
V	Çözelti hacmi
X_{io}	Parametrelerin ortalama değeri
X_i	Parametrelerin gerçek değeri
ΔX_o	Parametrelerin adım aralığı
U_i	Değişkenin kodlanmış değeri
α	Yıldız nokta
t	Zaman (saat)
T	Sıcaklık (°C)

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
Ç.H.	Çalkalama hızı
GBFS	Granulated blast furnace slag
GYFC	Granüle yüksek fırın cürufu

Kısaltmalar**Açıklama****Kons.**

Konsantrasyon

T.B.

Tane boyutu

XRD

X ışınları difraktogramı

YFC

Yüksek fırın cürufu

1. GİRİŞ

Teknolojide yaşanan hızlı gelişme, insanoğluna daha rahat bir yaşam imkânı sağlarken, bazı önemli problemleri de beraberinde getirmektedir. Bu problemlerin başında, teknolojik gelişmelerin ve artan nüfusun doğurduğu ve bir anlamda insanoğlunun kendi eliyle yarattığı, tabiatın dengesinin bozulmasına neden olan çevre kirliliği gelmektedir. Üretilen pek çok ürün, gerek üretimi sırasında ve gerekse kullanımı sonrasında tabiatın kolayca yok edemeyeceği atıklar oluşturması sebebiyle, boyutları küçümsenemeyecek hava, toprak ve su kirliliğine yol açmaktadır [1].

Alıcı su ortamında kirliliğin en büyük sorumlusu yüksek ağır metal içeriğine sahip endüstriyel atıksulardır [2]. Endüstriyel atıksular yeterli arıtıma tabi tutulmadan alıcı ortama verildiğinde yüksek ağır metal içeriğinden dolayı insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir [3]. Ağır metaller suda yaşayan organizmalar tarafından absorbe edilmekte, organizma vücudunda birikim yapmakta, besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçmektedir. Çevredeki en önemli ağır metal kaynakları; metal üretimi, boya üretim tesisleri, pil üretimi, metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği, gübre fabrikaları, kağıt endüstrileri ve petrol rafinerisi gibi endüstrilerin proses ve atık sularıdır [4,5-7].

Ağır metal kirliliğini gidermek amacıyla nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz, kimyasal indirgenme-yükseltgenme, elektrodializ, membran yöntemleri vb. yöntemler uygulanmaktadır [8-11]. Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metal içeriğine sahip atıksular için pahalı ve yetersiz olmaktadır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara

sahiptir [12]. Sudan ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli, en etkili uygun arıtma prosesi adsorpsiyondur [13]. Adsorpsiyon, gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbentler; killi, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir. Bu adsorbentler arasında aktif karbon çok fazla ağır metal adsorpsiyon kapasitesine sahiptir [14-16]. Fakat pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son zamanlarda ağır metal gideriminde aktif karbonun yerini ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli bitkisel atıklar ve çeşitli endüstriyel yan ürünler almaktadır. Bitkisel atık olarak talaş [17-20], çeşitli ağaçların yaprakları [21], meyve suyu fabrikalarının meyve özü atıkları [22,23], ağaç kabukları [24], çay artıkları [13,25-27], buğday kabuğu [28], ayçiçeği yaprağı [29], şeker pancarı özü [30], ceviz, badem ve fındık kabukları [31], vb. bitkisel ürünler ağır metal uzaklaştırmasında son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bitkisel atıklar yanında uçucu kül [32,33], atık demir [34], metalik demir [35], magnetit (konvertör cürufu) [36], aktive edilmiş termik santral cürufu [37], yüksek fırın cürufu [38-40] gibi endüstriyel yan ürünler, ucuz ve kolay bulunabilir olduğundan ağır metal uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Endüstriyel yan ürünlerin ağır metal uzaklaştırmasında adsorbent olarak kullanımının, geniş pH aralığında çalışma imkanı, düşük ve yüksek metal derişimlerinde etkin uzaklaştırma sağlaması gibi avantajları olduğu belirtilmiştir [41]. Ancak bu tür adsorbentlerin ticari amaçla kullanılabilmesi için daha çok araştırmaya ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada, demir çelik fabrikalarında yan ürün olarak elde edilen granüle yüksek fırın cüruflarının (GYFC) sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II)'nin giderilmesinde kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada değişik konsantrasyonlarda hazırlanan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının değişik pH, GYFC miktarı, GYFC tane boyutu ve zamanın ağır metal giderimine etkisi araştırılmış, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri ve adsorpsiyon kinetiği parametreleri de elde edilmiştir.

Ayrıca sıcaklık, pH ve GYFC tane boyutu sabit tutularak, Cu(II) ve Pb(II) kons. ve GYFC konsantrasyonunun değişken olarak seçildiği Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre yapılan deneyler sonucunda, ağır metal uzaklaştırmasını tanımlayan model eşitlikleri elde edilmiştir. Cevap yüzey eğrileri çizilmiş, optimum proses değişkenleri hesaplanmıştır.

2. AĞIR METALLER VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL GİDERİMİ

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller, yoğunlukları suyun yoğunluğunun en az 5 katı daha fazla olan metallerdir. Ağır metaller vücudumuz tarafından işlem göremez ve vücutta birikirler. Ağır metallere örnek vermemiz gerekirse, civa, nikel, kurşun, arsenik, kadmiyum, alüminyum, platin, çinko ve bakır'ı sıralayabiliriz.

Yaşadığımız ortama hava, su, yiyecekler, insanlar tarafından üretilen sayısız kimyasal maddeler; nefes alma, yutma, ciltten emilme yollarıyla vücudumuza girerler. Eğer ağır metallerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından düşükse, zaman içinde vücudumuzda birikim yaparlar [41]. Ağır metallere maruz kalma konusu bazı iş kollarında çalışan insanlar için çok ciddi bir tehlikedir. Bu tehlikeye maruz kalan bazı çalışanlar: doktorlar, ilaç sanayi, diş ürünleri ve laboratuvar çalışanları, kuaförler, boyacılar, metal sanayi, kozmetik, pil üretiminde çalışanlar ve fotoğrafçılardır.

2.1.1. Ağır metal kaynakları

Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, petrokimya tesisleri, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1'de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da insanlar ve hayvanlar üzerinde etkin olurlar.

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri [42].

Endüstri	Cu	Pb	Cd	Cr	Hg	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	+	+	-	+	+	+	-	-
Petrokimya	-	+	+	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	-	+	+	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San.	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

2.1.2. Ağır metallerin insan sağlığına etkileri

Yapılan çalışmalar, ağır metallerin zihinsel ve nörolojik fonksiyonları, nörotransmitter üretimi ve kullanımını ile muhtelif hormonal faaliyetleri etkileyerek insan davranışlarını doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Toksik metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide-bağırsak, bağışıklık, üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir.

Ağır metallerin çok az oranlarda dahi solunması çok ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Tüm insan ve hayvanların bağışıklık sistemleri ağır metal solunması ile baskılanır. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur.

Ağır metaller kanın asitlik oranını arttırmaları ve vücut bozulan asitlik oranını düzeltebilmek için kemiklerden gereğinden fazla kalsiyum çeker. Bu da zaman içinde osteoporoz'u artırır.

2.2. Bakır ve Kurşun Metalleri Hakkında Genel Bilgi

2.2.1. Bakır (Cu)

Bakır, 1B geçiş grubu elementidir. Bakır'a tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Simyacılar tarafından Venüs aynası ile gösterilmiştir. Bakırın atomik, kütle, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri Çizelge 2.2' de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Bakırın fiziksel özellikleri [43].

Simgesi	Cu
Atom Numarası	29
Atom Ağırlığı	63,54
Değerlik	+1 ve +2
Yoğunluğu	8,96 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,02 g/cm ³
Ergime Noktası	1084 °C
Kaynama Noktası	2562 °C
Ergime ısısı	13,26 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	300,4 kJ/mol
Isı kapasitesi	24,440 (25 °C) J/(mol·K)
İyonlaşma enerjisi	745,5 kJ/mol
Kristal şekli	Kübik
Isıl iletkenlik	401 W/(m·K)
Elektriksel iletkenlik	0.596 10 ⁶ /cm Ω
Elektrik direnci	16,78 nΩ·m (20°C'de)
Isıl genleşme	16,5 μm/(m·K) (25°C'de)

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması [43].

Bakırın başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Bilgisayarlar: Bakır bilgisayarlar için vazgeçilmezlerdendir.
- Elektrik devreleri: Elektrik tesisatlarında ucuzluğu ve iyi iletkenliği nedeniyle tercih edilir.
- Madeni paralarda,
- İnşaat malzemelerinde,
- Sağlık: Bazı bakır izotopları tıp alanında ilaç yapımında
- Kaplama sektöründe kullanılmaktadır.

Çizelge 2.3' de bir bakır kaplama endüstrisi atık suyunun kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Bakır, çeşitli alanlarda kullanılan bir materyal olduğu için bu elementin oluşturduğu kirliliğin pek çok kaynağı mevcuttur. Bu elementin proseslerde veya paketlemelerde kullanılması, ürünleri kirletebilir. Bakırın düşük konsantrasyonları dahi sudaki organizmalar ve insan hayatı için zehirlilik etkisi oluşturmaktadır [44]. İçme sularında dünya sağlık örgütü tarafından kabul edilebilir bakır üst limiti 1,5 mg/L'dir [45].

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. Vücuttaki miktarının artması, karaciğer ve böbreklere hasar verir,

mide ve bağırsaklarda rahatsızlıklara sebep olur ve de anemiye neden olmaktadır.

Çizelge 2.3. Bakır kaplama endüstrisi atık suyunun kimyasal özellikleri [46].

Parametre	Konsantrasyon
pH	2,1
Bakır (mg/L)	126
İletkenlik (ms/cm)	11,26
Toplam çözünmüş katı miktarı (mg/L)	1923
Demir (mg/L)	3,72
Türbidite (NTU)	56
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	196
Toplam CaCO ₃ sertliği (mg/L)	579
Sodyum (mg/L)	191
Potasyum	-
Kalsiyum (mg/L)	126
Magnezyum (mg/L)	709
Sülfat (mg/L)	106

2.2.2. Kurşun (Pb)

Yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34. sırayı alan kurşunun atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21'dir. Doğada özgün kristal yapısına ender rastlanan kurşun kübik sistemde kristalleşir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığı ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine sahip olması nedeniyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım sahası sınırlıdır. Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı olması yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir. Kurşunun atomik, kütle, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri Çizelge 2.4' de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Kurşunun fiziksel özellikleri [47].

Simgesi	Pb
Atom Numarası	82
Atom Ağırlığı	207,21
Değerlik	+2 ve +4
Yoğunluğu	11,34 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	10,66 g/cm ³
Ergime Noktası	327.4 °C
Kaynama noktası	1749 °C
Ergime ısısı	4,77 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	179,5 kJ/mol
Isı kapasitesi	26,650 (25 °C) J/(mol·K)
İyonlaşma enerjisi	715,6 kJ/mol
Kristal şekli	Yüzey merkezli kübik
Isıl iletkenlik	35,3 W/(m·K)
Elektrik iletkenlik	0.0481 10 ⁶ /cm Ω
Elektrik direnci	208 nΩ·m (20°C'de)
Isıl genleşme	28,9 µm/(m·K) (25°C'de)

Değişik fiziksel ve kimyasal kombinasyonlarıyla kurşun, sanayide birçok alanda kullanılmaktadır. Yumuşak olması, işlenme kolaylığı, yüksek özgül ağırlığı, yüksek kaynama noktası, düşük erime noktası, aşınmaya karşı direnci, enerji absorpsiyonu ve kısa dalga ışınları geçirmeme özellikleri ona birçok kullanım alanında üstün bir yer oluşturmaktadır.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı artırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde)

yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, radyatör endüstrisi, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Çizelge 2.5’ de bir radyatör fabrikası atık suyunun kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Radyatör fabrikası atık suyunun kimyasal özellikleri [46].

Parametre	Konsantrasyon
pH	1,45
Kurşun (mg/L)	709
İletkenlik (ms/cm)	20,56
Toplam çözünmüş katı miktarı (mg/L)	5426
Toplam uzaklaştırılmış katı miktarı (mg/L)	76,72
Türbidite (NTU)	63
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	416,26
Toplam CaCO ₃ sertliği (mg/L)	7115
Sodyum (mg/L)	352
Potasyum	9
Kalsiyum (mg/L)	323
Klorür (mg/L)	392
Sülfat (mg/L)	52

Kurşunlu zehirlenmeler sonucu zeka geriliği, körlük, kronik böbrek yetersizliği ve ölüm vakaları görülür. Akut zehirlenmede karın ağrısı, çocuklarda beyin hasarı gelişebilir. Titreme, kilo kaybı, iştahsızlık yapabilir. Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana

bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü, öğrenme problemleri, hiperaktivite sendromları, zeka gerilemesi problemleri tespit edilmiştir. İçme sularında kabul edilebilir kurşun üst limiti 0,05 mg/L'dir [48].

2.3. Ağır Metal İçeren Suların Arıtılması

Ağır metalleri su ve atık sulardan uzaklaştırmada kullanılan bir çok proses bulunmaktadır. Bunlardan birkaçı; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz ve adsorpsiyon metodlarıdır.

Ağır metal iyonlarının arıtılmasında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Kimyasal çöktürme, metallerin güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Metallerin, sülfür ve hidroksit bileşkelerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çöktürme gerçekleştirilir. Çok basit yöntem olmasına karşın çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok fazla olması bu sistemin önemli bir dezavantajıdır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara da sahiptir [49].

İyon değişimi metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinden tutunarak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır [50].

Klasik arıtım sistemlerinin yetersiz kaldığı sulara (deniz suyu, iletkenliği yüksek olan kuyu suları vb.) uygulanan, suyun içindeki istenmeyen tüm

minerallerin yüksek basınç ve yarı geçirgen membranlar yardımıyla sudan ayıran, saf su ve temiz su eldesine yönelik membran filtrasyon işlemine ise ters osmoz denilmektedir.

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına denir. Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır. Adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanılan ve etkin bir adsorban olan aktif karbonun pahalı olması, araştırmacıları aktif karbona alternatif ucuz başka adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla ucuz, doğada bol olarak mevcut olan materyallerin, çeşitli endüstriyel atıkların kullanımı yoluna gidilmektedir. Günümüze kadar çeşitli araştırmacılar tarafından bu özelliklere sahip çok sayıda materyal adsorban olarak denenmiş ve halen denenmektedir [51].

3. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat veya adsorben) adı verilir. Fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere dört tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içine girmez, yüzeyinde tutulur. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır [52].

Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik ve tersinirdir. Adsorplanan gazın veya adsorplayan katının tekrar kazanılmasında ekonomik sistemlerde tersinirlikten yararlanılabilir. Sıcaklık arttırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayırma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan meydana gelmektedir [53-54]. Bu tip adsorpsiyon tersinir değildir ve reaksiyon ısısına

denk bir adsorpsiyon ısisına sahiptir. Bu değır 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon ısisının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monomoleküler) olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış bazı merkezlerde kendini göstermektedir [53].

Genellikle adsorpsiyon olayı sıcaklığa bağılı olarak değışebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir [53,54]. Çizelge 3.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorbent	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler, kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler, bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısisı	Düşük	Yüksek (reaksiyon ısisına uygun)
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (düşük E)	Aktif olmayan, düşük E Aktif olan, yüksek E
Geri dönüşüm hızı (desorpsiyon)	Yüksekçe geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

3.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir.

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.2.1. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Ortamın pH değeri adsorbatın oksidasyon halini belirlediği ve yüzey ile ilişkisini etkilediği için belirli bir nokta ya da aralık değerinde etkin sonuç elde edilebilir.

3.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

3.2.3. Dozaj miktarı ve yüzey alanı

Adsorpsiyon olayında adsorbent tarafından tutulan madde miktarının, adsorbentin kütlesiyle doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Kütle ise yüzey alanı ile doğru orantılı olduğuna göre madde miktarı aynı zamanda yüzey alanıyla da doğru orantılıdır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan,

adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

3.2.4. Çözelti (başlangıç metal iyonu) derişimi

Adsorpsiyon hızı çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin derişimi ile doğru orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbent yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimin artması adsorpsiyonu yavaş artırır. Kullanılan adsorbentin miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Kullanılan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesine ve bağlantı zamanına göre başlangıç çözelti derişimi deneysel olarak belirlenir [55].

3.2.5. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşabilmesi için gerekli olan zaman dilimidir. Bu zaman dilimi kullanılan adsorbentin özelliklerine göre değişiklik göstermektedir.

3.2.6. Katı adsorbentin türü ve dozu

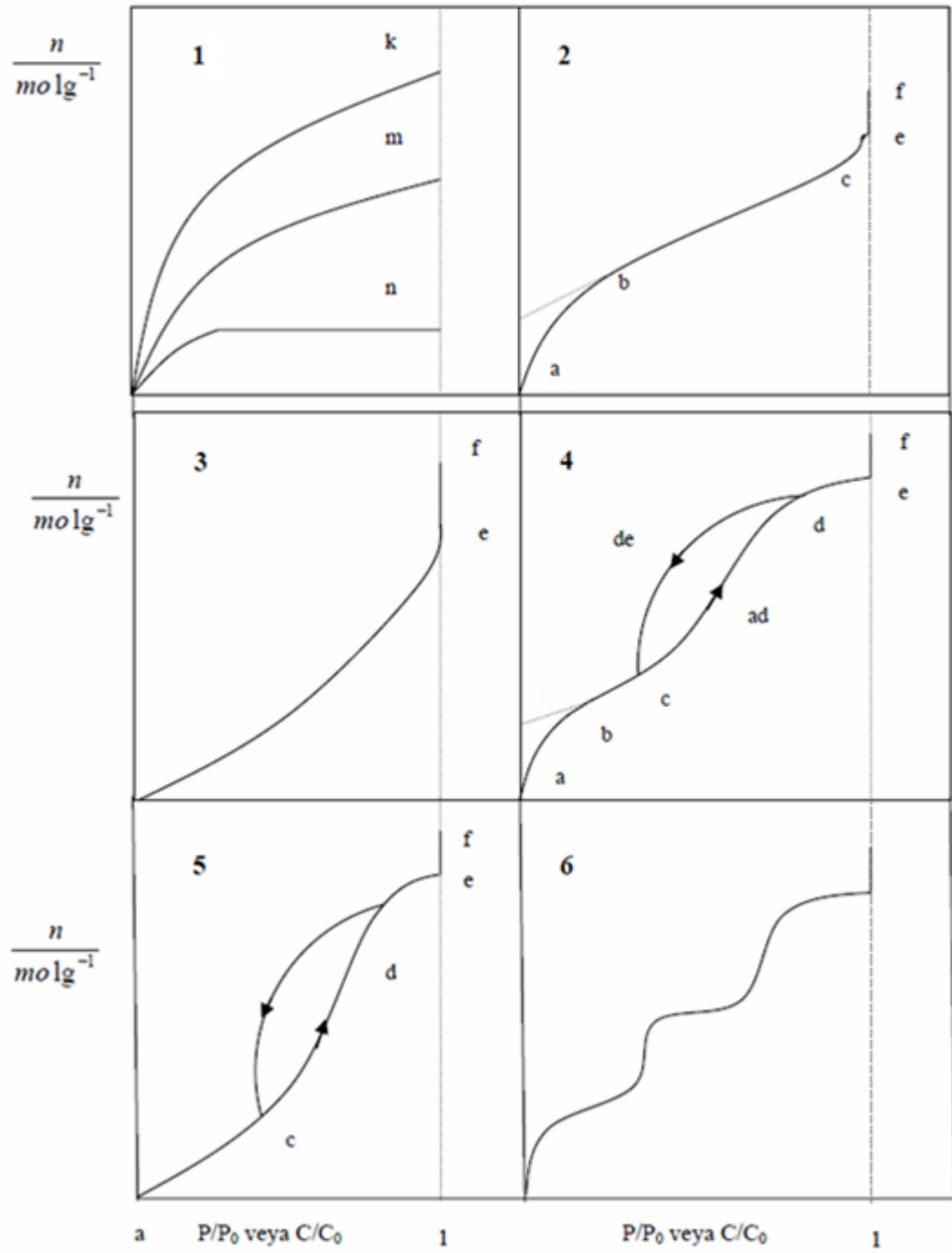
Genel olarak katı adsorbentin türü, yüzey alanı, gözenek yapısı ve adsorbentin yüzey yüküne bakılarak belirlenir ve seçilir. Ekonomik olarak maliyetin düşük olması, adsorbentin ve adsorplanan maddenin geri kazanımının yüksek olması, adsorbentin tekrar tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olması, katı yüzeyinde karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarının bulunması, yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mikro gözenekli yapı, adsorpsiyon seçiciliği, radyasyon kararlılığı ve saflık derecesinin yüksek olması adsorbent için öncelikle aranan koşullardır [56-58].

Kullanılacak olan katı adsorbentin miktarı (dozu) ise işlem koşullarına göre deneysel olarak belirlenir. Kullanılan adsorbentin miktarı arttıkça metallerin tutunacağı yüzey alanının ve fonksiyonel grupların sayısının artması nedeniyle, adsorplanan metal miktarı da doğal olarak artacaktır.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon sürecinde denge, metal iyonlarının çözelti ve sorbent arasında bir dağılım göstermesiyle oluşur ve denge bir veya birçok izoterm tarafından belirlenebilir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağılıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değışimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir.

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 3.1’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözültiden adsorpsiyon içinde geçerlidir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi [59].

Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki P_0 doygun buhar basıncını, C_0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü, n ise birim adsorbent başına adsorplanan madde mol miktarını göstermektedir. Aynı izotermeler P/P_0 yerine

P denge basıncı ve C/C_0 yerine C denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P_0 = 1$ ya da $C/C_0=1$ değerlerinde adsorplanan madde +yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküller olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Çözeltilerin adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak çıkmaktadır.
2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermiinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.
5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.
6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorbsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [59].

Genel olarak kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermiidir.

3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterm modeli 1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiş bir model olup, yüzey bilimi ve katalizi hakkındaki en eski kavramlardan biridir.

Langmuir modeli, tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model olarak tanımlanmakta ve aşağıdaki varsayımları içermektedir [60].

- a) Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir ve yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- b) Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcut değildir. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- c) Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- d) Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşmaktadır ve maksimum adsorpsiyon; adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- e) Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin genel denklemi [61] ;

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (3.1)$$

şeklinde verilebilir.

Burada;

q_e : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

b : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/L) olarak ifade etmektedir.

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali ise:

$$C_e / q_e = C_e / q_m + 1 / (q_m b) \quad (3.2)$$

şeklinde olup C_e karşı C_e/q_e veya $1/q_e$ 'ye karşılık $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek q_m ve b sabitleri sırasıyla grafiğin eğim ve kaymasından hesaplanabilmektedir.

3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken daha sonra adsorbent yüzeyinin doymasıyla daha yavaş artış göstermektedir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir [62] :

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Burada

q_e : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g adsorbent),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/L)

K_f (mg/g) ve n Freundlich sabitlerini ifade etmektedir.

Freundlich izoterm denkleminin logaritması alınıp doğrusallaştırılmış hali ise

$$\text{Log}(q_e) = (1/n) * \text{Log}(C_e) + \text{Log}(K_f) \quad (3.4)$$

şeklinde olup $\text{Log}(C_e)$ karşı $\text{Log}(q_e)$ değerleri grafiğe geçirilerek $(1/n)$ ve K_f sabitleri sırasıyla grafiğin eğim ve kaymasından hesaplanabilmektedir. $1/n$ değeri 0-1 aralığında ise izoterm Freundlich izotermine uygundur [63-65]. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbent-adsorbat temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon) [66].

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır [67]. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon hızını belirlemek amacı ile en yaygın kullanılan kinetik modeller birinci derece (Pseudo-first order, Lagergren), ikinci derece (Pseudo-second order) kinetik modelleridir.

3.4.1. Birinci derece (Pseudo-First Order) kinetik modeli

Birinci derece (Pseudo-first order, Lagergren) kinetik modeli, çözümlerden çözünenin adsorpsiyonu için sıklıkla kullanılan bir modeldir [68-72]. Model aşağıdaki şekilde gösterilmektedir;

$$\log(q_e - q_t) = - \frac{k_1 * t}{2,303} + \log q_e \quad (3.5)$$

Burada;

q_e : Denge de birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g),

q_t : t anında birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g),

k_1 : Birinci derece kinetik model hız sabitini (saat^{-1})

ifade etmektedir. k_1 t'ye karşı $\log(q_e - q)$ grafiğinin eğiminden, q_e ise grafiğin kaymasından hesaplanmaktadır.

3.4.2. İkinci derece (Pseudo-Second Order) kinetik modeli

İkinci derece kinetik model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın, adsorbent ile çözünen arasında değerlik elektronu alış-verişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğudur [71-75]. Bu modele ait eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.6)$$

Burada;

q_e : Dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g),

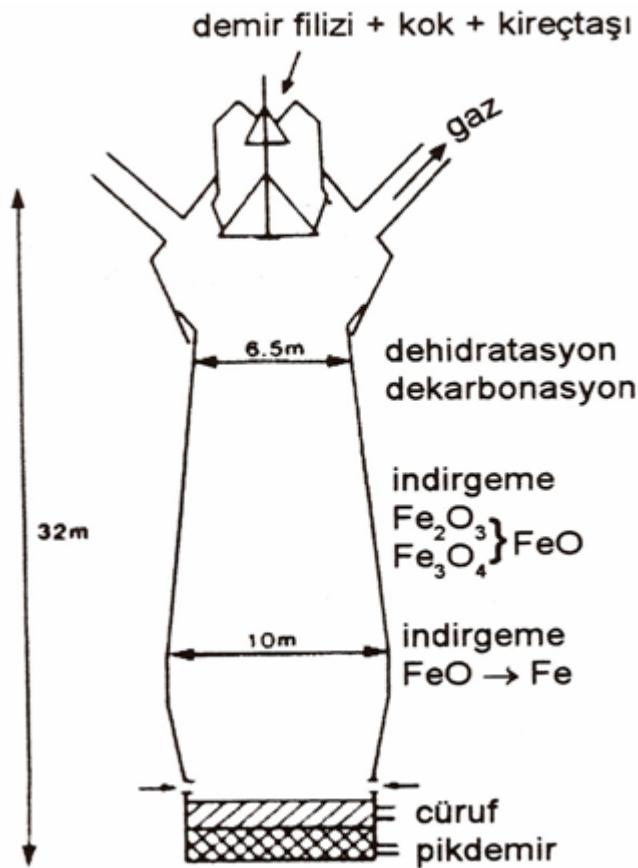
q_t : t anında birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g),

k_2 : İkinci derece kinetik model hız sabitini (g/(mg.saat))

ifade etmektedir. k_2 t'ye karşı t/q_t grafiğinin kaymasından, q_e ise grafiğin kaymasından hesaplanmaktadır.

4. YÜKSEK FIRIN CÜRUFU (YFC)

Cüruf, Demir-Çelik fabrikaları yüksek fırınlarında elde edilen bir yan ürün malzemesidir. Yüksek Fırınların üst kısmından demir cevheri, kok, ve kireçtaşı şarj edilir. Fırının alt kısmındaki borulardan fırına 800-1250 °C sıcaklığında hava üflenir. Bu şekilde yukarıdan şarj edilen malzeme, alttan üflenen sıcak hava ile temas ederek 8-10 saatlik bir müddet içerisinde kimyasal reaksiyonlarını tamamlayarak fırının haznesinde altta maden (pik demir) üzerinde de YFC (yüksek fırın cürufu) toplanır. YFC' nin oluşum sıcaklığı 1400-1600 °C'dir. Yüksek fırındaki proses basit olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Yüksek fırın şeması ve içindeki reaksiyonlar [76].

Yüksek fırın kapağı açılarak maden deliğinden pik demirle birlikte cüruf da gelir. Bunlar bir haznede toplanır. Burada cüruf yoğunluk farkından dolayı demirden ayrılır. Cüruf hafif olduğu için üst kısmındaki bir kanaldan cüruf havuzuna veya potasına alınır. Resim 4.1' de cüruf ile pik demirin ayrılması gösterilmiştir.



Resim 4.1. Cüruf ile pik demirin ayrılması

4.1 Yüksek Fırın Cüruflarının Soğutulması

Yüksek fırından eriyik durumda atık malzeme olarak dışarı alınan cüruf yaklaşık 1400 °C sıcaklıktadır. Bu cürufun herhangi bir amaçla kullanımı, cürufun soğutulmasından sonra mümkün olmaktadır. Uygulanan soğutulma yöntemi ve hızına bağlı olarak, soğutulmuş duruma getirilen malzeme

oldukça değişik yapısal karakteristikler göstermektedir. Yüksek fırın cürufları 2 şekilde soğutulur.

4.1.1. Yavaş soğutma

Potalara alınan 1300-1450 °C sıcaklığındaki cürufun atmosfer sıcaklığında yavaş bir şekilde soğumasıdır. Bu şekilde soğutulan cüruf kristal bir yapıya sahiptir [77]. Resim 4.2' de cürufun potalarda atmosfer sıcaklığında soğuması gösterilmiştir.



Resim 4.2. Cürufun potalarda atmosfer sıcaklığında soğuması

4.1.2. Hızlı soğutma

1300-1450 °C'deki cürufun ani olarak su ile temas ettirilerek kum haline getirilmesidir. Cüruf kanalıyla havuzun başına gelen sıcak cüruf, çanak şeklinde bir yerden geçerken, alttan ve yanlardan tazyikli su verilerek granüle

edilmektedir. Bu tür cüruflar granüle yüksek fırın cürufu (GYFC) olarak adlandırılırlar. 1 ton cürufun granüle edebilmek için verilen su miktarı yaklaşık 3-6 m³ arasındadır. Kullanılan suyun sıcaklığı yaz aylarında 18-20 °C, kış aylarında 8-10 °C arasında değişmektedir. Hızlı soğutma uygulanması sonucunda elde edilen cüruf camı (amorf) yapıdadır. Erimiş haldeki cüruf yüksek fırından çıktığında hızlı olarak soğutulduğu takdirde akışkanlığındaki ani azalma kristal yapılaşmayı engeller ve camı yapıda bir katı eriyik elde edilmesini sağlar [77]. Resim 4.3' de Yüksek fırın cüruflarının tazyikli su verilerek soğutulması ve Resim 4.4' de cürufun granüle hale geldiği havuzlar gösterilmiştir.



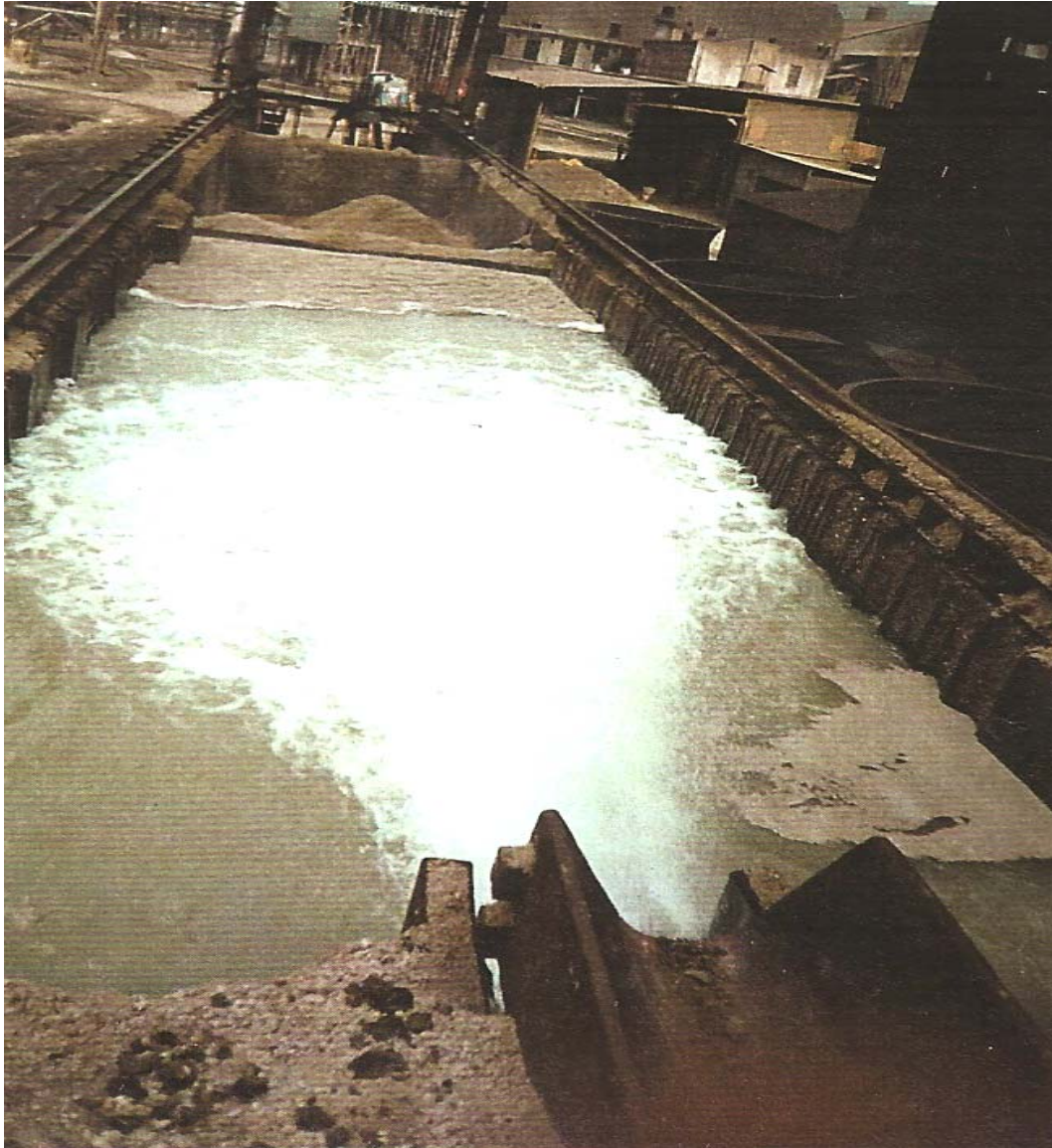
Resim 4.3. Yüksek fırın cüruflarının tazyikli su verilerek soğutulması ve granüle hale gelmesi

4.2. GYFC' nin Kimyasal Özellikleri

Yüksek fırın cüruflarının farklı ülkelerde ve Türkiye'deki kimyasal özellikleri Çizelge 4.1' de gösterilmiştir .

Çizelge 4.1. Yüksek fırın cürufplarının kimyasal özellikleri [78].

	ABD-Kanada	Güney Afrika	Avustralya	Türkiye
% CaO	29-50	30-40	38-44	34-41
% SiO ₂	30-40	30-36	33-37	34-36
% Al ₂ O ₃	7-18	9-16	15-18	13-19
% Fe ₂ O ₃	0,1-1,5	-	0-0,7	0,3-2,5
% MgO	0-19	8-21	1-3	3,5-7
% MnO	0,2-1,5	-	0,3-1,5	1-2,5
% S	0-2,0	1-1,6	0,6-0,8	1-2



Resim 4.4. Cürufun granüle hale geldiği havuzlar

4.3. Yüksek Fırın Cürufunun Yapısı

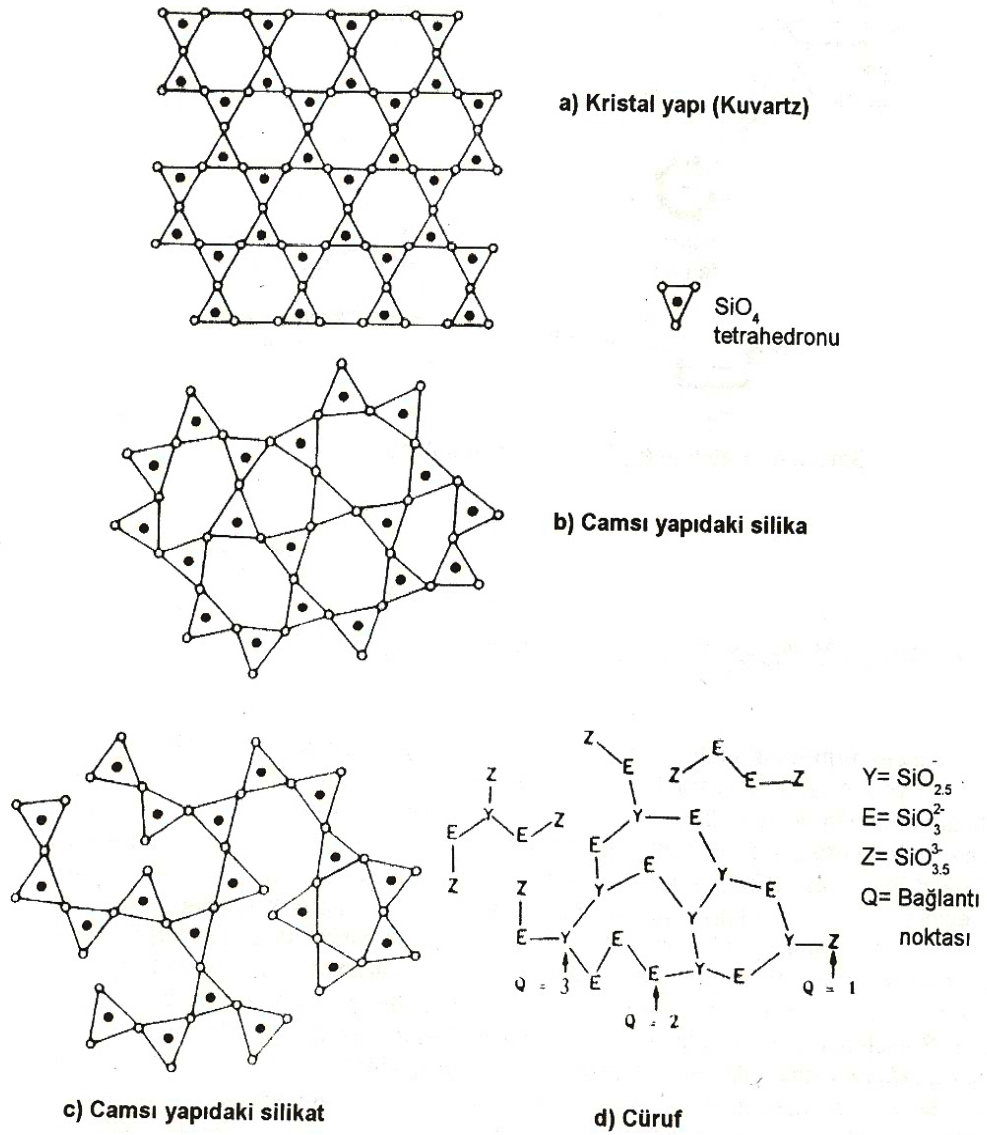
Yüksek fırın cürufunun camsı yapısını önce kristal yapıdaki silika olan kuartzın yapısından yola çıkarak açıklamak mümkündür (Şekil 4.2). Şekil 4.2a'da kuartzın SiO_4 tetrahedronlarından oluşan düzgün kristal yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Bu yapıyı oluşturan tetrahedronların her köşesi birer başka tetrahedronla ortaktır. Camsı silikada, yukarıda belirtilen yapı, tetrahedronların düzgün ve birbirini düzenli olarak tekrarlayan şekilde dizilmesinin bazı Si-O-Si bağlarının kırılması ve araya bazı metal katyonlarının girmesi nedeniyle bozulmuştur (Şekil 4.2b). Kristal yapıdaki her tetrahedronun dört köşede birer tetrahedrona komşu olması durumu camsı silikat yapısında 1-4 komşu tetrahedron bulunması haline dönüşmüştür (Şekil 4.2c). Artık, üç boyutlu bir kafes yapıdan söz etmek mümkün değildir. Son olarak, Şekil 4.2d'de görülen camsı cüruf yapısında ise bazı Si konumları diğer atomlar tarafından işgal edilmiştir. Örneğin, Si^{+4} yerine Al^{+3} 'ün gelmesi bir SiO_2 'nin bir AlO_2^- ile yer değiştirmesi anlamına gelmektedir. Bu durumda, nötr olan elektriksel yük eksi hale dönüşür. Nötr yapıyı sağlayabilmek için de araya magnezyum ve kalsiyum katyonları girer [79].

Cürufun camsı kısmı bir X-ışınları difraktogramında ($\text{CuK}\alpha$) $2\theta \approx 30^\circ$ 'ye tekabül eden bir geniş pikle kendini gösterir. Şekil 4.3'de bir GYFC'nin X-ışınları difraktogramı verilmiştir.

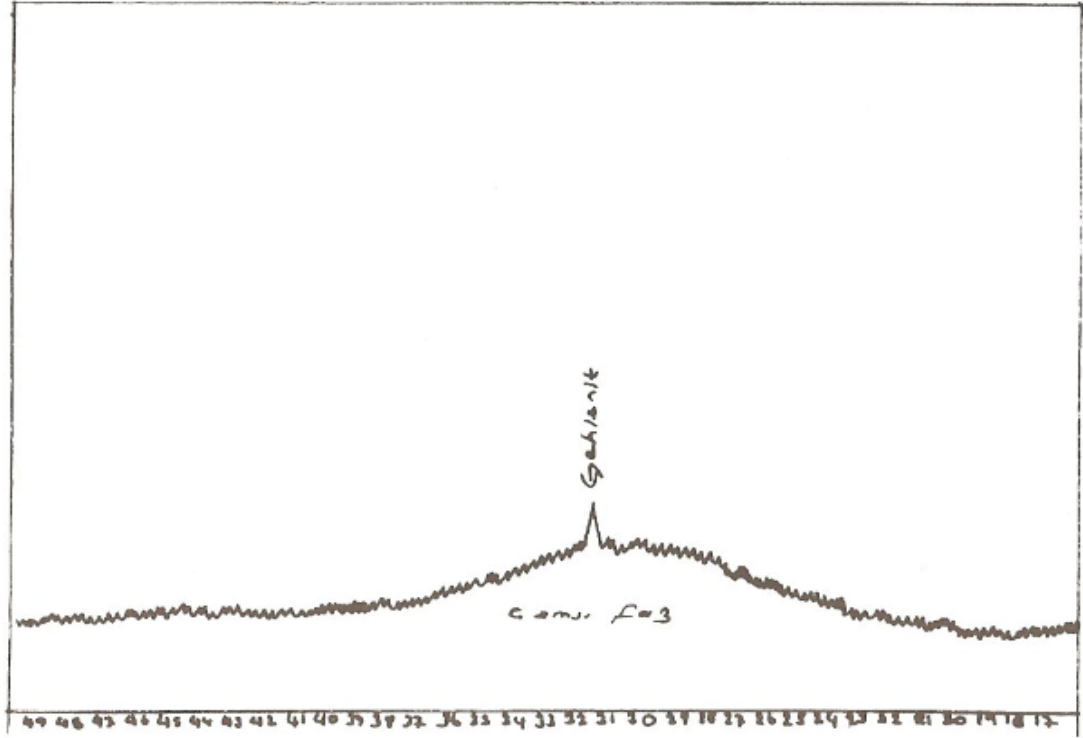
Kimyasal kompozisyon, camsı fazın niteliği hakkında fikir verir. Cürufların kimyasal analiz sonuçlarından elde edilen analiz sonuçlarından bazı modüller önerilmiştir. Bu modüller cürufun içerdği temel oksitler olan CaO (C), SiO_2 (S), Al_2O_3 (A) ve MgO (M)'in birbirlerine oranlarıdır. Örneğin camsı fazların akermanit (C_2MS_2) ve gehlenit (C_2AS) kompozisyonlarına sahip olduğu bulunmuştur.

GYFC'lerin kendi başlarına su ile reaksiyonu oldukça yavaş gelişir. Cürufun hidratasyonu, cürufun su içinde kısmi olarak çözülmesiyle, C-S-H(su), hidrate

alüminatlar ve hidrate silikoalüminatların çökmesi olarak tanımlanabilir. Cüruf hidratasyonunun başlangıç aşamasında silikat iyonları çözeltiye geçer. Daha sonra, ilk C-S-H çökmesinin ardından çözeltinin kireç konsantrasyonu artar, son olarak da alümina konsantrasyonunda artış gözükür. YFC hamurlarındaki hidrate fazların belirlenmesine yönelik çalışmalarda CaO (C), SiO_2 (S), Al_2O_3 (A) H_2O (H) dörtlü sisteminde C-S-H, C_2ASH , ve $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$ bileşenlerinin oluştuğu belirlenmiştir [79].



Şekil 4.2. Cürufun camısı yapısının şematik olarak açıklanması



Şekil 4.3. Bir GYFC'nin X-Işınları Difraktogramı [77].

X eksen: 2θ (Derece)

Y eksen: Şiddet (cps)

4.4. Yüksek Fırın Cüruflarının Kullanım Alanları

Yüksek fırın cüruflarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine, bulunduğu yere göre ve soğutulma durumlarına göre kullanılma sahası oldukça geniştir. Hızlı soğutma yöntemine göre elde edilen granüle cüruflar, çimento sektöründe oldukça fazla bir kullanıma sahiptir [76]. Yavaş soğutma yöntemine göre elde edilen cüruflar ise;

- Demiryolu zemin kaplaması
- Yol stabilize malzemesi
- Dolgu malzemesi
- Beton agregası [80]
- Asfalt yapımı [81]
- Parke ve bordür üretimi [82], gibi alanlarda kullanım imkanı bulmaktadır.

5. DENEYSEL TASARIM

Optimizasyon veriler şartlar altında en iyi sonucun elde edilmesi işlemidir. Herhangi bir mühendislik sisteminin planlanması, kuruluşu ve bakımında mühendisler birkaç aşamada birçok idari ve teknolojik kararlar almak zorundadırlar. Böyle kararların son hedefi ya gerçekleştirilmesi istenen amacı maksimize etmek ya da gerekli çabayı minimize etmektir. Gerçek hayatta istenen amaç ya da gerekli çaba, belirli karar değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade edilebildiğinden, optimizasyon, bir fonksiyonun maksimum ya da minimum değerini veren şartların bulunması sürecidir.

Deneysel araştırma çalışmalarında, araştırmacı çok sayıda faktörün olası etkilerini belirlemek için faktörleri birbiriyle karşılaştırır. Bu amaçla deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesinde en uygun yöntem seçilmelidir.

5.1. Deneysel Tasarım Yöntemleri

İstatistiksel modelleme yöntemlerinden daha çok proses parametreleri belirlenerek, optimum kontrol sistemlerinin kullanılmasında yararlanılır. Bu istatistiki yöntemler içerisinde en etkin ve son yıllarda daha fazla gelişmekte olanı, deneylerin çok faktörlü planlamalarıdır. Bu yöntemler aslında optimum stratejinin seçilmesini hedefleyerek deneysel incelemelerin oluşturulmasında ve yapılmasına hizmet eder [83].

Kimya endüstrisinde temel olarak kullanılan tasarım yöntemleri üç grupta toplanabilir. Bunlar;

- Faktöriyel tasarım
- Ayrımsal tasarım
- Box-Wilson tasarım yöntemleridir.

Bu yöntemlerde değişkenlere faktör, değişkenlerin özel değerlerine ise faktör seviyesi denir. Örneğin, değişkenleri sıcaklık, basınç ve alıkonma süresi olan bir çalışmada her bir parametre için iki değerde çalışma yapılıyorsa bu çalışma üç faktörlü ve iki seviyelidir. Deneysel tasarım yöntemlerinde aşağıdaki aşamalar belirlenir.

1. Problem tanımlanır.
2. Faktörler, faktör seviyesi ve aralık seçilir.
3. Cevap değişkenleri seçilir.
4. Tasarım matrisi oluşturulur.
5. Deneyler yapılır.
6. Verilerin istatistiksel analizi incelenerek sonuçlar değerlendirilir.

5.1.1 Faktöriyel tasarım

Genellikle deneysel çalışmada etkili faktörleri belirlemek amacıyla öncelikle faktöriyel tasarım yöntemi kullanılır ve belirlenen faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimlerini belirlemek amacıyla regresyon analizi yapılır.

Her sayıda faktör seviyesi için uygulanabilen bir yöntem olmasına rağmen araştırmalarda genellikle, iki-üç faktörlü, iki-üç seviyeli tasarımlar için kullanılır. Bu yöntemde amaç, ana parametreyi belirlemekten ziyade bütün faktörlerin etkinliğini belirlemektir. Bu nedenle bir çok tasarım yönteminde, faktörlerin birinin değeri değiştirilip diğerleri sabit tutulurken, faktöriyel tasarım yönteminde faktörlerin değişimine aynı anda bakılabilir.

5.1.2. Ayrımsal tasarım

Çok sayıda faktör içeren ve faktör seviyesi iki olan deneysel tasarımlar için kullanılan bir yöntemdir. Fakat faktör sayısının çok olmasıyla yapılması gereken deney sayısı da artar. Örneğin iki seviyeli, beş faktörlü bir çalışmada 32 deney yapmak gerekir. Ayrıca faktör sayısının artmasıyla faktörler arası

etkileşim sayısı da artar, dolayısıyla yüksek dereceden etkileşimler söz konusu olur.

5.1.3. Box-Wilson tasarımı

Box- Wilson deneysel tasarım yöntemi, deneysel tasarımla istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren bir yöntemdir. Problemlerin modellenmesini ve analizini içerir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlüğü bütün parametrelerin aynı zamanda değişimine bakılmasıdır. Bu yöntemde ise deneylerin sayısı diğer yöntemle kıyaslandığında son derece azdır ve doğruluğu daha fazladır. Bu yöntem, en çok bilgiye ulaşılacak noktalarda deney yapılmasını sağlar. Sistem için en uygun işletme koşullarının belirlenmesi veya en uygun işletme koşullarının sağlandığı bağımsız değişken alanının belirlenmesi bu yöntemin amacıdır. Bu yöntemde deneysel sonuçlar bir model eşitliği ile ifade edilir. Faktörler uygun aralıklarda seçilerek kuadratik bir fonksiyon elde edilir. Bu yöntemde birinci basamakta bağımlı değişkenle bağımsız değişken arasında uygun bir bağıntı oluşturulur. Örneğin X_1 ve X_2 değişkenlerinin değeri Y değişkeninin verimini arttırmak üzere tasarlanacak olursa;

$$Y = f(X_1 + X_2) + \varepsilon$$

$$\eta = f(X_1 + X_2)$$

$$E(Y) = f(X_1 + X_2) = \eta$$

$$\varepsilon = Y \text{ için hata}$$

$$\eta = \text{cevap yüzeyi}$$

$$X_1 \text{ ve } X_2 = \text{Bağımsız değişken}$$

İstatistiksel modellerin kurulmasında doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon denklemlerinin birinci ve ikinci dereceden polinomlardan yararlanılır. Eğer bağımlı değişken bağımsız değişkenlerce lineer fonksiyonla tanımlanabiliyorsa fonksiyon birinci merteye modelle tanımlanır.

$$Y = f(X) = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (5.1)$$

Eğer sistemde bir dönüm noktası varsa, daha yüksek mertebeden, yani doğrusal olmayan bir modelle tanımlanır.

$$Y = f(X) = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j + \sum \beta_{ij} X_i^2 + \varepsilon \quad (5.2)$$

Burada;

Y = Bağımlı değişken

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ = Bağımlı değişken üzerinde etkili olan giriş değişkenleri

ε = Hatayı

β_0 = Kaymayı

β_i = Doğrusal modelin katsayısını

β_{ij} = Karesel modelin katsayısını göstermektedir.

Bu durumda üç değişkenli bir problem için cevap fonksiyonu şöyle olacaktır.

$$Y = f(X) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_1^2 + \beta_5 X_2^2 + \beta_6 X_3^2 + \beta_7 X_1 X_2 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_2 X_3$$

Modelin katsayıların belirlemek için araştırmacının amacı doğrultusunda bağımsız değişkenlerin her biri beş düzeyde belirtilir. Her bir değişken için bu beş düzeyin değeri deneydeki değişken sayısına ve üzerinde çalışılacak aralığa bağlıdır. Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin parametrelerinin belirlenmesi optimal plan matrislerinin oluşturulmasıyla elde edilir. Plan matrisinde genel olarak parametrelerin kodlanmış değerlerinden yararlanılır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$U_i = (X_i - X_{i0}) / \Delta X_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, K \quad (5.3)$$

Burada;

U_i = i parametresinin kodlanmış değerini,

X_{io} = i parametresinin merkez noktasındaki değerini,

X_i = i parametresinin gerçek değerini,

ΔX_i = i parametresinin değişim aralığını gösterir.

Bu faktörler (parametreler) önceden belirlenmiş seviyelerde değişir. Parametrelerin kodlanmış değeri +1, 0 ve -1 olmak üzere üç seviyelidir. +1 yüksek seviyeyi, -1 düşük seviyeyi, 0 ise orta seviyeyi gösterir. Araştırma bölgesi ve merkezi plan seçildikten sonra her bir faktör için değişim aralığı seçilir. Tasarımdaki deney sayısının, N_d , belirlenmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$N_d = 2^K + 2K + N_0, \quad K < 5 \quad (5.4)$$

$$N_d = 2^{K-1} + 2K + N_0, \quad K \geq 5 \quad (5.5)$$

K = Parametre sayısı, N_0 = merkez noktada yapılan deney sayısı

Tasarım, eksen noktaları, etken noktaları ve merkez (orta) noktaları içermektedir. Eksen noktalarında, diğerleri merkez nokta düzeyinde iken her bir değişkenin uç noktalarını (alt ve üst sınır değişkenlerini) içerir. Alt sınır değeri $-\alpha$ ile üst sınır değeri $+\alpha$ ile gösterilir. Eksen noktaları, merkezden eşit uzaklıktaki düzeyler için yapılan deneylerdir ve +1, -1 kullanılarak gösterilir. Merkez noktaları ise 0 ile gösterilir. İki değişken için eksen, etken ve merkez noktaları Çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. İki değişken için eksen, etken ve merkez noktaları [83].

Eksen	Noktaları	Etken	Noktaları	Merkez	(orta)
X_1	X_2	X_1	X_2	X_1	X_2
$+\alpha$	0	1	1	0	0
$-\alpha$	0	1	-1		
0	$+\alpha$	-1	1		
0	$-\alpha$	-1	-1		

İki değişkenli bir sistem için α değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\alpha = 2^{K/4} \quad (5.6)$$

Bu eşitliğe göre iki değişkenli bir sistem için $\alpha = 2^{2/4} = 1,414$ olarak hesaplanır.

5.2. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap yüzey yöntemi, bir ya da daha fazla ölçülebilen değişkenle, girdi değişkenleri arasındaki regresyon modelinin deneysel olarak tanımlanması ve bu değişkene göre bağımsız değişkenin maksimum ve minimum seviyeleri arasında bağımlı değişkenin cevap yüzeyinin incelenmesine dayanır. Yönteme incelemenin amacını belirlenmesi ile başlanır. Daha sonraki aşamada amacı gerçekleştirirken incelenecek değişkenlerin, ölçülecek cevapların ve değişkenlerin inceleme aralığının belirlenmesi gerekir. Optimize edilecek olan amaç değişkenlerine etki eden parametrelerin neler olduğunu ve bu parametrelerin hangi aralıkta inceleneceği ortaya konulmalıdır. Daha sonra birinci ve ikinci derece mertebe yöntemi uygulanır. Birinci derece yöntemin uygulanmasında amaç, bağımlı değişkeni bu değişkene etki eden bağımsız değişkenlere bağlayan birince mertebeden bir model oluşturmaktır. Hesaplamalarda parametrelerin gerçek değerinin kullanılması matematiksel açıdan güçlük yaratacağından parametrelerin +1, 0, -1 kodlanmış değerlerinin kullanılması gerekir [84].

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dimitrova (1996), sulu çözeltilerden Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının granüle olmayan yüksek fırın cürufu ile uzaklaştırılmasına, temas süresinin, başlangıç iyon konsantrasyonunun, pH ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Çalışılan çözelti konsantrasyonu aralığında (10^{-4} - 10^{-3} M), Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} sorpsiyon verisinin Freundlich eşitliği ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Malzemenin kendi alkali karakterinin geniş pH aralığında etkin metal sorpsiyon etkisi yarattığını, ayrıca sıcaklık artışı ile sorbent matriksinin hidrolizinin arttığını ve bunun da sorpsiyonu artırdığını gözlemlemiştir [38].

Srivastava (1997), yaptığı çalışmada çelik fabrikalarının yan ürünü olan yüksek fırın atığını, ucuz bir adsorbent olarak Pb ve Cr uzaklaştırmada kullanmıştır. Aktive edilmiş atık karakterize edilerek pH, sorbent miktarı, çözelti konsantrasyonu, başka metallerin varlığı, sıcaklık, temas süresi gibi parametrelerin Pb ve Cr adsorpsiyonuna etkisi kesikli deneylerle araştırılmıştır. Prosesin mekanizması konusunda bilgi sahibi olabilmek için kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Pb tutunmasının Cr'dan daha fazla olduğu görülmüştür. Yüksek fırın cürufu üzerine adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir model eşitlikleri ile uyumlu olduğu hesaplanmıştır [85].

Gupta ve arkadaşları (1997), tarafından yapılan çalışmada, çelik fabrikalarının atığı olan yüksek fırın cürufu, sulu ortamdan Zn^{+2} ve Cd^{+2} uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Partikül büyüklüğü, temas süresi, adsorbent üzerine Zn^{+2} ve Cd^{+2} yüklenmesinin iyon uzaklaştırmaya etkileri optimum pH değerlerinde (Zn^{+2} için 6, Cd^{+2} için 5'de) gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile korrelasyonları yapılmıştır. Simule edilmiş endüstriyel koşullar için kolon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir [86].

Gupta (1998), çelik fabrikalarının yüksek fırın cürufunu aktive ederek sentetik ve gerçek atıksudan Cu(II) ve Ni(II) uzaklaştırmaya çalışmıştır. Sentetik

atıksudan kesikli sistem kullanarak yapılan deneylerde adsorpsiyon kapasiteleri Ni(II) için 30 mg/g, Cu(II) için 29 mg/g olarak bulunmuştur. Gerçek atıksuda kolon çalışması yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasiteleri Ni(II) için 66 mg/g, Cu(II) için 38 mg/g olarak bulunmuştur. Entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif değerine ve Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) değişimine bakıldığında kesikli çalışmalarda adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği, ayrıca metal adsorpsiyonunun sıcaklıkla arttığı görülmüştür [37].

Dimitrova ve Mehandgiev (1998), granüle yüksek fırın cürufu kullanarak sulu ortamlardan Pb^{+2} giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyon parametresi olarak başlangıç pH'ı, cüruf miktarı, cüruf tane boyutu ve başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonunu incelemişlerdir. Ayrıca Freundlich izoterm parametrelerini de hesaplamışlardır. Optimum başlangıç pH'ını 4 olarak belirlemişlerdir. Cüruf tane boyutu olarak en küçük tane boyutunun ($<0,25$ mm) diğer tane boylarına göre daha iyi % Pb^{+2} uzaklaştırdığını tespit etmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermi ile uygun olduğunu görmüşler, model parametrelerini hesaplamışlardır. Bütün bunların yanında Dimitrova ve arkadaşları bu çalışmasında cürufun suda çözündüğünü ve dolayısıyla pH'ı artırdığını gözlemlemişlerdir [40].

Dimitrova (1998), yaptığı çalışmada sulu çözeltilerden Pb(II) uzaklaştırmak amacıyla demir metallurjisi endüstrisi, granüle olmayan ve granüle cürufunu kullanmıştır. Sorpsiyon kapasitesi hesaplanırken iki cüruf içinde tane boyutu ve metal iyonu konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Yapılan deneylerde temas süresi (5-240 dak.), farklı cüruf konsantrasyonu (0,25-15 g/L) ve değişik pH (3-10) aralığında çalışmalar yapılmıştır. Yapılan kinetik deneyler sonucunda Pb(II) uzaklaştırmasının dış difüzyon kontrolünde gerçekleştiğini gözlemlemiştir. İki cüruf içinde değişik dozajlarda izoterm çalışmaları ve maksimum izoterm kapasiteleri hesaplanmıştır. Maksimum izoterm kapasitesi olarak pH 5'de granüle olmayan cüruf için 75 mg/g, granüle cüruf için 71 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki cüruf içinde pH 5,9-6,0 aralığında %

95-97 uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. İki cüruf birbirleriyle kıyaslandığında ise granüle olmayan cürufun granüle cürufdan 2 kat daha verimli sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemiştir [87].

Dimitrova ve Mehandgiev (2000) , konsantrasyonları 10^{-3} mol/L olan sulu çözeltilerden Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının pH 4'de sorpsiyonunu incelemiştir. Metal iyonlarının sorpsiyonuna, cürufun kısmi çözülmesi ile kalsiyum silikatların ve alümino silikatların hidrolizinin eşlik ettiğini gözlemlemiştir. Metal sorpsiyonunun iyon değişimi ve cüruftan hidroliz yoluyla salınan Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi şeklinde olabileceğini öne sürmüşlerdir. Ayrıca granüle cürufun, değişik termal işlemlere tabi tutulduğunda sorpsiyon kapasitesinin arttığını bulmuşlardır [88].

Curkovic ve arkadaşları (2001), elektrik ark fırını cürufu kullanarak atıksulardan Pb^{+2} ve Cu^{+2} uzaklaştırmasını çalışmışlardır. Kesikli sistemde yapılan deneylerde başlangıç Pb^{+2} ve Cu^{+2} konsantrasyonları (100-1000 mg/L), sıcaklık (20, 30, 40 °C) ve temas süresinin (1-24 saat) Pb^{+2} ve Cu^{+2} uzaklaştırmasına etkisini incelemiştir. Ayrıca termodinamik parametreleri, Langmuir ve Freundlich izotermi sabitlerini hesaplamışlardır. Deneyler cüruf kons. 10 g/L ve pH 4,5' da yapılmıştır. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplanarak adsorpsiyonun her iki izoterm ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelerden Gibb's enerji değeri negatif olarak hesaplandığından adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gözlemlemiştir. ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklık ile adsorpsiyon veriminin arttığını da saptamışlardır. Yapılan deney sonuçlarına göre elektrik ark fırını cürufunun Pb^{+2} ve Cu^{+2} uzaklaştırılması için uygun bir adsorbent olduğu kanısına varmışlardır [89].

Ortiz ve arkadaşları (2001), demir çelik endüstrisinin bir atığı olan konverter cürufunu kullanarak atıksulardan nikel adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyonu; temas süresi (2-240 dak.), başlangıç Ni(II)

konsantrasyonu (10-100 mg/L) ve sıcaklığın (20, 30, 38 °C) bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Adsorbent kons. (2g/L) sabit olarak alınmıştır. Yapılan deneyler sonucunda pH'dan bağımsız olarak 10 mg/L için 240 dakikada % 95 nikel uzaklaştırma verimi elde etmişlerdir. Ayrıca sıcaklık olarak 30 °C'lığı optimum sıcaklık olarak belirlemişlerdir. İzotermin Freundlich izotermine uygun olduğunu bulmuşlardır [36].

Dimitrova (2002), tarafından yapılan bir araştırmada granüle yüksek fırın cürufu, dolgulu kolonda Pb^{+2} uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Dimitrova, cüruf kullanım hızının, artan akış hızı, partikül boyutu ve başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonu ile azaldığını ayrıca çözültide yüksek konsantrasyonda sodyum ve kalsiyum varlığının, kurşun tutulmasını yavaşlattığını gözlemiştir. Kolon pH'nın önemli bir faktör olduğunu saptamıştır. Kolonda, yüksek fırın cürufu ile Pb^{+2} tutulmasında mekanizmanın cüruf yüzeyine sorpsiyon (iyon değişimi ve adsorpsiyon) ve çökme prosesleri şeklinde olduğunu belirtmiştir [90].

Jha ve arkadaşları (2004), tarafından yapılan çalışmada, esas olarak CaO , Fe_2O_3 ve SiO_2 içeren çelik fabrikası atığı cüruf kullanılmıştır. 10 mmol/L başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan Ni^{+2} , PO_4^{-3} , NH_4^{+} iyonlarının uzaklaştırılması incelenmiştir. Fabrikadan çıkan cüruf öğütülüp, 110-1000 °C arasında 24 saat termal aktivasyona tabi tutulmuştur. Fabrika çıkışı amorf olan cürufun, öğütme sırasında kısmen kristalize olduğu görülmüştür. Kalsinasyon sonrasında ilave kristal fazların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. 800 °C kalsine olan örneğin en yüksek Ni^{+2} tutma kapasitesine (4,85 mmol/g), 700 °C'de kalsine olan örneğin en yüksek PO_4^{-3} (2,75 mmol/g) ve NH_4^{+} (0,25 mmol/g) tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Ni^{+2} uzaklaştırma mekanizmasının esas olarak Ca^{+2} ile Ni^{+2} 'in yer değiştirmesi ile olduğu saptanmıştır [91].

Feng ve arkadaşları (2004), demir cürufu ve çelik cürufu kullanarak simüle edilmiş atıksudan Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda her iki cüruf içinde optimum pH aralığının Cu(II) için 3,5-8,5 pH aralığında, Pb(II) için 5,2-8,5 pH aralığında olduğu saptanmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izoterm verileri ile uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri demir cürufu için Cu(II)'da 88,5 mg/g, Pb(II)'da 95,24, çelik cürufu için Cu(II)'da 16,21 mg/g, Pb(II)'da 32,26 olarak hesaplanmıştır [92].

Bhatnagar ve arkadaşları (2006), çeşitli endüstriyel atıkları sulu ortamlardan Pb^{+2} uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Bu endüstriyel atıklar gübre fabrikalarının atığı olan karbon çamuru, demir çelik fabrikalarının atığı olan yüksek fırın çamuru, cürufu ve tozudur. Deneylere başlamadan önce gübre fabrikalarının atığı olan karbon çamurunu çeşitli işlemlerden geçirerek karbonatlı bir adsorbent elde etmişlerdir. Ayrıca yüksek fırın çamuru, cürufu ve tozunu da bazı ön işlemlerden geçirerek deneylerde kullanmışlardır. Deneysel çalışmada adsorpsiyona temas süresinin (0-8 saat), konsantrasyonun ve sıcaklığın (25-45 °C) etkisini araştırmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, elde edilen verilerin Langmuir izotermi ile temsil edilebileceği kanısına varmışlardır. Kinetik sonuçların ise Lagergreen'in birinci derece hız denkleminde uyduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca adsorbentleri adsorpsiyon kapasitesi açısından sıralamışlardır. Bu sıralama yüksek fırın çamuru> yüksek fırın tozu> yüksek fırın cürufu> karbonatlı adsorbent şeklinde oluşmuştur. Ayrıca, Jain ve arkadaşları karbonatlı adsorbentin yüzey alanının ve porozitesinin diğer adsorbentlerin yüzey alanından ve porozitesinden yüksek olmasına rağmen adsorpsiyona etkisinin olmadığı sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda metalurjik atıkların (yüksek fırın çamuru, tozu, cürufu) yüksek kurşun uzaklaştırma kapasitesine sahip olduklarından, atıksulardan metal iyonlarının giderilmesinde düşük fiyat avantajlarından dolayı verimli adsorbentler olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [93].

Nehrenheim ve Gustafsson (2008), yaptıkları çalışmada çam ağacı kabukları ve granüle olmayan yüksek fırın cürufu ve granüle yüksek fırın cürufunu kullanarak sulu çözeltilerden Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} metallerinin uzaklaştırılmasının kesikli sistemde kinetik modelleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda düşük konsantrasyonlarda (0,2-20 mg/L) çam ağacı kabuğunun yüksek fırın cüruflarından daha verimli bir adsorbent olduğunu gözlemlemişlerdir. Kinetik çalışmalar sonucunda ise yüksek fırın cüruflarının çam ağacı kabuklarına göre daha hızlı metal sorpsiyonu gerçekleştirdiğini tespit etmişlerdir. Son olarak da ikinci derece kinetik parametreleri hesaplanmış ve reaksiyonların ikinci derece reaksiyon hızı parametreleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur [39].

Kim ve arkadaşlarının (2008), çalışmasında değişik oranlarda CaO , Al_2O_3 ve diğer metal oksitleri içeren çelik endüstrisinin yan ürünü olan cüruflar Cu(II) uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Bu çalışmada Cu(II) uzaklaştırma deneyleri kinetik ve sorpsiyon izotermi açısından incelenmiştir. Çözelti başlangıç pH'ı arttıkça cürufun sorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Çelik fabrikalarının atığı cüruf ile Cu(II) uzaklaştırmada çökme ve adsorpsiyon mekanizmalarının katkıları araştırılmıştır. pH 1'de adsorpsiyonun, toplam Cu(II) uzaklaştırmasına katkısının % 100 olduğu, pH 3 'ün üzerinde adsorpsiyonun, toplam Cu(II) uzaklaştırmasına katkısının % 12 olduğu ve pH arttıkça % uzaklaştırmının çökme şeklinde olduğunu gözlemişlerdir. Çökmenin cürufdan gelen OH^- ile Cu(OH)_2 şeklinde çökme ile olduğu sonucuna varmışlardır. Yapılan deney sonuçlarına göre kinetik verilerinin ikinci derece kinetik verilerine, izoterm verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür [94].

Mishra ve Patel (2009), yaptıkları çalışmada 100-200 mesh tane boyutlarındaki aktif karbon, kaolin, bentonit, yüksek fırın cürufu ve uçucu kül gibi adsorbentleri sudan Pb^{+2} ve Zn^{+2} uzaklaştırmak için kullanmışlardır. 50-100 mg/L konsantrasyon aralığında tek ve çift iyon içeren kesikli çözeltiler ile

alışmışlardır. Temas suresi, pH, adsorbent dozu gibi faktörlerin Pb ve Zn uzaklaştırmasına etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda aktif karbon için en uygun pH'ın 6 olduğu diğer sorbentler ile tutunmanın pH'dan etkilenmediğini gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir ve Freundlich modelleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. İkinci derece kinetik modelin, hız verilerini daha iyi ifade ettiği saptanmıştır. Pb^{+2} ve Zn^{+2} uzaklaştırmasında bentonit ve uçucu külün yüksek fırın cürufundan daha etkin olduğu sonucuna varmışlardır [95].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Deneylerde Kullanılan Granüle Yüksek Fırın Cürufu ve Kimyasallar

Bu tez kapsamında kirletici olarak sularda en çok görülen metallerden olan kurşun ve bakırın sulu ortamlardan granüle yüksek fırın cürufu (GYFC) kullanılarak giderilmesi çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan GYFC Kardemir A.Ş' den temin edilmiştir

Deneylerde kullanılan Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri, bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Merck) ve kurşun nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (Merck) metal tuzlarından Cu(II) ve Pb(II) miktarları 1000 mg/L olacak şekilde 2 L' lik balon jöjelere stok çözeltiler hazırlanmıştır. Deney boyunca kullanılacak olan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler, hazırlanmış olan bu stok çözeltilerden saf su ile seyreltilerek elde edilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerin pH'ı 1 M HNO_3 (Merck) ve 1 M NaOH (Merck) kullanılarak Hanna Instrument marka pH metre yardımıyla ayarlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanışı EK-1'de verilmiştir.

7.2. Granüle Yüksek Fırın Cürufunun Karakterizasyon Deneyleri

7.2.1. Granüle yüksek fırın cürufunun kimyasal yapısı

GYFC'nin kimyasal yapısı Kardemir A.Ş Laboratuvarlar Müdürlüğü'nden alınmıştır. GYFC'nin kimyasal yapısı EK-2'de verilmiştir.

7.2.2. Granüle yüksek fırın cürufunun XRD'sinin ölçülmesi

Deneylerde kullanılan cürufun XRD ölçümü Philips PW 1730 marka XRD cihazında yapılmıştır.

7.2.3. Granüle yüksek fırın cürufunun tane boyutu analizi

Granüle yüksek fırın cürufunun tane boyutu analizi için yaklaşık 0,5 kg kadar GYFC alınıp Nüve marka etüvde 105 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş, daha sonra cürufun VSI Automation cihazında tane boyutu analizi yapılmıştır. Deneylerde kullanılan GYFC hiçbir ön işleme tabi tutulmadan değişik tane boylarında kullanılmıştır.

7.2.4. Su içindeki GYFC'nin çözünme özelliklerinin saptanması

Su içindeki GYFC'nin çözülerek iyon salma özelliklerinin saptanması ile ilgili yapılan deneylerde 250 mL'lik erlenlere 50' şer mL başlangıç pH'ı 2, 4 ve 6 olan saf su koyulmuştur. Daha sonra erlen içinde bulunan çözeltilere 0,15-0,3 mm tane boyutu aralığındaki 0,05 g, 0,25 g ve 0,5 g (1 g/L, 5 g/L, ve 10 g/L) GYFC ilave edilerek erlenlerin ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Erlen içinde bulunan çözeltiler 19 saat (19 saat, yüksek fırın cüruflarıyla yapılan literatür çalışmaları [39,40,86,91,92,93] ve ön çalışmalar sonucu sulu çözeltilerden ağır metal giderimi için gerekli denge zaman değerinin üstünde bir zaman değeri olduğu için seçilmiştir. Yapılan ön çalışmalar EK-3'de verilmiştir.) boyunca sıcaklığı 25 °C, çalkalama hızı 150 rpm olan Memmert marka su banyosunda çalkalanmıştır. 19 saat sonra erlen içindeki çözeltiler süzgeç kağıdından süzildükten sonra, çözeltilerin içindeki Ca, Si, Mg, Mn, Fe, Cu ve Pb konsantrasyonları ölçülmüştür. Ca, Si, Mg, Mn, Fe konsantrasyonları Spectro marka ICP cihazında, Cu ve Pb konsantrasyonları ise VARIAN marka AAS cihazında ölçülmüştür. Ölçülen elementler için cihaz çalışma şartları ve analiz yöntemleri EK-4'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Ayrıca çözeltilerin son pH'ı da ölçülmüştür. Benzer deneyler her bir pH da 5 g/L konsantrasyonundaki ve 1-2 mm tane boyutu aralığındaki GYFC ile tekrarlanmıştır.

7.2.5. Su içindeki GYFC'nin ortam pH'ına etkisinin incelenmesi

Su içindeki GYFC'nin zamanla ortam pH'ını değiştirme özelliklerinin saptanması ile ilgili yapılan deneylerde 250 mL'lik erlenlere 50' şer mL başlangıç pH'ı 2, 4 ve 6 olan saf su koyulmuştur. Daha sonra bu erlenlere 0,15-0,3 mm tane boyutu aralığındaki 0,25 g (5 g/L) GYFC ilave edilmiştir. Erlenlerin ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Erlen içinde bulunan çözeltilerin yaklaşık her 24 saat de bir pH' ları 14 gün süreyle ölçülmüştür.

7.3. Adsorpsiyon Deneyleri

7.3.1. pH ve GYFC konsantrasyonunun etkisi

Kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda bakır(II) ve kurşun(II) iyonları için başlangıç pH'ının ve GYFC konsantrasyonunun % bakır ve kurşun uzaklaştırmasına etkisi incelenmiş, bundan sonraki çalışmalarda başlangıç pH'ı olarak bu deneyler sonucunda bulunan değer kullanılmıştır. Bunun için ilk olarak başlangıç pH'ı 2, 4 ve 6 olan 50 mg/L konsantrasyonundaki Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 50 mL alınarak 250 mL'lik erlenlere boşaltılmıştır. Daha sonra erlen içinde bulunan çözeltilere 0,15-0,3 mm tane boyutu aralığındaki 0,05 g, 0,25 g ve 0,5 g (1 g/L, 5 g/L, ve 10 g/L) GYFC ilave edilerek erlenlerin ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Erlen içinde bulunan çözeltiler 19 saat boyunca (19 saat yapılan ön çalışmalar sonucu dengeye gelme süresini aşan bir değer olduğu için seçilmiştir.) sıcaklığı 25 °C, çalkalama hızı 150 rpm olan su banyosunda çalkalanmıştır. 19 saat sonra, erlen içinde bulunan çözeltiler süzgeç kağıdından süzülmüş, Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazı yardımıyla ölçülmüştür. 19 saat sonra % uzaklaştırılan Cu(II) ve Pb(II) değerleri hesaplanmıştır. % uzaklaştırılan Cu(II) ve Pb(II) değerleri aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır. Ayrıca bu

deneylerde çözeltilerdeki 19 saat sonraki Ca, Si, Fe, Mn, Mg konsantrasyonları ICP cihazında analiz edilmiştir. Ayrıca çözeltilerin son pH'ı da ölçülmüştür.

$$\% \text{ Uzaklaştırılan Cu(II) veya Pb(II)} = \frac{(Co - Ce)}{Co} * 100 \quad (7.1)$$

Burada;

Co: Başlangıç Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),

Ce: Denge anında çözeltideki Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),
olarak ifade eder.

7.3.2. Tane boyutu etkisi

Deneylerin bu kısmında GYFC tane boyutunun % Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırmasına etkisi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Tane boyutunun etkisi ile ilgili çalışmalar pH=2'de yapılmıştır. Bunun için ilk olarak başlangıç pH'ı 2 olan 80 mg/L konsantrasyonundaki Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra pH'ı 2 olan bu çözeltilerden 100 mL alınarak 250 mL'lik erlenlere boşaltılmıştır. Daha sonra erlen içinde bulunan çözeltilere 1-2 mm, 0,5-1 mm, 0,3-0,5 mm ve 0,15-0,3 mm tane boyutu aralıklarındaki 0,5 g (5 g/L) GYFC ilave edilerek, erlenlerin ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılarak çalkalama hızı 150 rpm, sıcaklığı 25 °C olan su banyosuna yerleştirilmiştir. Su banyosunda çalkalanan çözeltilerden eşit miktarda, belli aralıklarla 4 saat boyunca numuneler alınıp süzgeç kağıdından süzülerek numunelerin içindeki Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazında ölçülmüştür. Süreler sonunda ne kadar % Cu(II) ve % Pb(II) uzaklaştırıldığı hesaplanmıştır. % uzaklaştırılan Cu(II) veya Pb(II) değerleri eşitlik 7.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

7.3.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi deneylerinde ilk olarak başlangıç pH'ı 2 olan 25, 50, 60, 100, 125, 200 ve 300 mg/L 'lik başlangıç konsantrasyonlarında Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 50 mL alınarak 250 mL'lik erlenlere boşaltılmıştır. Daha sonra erlen içinde bulunan çözeltilere 0,3-0,5 mm tane boyutu aralığındaki 0,25 g (5 g/L) GYFC ilave edilerek erlenlerin ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Erlen içinde bulunan çözeltiler 19 saat boyunca sıcaklığı 25 °C, çalkalama hızı 150 rpm olan su banyosunda çalkalanmıştır. 19 saat sonra, erlen içinde bulunan çözeltiler süzgeç kağıdından süzölmüş, Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazı yardımıyla ölçölmüşür. Ayrıca ölçölen Ce'den qe değeri hesaplanmıştır. qe değeri eşitlik 7.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} * V \quad (7.2)$$

q_e:Dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını(mg/g),

C_e: Denge anında çözeltideki Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),

C_o: Başlangıç Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),

m: Deneylerde kullanılan GYFC miktarını (g),

V: Deneylerde kullanılan Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinin hacmini (mL) olarak ifade eder.

Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilerek Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri belirlenmiştir.

7.3.4. Adsorpsiyon kinetiği

Deneylerin bu kısmında adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmalar yapılmış ve reaksiyon hızı ile ilgili parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili

alışmalar pH=2'de yapılmıştır. Bunun için ilk olarak pH'ı 2 olan 40 mg/L, 80 mg/L ve 100 mg/L konsantrasyonundaki Cu(II) ve Pb(II) özeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra pH'ı 2 olan bu çözeltilerden 100 mL alınarak 250 mL'lik erlenlere boşaltılmıştır. Daha sonra erlen içinde bulunan çözeltilere 1-2 mm tane boyutu aralığındaki 0,5 g (5 g/L) GYFC ilave edilerek erlenlerin ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılarak çalkalama hızı 150 rpm, sıcaklığı 25 °C olan su banyosuna yerleştirilmiştir. Su banyosunda çalkalanan çözeltilerden eşit miktarda, belli aralıklarla numuneler alınmış, numuneler süzgeç kağıdında süzölerek içindeki Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazında ölçölmüştür. Ölçölen numunelerin qe ve qt değerleri hesaplanmıştır. qe değerleri eşitlik 7.2, qt değerleri ise aşağıda verilen eşitlik (7.3) ile hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) * V}{m} \quad (7.3)$$

Burada

Elde edilen sonuçlara göre birinci ve ikinci derece kinetik model grafikleri çizilerek reaksiyon hızı ile ilgili parametreler belirlenmiştir.

qt: t anında birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g),

Co: Başlangıç Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),

Ct: t anındaki çözeltideki Cu(II) veya Pb(II) konsantrasyonunu (mg/L),

m: Deneylerde kullanılan GYFC miktarını (g),

V: Deneylerde kullanılan Cu(II) ve Pb(II) özeltilerinin hacmini (mL) olarak ifade eder.

7.3.5. Box- Wilson deneysel tasarım yöntemi deneyleri

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi deneyleri, düşük pH özelliklerinden dolayı izelge 2.3'deki bakır kaplama endüstrisi atıksuyuna ve izelge

2.5'deki radyatör fabrikası atık suyuna uyarlanarak yapılmıştır. Bunun için ilk olarak laboratuvarında sentetik bir atık su yapılmıştır. Deneylerde ağır metal konsantrasyonları için merkez nokta 100 mg/L, cüruf konsantrasyonu için merkez nokta 5 g/L olarak alınmıştır. Değişim aralığı, ağır metal konsantrasyonları için 50 mg/L, GYFC konsantrasyonu için ise 3 g/L olarak alınmıştır. Deneylerde başlangıç pH'ı 2 olan çözeltiler ve 0,15-0,3 mm tane boyutundaki GYFC kullanılmıştır. Deneyler sıcaklığı 25 °C, çalkalama hızı 150 rpm olan su banyosunda yapılmıştır.

Eşitlik (5.3) yardımıyla plan matrisi için kodlanmış değerler ve gerçek değerler hesaplanmış ve bütün bu hesaplamalar kodlanmış değerlere uygulanarak plan matrisi oluşturulmuştur. Örnek hesaplama EK-11'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Plan matrisi

Kodlanmış değer	Gerçek değer				
	α (-1,414)	-1	0	+1	α (+1,414)
Kons. (mg/L) X_1	29,3	50	100	150	170,7
GYFC kons. (g/L) X_2	0,76	2	5	8	9,24

Çizelge 7.2. Bakır(II) ve Kurşun(II) için bağımsız değişkenlerin kodlu (gerçek) seviye ve aralıkları

No	U_1 (X_1 : Konsantrasyon mg/L)	U_2 (X_2 : GYFC kons. g/L)
1	-1 (50 mg/L)	-1 (2 g/L)
2	+1 (150 mg/L)	-1 (2 g/L)
3	-1 (50 mg/L)	+1 (8 g/L)
4	+1 (150 mg/L)	+1 (8 g/L)
5	-1,414 (29,3 mg/L)	0 (5 g/L)
6	+1,414 (170,7 mg/L)	0 (5 g/L)
7	0 (100 mg/L)	-1,414 (0,76 g/L)
8	0 (100 mg/L)	+1,414 (9,24 g/L)
9	0 (100 mg/L)	0 (5 g/L)
10	0 (100 mg/L)	0 (5 g/L)
11	0 (100 mg/L)	0 (5 g/L)
12	0 (100 mg/L)	0 (5 g/L)
13	0 (100 mg/L)	0 (5 g/L)

Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerden 50 mL alınarak 250 mL'lik erlenlere boşaltılmıştır. Daha sonra erlen içinde bulunan çözeltilere 0,15-0,3 mm tane boyutundaki farklı miktarlarda GYFC ilave edilerek (GYFC konsantrasyonları plan matrisindeki değerler olacak şekilde) erlenlerin ağzı pamuk ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Erlen içinde bulunan çözeltiler 19 saat boyunca sıcaklığı 25 °C, çalkalama hızı 150 rpm olan su banyosunda çalkalanmıştır. 19 saat sonra, erlen içinde bulunan çözeltiler süzgeç kağıdından süzölmüş, Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazı yardımıyla ölçölmüştür. Ölçölen Ce değerleri yardımıyla qe değerleri hesaplanmıştır. 19 saat sonunda ne kadar % Cu(II) ve % Pb(II) uzaklaştırıldığı eşitlik 7.1 yardımıyla ve qe değerleri eşitlik 7.2 yardımıyla hesaplanmıştır. Ayrıca çözeltilerin Ca konsantrasyonu ve son pH'ı da ölçölmüştür.

Bulunan değerlerden yararlanılarak Box-Wilson deneysel tasarım istatistiksel yönteminden bu değişkenler cinsinden cevap yüzey eğrileri ve optimum değerler elde edilmiştir.

8. DENEYSEL BULGULAR

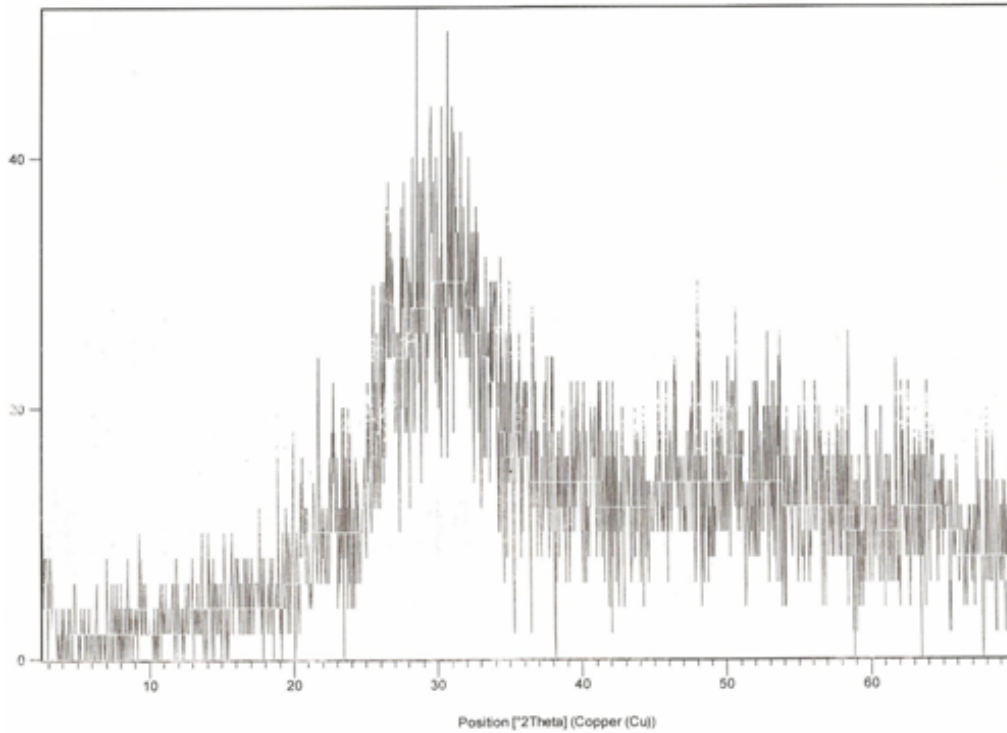
8.1. Granüle Yüksek Fırın Cürufunun Karakterizasyon Deneyleri

8.1.1. Granüle yüksek fırın cürufunun kimyasal yapısı

GYFC'nin kimyasal yapısı EK-2'de verilmiştir.

8.1.2. Granüle yüksek fırın cürufunun XRD'sinin ölçülmesi

Deneylerde kullanılan GYFC'nin XRD ölçümü Şekil 8.1'de gösterilmektedir. X ışınları difraktogramında ($\text{CuK}\alpha$) $2\theta \approx 30^\circ$ 'ye karşılık gelen camsı Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) yapıya ait pik gözlenmektedir.



Şekil 8.1. Deneylerde kullanılan granüle yüksek fırın cürufunun XRD 'si
Y eksen: Şiddet (cps)

8.1.3. Granüle yüksek fırın cürufunun tane boyutu analizi

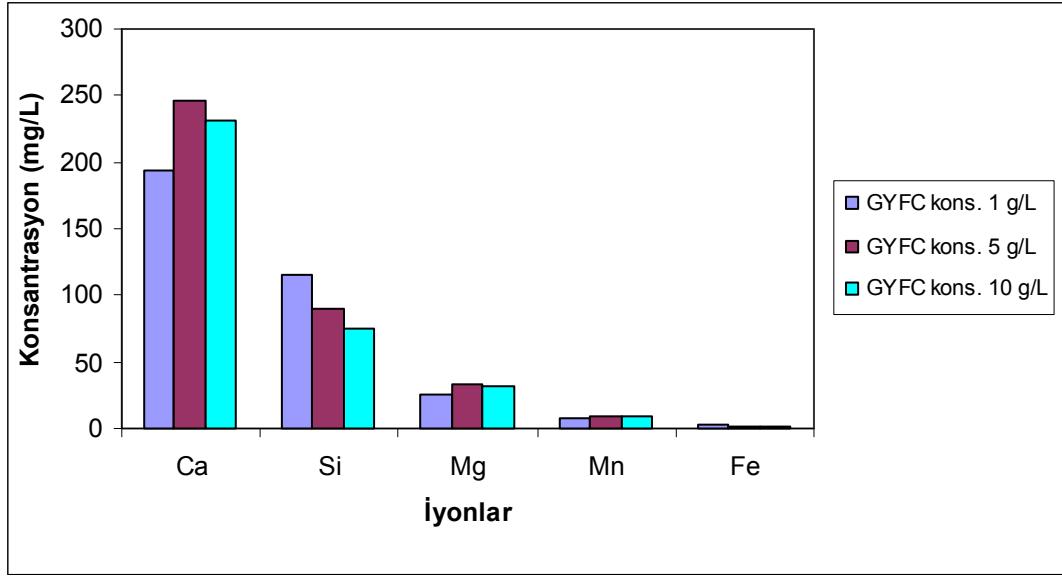
Çalışmanın bu bölümünde GYFC'nin tane boyutu analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Çizelge 8.1. GYFC'nin tane boyutu analizi sonuçları

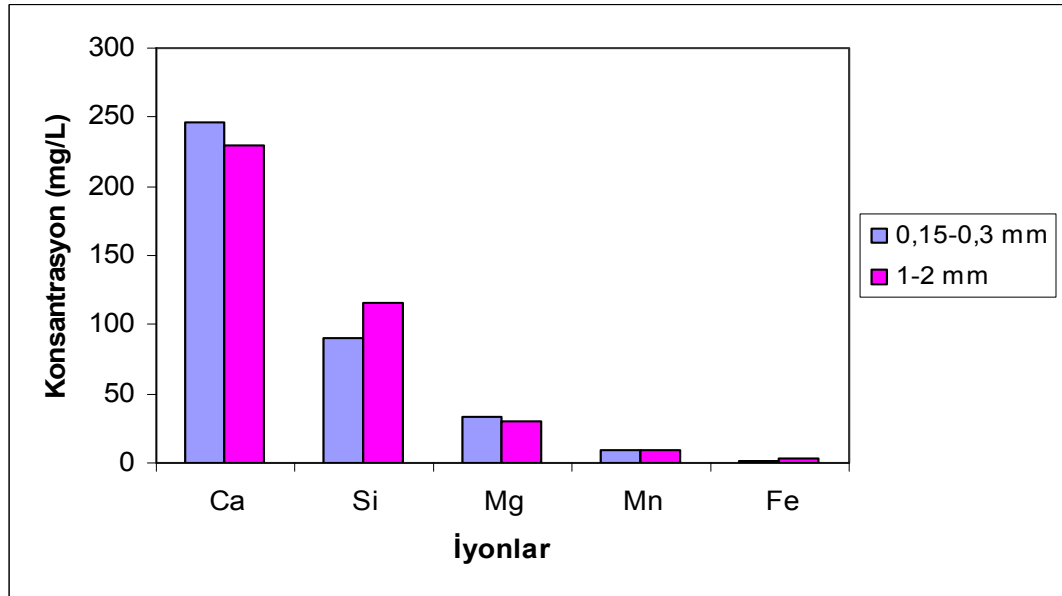
Tane boyutu	Ağırlık	
mm	gram	%
> 2	123,6	23,36
1-2	203,9	38,54
0,5-1	133,8	25,29
0,3-0,5	45,1	8,525
0,15-0,3	15,8	2,99
<0,15	6,8	1,29
Toplam	529,0	100,0

8.1.4. Su içindeki GYFC'nin çözünme özelliklerinin saptanması

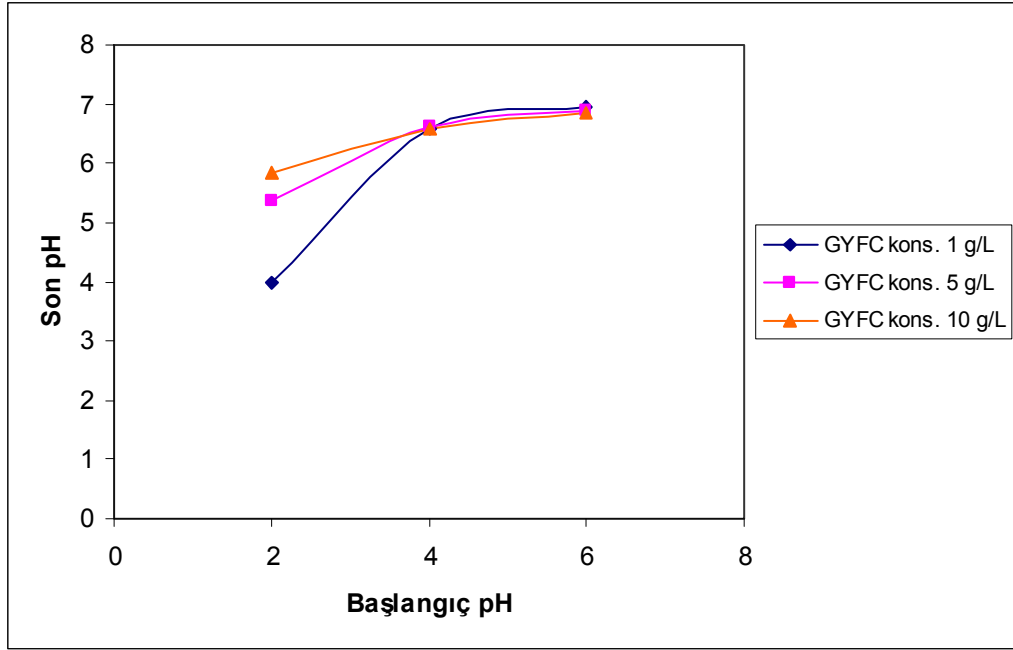
Deneylerin bu kısmında GYFC'nin, su içinde iyon salma özellikleri ile ilgili deneyler yapılmıştır. Şekil 8.2 ve Şekil 8.3'de sadece başlangıç pH'ı 2'de temas süresi sonunda GYFC konsantrasyonunun ve tane boyutunun fonksiyonu olarak saf suya salınan Ca, Si, Mg, Mn ve Fe iyonu konsantrasyonları gösterilmektedir. Ayrıca Şekil 8.4'de farklı GYFC konsantrasyonları için temas süresi sonunda başlangıç pH ve son pH ilişkisi gösterilmiştir. pH 2 ve diğer pH'larda yapılan deneysel çalışmaların bütün verileri EK-5'de verilmiştir.



Şekil 8.2. Temas süresi sonunda saf suda bulunan bazı iyon konsantrasyonlarına GYFC konsantrasyonunun etkisi
Başlangıç pH= 2, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat



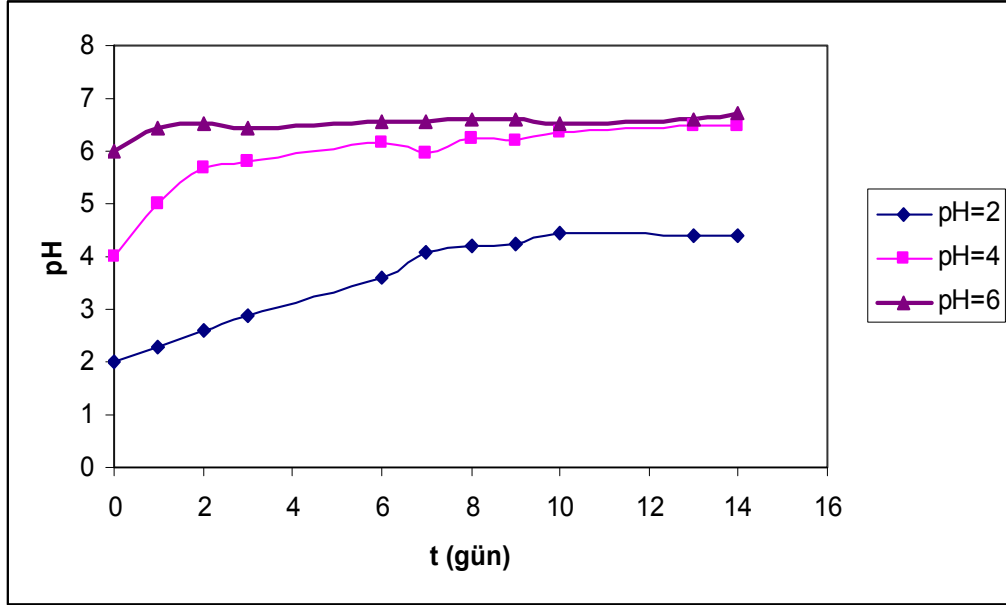
Şekil 8.3. Temas süresi sonunda saf suda bulunan bazı iyon konsantrasyonlarına GYFC tane boyutunun etkisi
Başlangıç pH= 2, GYFC kons. 5 g/L, T= 25 °C, Ç.H.=150 rpm, Temas süresi= 19 saat



Şekil 8.4. GYFC konsantrasyonunun temas süresi sonunda başlangıç pH'ına etkisi
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Ç.H.= 150 rpm,
Temas süresi= 19 saat

8.1.5. Su içindeki GYFC'nin zamanla pH değişikliği özelliklerinin saptanması

Su içindeki GYFC'nin zamanla pH değişikliği özelliklerinin saptanması ile ilgili yapılan deney sonuçları grafiksel olarak Şekil 8.5'de, çizelge halinde ise EK-6'da verilmiştir.

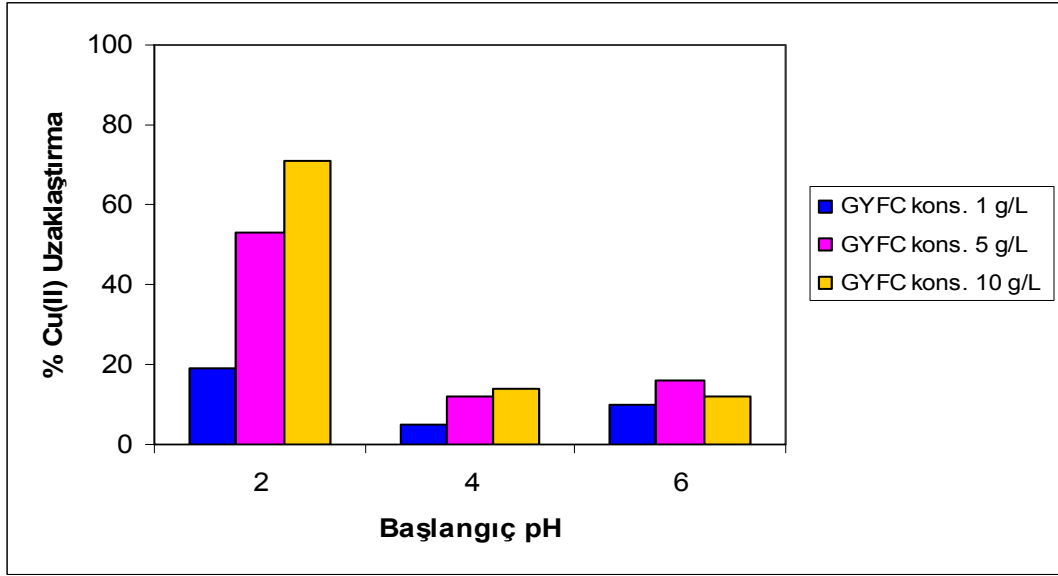


Şekil 8.5. GYFC'nin zamanla pH değişikliğine etkisi
GYFC T.B= 0,15-0,3 mm, GYFC kons. 5 g/L

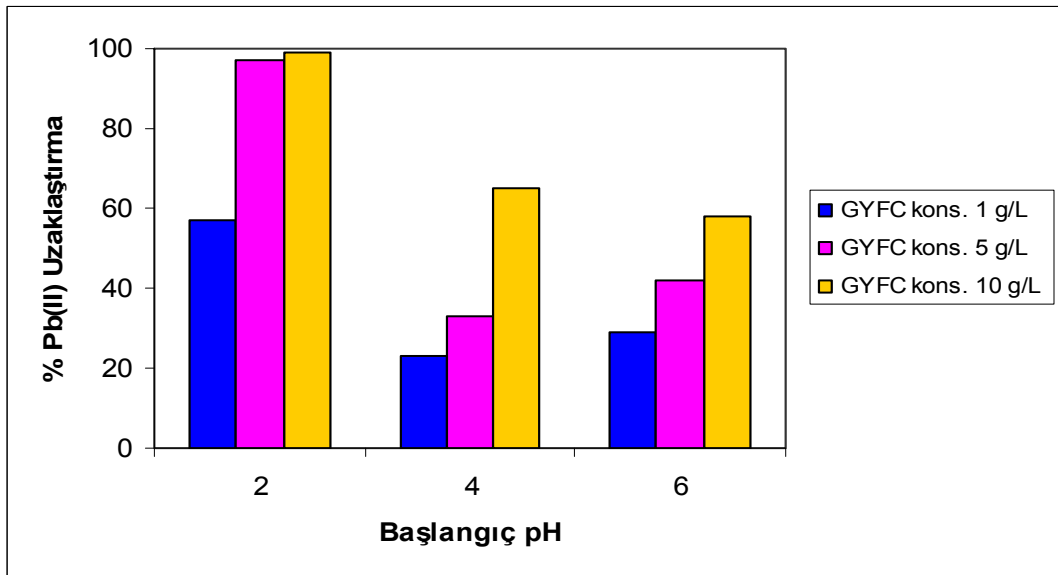
8.2. Adsorpsiyon Deneyleri

8.2.1. pH ve GYFC konsantrasyonunun etkisi

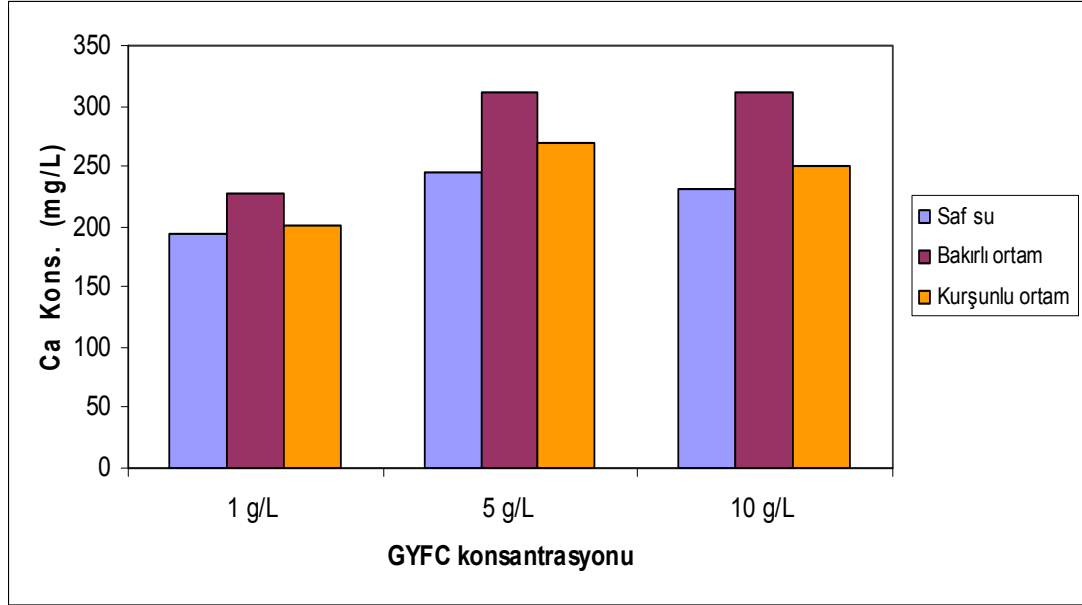
Çalışmanın bu bölümünde başlangıç pH'ının % uzaklaştırmaya etkisini araştırmak için deneyler yapılmıştır. Ayrıca bu deneyler sonucunda GYFC'den sulu çözeltiye geçen bazı iyon konsantrasyonları ve çözeltilerin son pH'ları ölçülmüştür. Deney sonuçları Şekil 8.6-8.12' de grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu grafiklerde sadece başlangıç pH'ı 2 olan bakır ve kurşun çözeltilerindeki temas süresi sonundaki iyon konsantrasyonları gösterilmiş, diğer pH'lardaki ölçümler ve bütün deneysel veriler çizelge şeklinde EK-7'de verilmiştir. Diğer pH'lardaki ölçümlerin grafiksel olarak verilmemesinin nedeni temas süresi sonundaki iyon konsantrasyonlarının çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



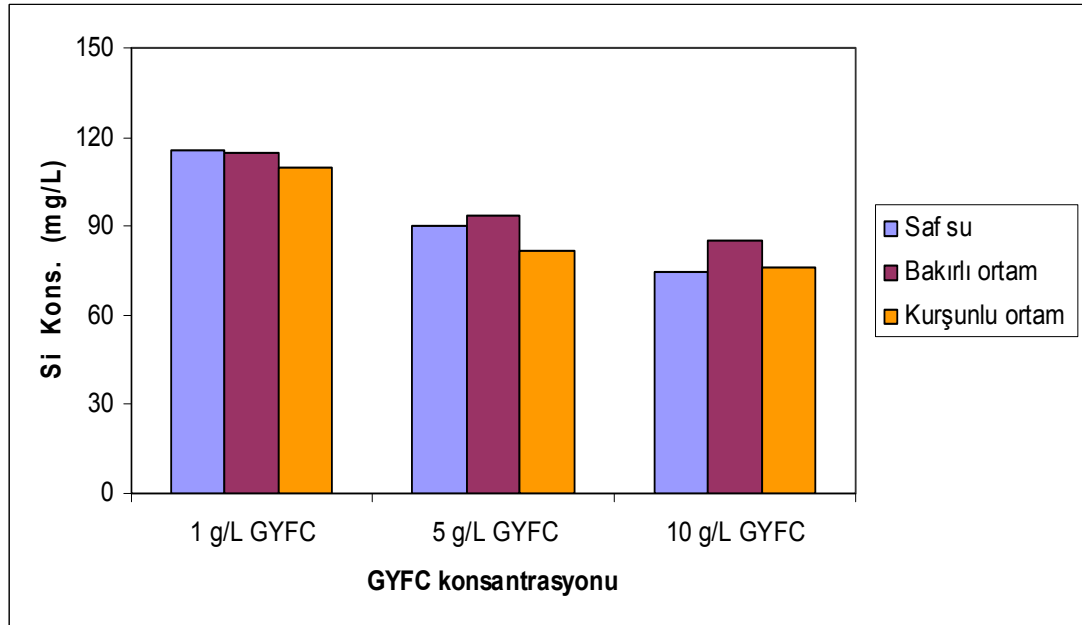
Şekil 8.6. Başlangıç pH'nin ve GYFC konsantrasyonunun % Cu(II) uzaklaştırmasına etkisi
Başlangıç Cu(II) kons. 50 mg/L, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm
T= 25 °C, Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat



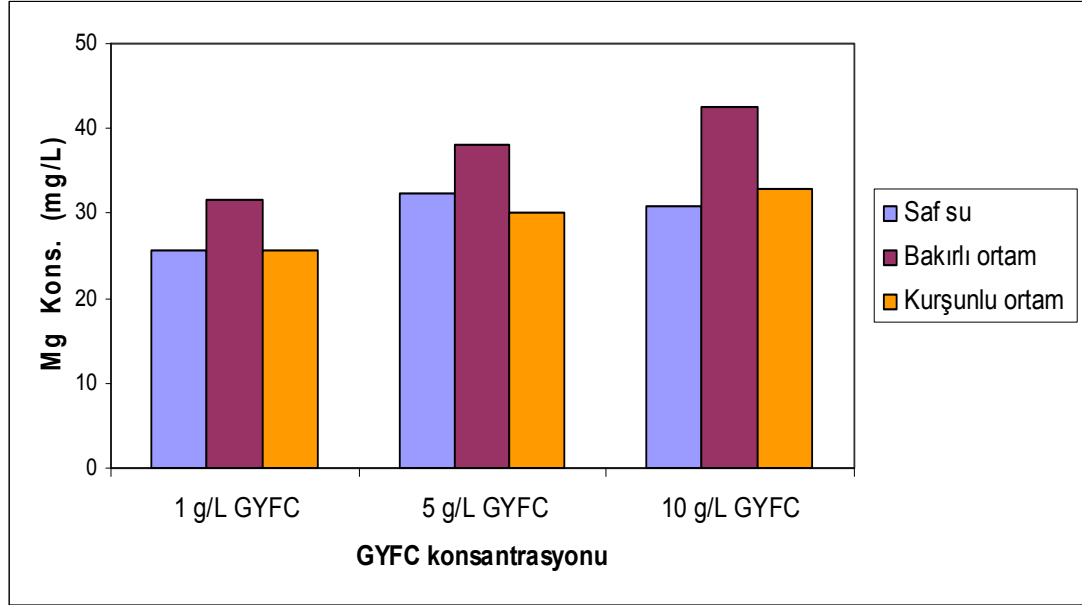
Şekil 8.7. Başlangıç pH'nin ve GYFC konsantrasyonunun % Pb(II) uzaklaştırmasına etkisi
Başlangıç Pb(II) kons. 50 mg/L, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm
T= 25 °C, Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat



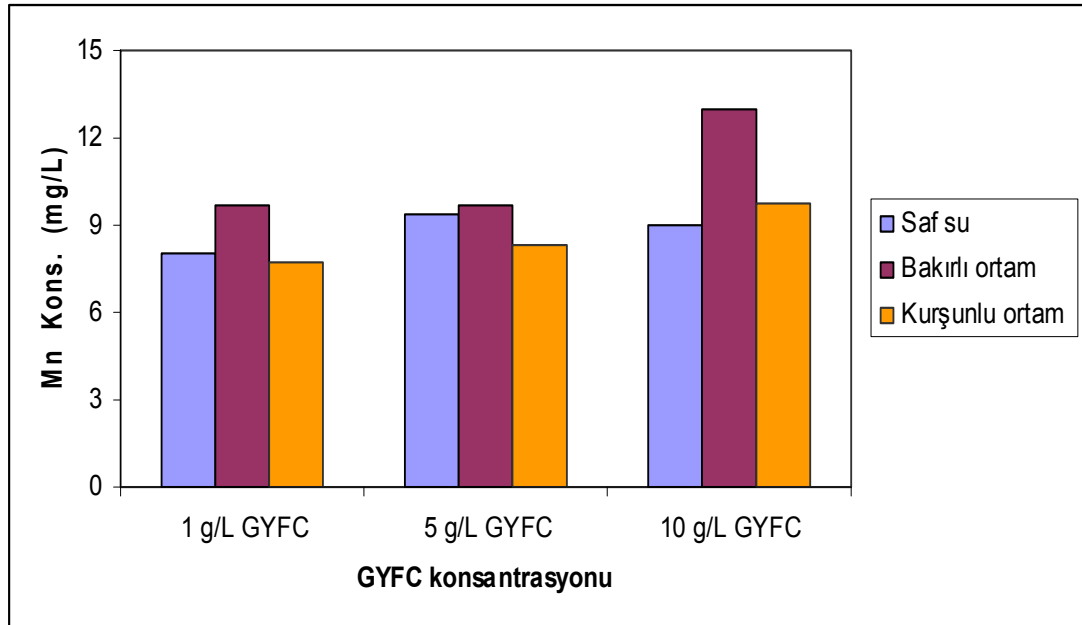
Şekil 8.8. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Ca iyonu konsantrasyonu
Başlangıç pH= 2, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Ç.H. 150 rpm, Temas süresi= 19 saat



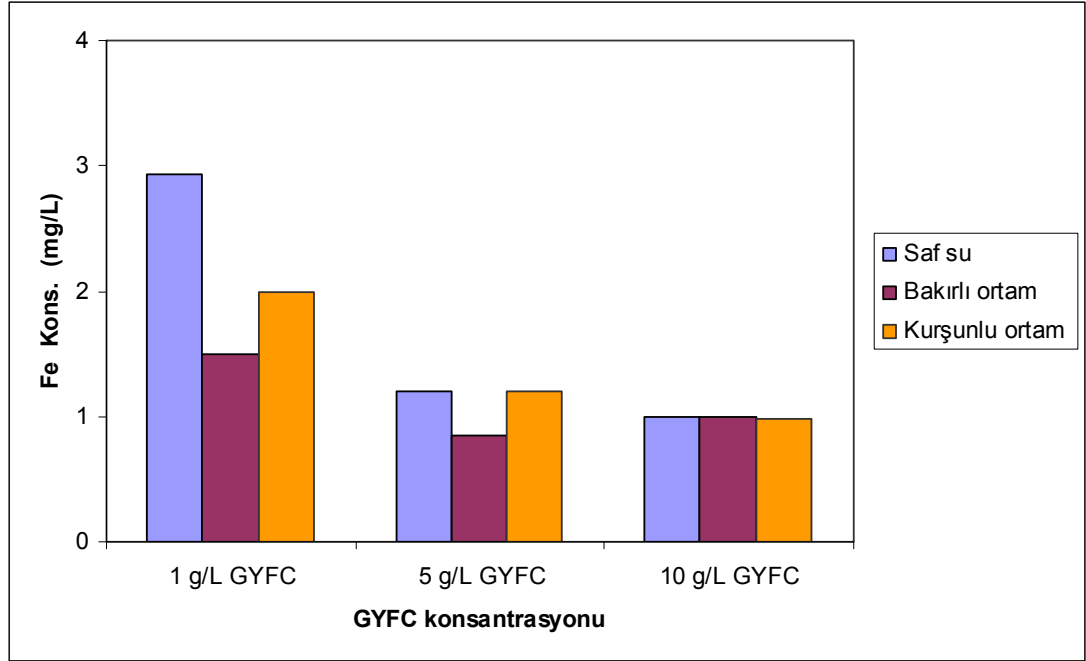
Şekil 8.9. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Si iyonu konsantrasyonu
Başlangıç pH= 2, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Ç.H. 150 rpm, Temas süresi= 19 saat



Şekil 8.10. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Mg iyonu konsantrasyonu
Başlangıç pH= 2, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C,
Ç.H. 150 rpm, Temas süresi= 19 saat



Şekil 8.11. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiye geçen Mn iyonu konsantrasyonu
Başlangıç pH= 2, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C,
Ç.H. 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

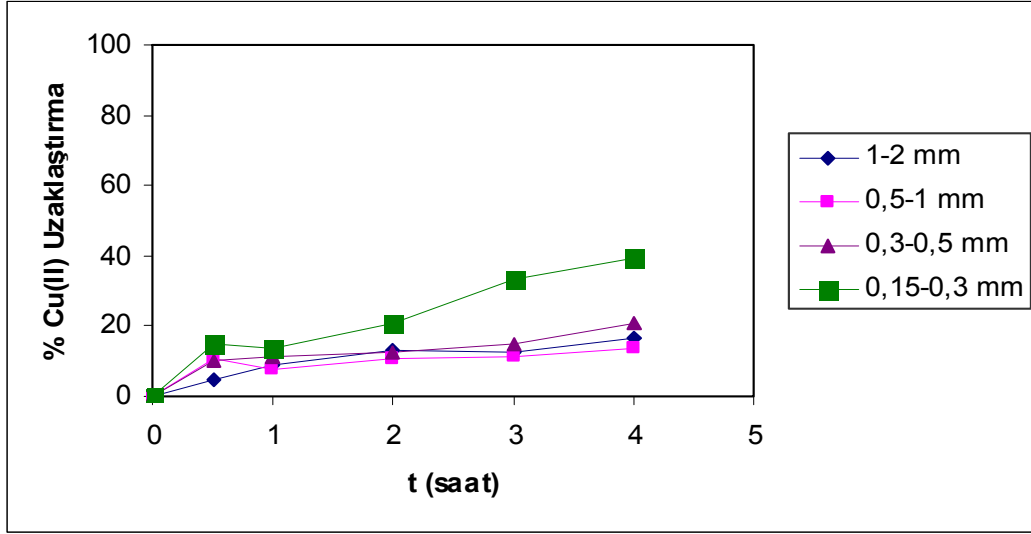


Şekil 8.12. Temas süresi sonunda farklı GYFC konsantrasyonlarında ve farklı ortamlarda çözeltiliye geçen Fe iyonu konsantrasyonu
Başlangıç pH= 2, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C,
Ç.H. 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

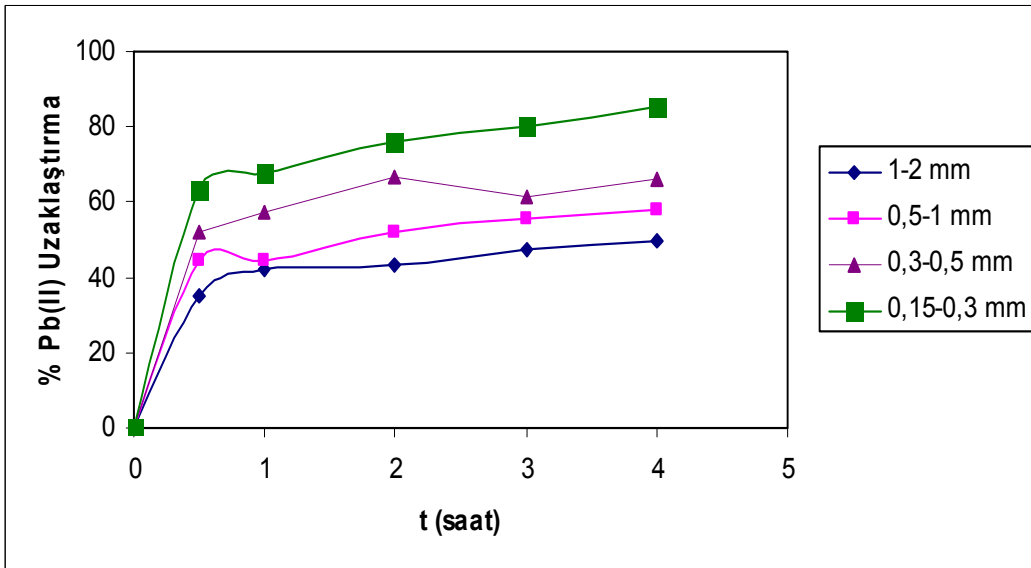
Deneylerden elde edilen sonuçlara göre başlangıç pH'ı 2 de GYFC' nin hem bakır(II) hem de kurşun(II) için diğer pH' lara göre daha iyi bir % uzaklaştırma sağladığı belirlenmiştir. Daha sonraki bütün deneylerde çözeltilerde başlangıç pH'ı 2 olarak kullanılmıştır.

8.2.2. Tane boyutu etkisi

Deneylerin bu kısmında tane boyutunun % Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırmasına etkisi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Tane boyutunun etkisi ile ilgili çalışmalar başlangıç pH'ı 2'de yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 8.13 ve Şekil 8.14'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Çizelge şeklindeki sonuçları ise EK-8'de verilmiştir.



Şekil 8.13. GYFC tane boyutunun % Cu(II) uzaklaştırmasına etkisi
Başlangıç Cu(II) kons. 80 mg/L, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

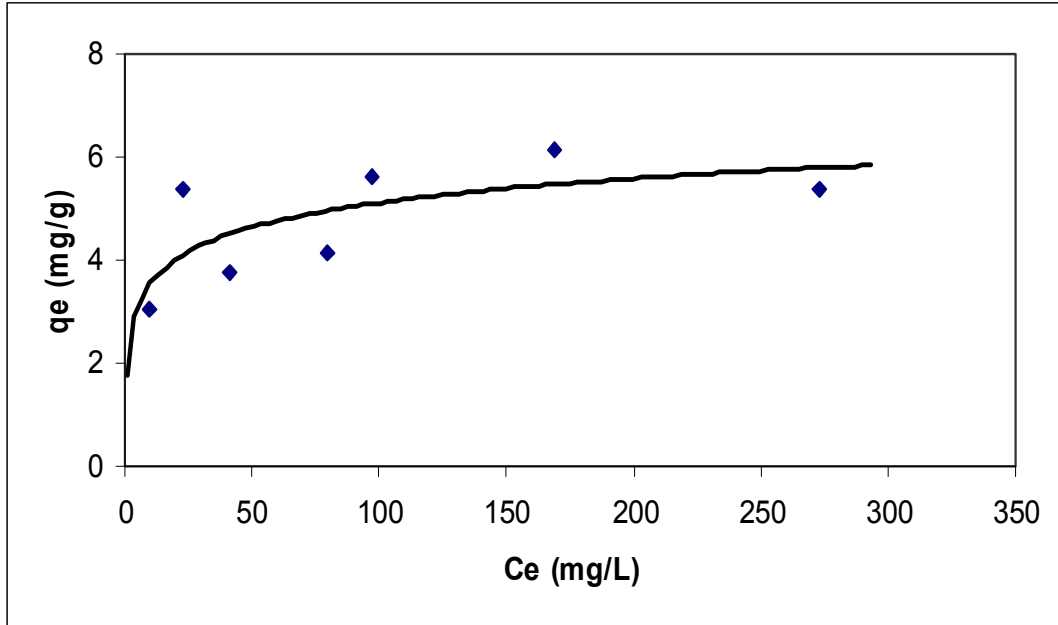


Şekil 8.14. GYFC tane boyutunun % Pb(II) uzaklaştırmasına etkisi
Başlangıç Pb(II) kons. 80 mg/L, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

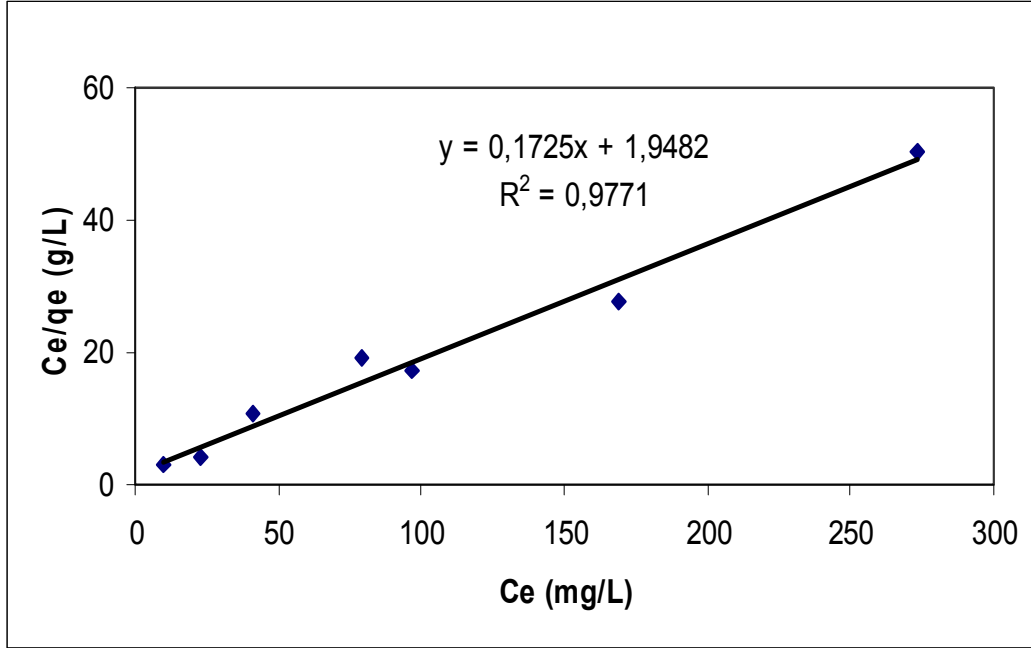
Yukarıdaki şekillerden de anlaşılacağı gibi 0,15-0,3 mm tane boyutundaki GYFC hem Cu(II) hem de Pb(II) için en yüksek % uzaklaştırmayı sağlamıştır.

8.2.3. Adsorpsiyon izotermi

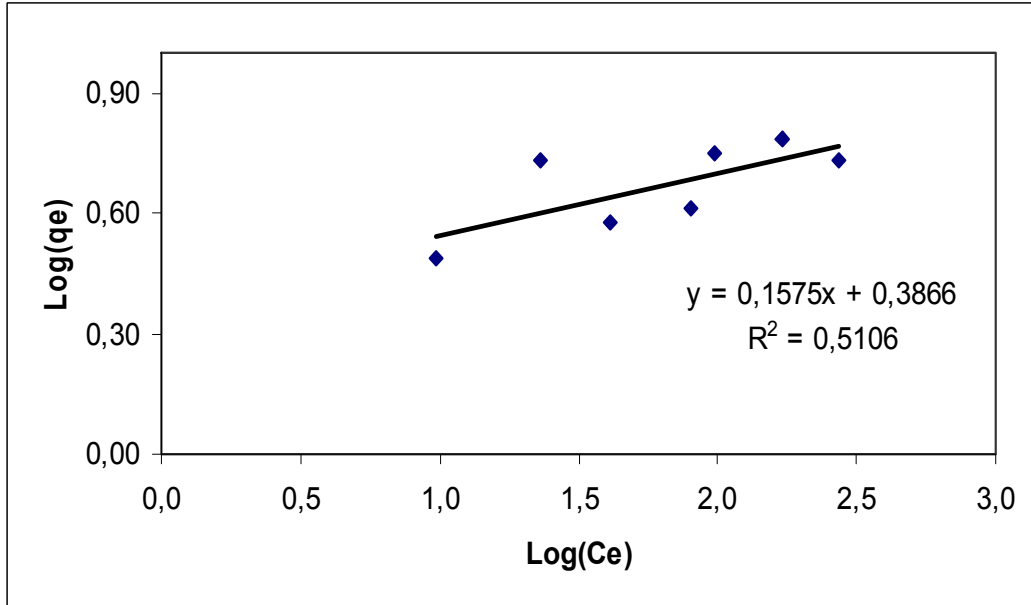
Deneylerin bu kısmında adsorpsiyon izotermi ile ilgili çalışmalar yapılmış ve Langmuir ve Freundlich izotermi parametreleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi ile ilgili çalışmalar başlangıç pH'ı 2 olan çözeltilerde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Langmuir ve Freundlich izotermi grafikleri çizilerek Langmuir ve Freundlich izotermi parametreleri belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 8.15-8.20'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Çizelge şeklindeki sonuçları ise EK-9'da verilmiştir.



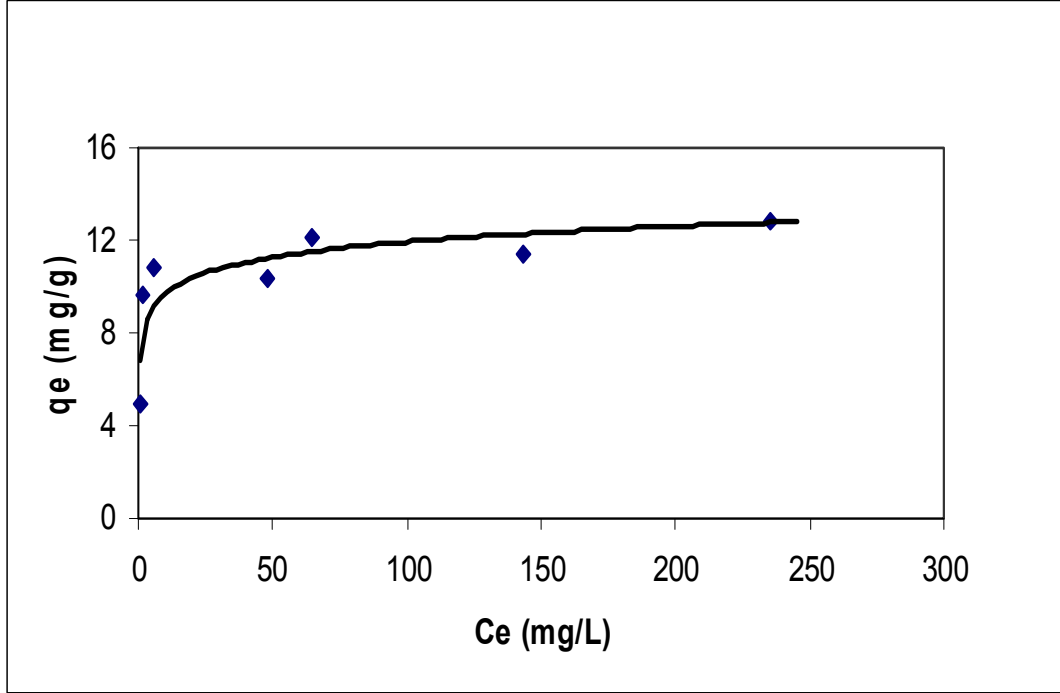
Şekil 8.15. Cu(II) için Ce-qe grafiği
GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



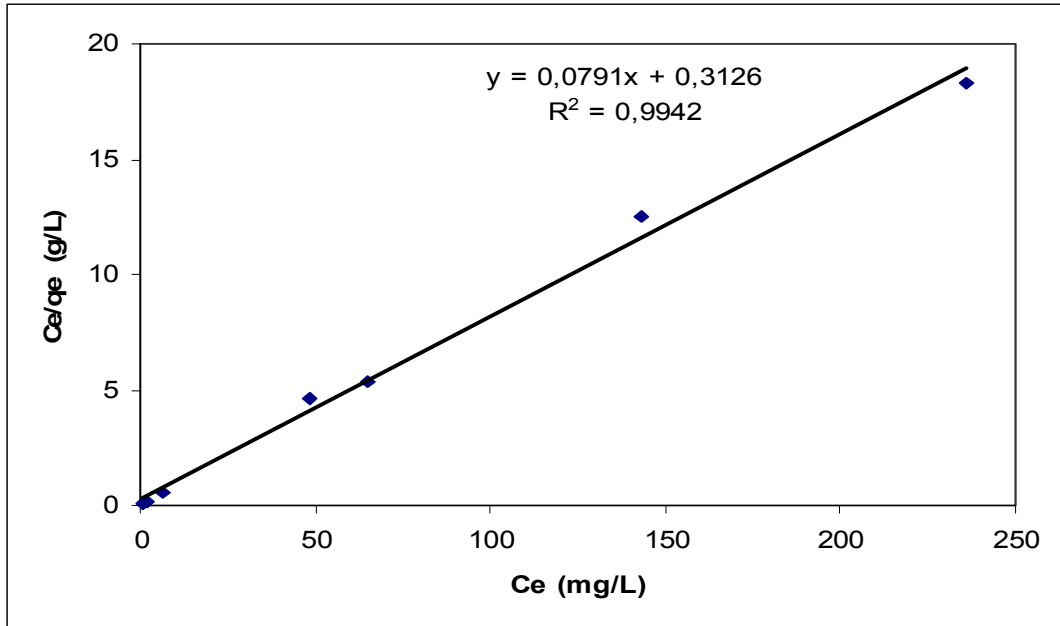
Şekil 8.16. Cu(II) için Langmuir izoterm grafiği
GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



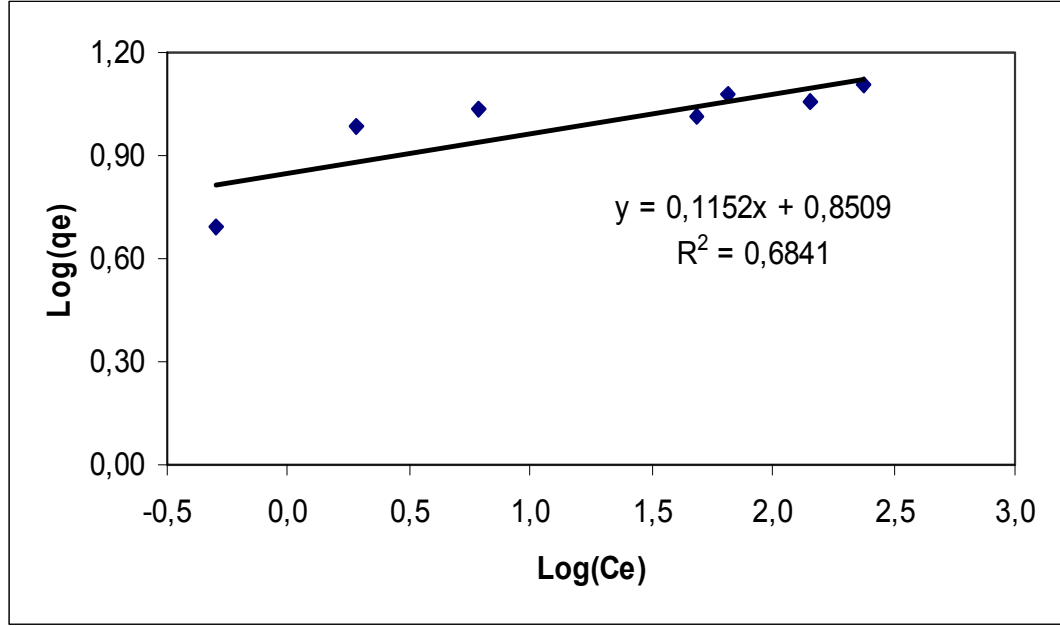
Şekil 8.17. Cu(II) için Freundlich izoterm grafiği
GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



Şekil 8.18. Pb(II) için C_e - q_e grafiği
GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



Şekil 8.19. Pb(II) için Langmuir izoterm grafiği
GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



Şekil 8.20. Pb(II) için Freundlich izoterm grafiği
 GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
 GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

Adsorpsiyon grafiklerinden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin nasıl bulunacağı 3. bölümde Freundlich ve Langmuir izotermi başlığı altında detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

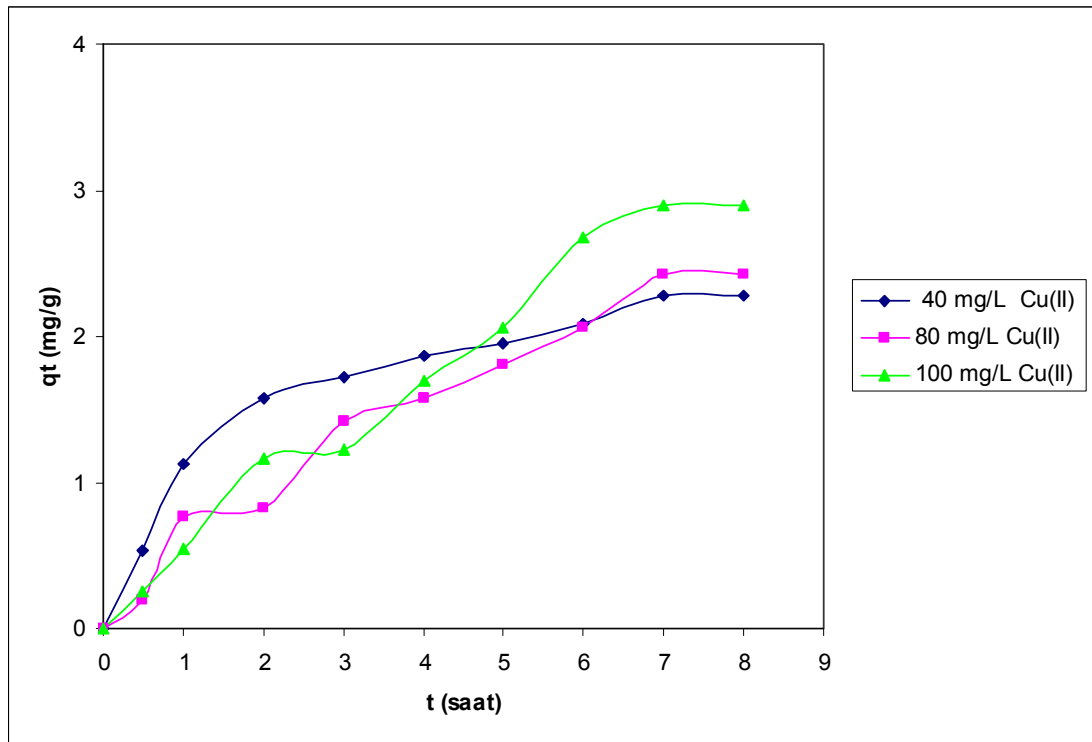
Çizelge 8.2. Bakır ve Kurşun için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Element	Langmuir Parametreleri			Freundlich Parametreleri		
	qm (mg/g)	b (L/mg)	R ²	Kf (mg/g)	1/n	R ²
Cu	5,79	0,088	0,9771	2,436	0,1575	0,5106
Pb	12,64	0,2530	0,9942	7,094	0,1152	0,6841

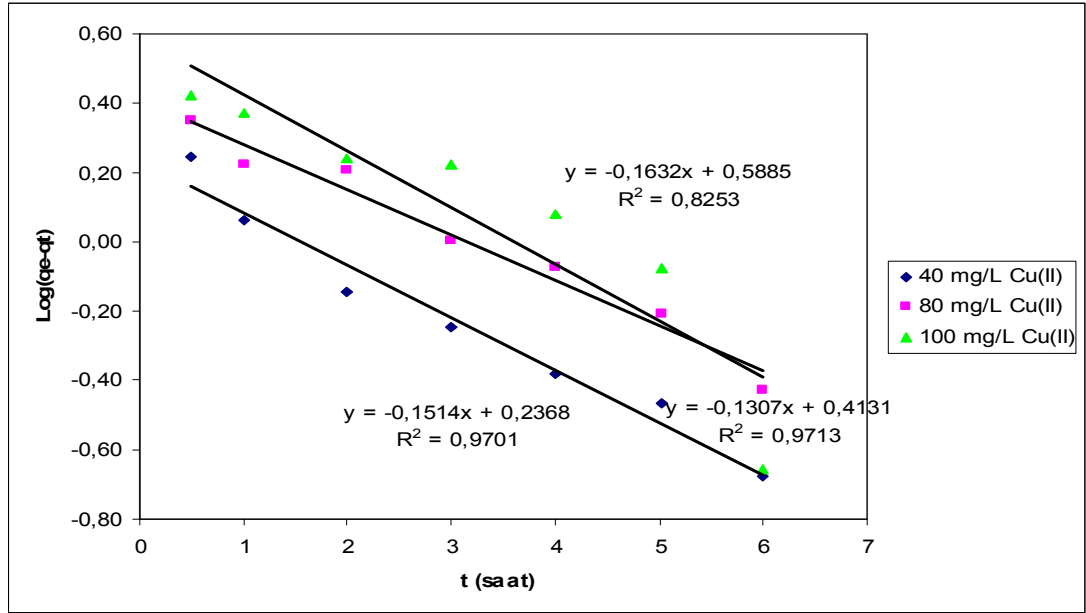
İki element içinde regrasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile temsil edilebileceği söylenebilir.

8.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

Deneylerin bu kısmında adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmalar yapılmış ve reaksiyon hızı ile ilgili parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmalar pH=2'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre birinci ve ikinci derece kinetik model grafikleri çizilerek reaksiyon hızı ile ilgili parametreler belirlenmiştir. Deney sonuçları Şekil 8.21-8.26'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Çizelge şeklindeki sonuçları ise EK-10'da verilmiştir.

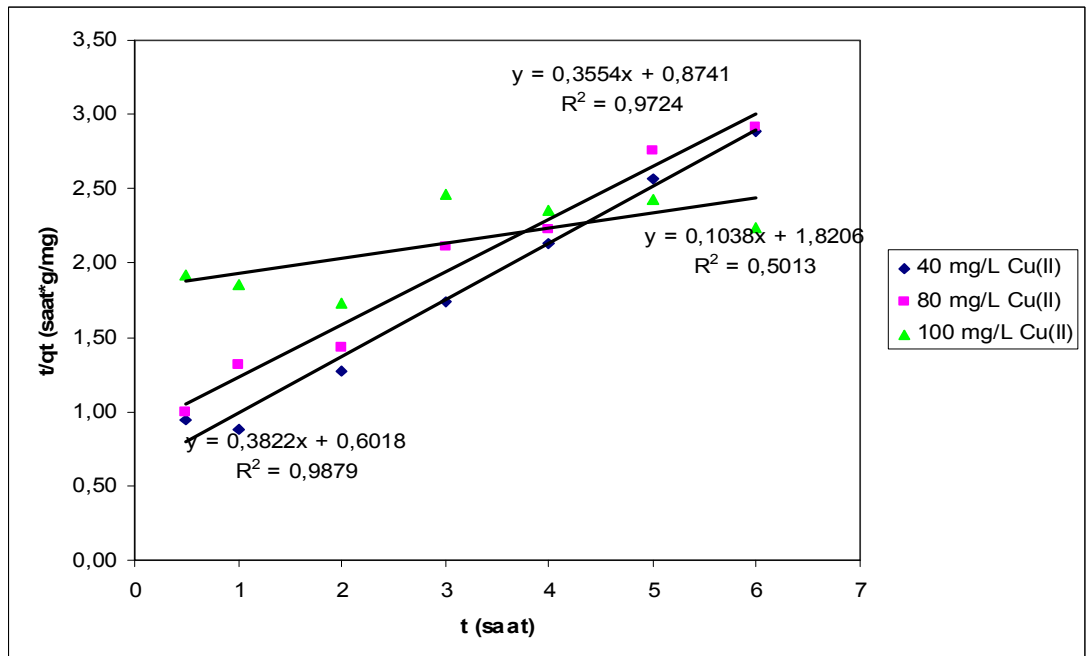


Şekil 8.21. Cu(II) için farklı konsantrasyonlarda t'ye karşı qt grafiği
GYFC T.B.= 1-2 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



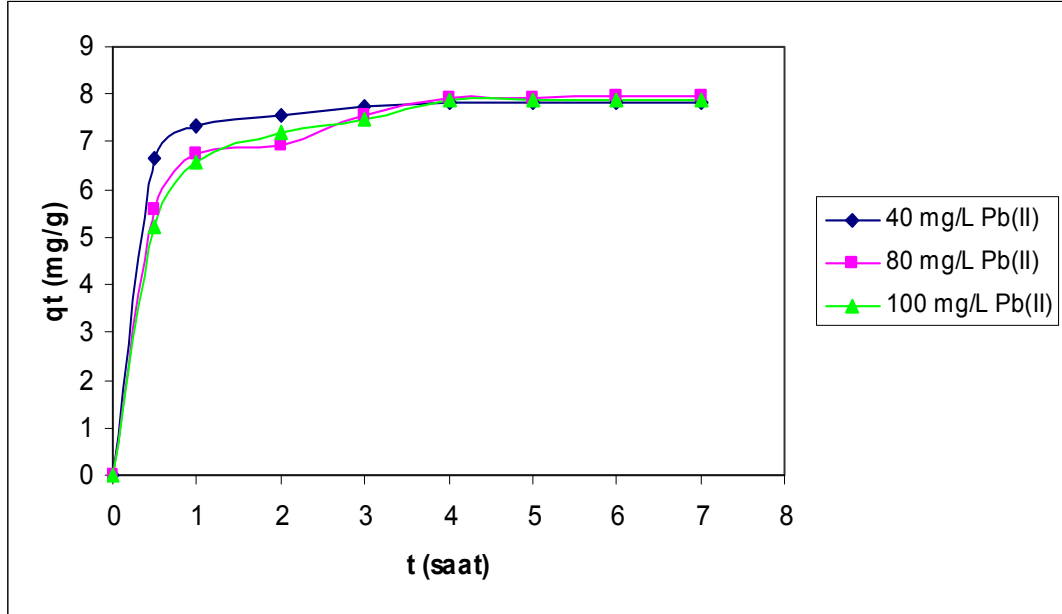
Şekil 8.22. Farklı Cu(II) konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model grafiği

GYFC T.B.= 1-2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

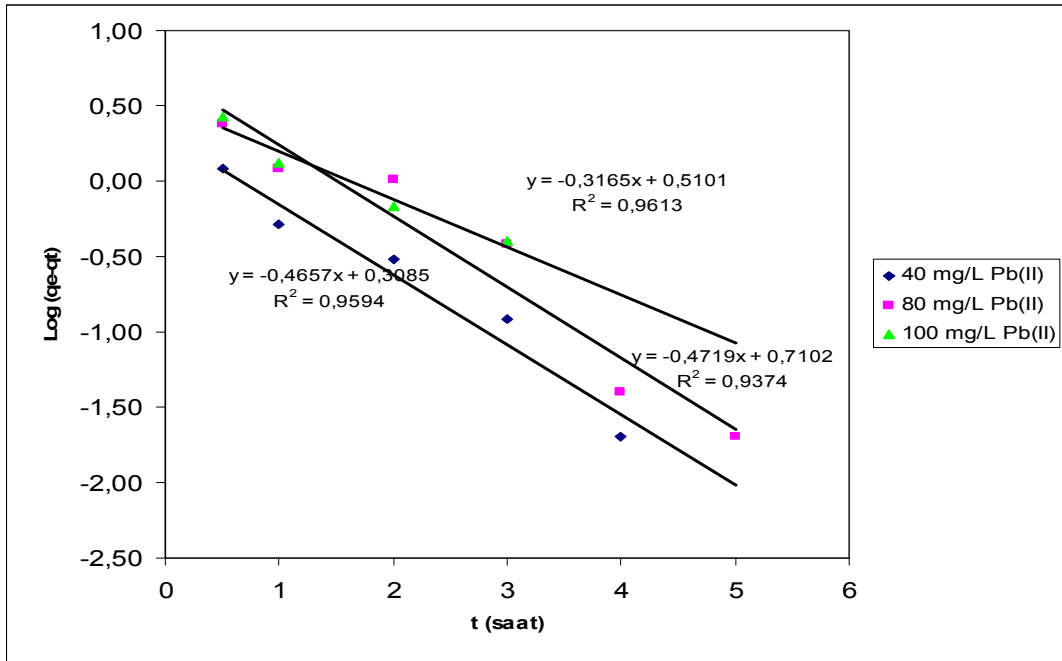


Şekil 8.23. Farklı Cu(II) konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model grafiği

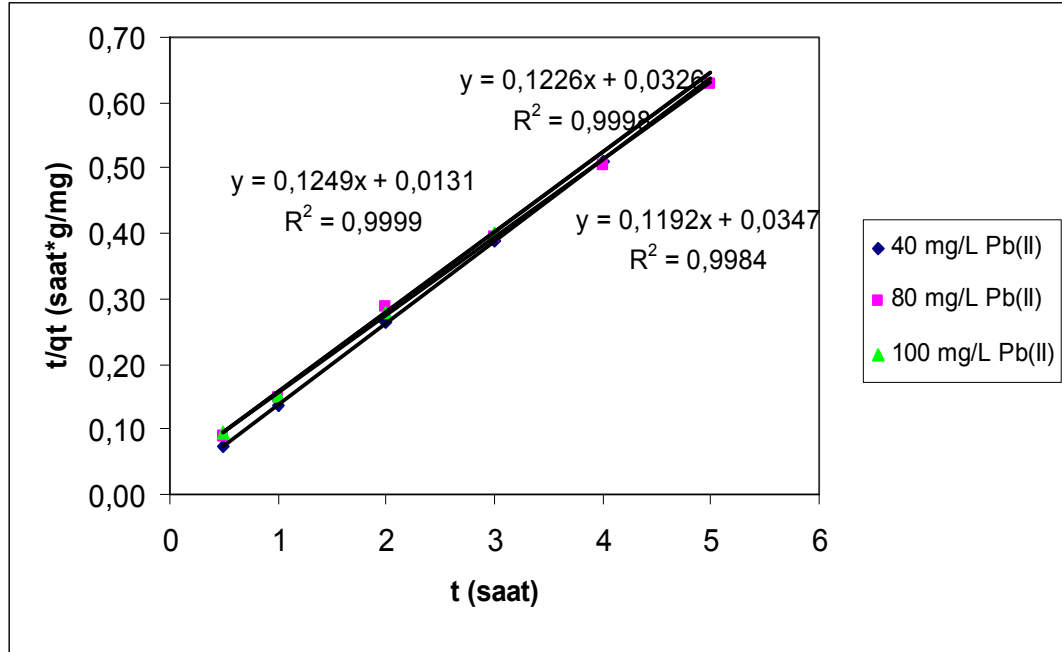
GYFC T.B.= 1-2 mm, $T = 25^\circ\text{C}$, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



Şekil 8.24. Pb(II) için farklı konsantrasyonlarda t'ye karşı qt grafiği
GYFC T.B.= 1-2 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



Şekil 8.25. Farklı Pb(II) konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model grafiği
GYFC T.B.= 1-2 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm



Şekil 8.26. Farklı Pb(II) konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model grafiği
GYFC T.B.= 1-2 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

Elde edilen veriler yardımıyla birinci derece ve ikinci derece adsorpsiyon kinetiği grafikleri çizilmiş ve birinci ve ikinci derece kinetik model hız sabitleri bulunmuştur. Birinci ve ikinci derece kinetik modeli hız sabitlerinin hesaplanmasında Eş. 3.5 ve Eş. 3.6'daki eşitlikler kullanılmıştır. $\log(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle k_1 ve k_2 hesaplanmıştır.

Çizelge 8.3. Cu(II) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik modeli parametreleri ve regresyon katsayıları

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe, deneysel (mg/g)	k1 (saat ⁻¹)	qe, model (mg/g)	R ²	k2 g/(mg*saat)	qe, model (mg/g)	R ²
40	28,6	2,28	0,349	1,73	0,9701	0,243	2,62	0,9879
80	67,9	2,42	0,301	2,59	0,9713	0,145	2,81	0,9724
100	85,5	2,90	0,376	3,88	0,8253	0,006	9,63	0,5013

Çizelge 8.4. Pb(II) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen birinci ve ikinci derece kinetik modeli parametreleri ve regresyon katsayıları

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe, deneysel (mg/g)	k1 (saat ⁻¹)	qe, model (mg/g)	R ²	k2 g/(mg*saat)	qe, model (mg/g)	R ²
40	0,8	7,84	1,073	2,04	0,9594	1,191	8,00	0,9999
80	40,2	7,96	1,087	5,13	0,9374	0,409	8,39	0,9984
100	60,6	7,88	0,729	3,24	0,9613	0,461	8,16	0,9998

Deneyisel verilerin ikinci derece hız kinetiğine uyduğu, oluşan eğrinin doğrusallığından ve regresyon katsayılarından anlaşılmaktadır.

8.2.5. Box- Wilson deneysel tasarım yöntemi deneyleri

Düşük pH özelliklerinden dolayı Çizelge 2.3'deki bakır kaplama endüstrisi atıksuyuna ve çizelge 2.5'deki radyatör fabrikası atık suyuna uyarlanarak yapılan deneylerde ağır metal konsantrasyonu için merkez nokta 100 mg/L, cüruf kons. için merkez nokta 5 g/L olarak alınmıştır. Değişim aralığı, ağır metal konsantrasyonları için 50 mg/L, GYFC kons. için ise 3 g/L olarak alınmıştır. Bütün deneyler pH 2'de yapılmış ve 0,15-0,3 mm tane boyutu aralığındaki GYFC kullanılmıştır. Matriks düzeninden yapılan deneylerden % uzaklaştırma, hesaplanan qe, çözeltiye geçen Ca miktarı ve son pH değerleri Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla Çizelge 8.5 ve Çizelge 8.6'da gösterilmektedir. Design Expert 7.0 bilgisayar paket programı ile % uzaklaştırma, qe ve son pH'ı iki bağımsız değişken Cu(II) kons. veya Pb(II) kons. ile GYFC konsantrasyonu cinsinden tanımlayan kuadratik (Design Expert programının önerdiği) modeller geliştirilmiştir.

EK-12'de Design Expert 7.0 program çıktıları ve Anova testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.5. Bakır (II) için deneysel tasarım deneyleri sonuçları
 GYFC T.B= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
 Ç.H= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

No	X ₁ , Cu(II) kons. (mg/L)	X ₂ , GYFC kons. (g/L)	% Cu(II) Uzak.	q _e (mg/g)	Ca Kons. mg/L	Son pH
1	50	2	37,5	9,38	276	4,45
2	150	2	10,4	7,80	235	4,50
3	50	8	71,0	4,44	285	5,44
4	150	8	31,0	5,81	259	5,18
5	29,3	5	71,9	4,21	240	4,58
6	170,7	5	23,9	8,16	267	4,16
7	100	0,76	11,1	14,61	195	3,74
8	100	9,24	56,6	6,13	281	5,36
9	100	5	36,9	7,40	250	5,07
10	100	5	28,2	5,64	259	5,06
11	100	5	35,5	7,10	264	5,00
12	100	5	37,5	7,50	263	5,35
13	100	5	39,9	7,98	274	5,37

Çizelge 8.6. Kurşun (II) için deneysel tasarım deneyleri sonuçları
 GYFC T.B= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
 Ç.H= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

No	X ₁ , Pb(II) kons. (mg/L)	X ₂ , GYFC kons. (g/L)	% Pb(II) Uzak.	q _e (mg/g)	Ca Kons. (mg/L)	Son pH
1	50	2	71,2	17,8	250	4,06
2	150	2	28,8	21,6	239	4,25
3	50	8	98,6	6,16	287	5,50
4	150	8	64,0	12,0	255	4,96
5	29,3	5	94,0	5,51	213	5,76
6	170,7	5	54,2	18,5	275	4,57
7	100	0,76	25,7	33,8	177	3,73
8	100	9,24	83,5	9,04	248	5,26
9	100	5	75,5	15,1	243	4,90
10	100	5	76,2	14,24	246	5,00
11	100	5	89,3	17,9	254	4,92
12	100	5	77,1	15,4	238	5,02
13	100	5	76,7	15,3	246	5,28

Yapılan deneyler sonucu aşağıdaki model eşitlikleri bulunmuştur.

Bakır için gerçek değerler cinsinden % uzaklaştırma model eşitliği

$$\% \text{ Cu uzak.} = 49,9 - 0,65 \cdot X_1 + 9,15 \cdot X_2 - 0,023 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,14 \cdot 10^{-3} \cdot X_1^2 - 0,18 \cdot X_2^2$$

Bakır için gerçek değerler cinsinden q_e model eşitliği

$$q_e = 12,4 + 0,055 \cdot X_1 - 2,69 \cdot X_2 + 4,92 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_2 - 3,30 \cdot 10^{-4} \cdot X_1^2 + 0,14 \cdot X_2^2$$

Bakır için gerçek değerler cinsinden son pH model eşitliği

$$\text{Son pH} = 2,56 + 0,024 \cdot X_1 + 0,44 \cdot X_2 - 5,17 \cdot 10^{-4} \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,17 \cdot 10^{-4} \cdot X_1^2 - 0,022 \cdot X_2^2$$

Kurşun için gerçek değerler cinsinden % uzaklaştırma model eşitliği

$$\% \text{ Pb uzak.} = 47,36 - 0,23 \cdot X_1 + 17,89 \cdot X_2 + 0,013 \cdot X_1 \cdot X_2 - 8,42 \cdot 10^{-4} \cdot X_1^2 - 1,32 \cdot X_2^2$$

Kurşun için gerçek değerler cinsinden q_e model eşitliği

$$q_e = 19,0 + 0,243 \cdot X_1 - 5,28 \cdot X_2 + 3,40 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_2 - 9,50 \cdot 10^{-4} \cdot X_1^2 + 0,26 \cdot X_2^2$$

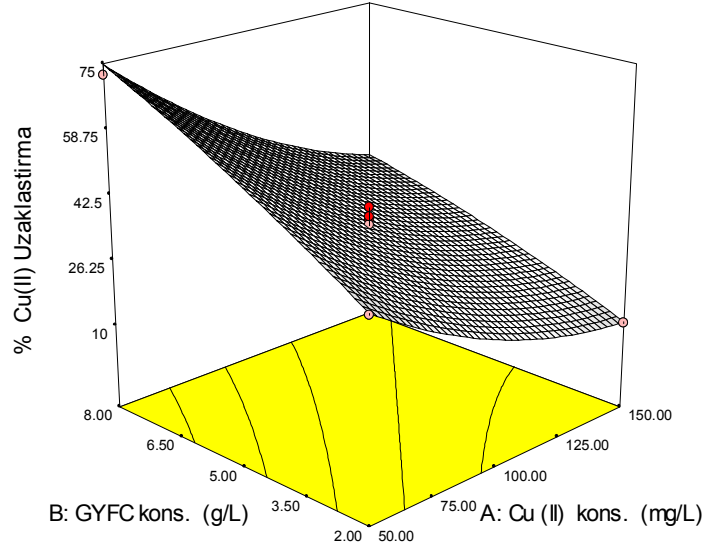
Kurşun için gerçek değerler cinsinden son pH model eşitliği

$$\text{Son pH} = 3,35 - 2,05 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 + 0,63 \cdot X_2 - 1,22 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,53 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 0,033 \cdot X_2^2$$

Yukarıdaki geliştirilen model eşitliklerinden çizilen üç boyutlu Cevap yüzey eğrileri Şekil 8.27-8.32'de gösterilmiştir.

Design-Expert® Software

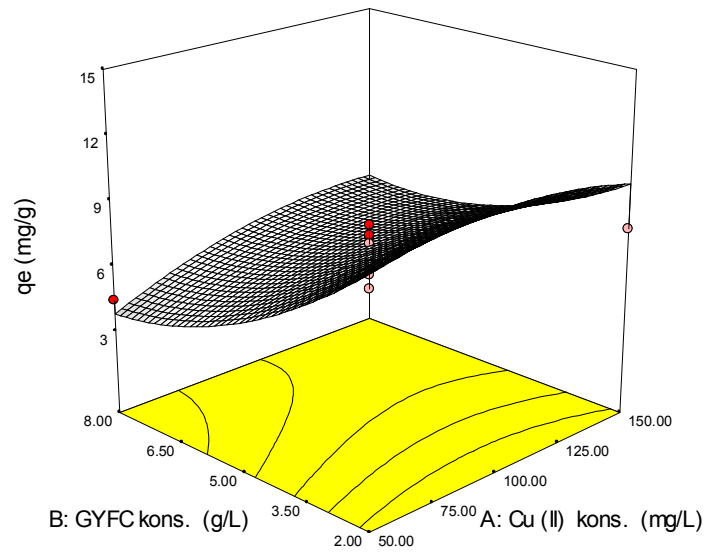
% Cu(II) Uzaklaştırma

X1 = A: Cu (II) kons. (mg/L)
X2 = B: GYFC kons. (g/L)

Şekil 8.27. Cu(II) iyonu için Cu kons. ve GYFC konsantrasyonunun % uzaklaştırmaya etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi

Design-Expert® Software

qe (mg/g)

X1 = A: Cu (II) kons. (mg/L)
X2 = B: GYFC kons. (g/L)

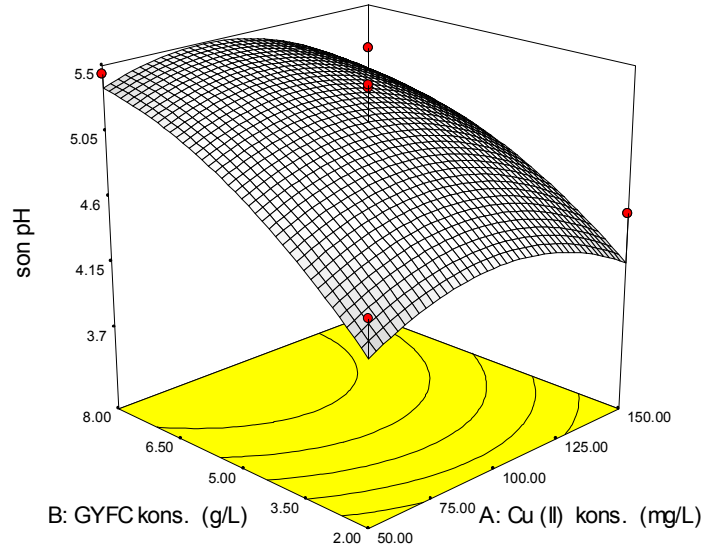
Şekil 8.28. Cu(II) iyonu için Cu kons. ve GYFC konsantrasyonunun qe'ye etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi

Design-Expert® Software

son pH



X1 = A: Cu (II) kons. (mg/L)
X2 = B: GYFC kons. (g/L)



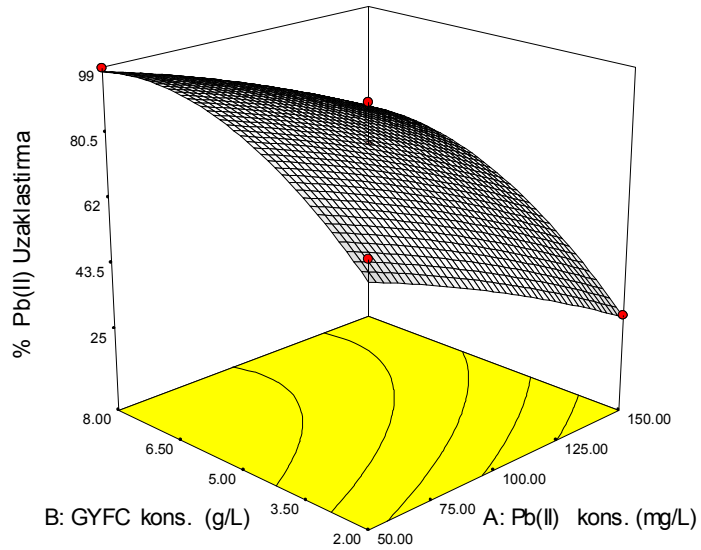
Şekil 8.29. Cu(II) iyonu için Cu kons. ve GYFC konsantrasyonunun son pH'a etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi

Design-Expert® Software

% Pb(II) Uzaklaştırma



X1 = A: Pb(II) kons. (mg/L)
X2 = B: GYFC kons. (g/L)



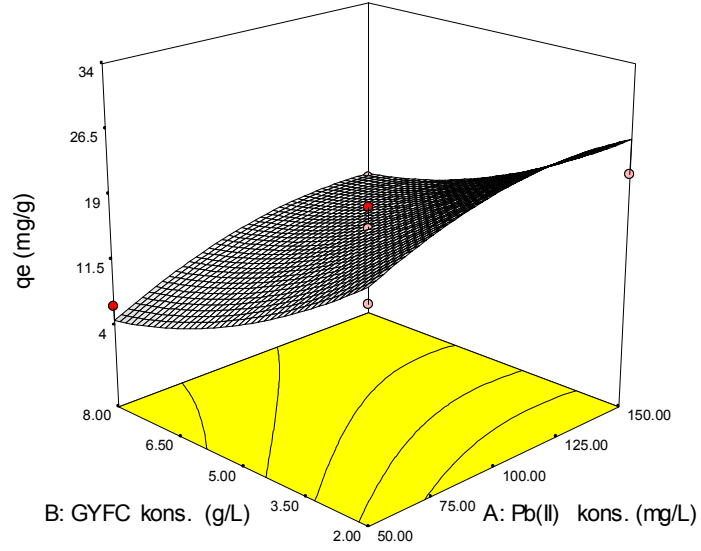
Şekil 8.30. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun % uzaklaştırmaya etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi

Design-Expert® Software

qe (mg/g)



X1 = A: Pb(II) kons. (mg/L)
X2 = B: GYFC kons. (g/L)



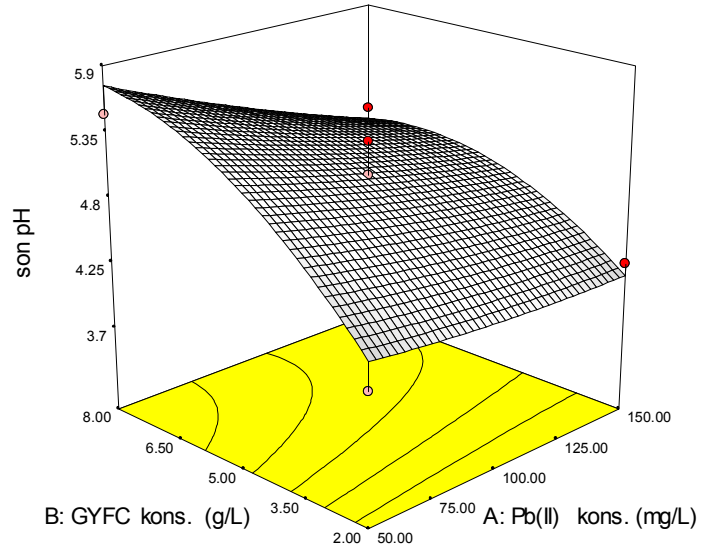
Şekil 8.31. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun qe'ye etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi

Design-Expert® Software

son pH



X1 = A: Pb(II) kons. (mg/L)
X2 = B: GYFC kons. (g/L)



Şekil 8.32. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun son pH'a etkisini gösteren cevap yüzey eğrisi

Elde edilen model eşitlikleri kullanılarak Design Expert 7.0 programı tarafından numerik optimizasyon yapılmıştır. Bu işlem sırasında sadece seçilen tek bağımlı değişken değerini maksimum yapan optimum bağımsız değişken seviyeleri hesaplanmıştır. Çizelge 8.7 - Çizelge 8.10 arasında bulunan optimum değerler verilmiştir.

Çizelge 8.7. Bakır için maksimum % uzaklaştırmayı sağlayan deney koşulları

Parametreler	Cu(II) kons. (mg/L)	GYFC kons. (g/L)	% Cu(II) Uzak.
Optimum koşullar	50,21	7,94	74,32

Çizelge 8.8. Bakır için maksimum qe'yi sağlayan deney koşulları

Parametreler	Cu(II) kons. (mg/L)	GYFC kons. (g/L)	qe (mg/g)
Optimum koşullar	98,03	2,0	10,76

Çizelge 8.9. Kurşun için maksimum % uzaklaştırmayı sağlayan deney koşulları

Parametreler	Pb(II) kons. (mg/L)	GYFC kons. (g/L)	% Pb(II) Uzak.
Optimum koşullar	51,37	6,90	98,64

Çizelge 8.10. Kurşun için maksimum qe'yi sağlayan deney koşulları

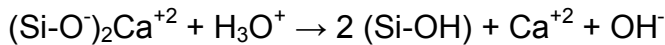
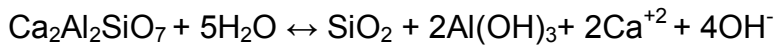
Parametreler	Pb(II) kons. (mg/L)	GYFC kons. (g/L)	qe (mg/g)
Optimum koşullar	131,6	2,0	25,91

9. TARTIŞMA

9.1. Su İçindeki GYFC'nin Çözünme Özellikleri

Yapılan deneyler sonucunda GYFC'nin su içinde kısmen çözündüğü ve bu şekilde ortama kendisini oluşturan elementleri ve özellikle Ca^{+2} iyonunu verdiği belirlenmiştir. Ca^{+2} iyonundan sonra çözeltiliye geçen iyonlar Si, Mg, Mn ve Fe'dir. Şekil 8.2, Şekil 8.3 ve EK-5'deki verilerden de görüldüğü gibi bu çözünme en fazla başlangıç pH'ı 2'de görülmektedir. Başlangıç pH'ı 2 iken temas süresi sonunda GYFC'nin saf suya verdiği iyonların konsantrasyonları 10 mg/L GYFC konsantrasyonunda Ca^{+2} için 231 mg/L, Si için 75 mg/L, Mg için 31 mg/L, Mn için 9,0 mg/L ve Fe için 1,0 mg/L şeklindedir. Başlangıç pH'ları 4 ve 6 için temas süresi sonunda saf suya salınan iyon miktarları yukarıdaki değerlere göre kıyaslanamayacak kadar azdır. pH 4'de 10 mg/L GYFC konsantrasyonunda Ca^{+2} iyonu için bu değer 3,6 mg/L, Si için 1,7 mg/L, pH 6'da 10 mg/L GYFC miktarında Ca^{+2} iyonu için 5,9 mg/L, Si için 2,5 mg/L şeklindedir. Diğer iyonlar cihaz dedeksiyon limiti (Ölçülen iyonlar için cihaz dedeksiyon limitleri Ca^{+2} için 2 mg/L, Si için 1 mg/L, Mg için 0,5 mg/L, Mn için 0,1 mg/L, Fe için 0,1 mg/L, Cu için 0,5 mg/L, Pb için 0,5 mg/L'dir) altındadır. Bu nedenle bu değerler grafiksel olarak gösterilmemiştir. Bütün ölçüm sonuçları EK-5'de verilmiştir.

Dimitrova [88,90] bu olayı aşağıdaki reaksiyonlara göre açıklamaktadır.



Bu reaksiyonları, yüzey Ca'unun çözünerek çözeltiliye geçmesi ve çözeltideki proton ile yer değiştirmesi şeklinde açıklamıştır. Bu reaksiyonların etkisi düşük başlangıç pH'ına sahip çözeltide (daha asidik bölge) daha etkin görülmektedir.

Yapılan deneyler neticesinde Şekil 8.2'den de görüleceği gibi GYFC konsantrasyonunun suya verilen iyon konsantrasyonlarına etkisi ile ilgili belirgin bir eğilim saptanamamıştır. Aynı durum Şekil 8.3'den de görülebileceği gibi farklı tane boyutu içinde söz konusudur.

Yüzey Ca'nun çözünmesiyle aynı zamanda çözeltiye OH^- iyonu da verilmektedir. Bu nedenle bu olay sırasında ortamın pH'ında da artma olmaktadır (Şekil 8.4).

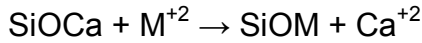
9.2. Adsorpsiyon Deneyleri

9.2.1. pH ve GYFC konsantrasyonunun etkisi

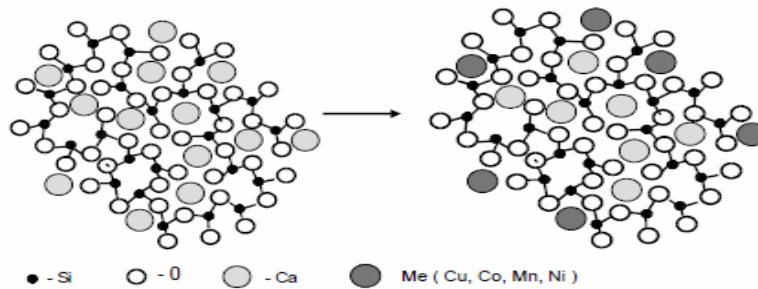
Şekil 8.6 ve Şekil 8.7 ile EK-7'deki verilerden de anlaşılabileceği gibi sulu çözeltilerden GYFC ile Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırılmasında başlangıç pH'ının çok önemli bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Her iki ağır metal için temas süresi sonunda en yüksek % uzaklaştırma ($\text{Co}=50 \text{ mg/L}$ için) başlangıç pH'ı 2'de 10 g/L GYFC konsantrasyonunda Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla % 71 ve % 99 olarak elde edilmiştir. Aynı GYFC konsantrasyonu için başlangıç pH'ı 4'de bu değerler Cu(II) için % 14'e, Pb(II) için % 65'e düşmektedir. Başlangıç pH'ı 6'da aynı koşullarda % uzaklaştırma Cu için % 12, Pb için % 58 şeklinde olmuştur. pH 2'de 10 g/L GYFC konsantrasyonunda, Cu(II) iyonunun tutulması sırasında 311 mg/L Ca^{+2} iyonu çözeltiye geçmiştir. Pb(II) için aynı koşullarda bu değer 250 mg/L Ca^{+2} iyonu, saf su için ise 231 mg/L Ca^{+2} şeklindedir. Saf suya göre ağır metallerin varlığı Ca^{+2} iyonunun çözeltiye geçişini artırmaktadır. GYFC ile sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması görüldüğü gibi karmaşık uzaklaştırma mekanizmalarını içermektedir. Bu konuda çalışan bazı araştırmacılar Dimitrova ve Mehandgiev (1998) [40], Kim ve ark. (2008) [94], çözeltilerden iyon uzaklaştırma sürecinin iyon değişimi, adsorpsiyon, çökme gibi mekanizmaları içerdiğini öne sürmüşlerdir. Esas olarak bu mekanizmalar ortamın pH'ı ile ilişkilidir.

Genel olarak adsorpsiyon ile ağır metal uzaklaştırılmasının alkali bölgede etkin olduğu bilinmektedir. Yüksek fırın cürufu ile daha önceki bazı araştırmalar da Dimitrova ve Mehandgiev (1998) [40] , Dimitrova (2002) [90], Kim ve arkadaşları (2008) [94], pH etkisini de bu yönde gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada ise düşük başlangıç pH bölgesinde Cu(II) ve Pb(II) için daha yüksek % tutulma gözlenmiştir. Bu durumun daha çok cürufun kimyasal yapısıyla ilişkili olduğu, o çalışmalarda kullanılan cüruflardaki CaO/SiO₂ oranının bizim kullandığımız GYFC'den çok büyük olmasının etkin olduğu düşünülmektedir.

Dimitrova'nın (1998) [40], belirttiği gibi başlangıçta Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması iyon değişim prosesi ile meydana gelebilir. GYFC gibi katılar çözeltilere eklendiğinde ortamın pH'ını değiştirme ve ortamı nötralize etme yeteneğine sahiptir. Düşük başlangıç pH'ında (pH 2) katının çözülmesi daha hızlı olmaktadır. Çözünen katıdan Ca⁺² iyonu çözeltiliye geçerken, çözeltiliden onun katıdaki yerine Cu(II), Pb(II) ve proton gibi iyonları geçmektedir.



Dimitrova ve arkadaşları (2004) [96], bu olayı aşağıdaki şekilde açıklamıştır.



Şekil 9.1. Metal iyonları ile camsı cüruf arasındaki iyon değişim mekanizması

İyon değişimi sonucu, çözeltideki Ca⁺² iyonu konsantrasyonu ve pH doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Yukarıda anlatılan bu başlangıç iyon değişimi prosesini başka uzaklaştırma mekanizmaları takip etmektedir. Artan ortam

pH'ı ile ortamdaki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının OH^- iyonu ile yaptığı çözünürlüğü az olan komplekslerin (CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$) oluşumu söz konusu olabilir. Bir çok araştırmacı Kim ve arkadaşları (2008) [94] ($\text{pH} > 4$), Dimitrova ve Mehandgiev (1998) [40] ($\text{pH} > 5,5$) artan pH ile katı yüzeyine çökme olayının da gerçekleşebileceğini belirtmiştir. Bütün bu çalışmalardan sonra GYFC ile Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırmasının, çökme işlemini de içerdiğini söyleyebiliriz.

Şekil 8.6 ve 8.7'den görüldüğü gibi bütün çalışılan koşullarda Pb(II) için % uzaklaştırma, Cu(II)'dan daha büyüktür. Ayrıca Şekil 8.6 ve Şekil 8.7 % uzaklaştırmanın GYFC konsantrasyonu ile arttığını göstermektedir.

9.2.2. Tane boyutu etkisi

Tane boyutu etkisi deneylerinde GYFC tane boyutunun ağır metal giderimine etkisi araştırılmıştır. Şekil 8.13 ve Şekil 8.14'den de görüleceği gibi GYFC tane boyutunun küçülmesiyle hem Cu(II) için hem de Pb(II) için % uzaklaştırmanın arttığı görülmektedir. Bu durum tane boyutu küçüldükçe yüzey alanının artması şeklinde yorumlanabilir. Aynı şekilde Dimitrova' [40] da granüle yüksek fırın cürufalarıyla yaptığı çalışmada tane boyutunun küçüldükçe adsorplanan madde miktarının arttığını gözlemlemiştir.

9.2.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi deneylerinde başlangıç pH'ı 2'de farklı başlangıç konsantrasyonlarında Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri için elde edilen C_e ve q_e denge konsantrasyonları Langmuir (Eş. 3.2.) ve Freundlich (Eş. 3.4.) adsorpsiyon eşitliklerine uyarlanmıştır. Eşitliklerden yola çıkılarak adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Model seçimi için izoterm modellerinin doğrusal formları karşılaştırıldığında (Çizelge 8.2) regresyon katsayısının (R^2) daha büyük olmasından dolayı çalışılan pH ve konsantrasyon aralıklarında hem Cu(II) hem de Pb(II) iyonu için Langmuir

izoterminin ($R^2 > 0,97$) en uygun model olduğu görülmüştür. İzoterm verilerinin Langmuir izoterminine uyması literatür çalışmalarıyla uyumluluk göstermektedir. Bu da metal iyonlarının tek tabakada adsorplandığı fikrini vermektedir. Langmuir ve Freundlich izotermine ait grafiksel çalışmalar Şekil 8.15-8.20'de sunulmuştur. Bu durum GYFC ile ağır metal uzaklaştırmasının karmaşık yapısına rağmen Langmuir adsorpsiyon izotermi ile tanımlanmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Çizelge 9.1'de bu çalışmada ve farklı cüruflarla yapılan çalışmalarda bulunan Langmuir parametrelerinin karşılaştırılması verilmektedir.

Çizelge 9.1. Langmuir parametrelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	İyon	Sıcaklık °C	pH	qmax (mg/g)	b (L/mg)	Çalışma
Yüksek Fırın Cürufu	Pb	25	6	5,52	0,08	Mishra ve Patel. (2009) [95].
	Zn	25	6	3,25	0,35	
Yüksek Fırın Cürufu	Pb	25	Belirtilmemiş.	125	3244	Bhatnagar ve arkadaşları. (2006) [93].
	Pb	45	Belirtilmemiş.	91	1185	
Y* Cürufu	Cu	25	1	17,4	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Kim ve arkadaşları. (2008) [94].
			3	148,9	$6,6 \cdot 10^{-2}$	
J* Cürufu	Cu	25	1	7,2	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Kim ve arkadaşları. (2008) [94].
			3	99,3	$2,4 \cdot 10^{-3}$	
K* Cürufu	Cu	25	1	6,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Kim ve arkadaşları. (2008) [94].
			3	54,3	$5,4 \cdot 10^{-4}$	
GYFC	Cu	25	2	5,79	0,088	Bu çalışma.
GYFC	Pb	25	2	12,64	0,2530	Bu çalışma.

*Y, J ve K cürufları kimyasal özelliklerinden dolayı yazar tarafından bu şekilde adlandırılmıştır.

Görüldüğü gibi literatürde bu tür malzemelerin katyon tutma kapasiteleri ile farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumun kullanılan malzemenin yapısından ve farklı koşullardan kaynaklandığı sanılmaktadır.

9.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında ise 1. derece ve 2. derece adsorpsiyon kinetiği parametreleri hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda Cu(II) (100 mg/L bakır hariç) ve Pb(II) için regrasyon (R^2) katsayılarına bakıldığında reaksiyon hızının 2. derece kinetik modeli ile temsil edilebileceği söylenebilir. Ayrıca deneysel olarak hesaplanan q_e değerleri ile modelden hesaplanan q_e değerleri hem Cu(II) hem de Pb(II) için en iyi 2. derece kinetik modeli ile uyum göstermektedir. Bu durum cürufolarla yapılan bir çok literatür çalışmasına da uymaktadır.

9.2.5. Deneysel tasarım

Bu çalışmada Cu(II) ve Pb(II) için % uzaklaştırma, q_e ve son pH üzerine başlangıç ağır metal konsantrasyonu ve GYFC konsantrasyonunun etkisini göstermek için Box-Wilson deneysel tasarım istatistiksel yöntemi kullanılmıştır. Bağımsız iki değişkenin kodlu değerleri cinsinden geliştirilen % uzaklaştırma, q_e ve son pH'ı tanımlayan model eşitlikleri elde edilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) için her üç eşitliğe ait EK-12'de verilen ANOVA sonuçları, her üç model eşitliğinin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu göstermektedir. Cu(II) için geliştirilen model eşitliğindeki P değerleri sırasıyla <0,0001 (% uzaklaştırma), <0,014 (q_e) ve <0,0116 (son pH) dır. Pb için geliştirilen üç model için bu değerler ise sırasıyla <0,0001 (% uzaklaştırma), <0,0011 (q_e) ve <0,0014 (son pH) dür. Bütün modeller için regrasyon katsayısı kabul edilebilir sınırlar arasındadır. GYFC ile Cu(II) uzaklaştırması sırasında % uzaklaştırma için Cu konsantrasyonu (X_1), GYFC kons. (X_2) ve Cu konsantrasyonunun kuadratik etkisi (X_1^2), q_e için sadece GYFC kons. (X_2),

son pH için GYFC kons. (X_2) ve Cu konsantrasyonunun kuadratik etkisi (X_1^2) istatistiksel olarak anlamlı değişkenlerdir.

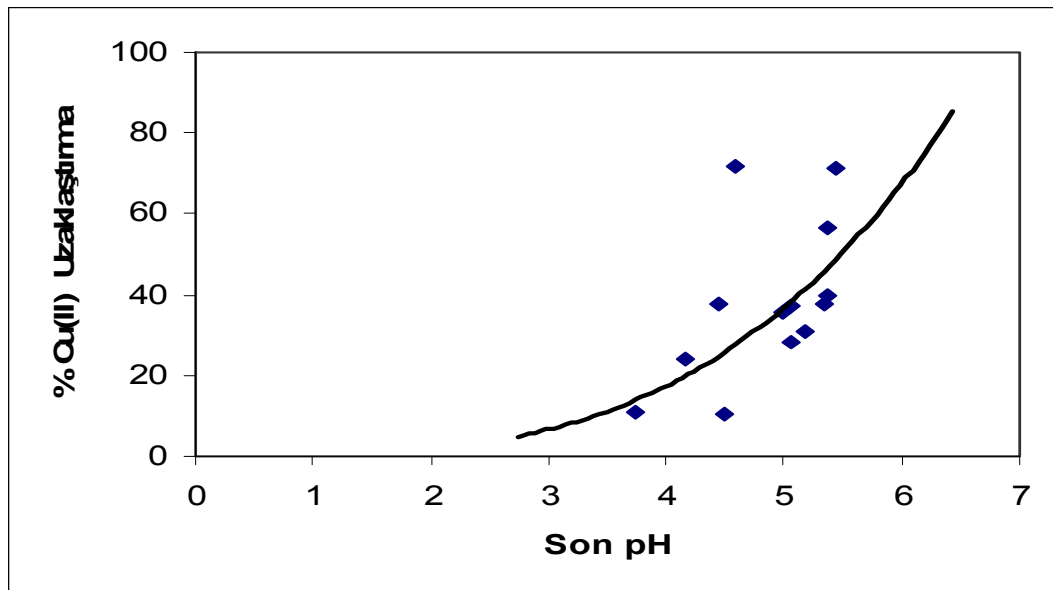
Diğer yandan Pb(II)'nin GYFC ile tutulmasında % uzaklaştırma için Pb kons. (X_1), GYFC kons. (X_2) ve GYFC konsantrasyonunun kuadratik etkisi (X_2^2), qe için Pb konsantrasyonu (X_1) ve GYFC kons. (X_2), son pH için Pb konsantrasyonu (X_1), GYFC kons. (X_2) ve GYFC konsantrasyonunun kuadratik etkisi (X_2^2) istatistiksel olarak etkindir. Model eşitliklerinden çizilen Şekil 8.27-Şekil 8.32'deki cevap yüzey eğrileri genel olarak her iki ağır metal iyonu için benzer karakterdedir. Genel olarak her iki ağır metal iyonu için % uzaklaştırma çözeltideki ağır metal konsantrasyonu ile azalırken, GYFC kons. ile artmaktadır. Bu zaten beklenen bir durumdur. Diğer yandan hem Cu(II) ve hem de Pb(II) için qe değerleri GYFC kons. artışı ile azalmaktadır. Bu durum GYFC ile sulu çözeltilerden Pb(II) uzaklaştırması sırasında Dimitrova ve Mehandgiev (1998) [40] tarafından da gözlemlenmiştir. Araştırmacılar bu durumun katının çözünmesi ve karmaşık uzaklaştırma mekanizmalarından kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Diğer yandan her iki ağır metal iyonu için qe, başlangıç konsantrasyonu ile artmaktadır.

Son pH değeri hem Cu(II) ve hem de Pb(II) için GYFC kons. ile artmaktadır. Cu(II) için son pH Cu konsantrasyonuna bağlı olarak maksimum verirken, Pb(II) için başlangıç Pb konsantrasyonu ile çok az düşmektedir. Bu durumun yüksek ağır metal konsantrasyonlarında, ortamdaki OH^- iyonu ile metal iyonu arasındaki kompleks oluşumunun artması ve ortamdaki OH^- azalışı ile ilişkilendirilebileceğini söyleyebiliriz.

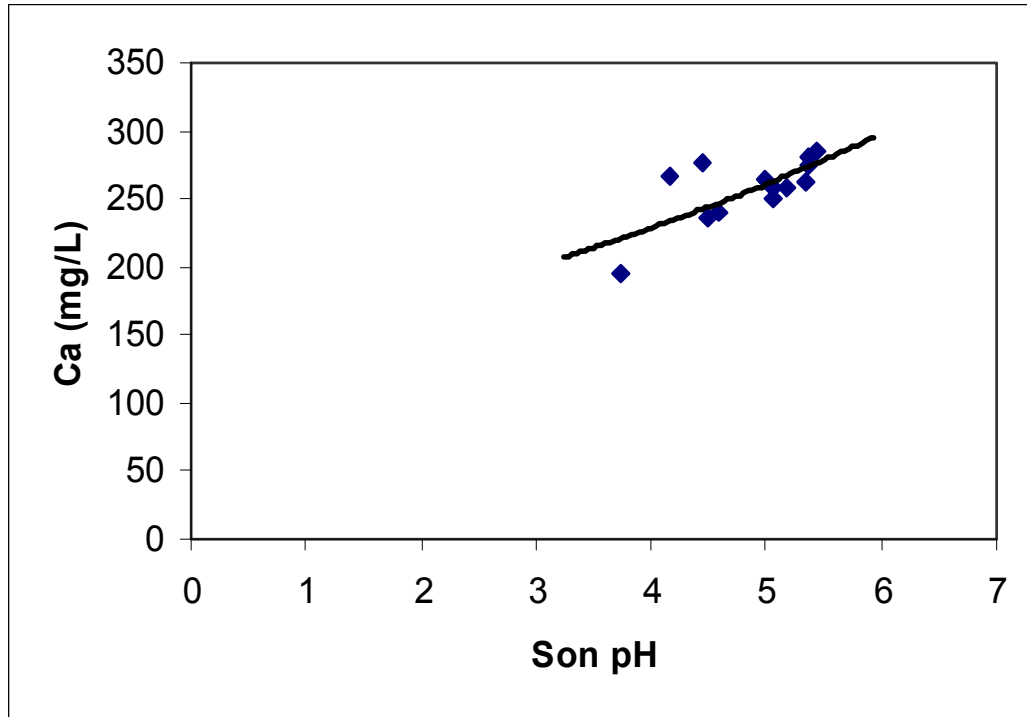
Ayrıca Çizelge 8.5 ve Çizelge 8.6'daki 9-13 nolu son 5 deney tekrar deneyleridir. Tekrar deneyleri aynı şartlarda yapılan deneylerdir. Bulunan sonuçlardan GYFC'nin yapısındaki heterojenliğin sonuçların tekrarlanabilirliğine bir ölçüde de olsa güçlük getirdiği söylenebilir. Yapılan tekrar deneylerinin standart sapma değerleri Cu(II) için % uzaklaştırma için 4,43, qe için 0,89 ve son pH için 0,18, Pb(II) için standart sapma değerleri %

uzaklaştırma için 5,81, qe için 1,37 ve son pH için 0,15 olarak bulunmuştur. Yapılan tekrar deneylerinin sonuçlarının standart sapma değerleri istatistiksel olarak kabul edilebilir değerlerdir. Yapılan bütün hesaplamalar ve sonuçlar EK-13'de verilmiştir.

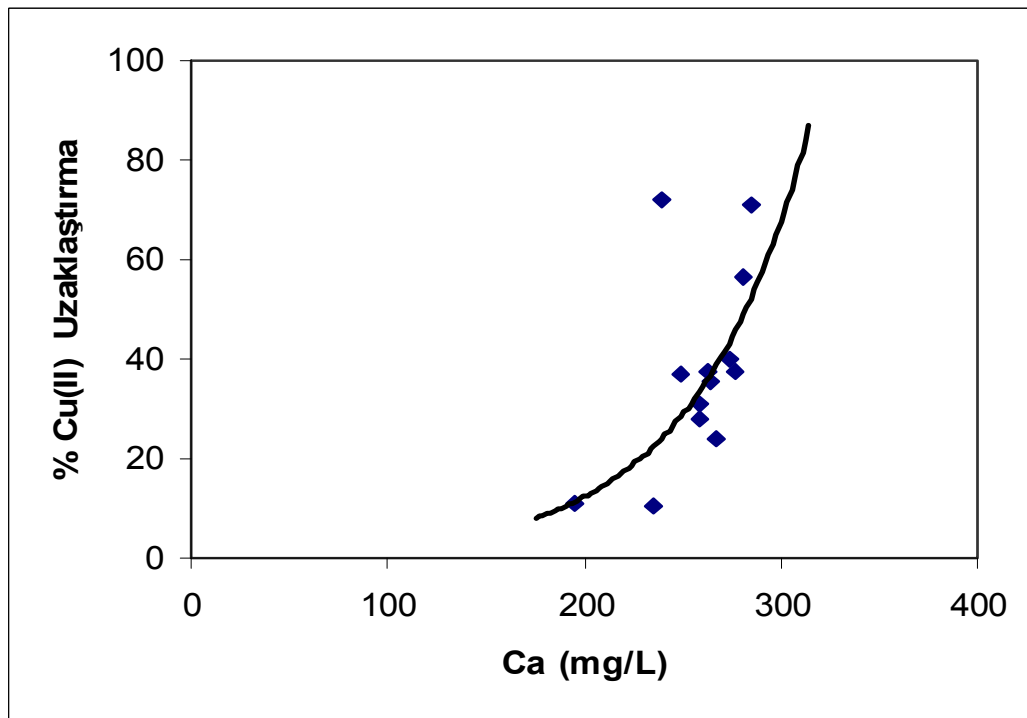
Diğer yandan Cu(II) ve Pb(II) için deneysel tasarım sonuçları kendi aralarında grafiksel olarak ilişkilendirilmiştir. Şekil 9.2-Şekil 9.7 'de Cu(II) ve Pb(II) için üç ayrı tip grafik (son pH'a karşı % uzaklaştırma, son pH'a karşı Ca konsantrasyonu ve Ca konsantrasyonuna karşı % uzaklaştırma) çizilmiştir. Bu grafiklerden görülebileceği gibi % uzaklaştırma; son pH ve Ca konsantrasyonu ile artmaktadır. Bu durum literatürdeki ağır metallerin uzaklaştırılması için genelde alkali ortamların daha uygun olduğu gözlemi ile de uyumaktadır. Ayrıca Ca konsantrasyonu ile % uzaklaştırmanın artması; GYFC ile iyon uzaklaştırmada iyon değişim mekanizmasının etkin olduğunun bir göstergesidir. Ca konsantrasyonunun son pH ile artması da; katıdaki Ca ile çözeltideki ağır metal iyonunun iyon değişimi sırasında ortamda OH⁻ oluştuğunun göstergesidir.



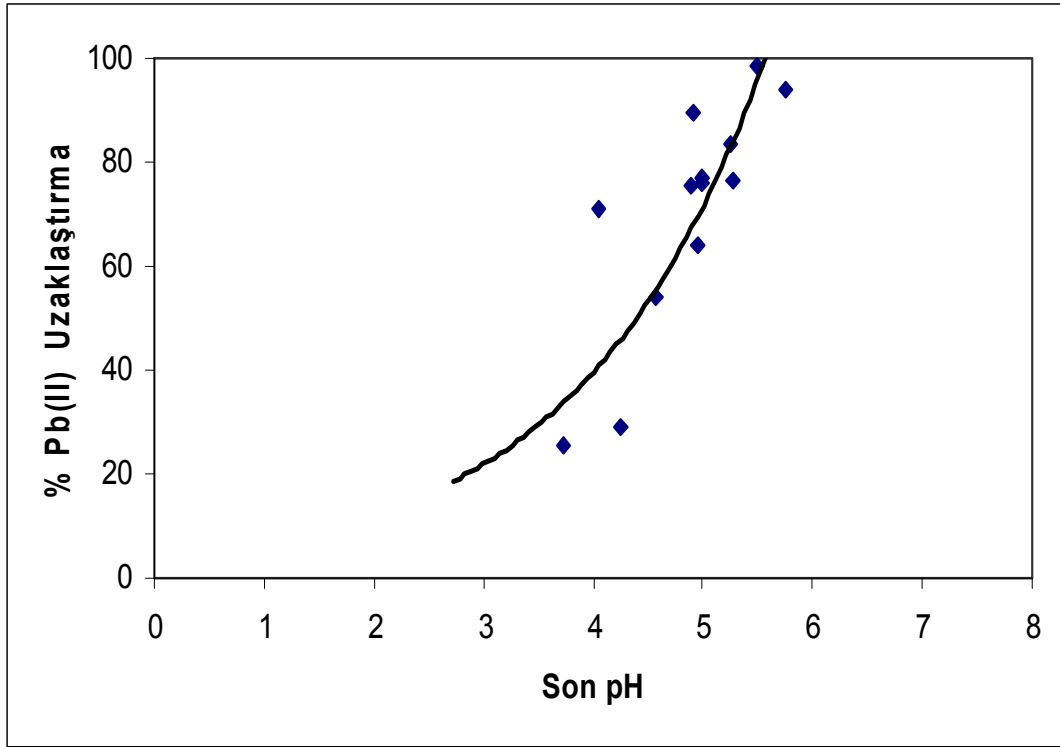
Şekil 9.2. Bakır için son pH'a karşı % Cu(II) uzaklaştırma grafiği



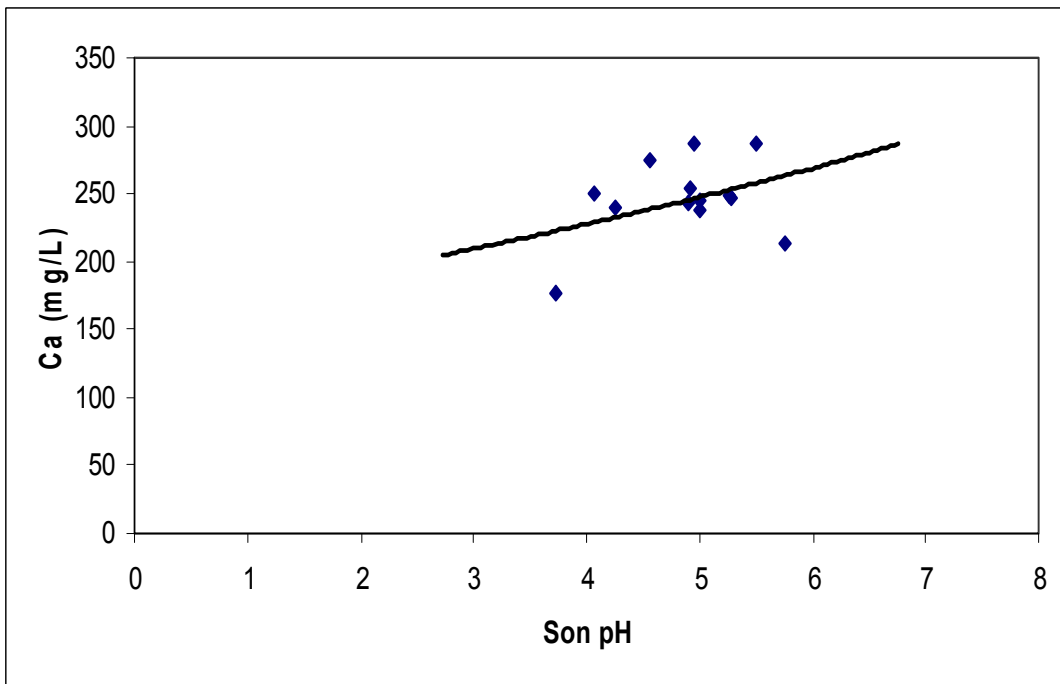
Şekil 9.3. Bakır için son pH'a karşı Ca konsantrasyonu grafiği



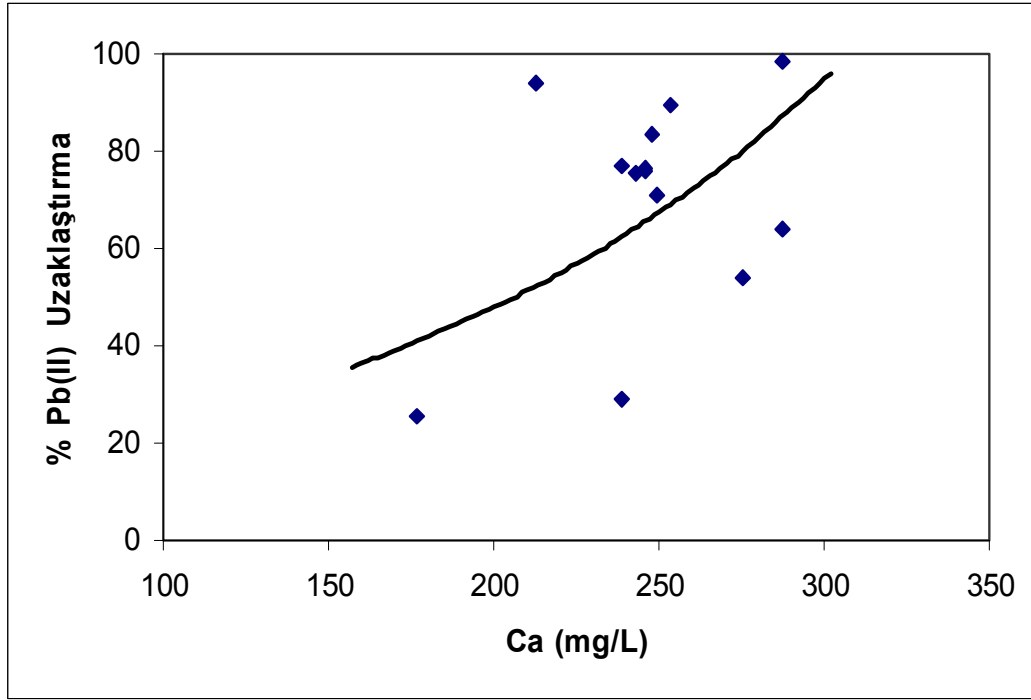
Şekil 9.4. Bakır için Ca konsantrasyonuna karşı % Cu(II) uzaklaştırma grafiği



Şekil 9.5. Kurşun için son pH'a karşı % Pb(II) uzaklaştırma grafiği



Şekil 9.6. Kurşun için son pH'a karşı Ca konsantrasyonu grafiği



Şekil 9.7. Kurşun için Ca konsantrasyonuna karşı % Pb(II) uzaklaştırma grafiği

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Yapılan çalışmalar sonucunda GYFC'nin su içinde kısmen çözündüğü ve bu şekilde ortama kendisini oluşturan elementleri verdiği belirlenmiştir. Bu durumun başlangıç pH'ı 2'de daha etkin olduğu görülmüştür.
- Başlangıç pH'ının (2,4,6), GYFC konsantrasyonunun (1,5,10 g/L) ve tane boyutunun (0.15-0.3 mm, 0.3-0.5 mm, 0.5-1 mm, 1-2 mm) etkisinin incelendiği deneylerde temas süresi sonunda hem Cu(II) hem de Pb(II) iyonu için başlangıç pH'ı 2'de diğer pH'lara göre daha yüksek % uzaklaştırma elde edilmiştir. Ayrıca GYFC konsantrasyonu ile % uzaklaştırmanın arttığı gözlemlenmiştir. Tane boyutu deneylerinde ise en küçük tane boyutunda (0.15-0.3 mm) en yüksek % uzaklaştırma elde edilmiştir.
- Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında, pH 2'de farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler için elde edilen C_e ve q_e değerleri Freundlich ve Langmuir eşitliklerine uyarlanmıştır. Langmuir modelinin deney sonuçları ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Langmuir modelinden hesaplanan maksimum iyon tutma kapasitesi q_m , Cu(II) için 5,79 mg/g, Pb(II) için 12,64 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında ise, GYFC ile Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırması sırasında, kinetik verilerin ikinci derece kinetik modeli ile daha iyi temsil edilebileceği sonucuna varılmıştır.
- Box-Wilson deneysel tasarım çalışmalarından Cu(II) ve Pb(II) için % uzaklaştırma, q_e ve son pH'ı iyon konsantrasyonu ve GYFC konsantrasyonu cinsinden ifade eden kuadratik model eşitlikleri geliştirilmiştir. Design-Expert 7.0 bilgisayar paket programı ile yapılan numerik optimizasyon sonucu % uzaklaştırma ve q_e için optimum

değişken seviyeleri belirlenmiştir. Bulunan optimum deney koşulları Çizelge 8.7-Çizelge 8.10 arasında gösterilmiştir.

- Bütün bu çalışmalar ışığında GYFC'nin düşük pH'a sahip bakır kaplama ve radyatör fabrikası atık sularından Cu(II) ve Pb(II)'nın arıtılması için kullanılabilecek filtrelerde ucuz ve kolay bulunabilir bir yan ürün olarak değerlendirilebileceğini söyleyebiliriz.

Bu çalışmanın sonucunda aşağıdaki konular daha sonraki çalışmalar için önerilebilir:

- GYFC ile sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) dışındaki başka ağır metallerin giderilmesi çalışılabilir.
- Ağır metal uzaklaştırılması dolgu kolonda denenebilir.
- GYFC ile tekstil atıksularından boyar madde giderimi çalışılabilir.

KAYNAKLAR

1. Wang, Y.H., Lin, S. H., Juang, R. S., "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents", **Journal of Hazardous Materials**, 102 (2-3): 291-302 (2003).
2. Carvalho, W. A., Vignado, C., Fontana, J., "Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays", **Journal of Hazardous Materials**, 153 (3): 1240-1247 (2008).
3. Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R., "Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff", **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 69 (1): 27-34 (1997).
4. Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., "Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi", **DEÜ Müh. Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 3 (2): 13-19 (2001).
5. Celik, A., Demirbas, A., "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes", **Energy Sources**, 27 (12): 1167–1177 (2005).
6. Friedman, M., Waiss, A.C., "Mercury uptake by selected agricultural products and by-products", **Environ. Sci. Technol.**, 6 (5): 457–458 (1972).
7. Pastircakova, K., "Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials", **Energy Edu. Sci. Technol.**, 13: 97–104 (2004).
8. Gardea-Torresdey, J.L., Gonzalez, J.H., Tiemann, K.J., Rodriguez, O., Gamez, G., "Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead, and zinc ions by biomass of *Medicago sativa* (alfalfa) ", **J. Hazard. Mater.**, 57, 29–39 (1998).
9. Patterson, J.W., "Industrial Wastewater Treatment Technology", 2nd ed., **Butterorth Publisher**, Stoneham, MA., 101-102 (1985).
10. Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., "Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*", **Water Res.**, 32: 1437–1444 (1998).
11. McKay, G., "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters", **CRC Press**, Boca Raton (Florida), 323-324 (1995).

12. Corbitt, R.A., "Standard Hand Book of Environmental Engineering 2nd ed.", **McGraw Hill**, 109-110 (1999).
13. Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R.A., "Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater", **Chemical Engineering Journal**, 132: 299–309 (2007).
14. Pesavento, M., et al., "Adsorption of lead(II) and copper(II) on activated carbon by complexation with surface functional groups", **Anal. Chim. Acta.**, 480: 171–180 (2003).
15. Qadeer, R., Akhtar, S., "Kinetics study of lead ion adsorption on active carbon", **Turk. J. Chem.**, 29: 95–99 (2005).
16. Uzun, I., Guzel, F., "Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents", **Turk. J. Chem.**, 24: 291–297 (2000).
17. Taty-Costodes, V.C., Favdvet, H., Porte, C., Delacroix, A., "Removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions, by adsorption onto saw dust of *Pinus sylvestris*", **J. Hazard. Mater.**, B105: 121–142 (2003).
18. Shukla, S.S., Yu, L.J., Dorris, K., Shukla, A., "Removal of nickel from aqueous solutions by saw dust", **J. Hazard. Mater.**, B121: 243–246. 2005.
19. Ajmal, M., Khan, A.H., Ahmad, S., Ahmad, A., "Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes", **Wat. Res.**, 32(10): 3085–3091 (1998).
20. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., "The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper", **Journal of Hazardous Materials**, B80: 33–42 (2000).
21. Sharma, A., Bhattacharyya, K. G., "Azadirachta indica (Neem) leaf powder as a biosorbent for removal of Cd(II) from aqueous medium", **Journal of Hazardous Materials**, B125: 102–112 (2005).
22. Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M., Eslamzadeh, T., "Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue", **Journal of Hazardous Materials**, 149: 269–274 (2007).
23. Lee, S.H., Jung, C.H., Chung, H., Lee, M.Y., Yang, J.W., "Removal of heavy metals from aqueous solutions by apple residues", **Process Biochemistry**, 33(2): 205–211 (1998).

24. Shin, E.W., Karthikeyan, K.G., Tshabalala, M.A., "Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood", **Bioresource Technology**, 98: 588–594 (2007).
25. A.H. Mahvi, Naghipour, D., Vaezi, F., Nazmara, S., "Tea waste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial waste waters", **Am. J. Appl. Sci.**, 2 (1): 372–375 (2005).
26. Ahluwalia, S.S., Goyal, D., "Removal of heavy metals from waste tea leaves from aqueous solution", **Eng. Life Sci.**, 5: 158–162 (2005).
27. Malkoc, E., Nuhoglu, Y., "Investigation of Ni(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste", **J. Hazard. Mater.**, B127: 120–128. (2005).
28. Basci, N., Kocadagistan, E., Kocadagistan, B., "Biosorption of Cu (II) from aqueous solutions by wheat shells", **Desalination**, 164: 135–140 (2004).
29. Benaissa, H., Elouchdi, M.A., "Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves", **Chemical Engineering and Processing**, 46: 614–622 (2007).
30. Aksu, Z., Işoğlu, İ.A., "Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp", **Process Biochemistry**, 40: 3031–3044 (2005).
31. Pehlivan, E., Altun, T., "Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells", **Clean**, 35 (6): 601–606 (2007).
32. Ayala, J., Blanco, F., Garcia, P., Rodriguez, P., Sancho, J., "Asturian fly ash as a heavy metals removal material", **Fuel Vol.**, 77(11): 1147–1154 (1998).
33. Cho, H., Oh, D., Kim, K., "A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash", **Journal of Hazardous Materials**, B127: 187–195 (2005).
34. Lee, T.Y., Lim, H.J., Lee, Y.H., Park, J.W., "Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water", **Chemosphere**, 53(5): 479–485 (2003).
35. Singh, I.B., Singh, R., "Effects of pH on Cr–Fe interaction during Cr(VI) removal by metallic iron", **Environ Technol.**, 24: 1041–1047 (2003).

36. Ortiz, N., Pires, M.A.F., Bressiani, J.C., "Use of steel converter slag as nickel adsorber to waste-water treatment", **Waste Management**, 21 (7): 631– 635 (2001).
37. Gupta, V.K., "Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low cost adsorbent", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 37 (1): 192– 202 (1998).
38. Dimitrova, S.V., "Metal sorption on blast furnace slag", **Water Res.**, 30(1): 228 –232 (1996).
39. Nehrenheim, E., Gustafsson, J.P., "Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments", **Bioresource Technology**, 99 (6): 1571–1577 (2008).
40. Dimitrova, S. V., Mehandgiev, D. R., "Lead removal from aqueous solutions granulated blast furnace slag", **Wat. Res.**, 32 (11): 3289-3292 (1998).
41. Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., "Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewater laden with heavy metals", **Sci. Total Environ.**, 366: 409–426 (2006).
42. İnternet : Metallurji Mühendisleri Odası " Metallerin çevresel etkileri-I " http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf , (2007).
43. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Bakır" <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r> (2007).
44. İleri, R., Çakır, G., "Bakır (Cu^{+2}) iyonlarının sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi", **Çev-Kor.**, 15 (59): 8-17 (2006).
45. Aman, T., Kazi, A.A., Sabri, M., Bano, Q., "Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent", **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 63: 116-121 (2008).
46. Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., "Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste", **Bioresource Technology** , 76: 63-65 (2001).
47. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Kurşun" <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun> (2007).

48. Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K., "Adsorption of Pb(II) by sawdust and neem bark from aqueous solutions", **AICHE Environmental Progress**, 27 (3): 313-328 (2008).
49. Zhou, P., Huang, J., Wei, S., "Heavy metal removal from waste water in fluidized bed reactor", **Water Reserch**, 33: 1918-1924 (1999).
50. Yalçın, H., "Su Teknolojisi 1.Baskı", **Gazi Kitapevi**, Ankara, 54 (2003).
51. Balkaya, N., Cesur, H., "Fosfojips kullanılarak kurşun giderimi", **Çev-Kor.**, 11(42): 27-29 (2002).
52. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", **Academic Pres Inc.**, 25-36 (1982).
53. Mackee, J.E., Honold, W.W., "Water Quality Criteria", **The Resources Agency of California State Resources Centre Board** , California, 166- 169 (1978).
54. Tchobanoglous, G., Burton, F.L., "Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and Reuse, 3rd ed. " , **McGraw-Hill**, Singapore, 756-759 (1991).
55. Uğur, A., L., "Tanen içeren doğal materyaller kullanarak bazı ağır metal kirliliklerinin giderilmesi", Doktora Tezi, **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 49-50 (2007).
56. Burns, C.A., Cass, P.J., Harding, I.H., Crawford, R.J., "Adsorption of aqueous heavy metals onto carbonaceous substrates", **Journal of Colloid and Interface Science**, 155 (1): 63-68 (1999).
57. Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., "Surface Functional groups on acid-activated nutshell carbons", **Carbon**, 37 (8): 1207-1214 (1999).
58. Qadeer, R., Hanif, J., "Adsorption of uranium in the presence of different cations on activated charcoal", **Jour. Chem. Soc. Pak.**, 15(4): 227-230 (1993).
59. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", **Gazi Büro Kitapevi**, 1. Baskı, 638-640, Ankara, (1993).
60. Noll, K.E., Gaunaris, V., Hau, W. S., "Adsorption technology for air and water pollution control", **Lewis Publishers INC.**, Michigan, USA, 348 s., (1992).
61. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum", **J. Am. Chem. Soc.**, 40: 1361-1368 (1918).

62. Freundlich, H., "Ueber die adsorption in loesungen", **Zeitschrift fr Physikalische Chemie**, 57: 385–470 (1907).
63. Kadirvelu, K., Namasivayam, C., "Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: Adsorption of Cd(II) from aqueous solution", **Advances in Enviromental Research**, 7: 958-964 (2003).
64. Kumar, Y.P., King, P., Prasad, V.S.R.K., "Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.—A marine green algae", **Journal of Hazardous Materials**, B137: 367–373 (2006).
65. Kandah, I.M., " Zinc and cadmium adsorption on low grade phosphate", **Seperation and Purification Technology**, 35: 61-70 (2004).
66. Ateş, A., "Otomotiv endüstrisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi", Doktora tezi, **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sakarya, 43-44 (2006).
67. Ho, Y.S., Mckay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes", **Process Biochem.**, 34: 451-465 (1999).
68. Bhattacharyya, K.G., Sharma, A. "Kinetics and thermodynamics of metylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder", **Dye and Pigments**, 65: 51-59 (2005).
69. Arica, M.Y., Bayramoğlu, G., Yılmaz, M., Bektaş, S., Genç, Ö., "Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*", **Journal of Hazardous Materials**, 109 : 191-199 (2004).
70. Ayrancı, E., Hoda, N., "Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth", **Chemosphere**, 60:1600-1607 (2005).
71. Namasivayam, C., Sangeetha, D., "Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto $ZnCl_2$ activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste", **Chemosphere**, 60: 1616-1623 (2005).
72. Mohan, D., Pittman, Jr.C.U., Steele, P.H., "Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin-a biosorbent", **Journal of Colloid and Interface Science**, 297: 489-504 (2006).
73. Ho, Y.S., McKay, G., "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", **Water Research**, 34(3): 735-742 (2000).

74. Tsai, W.T., Chang, C.Y., Ing, C.H., Chang, C.F., "Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth", **Journal of Colloid and Interface Science**, 275: 72-78 (2004).
75. Jianguo, C., Aimin, L., Hongyan, S., Zhenghao, F., Chao, L., Quanxing, Z., "Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of aniline compounds from aqueous phase onto bifunctional polymeric adsorbent with sulfonic groups", **Chemosphere**, 61: 502-509 (2005).
76. Tokyay, M., Erdoğan, K., "Cürufklar ve Cürufllu Çimentolar", **Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği**, Ankara, 1-12 (1997).
77. Spellman, L.U., "Granulated Blast Furnace Slag as a Mineral Admixture", **Concrete International**, 66-71 (1982).
78. İnternet: İnşaat Mühendisleri Odası Erdoğan, T.Y., "Öğütölmüş Granöle Yüksek Fırın Cürufu ve Kullanımı" ODTÜ İnş. Müh. Böl., Ankara.
<http://www.e-kutuphane.imo.org.tr/pdf/13285.pdf>.
79. Regourd, M., "Slags and Slag Cements", Replacement Materials (Ed. R.N. Swamy), **Surrey University Press**, 73-99 (1986).
80. Öner, A., Yıldırım, S.T., "Öğütölmüş yüksek fırın cürufu içeren ve içermeyen betonlarda kırmataş kumu içeriğinin beton özelliklerine etkisi", **Deprem sempozyumu**, Kocaeli, 800-811 (2005).
81. Alataş, T., Somunkıran, E.T., Ahmedzade, P., "Ereğli demir çelik fabrikası cürufunun asfalt betonunda agrega olarak kullanılması", **Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Der.**, 18 (2): 225-234 (2006).
82. Yüksel, İ., Bilir, T., "Yüksek fırın cürufunun parke ve bordür üretiminde kullanılması", **Deprem sempozyumu**, Kocaeli, 870-880 (2005).
83. Eroğlu F., "Pirinadan özütlemeli tepkime ile furfural üretimi için uygun koşulların belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği**, Ankara, 23-24, (2006).
84. Arslan, Y., "Fındık kabuğunun etil alkol üretiminde kullanılabilirliği", Doktora tezi, **Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği**, Ankara, 46-53, (2007).
85. Srivastava, S.K., Gupta, V.K., Mohan, D., "Removal of lead and chromium by activated slag—a blast-furnace waste", **Journal of Environmental Engineering**, 123(5): 461-468 (1997).

86. Gupta V. K., Rastogi A., Dwivedi M. K., Mohan D., "Process development for the removal of zinc and cadmium from wastewater using slag—a blast furnace waste material", **Separation Science and Technology**, 32(17): 2883-2912 (1997).
87. Dimitrova, S.V., "Removal of lead(II) from aqueous solutions by blast-furnace metallurgical slags", **Indian Journal of Engineering and Materials Science (India)**, 5(4): 189-193 (1998).
88. Dimitrova, S.V., Mehanjiev, D.R., "Interaction of Blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions", **Water Res.**, 34: 1957-1961 (2000).
89. Curkovic, L., Stefanovic S.C., Mioe, A.R., "Batch Pb^{+2} and Cu^{+2} removal by electric furnace slag", **Wat. Res.**, 35(14): 3436-3440 (2001).
90. Dimitrova, S.V, "Use of granular slag columns for lead removal", **Water Research**, 36: 4001–4008 (2002).
91. Jha, V.K., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K., "Hazardous ions uptake behavior of thermally activated steel-making slag", **J. Hazard.Mater.**, B114: 139-144 (2004).
92. Feng, D., Van Deventer J.S.J., Aldrich C., "Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags", **Sep Purif Technol.**, 40(1): 61-67(2004).
93. Bhatnagar, A., Jain, A.K., Minocha, A.K., Singh, S., "Removal of lead ions from aqueous solutions by different types of industrial waste materials: equilibrium and kinetic studies", **Separation Science and Technology**, 41: 1881-1892 (2006).
94. Kim,D.H., Shin, M.C., Choi H.C., Seob, C., Baek, K., "Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation", **Desalination**, 223: 283-289 (2008).
95. Mishra, P.C., Patel, R.K., "Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents", **Journal of Hazardous Materials**, 168(1): 319-325 (2009).
96. Dimitrova, S., Ivanov, G., Mehandjiev, D., "Metallurgical slag as a support of catalysts for complete oxidation in the presence of ozone", **Applied Catalysis A: General**, 266: 81–87 (2004).

EKLER

EK-1. Kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları

1000 mg/L stok Cu(II) çözeltisi

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ın 3,801 gramı 1 litre saf suda çözülerek hazırlanır. Bu çözeltinin 1 ml'sinde 1 mg bakır(II) vardır.

1000 mg/L stok Pb(II) çözeltisi

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'ın 1,598 gramı 1 litre saf suda çözülerek hazırlanır. Bu çözeltinin 1 ml'sinde 1 mg kurşun(II) vardır.

1 M Sodyum Hidroksit (NaOH) çözeltisi

Sodyum hidroksitin 4 gramı bir miktar saf suda çözülür, soğutulur ve saf su ile 100 mililitreye tamamlanır.

1 M Nitrik Asit (HNO_3) çözeltisi

Yoğunluğu 1,42 gr/mL olan % 69-71'lik nitrik asit'ten 6,33 mL 100 ml'lik balon jöjeye alınır, saf su ile 100 mililitreye tamamlanır.

% 1'lik Nitrik Asit (HNO_3) çözeltisinin hazırlanışı

Yoğunluğu 1,42 gr/ml olan % 69-71'lik nitrik asit'ten 10 mL 1000 mL'lik balon jöjeye alınır, saf su ile 1000 mililitreye tamamlanır.

EK-2. Deneylerde kullanılan GYFC'nin kütlege kimyasal bileşimi

Çizelge 2.1. Deneylerde kullanılan GYFC'nin kütlege kimyasal bileşimi

% SiO ₂	38,06	% K ₂ O	1,01
% CaO	38,11	% Na ₂ O	0,22
% Al ₂ O ₃	11,49	% TiO ₂	0,72
% MgO	7,66	% k.baz	1,01
% MnO	1,07	% b.baz.	0,93
% S	0,76	pH	8,4
% Fe	0,55	% Porozite	50

EK-3. Ön çalışmalar

Çizelge 3.1. Cu(II) iyonunun GYFC ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için gereken denge zaman değeri
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Başlangıç Cu(II) kons. 50 mg/L,
GYFC kons. 1 g/L, T= 25 °C, Ç.H.= 150 rpm

pH	% Uzaklaştırılan Cu(II)					
	0 (saat)	1 (saat)	5 (saat)	10 (saat)	19 (saat)	43 (saat)
2	0	10	15	19	19	19
4	0	2	4	5	5	5
6	0	6	8	10	10	10

Çizelge 3.2. Pb(II) iyonunun GYFC ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için gereken denge zaman değeri
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Başlangıç Pb(II) kons. 50 mg/L,
GYFC kons. 1 g/L, T= 25 °C, Ç.H.= 150 rpm

pH	% Uzaklaştırılan Pb(II)					
	0 (saat)	1 (saat)	5 (saat)	10 (saat)	19 (saat)	43 (saat)
2	0	46	56	57	57	56
4	0	19	23	23	23	22
6	0	24	28	29	29	28

EK-4. Analizlerde kullanılan cihazların çalışma şartları ve analiz yöntemleri

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan cihazlar tek veya çift ışın yollu olabilir. İster tek, isterse çift ışın yollu olsun bu cihazdan beklenen özellik, yeterince dar ışın bandı vermesidir. Böylece dar ışın bantları hem birbirlerinden kolayca ayrılırlar hem de birbirlerini etkilemezler. Bu şekilde ölçmelerin hassaslığı ve kesinliği artmış olur. Bu cihazlarla sıvılarda bulunan Fe, Cu, Zn, Co, Pb, Li, Na, K gibi eser elementler ölçülür.

Bu çalışmada AAS'de Cu ve Pb elementi analiz edilmiştir. Bunun için ilk olarak çalışılacak elementin lambası cihaza takılmış ve çizelge 4.1'deki cihaz çalışma parametreleri ayarlanmıştır. Daha sonra çalışılacak konsantrasyon aralığında kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve çözeltilerin içindeki konsantrasyonlar cihazdan okunmuştur. Elementlerin konsantrasyonları hiçbir seyreltme yapılmadan direkt olarak cihazdan okunmuştur. Çalışmada her iki element için çalışma aralığına göre 1-3-5-7-10-30 mg/L (1-30 mg/L) ve 30-50-100-200-300 mg/L (30-300 mg/L) aralığında 2 farklı kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. 1-10 aralığında çalışılırken cihaz başlığı her iki element için düz olacak şekilde , 30-300 mg/L aralığında çalışılırken cihaz başlığı her iki element için 45 ° aç yapacak şekilde ayarlanmıştır. Kalibrasyon standartları için 1000 mg/L'lik stok çözeltiden hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin hazırlanışı her iki element için EK-1'de verilmiştir. Stok çözeltiden seyreltme yapılarak hem Cu(II) hem de Pb(II) için 1-3-5-7-10-30-50-100-200-300 mg/L'lik kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartlarının hazırlanmasında % 1'lik HNO₃ li su kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. AAS cihazı çalışma şartları

Parametre	Cu	Pb
Dalga boyu (nm)	324,8	217,0
Lamba akımı (mA)	4,0	10,0
Slit width (nm)	0,5	1,0
Asetilen akış hızı (L/min)	2,0	2,0
Hava akış hızı (L/min)	13,5	13,5
Alt dedeksiyon limitleri (mg/L)	0,5	0,5

EK-4. (Devam) Analizlerde kullanılan cihazların çalışma şartları ve analiz yöntemleri

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

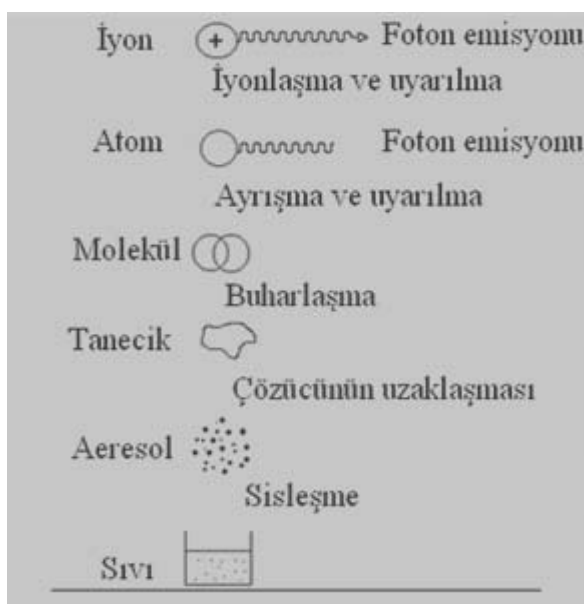
İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-OES), bir radyo frekansı (RF) güç kaynağı sayesinde yaratılan plazma içerisine spreylen beslenen çözeltideki elementlerin iyonlaşması ve bu iyonizasyon sonrası her bir elemente göre farklı dalga boyunda açığa çıkan ışımının (emisyon) kalitatif ve kantitatif olarak analizini yapabilen bir cihazdır.

ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir . Düşük dedeksiyon seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik yöntemdir.

ICP-OES' in bazı avantajları;

- Geniş doğrusal çalışma aralığı
- Düşük gözlenebilme sınırı
- Kimyasal girişimin olmaması
- Elementler arası en düşük etki
- Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk

ICP ile işlem



Şekil 4.1. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi

EK-4. (Devam) Analizlerde kullanılan cihazların çalışma şartları ve analiz yöntemleri

Bu çalışmada ICP'de Ca, Si, Mg, Mn, ve Fe elementi analiz edilmiştir. Bunun için ilk olarak Çizelge 4.2'deki cihaz çalışma parametreleri ayarlanmıştır. Daha sonra çalışılacak konsantrasyon aralığında kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve çözeltilerin içindeki konsantrasyonlar cihazdan okunmuştur. Elementlerin konsantrasyonları hiçbir seyreltme yapılmadan direkt olarak cihazdan okunmuştur. Çalışmada Ca, Si ve Mg elementi için çalışma aralığına göre 2-4-6-8-10 mg/L (2-10 mg/L) ve 10-30-50-100-200-300 mg/L (30-300 mg/L) aralığında 2 farklı kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Mn ve Fe elementi için ise çalışma aralığına göre 0,1-0,3-0,5-1 mg/L (0,1-1 mg/L) 1-3-5-10-20 mg/L (1-20) aralığında 2 farklı kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon standartları SCP Science marka 1000 mg/L'lik hazır stok standart çözeltilerinden hazırlanmıştır. Stok çözeltiden seyreltme yapılarak bütün elementler için kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartlarının hazırlanmasında % 1'lik HNO₃' li su kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. ICP cihazı çalışma şartları

Plazma Gücü (W)	1400
Pompa hızı (mL/min)	2
Coolant flow (L/min)	12
Auxiliary Gas Flow (L/min)	1
Nebulizer flow (L/min)	0,82

Çizelge 4.3. ICP'de analizi yapılan elementlerin dalga boyu ve alt dedeksiyon limitleri

Parametre	Ca	Si	Mg	Mn	Fe
Dalga Boyu (nm)	317,933	251,611	285,213	257,610	238,204
Alt dedeksiyon limitleri (mg/L)	2	1	0,5	0,1	0,1

EK-5. Su içindeki GYFC'nin çözünme özelliklerinin saptanması ile ilgili deneylerin sonuçları

Çizelge 5.1. GYFC'nin değişik pH'da saf suya verdiği iyonlar
GYFC kons. 1 g/L, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C,
Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Son pH
2	194	115	26,0	8,1	2,9	<0,5	<0,5	3,98
4	<2,0	2,2	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,57
6	<2,0	2,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,95

Çizelge 5.2. GYFC'nin değişik pH'da saf suya verdiği iyonlar
GYFC kons. 5 g/L, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C,
Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Son pH
2	245	90	32,0	9,4	1,2	<0,5	<0,5	5,38
4	3,5	1,4	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,62
6	3,3	1,4	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,88

Çizelge 5.3. GYFC'nin değişik pH'da saf suya verdiği iyonlar
GYFC kons. 10 g/L, GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C,
Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Son pH
2	231	75	31,0	9,0	1,0	<0,5	<0,5	5,85
4	3,6	1,7	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,58
6	5,9	2,5	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,84

Çizelge 5.4. GYFC'nin değişik pH'da saf suya verdiği iyonlar
GYFC kons. 5 g/L, GYFC T.B. 1-2 mm T=25 °C,
Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Son pH
2	230	116	30,0	8,6	2,9	<0,5	<0,5	4,21
4	2,4	1,2	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,17
6	2,9	1,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	<0,5	6,39

EK-6. GYFC'nin zamanla pH değişimine olan etkisi

Çizelge 6.1. GYFC'nin zamanla pH değişimine olan etkisi
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm

Gün	pH=2	pH=4	pH=6
0	2,00	4,00	6
1	2,30	5,00	6,44
2	2,60	5,68	6,54
3	2,89	5,79	6,46
6	3,59	6,17	6,57
7	4,08	5,97	6,57
8	4,19	6,23	6,59
9	4,24	6,19	6,6
10	4,45	6,37	6,54
13	4,39	6,47	6,62
14	4,40	6,49	6,74

Not= Bu deneyler laboratuvar sıcaklığında yapılmıştır.

EK-7. pH ve GYFC kons. % uzaklaştırmaya ve ortamdaki iyon konsantrasyonuna etkisi

Çizelge 7.1. pH'ın ve GYFC kons. % bakır uzaklaştırmaya etkisi
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Cu(II) kons. 50 mg/L
T= 25 °C, Başlangıç pH=2, Ç.H.= 150 rpm, t= 19 saat

GYFC kons.	1 g/L	5 g/L	10 g/L
pH	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
2	19	53	71
4	5	12	14
6	10	16	12

Çizelge 7.2. pH'ın ve GYFC kons. bakır uzaklaştırmaları sırasında ortamda bulunan diğer iyonlar
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Cu(II) kons. 50 mg/L, T= 25 °C,
GYFC kons. 1 g/L, Ç.H.=150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)	Son pH
2	228	115	31,5	9,7	1,5	<0,5	3,90
4	<2,0	1,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	4,04
6	<2,0	<1,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	4,14

Çizelge 7.3. pH'ın ve GYFC kons. bakır uzaklaştırmaları sırasında ortamda bulunan diğer iyonlar
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Cu(II) kons. 50 mg/L, T= 25 °C,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.=150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)	Son pH
2	312	94	38	9,7	0,9	<0,5	5,25
4	2,5	<1,0	<0,5	<0,1	0,2	<0,5	5,09
6	2,1	<1,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	5,26

Çizelge 7.4. pH'ın ve GYFC kons. bakır uzaklaştırmaları sırasında ortamda bulunan diğer iyonlar
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Cu(II) kons. 50 mg/L, T= 25 °C,
GYFC kons. 10 g/L, Ç.H.=150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)	Son pH
2	311	85	43,0	13	1,0	<0,5	4,2
4	<2,0	1,1	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	4,07
6	2,0	<1,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	4,07

EK-7. (Devam) pH ve GYFC kons. % uzaklaştırmaya ve ortamdaki iyon konsantrasyonuna etkisi

Çizelge 7.5. pH'ın ve GYFC kons. % kurşun uzaklaştırmasına etkisi
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Pb(II) kons. 50 mg/L,
T= 25 °C, Başlangıç pH=2, Ç.H.= 150 rpm, t= 19 saat

GYFC kons.	1 g/L	5 g/L	10 g/L
pH	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
2	57	97	99
4	23	33	65
6	29	42	58

Çizelge 7.6. pH'ın ve GYFC kons. kurşun uzaklaştırması sırasında ortamda bulunan diğer iyonlar
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Pb(II) kons. 50 mg/L, T= 25 °C,
GYFC kons. 1 g/L, Ç.H.=150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Son pH
2	201	110	26,0	7,8	2,0	<0,5	3,98
4	<2,0	2	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	4,95
6	<2,0	<1,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	4,95

Çizelge 7.7. pH'ın ve GYFC kons. kurşun uzaklaştırması sırasında ortamda bulunan diğer iyonlar
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Pb(II) kons. 50 mg/L, T= 25 °C,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.=150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Son pH
2	270	82	30,0	8,3	1,2	<0,5	5,09
4	2,3	<1,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	5,13
6	<2,0	1,6	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	5,32

Çizelge 7.8. pH'ın ve GYFC kons. kurşun uzaklaştırması sırasında ortamda bulunan diğer iyonlar
GYFC T.B.= 0,15-0,3 mm, Pb(II) kons. 50 mg/L, T= 25 °C,
GYFC kons. 10 g/L, Ç.H.=150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Başlangıç pH	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Son pH
2	250	76	33,0	9,7	1,0	<0,5	6,40
4	3,2	2,4	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	5,20
6	2,3	<1,0	<0,5	<0,1	<0,1	<0,5	5,30

EK-8. Tane boyutu etkisi deneylerinin sonuçları

Çizelge 8.1. GYFC tane boyutunun % bakır uzaklaştırmasına etkisi
Başlangıç Cu(II) kons. 80 mg/L, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

t (saat)	1-2 mm % Uzak. Bakır	0,5-1 mm % Uzak. Bakır	0,3-0,5 mm % Uzak. Bakır	0,15-0,3 mm % Uzak. Bakır
0	0	0	0	0
0,5	5	10	10	15
1	9	8	11	14
2	13	10	13	21
3	12	12	15	33
4	16	14	21	39

Çizelge 8.2. GYFC tane boyutunun % kurşun uzaklaştırmasına etkisi
Başlangıç Pb(II) kons. 80 mg/L, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

t (saat)	1-2 mm % Uzak. Kurşun	0,5-1 mm % Uzak. Kurşun	0,3-0,5 mm % Uzak. Kurşun	0,15-0,3 mm % Uzak. Kurşun
0	0	0	0	0
0,5	35	44	52	63
1	42	45	58	68
2	43	52	67	76
3	47	56	61	80
4	50	58	66	86

EK-9. Adsorpsiyon izotermi belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları

Çizelge 9.1. Cu(II) adsorpsiyon sonuçları

GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Co	Ce	Co-Ce	qe	Ce/qe	Log Ce	Log qe
25	9,7	15,30	3,06	3,17	0,99	0,49
50	23	27,00	5,40	4,26	1,36	0,73
60	41,2	18,80	3,76	10,96	1,61	0,58
100	79,4	20,60	4,12	19,27	1,90	0,61
125	97	28,00	5,60	17,32	1,99	0,75
200	169,3	30,70	6,14	27,57	2,23	0,79
300	273	27,00	5,40	50,56	2,44	0,73

Çizelge 9.2. Pb(II) adsorpsiyon sonuçları

GYFC T.B.= 0,3-0,5 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

Co	Ce	Co-Ce	qe	Ce/qe	Log Ce	Log qe
25	0,5	24,50	4,90	0,10	-0,30	0,69
50	1,9	48,10	9,62	0,20	0,28	0,98
60	6,1	53,90	10,78	0,57	0,79	1,03
100	48,3	51,70	10,34	4,67	1,68	1,01
125	64,7	60,30	12,06	5,36	1,81	1,08
200	143	57,00	11,40	12,54	2,16	1,06
300	235,7	64,30	12,86	18,33	2,37	1,11

EK-10. Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmaların deneysel verileri

Çizelge 10.1. Bakır(II) için analiz sonuçları

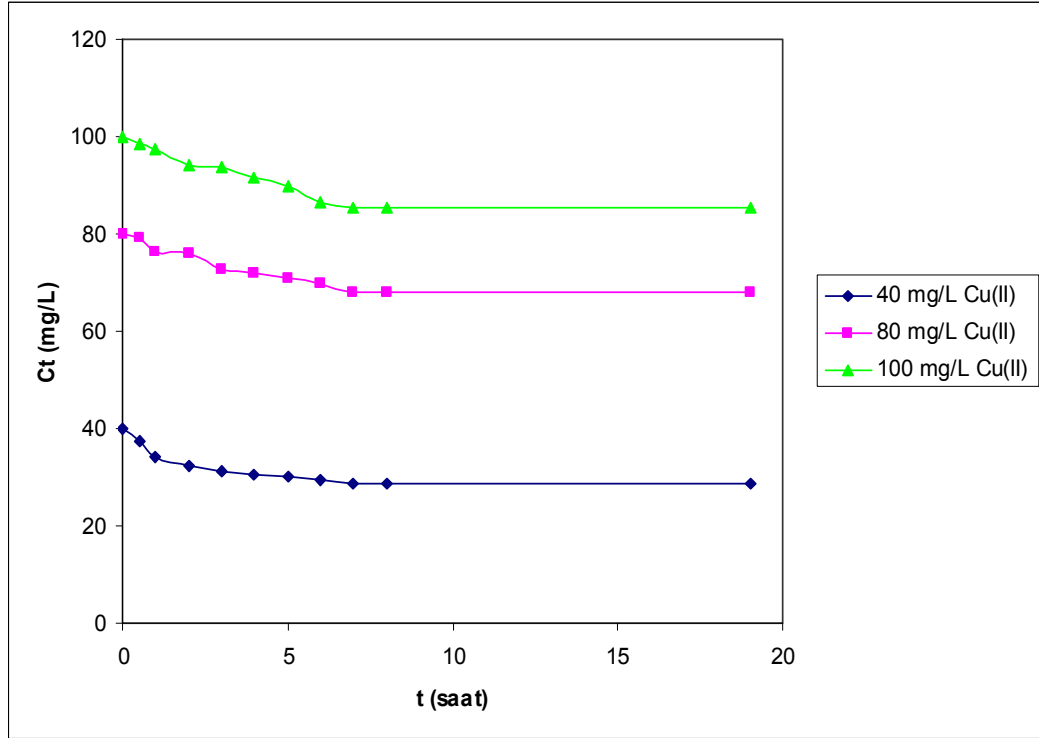
GYFC T.B.= 1-2 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

t (saat)	Co (40 mg/L)	Co (80 mg/L)	Co (100 mg/L)
0	40,0	80,0	100,0
0,5	37,4	79,1	98,7
1	34,3	76,2	97,3
2	32,2	75,9	94,2
3	31,4	72,9	93,9
4	30,6	72,1	91,5
5	30,3	71,0	89,7
6	29,6	69,7	86,6
7	28,6	67,9	85,5
8	28,6	67,9	85,5
19	28,6	67,9	85,5

t (saat)	40 mg/L için qt (mg/g)	80 mg/L için qt (mg/g)	100 mg/L için qt(mg/g)
0	0,00	0,00	0,00
0,5	0,53	0,19	0,26
1	1,13	0,76	0,54
2	1,57	0,82	1,16
3	1,72	1,42	1,22
4	1,87	1,58	1,70
5	1,95	1,81	2,06
6	2,08	2,06	2,68
7	2,28	2,42	2,90
8	2,28	2,42	2,90
19	2,28	2,42	2,90

Yukarıdaki çizelgelerden de görüldüğü gibi 40 mg/L Cu(II) için qe değeri 2,28 mg/g, 80 mg/L Cu(II) için qe değeri 2,42 mg/g, 100 mg/L Cu(II) için qe değeri 2,90 mg/g'dır. Elde edilen bu değerler yardımıyla birinci derece ve ikinci derece reaksiyon kinetiği grafikleri çizilmiştir.

EK-10. (Devam) Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmaların deneysel verileri



Şekil 10.1. Bakır(II) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı C_t grafiği
 GYFC T.B.= 1-2 mm, $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Başlangıç pH= 2,
 GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

EK-10. (Devam) Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmaların deneysel verileri

Çizelge 10.2. Kurşun(II) için analiz sonuçları

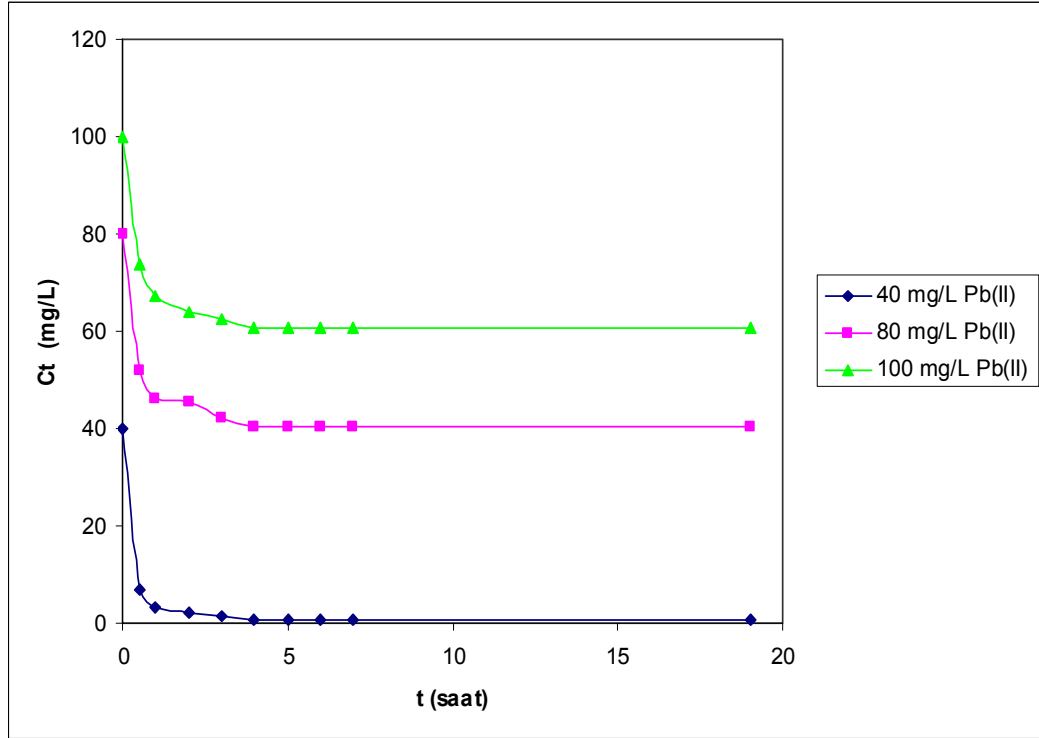
GYFC T.B.= 1-2 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

t (saat)	Co (40 mg/L)	Co (80 mg/L)	Co (100 mg/L)
0	40,0	80	100
0,5	6,8	52,1	74
1	3,4	46,2	67,2
2	2,3	45,3	64
3	1,4	42,1	62,6
4	0,9	40,4	60,6
5	0,8	40,3	60,6
6	0,8	40,2	60,6
7	0,8	40,2	60,6
19	0,8	40,2	60,6

t (saat)	40 mg/L için qt (mg/g)	80 mg/L için qt (mg/g)	100 mg/L için qt (mg/g)
0	0	0	0
0,5	6,64	5,58	5,2
1	7,32	6,76	6,56
2	7,54	6,94	7,2
3	7,72	7,58	7,48
4	7,82	7,92	7,88
5	7,84	7,94	7,88
6	7,84	7,96	7,88
7	7,84	7,96	7,88
19	7,84	7,96	7,88

Yukarıdaki çizelgelerden de görüldüğü gibi 40 mg/L Pb(II) için qe değeri 7,84 mg/g, 80 mg/L Pb(II) için qe değeri 7,96 mg/g, 100 mg/L Pb(II) için qe değeri 7,88 mg/g'dır. Elde edilen bu değerler yardımıyla birinci derece ve ikinci derece reaksiyon kinetiği grafikleri çizilmiştir.

EK-10. (Devam) Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmaların deneysel verileri



Şekil 10.2. Kurşun(II) için farklı başlangıç konsantrasyonlarında zamana karşı C_t grafiği
 GYFC T.B.= 1-2 mm, $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Başlangıç pH= 2,
 GYFC kons. 5 g/L, Ç.H.= 150 rpm

EK-11. Box-Wilson plan matrisi için örnek hesaplama

Eşitlik 5.3'den yararlanarak kodlanmış değerlerin gerçek değerleri bulunur.

$$U_i = (X_i - X_{i0}) / \Delta X_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, K \quad (5.3)$$

Burada;

U_i = i parametresinin kodlanmış değerini,

X_{i0} = i parametresinin merkez noktasındaki değerini,

X_i = i parametresinin gerçek değerini,

ΔX_i = i parametresinin değişim aralığını gösterir.

Deneylerde ağır metal konsantrasyonları için merkez nokta 100 mg/L, cüruf kons. için merkez nokta 5 g/L olarak alınmıştır. Değişim aralığı, ağır metal konsantrasyonları için 50 mg/L, Cüruf kons. için ise 3 g/L'dir.

$$U_1 = (\text{Ağır metal konsantrasyonu} - 100) / 50$$

$$U_2 = (\text{Cüruf konsantrasyonu} - 5) / 2$$

Örnek Hesaplama

$$U_1 = -1 \text{ ise}$$

$$-1 = (X_1 - 100) / 50$$

Buradan;

$$U_1 = -1 \text{ için } X_1 = 50 \text{ (mg/L) olarak hesaplanır.}$$

$$U_2 = -1 \text{ ise}$$

$$-1 = (X_2 - 5) / 3$$

Buradan;

$$U_2 = -1 \text{ için } X_2 = 2 \text{ g/L olarak hesaplanır.}$$

EK-12. Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Cu İçin % Uzaklaştırma Anova ve Optimizasyon sonuçları

Response 1 % Cu(II) Uzaklastirma

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum Of Square	df	Mean Square	F Values	p-Value Prop>F
Model	4390.04	5	878.01	56.61	< 0.0001 significant
A-Cu kons. (mg/L)	2314.80	1	2314.80	149.26	< 0.0001
B-GYFC kons. (g/L)	1786.43	1	1786.43	115.19	< 0.0001
AB	49.00	1	49.00	3.16	0.1187
A ²	200.51	1	200.51	12.93	0.0088
B ²	19.08	1	19.08	1.23	0.3040
Residual	108.56	7	15.51		
Lack Of Fit	30.0	3	10.00	0.51	0.6970 not significant
Pure Error	78.56	4	19.64		
Cor Total	4498.60	12			

The Model F-value of 56.61 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, A² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 0.51 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 69.70% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good - we want the model to fit.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Std. Dev.	3.94	R-Squared	0.9759
Mean	37.88	Adj R-Squared	0.9586
C.V. %	10.40	Pred R-Squared	0.9253
PRESS	336.10	Adeq Precision	23.887

The "Pred R-Squared" of 0.9253 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9586. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 23.887 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standart Error	95 % CI Low	95 % CI High	VIF
İntercept	35.60	1	1.76	31.44	39.76	
A-Cu kons. (mg/L)	-17.01	1	1.39	-20.30	-13.32	1.00
B-GYFC kons. (g/L)	14.94	1	1.39	11.65	18.24	1.00
AB	-3.50	1	1.97	-8.16	1.16	1.00
A ²	5.37	1	1.49	1.84	8.90	1.02
B ²	-1.66	1	1.49	-5.19	1.87	1.02

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \% \text{ Cu(II) Uzaklastirma} &= \\ &+35.60 \\ &-17.01 * A \\ &+14.94 * B \\ &-3.50 * A * B \\ &+5.37 * A^2 \\ &-1.66 * B^2 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \% \text{ Cu(II) Uzaklastirma} &= \\ &+49.92264 \\ &-0.65304 * \text{Cu kons. (mg/L)} \\ &+9.15472 * \text{GYFC kons. (g/L)} \\ &-0.023333 * \text{Cu kons. (mg/L)} * \text{GYFC kons. (g/L)} \\ &+2.14750\text{E-}003 * \text{Cu kons. (mg/L)}^2 \\ &-0.18403 * \text{GYFC kons. (g/L)}^2 \end{aligned}$$

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node. In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu. Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1. Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
2. Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
3. Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
4. Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

Optimizasyon

Bakır İçin % Uzaklaştırma

Constraints Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Cu kons. (mg/L)	is in range	50	150	1	1	3
GYFC kons. (g/L)	is in range	2	8	1	1	3
% Cu(II) Uzaklastirma	maximize	10.4	72.1	1	1	3

Solutions Number	Cu kons.(mg/L)	GYFC kons. (g/L)	% Uzaklastirma	Desirability
1	50.21	7.94	74.317	1.000 selected
2	51.84	7.75	72.3458	1.000
3	51.39	7.76	72.697	1.000
4	52.82	7.93	72.6904	1.000
5	51.39	7.74	72.5631	1.000
6	52.63	7.90	72.6427	1.000
7	52.10	7.84	72.6349	1.000
8	50.05	7.67	73.0743	1.000
9	50.41	7.91	74.0391	1.000
10	50.43	7.61	72.5274	1.000
11	51.47	7.69	72.2769	1.000
12	51.53	7.80	72.7994	1.000
13	52.38	7.77	72.1186	1.000
14	50.45	7.57	72.2753	1.000
15	50.64	7.64	72.5378	1.000
16	51.03	7.94	73.8286	1.000
17	50.75	7.75	73.0256	1.000
18	50.63	7.83	73.5286	1.000

18 Solutions found

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Cu İçin qe Anova ve Optimizasyon sonuçları

Response 2 qe (mg/g)

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum Of Square	df	Mean Square	F Values	p-Value Prop>F
Model	68.67	5	68.67	6.59	0.0140 significant
A-Cu kons. (mg/L)	3.61	1	3.61	1.73	0.2294
B-GYFC kons. (g/L)	44.76	1	44.76	21.48	0.0024
AB	2.18	1	2.18	1.04	0.3409
A ²	4.73	1	4.73	2.27	0.1757
B ²	11.18	1	11.18	5.37	0.0537
Residual	14.59	7	2.08		
Lack Of Fit	11.44	3	3.81	4.84	0.0810 not significant
Pure Error	3.15	4	0.79		
Cor Total	83.25	12			

The Model F-value of 6.59 implies the model is significant. There is only a 1.40% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case B are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 4.84 implies there is a 8.10% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Lack of fit is bad -- we want the model to fit. This relatively low probability (<10%) is troubling.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Std. Dev.	1.44	R-Squared	0.8248
Mean	7.40	Adj R-Squared	0.6996
C.V.%	19.52	Pred R-Squared	-0.0360
PRESS	86.25	Adeq Precision	9.393

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 9.393 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standart Error	95 % CI Low	95 % CI High	VIF
Intercept	7.12	1	0.65	5.60	8.65	
A-Cu kons. (mg/L)	0.67	1	0.51	-0.53	1.88	1.00
B-GYFC kons. (g/L)	-2.37	1	0.51	-3.57	-1.16	1.00
AB	0.74	1	0.72	-0.97	2.44	1.00
A ²	-0.82	1	0.55	-2.12	0.47	1.02
B ²	1.27	1	0.55	-0.026	2.56	1.02

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 q_e \text{ (mg/g)} &= \\
 &+7.12 \\
 &+0.67 * A \\
 &-2.37 * B \\
 &+0.74 * A * B \\
 &-0.82 * A^2 \\
 &+1.27 * B^2
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 q_e \text{ (mg/g)} &= \\
 &+12.40471 \\
 &+0.054817 * \text{Cu kons. (mg/L)} \\
 &-2.68899 * \text{GYFC kons. (g/L)} \\
 &+4.91667\text{E-}003 * \text{Cu kons. (mg/L)} * \text{GYFC kons. (g/L)} \\
 &-3.29800\text{E-}004 * \text{Cu kons. (mg/L)}^2 \\
 &+0.14089 * \text{GYFC kons. (g/L)}^2
 \end{aligned}$$

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node. In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu. Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1. Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
2. Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
3. Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
4. Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

Optimizasyon

Bakır için qe

Constraints Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Cu kons. (mg/L)	is in range	50	150	1	1	3
GYFC kons. (g/L)	is in range	2	8	1	1	3
qe(mg/g)	maximize	4.21	14.61	1	1	3

Solutions Number	Cu kons.(mg/L)	GYFC kons.(g/L)	qe (mg/g)	Desirability
1	98.03	2	10.7586	0.630 selected
2	98.44	2	10.7586	0.630
3	97.52	2	10.7584	0.630
4	98.95	2	10.7583	0.630
5	96.31	2	10.7572	0.630
6	102.29	2	10.7526	0.629
7	104.61	2	10.7443	0.628
8	142.74	2	6.62909	0.233

8 Solutions found

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Cu İçin Son pH Anova Sonuçları

Response 3 Son pH

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum Of Square	df	Mean Square	F Values	p-Value Prop>F
Model	2.85	5	0.57	7.07	0.0116 significant
A-Cu kons. (mg/L)	0.081	1	0.081	0.30	0.3500
B-GYFC kons. (g/L)	1.96	1	1.96	24.33	0.0017
AB	0.024	1	0.024	0.30	0.6020
A ²	0.59	1	0.59	4.76	0.0301
B ²	0.28	1	0.28	3.52	0.1028
Residual	0.56	7	0.081		
Lack Of Fit	0.44	3	0.15	4.76	0.0829 not significant
Pure Error	0.12	4	0.031		
Cor Total	3.41	12			

The Model F-value of 7.07 implies the model is significant. There is only a 1.16% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case B, A² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 4.76 implies there is a 8.29% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Lack of fit is bad - we want the model to fit. This relatively low probability (<10%) is troubling.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Std. Dev.	0.28	R-Squared	0.8347
Mean	4.87	Adj R-Squared	0.7166
C.V. %	5.83	Pred R-Squared	0.0251
PRESS	3.33	Adeq Precision	7.261

The "Pred R-Squared" of 0.0251 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.7166 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response tranformation, outliers, etc. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 7.261 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standart Error	95 % CI Low	95 % CI High	VIF
İntercept	5.17	1	0.13	4.87	5.47	
A-Pb kons. (mg/L)	-0.10	1	0.10	-0.34	0.14	1.00
B-GYFC kons. (g/L)	0.50	1	0.10	0.26	0.73	1.00
AB	-0.078	1	0.14	-0,41	0.26	1,00
A ²	-0.29	1	0.11	-0.55	-0.037	1,02
B ²	-0.20	1	0.11	-0.46	0.053	1,02

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Son pH} &= \\
 &+5.17 \\
 &-0.10 *A \\
 &+0.50 *B \\
 &-0.078 *A*B \\
 &-0.29 *A^2 \\
 &-0.20 *B^2
 \end{aligned}$$

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Son pH	=	
+2.55918		
+0.023923		* Cu kons. (mg/L)
+0.44101		* GYFC kons. (g/L)
-5.16667E-004		* Cu kons. (mg/L) * GYFC kons. (g/L)
-1.16750E-004		* Cu kons. (mg/L) ²
-0.022431		* GYFC kons. (g/L) ²

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node. In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu. Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1. Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
2. Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
3. Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
4. Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Pb İçin % Uzaklaştırma Anova ve Optimizasyon sonuçları

Response 1 % Pb(II) Uzaklastirma

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum Of Square	df	Mean Square	F Values	p-Value Prop>F
Model	5820.04	5	1164.01	34.25	< 0.0001 significant
A-Pb kons. (mg/L)	2220.63	1	2220.63	65.34	< 0.0001
B-GYFC kons. (g/L)	2604.31	1	2604.31	76.63	< 0.0001
AB	15.21	1	15.21	0.45	0.5249
A ²	30.82	1	30.82	0.91	0.3726
B ²	977.68	1	977.68	28.77	0.0010
Residual	237.89	7	33.98		
Lack Of Fit	102.82	3	34.27	1.01	0.4739 not significant
Pure Error	135.07	4	33.77		
Cor Total	6057.93	12			

The Model F-value of 34.25 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, B² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 1.01 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 47.39% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good - we want the model to fit.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Std. Dev.	5.83	R-Squared	0.9607
Mean	70.37	Adj R-Squared	0.9327
C.V. %	8.28	Pred R-Squared	0.8445
PRESS	942.18	Adeq Precision	17.666

The "Pred R-Squared" of 0.8445 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9327. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 17.666 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standart Error	95 % CI Low	95 % CI High	VIF
İntercept	78.96	1	2.61	72.80	85.12	
A-Pb kons. (mg/L)	-16.66	1	2.06	-21.53	-11.79	1.00
B-GYFC kons. (g/L)	18.04	1	2.06	13.17	22.92	1.00
AB	1.95	1	2.91	-4.94	8.84	1.00
A ²	-2.10	1	2.21	-7.33	3.12	1.02
B ²	-11.85	1	2.21	-17.08	-6.63	1.02

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Pb(II) Uzaklastirma} &= \\
 &+78.96 \\
 &-16.66 *A \\
 &+18.04 *B \\
 &+1.95 *A*B \\
 &-2.10 *A^2 \\
 &-11.85 *B^2
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Pb(II) Uzaklastirma} &= \\
 &+47.35971 \\
 &-0.22981 * \text{Pb kons. (mg/L)} \\
 &+17.88645 * \text{GYFC kons. (g/L)} \\
 &+0.013000 * \text{Pb kons. (mg/L)} * \text{GYFC kons. (g/L)} \\
 &-8.42000\text{E-}004 * \text{Pb kons. (mg/L)}^2 \\
 &-1.31722 * \text{GYFC kons. (g/L)}^2
 \end{aligned}$$

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node. In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu. Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1. Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
 2. Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
 3. Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
 4. Box-Cox plot for power transformations.
- If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

Optimizasyon

Kurşun İçin % Uzaklaştırma

Constraints Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Pb kons. (mg/L)	is in range	50	150	1	1	3
GYFC kons. (g/L)	is in range	2	8	1	1	3
% Uzaklastirma	maximize	25.7	98.6	1	1	3

Solutions Number	Pb kons.(mg/L)	GYFC kons. (g/L)	% Pb(II) Uzaklastirma	Desirability
1	51.37	6.90	98.6436	1.000 selected
2	50.73	6.80	98.7397	1.000
3	51.14	6.86	98.6808	1.000
4	51.28	7.15	98.675	1.000
5	51.27	6.97	98.6869	1.000
6	51.28	7.22	98.6493	1.000
7	51.19	7.19	98.6811	1.000
8	51.47	6.93	98.6321	1.000
9	51.20	7.27	98.6413	1.000
10	51.33	7.00	98.6779	1.000
11	50.09	6.65	98.7598	1.000
12	50.07	7.17	98.9404	1.000
13	51.32	6.82	98.6167	1.000
14	51.19	7.10	98.7054	1.000
15	50.97	7.12	98.7524	1.000
16	50.10	7.09	98.9516	1.000
17	50.74	6.64	98.6059	1.000
18	50.47	6.74	98.7522	1.000
19	51.08	7.33	98.6247	1.000
20	50.64	7.22	98.7919	1.000
21	50.17	6.84	98.8889	1.000
22	50.00	7.66	98.4626	0.998

22 Solutions found

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Pb için qe Anova ve Optimizasyon sonuçları

Pb İçin qe Anova Sonuçları

Response 2 qe (mg/g)

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum Of Square	df	Mean Square	F Values	p-Value Prop>F
Model	583.94	5	116,79	15.88	0.0011 significant
A-Pb kons. (mg/L)	98.07	1	98.07	13.33	0.0082
B-GYFC kons. (g/L)	395.99	1	395.99	53.84	0.0002
AB	1.04	1	1.04	0.14	0.7180
A ²	39.25	1	39.25	5.34	0.0542
B ²	38.00	1	38.00	5,17	0.0572
Residual	51.49	7	7.36		
Lack Of Fit	44.18	3	14.73	8,06	0.0359 significant
Pure Error	7.31	4	1,83		
Cor Total	635.43	12			

The Model F-value of 15.88 implies the model is significant. There is only a 0.11% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 8.06 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 3.59% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad - we want the model to fit.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Std. Dev.	2.71	R-Squared	0.9190
Mean	15.57	Adj R-Squared	0.8611
C.V. %	17.42	Pred R-Squared	0.4876
PRESS	325.60	Adeq Precision	13.953

The "Pred R-Squared" of 0.4876 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.8611 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response tranformation, outliers, etc. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 13.953 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standart Error	95 % CI Low	95 % CI High	VIF
İntercept	15.59	1	1.21	12.72	18.46	
A-Pb kons. (mg/L)	3.50	1	0.96	1.23	5.77	1,00
B-GYFC kons. (g/L)	-7.04	1	0.96	-9.30	-4.77	1,00
AB	0.51	1	1.36	-2.70	3.72	1,00
A ²	-2.38	1	1.03	-4.81	0,056	1,02
B ²	2.34	1	1.03	-0.094	4,77	1,02

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 q_e \text{ (mg/g)} &= \\
 &+15.59 \\
 &+3.50 *A \\
 &-7.04 *B \\
 &+0.51 *A*B \\
 &-2.38 *A^2 \\
 &+2.34 *B^2
 \end{aligned}$$

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 q_e \text{ (mg/g)} &= \\
 &+19.00573 \\
 &+0.24306 \quad * \text{ Pb kons. (mg/L)} \\
 &-5.28198 \quad * \text{ GYFC kons. (g/L)} \\
 &+3.40000\text{E-}003 \quad * \text{ Pb kons. (mg/L)} * \text{ GYFC kons. (g/L)} \\
 &-9.50150\text{E-}004 \quad * \text{ Pb kons. (mg/L)}^2 \\
 &+0.25968 \quad * \text{ GYFC kons. (g/L)}^2
 \end{aligned}$$

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node. In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu. Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1. Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
2. Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
3. Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
4. Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

Optimizasyon

Kurşun için qe

Constraints Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Pb kons. (mg/L)	is in range	50	150	1	1	3
GYFC kons. (g/L)	is in range	2	8	1	1	3
qe(mg/g)	maximize	5.51	33.82	1	1	3

Solutions Number	Pb kons.(mg/L)	GYFC kons. (g/L)	qe (mg/g)	Desirability
1	131.57	2	25.9064	0.720 selected
2	131.11	2	25.9062	0.720
3	133.21	2	25.9035	0.720
4	121.97	2	25.8203	0.717
5	142.14	2	25.7984	0.717

5 Solutions found

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Pb İçin Son pH Anova Sonuçları

Response 3 Son pH

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum Of Square	df	Mean Square	F Values	p-Value Prop>F
Model	3.63	5	0.73	14.41	0.0014 significant
A-Pb kons. (mg/L)	0.52	1	0.52	10.25	0.0150
B-GYFC kons. (g/L)	2.33	1	2.33	46.16	0.0003
AB	0.13	1	0.13	2.64	0.1480
A ²	0.010	1	0.010	0.20	0.6677
B ²	0.61	1	0.61	12.17	0.0102
Residual	0.35	7	0.050		
Lack Of Fit	0.26	3	0.087	3.73	0.1178 not significant
Pure Error	0.093	4	0.023		
Cor Total	3.98	12			

The Model F-value of 14.41 implies the model is significant. There is only a 0.14% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, B² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 3.73 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 11.78% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Std. Dev.	0.22	R-Squared	0.9115
Mean	4.86	Adj R-Squared	0.8482
C.V. %	4.62	Pred R-Squared	0.4996
PRESS	1.99	Adeq Precision	13.596

The "Pred R-Squared" of 0.4996 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.8482 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response tranformation, outliers, etc. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 13.596 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standart Error	95 % CI Low	95 % CI High	VIF
İntercept	5.02	1	0.10	4.78	5.26	
A-Pb kons. (mg/L)	-0.25	1	0.079	-0.44	-0.066	1.00
B-GYFC kons. (g/L)	0.54	1	0.079	0.35	0.73	1.00
AB	-0.18	1	0.11	-0,45	0.083	1,00
A ²	0.038	1	0.085	-0.16	0.24	1,02
B ²	-0.30	1	0.085	-0.50	-0.096	1,02

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Son pH} &= \\
 &+5.02 \\
 &-0.25 *A \\
 &+0.54 *B \\
 &-0.18 *A*B \\
 &+0.038 *A^2 \\
 &-0.30 *B^2
 \end{aligned}$$

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı

Final Equation in Terms of Actual Factors:

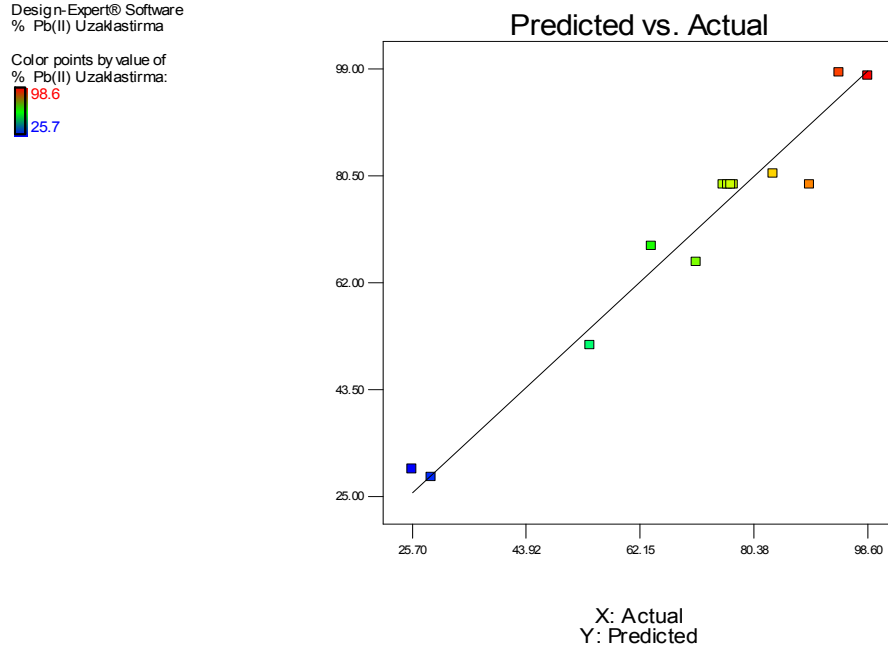
Son pH	=	
+3.34905		
-2.04895E-003		* Pb kons. (mg/L)
+0.63127		* GYFC kons. (g/L)
-1.21667E-003		* Pb kons. (mg/L) * GYFC kons. (g/L)
+1.52500E-005		* Pb kons. (mg/L) ²
-0.032986		* GYFC kons. (g/L) ²

The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node. In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu. Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

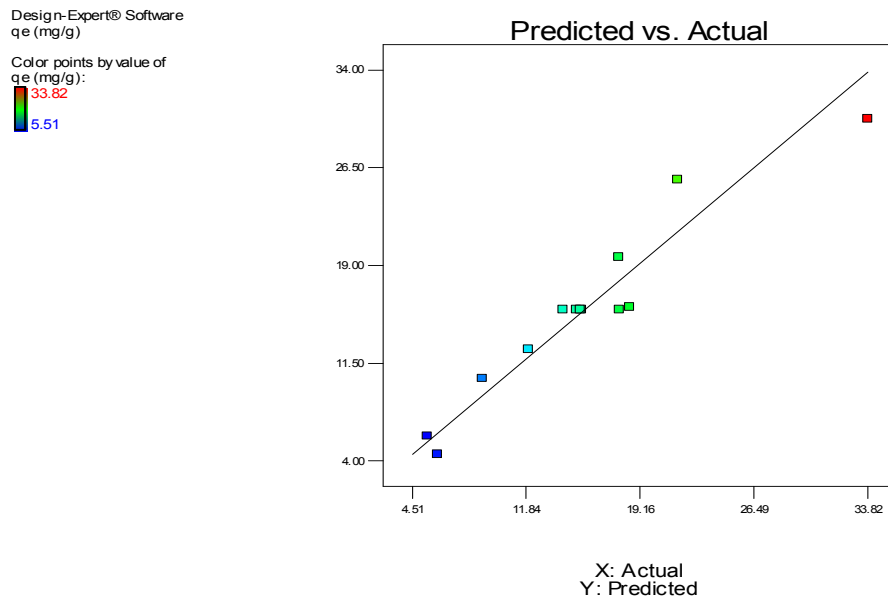
1. Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
2. Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
3. Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.
4. Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

EK-12. (Devam) Design-Expert 7.0 programı çıktısı



Şekil 12.3. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun % uzaklaştırmaya etkisinin deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin eşitlik eğrisi



Şekil 12.4. Pb(II) iyonu için Pb kons. ve GYFC konsantrasyonunun q_e'ye etkisinin deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin eşitlik eğrisi

EK-13. Box-Wilson tekrar deneylerinin istatistik analizi

Çalışmamamızın bu kısmında Box-Wilson tekrar deneylerinin istatistik analizi yapılmıştır. İstatistik analiz yapılırken ölçümlerin standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

- Dağılımın yaygınlığını gösteren ölçülerin en önemlisi STANDART SAPMA'dır.
- Standart sapma dağılımdaki her bir değer ortalamaya göre ne uzaklıkta olduğunu, diğer bir deyişle dağılımın ne yaygınlıkta olduğunu gösteren bir ölçüdür.
- Standart sapma büyüdükçe dağılım yaygınlaşır.
- Genel olarak, standart sapmanın küçük olması; ortalamadan sapmaların ve riskin az olduğunu, büyük olması ise; ortalamadan sapmaların ve riskin çok olduğunu göstergesidir.

Standart sapma aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$SS = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

SS: Standart sapma

X_i : i'nci ölçüm değeri

$\bar{x}$: n sayıda ölçümün ortalaması

n: ölçüm sayısı

Bu çalışmada Standart sapma değeri Microsoft Office Excel programı yardımıyla hesaplanmıştır.

EK-13. (Devam) Box-Wilson tekrar deneylerinin istatistik analizi

Çizelge 13.1. Bakır (II) için deneysel tasarım tekrar deneyleri sonuçları, Standart sapma değerleri ve ortalamaları
 GYFC T.B= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
 Ç.H= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

No	X ₁ Cu(II) kons. (mg/L)	X ₂ GYFC kons. (g/L)	% Cu(II) Uzak.	qe (mg/g)	Son pH
9	100	5	36,9	7,40	5,07
10	100	5	28,2	5,64	5,06
11	100	5	35,5	7,10	5,00
12	100	5	37,5	7,50	5,35
13	100	5	39,9	7,98	5,37
Standart sapma			4,43	0,89	0,18
Ortalama			35,6 ± 4,43	7,12 ± 0,89	5,17 ± 0,18

Çizelge 13.2. Kurşun (II) için deneysel tasarım tekrar deneyleri sonuçları ve Standart sapma değerleri
 GYFC T.B= 0,15-0,3 mm, T= 25 °C, Başlangıç pH= 2,
 Ç.H= 150 rpm, Temas süresi= 19 saat

No	X ₁ Pb(II) kons. (mg/L)	X ₂ GYFC kons. (g/L)	% Pb(II) Uzak.	qe (mg/g)	Son pH
9	100	5	75,5	15,1	4,90
10	100	5	76,2	14,24	5,00
11	100	5	89,3	17,9	4,92
12	100	5	77,1	15,4	5,02
13	100	5	76,7	15,3	5,28
Standart sapma			5,81	1,37	0,15
Ortalama			78,9 ± 5,81	15,6 ± 1,37	5,02 ± 0,15

Yapılan deneyler ve hesaplamalar sonucunda bulunan standart sapma değerleri istatistiksel açıdan kabul edilebilir değerlerdir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILDIRIM, Güven
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 23.05.1979 Safranbolu
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (505) 666 74 96
Faks : -
e-mail : guvenyildirim1979@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh.	2002
Lise	Karabük Demir Çelik Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-	MTA Genel Müdürlüğü	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce