

**İÇME SULARINDAN MANGAN VE ARSENİK
GİDERİMİNDE DOĞAL VE MODİFİYE
EDİLMİŞ ZEOLİTLERİN KULLANIMI**

**İNCİ ÖZKAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2014**

**T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SİVAS**

**İÇME SULARINDAN MANGAN VE ARSENİK GİDERİMİNDE
DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİTLERİN KULLANIMI**

İNCİ ÖZKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Ayten ATEŞ**

**SİVAS
Ocak-2014**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Doç. Dr. Ayten ATEŞ
Üye	Doç. Dr. Uğur SALGIN
Üye	Yrd. Doç. Dr. Gökçen AKGÜL

O N A Y

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2014

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu’nun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı toplantısında kabul edilen “Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisanüstü Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İÇME SULARINDAN MANGAN VE ARSENİK GİDERİMİNDE DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİTLERİN KULLANIMI

İnci ÖZKAN

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayten ATEŞ

2014

Doğal zeolit (NZ), Türkiye'nin Sivas-Yavu bölgesinden elde edilmiş ve iyon değişimi (NH_4NO_3) ile, NaOH ile alkali muamelesi ile ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanarak alüminyum yüklenmesiyle modifiye edilmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitler XRF, XRD, N_2 sorpsiyon, FTIR, NH_3 -TPD, partikül boyutu dağılımı, SEM ve TGA ile karakterize edilmiştir. Doğal zeolitin NH_4NO_3 muamelesi, NH_4^+ ile Na^+ ve Ca^{+2} katyonlarının iyon değişimi ve Fe^{+3} ve Mg^{+2} katyonlarının kısmi değişimi ile sonuçlanmıştır. Doğal zeolitlerin NaOH ile muamelesi zeolitlerin katyon içeriğinde önemli bir değişime neden olmamaktadır. Ancak, bu muamele doğal zeolitin belirgin miktarda dealüminasyona ve desilikasyonuna sebep olmaktadır. FTIR ve TGA sonuçları, NaOH ile muamele ile yapıda dekatyonizasyon, dealüminasyon ve desilikasyon ile birlikte zeolitin hidrofilik doğasını artırmaktadır. Bununla birlikte, örneklerin mangan sorpsiyonu, örneklerin hidrofilik doğasını artırmaktadır. İyon değişimi ve alüminyum yüklemesi örneklerin yüzey alanı, gözenek hacmini ve yüzeydeki asit merkezlerinin sayısını artırırken, NaOH ile alkali muamele desilikasyon, dealüminasyon ve sinterlemeden dolayı yapının kısmi çöküşü nedeniyle örneklerin yüzey alanı, gözenek hacmini ve yüzeydeki asit

merkezlerinin sayısını azalmaktadır. Tüm modifikasyonlar, iyon değişimi, alkali muamele, alüminyum yüklemesi, doğal zeolitlerin mangan ve arsenik adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Heterojen yüzeylerin varlığından dolayı, Freundlich izoterm modeli Mn(II) adsorpsiyonundan sağlanmış verilerle iyi uyum göstermiştir. As (V) adsorpsiyonu ise homojen yüzeylerde geçerli olan Langmuir izoterm model ile uyum göstermektedir. Katyonların adsorpsiyon izotermeleri arasındaki bu farklılık, Mn(II) ve As (V)'in zeolitın farklı iyon değişim merkezlerinde adsorpsiyonun bir sonucu olabilmektedir.

Anahtar kelimeler: Doğal zeolit; Mangan; Dealüminasyon; Desilikasyon; Adsorpsiyon; Mangan; Arsenik

ABSTRACT

MASTER OF SCIENCE THESIS

USING NATURAL AND MODIFIED ZEOLITES FOR REMOVAL OF MANGANESE AND ARSENIC FROM DRINKING WATER

İnci ÖZKAN

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Associate Prof. Dr. Ayten Ateş

2014

The natural zeolite (NZ) was obtained from Sivas- Yavu of Turkey and modified by ion-exchange (NH_4NO_3), alkali treatment using NaOH and addition of aluminum using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. The natural and modified samples were characterized by XRF, XRD, N_2 sorption, FTIR, NH_3 -TPD, particle size distribution, SEM and TGA. Ion-exchange with NH_4^+ of NZ results in the exchange of the Na^+ and Ca^{+2} cations and the partial exchange of the Fe^{+3} and Mg^{+2} cations. While the treatment of the NZ with NaOH leads to insignificant change of almost all cations, it causes significant dealumination and desilication of the NZ. FTIR and TGA results showed that decationisation, dealumination and desilication give rise to a decrease in hydrophilic nature of NZ. However, manganese sorption of samples increases their hydrophilic nature. Ion exchange and aluminum introduction increases surface area and pore volume of samples as well as surface acidity, whereas alkali treatment with NaOH decreases them due to partial collapse of structure with significant desilication and dealumination and sintering. All modifications, ion exchange, alkali treatment, aluminum introduction, increase the manganese and arsenic sorption capacity of natural zeolites. The Freundlich isotherm model was best fitted to the isotherm data obtained from Mn(II) sorption due to a heterogeneous surface existence. The Langmuir isotherm was best fitted to the

isotherm data obtained from As (V) sorption due to a homogenous surface existence. The differences between the isotherms of Mn(II) and As (V) may be a result of different of sorption sites responsible for the sorption of Mn(II) and As (V)

Keywords: Natural zeolite; Manganese; Dealumination; Desilication; Sorption; Manganese; Arsenic

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyip, her aşamada yanımda olan, çalışma şartlarıma hoşgörü göstererek tezimi bugünlere getirebilmemi sağlayan, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayten ATEŞ'e en derin duygularla teşekkür ederim.

Yüksek Lisans maratonumda en büyük yardımcım ve destekçim sevgili eşime yardımları, sabrı ve özverisinden dolayı çok teşekkür ederim.

Kızım Ceren İpek'e bu yoğun günlerimde gösterdiği sabrından dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında emeklerini üzerimde hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı yapabilmem için gerekli ortamı sunarak, büyük katkı sağlayan, Sivas Belediyesi Su ve Kanalizasyon İşleri Müdürlüğü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x

1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Zeolitler	5
2.1.1 Zeolitlerin kristal kimyası.....	6
2.1.2 Zeolitlerin fiziksel özellikleri	7
2.2 Klinoptilolit	9
2.3 Mordenit	9
2.4 Zeolitlerin Uygulamaları	11
2.5 Türkiye'de Zeolitler	11
2.6 Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri.....	12
2.7 Zeolitlerin İyon Değişim Özelliği.....	13
2.8 Zeolitler İle Ağır Metal Giderimi	14
2.8.1 Ağır metal giderimini etkileyen faktörler	14
2.9 Adsorpsiyon.....	19
2.9.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	20
2.9.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	21
2.9.3 Adsorpsiyon Mekanizması	24
2.9.4 Termodinamik Parametlerin Belirlenmesi.....	28
2.10 Sulu Çözeltilerden Mangan ve Arsenik Giderimi	28
2.10.1 Mangan	28
2.10.2 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Sağlık Etkileri.....	29

3.	LİTERATÜR ÖZETİ	32
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	39
4.1	Kullanılan Malzemeler	39
4.2	Adsorbentlerin Karakterizasyonu	39
4.3	Adsorpsiyon çalışmaları	40
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	42
5.1	Örneklerin XRD Çalışması.....	42
5.2	SEM Görüntüleri ve Partikül Boyutu Dağılımı	43
5.3	X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) Analizleri.....	44
5.4	Örneklerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı.....	45
5.5	Amonyakın Sıcaklık Programlı Desorpsiyonu (NH ₃ – TPD) analizleri	48
5.6	Örneklerin Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri	49
5.7	Örneklerin Termografimetrik Analizi (TGA).....	52
5.8	Doğal ve Modifiye Edilmiş Zeolitler ile Mangan Adsorpsiyonu	54
5.9	Doğal ve Modifiye Edilmiş Zeolitler ile Arsenik Adsorpsiyonu	59
6.	SONUÇLAR	64
7.	KAYNAKLAR	66
8.	ÖZGEÇMİŞ	76
9.	EKLER	77
Ek.1	Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin sulu çözeltilerde zamanla pH değişimi	77
Ek.2	AL-NZ Yüzeyinde As(V)'in Adsorpsiyonu için izoterm hesapları.....	77

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1.1 Çeşitli doğal zeolitlerde ağır metallerin adsorpsiyonu	2
Tablo 2.1.Bazı zeolitlerin kristal yapıları ve kimyasal özellikleri (Gottardi, 1978)	8
Tablo 2.2.Türkiye’de bugüne kadar tespit edilmiş zeolit tip ve miktarları.....	12
Tablo 2.3 Woods ve Gunter (2001) ^a , Semmens ve Seyfarth (1978) ^b ’in çalışmalarında rapor edilmiş bazı katyonların özellikleri	18
Tablo 2.4 Mn için içme suyu standartları	29
Tablo 2.5 As için içme suyu standartları	29
Tablo 3.1 Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi	36
Tablo 3.2 Farklı adsorbentler için maksimum arsenik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	37
Tablo 3.3 Farklı adsorbentlerin mangan adsorpsiyon kapasiteleri	38
Tablo 5.1 Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin bileşimi	45
Tablo 5.2. Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin yüzey özellikleri	46
Tablo 5.3. Herbir dehidratasyon adımıda örneklerden su moleküllerinin bağıl kayıp yüzdesi	54
Tablo 5.4. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin Mn adsorpsiyon kapasitesi	56
Tablo 5.5. Adsorbentlerin Mn(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi	59
Tablo 5.6. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin yüzeyinde adsorpsiyon yüzdesi üzerine pH’ın etkisi	60
Tablo 5.7 Adsorbentlerin As (V) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi	63
Tablo E.1 Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin sulu çözeltilerde zamanla pH değişimi	77
Tablo E.2 Langmuir hesaplamaları için veriler	77
Tablo E.3 Freundlich hesaplamaları için veriler.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Zeolitlerin ağ yapısı (Valdes vd., 2006)	7
Şekil 2.2 Bir gözenek içersinde Mordenit spreyleri	10
Şekil 2.3. Yeryüzünde arsenik döngüsü.....	31
Şekil 5.1 Doğal ve Modifiye zeolitlerin XRD örnekleri.....	42
Şekil 5.2 Doğal ve modifiye örneklerin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 5.3 Doğal ve modifiye zeolitlerin partikül boyutu dağılımı	44
Şekil 5.4. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) ve doğal ve modifiye zeolitlerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımı (b)	47
Şekil 5.5 Doğal ve modifiye örneklerin NH ₃ -TPD analizi	49
Şekil 5.6 Doğal ve Modifiye zeolitlerin FTIR Spektrumları	51
Şekil 5.7 Doğal ve Al yüklenmiş zeolitlerin TGA eğrileri	53
Şekil 5.8. NZ(a) ve Al-NZ(b)' nin Mn ⁺² başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ortam sıcaklığında zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi.....	57
Şekil 5.9. NZ (a) and Al-NZ (b) adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç Mn ⁺² konsantrasyonunun sıcaklığının bir fonksiyonu olarak gösterimi -NZ için 4 st kalma süresi ve NZ-Al için 24 st kalma süresi.....	58
Şekil 5.10 NZ (a) ve Al-NZ (b)'nin başlangıç As (V) derişiminin bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon kapasitesi.	61
Şekil 5.11 NZ (a) ve Al-NZ (b)'nin başlangıç As (III) derişiminin bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon kapasitesi.	62
Şekil E.1 AL-NZ yüzeyinde As(V)'in adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi.....	78
Şekil E.2 AL-NZ Yüzeyinde As(V)'in adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a_{RP}	: Redlich-Peterson İzoterm sabiti (L/mg)
A	: Çözeltideki çözünen madde
A	: Metal iyonunun alanı (m^2)
A_T	: Temkin izoterm sabiti
AX	: Adsorpsiyon bölgelerine bağlanmış olan çözünen madde
b	: Langmuir sabiti
b_T	: Temkin izoterm sabiti
C	: Herhangi bir t anında çözeltideki metal derişimi
C_{BS}	: BET izoterminde bütün tabakalar doyduğunda çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimi (mg/L),
C_0	: Başlangıç metal iyonu derişimi (mg/L)
C_d	: Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimi (mg/L)
C_t	: Herhangi bir t anında çözeltide bulunan metal derişimi (mg/L)
C_X	: Tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi
E_a	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
K_{ads}	: Adsorpsiyona ait denge sabiti
K_B	: BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterm sabiti
K_f	: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti
k_0	: Sıcaklığa bağlı faktör (g/ mg dak)
k_p	: Tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/ g. dak ^{0.5})
k_1	: Birinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabiti
K_{RP}	: Redlich-Peterson İzoterm sabiti (L/g)
m	: Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)
n	: Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu sabiti
N	: Avagadro sayısı ($6,02 \times 10^{23}$) (1/mol)
M	: Metalin molekül ağırlığı (g/mol)

q_d	: Dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan metal miktarı (mg/g adsorbent)
q_{max}	: Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan metal miktarı (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol-K)
S	: Spesifik yüzey alanı (m^2/g adsorbent)
T	: Sıcaklık (K)
X	: Adsorbentin adsorpsiyon bölgeleri
X	: Çözeltiden adsorplanan metal derişimi
X_{ads}	: Adsorbent üzerinde adsorplanmış olan metal miktarı (mg)
X_{son}	: Desorpsiyon işlemi sonunda ortama geri bırakılan metal miktarı (mg)
X_T	: adsorbent yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin maksimum derişimi
V_0	: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak)
β	: Redlich-Peterson İzotermi üs değeri
DL	: Dış kütle transfer katsayısı (cm/dak)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değışimi (J/mol)
ΔH	: Entalpi değışimi (J/mol)
ΔS	: Entropi değışimi (J/molK)

1. GİRİŞ

Su kaynaklarında çoğunlukla ağır metallere rastlanmaktadır. Bu metaller ya kaya ya da topraktan suya çözünmekte ya da değişik ticari aktiviteler sonucunda suya sızmaktadır. Bu aktiviteler, tarım, boya, pigment, maden, metalürji, elektrolizle kaplama, kullanılmış katalizör gibi sıralanabilir. Hg, Pb, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni, Co, Mn gibi ağır metaller toksik özelliğe sahip olup, insan sağlığı ve çevreye zararlı etkilere sahiptir. Bu nedenle, bu metallerin içme su kaynaklarından ve endüstriyel atıklardan ayrımı zorunludur.

Ağır metallerin gideriminde en çok uygulanan yöntem kimyasal çöktürmedir. Bu yöntem oldukça ucuz ve basit olmasına rağmen, uzaklaştırılan atığın geniş bir hacme sahip olması büyük bir dezavantajdır. Alternatif geri kazanma prosesleri; membran filtrasyonu, iyon değişimi, karbon adsorpsiyonu, ve birlikte çöktürme ya da adsorpsiyondur (Bailey vd., 1999). Ağır metallerin gideriminde düşük maliyetli proseslerin ya da yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip sorbentlerin seçimi gereklidir. Doğada bol miktarda bulunan doğal malzemeler, endüstriden ya da tarımdan gelen atık malzemeler ucuz adsorbent olarak kullanılabilir. Bunlardan en çok kullanılanları aktif karbon (Pollard vd., 1992) kil mineralleri (Aguiar vd., 2002, Crini, 2006) biyo malzemeler (Crini, 2005), zeolitler (Babel ve Kurniawan, 2003, Hedstrom vd., 2001), ve bazı endüstriyel katı atıklar (Wang vd., 2006, Wang vd., 2008) gibi adsorbentlerdir. Bu adsorbentler arasında zeolitler, iyon değişim malzemesi olarak bilinmekte olup, bulundukları yörelere göre yapılarındaki kalsiyum ve sodyum ile yük dengesini sağlamaktadır. Bu iyonlar, çözeltide metal katyonları ile kolayca değişmektedir (Breck, 1974).

Tablo 1.1’de görüldüğü gibi sudaki ağır metallerin gideriminde doğal zeolitlerin kullanımı çeşitli gruplar tarafından incelenmiştir (Cincotti vd., 2006, Oter vd., 2007, Ali vd., 2004, Ayuso vd., 2003, Gedik vd., 2008, Gedik ve İmamoğlu, 2008, Bosso ve Enzvelier, 2002, Türkman vd., 2004, Monter vd., 2007, Sprynskyy vd., 2006, Kowalczyk vd., 2006, Erdem vd., 2004, Bosco vd., 2005). Bazı yazarlar, doğal zeolitlerin, ağır metallerin ayırımında yüksek seçimliliğe sahip olduğunu rapor etmiştir (Misaelides vd.1998, Kesreaoulouki vd., 1993, Inglezakis vd.,1999, Jacobs vd.,1999). Hem ucuz, hem de doğada bol miktarda bulunan doğal zeolitler sudan ağır metallerin ayırımında adsorbent olarak büyük potansiyele sahiptir. Zeolitlerin iyon değişimini, adsorpsiyon kapasitesini ve iyon seçimliliğini, zeolitin kristal formu, yapılarında yer alan alkali ve toprak alkali katyonlar, Si/Al oranı ve parçacık boyutu etkilemektedir.

Tablo 1.1 Çeşitli doğal zeolitlerde ağır metallerin adsorpsiyonu

Malzeme	Metal	Adsorpsiyon kapasitesi (meq/g)	Kaynak
Sardinian klinoptiloliti	Cu ⁺² Cd ⁺² Pb ⁺² Zn ⁺²	0.34 0.05–0.19 0.27–1.2 0.1	(Cincotti vd., 2006)
Türk klinoptiloliti	Pb ⁺² Zn ⁺² Cu ⁺² Ni ⁺²	0.299–0.730 0.108–0.251 0.022–0.227 0.017–0.173	(Oter vd., 2002)
Doğal filipsit	Pb ⁺²	0.234–0.345	(Ali vd., 2007)
Doğal klinoptilolit	Cr ⁺³ Ni ⁺² Zn ⁺² Cu ⁺² Cd ⁺²	0.237 0.068 0.106 0.186 0.082	(Ayuso vd., 2003)
Klinoptilolit	Cd ⁺²	0.12–0.18	(Gedik ve İmamoğlu vd., 2008)
Skolesit	Pb ⁺² Cu ⁺² Zn ⁺² Ni ⁺² Co ⁺² Cd ⁺²	0.056 0.130 0.064 0.031 0.0078 0.0032	(Bosso ve Enzweiler, 2002)
Bigadiç klinoptiloliti	Pb ⁺² Zn ⁺² Cd ⁺²	0.222 0.734 0.0053	(Türkman vd., 2004)
Meksika klinoptilolit	Pb ⁺²	1.4	(Monter vd., 2007)
Ukrayna klinoptilolit	Pb ⁺² Cu ⁺² Ni ⁺² Cd ⁺²	0.134 0.405 0.222 0.0375	(Sprynskyy vd., 2006)
Türk klinoptiloliti	Co ⁺² Cu ⁺² Zn ⁺² Mn ⁺²	0.448 0.282 0.263 0.153	(Erdem vd., 2004)
Brezilya skolesit	Cr ⁺³ Ni ⁺² Cd ⁺² Mn ⁺²	5.81 2.08 1.78 4.00	(Bosco vd., 2005)

Zeolitler alkali ve toprak alkali katyonlarla (Na⁺, K⁺, Ca⁺² ya da Mg⁺²) değişebilen kristal formuna sahip, hidratlanmış alüminosilikatlar olarak tanımlanabilir (Erdem vd., 2004, Doula, 2006, Inglezakakis vd., 2002). Metal giderimi ve kirlilik kontrolü gibi alanlarda düşük maliyetli ve iyon değiştirici özelliğe sahip bu zeolitler büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemelerin adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek, mekanik ve

kimyasal direncini artırmak için çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanmaktadır. Bunlardan amonyum ve asit ile muamele, buharla ve yüksek sıcaklıkta muamele gibi işlemler Sivas-Yavru ve Manisa-Demirci zeolitlerine bizim önceki çalışmamızda (Ateş vd., 2012) uygulanmıştır.

Zeolitin yapısı, kristaller arasına maddelerin geçişine izin vermektedir. Fakat bu geçiş, zeolitin gözeneklerinin çapı (Rabo, 1976) ve parçacık boyutu ile sınırlıdır. Belirli molekül boyutuna sahip moleküller, zeolitin yapısına bağlı olarak gözeneklere difüzlenebilirler. Bu açıdan zeolitler gözenek çaplarına göre sınıflandırılabilirler: Çok geniş gözenekli zeolitler ($\theta \geq 9 \text{ \AA}$), geniş gözenekli zeolitler ($9 \text{ \AA} > \theta > 6 \text{ \AA}$), orta gözenekli zeolitler ($6 \text{ \AA} > \theta > 5 \text{ \AA}$) ve küçük gözenekli zeolitler ($5 \text{ \AA} > \theta > 3 \text{ \AA}$).

Zeolitlerin katyon değişim kapasitesi Si/Al oranının da bir fonksiyonudur. Bu kapasite değişim için birim kütle ya da hacim başına katyonların sayısı olarak ifade edilir. Ayrıca zeolitte bulunan katyonların pozisyonundan dolayı etkin gözenek çapı katyonun tipine göre değişebilir. Potasyum (K^+) katyonu bulunduğunda, gözenekğin etkin çapı yaklaşık $3 \text{ \AA}$ olur ve zeolit 3A olarak adlandırılır. Katyon sodyum (Na^+) ise açıklık $4 \text{ \AA}$ olur ve zeolit 4A olarak adlandırılır. Zeolitteki yükler kalsiyum (Ca^{2+}) ile dengelenmiş ise, çap $5 \text{ \AA}$ olur ve zeolit 5A olarak adlandırılır. Bu malzemelerin her biri endüstriyel uygulamalarda suyun yumuşatılmasında iyon değiştirici ve adsorbent olarak kullanılmaktadır.

Zeolitlerin kristal büyüklüğünün 200 nm 'den küçük değerlere kadar azaltılması yüksek dış yüzey alanına ve indirgenmiş difüzyon yol uzunluğuna neden olmaktadır. Bu özellikler zeolitlere çeşitli moleküllere karşı etkin adsorpsiyon davranışı sağlamaktadır (Tosheva vd., 2005, Corma, 1997). Bu nedenle, nanozeolitlerin sentezi geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Ortak yaklaşım, sulu fazda gerçekleştirilen zeolit sentezinin modifiye edilmesidir. Jel bileşimi, ortam sıcaklığı, kristalizasyon zamanı ve yaşlanma zamanı gibi parametrelerin ayarlanmasıyla nanozeolit sentezlenebilir (Tosheva vd., 2005).

Bu çalışmada doğal zeolitlerin NaOH ile muamelesi ile zeolit 4A ve klinoptilolit yönünden zengin doğal zeolitler ve bir alüminyum kaynağı, $Al_2(SO_4)_3$ ve NaOAl, kullanılarak nanozeolit A sentezi gerçekleştirilecektir. Sentezlenmiş zeolitlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı karakterizasyon teknikleriyle (XRD, XRF, N_2 sorpsiyonu, FTIR, SEM/TEM, NH_3 -TPD) incelenecektir.

Nanozeolitlerin adsorpsiyon özellikleri sulu çözeltilerden arsenik (As (III) ve As (VI)) ve Sivas şehir içme suyunda yüksek derişimde bulunan Mn (II) gibi metallerin gideriminde test edilecektir.

Mangan yerkabuğunda oldukça bol bulunan bir metaldir ve yer altı sularında manganın derişimi, bulundukları bölgelerdeki kayaların tipine göre değişmektedir. Ayrıca, mangan metalürjik proseslerden, çeşitli kimyasal üretim proseslerinden, seramiklerden, pillerden, pigmentlerden ve boyalardan yer altı sularına sızabilmektedir. Mangan yeraltı sularında Mn(II) olarak bulunmakta ve organlarda yaptığı tahribatlardan dolayı bir kirletici olarak göz önüne alınmaktadır. Ülkemizde içme sularında maksimum mangan seviyesi Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) kabul ettiği değer ile aynı olup 0.05 mg/L'dir. Mangani bu düzeye indirmek için uygulanan yöntem potasyum permanganat, klor, hipoklorit, klorin dioksit ya da ozon gibi güçlü oksitleyici kimyasalların kullanımıdır (Teng vd., 2001). Adsorpsiyon, ekonomik ve kolay bir proses olduğundan bu proseslere bir alternatif oluşturmaktadır. Doğal zeolitler gibi ucuz ve bol bulunan adsorbentlerle bu metal düşük maliyetle uzaklaştırılabilir.

Her yerde rastlanabilen arsenik iyonunun insanlar için toksik ve kanserojen olduğu herkes tarafından bilinmektedir. 50 µg/L'den yüksek derişimlerde arsenik içeren suları içen insanların kanserden ölme riski yüksektir (Smith vd.,1992). Son zamanlarda, arseniğin insan sağlığı üzerine kronik olarak zehirleme etkileri düşük derişimlerde de gözlenmiştir (Hindmarsh vd., 2000, Tchounwou vd., 2004) Ayrıca, inorganik arsenik türlerinin organik arsenik türlerinden 100 kat daha toksik olduğu bulunmuştur (Nagy vd.,1983, Fowler, 1994). Bu sıralanan risklerinden dolayı, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından izin verilen arsenik sınırı 0.01 mg/L'dir. Bu nedenle, su kaynaklarındaki hem organik hem de inorganik arsenik türlerinin uzaklaştırılması zorunlu olup, ucuz ve kolay işletilebilen yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu proseslerden biri de sulu çözeltilerden ucuz bir adsorbentle arseniğin adsorpsiyonudur.

Bu çalışmada Türkiye'nin Sivas-Yavru bölgesinden sağlanan doğal ve bunların modifiye edilmiş (sodyum hidroksit ile muamele, amonyum ile iyon değişimi ve alüminyum yüklenmiş) ve partikül boyutu nano boyuta indirgenmiş zeolitler yüzeyinde mangan ve arseniğin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen sıcaklık, metal derişimi, adsorbent miktarı ve adsorbentin türü gibi işletim parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyondan elde edilen sonuçlar temel alınarak her bir adsorbent için kinetik ve termodinamik sabitler hesaplanmıştır. Adsorpsiyonda kullanılan her bir adsorbentin kimyasal bileşimi ve yapısal özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleriyle (XRF, BET, XRD, SEM/TEM, FTIR, N₂ sorpsiyonu, NH₃-TPD ve partikül boyut dağılım analizi) incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Zeolitler

"Zeolit" kelime olarak "Kaynayan Taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılması nedeni ile bu isim verilmiştir (DPT Raporu, 1996). Zeolitler K, Na, Ca, Mg (potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum) gibi alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alüminosilikatlerdir. Kuvars ve feldispatlar gibi tektosilikat ailesinin üyesidirler ve SiO_4^{4-} tetraederlerinin üç boyutlu dizilimi ile oluşurlar. Zeolit mineralleri birbirleriyle ilişkili katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulan ve birbirine bağlı boşlukların çevrelediği kafes sisteminde bir yapıya sahiptirler.

Zeolit grubu mineraller, doğal olarak meydana gelmiş olan 40'dan fazla türü kapsamaktadır ve silikat içeren minerallerin en geniş grubu olma özelliğini taşımaktadır (Tsitsishvili vd., 1992). Zeolitlerin oluşum ortamları üzerine yapılan ilk çalışmalar bunların tuzlu alkali göller, alkali topraklar, derin deniz tortulları, düşük sıcaklıkta açık hidrolojik ve jeotermal sistemlere bağlı olduğunu göstermiştir (Wirsching ve Höller, 1989). Tortul kayalardaki zeolitlerin çoğu volkanojenik tortulların çökmesinden sonra volkanik camın gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Bunun dışında ender de olsa kil mineralleri, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (İleri, 1978). 1960'lardan önce, zeolit mineralleri asıl olarak bazalt, andezit ve diğer volkanik kayalarda, hidrotermal damar ve oyuklarda bulunmaktaydı. Bu şekilde yerleşmiş zeolitlerde çok iyi şekillenmiş kristaller bulunmaktadır. Ancak bu oyuk ve boşlukların çok küçük boyutta olmaları, burada bulunan zeolitlerin kaynak olarak kullanımını engellemektedir. Bilinen tüm zeolitler, hidrotermal oyuk ve boşluklarda bulunmuştur. Ancak sonraki yıllarda ilk olarak Japonya'da daha sonra A.B.D ve Avrupa ülkelerinde zeolitlerin geniş dağılımının asıl sedimanter kayalarda olduğu saptanmıştır. Bulunan bu zeolitler, tabaka halindedir ve ilk bulunanlardan önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Tsitsishvili vd., 1992).

Araştırmalar sonucunda zeolitlerin başlıca özelliklerinin yüksek iyon değişim kapasitesi, yüzeye adsorplama, gözenekli kafes yapısında olmaları, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozunmadan su alıp vermeye uygunluğu (dehidratasyon ve rehidratasyon), düşük yoğunluklu olmaları ve silis bileşimine sahip olmaları olduğu belirlenmiştir (İleri, 1978, Çerikçioğlu, 1997).

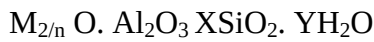
2.1.1 Zeolitlerin kristal kimyası

Zeolitler, kristal yapıları bozunmadan su alıp verme ve iyon değiştirme özelliğine sahip, boşlukları su molekülleri ve iyonlar tarafından doldurulan alüminyum silikat bir iskelet yapısına sahiptirler.

Zeolit çatısının esas yapı bloğu tetrahedrandır. Merkezi, dikey olarak dört oksijen atomu ile bir silisyum veya alüminyum atomu tarafından doldurulmuştur. Bu dörtyüzlülerin merkezinde Si^{+4} iyonları yer alır. Eğer her bir dörtyüzlünün merkezi kation olarak yalnızca Si^{+4} ihtiva ederse yapı elektriksiz olarak nötraldir ve silisyum-oksijen oranı $\text{Si}/\text{O}=2/1$ şeklindedir. Çünkü oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendisini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değeri kalır ve bu da başka bir silisyum iyonu ile birleşir (Kuleyin, 1999). Genelde zeolit yapılarında Si^{+4} bazen Al^{+3} iyonu ile yer değiştirmiş durumda olmaktadır. Bu durum yapıda yük bozukluğuna neden olur. Yük dengesi yapının herhangi bir yerinde Na^+ , Ca^+ , K^+ vs. gibi iki veya tek değerlikli kation bulundurulması korunur (Acun, 1996).

Kanallardaki kationlar kolaylıkla yer değiştirebilirler ve bundan dolayı "yer değişebilir" ya da "extra çatı" kationları olarak isimlendirilirler.

Yukarıda anlatılanların ışığında bir zeolitin tipinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir:

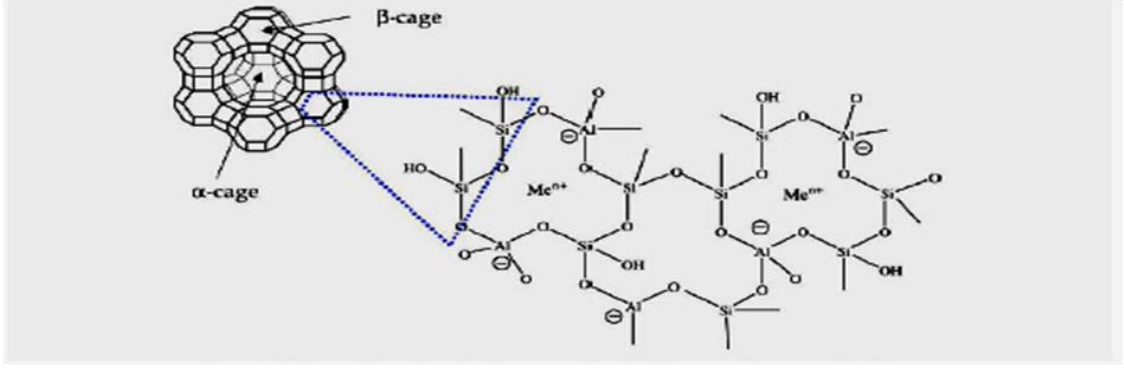


Burada; M; herhangi bir alkali (Na^+ , K^+) veya toprak alkali (Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , Sr^{++}) kasyonu, n; kationun değeri, X; 2'den 10'a kadar değişebilen sayılar ve Y; 2'den 7'ye kadar değişebilen sayılardır (Tsitsishvili vd., 1992).

Bazı doğal zeolitlerin kristal yapıları ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir (Gottardi, 1978).

Zeolitler sentetik veya doğal oluşmuş alümina silikat mineralleri olarak kategorize edilebilirler. Doğal zeolitler sentetik olanlara göre düşük maliyetli olmaları nedeniyle tüm dünyada daha çok ilgi çekmektedir.

Zeolitler tectosilikatler ailesine ait hidratlı alüminosilikatlerdir. Uzaysal ağ yapısı genel oksijen atomlarının katılmasıyla oluşmuş $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ ten meydana gelmiş tetrahedronlardan oluşmuştur. Yapısal olarak izomorf bazı Al^{+3} atomlarının Si^{+4} atomları ile değişimi negatif yüklü bir yapı oluşturur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Zeolitlerin ağ yapısı (Valdes vd., 2006)

Zeolitlerin dörtyüzlü kafes sistemleri kararlı bir yapı göstermektedir. Bu kararlılık zeolitlere sulu koşullar altındaki minerallerden farklı bir özellik kazandırmaktadır (Gottardi, 1978).

2.1.2 Zeolitlerin fiziksel özellikleri

Volkanik kayalarda, bunların damar ve oyuklarında, höylendit, stilbit, analsim, natrolit, şabazit ve diğer zeolitlerin tek kristalleri bulunmaktadır. Boyutları genelde birkaç santimetredir, bazen 15–20 cm'ye ulaşmaktadır. Zeolitlerin boşluk boyutları ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri, zeolitlere önemli fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Zeolitler iki kristalin birleşmesi ile oluşmaktadır. Bazı zeolitler çapraz şekillenmiş çiftler şeklinde görülür. Bu çift yapı genellikle şabazit kristallerinde görülmektedir. Eriyonit gibi natrolit grubu mineraller ise iğne ve diken biçiminde dağılmış kümelerden oluşur. Mordenitler ise, karmaşık, lifli ve kalın kümelere sahiptirler.

Zeolitler, düşük kırılma indisleri ile tanımlanmaktadırlar. Zeolitler genellikle renksiz veya beyaz olmasına karşılık bazen demirhidroksitler gibi safsızlıkların bulunmasına bağlı olarak sarı, kahverengi veya kırmızı da olabilirler. İyon değişmiş zeolitlerin rengi numunenin su ile bileşik meydana getirme derecesine bağlıdır. Birçok kobalt içeren zeolit suyu verdiği durumda mavi, tekrar suyu aldığı anda ise leylak rengi veya kırmızı renktedir (Tsitsishvili vd, 1992).

Tablo 2.1. Bazı zeolitlerin kristal yapıları ve kimyasal özellikleri (Gottardi, 1978)

Na-Al silikat	Kristal yapısı	Kimyasal bileşimi	Boşluk Çapı(Å)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Oranı
Analsim	Kübik	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆).16H ₂ O	2.6	3.6-5.8
Filipsit	Ortorombik	(Ca _{0.5} .Na.K) ₆ (Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂).12H ₂ O	4.2-4.4	2.8-4.8
Klinoptilolit	Monoklinal	Na ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂).24H ₂ O	≈4.7	8.5-10.5
Stilbit	Monoklinal	Na ₂ Ca ₄ (Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂).34H ₂ O	4.1-6.2	3.0-7.7
Eriyonit	Hegzagonal	(K ₂ .Ca.Mg.Na ₂) _{4.5} (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂).27H ₂ O	3.6-4.8	5.8-7.4
Foyasit	Kübik	Na ₁₂ Ca ₁₂ Mg ₁₁ (Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₃₈₄).235H ₂ O	7.4	4.2-4.6
Mordenit	Ortorombik	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆).24H ₂ O	6.7-7.0	8.2-10.0
Natrolit	Ortorombik	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀)16H ₂ O	2.6-3.9	2.8-3.2

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri de bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Mikro pencerelerle birleşerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır. Genellikle, 350°-400°C'de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir (Flanigen ve Mumpton, 1981). Zeolitler, diğer mikro gözenekli yüzey adsorplayıcılarından (silika jel, aktif karbon ve alumina gibi) farklı olarak, homojen bir mikropencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu nedenle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. İşte bu özelliklerinden dolayı, zeolitlere, "moleküler elek" adı da verilmektedir (Flanigen ve Mumpton, 1981).

Bir gaz veya sıvı ile temas eden dehidrate zeolitın gözenekleri bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay, diğer adsorbentlerden farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmı basınçlarında bile mümkündür (Çerikcioğlu, 1997). Diğer bir önemli özelliği de,

adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere göre sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır (Ülkü ve Turgut, 1991). Zeolitlerin adsorbent olarak kullanılmaları genelde iki ana grupta toplanabilir. Bunların birincisi arıtma, ikincisi ise ayrışma işlemleridir (Kuleyin, 1999). Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüzeye tutunmadan çok, mikro gözeneklerin doldurulması biçiminde düşünülmelidir (Çerikcioğlu, 1997).

2.2 Klinoptilolit

Zeolitlerin doğal olarak oluşmuş 40'tan fazla çeşidi vardır (Tsitsishvili vd., 1992). Fakat sadece şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferit, filipsit, mordenit ve analsim içeren türleri yeterli saflıkta ve miktarda doğada bulunduklarından kullanılabilirler (Zamzow vd., 1990, Cincotti vd., 2001). Klinoptilolit doğada en bol bulunan hölandit grubuna ait bir zeolittir. Klinoptilolit yapısı 700 °C sıcaklıklara kadar stabildir (Çulfaz ve Yağız, 2004). Diğer doğal zeolitlere göre hölandit yapısına doğada çok daha fazla rastlanmaktadır.

Klinoptilolitin yapısı, iki tane ana 10-halka kanalında ve iki tane 8-halka kanalı içinde olmak üzere dört tane katyonik yüzeyden oluşmaktadır (Trgo ve Peric, 2003). Genel olarak klinoptilolit asidik ortamda kararlı fakat bazik ortamda kararsızdır (Malliou vd., 1992). Gözenekliliğe göre kıyaslama yapıldığında klinoptilolit iki şekilde karakterize edilebilir: Mikro gözenekli zeolitler, mezo ve makro gözenekli zeolitlerdir. Zeolitin gözenek büyüklüğü, kaya içindeki diğer mineral tanelerin bulunmasıyla ve kaya içindeki düzgün yapısal dağılımdan etkilenmektedir (Kowalczyk vd., 2006).

2.3 Mordenit

Mordenit, Ullmann'ın Endüstriyel Kimya Ansiklopedisi (2005)'ne göre, en bol bulunan altı zeolitten biridir ve ticari olarak kullanılmaktadır.

Mordenitin kimyasal formülü $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$ 'dir . İlk olarak Henry How tarafından 1864 yılında tanımlanmıştır. Adını ilk olarak bulunduğu küçük bir topluluk olan Fundy körfezi boyunca Morden bölgesinden (Nova İskoçya, Kanada) almıştır.

Mordenit ortorombiktir (a, b, c eşit değil ve tüm açılar 90 derece). Mordenitin yapısı lifli, agrega, kitle ve dikey çizgili prizmatik kristaller halinde kristalize olmaktadır. Bunlar, renksiz, beyaz veya hafif sarı ya da pembe olabilirler. Bu, Mohs

sertlik 5 ve 2.1 g/cm³, arasında bir yoğunluğa sahiptir. Gelişmiş kristaller oluşturdıklarında saç benzeri yapılar oluşturmaktadırlar.

Mordenitin moleküler yapısı bağlantılı silikat ve alüminat tetrahedra (dört oksijen atomu içeren, merkezi bir silikon veya alüminyum atomu, bir üçgen piramit noktalarına yerleştirilmiş) şeklindeki beş elemanlı halkaların zincirlerini içeren bir çerçevedir. Silikon atomlarının alüminyum atomlarına oranının yüksekliği asitler tarafından saldırıya karşı diğer birçok zeolitden daha dirençli hale getirmektedir. Mordenit değişmiş volkanik mevduat içinde en bol bulunan zeolitlerden biridir ve riyolit, andezit, bazalt gibi volkanik kayalarda bulunur. Mordenit türü de, stilbit ve hölandit gibi diğer zeolitler ile ilişkilidir. En bilinen mordenit kaynakları İzlanda, Hindistan, İtalya, Oregon, Washington ve Idaho bulunmaktadır.



Şekil 2.2 Bir gözenek içersinde Mordenit spreyları

Kullanım Alanları

Sentetik Mordenit petrokimya endüstrisinde alkanlar ve aromatiklerin asit-katalizörlü izomerizasyonunda bir katalizör olarak kullanılmaktadır. (en.wikipedia.org/wiki/Mordenite).

2.4 Zeolitlerin Uygulamaları

Yapısal özellikleri, düşük maliyetli olmaları ve doğada bol miktarda bulunmaları nedeniyle doğal zeolitler potansiyel kullanıma sahiptir. Birçok alanda doğal zeoliti kullanılabilir hale getiren özellikler aşağıda sıralanmaktadır (Mumpton, 1999):

- Katyon değişimi
- Adsorpsiyon ve bununla ilişkili moleküler elek özelliği
- Katalitik özellik
- Dehidrasyon ve rehidrasyon özellikleri
- Biyolojik reaktivite
- Zeolitler, inşaat, tarım, tıbbi uygulamalar, tüketici ürünleri vb. gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Son zamanlarda çevresel uygulama alanlarında gösterdiği benzersiz özellikleri sebebiyle tercih edilmektedir. Zeolitlerin kirlilik kontrol alanlarındaki potansiyel kullanımı şu şekildedir:
- Amonyak giderimi (Baykal, 1998, Cincotti vd., 2001, Langella vd., 2000, Sarioğlu, 2005, Rozic vd., 2005, Watanabe vd., 2003, Ateş vd., 2011)
- Ağır metal giderimi (Panayotova, 2001, Mier vd., 2001, Semmens ve Seyfarth, 1978; Curkovic vd., 1997, Inglezakis vd., 2003, Blanchard vd., 1984)
- Organik bileşik giderimi (Garcia vd., 1993, Li vd., 2000)
- Hava kirliliği kontrolü (Ackley vd., 2003, Khulbe vd., 1994)
- Radyo aktivite giderimi (Abusafa ve Yücel, 2002, Dyer ve Zubair, 1998, Um ve Papelis, 2004, Faghihian vd., 1999)

2.5 Türkiye'de Zeolitler

İncelenen zeolit oluşumlarının çoğunluğu Japonya, Rusya, Doğu ve Güney Avrupa'da bulunmaktadır. Öte yandan Türkiye merkezde ve batı Anadolu bölgelerinde geniş sedimanter zeolit oluşumları bulunmaktadır. Zeolit tüfleri kil mineralleriyle ilişkilidir. Ayrıca, linyit içerikli gölSEL karakterdeki lakustrin kayaları ile yakın ilişki içinde bulunmaktadır (Ören ve Kaya, 2006). Türkiye'de doğal zeolitlerin türleri ve bulundukları bölgeler Tablo 2.2 'de verilmiştir. Batı Anadolu klinoptilolit yatakları bakımından zengindir. Türkiye'deki en önemli klinoptilolit rezervlerinin ikisi Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç havzalarıdır. Sırasıyla, yaklaşık 20 milyon ton ve 500 milyon ton rezerve sahiptirler (DPT Raporu, 1996). Türkiyenin diğer bölgelerindeki

kapasite hakkında kapsamlı bir araştırma olmamasına rağmen zeolit oluşumlarının tahmini tutarı yaklaşık 500 milyar tondur (DPT Raporu,1996).

Tablo 2.2.Türkiye’de bugüne kadar tespit edilmiş zeolit tip ve miktarları

Tür	Depozitler
Analsim	Bahçelik, Gölpazarı, Göynük, Ankara-Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş, Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççık, Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz
Klinoptilolit	Balıkesir-Bigadiç, Manisa-Görces, Emet-Yoncaagaç, Kütahya-Saphane, Gediz-Hisarcık,(İzmir-Urla-Amasya-Doğantepe)
Şabazit ve eriyonit	Kayseri-Tuzköy

Türkiye’de araştırmacılar bazı klinoptilolitçe zengin kayaların kimyasal formüllerini araştırmışlardır ve aralarında büyük farklılıkların olduğunu bildirmişlerdir. Kimyasal bileşimdeki temel farklılık çıkarılan klinoptilolit minerallerinde bulunan farklı orijinal katyon içeriğidir. Farklı bölgelerden ve hatta aynı bölgelerden çıkarılan zeolitler de bile saflık ve mineralojik özellikler açısından farklılıklar olduğu görülmüştür (Çulfaz vd., 1995, Cerri vd., 2002, Abusafa ve Yücel, 2002).

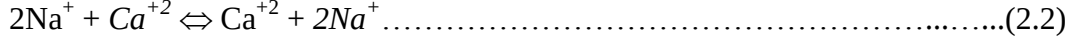
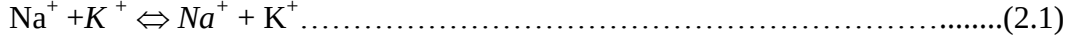
2.6 Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilmektedir. Zeolit kristalinin dış yüzeyine tutunan zeolit miktarı, kristal yapı içerisindeki gözenekleri dolduran molekül miktarının yaklaşık %1’i kadardır. Zeolitlerde adsorpsiyon ve iyon değişiminde önemli yapısal özelliklerden birisi olan gözenek boyutu zeolit türlerine göre farklı değerlerde olmaktadır. Örneğin Analsim’de gözenek boyutu 2.6 Å iken, Mordenit’te en çok 7.0 Å civarındadır. Analsim’de bulunan bu küçük gözenekler sadece su gibi küçük moleküllerin çok yavaş olarak adsorplanmasına olanak sağlar. Gözenek boyutları yaklaşık 4Å civarında olan Eriyonit ve Şabazit ise n-parafinleri adsorplanırken, izoparafinler adsorplayamazlar (Ülkü ve Turgut, 1991).

2.7 Zeolitlerin İyon Değişim Özelliği

Doğal zeolitlerdeki iyon değişimi, bir çözeltideki iyonlarla, zeolitın alumina silikat yapısındaki katyonların yer değiştirmesi işlemidir.

Örnek verilecek olursa;



Burada Na^+ ve K^+ çözeltideki, Na^+ ve K^+ ise zeolitteki sodyum iyonlarını temsil etmektedir (Kuleyin, 1999).

Zeolit minerallerinin iyon değiştirme özellikleri, ilk kez 1858'de, Eichorn tarafından incelenmiştir (Flanigen ve Mumpton, 1981). Son yıllarda pek çok araştırmacı bu konu hakkında incelemelerde bulunmaktadır. Zeolitlerde, tetraederlerden oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlar, değişebilir katyonlar şeklinde adlandırılırlar. Bu katyonlar, zeolitın içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilir. İyon değiştirme kapasiteleri 3-4 miliekivalent/gram'a kadar çıkabilen zeolitler, bu özelliklerinden dolayı "etkin iyon değiştirici" olarak bilinirler (Flanigen ve Mumpton, 1981).

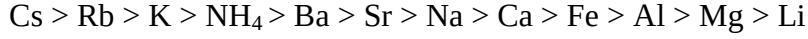
Zeolitlerin iyon değiştirme kapasitesi, temelde iskelet yapısındaki Si' un yerine geçen Al miktarının bir fonksiyonudur. Bir başka deyişle, Al miktarı arttıkça, daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerin miktarı yükselecektir (Çerikcioğlu, 1997).

Katyon değişme kapasitesi, katyonun doğasına (büyüklüğü, yükü, vs.), sıcaklığa, çözeltideki katyonun derişimine ve zeolitın yapısal karakteristiğine bağlıdır (Çulfaz ve Baş, 1991; Çulfaz ve Aslan, 1990). Örneğin, bazı zeolit türlerinde, bazı katyonlara ulaşılması güç konumlarda tutuklanılmış olabilir. Bunun sonucu olarak da, bu durumdaki katyonlar için iyon değiştirme kapasitesi düşecektir. Ayrıca, çözeltideki katyonların boyutu, kanal giriş çaplarından çok daha büyük olması halinde, katyon ekleme olayı gerçekleşebilir ve bu katyonlar için değiştirme kapasitesi düşer (Flanigen ve Mumpton, 1981).

Diğer taraftan, organik reçine ve inorganik aluminasilikat jeller gibi kristalin olmayan iyon değiştiricilerden farklı olarak, zeolit iskeleti iyonlara karşı tercihli davranır. Bu davranışı etkileyen en önemli faktör, katyonların elektrostatik alanları ve buna bağlı olarak değişen hidrat çaplarıdır. Bunun sonucu olarak da, bir çok zeolit

türünde, düşük elektrostatik alanlı katyonlar çözeltiden seçimli olarak alınır ve yapıda sıkı bir şekilde tutulur.

Örneğin, Al içeriğinin azlığından dolayı iyon değiştirme kapasitesi nispeten düşük olan (2-3 milieivalent/gram) klinoptilolitin katyon seçiciliği;



şeklindedir (Ames, 1960).

Katyon seçimliliği üzerindeki diğer bir faktörde anyonik köşe ayrımı ya da silika (Si), alüminyum (Al) oranıdır. Klinoptilolitte olduğu gibi bu oran büyüdüğünde iyon değişim seçimliliği de artmaktadır.

Yukarıda verilen yapısal faktörler dışında iyon değişim işleminin etkinliği, akış hızı, kolon çap/uzunluk oranı, pH, ortam sıcaklığı ve başlangıç çözelti derişimi gibi işlem parametreleri ile yakından ilgilidir (Kurama ve Kaya, 1998).

2.8 Zeolitler İle Ağır Metal Giderimi

2.8.1 Ağır metal giderimini etkileyen faktörler

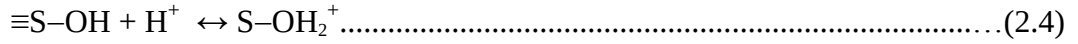
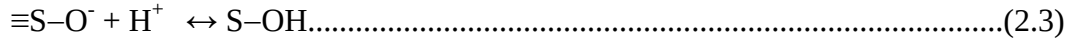
Genel olarak, metal giderim dinamikleri çeşitli faktörler tarafından etkilenmektedir (Morali, 2006). Bunlar, çözeltisinin ve katının yapısına özgü faktörler olarak gruplandırılabilir. Çözeltilere özgü faktörler olarak, pH, sıcaklık, diğer iyonların varlığı, çözeltilerin ön işleme tabi tutulması ve ağır metallerin karakteristiğidir. Diğer taraftan, zeolit yapısından kaynaklanan partikül boyutu, zeolit örneğinde bulunan safsızlıklar ve zeolite uygulanan ön işlemin tipi katıya özgü faktörler olarak sınıflandırılabilir. Her bir faktör aşağıdaki alt bölümlerde açıklanmıştır.

pH'in etkisi

Çözeltinin pH değeri, bileşiklerin gideriminde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Bu çoğunlukla pH'ın bir adsorbanın yüzey yükünü etkilemesi ve metal türünün karakteristiğini etkilemesi ile ilişkilidir.

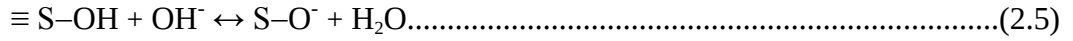
Çözeltideki kompleks veya serbest bir iyon gibi herhangi bir metalin varlığı zeolitlerin adsorpsiyon ve seçicilik davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Asidik çözeltilerde, H_3O^+ iyonları zeolit yüzeyindeki değişken kısımlarda ağır metal katyonları ile rekabet edebilir (Englert ve Rubio, 2005, Inglezakis vd., 2001). Bu sebeple, metalin adsorpsiyon miktarı azalan pH ile artar ki, Al ve silanol grupları daha az protonun erişmesine neden olur.



Aktif metal iyonlarının bağlanma kısımlarının yerini değiştirmede oynadığı aktif role ek olarak pH'ın absorpsiyonu etkilediği iki yol daha vardır:

İlk olarak zeolit yüzeyleri çözeltinin pH' ın yükselmesi ile negatif yüklü hale gelir (Benhammou vd., 2005). Bu durum eşitlik 2.3 ile verilebilir. Metal katyonların adsorpsiyonu ve bu katyonların hidroksitleri negatif kısımların sayısındaki artış ile birlikte yüzey metal komplekslerinin oluşumu nedeniyle, daha çok tercih edilir (Doula vd., 2002). İkinci olarak yüzey fonksiyonel grupları daha yüksek pH değerlerinde iyonik metal gideriminde önemli bir katkı yapan aktif merkezleri bırakarak ayrışabilir (Ouki ve Kavannagh, 1999).



Abollino vd., (2003)'e göre, Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Cu^{+2} kapasiteleri, düşük pH' ta yüzey yükü ve çözünmüş katyonlar ve hidro kompleksler arasındaki elektrostatik çekim kaybı sebebiyle düşmüştür. Bu Cd^{+2} ve Pb^{+2} 'nin daha geniş iyonik çaplarının olması ve düşük elektrik yüklü yoğunlukları nedeniyle metallerin giderim kapasitesi daha yüksektir. Verilen bilgilerin aksine, Martinez ve arkadaşlarının (2004) çalışmasında, pH'ın 3, 5 ve 7 değerlerinde Na ile modifiye edilmiş zeolitlerle yapılan çalışmalarda kadmiyum gideriminde belirgin farklılıklar ortaya çıkmıştır. Çalışmalar zeolit-metal etkileşimleri esnasında çok sayıda olası mekanizmaların etkili olabileceğini göstermektedir.

Yukarıda bahsedilenlerin tümüne ek olarak klinoptilolit sulu proton alıcısı ya da bir proton verici olarak, -amfoterik karakteri ortaya çıkaran- etkili sulu bir ortamı nötralize edebilme özelliğine sahiptir (Rivera vd., 2000). Bu özellik ağır metal-klinoptilolit sistemlerinin kimyasını kompleksleştirmektedir.

Sıcaklığın etkisi

Zeolitlerle metal giderimi genel olarak artan sıcaklık ile birlikte artmaktadır. Malliou ve arkadaşlarının (1992), kadmiyum gideriminin 25–50 °C aralığında artan sıcaklık ile birlikte arttığını ortaya koymuştur. Genel olarak, adsorpsiyon prosesinin endotermik doğası zeolitlerde adsorplanma süreçlerini artan sıcaklık ile adsorpsiyon yüzeylerinin aktivasyonunu artırması sebebiyle güçlendirir (Payne ve Abdel-Fattah, 2004). Daha yüksek difüzyon katsayıları katyonların hızlı hareketleri ile sonuçlanır ve bu da daha yüksek sıcaklıklarda metal giderimini artırır. Bu durum artan sıcaklık ile daha zayıf

elektrostatik etkileşimler ve daha ufak hidrate iyon çaplarının görülmesi ile açıklanabilir (Inglezakis vd., 2004).

Zeolitlerin yapısal modifikasyonun etkisi

Zeolitlerin teorik katyon değişim kapasitesi (TCEC) zeolit yapısındaki negatif yükleri dengelemek için kafes dışı katyonların miktarının bir fonksiyonudur. Başka bir ifade ile TCEC normal koşullar altında kolayca değiştirilebilir. Diğer bir ifade ile bu kapasite herhangi bir ön işlem veya modifikasyon uygulamasından bağımsızdır. Bu efektif iyon değişim kapasitesidir. Diğer taraftan, zeolitteki katyonların miktarı bazı muamelelerle değiştirilebilir (Hellferich, 1995). İki kapasite açıklaması arasındaki farklılık, zeolit katyonlarının malzeme yapısındaki düşük mobilite ve güçlü bağ kuvvetlerinin uzaklaşması ile ilişkilidir (Gradev vd., 1988).

Zeolitlerin yapısında, kalsiyum, sodyum, magnezyum ve potasyum gibi birçok katyon vardır. Bu katyonların bazıları yapıdan çeşitli muamele işlemleri ile uzaklaştırılabilir. Bu uzaklaştırmanın amacı, zeolitlerin katyon değişim kapasitelerini artırmaktır. Bu ön işlemlerden sonra değişen katyon değişim kapasitesi bazı araştırmacılar tarafından doğrulanmıştır (Curkovic vd., 1997, Ouki vd., 1993, Panayotova ve Velikov, 2003, Semmens ve Martin, 1988, Englert ve Rubio, 2005).

Klinoptilolitlerin iyon değişim kapasiteleri, aşağıda bahsedilen yöntemlerle modifiye edilmiştir:

NaCl ile muamele literatürde en geniş kullanım alanı bulan ve en etkin katyon değiştirici çözelti olarak bilinmektedir (Mier vd., 2001, Çulfaz ve Yağız, 2004; Milan vd., 1997, Trgo ve Peric, 2003, Panayotova, 2001, Bektas ve Kara, 2004, Semmens ve Seyfarth, 1988),

NaOH (Panayotova, 2001, Ouki vd., 1993),

HCl (Sprynskyy vd., 2005, Panayotova, 2001, Kurama vd., 2002, Vasylechko vd., 2003),

CaCl₂ (Milan vd., 1997, Jama ve Yücel, 1990, Abusafa ve Yücel, 2002),

KCl (Abusafa ve Yücel, 2002, Milan vd., 1997),

HNO₃, H₂SO₄, NH₄Cl, MgCl₂, ve CH₃COONa aynı zamanda muamele ajanları olarak kullanılabilir (Vasylechko vd., 2003, Abusafa ve Yücel, 2002, Milan vd., 1997, Panayotova, 2001).

NaCl'in muamele işlemlerinin sıklıkla kullanılmasının sebebi Na⁺ iyonunun zeolit içerisindeki karakteristiği ile ilişkilidir. Sodyum iyonları en zayıf bağlı iyonlardır, bu nedenle bir çok çözeltinin katyonları ile kolayca değişim yapabilir (Zamzow vd.,

1990, Rozic vd., 2005), Jama ve Yücel (1990). Ayrıca sodyum bağlarının iki kafes oksijen atomlarıyla ve beş su molekülü ile bağ yaptığı belirtilmiştir.

Kalsiyum üç kafes oksijen atomu ve beş su molekülü ile koordine edildiğinden daha sıkı bağları bulunmaktadır. Potasyum çok düşük hareketliliğe sahiptir. Çünkü kapladığı alan sebebiyle altı kafes oksijen atomları ile ve üç molekül su ile koordine olmuştur. Magnezyum katyonu, altı su molekülü ile koordine olduğundan, bu katyonun değişimi oldukça kolaydır.

Daha önce belirtildiği gibi, NaCl çözeltisi ile muamele işlemi klinoptiloliti modifiye etmek için en iyi yöntem olarak gözükmektedir. Kesikli işletim ve iyon değiştirici dolgulu yatak işletim zeolitlerin modifikasyonunda kullanılabilmektedir (Nava vd., 2005). 0,1 M NaCl geri akım çözeltisi ile muameleyle, zeolit kayasındakine kıyasla yapıda % 100 Na artışı gözlemlenmiştir. Fakat bu sodyum artışı oda sıcaklığında 5 M NaCl çözeltisi ile gerçekleştirildiğinde gözlemlenmemiştir (Inglezakis vd., 2001). NaCl konsantrasyonu 0.4 M'un üzerinde olduğunda, dolgulu yatak uygulamalarında efektif katyon değişimi olmadığı rapor etmiştir. Bu nedenle sıcaklık ve erişim, zeolitlerin katyon değişim prosesinde önemli rol almaktadır.

Üst akımlı dolgulu yatak işletiminde, özellikle yüksek akış hızlarında dolgulu yatakta kanallaşmadam dolayı zeolitlerin modifikasyon etkinliğinin azaldığı rapor edilmektedir. Bu nedenle, Inglezakis ve Grigoropoulou (2004), yüksek ve düşük akış hızlarında dolgulu yatak uygulamalarından kaçınılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Ayrıca, suyun kalitesi ve başlangıç pH ayarlamasının, modifikasyon üzerine etkisi araştırılmış, bu faktörlerin modifikasyonda çok önemli olmadığı bulunmuştur (Inglezakis vd., 2001).

İnorganik ve organiklerin etkisi

Genel olarak anyonlar ve doğal çözünenler kolayca zeolit tarafından adsorplanmazlar (Martinez vd., 2004). Bununla birlikte ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması inorganik ve organik ligantların varlığında direkt ve direkt olmayan mekanizmalar tarafından etkilenebilir. Çözeltide ligant varlığı metal iyon davranışını ve adsorbentlerin yüzey özelliklerini etkileyebilmektedir (Doula ve Ioannou, 2003). Ligantlar ile yüzey komplekslerinin oluşumu, iyon değişim tepkimelerinde ligant bulundurmeyen sistemlere kıyasla azaltabilir. Ligantlar metal yüzey elektrik özelliklerini değiştirerek veya zeolit yüzeyine doğru kuvvetlice adsorbe olarak, metal giderimini tek başına bulunduğu duruma kıyasla artırabilir (Doula ve Ioannou, 2003).

Mier vd., (2001) fenol varlığında klinoptilolit kanallarına nüfuz edemeyen organometalik komplekslerin oluşumu ile giderim kapasitesinin engellendiğini rapor etmişlerdir. Wingenfelter vd., (2005) Cd^{+2} ve Pb^{+2} 'nin aminle modifiye edilmiş klinoptilolit ve adsorplanan aminlerin miktarının artması ile metal uzaklaştırmasının düştüğünü rapor etmişlerdir. Bu azalma, klinoptilolitin kanallarının amin molekülleri tarafından engellenmesine bağlanmıştır. Kalsiyum ve magnezyum iyonlarının varlığı kadmiyum ve kurşun uzaklaştırmasında negatif etki göstermiştir (Petruzzelli vd., 1999).

Ağır metallerin karakteristiği

Hidrasyon serbest enerjisi bir katyonun diğeri üzerine değıştiriciliğini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Tablo 2.2'de açıkça görüldüğü gibi, iyonik çap Na^{+} ve Pb^{+2} hariç hidrat çapla ters orantılı olarak değışmektedir. Kanalların boyutları klinoptilolitin kafesinde hidrat iyonlarının geçişine izin verecek genişlikte olmalıdır. Bu nedenle, Tablo 2.3'de verilen değıerler, klinoptilolitin ağır metallerle ilgili seçiciliğı hakkında kabaca bir fikir sağlayabilir.

Tablo 2.3 Woods ve Gunter (2001)^a, Semmens ve Seyfarth (1978)^b'in çalışmalarında rapor edilmiş bazı katyonların özellikleri

Katyon	İyonik çap (Å)	Hidrate iyonik çap (Å)	Hidrasyon serbest enerjisi (kcal/mol)
^a Mg ⁺²	0.70	4.30	-450
^b Cu ⁺²	0.82	4.19	-498.7
^b Zn ⁺²	0.83	4.30	-484.6
^a Ca ⁺²	0.98	3.58	-98,2
^b Cd ⁺²	1.00	4.10	-373
^a K ⁺	1.30	3.30	-79
^b Pb ⁺²	1.32	4.01	-357.8

Yabancı maddelerin etkisi

Kuartz, feldispat, kil gibi yabancı maddeler zeolitinin yapısında bölgelere göre bulunabilir ve bunların miktarı yapıdaki zeolit oranını düşürür. Bu nedenle, zeolit olmayan minerallerin varlığı doğrudan veya dolaylı olarak zeolit malzemenin adsorbent özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Feldspartlar, potasyum, sodyum ve kalsiyumun susuz alümina silikatlarıdır. Bu katyonlara iyon katılabilir (Inglezakis, 2005). Killer aynı zamanda metal uzaklaştırma uygulamalarında yüksek katyon değışim

kapasiteleri ile önemli bir rol almaktadırlar. Kuartz doğal olarak yüklü, üç boyutlu katı inert kafes yapısına sahiptir. Fakat yapısında alüminyum bulunmadığında katyon değişim kapasitesine sahip değildir (Inglezakis, 2005). Bu bulguların aksine, Sarıoğlu (2004), kuartz ve feldispatın adsorpsiyon yeteneklerinin olmaması sebebiyle sonuçlara etkisi olmadığını belirtti.

Zeolitın ön yıkama işleminin etkisi

Öğütme işlemleri sırasında meydana gelen küçük toz parçacıkları gözenekleri tıkayarak veya yapısal hasar vererek zeolitlerin metal giderim kapasitesini engelleyebilmektedir (Zorpas vd., 2002). Absorbanın giderim kapasitesini iyileştirmek absorban malzemeyi yıkamak bazı araştırmacılar tarafından öncelikli olarak tavsiye edilmektedir. Örneğin, Englert ve Rubio, (2005) amonyak gideriminin Şili doğal zeolitinin deiyonize su ile yıkanmasından sonra % 14 arttığını fark etmişlerdir. Ek olarak, Athanasiadis ve Helmreich, (2005) öğütme işlemi sırasında üretilen toz partiküllerinin klinoptilolit % 8'ini oluşturmakta ve herhangi bir uygulama öncesi bu küçük fraksiyonun uzaklaştırılması önerilmektedir. Ayrıca, Abadzic ve Ryan, (2001) klinoptilolit tanelerinin ince ve kaba parçacıklarının her ikisi için 1.8'lik bir faktörle dağılım katsayılarında bir düşüş olduğunu göstermişlerdir.

2.9 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir (www.yarbis.yildiz.edu.tr).

Herhangi bir katı örgüsü içerisindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri etraflarını sarmış olan diğer kuvvetler tarafından dengelenmişlerdir. Ancak katı yüzeyindeki iyonlar, atomlar ve moleküller dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedirler. Çözeltide çözünmüş olan maddeler, katı yüzeyindeki bu dengelenmemiş kuvvetler tarafından katı yüzeyine doğru çekilerek kuvvetlerin dengelenmesi sağlanmaktadır. Böylece çözeltide çözünmüş olan maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmektedir (Noll vd., 1992). Çözünmüş maddenin katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle katı yüzeye olan yüksek bağlanma kapasitesinden ileri gelmektedir. Bu bağlanma kapasitesi ise fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Çözünen madde ile adsorbentin yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne

bağlı olarak üç tip adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır (Akkaya vd., 2005); Fiziksel adsorpsiyon, Kimyasal adsorpsiyon, Elektrostatik adsorpsiyondur.

Fiziksel Adsorpsiyon: Adsorplanan madde molekülleri ile adsorbentin yüzey grupları arasında, moleküller arası çekim kuvvetleri sonucunda kendiliğinden oluşan adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağların zayıf olduğu bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlü (tersinir) ve desorpsiyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyonda yer alan bağlar zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/mol'un (4,2 kJ/mol) üzerine çıkmamaktadır.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve adsorbent arasındaki kimyasal etkileşimin sonucunda oluşan adsorpsiyon türü olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir. Aktivasyon enerjisi 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır. Kimyasal adsorpsiyonun tek tabakalı ve geri dönüşsüz (tersinmez) bir yapıya sahip olduğu saptanmıştır. Kimyasal adsorpsiyonda desorpsiyonun oldukça zor olduğu hatta bazı durumlarda mümkün olmadığı bilinmektedir.

Elektrostatik Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile açıklanmakta ve iyon değişimi bu gruba dâhil edilmektedir. Burada adsorbent yüzeyi ile adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorbe oldukları bilinmektedir.

2.9.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler pH, sıcaklık, adsorbentin özellikleri, adsorplanan madde ve çözücü özellikleridir.

pH

Ortam pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, çözeltinin pH'sı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilenmektedir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkilemektedir. Genellikle pH azaldıkça sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir (Treybal, 1980).

Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi, katı yüzeyinde yeni bağ oluşumu söz konusu olduğundan genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde olduğu bilinmektedir (Treybal, 1980).

Adsorbentin özellikleri

Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. (Treybal, 1980).

Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri

Genellikle hidrofobik yapıdaki adsorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters orantı bulunmaktadır. Çözünürlük arttıkça çözünen-çözücü bağı kuvvetlenmekte, adsorpsiyon derecesi düşmektedir. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az adsorplanmakta, hidrofobik maddeler ise tercihi olarak adsorplanmaktadır. Adsorpsiyonda polarite de önemli bir faktördür. Polar olan bir çözünen, polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözücünden daha fazla adsorplanabilmektedir (Treybal, 1980).

2.9.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorplanan madde miktarı (mg/g) ile çözeltide kalan madde derişimi (mg/L) arasında bir denge oluşana kadar devam etmektedir. Bu denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çözünen derişimi ile adsorbent tarafından adsorplanan miktar arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır.

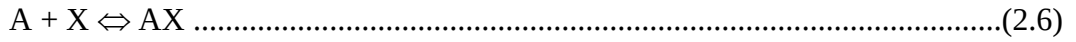
Katı tarafından adsorblanan madde miktarı, adsorbent ve adsorplanan maddenin yapısına, adsorbentin yüzey özelliklerine, sıcaklığa ve adsorbe edilenin derişimine bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak tanımlanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı birim adsorplayıcı kütlede adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir (Daniels ve Albert, 1972).

Adsorpsiyon çalışmalarında en sık kullanılan izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer-Emmett-Teller), Redlich-Peterson ve Temkin izotermi olarak sıralanabilmektedir (Keller ve Staudt, 2005, Dabrowski, 1999, Yörükoğulları, 1997, Aksu ve İsoğlu, 2005, Ho, 2003, Unuabonah vd., 2007, Sciban vd., 2007).

Langmuir izoterm modeli

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

Adsorpsiyonda en temel kabul, katı yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin (X), çözeltide çözünen madde (A) tarafından doldurulmasını içermektedir. Stokiyometrik olarak bu durum aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Stumm,1992).



Burada;

A: Çözeltideki çözünen maddeyi,

X: Adsorbentin adsorpsiyon bölgelerini,

AX: Adsorpsiyon bölgelerine bağlanmış olan çözünen maddeyi ifade etmektedir.

Reaksiyona ait denge sabiti eşitlik (2.7)'de verilmiştir;

$$K_{ads} = \frac{[AX]}{[A][X]} \dots\dots\dots(2.7)$$

Buradan [AX] çekildiğinde ;

$$[AX] = K_{ads}[A][X] \dots\dots\dots(2.8)$$

adsorbent yüzeyinde yer alan aktif bölgelerin maksimum derişimi X_T olarak alındığında (Stumm, 1992);

$$X_T = [X] + [AX] \dots\dots\dots(2.9)$$

olacağından buradan [X] çekildiğinde,

$$[X] = X_T - [AX] \dots\dots\dots(2.10)$$

bulunmaktadır. Eşitlik (2.8), eşitlik (2.7)'de yerine koyulduğunda;

$$[AX] = K_{ads} [A] (X_T - [AX]) \dots\dots\dots(2.11)$$

$$[AX] = \frac{X_T K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \dots\dots\dots(2.12)$$

denklemleri oluşmaktadır.

q_d : $[AX]/m_{adsorbent}$ ve q_{max} : $X_T / m_{adsorbent}$ olarak alındığında Langmuir modeline ait eşitliğe ulaşılmaktadır (Stumm, 1992) ;

$$q_d = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \dots\dots\dots(2.13)$$

q_d : Dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan metal miktarını (mg/g adsorbent),

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimini (mg/L),

C_0 : Başlangıç metal iyonu derişimini (mg/L),

$m_{\text{adsorbent}}$: Adsorbentin çözeltideki miktarı(g),

b : Langmuir sabiti,

q_{max} : Adsorbent yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan metal miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli bulunmaktadır (Aoyama vd., 2000);

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{b q_{\text{max}}} + \frac{C_d}{q_{\text{max}}} \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{b q_{\text{max}} C_d} \quad (2.15)$$

q_{max} ve b değerleri, C_d 'ye karşı C_d/q_d grafiğinin yada $1/C_d$ 'ye karşı $1/q_d$ grafiğinin eğim ve kaymasından elde edilmektedir.

Langmuir modeli, tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model olarak tanımlanmakta ve aşağıdaki varsayımları içermektedir (Noll vd., 1992) ;

Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesini göstermektedir ve yüzey homojen enerjiye sahiptir.

Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcut değildir. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.

Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşmaktadır ve maksimum adsorpsiyon; adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm eşitliği adsorplanan derişimindeki artışla, adsorbent yüzeyindeki adsorplanmış madde derişiminin de arttığı varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca bu model heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir (Noll vd., 1992).

$$q_d = K_f C_d^{1/n} \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlı olarak değişim göstermektedir. Freundlich izoterminin karakteristiği olan $1/n$ terimi heterojenlik faktörü olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyonda n 'nin değeri 1'den

büyük olmamalıdır. Birden büyük n değerleri adsorpsiyon yerine etkin mekanizmanın iyon değişimi ya da kimyasal çökeltme olabileceğine işaret etmektedir (Noll vd., 1992).

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi $1/n$ ve kayması $\ln K_f$ olan bir doğru denklemi ile ifade edilmektedir (Noll vd., 1992);

$$\ln q_d = \ln K_f + (1/n) \ln C_d \dots \dots \dots (2.17)$$

K_f ve n değerleri, $\ln C_d$ 'ye karşı çizilen $\ln q_d$ grafiğinin eğim ve kaymasından saptanabilmektedir.

2.9.3 Adsorpsiyon Mekanizması

Bir çözeltide bulunan çözünenin, katı yüzey ile gideriminde dört muhtemel basamak bulunmaktadır (Başbüyük ve Forster 2003, Chu ve Chen, 2002, Keskinan vd., 2003) :

1. İlk basamak sıvı fazda bulunan çözünenin, taneciği çevreleyen sıvı film tabakasının sınırına doğru taşınımını içermektedir (bulk solution transport). Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde karıştırma olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir.
2. İkinci basamak çözünenin sıvı filminden katı yüzeyine difüzyonunu içermektedir (film mass transfer / boundary layer diffusion).
3. Üçüncü basamakta çözünenin, tanecik içerisine difüzyonu gerçekleşmektedir (intraparticle diffusion).
4. Son basamakta ise çözünenin, gözenek içindeki aktif merkezlere adsorpsiyonu meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon üzerinde etkin olan mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılabilmektedir.

Sınır tabaka (Boundary Layer) difüzyon modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli $t = 0$ anında yüzeydeki metal derişiminin (C_x) ve tanecik içi difüzyonunun ihmal edilebilir olduğu kabulüne dayanmaktadır. Metal derişiminin zamana bağlı değişimi sıvı-katı aktarım katsayısı olan β_L 'ye aşağıdaki eşitlikle bağlıdır (Kara vd., 2003, Akkaya ve Özer, 2005, Choy vd., 2004).

$$dC/dt = -\beta_L S (C - C_x) \dots \dots \dots (2.18)$$

Burada; C_x tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi ve S kütle aktarımı spesifik yüzey alanıdır. C herhangi bir t anında çözeltideki metal derişimini ifade

etmektedir ve $t = 0$ anında $C = C_0$ 'dır. Bu kabuller ile eşitlik 2.23 sadeleştirildiğinde (Kara vd., 2003, Akaya ve Özer, 2005, Choy vd., 2004);

$$\left[\frac{d(C_t/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -\beta_L S \dots \dots \dots (2.19)$$

Burada; β_L (cm/dk) dış kütle aktarım katsayısını, C_t (mg/L) herhangi bir zamandaki metal derişimini, C_0 (mg/L) başlangıç metal derişimini ve S kütle transferi için spesifik yüzey alanını göstermektedir. Adsorpsiyonun başlangıcında yani $t = 0$ anında $C_t = C_0$ dır ve dış kütle aktarım katsayısı, zamana karşı çizilen C_t/C_0 eğrisinin başlangıç eğiminden hesaplanmaktadır. Dış kütle aktarım katsayısının (β_L) yüksek olması, dış kütle aktarım direncinin düşük olduğunu göstermektedir (Kara vd., 2003, Akaya ve Özer, 2005, Choy vd., 2004).

Dış kütle aktarım katsayısını saptamak amacı ile spesifik yüzey alanı aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır (Ho, vd., 2002, Özer vd., 2004) ;

$$S = \frac{q_{\max} N_A}{M} \dots \dots \dots (2.20)$$

Burada;

S = Spesifik yüzey alanı (m^2/g adsorbent)

$q_{\max}$ = Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

N = Avogadro sayısı (6.02×10^{23})

A = Metal iyonunun alanı (m^2)

M = Metalin molekül ağırlığı (g/mol) olarak verilmektedir.

Tanecik içi difüzyon (Intraparticle Diffusion / Weber –Moris) modeli

Birçok durumda tanecik içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olması mümkündür. Bu durum Weber ve Moris tarafından tanımlanan eşitlik kullanılarak saptanabilmektedir (Keskinan vd., 2003, Kadirvelu vd., 2005, Mall vd., 2005).

$$q_t = k_p t^{1/2} \dots \dots \dots (2.21)$$

Burada;

q_t = t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan metal miktarı (mg/g)

k_p = Tanecik içi difüzyon katsayısıdır ($mg/g \text{ dk}^{0.5}$)

Tanecik içi difüzyon katsayılarının saptanması amacı ile farklı başlangıç metal derişimleri ve farklı adsorbent derişimleri için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafikleri çizilmektedir.

Tanecik içi difüzyon modeli eğrisinin orijinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu

göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orjinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka (boundary layer) difüzyonu etkisini göstermektedir. Bu durumda dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu ortaya çıkmaktadır (Bhattacharyya ve Sharma, 2005).

Yalancı-birinci mertebe ve yalancı-ikinci mertebe (Pseudo-second order) kinetik modeller

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacı ile en yaygın kullanılan kinetik modeller yalancı-birinci mertebe (Pseudo-first order, Lagergren) ve yalancı-ikinci mertebe (Pseudo-second order) kinetik modellerdir.

Yalancı-birinci mertebe kinetik model, çözümlerden çözünenin adsorpsiyonu için sıklıkla kullanılan bir modeldir (Bhattacharyya ve Sharma 2005, Arıca vd., 2004, Ayrancı ve Hoda 2005, Namasivayam ve Sangeetha, 2005, Mohan vd., 2006). Model aşağıdaki şekilde gösterilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \dots \dots \dots (2.22)$$

Formülün $t = 0$ anında $q_t = 0$ ve $t = t$ anında $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre integrali alındığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq}{q_d - q_t} = \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \dots \dots \dots (2.23)$$

$$\Rightarrow \log(q_d - q_t) = \log q_d - \frac{k_1 t}{2,303} \dots \dots \dots (2.24)$$

şekline dönüşmektedir. Burada; q_d : Dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g), q_t : t anında birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g) ifade etmektedir. k_1 ise birinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabitini göstermekte ve t 'ye karşı $\log(q_d - q_t)$ grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır.

Yalancı ikinci mertebe kinetik model (Namasivayam ve Sangeetha 2005, Mohan vd., 2006, Ho ve McKoy, 2000, Tsai vd., 2004, Jianguo vd., 2005); Yalancı-ikinci mertebe kinetik model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın, adsorbent ile çözünen arasında değerlik elektronu alışverişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğudur. Bu modele ait eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_d - q_t)^2 \dots \dots \dots (2.25)$$

şeklinde gösterilmektedir. Eşitlik 2.20'in $t = 0$ anında $q_t = 0$ ve $t = t$ anında $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre integrali alındığında;

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq}{(q_d-q_t)^2} = \int_{t=0}^{t=t} k_1 dt \dots\dots\dots(2.26)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(q_d-q_t)} = \frac{1}{q_d} + k_2 t \dots\dots\dots(2.27)$$

şekline dönüşmektedir. Bu da lineer forma dönüştürüldüğünde,

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d} \cdot t \dots\dots\dots(2.28)$$

elde edilir.

Bu eşitliklerde;

q_t : t anında birim adsorbent kütlesinde adsorplanan metal iyon miktarını (mg/g adsorbent)

q_d : Dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan metal iyon miktarını (mg/g)

Yalancı-ikinci mertebe adsorpsiyona ait hız sabitini (k_2) t'ye karşı t/q_t grafiğinin kaymasından hesaplanmaktadır.

Farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalar sonucunda bulunan k (hız sabiti) değerleri kullanılarak Arrhenius denkleminde E_a (Aktivasyon enerjisi) saptanabilmektedir (Tewari vd., 2005).

Arrhenius denklemi ;

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots(2.29)$$

Burada; k_0 = sıcaklığa bağlı faktörü (g/(mg dk)), E_a = aktivasyon enerjisini (kJ/mol) ifade etmektedir.

Denklem lineerleştirildiğinde,

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(2.30)$$

ifadesi elde edilmektedir.

Farklı sıcaklıklar için saptanan k değerleri kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği çizildiğinde E_a değeri eğimden saptanabilmektedir. E_a , adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli minimum enerji ihtiyacını göstermektedir. Aktivasyon enerjisi adsorpsiyon türü hakkında fikir verebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tür adsorpsiyon meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon da yer alan bağlar zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/mol'ün (4,2 kJ/mol) üzerine çıkmamaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik olup bağlar fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyonların ısısı ile aynı öneme sahiptir ve 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır (Özer vd., 2004).

2.9.4 Termodinamik Parametlerin Belirlenmesi

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS), adsorpsiyon prosesinin fizibilitesini ve karakterini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler olan; ΔH , ΔG ve ΔS aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır (Tewari vd., 2005, Yavuz, vd., 2003, Altundağ, vd., 2005, Singh vd., 2005, Gupta ve Bhattacharyya, 2006, Aksu ve Çağatay, 2006, Özcan vd., 2006).

$$\Delta G = -RT \ln K_a \dots\dots\dots(2.31)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots(2.32)$$

$$-RT \ln K_a = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots(2.33)$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots(2.34)$$

ΔH ve ΔS değerleri $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_a$ grafiğinden saptanabilmektedir.

2.10 Sulu Çözeltilerden Mangan ve Arsenik Giderimi

2.10.1 Mangan

Mangan tabiatta çözünmeyen (Mn^{+4}) ve çözünen (Mn^{+2}) hallerinin iki şeklinde de bulunmaktadır. İki değerlikli mangan, ekseriya yeraltı sularında bulunmaktadır. Oksijen atmosferinde iki değerlikli mangan dört değerlikli mangana dönüşür. Manganın içme sularında yüksek konsantrasyonlarda olmasının bazı zararları aşağıda listelenmiştir:

İçme suyunda istenmeyen renk ve bulanıklığa sebep olurlar.

Mangan çamaşır, kumaş ve porselen gibi eşyalar üzerinde leke bırakır.

Su borularının iç cidarlarında biriken mangan, kesit daralmasına ve yük kayıplarının artmasına sebep olmaktadır.

Suyun iletildiği borularda demir bakterilerinin çoğalmasına sebep olur. Bu bakteri kütleleri, borularda kesit daralmasına, ayrıca zaman zaman koparak içine suyunun kirlenmesine ve boru, vana, su saati gibi aksamın tıkanmasına sebep olmaktadır.

Bundan başka zamanla çürüyen bu bakteri kütleleri suya kötü bir tat ve koku vermektedir. Sanayi için su temininde imalatla kullanılan suda mangan içerikleri daha büyük bir önem arz etmektedir. Dokuma, kağıt, deri, plastik gibi sanayilerde kullanılan suda, mangan konsantrasyonlarının yüksek olması, mamullerin rengini ve görünüşünü bozmaktadır. Bazı gıda sanayinde ise mamulün renginin ve tadının değişmesine sebep olmaktadır. Manganın zararları daha düşük konsantrasyonlarda başlamaktadır (Eroğlu,2008). Manganın yukarda belirtilen zararları yüzünden içme sularındaki

konsantrasyonları standartlarla sınırlandırılmıştır. Mangan için içme sularında kabul edilen standartlar Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4 Mn için içme suyu standartları

Madde mg/L	Dünya Sağlık Örgütü (WHO) mg/L	Sağlık Bakanlığı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği mg/L
Mn	0,50	0,05

2.10.2 Arseniğin Doğada Bulunuşu ve Sağlık Etkileri

Arsenik yerkabuğunun yapısında en bol bulunan 20. , deniz suyunda 14. ve insan vücudunda 12. elementtir (Mandal vd., 2002, Smith 2004, Çakmakçı vd.. 2008). Arsenik en az 245 farklı mineral türünün ana ögesidir ve doğada genellikle sülfür mineralleri ile bakır, nikel, kurşun, kobalt ve diğer metallerle birlikte bulunmaktadır. Orpiment (As_2S_3), realgar (AsS), mispickel ($FeAsS$), loellingit ($FeAs_2$), niccolite ($NiAs$), kobaltit ($CoAsS$), tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$) ve enarjit (Cu_3AsS_4) arsenik bulunduran en önemli minerallerdir (Bissen ve Frimmel, 2003a; Thirunavukkarasu vd., 2005; Caniyılmaz, 2005). Arsenik için içme sularında kabul edilen standart değerler Tablo 2.5’te verilmiştir.

Tablo 2.5 As için içme suyu standartları

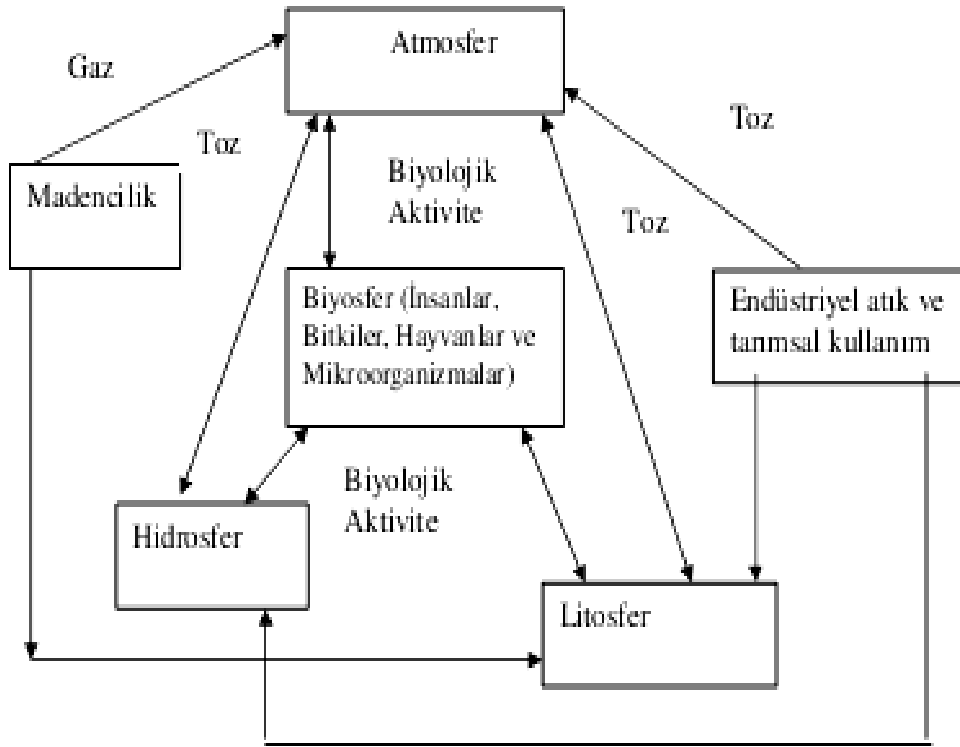
Madde $\mu g/L$	Dünya Sağlık Örgütü (WHO) $\mu g/L$	Sağlık Bakanlığı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği $\mu g/L$
As	10	10

Toksik madde olarak yer kabuğunda doğal olarak bulunan arsenik, doğal proseslerle beraber su kuyularına giriş yapmakta ve insani faaliyetlerin sonucu olarak su çevrimine dâhil olmaktadır (Thirunavukkarasu, 2003). Arseniğin yerkabuğunun üst katmanlarında 6 mg/kg’lık bir ortalama ile toplam miktarının 4.01×10^{16} kg olduğu tahmin edilmektedir. Yer altı suyundaki arsenik derişimi 20 mg/L’yi aşabilir. İçilebilecek bir suda arsenik derişimi 8-50 $\mu g/L$ aralığındadır (Burguera, 1997). Deniz suyundaki arsenik derişimi ortalama 1,5 $\mu g/L$, tatlı sularda ise ortalama 0,3 $\mu g/L$

civarındadır (Bissen ve Frimmel, 2003-a). Normal toprakta arsenik derişimi ise genellikle 1-40 µg/g'dır (Burguera, 1997).

Kayalar arseniğin başlıca birikim yerleridir. Kayaların aşınması, jeotermal ve volkanik faaliyetler arseniğin birincil doğal kaynaklarıdır. Bir çok kaya türündeki arsenik konsantrasyonu ise 0,5–2,5 mg/kg arasında değişmektedir (Thirunavukkarasu vd., 2003, Mohan vd. 2007). Arseniğin diğer doğal kaynakları ise toprak ve okyanuslardır (Thirunavukkarasu, 2002). Tüm yer yüzeyi için arsenik döngüsü Şekil 2.3'de verilmektedir.

Bakır, nikel, kurşun ve çinko maden cevherlerinin ergitme işlemleri arseniğin en önemli insan merkezli kaynaklarıdır. Atmosfere verilen 62 000 ton arseniğin % 80'inin bakır ergitme işlemleri sonucu atmosfere verildiği tahmin edilmektedir (Bissen ve Frimmel 2003a). Arseniğin, diğer önemli insan merkezli kaynakları petrol rafinerisi sektörü, tarım ve böcek ilacı üretimi, cam ve seramik üretimidir (Mortazavi, 1995). Arsenik tarım sektöründe böcek ve tarım ilacı olarak, ek besin ve gübre üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle pamuk üretiminde zararlı ot ve böcek üremesini kontrol altına almak için kalsiyum arsenat formunda kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemeler için elektronik sanayide metalik arsenik formunda sarf edilmektedir. Cam endüstrisinde arsenik trioksit, renk giderme ve rafine ajanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca orman endüstrisinde kereste koruyucusu olarak kromatlı bakır arsenat, amonyaklı bakır asetat gibi formlarda kullanılmaktadır (Mortazavi, 1995).



Şekil 2.3.Yeryüzünde arsenik döngüsü

3. LİTERATÜR ÖZETİ

İnorganik ve organik arsenik çevrede doğal olarak bulunmakta olup, bunların inorganik formu daha bol miktarda bulunmaktadır (Bissen ve Frimmel, 2003). Kayaların aşınması inorganik arseniğin en önemli kaynağı olmasına rağmen insan aktiviteleri sonucunda da inorganik arsenik oluşmaktadır. Yeraltı sularında inorganik arsenik, yeraltı su havzasının çevresel koşullarına da bağlı olarak farklı oranlarda üç değerlikli (As(III)) ve beş değerlikli (As(V)) arsenik olarak bulunmaktadır (Sharma ve Sohn, 2009). Arseniğin sudaki değeri redoks koşullarıyla, pH, biyolojik aktivite ve adsorpsiyon tepkimeleriyle genellikle kontrol edilmektedir (Sharma ve Sohn, 2009, Choong vd., 2007). Düşük pH (Çözeltin oksidasyon veya redüksiyon maddesi olarak hidrojene oranla gücü) değeriindeki indirgen koşullarda arsenik, As (III)'e dönüşürken yüksek pH değerlerinde arsenik genellikle As (V) formundadır. Arseniğin üç değerlikli formu beş değerlikli formundan daha toksiktir ve çoğu teknikle sudan ayrımı zordur (Pena vd., 2005). Bu nedenle, As (III) çoğunlukla As(V)'e oksitlenir ve As (V) adsorpsiyon, çöktürme ya da iyon değişimi gibi proseslerle ayrılır (Guan vd., 2009). İçme suyundan inorganik arseniği ayırmak için çeşitli teknolojiler uygulanmaktadır. Literatürde mevcut olan teknolojiler kogulasyon-çöktürme (Pal vd., 2007), elektroliz (Emamjomeh vd., 2009), sıvı-sıvı ekstraksiyon (Guell vd., 2010), iyon değişimi (Anirudhan ve Jalajamon, 2010), ters ozmos (Walker vd., 2008, George vd., 2006), membranla ayırma (Mana vd., 2010) ve adsorpsiyondur. Bu teknikler arasında kimyasal çöktürme yöntemi ekonomik ve basit olduğundan geniş ölçekte atık su arıtımı için ideal bir seçenektir. Fakat bu proseste fazla miktarda kimyasalların kullanımı ve yüksek miktarda depositlerin oluşumu gibi zorluklarla karşılaşılır. Bu yöntemle arseniğin ayrılması çökmüş arseniğin çözünürlüğüne ve çöktürücü kimyasallara bağlıdır. Ters ozmos, iyon değişimi, nanofiltrasyon, membranla ayırma ve elektroliz pahalı yöntemler olduklarından tercih edilmemektedirler. Bu yöntemlerin aksine adsorpsiyon teknolojisi basit, güvenilir, çevreyle uyumlu, etkin ve düşük maliyetli olması nedeniyle atık sulardan arsenik ayrımında çok ümit vaat eden bir tekniktir. Ayrıca, Mohan ve Pittman (Mohan ve Pittman, 2007) arsenik ayrımında kullanılan teknolojileri karşılaştırdıklarında tüm yöntemlerin uygulama ve sınırlama yönünden bir ya da daha çok avantajı olduğunu göstermişlerdir. Ticari olarak mevcut olan aktif karbon ve diğer düşük maliyetli adsorbentlerle arsenik adsorpsiyonu incelenmiş ve onların adsorpsiyon etkinliği Mohan ve Pittman'ın makalesinde detaylı olarak

karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon bazlı arsenik ayırım yöntemlerinin çoğunda adsorpsiyon ortamı olarak aktifleştirilmiş alümina (Guan vd., 2009, Kim vd., 2004, Kim vd., 2004, Lin ve Wu, 2001) ve çeşitli demir oksitler /demir hidroksitler (Guan vd., 2008, Arienzo vd., 2002, Banerjee vd., 2008) kullanılmaktadır. Klinoptilolit, şebazit, SZP1, 13X, 5A, Y, Ferit, ZME, ZH, sentetik mordenit, ZSM-5 ve zeolite beta gibi çeşitli zeolitler arsenik ayırımı için potansiyele sahiptir (Babel ve Kurniawan, 2003, Elizalde-Gonzalez vd., 2001, Xu vd., 2002, Shevade ve Ford, 2004). Zeolit yüzeyinde arsenik adsorpsiyonu, alüminyum ve silisyumun hidroksil grupları ve adsorplanan anyonik türler arasındaki değişimin bir sonucudur. Zeolitler su ile temas ettiklerinde, zeolit köşelerinde yer alan alüminyuma ve silisyuma bağlı hidroksil grupları artacaktır (Xu vd., 2002, Shevade ve Ford, 2004, Onyango vd., 2007). Sodyum, alüminyum ve demir ile modifiye edilmiş doğal zeolitler yüzeyinde As(V)' in adsorpsiyonu Şimşek ve arkadaşları (2013) tarafından çalışılmış ve sonuçlar literatür ile kıyaslanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.1'de özetlenmiştir. Tablodaki adsorbentlerin kapasiteleri dikkate alındığında, en yüksek kapasiteli adsorbent montmoralittir. Diğer doğal zeolit ve modifiye edilmiş doğal zeolitler düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bunun beraberinde metal oksitlerle hazırlanmış adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir. Bunların bir özeti Tablo 3.2' de verilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada klinoptilolit ve klinoptilolit-mordenit içerikli zeolitlerin alüminyum içeriğinin ve yapısının modifikasyonu (bileşimi, asitliği, gözenek yapısı, partikül boyutu) arsenik ve mangan adsorpsiyon kapasitesi artırılmaya çalışılacaktır.

Ateş ve Hardacre'in önceki çalışmalarında göre NH_3 ile muamele sonrasında zeolitte yer alan çoğu Na^+ ve Ca^{+2} katyonları NH_4^+ ile yer değiştirirken, Fe^{+3} ve Mg^{+2} 'in bir bölümü zeolitten uzaklaştırılabilmektedir (Ateş ve Hardacre, 2012). NaOH ile muamele ise, yapıdaki silikanın çözünmesine ve belirli oranlarda da alüminyumun uzaklaşmasına neden olarak Si/Al oranında artışa ve zeolit yapısında mezo gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır (Akgül ve Karabakan, 2011, Kang vd., 1998, Wang ve Lin, 2009, Tian vd., 2013). Silikanın ayrılma derecesi ve mezo gözeneklerin oluşumu NaOH'in derişimine bağlı olarak değişmektedir. Alkali çözeltiler ile silika ayırımı zeolit asitliğinde ve kristal yapısında belirgin bir değişme olmaksızın yapıdan silisyumun seçimli ayrımıyla zeolit gözenek yapısının modifikasyonunda etkin bir yöntemdir. Yapıdan silika uzaklaştırılarak mezo gözenek oluşturulması feriyerit (FER) (Groen vd., 2004), beta (Groen vd., 2004, Groen vd., 2008, Perez-Ramirez vd., 2009, Holm vd., 2009), ZSM-22 (Verboekend vd., 2011), mordenit (Groen vd., 2007) ve

ZSM-5 (Ogura vd., 2001, Groen vd., 2005, Groen vd., 2006, Groen vd., 2007, Verboekend vd., 2011) gibi çeşitli sentetik zeolitlere uygulanmıştır. Bunlar arasından en çok ZSM-5 çalışılmış ve detaylı olarak incelenmiştir. Groen vd'nin (Groen vd., 2004, Groen vd., 2005, Groen vd., 2006) çalışmaları mezo gözenek yapısının oluşması için Si/Al'ın 25-50 aralığında olması gerektiğini göstermiştir. Verboekend vd. (Verboekend vd., 2011) ise Si/Al oranının, asit ile yıkama sonrasında NaOH muamelesi ile 12- 200 aralığında olabileceğini rapor etmiştir. Literatürdeki tüm çalışmalar mezo gözenek oluşumunun Si/Al oranı ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

Zeolitlere alüminyum eklenmesine gelince, Kemali vd. (Kemali vd., 2009) silisyum kaynağı olarak doğal klinoptiloliti ve alüminyum kaynağı olarak alüminyum sülfatı ya da sodyum alüminatı kullanarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip Zeolit A'ı sentezlemişlerdir. Bu nedenle, bu çalışmada da Sivas- Yavu bölgesinden sağlanmış bir doğal zeolit silisyum kaynağı olarak kullanılarak yüksek mangan ve arsenik adsorpsiyon kapasitesine sahip Zeolit A' nın sentezlenmesi planlanmaktadır.

Mangan doğada ikinci en bol bulunan metaldir. Manganın en bilinen mineral şekli piroluzit olarak bilinen mangan dioksittir (MnO_2). Manganın bilinen uygulamaları seramik, kuru batarya hücreleri ve elektrik bobinidir. Mangan aynı zamanda bir alaşım metalidir. Manganın bu kullanım alanları sonucunda suya sızması ve kömür ve yağın yanması sonucunda da mangan oksitler oluşmaktadır (Kanan, 1995). Arsenik elementinde olduğu gibi bu metalin de toksik olması ve metal türlerinin bozunabilir olmaması dünya üzerindeki bilim insanlarının sulu çözeltilerden ve endüstriyel atıklardan ayırımında dikkatleri üzerine çekmektedir. EPA'nın izin verdiği maksimum derişim 0.05 mg/L olup, ülkemizde de Sağlık Bakanlığı'nın içme sularında izin verdiği mangan derişimidir.

Genel olarak mangan gideriminde kullanılan yöntemler membranla filitasyon, (Bessbousse, vd., 2008, Gonzalez-Munoz, 2006) kimyasal çöktürme,(Gonzalez-Munoz, 2006), iyon değişimi (Kiefer vd., 2007), silika (Passos vd., 2008) ve aktif karbon (Amuda vd., 2007) üzerine adsorpsiyondur. Bunlar arasından adsorpsiyon ucuz ve kolay işletilebilir olduğundan ümit vaat eden bir yöntemdir. Zeolitler, çitosan ve kil gibi bazı doğal mineraller alternatif ucuz maliyetli adsorbentlerdir (Babel vd., 2003). Bu malzemelerin bol miktarda ve ucuz olarak bulunması sudan mangan ayırımında zeolitleri potansiyel bir adsorbent yapmaktadır (Erdem vd., 2004, Doula, 2006, Taffarel ve Rubio, 2009). Farklı malzemelerle mangan iyonlarının adsorpsiyonu için yapılmış çalışmaların bir özeti Tablo 3.3'de özetlenmiştir. Tabloda görüldüğü gibi en yüksek Mn

adsorpsiyon kapasitesi Fe yüklenmiş klinoptilolit örneğinde gözlenmiştir. Ayrıca, klinoptilolit mineralince zengin doğal zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteside bölgelere göre değişmektedir. Tablo 3.3'te görüldüğü gibi, Yunanistan klinoptilolitinin adsorpsiyon kapasitesi Türkiye klinoptilolitinden yüksektir. Bu, doğal malzemelerin bileşimine ve gözenek boyutu ve dağılımına ve kristal yapısına bağlı olabilmektedir.

Yukarıda özetlenmeye çalışılan literatür sonuçlarına göre, doğal malzemelerin ucuz olması nedeniyle, arsenik ve mangan adsorpsiyonunda kullanımı ümit vaat etmektedir. Ancak, onların oksit tipi malzemelere göre düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermesi nedeniyle, özellikle arsenik için adsorpsiyon kapasitelerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada amonyum ile iyon değişimi, sodyum hidroksit ile muameleyle, alüminyum içeriğinin zenginleştirilmesiyle ve partikül boyutu değiştirilerek Türkiye doğal zeolitlerinin arsenik ve mangan adsorpsiyon kapasiteleri artırılmaya çalışılacaktır. Modifiye edilmiş doğal zeolitlerin bileşimi X- ışınları floresans spektroskopisi (XRF) ile, kristal yapısındaki değişim X- ışınları difraksiyonu (XRD) ile, yüzey asitliği ve özellikleri Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) ve amonyağın sıcaklık programlı desorpsiyonuyla (NH_3 -TPD), kation değişim kapasitesi EDTA yöntemi ile, yüzey özellikleri ve gözenek dağılımı N_2 sorpsiyon yöntemi ile, parçacık boyutu ve yüzey morfolojisindeki değişimler partikül boyut dağılımı ve taramalı elektron mikroskobu ile belirlenecektir.

Literatür sonuçları temel alındığında, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini yalnızca adsorbentin özellikleri değil aynı zamanda işletme koşulları da etkilemektedir. Doğal malzemelerle manganın adsorpsiyonunda, $\text{pH} \geq 6$ 'da adsorpsiyon yüksektir. Ancak, yüksek pH değerlerinde manganın çökme probleminden dolayı bazı çalışmalarda pH ayarlaması yapılmamıştır (Rajic vd., 2009). Diğer yandan As (III) ve As (V)'in doğal ve modifiye edilmiş adsorbentler yüzeyinde adsorpsiyonu asidik ortamda yüksektir (Şimşek vd., 2013, Macedo-Miranda ve Olguin, 2007, Ramesh vd., 2007). Bu nedenle, deneylerin başlangıcında, pH'ın etkisi belirlenmiş ve en yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon denge değeri ve izotermelerini belirlemek ve adsorpsiyon kinetiğini incelemek için değişen alıkonma sürelerinde ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, Langmuir ve Freundlich gibi adsorpsiyon izotermi ile sonuçların uyumluluğu test edilmiş ve en uygun izoterm belirlenmiştir. Farklı sıcaklarda ($20 - 50^\circ\text{C}$) ve uygun pH değerinde

adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve termodinamik ve kinetik sabitler belirlenmiştir.

Tablo 3.1 Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi

Adsorbent /Destek	Muamele	Metal oksit	As(III) (mg /g)	As (V) (mg/ g)	Kaynak
Winston klinoptiloliti	-	FeCl ₃ , FeSO ₄	-	0,05	(Li vd., 2011)
Tehuacan doğal zeoliti	NaCl	FeCl ₃ FeCl ₃ - MnCl ₂	0,06 0,06	0,186 0,170	(Jimenez- Cedillo vd., 2011)
Meksika klinoptiloliti	NaCl	FeCl ₃	0,011	0,022- 0,053	(Macedo-Miranda vd., 2007)
Klinoptilolit	-	FeCl ₃	-	0,68	(Jeon vd., 2009)
Meksika klinoptiloliti	NaCl	FeCl ₃	0,012	0,006	(Davilla-Jimenez vd., 2008)
Gördes klinoptiloliti	NaCl	FeCl ₃	-	0,0084- 0,0092	(Başkan ve Pala, 2011)
Slovakya klinoptiloliti	-	FeSO ₄	-	18	(Dousova vd., 2006)
Montmorillonit	-	AlCl ₃ - ve FeCl ₃	19,11	21,23	(Ramesh vd., 2007)
Shirasu zeoliti	-	AlCl ₃	-	-	(Xu vd., 2002)
Gördes kinoptiloliti	NaCl	FeCl ₂ FeCl ₂ ve AlCl ₃ AlCl ₃	- - -	3,02 3,86 1,60	(Şimşek vd., 2013)

Tablo 3.2 Farklı adsorbentler için maksimum arsenik adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Arsenik derişim aralığı (mg/ L)	Maksimum As (III) adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Maksimum As (V) adsorpsiyon kapasitesi (mg/ g)	Kaynak
CuO nanopartikülü	0-100	26,9 (pH=8)	22,6 (pH=8)	(Martinson ve Reddy, 2009)
Doughnut-tipi CuO	0-90	4,7 (4,0)	-	(Cao vd.,2007)
Bakır (II) oksit	0,5-1	1,08 (7,0)	-	(Goswami vd., 2012)
Nano-TiO ₂	0-130	99,0 (7)	-	(Xu vd., 2012)
Fe- Zr ikili oksit	0-40	120,0(7)	46,1 (7)	(Ren vd., 2011)
Fe- Mn ikili oksit	0-40	100,4 (6.9)	53,9(6,9)	(Zhang vd., 2007)
NHITO	5-250	85,0(7)	14,3 (7,0)	(Gupta ve Ghosh, 2009)
Al ₂ O ₃ /Fe(OH) ₃	7,5- 135	9,0 (6,6)	36,7 (7,2)	(Hlavay ve Polyak, 2005)
MBOP	1,0	16,9 (7,0)	-	(Dhoble vd., 2011)
Fe-Cu ikili oksit	0-60	122,3 (7)	82,7 (7,0)	(Zhang vd., 2013)

Tablo 3.3 Farklı adsorbentlerin mangan adsorpsiyon kapasiteleri

Malzeme	Mn adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Klinoptilolit-Fe sistemi	27,2	(Doula, 2006)
Yunanistan klinoptiloliti	7,69	(Doula, 2006)
Türkiye klinoptiloliti	4,22	(Erdem vd., 2004)
Sodyum montmorolonit	3,22	(Abollino vd., 2013)
Granüller aktif karbon	2,54	(Jusoh vd., 2005)
Dolomit	2,21	(Kroik vd., 1999)
Mermer	1,20	(Kroik vd., 1999)
Kuartz	0,06	(Kroik vd., 1999)
Brezilya skolosit	37,5	(Dal Bosco vd., 2005)

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Malzemeler

As (III), As (V) ve Mn(II) metalleri Sivas-Yavru bölgesinden elde edilmiş klinoptilolitçe ve mordenit- klinoptilolitçe zengin doğal zeolitler yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Zeolitler kullanılmadan önce yıkanmış ve 120 °C’de kurutulmuştur. Zeolitlerin bir bölümü 0.5 M NH_4NO_3 çözeltisinde 80 °C’de iyon değiştirilerek NH_4 -zeolitler (NH_4 -NZ) sentezlenmiştir. Doğal zeolitlerin bir bölümü 2.5 M NaOH ile muamele edilerek Zeolit 4A (Na-NZ) sentezlenmiştir. Sodyum değiştirilmiş zeolitlere aşağıda verilen işlemlere göre farklı miktarda alüminyum eklenerek farklı kristal büyüklüğüne ve alüminyum içeriğine sahip malzeme (Al-NZ) sentezlenmiştir.

Alüminyum yüklenmiş zeolit üç adımda sentezlenmektedir:

Doğal zeolit alkaline çözeltide çözünmesi,

Alüminyum çözeltisinin alüminyum sülfat ya da sodyum alüminat’dan hazırlanması,

Zeolit hidrotermal yöntemle sentezlenmesidir.

Doğal zeolit, sodyum hidroksit ve su 1:5: 50 kütle oranlarında ısıtmalı bir erlende 90 °C’de 1 st karıştırılır. Sonra karışım süzülür ve filtrata ‘A’ ismi verilir

Alüminyum çözeltisi hazırlamak için, sodyum klorür, alüminyum sülfat ve su 1: 5.4:10 oranında karıştırılır. Sonra karışım berrak bir çözelti oluşturan kadar ısıtılır ve buna B çözeltisi ismi verilir.

Sodyum alüminattan alüminyum çözeltisi hazırlamak için, sodyum hidroksit, sodyum alüminat ve su 1: 1.5:7.8 kütle oranlarında karıştırılır ve berrak bir renk elde edilene kadar ısıtılır ve buna çözelti C ismi verilir.

B ve A, 1:5.6 oranında, C ve A 1:6.9 kütle oranında karıştırılır. Her iki karışım 90 °C’de 500 rpm’de ve 2 st ısıtmalı bir erlende karıştırılır. Karışım süzülür, deiyonize su ile yıkanır ve kurutulur.

4.2 Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin bileşimi XRF, yüzey alanı ve gözenek dağılımı yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazında belirlenmiştir. Örneklerin kristal yapısı ve modifikasyonla kristal yapısındaki değişimler XRD, morfolojik ve yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey asitliği ve modifikasyonla yüzey

asitliğindeki değişimler NH_3 -TPD ile ve yüzeydeki hidroksil grupları ve diğer fonksiyonel grupların değişimi ise FTIR ile karakterize edilmiştir. Malzemelerin nem içeriği maksimum 10 mg örnek için oda sıcaklığından 900 °C'e kadar termogravimetrik analiz ile 10 °C/dk ısıtma hızı ile örneklerin ısıtılmasıyla analizlenmiştir. Hazırlanmış örneklerin partikül boyutu, partikül boyut dağılım cihazı ile analizlenmiştir.

4.3 Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri için Türkiye'nin Sivas-Yavru bölgesinden sağlanmış doğal zeolitler ve amonyum, sodyum ile iyon değiştirilmiş ve alüminyum ile zenginleştirilmiş zeolitler kullanılmıştır. Kullanılmadan önce zeolitler deiyonize su ile yıkanmıştır ve 120 °C'de kurutulmuştur. Doğal ve modifiye edilmiş zeolit örnekleri Mn(II), As(III) ve As(V) çözeltilerinin tekli adsorpsiyonunda test edilmiştir.

Adsorpsiyon sırasında hazırlanan karışımlar 50 ml ve 100 ml'lik erlen mayerlere konulmuş ve sırayla 3 cm ve 6 cm'lik manyetik karıştırıcı ile karışımları sağlanmış.

Manganın adsorpsiyon deneyleri kesikli bir sistemde her bir ağır metalin 5- 200 mg/L değişen derişimlerinde, çözelti pH'da 100 mL mangan sulu çözeltisi ve 0.1 g adsorbent ile 200 rpm karıştırma hızında IKA®-WERKE RT10 ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltilerin hazırlanmasında; 20 °C oda sıcaklığında pH= 7.73, Toplam çözünmüş katı (TDS) değeri 0.749 g/L ve iletkenliği 1.84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olan saf su kullanılmıştır. Deneylerden önce metallerin katı yüzeyinde dengeye ulaşma zamanı belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra çözelti ve adsorban Universal 16A marka santrifüj kullanılarak, 5 dk santrifüjlenerek ayrılmıştır ve ayrılan sıvı kısım deney tüplerine alınmıştır. Karşılaştırma için adsorbentsiz kör örnek her deneyde hazırlanmış ve adsorpsiyon öncesi ve sonrasında atomik absorpsiyon cihazında analizlenmiştir.

Mangan adsorpsiyonuna benzer olarak, As (III) ve As(V)'in 25- 100 mg/L değişen derişimlerinde çözeltileri hazırlanmış ve değişen pH (1- 9)'da ve 200 rpm karıştırma hızında ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanarak, 10 mL As (III) ve As(V)'in sulu çözeltisi ve 0.01 g adsorbent ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon testlerinden sonra, adsorbent çözeltiden 4000 rpm'de 5 dk santrifüjlenerek ayrılmış ve çözeltiler ve adsorbentsiz kör örnekler atomik absorpsiyon cihazında analizlenmiştir. Optimum pH değerleri belirlendikten sonra, farklı sürelerde optimum pH'da çözeltiler ile adsorbentler karıştırılmış ve her bir adsorbent için denge süresi belirlenmiştir. Optimum pH ve denge

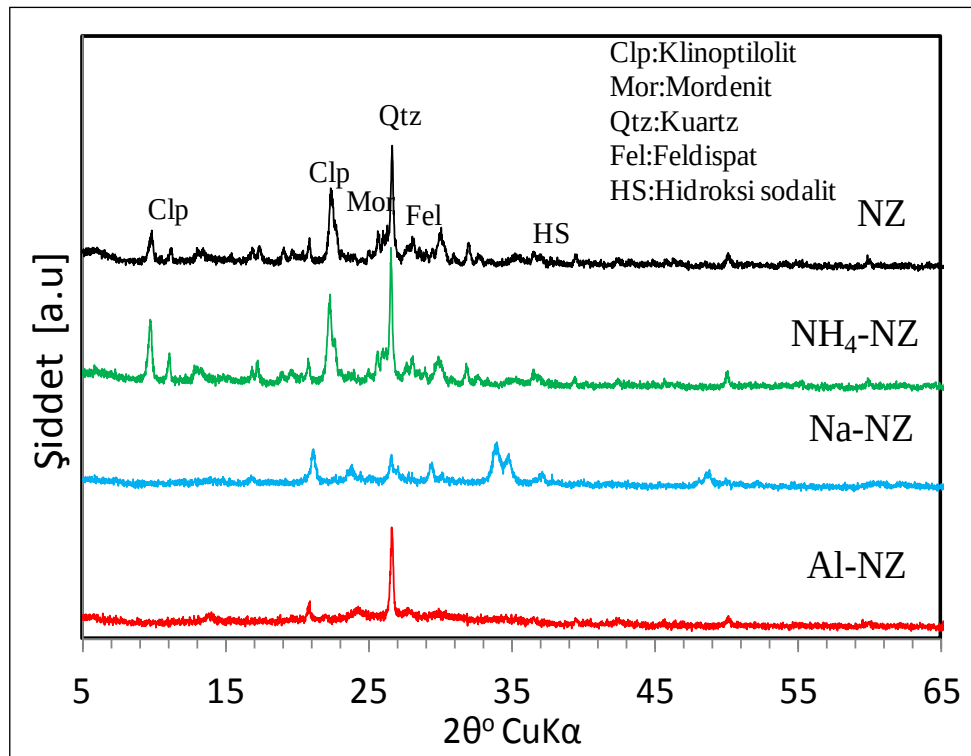
süresinde farklı sıcaklıklarda (20- 40 °C) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon kinetik ve termodinamik sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden önce ve sonra metal içeren sulu çözeltilerdeki arsenik ve mangan derişimleri atomik absorpsiyon cihazında analizlenmiştir.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Örneklerin XRD Çalışması

Ateş vd'nin önceki çalışmalarına (Ateş ve Hardacre, 2012, Ateş vd., 2011, Ateş, 2007) göre, doğal zeolit (NZ) klinoptilolit ((Na, K, Ca)₂₋₃Al₃(Al, Si)₂Si₁₃O₃₆·12(H₂O)) ve mordenit ((Ca, Na₂, K₂)Al₂Si₁₀O₂₄·7H₂O) başta olmak üzere kuartz (SiO₂) ve feldispar (KAlSi₃O₈ – NaAlSi₃O₈ – CaAl₂Si₂O₈) içermektedir.

Bu çalışmada, doğal zeolitler ile, NH₄NO₃, NaOH ve alüminyum yüklemesiyle modifiye edilmiş zeolitlerin karşılaştırılması yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Doğal zeolitin NH₄NO₃ ile muameleden sonra pik şiddetleri çok değişmiştir. Bu durumun aksine, NaOH ile muameleden sonra ve alüminyum yüklemesiyle mordenit ve feldispar fazları yok olmuş ve klinoptilolit fazının pik şiddeti ve kuartzın pik şiddetli önemli derecelerde düşmüştür. Bu durum zeolitinin yapısında kafes yapısı çöküşünün varlığını göstermektedir. NaOH ile muameleden sonra, Kang ve arkadaşları tarafından rapor edildiği gibi (Kang vd., 1998), 2θ=35°'de hydroxysodalit oluşumu sebebiyle bir pik görülmüştür. Zeolite Al yüklemesinden sonra, alüminyumun zeolit yüzeyi kaplaması nedeniyle çoğu pik kaybolmuştur.



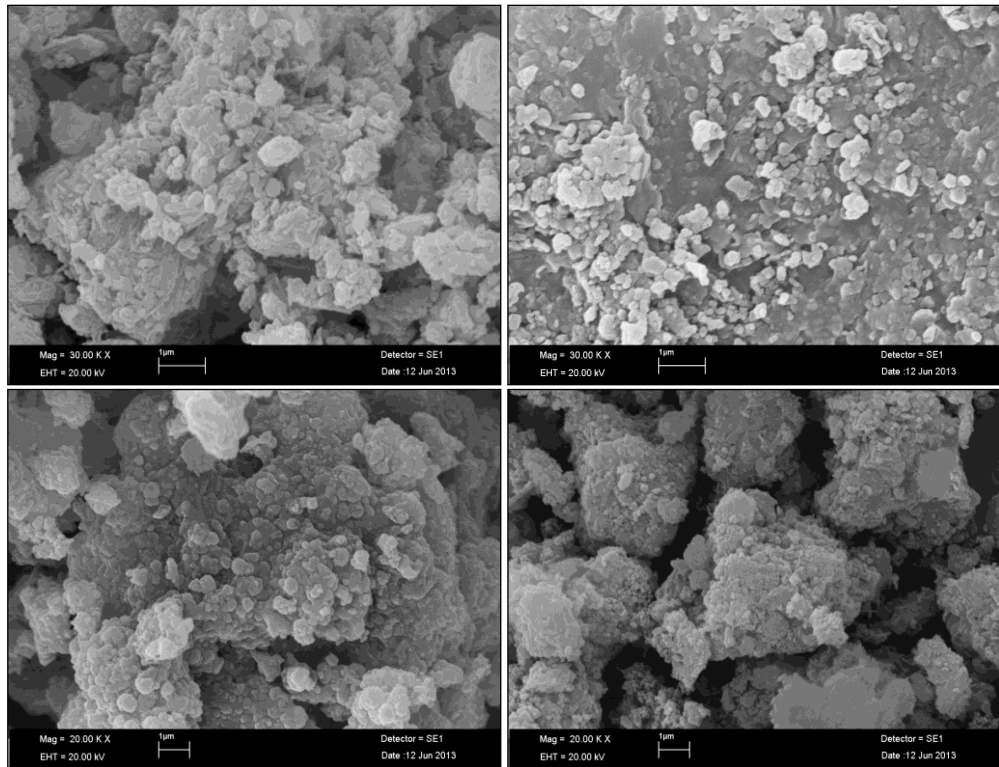
Şekil 5.1 Doğal ve Modifiye zeolitlerin XRD örnekleri

5.2 SEM Görüntüleri ve Partikül Boyutu Dağılımı

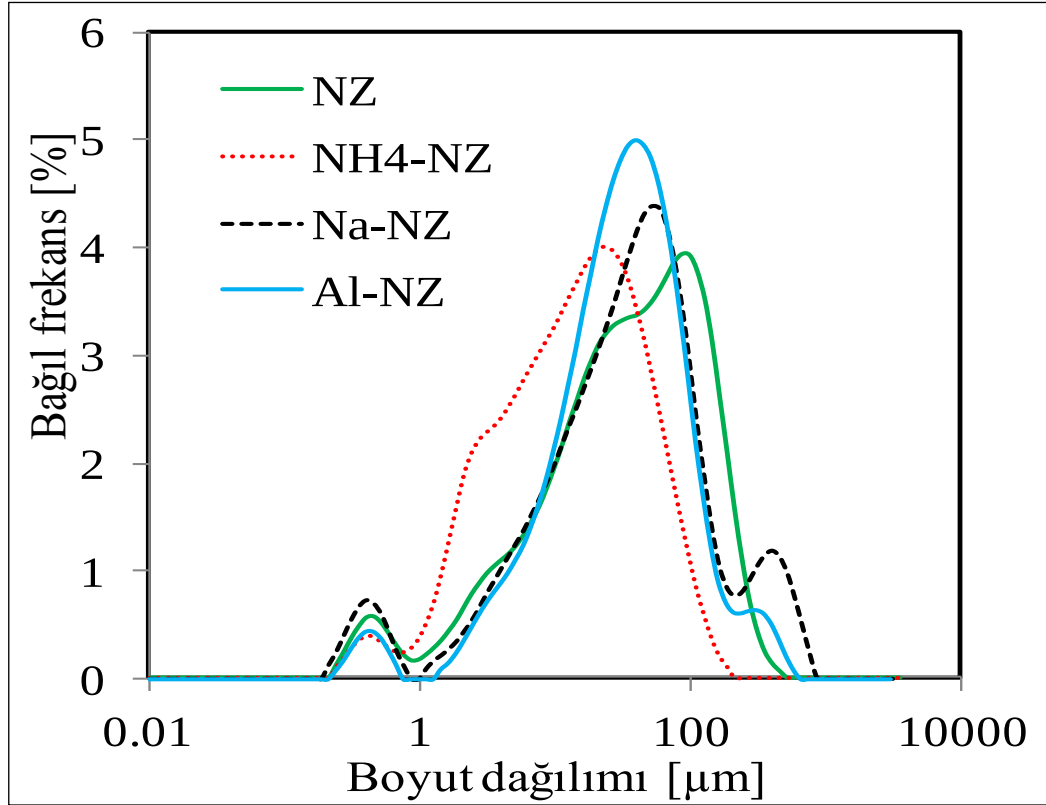
Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin SEM görüntüleri ve partikül boyutu dağılımları Şekil 5.2’de ve Şekil 5.3’de sırasıyla gösterilmiştir. Doğal zeolitlerin partikül boyutu dağılımı 1 μm -100 μm aralığında, 98.1 μm ’de bir maksimum içerecek şekilde değişmektedir. Zeolitlerin modifikasyonundan sonra, partikül boyutu dağılımı düşük değerlere kaymıştır: $\text{NH}_4\text{-NZ}$ için 27.4 μm , Na-NZ için 60 μm ve Al-NZ için 40 μm ’dir. Bunları Şekil 5.2’deki SEM görüntüleri de desteklemektedir.

NH_4NO_3 ile muamele sadece NZ partikül boyutunu azaltırken, NaOH ile muamele hem zeolit partikül boyutunu azalmasına neden olmuş, hem de çeşitli kaynaklarda (Melian-Cabrera vd., 2006a, Melian-Cabrera vd., 2006b) rapor edildiği gibi, kristal deaglomerasyonuna yol açmıştır. NaOH ile muameleden sonra, partiküller erimiş gibi görüldüğü ve çok düzensiz bir hal aldığı gözlemlenmiştir. XRD sonuçları temel alındığında, bu muamelenin güçlü bir desilikasyona neden olması ile açıklanabilir (Li vd., 2008).

Alüminyum yüklemesinden sonra, zeolitlerin alüminyum içeriği NaOH ile muameleden sonra korunmuştur. Bununla birlikte Al-NZ partikül boyutu düşmüştür.



Şekil 5.2 Doğal ve modifiye örneklerin SEM görüntüleri



Şekil 5.3 Doğal ve modifiye zeolitlerin partikül boyutu dağılımı

5.3 X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) Analizleri

Doğal ve modifiye zeolitlerin XRF analizleri, Tablo 5.1’de listelenmiştir. Zeolitlerin NH_4^+ ile iyon değişimi Sr^{+2} and Ca^{+2} nin etkili bir şekilde ayırmasına, Mg^{+2} , K^+ , Ba^{+2} ve Ti^{+4} kısmi olarak yapıdan uzaklaşmasına yol açmıştır. Fe^{+3} , Mg^{+2} ve K^+ gibi katyonlar klinoptilolite güçlü bir şekilde bağlıdır. Zeolitin NaOH ile muamelesi zeolitleride güçlü bir dealuminasyona ve desilikasyona neden olmasına rağmen, zeolitin yapısındaki hemen hemen tüm katyonların içeriğinde bir değişime neden olmamıştır. NaOH ile muamele ile Sr^{+2} nin giderimi belirgindir. Zeolitlerde Ca^{+2} , dolomit, feldispar ve mordenit yanı sıra klinoptilolitinin varlığından kaynaklanmaktadır. Na^+ , Ca^{+2} ve K^+ iyonlarının aksine, kısmi olarak NH_4^+ ile değişimde bulunabilirler. Ayrıca, bu katyonların, sodyum hidroksit çözeltisi ile giderimleri düşüktür. Zeolitlerde Mg^{+2} ve Fe^{+3} giderimi nadiren görülmektedir. Daha öncede rapor edildiği gibi (Ateş ve Hardacre, 2012, Ateş vd., 2012), Fe^{+3} ayrımı kuvvetli bir şekilde Ca^{+2} nin ayırmasına bağlıdır. Bu nedenle, Fe^{+3} giderimi serbest Ca^{+2} ve konsantre HCl çözeltileri ile gerçekleştirilebilir. Ek olarak Mg^{+2} değişimi düşüktür ve termal işlem ile tamamen engellenmektedir (Ateş ve Hardacre, 2012, Ateş vd., 2012). Tablo 5.1’de görüldüğü

gibi Si ve Al'un bir parçası NaOH ile muamele ile çözölmektedir. Bununla birlikte AlO_4^- tetrahedron'un negatif yölklö olması sebebiyle OH^- varlığında, Si-O-Si bağı Si-O-Al bağına kıyasla parçalanmak çok daha kolaydır (Taffarel, vd., 2010, Wei ve Smimiotis, 2006). Desilikasyon prosesi net bir şekilde NaOH çözeltisi konsantrasyonuna bağılıdır ve daha yüksek pH değeri Si'un zeolitlerden ekstraksiyonunu destekler niteliktedir. Na-NZ içersine Al alüminyum yüklemeinden sonra, zeolitin alüminyum içeriğı ve Mg+2, Ca+2 ve Fe+3 katyonları artmıştır.

Tablo 5.1 Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin bileşimi

Element	NZ wt. %	NH ₄ -NZ wt. %	Na-NZ wt. %	Al-NZ wt. %
Al	15.4	17.0	11.6	19.5
Si	79.6	80.2	77.0	70.6
Mg	1.25	0.74	2.2	2.4
Ca	2.1	0.3	5.2	4.3
K	0.4	0.3	0.7	0.6
Fe	0.7	0.9	1.8	1.4
Sr	3.9	0.04	0.6	0.5
Ti	0.2	0.2	0.4	0.3
Ba	0.05	0.04	0.18	0.14
Ce	0.02	iz	İz	iz
Zr	0.01	0.01	0.04	0.04

5.4 Örneklerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı

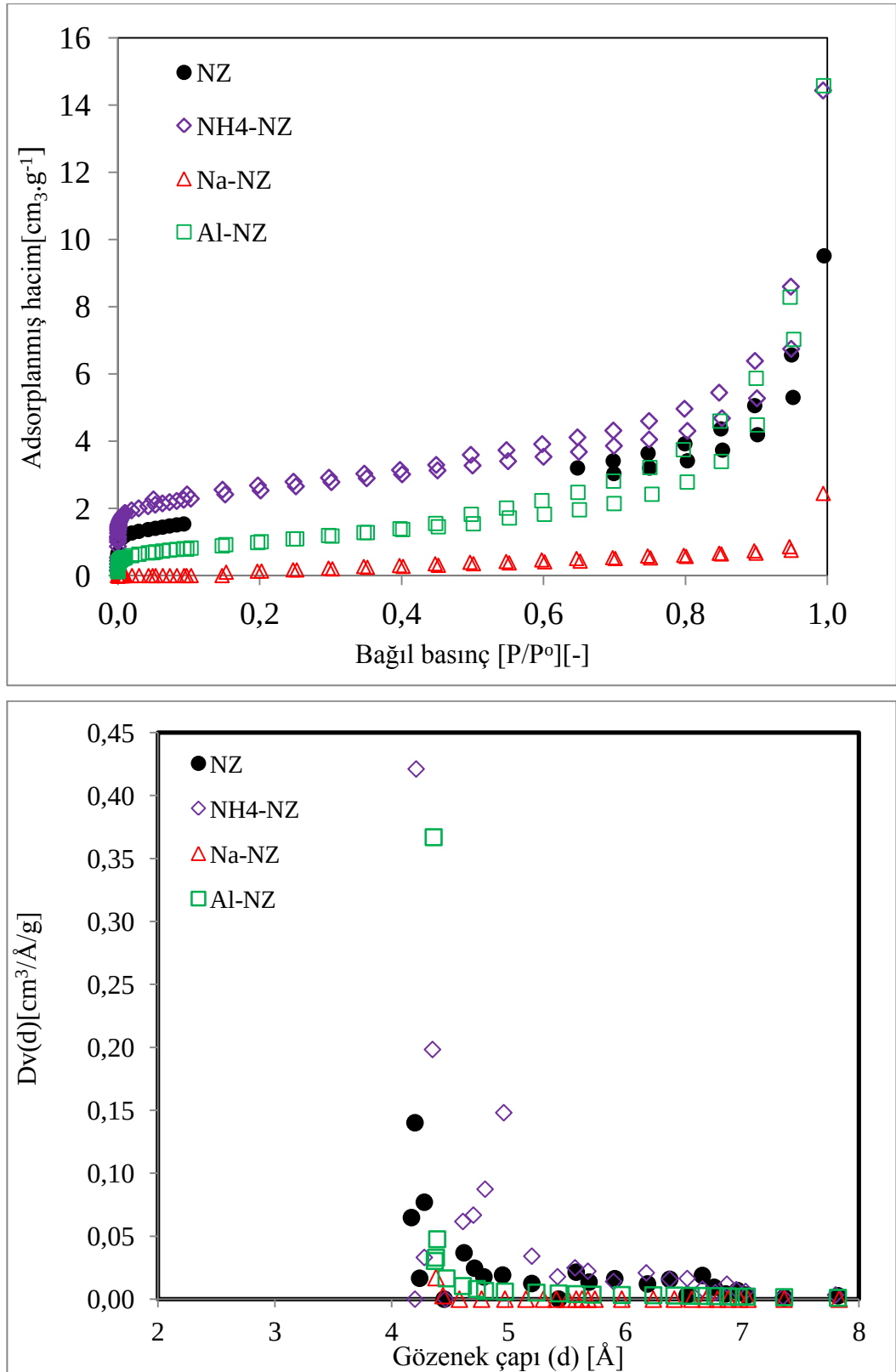
Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin azot adsorpsiyonu ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 5.4'de gösterilmiştir ve yüzey karakteristikleri hesaplamaları Tablo 5.2'de verilmiştir. Daha önceden Ateş (2007) tarafından rapor edildiğı gibi, NZ zeolitinin şekli Tip 1 izotermi ile uyumludur ve bu tip izoterm mikrogözenekli malzemelerin yüksek bağıl basınçlarda bir plato ile karakteristikleridir. Tablo 5.2'de göröldüğü gibi NH_4^+ ile iyon değışiminden sonra, yüzey alanı, mikrogözenek hacmi ve toplam zeolit hacminde önemli bir artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, önceden rapor edilen sonuçlarla uyumludur (Garcia-Basabe vd., 2010). Yüzey karakteristiklerindeki bu artış metal

katyonlarının H^+ ve/veya bazı safsızlıkların yer değiştirmesi sebebiyle olabilir. NaOH ile muamele edilmiş örnekler düşük adsorpsiyon hacmi, düşük yüzey alanı ve yüksek ortalama gözenek çapı ile bir izoterm göstermektedir. NaOH ile muamele edilmiş zeolitlerde mezo gözenek oluşumu rapor edilmesine (Akgül ve Karabakan, 2011) rağmen, bu çalışmada mezoporların oluşumu gözlemlenmemiştir.

Tablo 5.2. Doğal ve modifiye edilmiş örneklerin yüzey özellikleri

Örnek	SA ^a (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{MP} ^b (cm ³ /g)	D ^c (Å)
NZ	62.4	1.4×10^{-1}	2.7×10^{-2}	94
NH ₄ - NZ	83.2	2.23×10^{-5}	2.8×10^{-2}	107
Na- NZ	12.9	3.7×10^{-2}	5.1×10^{-3}	116
Al-NZ	37.4	2.2×10^{-1}	1.42×10^{-2}	241

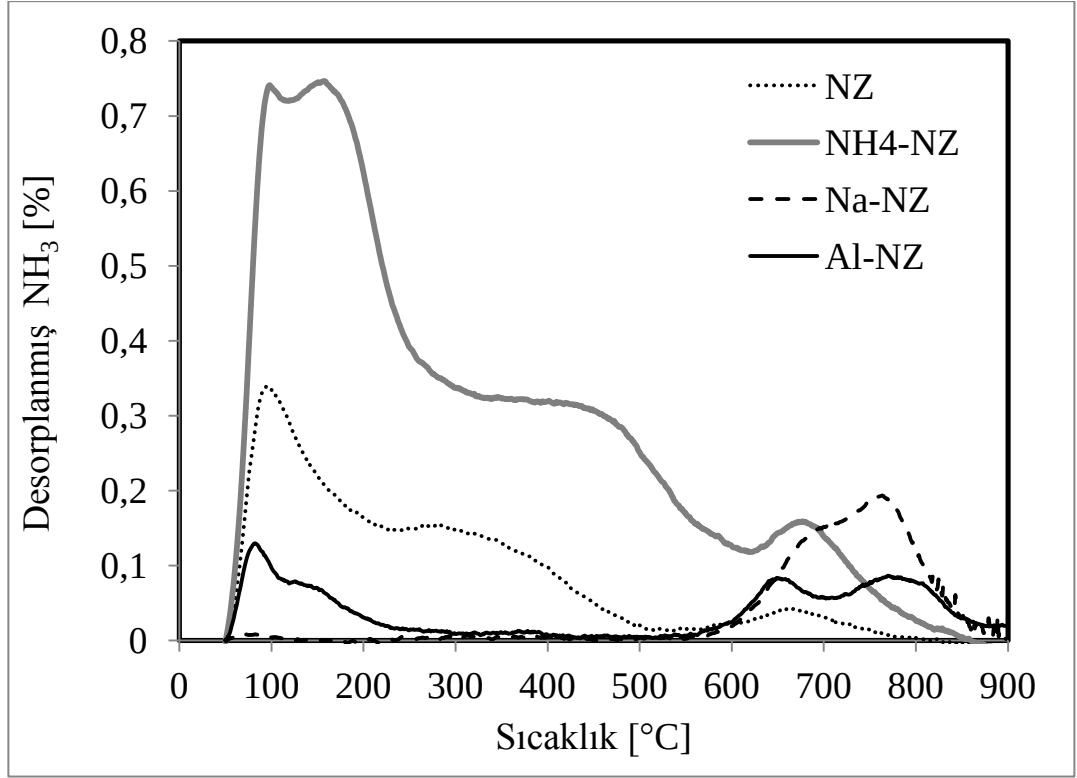
^a Çok noktalı BET yöntemi kullanılarak hesaplanan yüzey alanı; ^b DR yöntemi kullanılarak hesaplanan yüzey alanı; ^c Ortalama gözenek çapı



Şekil 5.4. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (a) ve doğal ve modifiye zeolitlerin diferansiyel gözenek boyutu dağılımı (b)

5.5 Amonyagın Sıcaklık Programlı Desorpsiyonu (NH₃ – TPD) analizleri

Zeolitlerde adsorplanan amonyagın sıcaklık programlı desorpsiyon profilleri Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Zeolitlerde NH₃ üç bölgede desorbe olmaktadır. 300 °C üzerindeki pikler kuvvetli asitlerin (Brønsted ve/veya Lewis) varlığını göstermektedir (Melian-Cabrera vd., 2006, Kapustin, vd., 1988, Topsee vd., 1981). Bununla birlikte 300 °C altındaki piklerle ilişkili çeşitli farklı görüşler bulunmaktadır. Bu pikler Brønsted/Lewis asitleri (Kapustin vd., 1988, Labree, vd., 1999) üzerinde zayıf bir şekilde adsorbe olan NH₃ ya da Na⁺ ile temasta tutulan kafes dışına yerleşmiş Al (Labree, vd., 1999) türleri ile ilişkili olabilmektedir. Burada, tipik olarak NH₃’ın TPD’si 550°C’ye kadar araştırılmıştır. Böylece 650 °C civarında elde edilen piklerin oluşma olasılığı ortadan kaldırılmıştır. Fakat 600 °C’nin üzerindeki pikler Katranas ve arakadaşları tarafından rapor edilmiş (Katranas vd., 2003) ve zeolit malzemenin 625 °C üzerindeki sıcaklıklarda dehidroksilasyonuna karşılık geldiği belirtilmiştir. NZ’nin NH₄⁺ ile iyon değişimi zeolitin toplam asiditesinde belirgin bir artışa yol açarak, tüm piklerin yoğunluğunda bir artışa neden olmaktadır. Bu durum kuvvetli asit kısımlarının (>300 °C) genellikle yapısal hidroksil grupları ile ilgili olduğu için K, Fe ve Ca iyonlarının NH₄⁺ ve H⁺ ile iyon değişimi ile ilişkilidir. Bu OH grupları kafes yapılarının oluşması ve katyonlar ile bloke edilen yapısal hidroksillerin yeniden ortaya çıkması, dekatyonizasyon ve dealuminasyon yoluyla elde edilebilir. NZ’in NaOH ile işlenmesi Şekil 5.5’de gösterildiği gibi 600 °C altındaki piklerin zeolit yapısı çöküşü yanı sıra desilikasyon ve dealuminasyon sebebiyle kaybolmasına neden olmaktadır. Bununla beraber, Na-NZ’de 600 °C üzerindeki piklerin yoğunluğunun artışı artan hidroksilasyonun bir sonucudur. Na-NZ içerisine alüminyum yüklemesi 300 °C altındaki piklerin yeniden görülmesine ve 600 °C üzerindeki piklerin yoğunluğunun azalmasına neden olur ki bu sonuçlar XRD, XRF ve yüzey analiz sonuçları ile tutarlıdır.



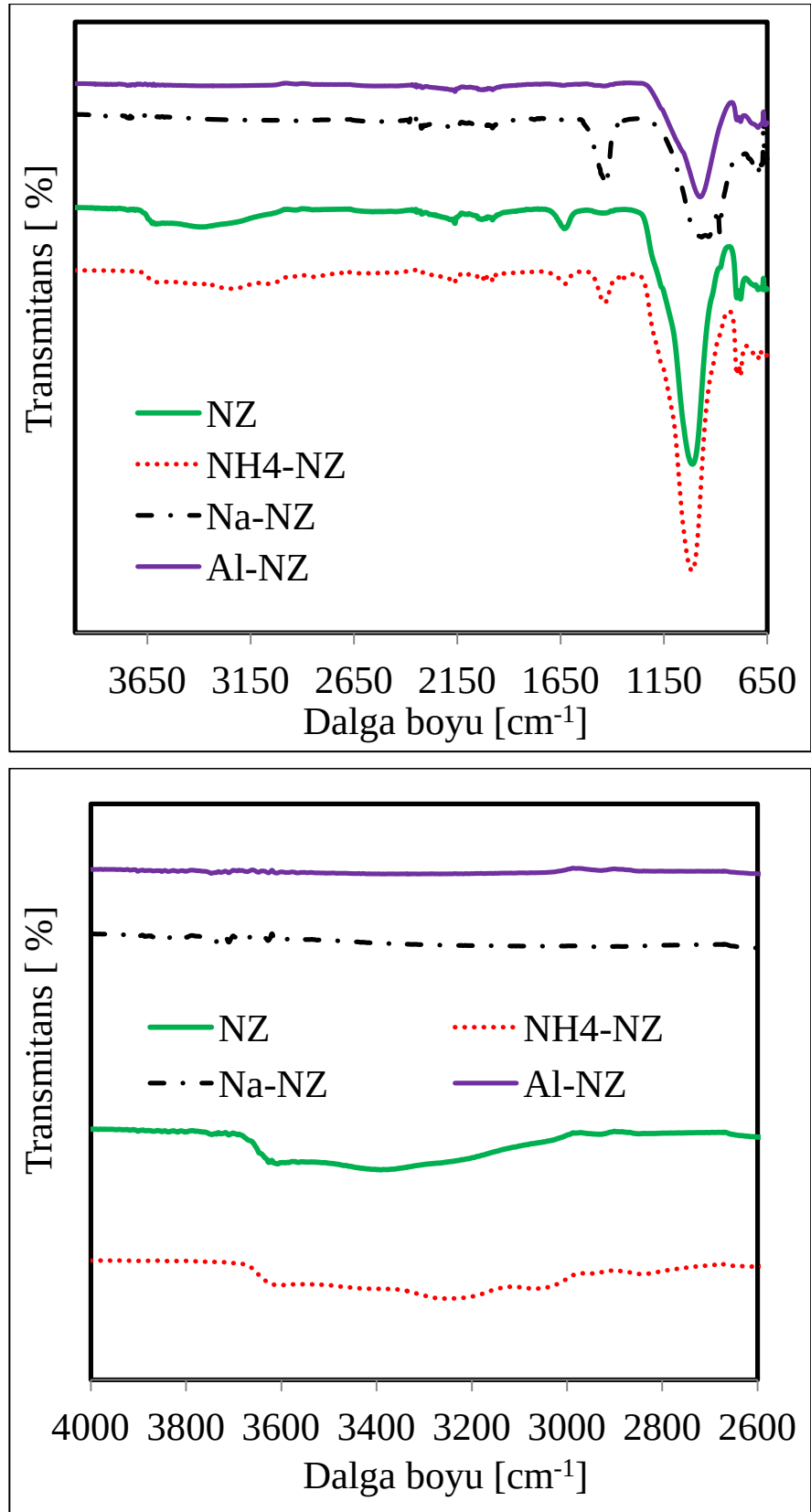
Şekil 5.5 Doğal ve modifiye örneklerin NH₃-TPD analizi

5.6 Örneklerin Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin 650- 4000 cm⁻¹ aralığında FTIR spektrumları Şekil 5.6’da gösterilmiştir. Elaiopoulos ve arkadaşlarının çalışması temel alındığında (Elaiopoulos vd., 2009) HEU ve mordenit içeren zeolitler 1045- 1070 cm⁻¹ dalga boyunda T-O bölgesinde bulunan genişleyen kuvvetli titrasyon bandları göstermektedirler

Bu band HEU kristalinin kafes yapısında yer alan alüminyum içeriği ile ilişkilidir ve bant şiddeti Si/Al oranı ile orantılıdır. Tetrahedral kafes yapısındaki Al atomlarının sayısındaki azalma, bandı daha yüksek dalga sayılarına taşımaktadır. Tablo 5.3’e göre NZ’nin NH₄⁺ alışverişi hafifçe Ti-O genişleyen titreşimi piklerini 1011 cm⁻¹ den 1014 cm⁻¹’e kayması şeklinde etkilemektedir. NaOH ile muamele NZ’nin dealuminasyonuna ve desilikasyonuna sebep olduğu için, 1011 cm⁻¹’deki pik 879 cm⁻¹’e kaymıştır. Ek olarak, pik genişlemiş ve şiddeti düşmüştür. Na-NZ içersine Al yüklemesinden sonra, piklerin yoğunluğu - 879 cm⁻¹’den 974 cm⁻¹’e - daha yüksek değerlere kaymaktadır. Al-NZ’nin pik pozisyonları NZ’ninden daha düşüktür. Rapor edildiği gibi kafes yapısından daha fazla Al³⁺ uzaklaştırıldığında, bantlar artarak daha yüksek dalga sayılarına kaymaktadır. 1600- 3700 cm⁻¹ bölgesindeki bantlar zeolitik su varlığını

göstermektedir. Şekil 5.6'da NZ için 3391 cm^{-1} 'deki bantı gösterir ki, 3250 cm^{-1} deki bant $\text{NH}_4\text{-NZ}$ içindir. 3400 cm^{-1} de gözelenen bant Si-O(H)-Al 'in varlığını ve 3400 cm^{-1} deki geniş bant, zayıf bağlı su moleküllerindeki hidrojen bağlarını ve yapıdaki defeklerde hidrojen bağlı Si-OH gruplarına göstermektedir (Garcia-Basab vd., Rafka vd., 1995, Soshi vd., 1997). NZ ve $\text{NH}_4\text{-NZ}$ için elde edilen 3600 cm^{-1} deki su, hidroksil ve katyonlar arasındaki etkileşim sonucu izole edilmiş OH^- gruplarını göstermektedir. NaOH ile muamele sonucu, bu bantlar dekatyonizasyon ve kafes yapısından dealuminasyon/desilikasyon sebebiyle kaybolmuştur. Na-NZ içersine alüminyum girişi OH^- gruplarını yenileyememektedir. 1635 cm^{-1} deki bant ise NZ'de ve $\text{NH}_4\text{-NZ}$ 'deki su moleküllerinin bağlanma modunu göstermektedir. NZ'nin NaOH ile muamelesi ve Na-NZ içersine Al yüklemesinden sonra, zeolitlerde suyun katyonlara ve/veya alüminyuma zayıf bağlanmasının bir sonucu bu bant kaybolbulmuştur. 701 cm^{-1} de gözelen pik NaOH ile muameleyle oluşmuş hidroksi sodalit kafes yapısının titreşimleri, simetrik T-O-T titreşimlerini göstermektedir ki, bu Flanigen ve arkadaşlarının çalışması ile örtüşmektedir (Flanigen, vd., 1971). $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında küçük bantlar gözlenmektedir. Bu bağlar NZ, $\text{NH}_4\text{-NZ}$ ve Na-NZ içersinde kararlı suyun bağlanma modu ile ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte bu bantların Al yüklenmiş zeolitte oluşmadığı görülmektedir. $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar, Psedo-kristalinik titrasyonlar sebebiyle değişebilir katyonlarla ilişkilendirilmiştir (Ateş ve Hardacre, 2012). Bu bantlar NZ ve $\text{NH}_4\text{-NZ}$ 'de belirgindir, fakat bunların şiddetleri Na-NZ ve Al-NZ zeolitlerinde dealuminasyon, desilikasyon ve kristalinite kaybı gibi nedenlerden dolayı ya düşüktür ya da yoktur.



Şekil 5.6 Doğal ve Modifiye zeolitlerin FTIR Spektrumları

5.7 Örneklerin Termografimetrik Analizi (TGA)

Zeolitlerde su molekülleri üç form içersinde sınıflandırılır: fiziksel adsorplanmış su ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), ekstra kafes yapısı katyonları ve alüminyum ile ilişkilendirilmiş su ($100-400\text{ }^{\circ}\text{C}$), ve silanol yuvaları ile ilişkilendirilmiş su ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin TGA eğrileri Şekil 5.7' de gösterilmiştir. Örneklerden hesaplanan su moleküllerinin yüzdesi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $500-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ve $700-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında Tablo 5.3'te özetlenmiştir.

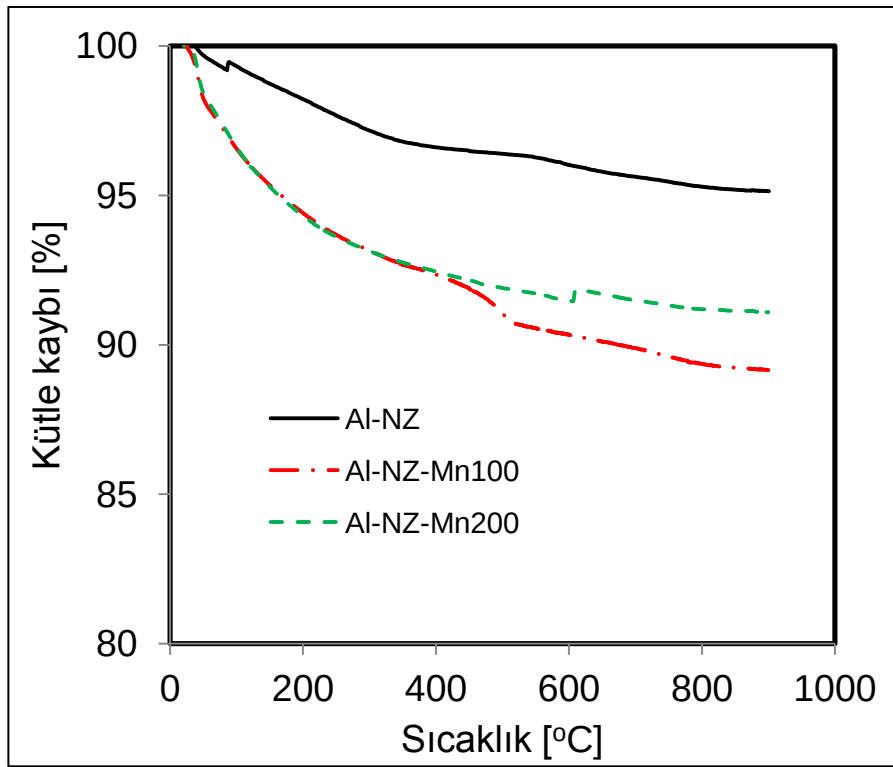
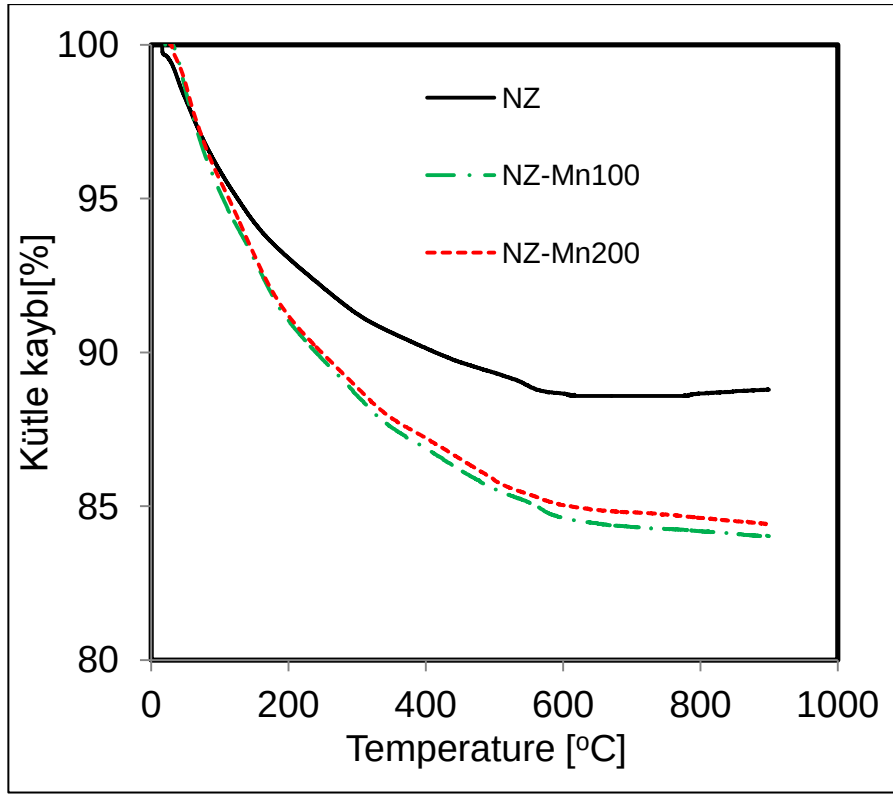
$25-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, fiziksel olarak adsorplanmış suyun desorpsiyonu sebebiyle ağırlık kaybı olmaktadır. Sonuçlar alüminyum ve adsorplanan mangan içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Mn (II) adsorpsiyonu sonrası, fiziksel olarak adsorplanmış su yüzdesi mangan adsorpsiyonu ile artmaktadır. Bu durum Kasture ve arkadaşlarının (Kasture, vd., 1998) çalışması ile uyumludur. Zeolitlerde değişebilir katyonların varlığı suyun adsorpsiyon sıcaklığını değiştirmektedir. Al-NZ'nin su kaybı yüzdesi ekstra kafes yapısı katyonlarının yokluğunda ve desilikasyon nedeniyle NZ'ninkinden daha düşüktür. $100-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, NZ'nin ağırlık kaybı yüksektir ve Mn yüklemesi ile artarken ve desilikasyon ile azalmaktadır.

$300-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, su kaybı oranı yüksektir ve hemen hemen % 2.7 NZ için ve %0.8 Al-NZ içindir. Bu durum Garcia-Basabe ve arkadaşlarının (2010) da rapor ettiği gibi, silanol yuvaları ile ilişkilendirilmiş su molekülleri ile kuvvetli etkileşimli bağlar olabilmektedir. NaOH ile muamele ile NZ'den bir parça Si uzaklaştırılır ve bu su kaybında bir düşüşe neden olmaktadır.

$500-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, TG eğrisinin eğimi düşük sıcaklıklarda ($<500\text{ }^{\circ}\text{C}$) daha düşüktür.

$700-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, ağırlık kaybı daha azdır, toplam su kaybının % 1'i $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar silanol yuvalarıyla ilişkilendirilmiş su giderimi sebebiyledir.

Dekatyonizasyon, dealuminasyon ve desilikasyon zeolitin hidrofilik doğasındaki düşüşü artıran bir etki yapabilmektedir. Bununla birlikte hidroksil gruplarının alüminyum ile kaplanmasına benzer şekilde Al yüklenmiş zeolitin su kararlılığı düşmektedir. Mn adsorpsiyonu sonrasında, iki örneğinde su kararlılığı Tablo 5.3' de görüldüğü gibi artmaktadır.



Şekil 5.7 Doğal ve Al yüklenmiş zeolitlerin TGA eğrileri

Tablo 5.3. Herbir dehidratasyon adımımda örneklerden su moleküllerinin bağıl kayıp yüzdesi

Örnek	Kütle kaybı %					
	25-100°C	100-300 °C	300-500 °C	500-700 °C	700-900 °C	Toplam
NZ	4.0	5.5	2.7	1.3	0.1	13.8
NZ-Mn100	5.1	6.5	3.0	1.2	0.3	16.2
NZ-Mn200	4.4	6.7	3.0	1.0	0.4	15.6
Al-NZ	0.9	2.1	0.8	0.8	0.4	5.1
Al-NZ - Mn100	3.4	3.4	2.0	1.1	0.7	10.8
Al-NZ - Mn200	3.6	3.4	1.2	0.4	0.4	9.1
NH ₄ -NZ	3.8	5.6	3.7	1.3	0.2	14.7
NH ₄ -NZ-Mn100	4.0	5.8	3.4	1.2	0.2	14.5
NH ₄ -NZ-Mn200	4.4	5.8	3.6	1.2	0.2	15.0

5.8 Doğal ve Modifiye Edilmiş Zeolitler ile Mangan Adsorpsiyonu

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi Tablo 5.4’de listelenmiştir. Doula ve arkadaşlarının (Doula, 2006) rapor ettiklerinin aksine, daha önceki çalışmada rapor edilen (Ateş ve Hardacre, 2012) , katı hal yöntemi ile demir yüklenmiş doğal zeolitler düşük mangan adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Bu, demir yüklemesi ve/veya değişimi yoluyla zeolitın azalan iyon değişimi kapasitesi ya da azalan yüzey alanın bir sonucu olabilir. NaOH ile muamele edilmiş NZ, 100 mg/L’lik manganın tamamını adsorplamasına rağmen, NH₄⁺ değişmiş NZ iki katını ve alüminyum yüklenmiş zeolitler ise manganın %35’ini adsorplamıştır. Bununla beraber, NZ ve Al-NZ’ nin adsorpsiyon sonuçlarına göre, adsorpsiyon kinetikleri bu örnekler üzerinde çalışılmış ve aşağıda özetlenmiştir. Al-NZ’nin temas süresi ve NZ’nin adsorpsiyon kapasitesi Şekil 5.8’de gösterilmiştir. NZ and Al-NZ üzerinde Mn²⁺ nin denge süresi sırasıyla, 240 dk ve 720 dk olarak belirlenmiştir. Al-NZ üzerinde Mn²⁺ nin yavaş adsorpsiyon hızı alüminyum yüklemesi ile iyon değişim kapasitesinin artmasıyla artabilmektedir. Mangan adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi çalışılmıştır ve Şekil 5.9’da gösterilmiştir. NZ ve Al-NZ zıt eğilim göstermektedir. NZ’nin mangan

adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla düşerken, Al-NZ'nin mangan adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bu, muhtemelen Al yüklemesi ile modifiye olmuş NZ yapısı ile alakalıdır. Şekil 5.8 ve 5.9'daki sonuçlara dayalı olarak, Langmuir and Freundlich modelleri adsorpsiyon izotermeleriyle ve adsorpsiyon izotermelerden elde edilen Tablo 5.5'da gösterilen adsorpsiyon sabitleri ile örtüşmektedir. Tablo 5.5'da ki daha yüksek regresyon katsayısı Freundlich modelinin Langmuir modeline göre mangan gideriminde Langmuir modelinden daha uygun olduğunu göstermektedir. Langmuir modeli homojen bir yüzeyi olan bir sorbent olarak kabul edilmişken, Freundlich modeli sorbentlerdeki heterojen yüzeylerdeki emilimi tarif etmektedir. Yukarıda açıklandığı gibi, NZ ve Al-NZ'nin her ikisinde farklı fazlar ve katyonlar içerdiği için, farklı adsorpsiyon yüzeyleri ve farklı adsorpsiyon enerjileri vardır.

Langmuir parametrelerinden hesaplanan q_{max} denge ve Mn^{+2} için bağlanma afinitesini ifade eden b tek tabakalı saturasyonu göstermektedir. Yüksek b değeri yüksek afiniteyi ifade ederken NZ'nin Mn^{+2} iyonları için afinitesi Al-NZ'inkinden daha yüksektir. NZ ve Al-NZ için Freundlich izoterminden k_F sabiti sırasıyla 2.07 ve 6.77 L g^{-1} dir.

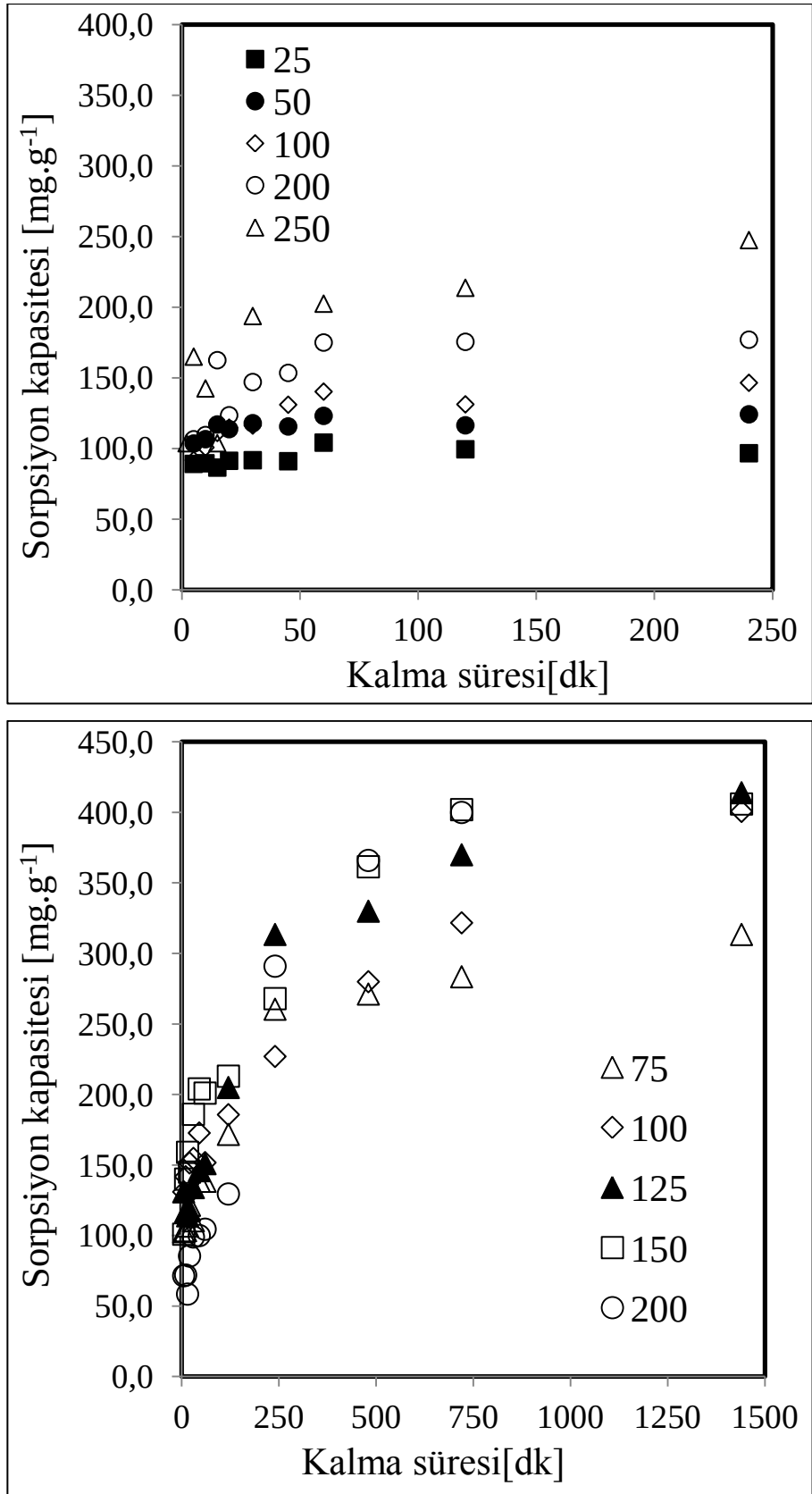
Dengede ki $0 < 1/n < 1$ uygun bir adsorpsiyonu yansıtır (Hutson ve Yang, 1997). $1/n$ değeri NZ için 0.33 ve güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip Al-NZ için 0.24 tür.

Langmuir modelinden hesaplanan NZ ve Al-NZ için maksimum mangan adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 7.6 ve 25 mg g^{-1} 'dir. Al-NZ'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesi için mantıklı bir açıklama, artan Al içeriğiyle birlikte artan adsorpsiyon yüzeylerinin bir sonucudur. Literatür sonuçları ile karşılaştırma gösterir ki, NZ'nin adsorpsiyon kapasitesinin adsorbent kaynağı ve NZ'nin bileşimi ile değiştiği Tablo 5.4'de görülmektedir. NZ sonuçları Motsi ve arkadaşlarının (Motsi, vd., 2009) çalışmasıyla örtüşmektedir, fakat Al-NZ sonuçları Tablo 5.5'de raporlanan doğal zeolit sonuçlarından farklıdır.

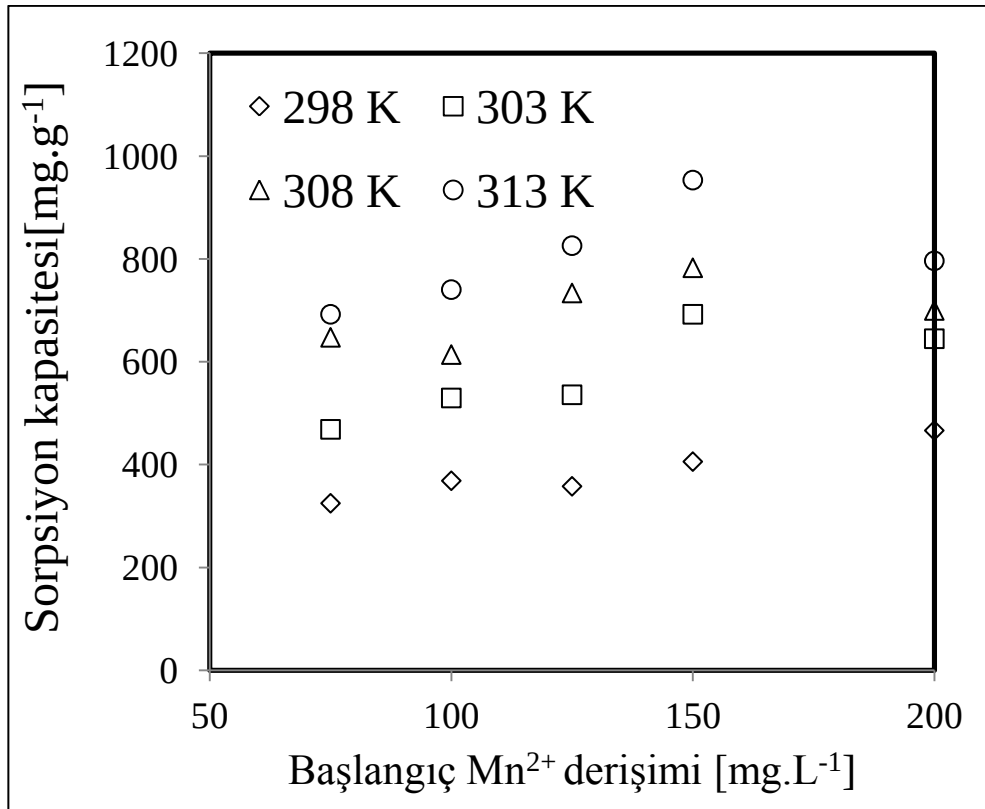
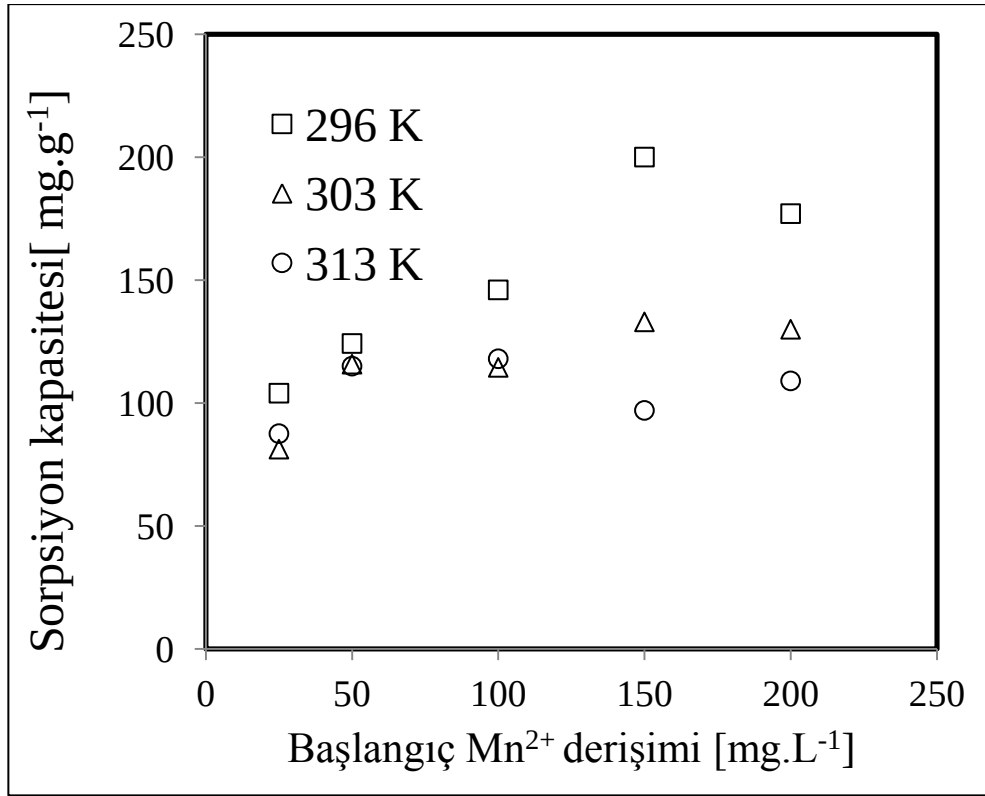
Tablo 5.4. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin Mn adsorpsiyon kapasitesi

Örnek	% Adsorpsiyon
NZ	16.0
NH ₄ -NZ	34
Na-NZ	100
Al-NZ	35.3
Fe-0.25 ^a	1.2
Fe-0.50 ^a	0.9
Fe-0.75 ^a	0.1
Fe-1.0 ^a	0.5

^a (Ateş vd., 2011) rapor edildiği gibi demir zeolitlere yüklenmiştir.



Şekil 5.8. NZ(a) ve Al-NZ(b)' nin Mn^{+2} başlangıç konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ortam sıcaklığında zamana karşı adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 5.9. NZ (a) and Al-NZ (b) adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç Mn^{+2} konsantrasyonunun sıcaklığının bir fonksiyonu olarak gösterimi -NZ için 4 st kalma süresi ve NZ-Al için 24 st kalma süresi

Tablo 5.5. Adsorbentlerin Mn(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermeleri

Adsorbent	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm			Kaynak
	$Q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	B (L mg ⁻¹)	r^2	k_F (L g ⁻¹)	1/n	r^2	
NZ	7.68	0.154	0.97	2.07	0.33	0.98	Bu çalışma
Al-NZ	25.12	0.048	0.93	6.77	0.24	0.96	Bu çalışma
Na-NZ	232.56	0.151	0.84	112.21	0.13	0.85	Bu çalışma
NH ₄ -NZ	24.33	0.14	0.94	8.84	0.22	0.99	Bu çalışma
NZ	7.10	0.08	0.99	0.02	0.92	0.84	(Taffrarel ve Rubio, 2010)
Brazilya NZ	109.90	0.0014	0.95	-	-	-	(Dal Bosco, vd., 2005)
Na-Klinoptilolit	10.00	0.0182	0.98	-	-	-	(Rajic vd., 2009)
Sepiyolit-NZ	-	-	-	0.37	0.08	0.94	(Kocaoba , 2009)
NZ	0.07	0.06	0.99	0.04	0.45	0.96	(Shavand i, vd., 2012)
NZ	6.61	2.13	-	2.87	0.16	-	(Motsi vd., 2009)

5.9 Doğal ve Modifiye Edilmiş Zeolitler ile Arsenik Adsorpsiyonu

pH'in etkisi

Doğal ve modifiye edilmiş zeolitler yüzeyinde As(III) ve As(V)'in adsorpsiyonu asidik koşullarda yüksektir. Bu nedenle, As(III) ve As(V) üzerine pH'in etkisi çalışılmış ve Tablo 5.6'da listelenmiştir. Al-NZ'nin adsorpsiyon kapasitesi pH=1'de en yüksek olmasına karşılık, güçlü asidik koşulların adsorbent üzerine yapacağı bozucu etkileri

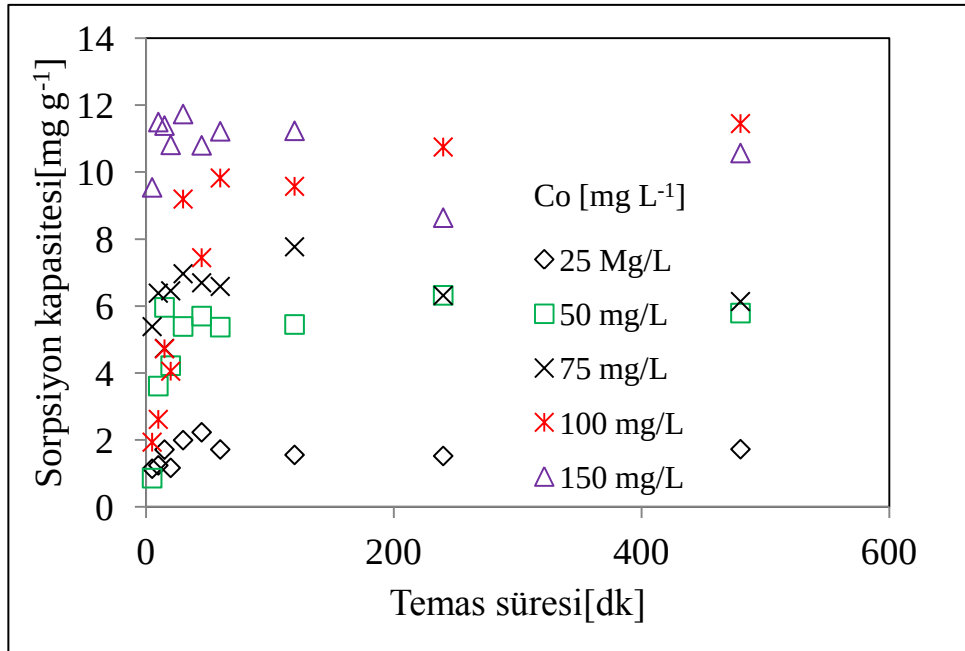
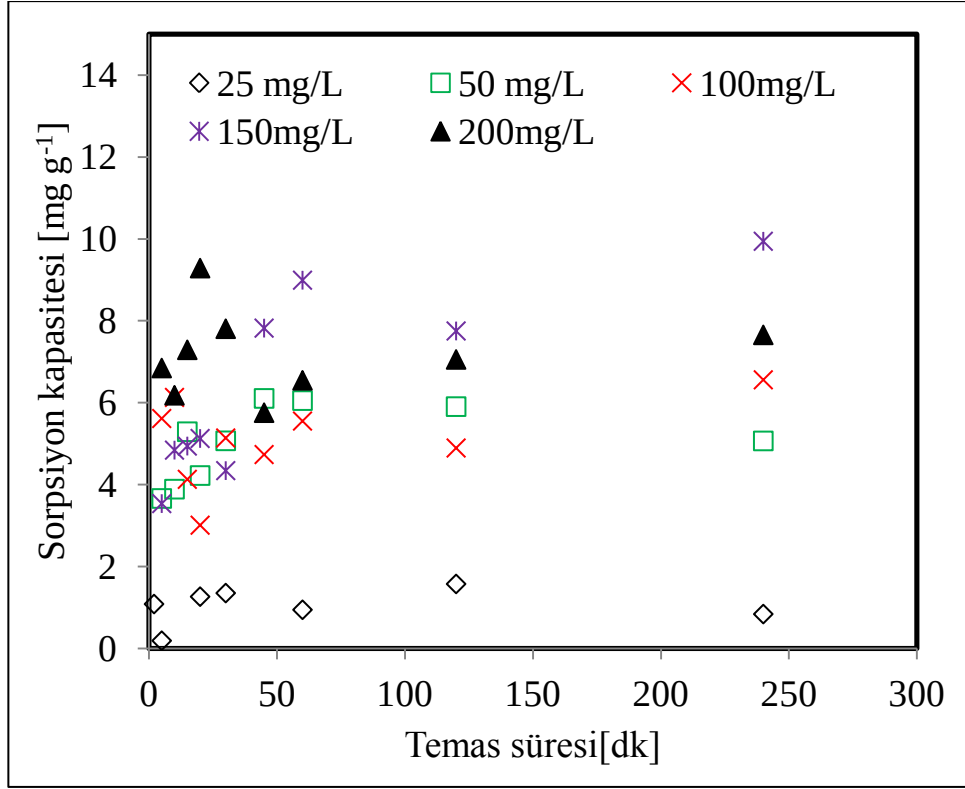
azaltmak için, adsorbent pH=5 seçilmiş ve tüm adsorpsiyon deneylerinde pH=5 ile çalışılmıştır. Doğal zeolitler için As (III)'in en yüksek pH değeri pH=3.0'de bulunmuş olup, tüm adsorpsiyon çalışmaları pH=3'de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.6. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin yüzeyinde adsorpsiyon yüzdesi üzerine pH'ın etkisi

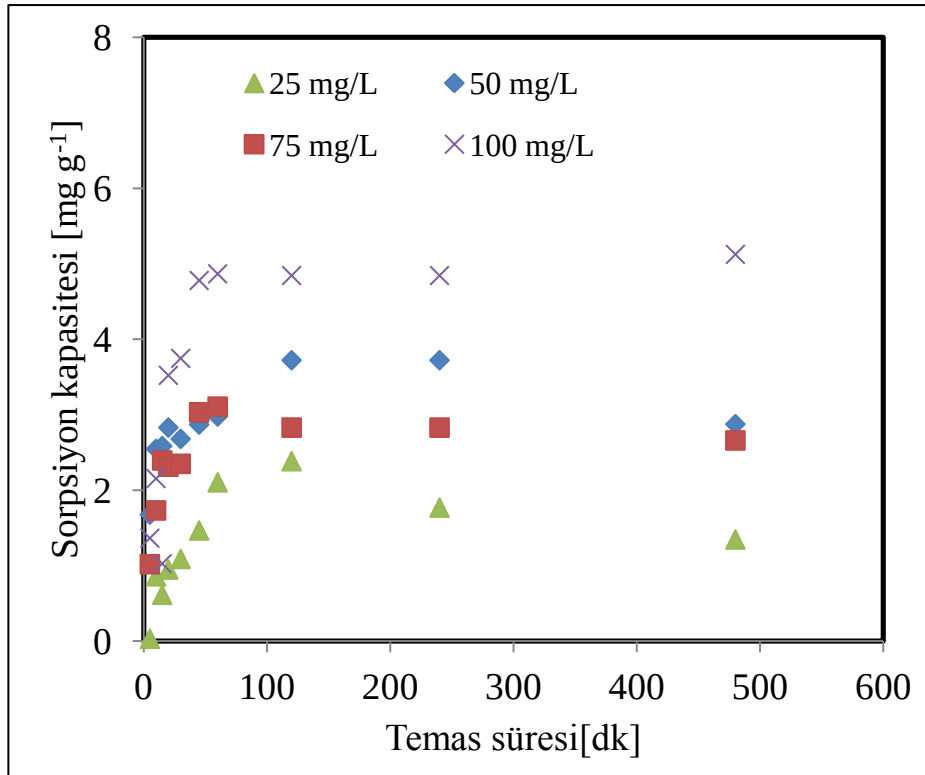
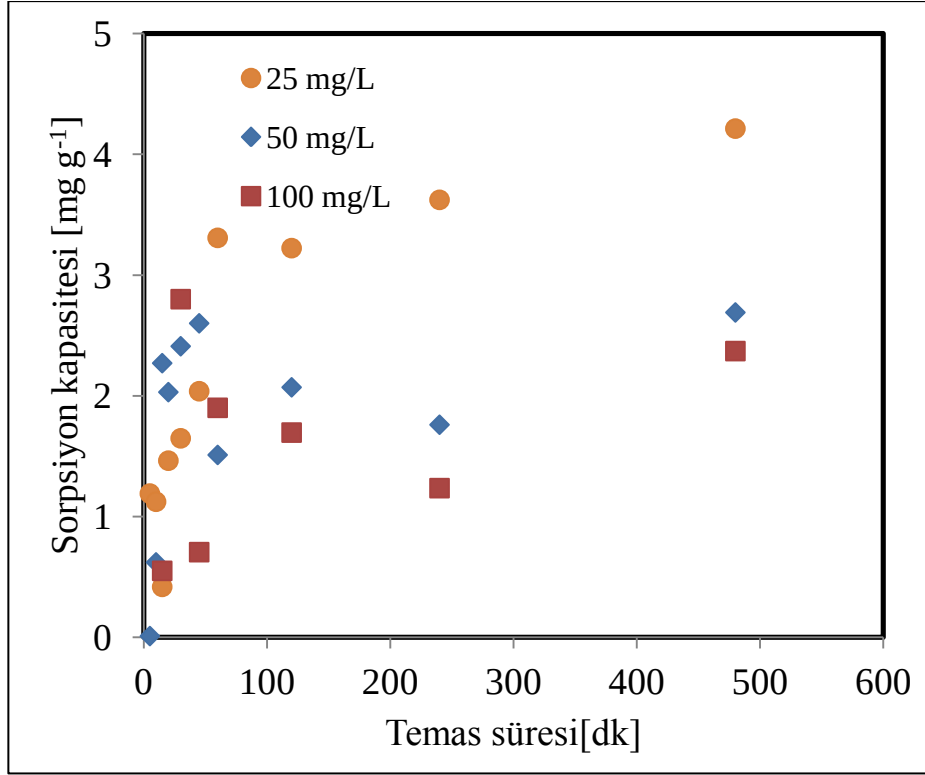
pH	As(V)		As(III)
	NZ	Al-NZ	NZ
1.0	12.5	32.0	0.8
3.0	18.8	14.8	6.9
5.0	19.0	24.8	3.0
6.0	-	7.6	-
7.0	15.4	9.0	0.8
9.0	6.70	16.9	1.2

Temas süresinin etkisi

Temas süresi ile NZ ve Al-NZ üzerinde As(V)'in adsorpsiyon kapasitesi Şekil 5.10'da gösterilmektedir. NZ ve Al-NZ üzerinde As(V)'in denge süresi her iki örnek için 120 dakika olarak belirlenmiştir. Mn(II)'nin aksine, Al-NZ üzerinde As(V)'in denge süresi NZ'e benzerdir. Şekil 5.11'de As(III)'in NZ ve Al-NZ yüzeyinde denge süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Bu Al-NZ yüzeyinde As (III) ve As(V)'in Mn(II)'den farklı metal doğasından ve/ ya da farklı adsorpsiyon merkezlerinin bu adsorpsiyondan sorumlu olmasının bir sonucu olabilir.



Şekil 5.10 NZ (a) ve Al-NZ (b)'nin başlangıç As (V) derişiminin bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon kapasitesi.



Şekil 5.11 NZ (a) ve Al-NZ (b)'nin başlangıç As (III) derişiminin bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon kapasitesi.

Adsorpsiyon izotermi

Şekil 5.10.'daki veriler kullanılarak Langmuir and Freundlich modelleri adsorpsiyon izotermi ile fit edilmiş ve izotermi bulanan adsorpsiyon sabitleri Tablo 5.7'de gösterilmektedir. Yüksek regresyon katsayısı Langmuir modelinde bulunmuştur. Mn(II)'nin aksine, As(V) NZ ve Al-NZ'nin homojen yüzeyler üzerinde adsorplanmaktadır. XRD ve XRF sonuçları NZ ve Al-NZ birden fazla fazdan oluştuğunu göstermektedir. Ancak As(V) bu fazların bir bölümünde adsorplanabilmektedir.

Langmuir modelinden hesaplanmış q_{max} NZ ve Al-NZ için sırayla 12 and 18 mg g^{-1} 'dir. Doğal zeolitin artan Al içeriği As (V) adsorpsiyonunu artırmaktadır. Bu, yapıdaki Al türlerinin As(V) sorpsiyonundan sorumlu olmasının bir göstergesidir. Literatür ile sonuçların bir karşılaştırması, NZ ve A-NZ'nin literatürde rapor edilenlerden yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Şimşek, E.B., Macedo- Miranda vd., 2007, Ramesh, vd., 2007, Li vd., 2011, Jimenez-Cedillo, 2011, Jeon vd., 2009, Dousova vd., 2006). Literatür ile burda rapor edilen sonuçlar arasındaki farklılık doğal zeolitin kaynağı, bileşimi ve kristal yapısındaki farklılıkların bir sonucu olabilmektedir.

Tablo 5.7 Adsorbentlerin As (V) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi

As (V)						
Adsorbent	İzotherm model					
	Freundlich izotherm			Langmuir İzotherm		
	kF (L/g)	1/n	r ²	Q _{max} (mg /g)	b (L/mg)	r ²
NZ	1.746	0.342	0.92	12.33	0.024	0.96
Al-NZ	0.661	0.585	1.00	18.83	0.010	0.99

6. SONUÇLAR

NZ'nin NH_4NO_3 ile iyon değişimi, NaOH ile alkali muamelesivle ve $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanarak alüminyum yüklemesi ile modifikasyonu gerçekleştirilerek zeolitlerin yapında gözlenen değişiklikler ve mangan ve arsenik adsorpsiyon karakteristikleri sonuçları aşağıda verilmiştir.

1. XRD sonuçlarında NZ'nin NH_4NO_3 ile muamelesi sonucu NZ'in kation bileşiminde ciddi bir değişiklik olmakta ve NaOH ile muameleyle ve alüminyum yüklenmesi ile mordenit ve feldispar fazlarının yok olmasına neden olmakta ve klinoptilolit ve kuartz fazlarının belirgin bir düşüşü gözlenmektedir. Ek olarak NaOH ile muamele sonrası, kafes yapısının kısmi çöküşü ve hidroksil sodalit fazı oluşumu gözlenmiştir. Al yüklemesinden sonra, NaOH ile yıkılan kristal yapısının yeniden yapılanmasına rağmen Na-NZ de gözlenen pikler yüzeyin alüminyum ile kaplanmasıyla çoğunlukla kaybolmuştur. SEM görüntüleri ve partikül boyutu dağılımı sonuçları XRD sonuçlarını desteklemektedir.
2. NH_4^+ ile iyon değişimi üzerine, Sr^{+2} ve Ca^{+2} 'nin etkin giderimi gözlenmesine rağmen, Mg^{+2} , Fe^{+3} , Ba^{+2} ve Ti^{+4} kasyonları klinoptilolitte daha kuvvetli bağlanmaları sebebiyle kısmi olarak giderilebilmektedir. İyon değişiminin aksine, NZ'de NaOH ile muameleyle önemli derecede desilikasyon ve kısmi dealuminasyon gerçekleşmiştir. Yapıdaki kasyonların içeriğinde ise önemsiz değişimler gerçekleşmiştir. Alüminyum yüklemesiyle artan alüminyum içeriğiyle birlikte Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Fe^{+3} 'ün miktarı artmıştır.
3. TGA sonuçlarına göre dekatyonizasyon, dealuminasyon ve desilikasyon zeolitin hidrofilik doğasında azalmayı artırmaktadır. Mn adsorpsiyonu zeolitin hidrofilik özelliğini artırmaktadır.
4. FTIR sonuçları, NaOH ile muameleyle dehidroksilasyonun, dealuminasyonun ve desilikasyonun varlığını doğrulamıştır. Na-NZ'nin realuminasyonu NZ'nin hidroksilasyonuna neden olmamıştır.
5. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve örneklerin gözenek boyut dağılımı; iyon değişiminin yüzey alanını ve zeolitin mikrogözenek hacmini artırdığını göstermiştir. Bununla birlikte, NaOH ile muameleyle yüzey alanında ve mikrogözenek hacminde, yapının kısmi çöküşü ve belirgin desilikasyon ve dealuminasyon ile zeolitin sinterlenmesi yüzünden belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Na-NZ'nin realuminasyonu yüzey alanı ve mikro gözenek hacmini tekrar artırmaktadır.
6. NH_3 -TPD sonuçları iyon değişimi ve alüminyum yüklemesi ile OH^-

gruplarının kafes yapısında oluşumu, asit merkezlerinin sayısını artırmıştır. Hidroksil gruplarının artışı, katyonlarca engellenen yapısal hidroksillerin yeniden görülmesinin bir sonucu olabilmektedir. Bununla birlikte, zeolitteki 600 °C altındaki asit kısımları NaOH ile muameleden sonra kaybolmuştur ve 600 °C'in üzerindeki pik yoğunluğu artan hidroksilasyon aktivitesi sebebiyle artmıştır.

7. Tüm modifikasyonlar, iyon değişimi, alkali muamele, alüminyum yüklemesiyle, doğal zeolitte Mn(II), As(III) ve As(V) adsorpsiyonu artmaktadır. Freundlich izoterm modeli heterojen yüzey oluşumları sebebiyle elde edilen Mn (II) verileri ile en iyi uyuşan modeldir. Diğer yandan As(V) verileri en iyi Langmuir modeli ile uyumludur. Katyonların izoterm modelleri arasındaki bu farklılık arsenik ve manganın adsorbentler yüzeyinde farklı adsorpsiyon merkezlerinde gerçekleşmesinin bir sonucudur.

7. KAYNAKLAR

- Abusafa, A., Yücel, H. (2002), "Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite", Separation and Purification Technology, 28,103-116.
- Abollino, O., Aceto, M., Mallandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., (2003), Water Research, 37, 1619-1627.
- de Aguiar, M.R.M.P., Novaes, A.C., Guarino, A.W.S., (2002), Quimica Nova, 25, 1145-1154
- Akgül, M., Karabakan, A., (2011), 145, 157-164.
- Akkaya, G., (2005), "Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93.
- Akkaya, G., Özer, A. (2005), "Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of Equilibrium and Kinetic Model Parameters", Process Biochemistry, 40:11, 3559-3568.
- Aksu, Z., İşoğlu, İ.A.,(2005), "Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption onto Agricultural Waste Sugar Beet Pulp", Process Biochemistry, 40, 3031-3044.
- Al-Haj-Ali, A., Al-Hunaidi, T., (2004), Environ Technol, 25, 1009-1019.
- Alvarez-Ayuso, E., . Garcia-Sanchez, A., Querol, X., (2003), Water Research, 37, 4855-4862.
- Anonim : en.wikipedia.org/wiki/ Mordenite
- Anonim : www.yarbis.yildiz.edu.tr
- Arica, M.Y., Bayramoğlu, G., Yılmaz, M., Bektaş, S., Genç, Ö., (2004), "Biosorption of Hg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia troglitii*", Journal of Hazardous Materials, B109,191-199.
- Arienzo, M., Adamo, P., Chiarenzelli, J., Bianco, M.R., De Martino, A., (2002), Chemosphere, 48, 1009-1018.
- Amuda, O.S., Giwa, A.A., Bello, I.A., (2007), Biochemical Engineering Journal, 36, 174-181.
- Anirudhan, T.S., Jalajamony, S., (2010), Journal of Environmental Management, 91, 2201-2207.
- Ataçağ Erkurt, H. (2006), "Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brilliant Blue EB ve Cibacron Blue CR'nin Aktif ve İnaktif *Aspergillus oryzae*'ye Adsorpsiyonunun Araştırılması", Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 166.
- Ateş, A., Hardacre, C., (2012), Journal of Colloid Interface Science, 372, 130-140.
- Athanasiadis, K., Helmreich, B. (2005), "Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite", Water Research, 39(8),1527-1532.
- Ateş, A., Reitzmann, A., Hardacre, C., Yalcin, H., (2011), Applied Catalysis A-General, 407, 67-75.
- Ateş, A., (2007), Applied Catalysis B-Environmental, 76, 282-290.
- Ayrancı, E., Hoda, N. (2005), "Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth", Chemosphere, 60,1600-1607.
- Babel, S., Kurniawan, T.A., (2003), Journal of Hazardous Materials, Elsevier, 97, 219-243.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., (1999), Water Research, 33, 2469-2479.

- Banerjee, K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M., Blumenschein, C.D., (2008), *Water Research*, 42, 3371-3378.
- Baskan, M.B ve Pala, A., (2011), 281, 396-403.
- Başbüyük, M., Forster, C.F., (2003), “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BR-N) and Live Activated Sludge System”, *Process Biochemistry*, 38,1311-1316,
- Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchere, J.F., Lebrun L., (2008), *Journal of Membrane Science*, 37, 249-259.
- Bhattacharyya, K.G., Sharma, A., (2005), “Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder”, *Dye and Pigments*, 65,51-59.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. (1984), “Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites”, *Water Research*, 18(12), 1501-1507.
- Bosso, S.T ve Enzweiler, J., (2002), *Water Research*, 36, 4795-4800.
- Bissen, M., Frimmel, F.H., (2003), *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31, 9-18.
- Bissen, M. and Frimmel, FH., 2003b. Arsenic - a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31, 97-107.
- Breck, D.W., (1974), *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, New York, Wiley.
- Burguera, M. and Burguera, J.L., 1997. *Analytical Methodology for Speciation of Arsenic in Environmental and Biological Samples*, *Talanta*, 44, 1581-1604.
- Cao, A.M., Monnell, J.D., Matranga, C., Wu, J.M., Cao, L.L., Gao, D., (2007), *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 18624-18628.
- Cerri, G., Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P. (2002), “Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudoro region in northern Sardinia, Italy”, *Clays and Clay Minerals*, 50(1),127-135.
- Choy, K.K.H., Ko, D.C.K., Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., (2004), “Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 284-295.
- Chu, H.C., Chen, K.M., (2002), “Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Process for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass”, *Process Biochemistry*, 37(10), 1129-1134.
- Cincotti, A., Lai, N., Orru, R., Cao, G. (2001), “Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling”, *Chemical Engineering Journal*, 84:275-282.
- Cincotti, A., Mameli, A., Locci, A.M., Orru, R., Cao, G., (2006), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 1074-1084.
- Corma, A., (1997), *Chemical Reviews*, 97, 2373-2419.
- Crini, G., (2005), *Progress in Polymer Science*, 30, 38-70.
- Crini, G., (2006), *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- Curkovic, L., Stefanovic, S.C., Filipan, T. (1997), “Metal ion exchange by natural and modified zeolites”, *Water Research*, 31(6):1379-1382.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., (2007), 217, 139-166.
- Çakmakçı M., Başpınar A.B., Balaban U., Uyak V, Koyuncu I, Kınacı C., 2008, İçme Sularında Arsenik ve Giderme Yöntemleri, Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu, İstanbul, 3-6 Kasım
- Çulfaz, M., Yagız, M. (2004), “Ion exchange properties of natural clinoptilolite:lead-sodium and cadmium-sodium equilibria”, *Separation and Purification Technology*, 37(2), 93-105.

- Curkovic, L., Stefanovic, S.C., Filipan, T. (1997), "Metal ion exchange by natural and modified zeolites", *Water Research*, 31(6), 1379-1382
- Dabrowski, A. "Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection", Vol.I, Application in Industry, Elsevier Science, 1067 s., (1999).
- Dal Bosco, S.M., Jimenez, R.S., Carvalho, W.A., (2005), *Journal of Colloid Interface Science*, 281, 424-431.
- Daniels, F. Alberty, R.A. (1972), "Physical Chemistry", 4th ed., John Wiley & Sons Co., New York, USA, 513
- Datka, J., Boczar, M., Gil, B., (1995), *Colloids and Surfaces A*, 105, 1-18.
- Davila-Jimenez, M.M., Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Morgenstern, P., M.A. Perez-Cruz, M.A., Reyes-Ortega, Wennrich, R., Yee-Madeira, H., (2008), *J Colloid Interface Science*, 322, 527-536.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT, 1996), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu-Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencilik/sanayiha/oik480c1.pdf> (erişilen tarih : 28 Ağustos, 2006).
- Doula, M., Ioannou, A., Dimirkou, A. (2002), "Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na release from clinoptilolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 245:237-250.
- Doula, M.K., Ioannou, A. (2003), "The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 58:115-130.
- Doula, M.K., (2006), *Water Research*, 40, 3167-3176.
- Dousova, B., Grygar, T., Martaus, A., Fuitova, L., Kolousek, D., Machovic, V., (2006), *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 424-431.
- Dhoble, R.M., Lunge, S., Bhole, A.G., Rayalu, S., (2011), *Water Research*, 45, 4769-4781.
- Dyer, A., Zubair M. (1998), "Ion-exchange in chabazite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 22, 135-150.
- Elaiopoulos, K., Perraki, T., Grigoropoulou, E., (2008), *Microporous Mesoporous Materials*, 112, 441-449.
- Elaiopoulos, K., Perraki, T., Grigoropoulou, E., *Microporous Mesoporous Materials*, (2010), 134, 29-43.
- Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Einicke, W.D., Wennrich, R., (2001), *Chemical Engineering Journal*, 81, 187-195.
- Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Wennrich, R., (2001), *Journal of Environmental Monitor*, 3, 22-26.
- Elizalde-Gonzalez, M.P., J. Mattusch, R. Wennrich, Morgenstern, P., (2001), *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, 277-286
- Emamjomeh, M.M., Sivaskumar, M., (2009), *Journal of Environmental Management*, 90, 1663-1679.
- Englert, A.H., Rubio, J. (2005), "Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite", *International Journal of Mineral Processing*, 75:21-29.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., (2004), 280, 309-314.
- Eroğlu, V., (2008), *Su Tasviyesi*, 412, 224-229
- Faghihian, H., Marageh, M.G., Kazemian, H. (1999), "The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} Ba^{2+} from municipal wastewater", *Applied Radiation and Isotopes*, 50,655-660.
- Flanigen, E.M., Khatami, H., Szymansk, H., (1971), *Advances in Chemistry*, 201-212.
- Fowler, B.A., (1994), *Risk Assessment of Essential Elements*, 269-272.

Garcia-Basabe, Y., Rodriguez-Iznaga, I., Menorval de, L.C., Llewellyn, P., Maurin, G., Lewis, D.W., Binions, R., Autie, M., Ruiz-Salvador, A.R., (2010), *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 187-196.

George, C.M., Smith, A.H., Kalman, D.A., Steinmaus, C.M., (2006), *Archives of Environmental Occupational Health*, 61, 171-175.

Gedik, K., İmamoglu, I., (2008), *Journal of Hazardous Materials*, 385-392.

Gedik, K., İmamoglu, I., (2008), *Separation Science and Technology*, 43, 1191-1207.

Gonzalez-Munoz, M.J., Rodriguez, M.A., Lague, Alvarez J.R., (2006), *Desalination*, 200, 742-744.

Goswami, A., Raul, P.K., Purkait, M.K., (2012), *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 1387-1396.

Guell, R., Fontas, C., Salvado, V., Antico, E., (2010), *Separation and Purification Technology*, 72, 319-325.

Guan, X.H., Wang, J.M., Chusuei, C.C., (2008), *Journal of Hazardous Material*, 156, 178-185.

Guan, X.H., Ma, J., Dong, H.R., Jiang L., (2009), 43, 5119-5128.

Guan, X.H., Su, T.Z., Wang, J.M., (2009), *Journal of Hazardous Material*, 166, 39-45.

Gupta, K., Ghosh, U.C., (2009), *Journal of Hazardous Material*, 161, 884-892.

Greenleaf, J.E., Lin, J.C., Sengupta, A.K., (2006), *Environmental Progress*, 25, 300-311.

Groen, J.C., Jansen, J.C., Moulijn, J.A., Perez-Ramirez, J., (2004), *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 13062-13065.

Groen, J.C., Pfeffer, L.A.A., Moulijn, J.A., Perez-Ramirez, J., (2004), *Microporous and Mesoporous Materials*, 69, 29-34.

Groen, J.C., Pfeffer, L.A.A., Moulijn, J.A., Perez-Ramirez, J., (2005), *European Journal of Chemistry*, 11, 4983-4994.

Groen, J.C., Moulijn, J.A., Perez-Ramirez, J., (2006), *Journal of Materials Chemistry*, 16, 2121-2131.

Groen, J.C., Zhu W.D., Brouwer, S., Huynink, S.J., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Perez-Ramirez, J., (2007), *Journal of American Chemical Society*, 29, 355-360.

Groen, J.C., Sano T., Moulijn J.A., (2007), Perez-Ramirez, J., *Journal of Catalysis*, 251, 21-27.

Groen, J.C., Albello, S., Villaescusa, L.A., Perez-Ramirez, J., (2008), *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 93-102.

Hedstrom, A., (2001), *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 127, 673-681.

Helfferrich, F. (1995), "Ion exchange", Dover Publications, Inc., New York, U.S.A.

Hindmarsh, J.T., (2000), *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 13, 165-172.

Hlavay, J., Polyak, K., (2005), *Journal of Colloid Interface Science*, 284, 71-77.

Ho, Y.S., Huang. C.T., Huang, H.W. "Equilibrium Sorption Isotherms for Metal Ions on Tree Fern", *Process Biochemistry*, **37**:1421-1430, (2002).

Ho, Y.S., McKay, G., (2000), "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", *Water Research*, 34(3), 735-742.

Ho, Y.S. (2003), "Removal of Copper Ions from Aqueous Solution by Tree Fern", *Water Research*, 37, 2323-2330.

Holm, M.S., Hansen, M.K., Christensen, C.H., (2009), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1194-1198.

Inglezakis, V.J., Diamandis, N.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., (1999), *Journal of Colloid Interface Science*, 215, 54-57.

Inglezakis, V.J., Hadjiandreou, K.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., (2001), "Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed", *Water Research*, 35(9), 2161-2166.

Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., (2002), *Water Research*, 36, 2784-2792.

Inglezakis, V.J., Grigoropoulou, H. (2003), "Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 273-282.

Inglezakis, V.J., Loizidou, M.M., Grigoropoulou, H.P. (2004), "Ion Exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility", *Journal of Colloid and Interface Science*, 275:570-576.

Jacobs, P.H., Forstner, U., (1999), *Water Research*, 33, 2083-2087.

Jama, M.A., Yücel, H. (1990), "Equilibrium studies of sodium-ammonium, potassium-ammonium, and calcium-ammonium exchanges on clinoptilolitezeolite", *Separation Science and Technology*, 24(15), 1393-1416.

Jeon, C.S., Baek, K., Park, J.K., Oh, Y.K., Lee, S.D., (2009), *Journal of Hazardous Materials*, 163, 804-808.

Jianguo, C., Aimin, L., Hongyan, S., Zhenghao, F., Chao, L., Quanxing, Z. (2005), "Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of aniline compounds from aqueous phase onto bifunctional polymeric adsorbent with sulfonic groups", *Chemosphere*, 61:502-509.

Jimenez-Cedillo, M.J., Olguin, M.T., Fall, C., Colin, A., (2011), *Applied Clay Science*, 54, 206-216.

Joshi, M.S., Joshi, V.V., Choushari, A.L., Kasture, .W., *Materials Chemistry and Physics*, (1997), 48, 160-163.

bin Jusoh, A., Cheng, W.H., Low, W..M., Noraaini, A., Noor, M.J.M.M., (2005), *Desalination*, (2005), 182, 347-353.

Kamali, M., Vaezifar, S., Kolahduzan, H., Malekpour, A., Abdi, M.R., (2009), 189, 52-56.

Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E., Çelik, M.S. "Adsorption of Cobalt from Aqueous Solutions onto Sepiolite", *Water Research*, **37**:224-232, (2003).

Kang, S.J., Egashira, K., (1997), *Applied Clay Science*, 12, 131-144.

Kang, S.J., Egashira, K., Yoshida, A., (1998), *Applied Clay Science*, 13, 117-135.

Kannan, K., (1995), *Fundamentals of Environmental Pollution*, New Delhi, SChand Co. Limited.

Kapustin, G.I., Brueva, T.R., Klyachko, A.L., Beran, S., Wichterlova, B., (1988), *Applied Catalysis*, 42, 239-246

Kasture, M.W., Joshi, P.N., Soni, H.S., Joshi, V.V., Choudhari, A.L., Shiralkar, V.P., (1998), *Adsorption Science and Technology*, 16, 135-151.

Katranas, T.K., Vlessidis, A.G., Tsiatouras, V.A., Triantafyllidis, K.S., Evmiridis, N.P., (2003), *Microporous Mesoporous Materials*, 61, 189-198.

Keller, J., Staudt, R. "Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms", *Springer Science & Business Media*, 422 s., (2005).

Kesraoulouki, S., Cheeseman, C., Perry, R., (1993) , *Environmental Science and Technology*, 27, 1108-1116.

Keskinkan, O., Goksu, M.Z.L. Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., (2003), "Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*)", *Process Biochemistry*, 39(2),179-183.

Kiefer, R., Kalinitchev, A.I., Holl, W.H., (2007), *Reactive and Functional Polymers*, 67, 1421-1432.

Kim, Y.H., Kim, C.M., Choi, I., Rengaraj, S., Yi, J.H., (2004), *Environmental Science and Technology*, 38, 924-931.

Kim, Y.H., Kim, C.M., Choi, I., Rengaraj, S., Yi, J.H., (2004), *Environmental Science and Technology*, 38, 3216-3216.

Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A.P., Lebedynets, M., Namiesnik, J., Buszewski, B., (2006), *Journal Colloid Interface Science*, 297, 77-85.

Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A.P., Lebedynets, M., Namiesnik, J., Buszewski, B. (2006), "Porous structure of natural and modified clinoptilolites", *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(1):77-85.

Kroik, A.A., Shramko, O.N., Belous, N.V., (1999), *Chemistry of Technology and Water*,

Kurama, H., Zimmer, A., Reschetilowski, T., (2002), *Chemical Engineering Technology*, 25, 301-305

Li, Z.H., Jean, J.S., Jiang, W.T., Chang, P.H., Chen, C.J., Liao, L.B., (2011), *Journal of Hazardous Materials*, 187, 318-323.

Langella, A., Pansini, M., Cappelletti P., Gennaro, B.D., Gennaro, M.D., Colella, C. (2000), " NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy", *Microporous and Mesoporous Materials*, 37:337-343.

Lewis, D.W., Binions, R., Autie, M., Ruiz-Salvador, A.M., (2010), *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 187-196.

Lin, T.F., Wu, J.K., (2001), *Water Research*, 35, 2049-2057.

Llanes-Monter, M.M., Olguin, M.T., Solache-Rios, M.J., (2007), *Environmental Science and Pollution Research*, 14, 397-403.

Lobree, L.J., Hwang, J.A., Reimer, J.A., Bell, A.T., (1999), *Journal of Catalysis*, 186, 242-253

Maache, M., Janin, A., Lavalley, J.C., Benazzi, E., (1995), *Zeolites*, 507-516.

Macedo-Miranda, M.G., Olguin, M.T., (2007), 59, 131-142.

Malliou, E., Malamis, M., Sakellarides, P.O. (1992), "Lead and cadmium removal by ion exchange", *Water Science and Technology*, 25(1), 133-138.

Mall, I.D., Sirivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M. "Removal of Congo red from aqueous solution by baggase fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Chemosphere*, 61,492-501, (2005).

Mandal B.K., Suzuki K.T., (2002), *Arsenic Round the world: A Review*, *Talanta* 58,201.

Manna, A.K., Sen, M., Martin, A.R., Pal, P., (2010), *Environmental Pollution*, 158, 805-811.

Martinez, R.C., Miranda, V.M., Rios, M.S., Sosa, I.G. (2004), "Evaluation of natural and surfactant-modified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions", *Separation Science and Technology*, 39(11), 2711-2730.

Martinson, C.A., Reddy, K.J, (2009), *Journal of Colloid Interface Science*, 336, 406-411.

Melian-Cabrera, I., Espinosa, S., Groen, J.C, van de Linden, B., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., (2006), *Journal of Catalysis*, 238, 250-259.

Melian-Cabrera, I., Espinosa, S., Mentrut, C., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., (2006), *Catalysis Communications*, 7, 100-103.

Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N., Srasra, E., (2011), *Applied Clay Science*, 209-218.

Mier, M.V., Callejas, R.L., Gehr, R., Cisneros, B.E.J., Alvarez, P.J.J. (2001), "Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange", *Water Research*, 35(2), 373-378.

Misaelides, P., Godelitsas, A., Noli, F., Kossionidis, S., (1998), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 139, 249-252.

Mohan, D., Pittman, Jr.C.U., Steele, P.H., (2006), "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,

Mohan, D., Pittman, C.U., (2007), *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.

Morali, N. (2006), "Investigation of zinc and lead removal from aqueous solutions using clinoptilolite", Msc Thesis, Department of Environmental Engineering, METU.

Mortozavi S., 1995. Removal of Arsenic from water using adsorption on alumina/membrane separation . MS Thesis, University of Ottawa, Canada.

Mozgawa, W., *Journal of Molecular Structure*, (2000), 555, 299-304

Mumpton, F.A. (1999), "La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96,3463-3470.

Nagy, G., Korom, I., (1983), 58, 961-964.

Namasivayam, C., Sangeetha, D. (2005), "Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl_2 activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste", *Chemosphere*, 60,1616-1623.

Nava, M.C.D., Olguin, M.T., Rios, M.S., Herrera, M.T.A., Elguezabal, A.A.(2005), "Characterization and improvement of ion exchange capacities of Mexican clinoptilolite-rich tuffs", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 51, 231-240.

Noll, K.E., Gaunaris, V., Hau, W. S.,348 (1992), "Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control", Lewis Publishers INC., Michigan, USA,

Ogura, M., Shinomiya, S.Y., Tateno, J., Nara, Y., Nomura, M., Kikuchi, E., Matsukata, M., (2001) , *Applied Catalysis A-General*, 219, 33-43.

Onyango, M.S., Kuchar, D., Kubota, M., Matsuda, H., (2007), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 894-900.

Ören A.H., Kaya, A. (2006), "Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites", *Journal of Hazardous Materials B*, 131, 59-65.

Oter, O., Akcay, H., *Water Environmental Research*, (2007), 79, 329-335.

Ouki, S.K., Kavannagh, M. (1999), "Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites", *Water Science and Technology*, 39(10-11):115-122.

Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.İ., (2004), "The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper(II) Ions on *Cladophore crispata*", *Adsorption*, 10,317-326.

Özer, A., Özer, D., Özer, A., (2004), "The Adsorption of Copper(II) Ions on to Dehydrated Wheat Bran (DWB), Determination of the Equilibrium and Thermodynamic Parameters", *Process Biochemistry*, 39, 2183-2191.

Pal, P. Ahammad, S.Z., Pattanayak, A., Bhattacharya, P.,(2007), *Water Environmental Research*, 79, 357-366.

Panayotova, M.I. (2001), "Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite", *Waste Management*, 21, 671-676.

Panayotova, M., Velikov, B. (2003), "Influence of zeolite transformation in a homoionic form on the removal of some heavy metal ions from wastewater", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 38(3), 545-554.

Passos, C.G., Lima, E.C., Arenas, L.T., Simon, N.M., Da Cunha, B.M., Brasil, J.L., Costa, T.M.H., Benvenutti, E.V., (2008), *Colloid Surface A*, 316, 297-306.

- Payne, K.B., Abdel-Fattah, T.M. (2004), "Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: Effects of pH, temperature, and ionic strength", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 39(9), 2275-2291.
- Pena, M.E., Korfiatis, G.P., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X.G., (2005), *Water Research*, 39, 2327-2337.
- Perez-Ramirez, J., Christensen, C.H., Egeblad, K., Christensen, C.H., Groen, J.C., (2008), *Chemical Society Reviews*, 37, 2530-2542.
- Perez-Ramirez, J., Abello, S., Bonilla, A., Groen, J.C., (2009), *Advanced Functional Materials*, 19, 164-172.
- Petrucchi, R.H., Harwood, W.S. (1995), "Genel Kimya", Uyar, T. (çeviri editörü), 6.Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 842-843.
- Petruzzelli, D., Pagano, M., Tiravanti, G., Passino, R. (1999), "Lead removal and recovery from battery wastewaters by natural zeolite clinoptilolite", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 17(3), 677-694.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., (1992), *Science of Total Environment*, 116, 31-52.
- Rabo, J., (1976), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Washington DC, American Chemical Society.
- Rajic, N., Stojakovic, D., Jevtic, S., Logar, N.Z., Kovac, J., Kaucic, V., (2009), 172, 1450-1457.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T., Ueda, K., (2007), 56, 90-100.
- Ren, Z.M., Zhang, G.S., Chen, J.P., (2011), *Journal of Colloid Interface Science*, 358, 230-237.
- Rivera, A., Fuentes, G.R., Altshuler, E. (2000), "Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity and pH experiments", *Microporous and Mesoporous Materials*, 40,173-179.
- Sadowska, K, Wach, A., Olejniczak, Z., Kustrowski, P., Datka, J.,(2013), *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 82-88.
- Sadowska, K., Gora-Marek, K., Datka, J., (2012), *Vibrational Spectroscopy*, 63, 418-425.
- Sarioğlu, M. (2005), "Removal of ammonium from municipal wastewater using Turkish (Dogantepe) zeolite", *Separation and Purification Technology*, 41, 1-11.
- Semmens, M.J., Martin, W.P. (1988), "The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions", *Water Research*, 22(5), 537-542.
- Semmens, M.J., Seyfarth, M. (1978), "The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals", *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, ed. By L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press, 66-71.
- Sharma, V.K., Sohn, M., (2009), *Environment International*, 35, 743-759.
- Shavandi, M.A., Haddadian, Z., İsmail, M.H.S., Abdullah, N., Abidin, Z.Z., (2012), *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 750-759
- Shevade, S., Ford, R.G., (2004), *Water Research*, 38, 3197-3204.
- Sciban, M., Radetic, B., Kevresan, Z., Klasnja, M. "Adsorption of Heavy Metals from Electroplating Wastewater by Wood Sawdust", *Bioresource Technology*, 98,402-109, (2007).
- Smith, A.H., Hopenhaynrich, C., Bates, M.N., Goeden, H.M., Hertzpicciotto, I., Duggan, H.M., Wood, R., Kosnett, M.J., Smith, M.T., (1992), *Environmental Health Perspectives*, 97, 259-267.
- Smith L. B., 2004. *Arsenic Treatment by Ozonation and Cartridge Filtration*. PhD Thesis, University of Alaska Anchorage,

Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J., (2006), Journal of Colloid Interface Science, 304, 21-28.

Stumm, W., (1992), "Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems", John Wiley & Sons Inc., 428

Şimsek, E.B., Özdemir, E., Beker, U., (2013), Chemical Engineering Journal, 220, 402-411.

Taffarel, S.R., Rubio, J., (2009), Minerals Engineering, 22, 336-343.

Tchounwou, P.B., Centeno, J.A., Patlolla, A.K., (2004), Molecular and Cellular Biochemistry, 255, 47-55.

Teng, Z., Huang, J.Y., Fujita, K., Takizawa, S., (2001), Desalination, 139, 411-418.

Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B.K. (2005), "Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucor hiemalis*", Biochemical Engineering Journal, 23:185-192.

Thirunavukkarasu, O.S., (2002), Removal of Arsenic from Drinking Water, PhD Thesis, University of Regina, Regina, Saskatchewan.

Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., 2003, Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. Water SA, 29, 161-170.

Tian, F.P., Wu, Y.H., Shen, Q.C., Li, X., Chen, Y.Y., Meng, C.G., (2013), Micropor Mesopor Mat, 173, 129-138.

Topsoe, N.Y., Pedersen, K., Derouane, E.G., (1981), Journal of Catalysis, 70, 41-52.

Tosheva, L., Valtchev, V.P., (2005), Chemistry of Materials, 17, 2494-2513.

Türkman, A.E., Aslan, S., Ege, I., (2004), Fresenius Environmental Bulletin, 13, 574-580.

Treybal, R.E., (1980), "Mass-Transfer Operations", McGraw-Hill Int. Ed., Chemical Engineering Series, 784.

Trgo, M., Peric, J. (2003), "Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions", Journal of Colloid and Interface Science, 260, 166-175.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Ing, C.H., Chang, C.F. (2004), "Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth", Journal of Colloid and Interface Science, 275, 72-78.

Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.M., Filizova, L.D. (1992), "Natural zeolites", Ellis Horwood Limited, Chichester, UK.

Thirunavukkarasu, O.S., Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., 2003, Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide, Water SA, 29, 161-170.

Um, W., Papelis, C. (2004), "Metal ion sorption and desorption on zeolitized tuffs from the Nevada test site", Environmental Science and Technology, 38, 496-502.

Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebawale, K.O., Ofomaja, A. E., (2007), "Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay", Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng. Aspects, 292, 202-211.

Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebawale, K.O., Ofomaja, A. E. (2007), "Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay", Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng. Aspects, 292, 202-211.

Valdes, M.G., Cordoves, A.I.P., Garcia, M.E.D. (2006), "Zeolites and zeolite based materials in analytical chemistry", Trends in Analytical Chemistry, 25(1), 24-30.

Vasylechko, V.O., Gryshchouk, G.V., Kuzma, Y.B., Zakordonskiy, V.P., Vasylechko, L.O., Lebedynets, L.O., Kalytovska, M.B. (2003), "Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite", Microporous and Mesoporous Materials, 60, 183-196.

- Verboekend, D., Chabaneix, A.M., Thomas, K., Gilson, J.P., Perez-Ramirez, J., (2011), 13, 3408-3416.
- Verboekend, D., Mitchell, S., Milina, M., Groen, J.C., Perez-Ramirez, J., (2011), Journal of Physical Chemistry C, 115, 14193-14203.
- Walker, M., Seiler, R.L., Meinert, M., (2008), Science of Total Environment, 389, 245-252.
- Wang, C.F., Li, J.S., Wang, L.J., Sun, X.Y., (2008), 155, 58-64.
- Wang, S.B., Wu, H.W., (2006), Journal of Hazardous Material, 136, 482-501.
- Wang, S.B., Ang, H.M., Tade, M.O., (2008), Chemosphere, 72, 1621-1635.
- Wang, Y.F., Lin, F., Pang, W.Q., (2008), Journal of Hazardous Material, 160, 371-375
- Wang, Y.F., Lin, F., (2009), Journal of Hazardous Material, 166, 1014-1019.
- Watanabe, Y., Yamada, H., Kokusen, H., Tanaka, J., Moriyoshi, Y., Komatsu, Y. (2003), "Ion exchange behavior of natural zeolites in distilled water, hydrochloric acid, and ammonium chloride solution", Separation Science and Technology, 38(7), 1519-1532.
- Wei, X.T., Smirniotis, S.G., (2006), Microporous and Mesoporous Materials, 97, 97-106.
- Wingenfelder, U., Nowack, B., Furrer, G., Schulin, R. (2005b), "Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite", Water Research, 39(14), 3287-3297.
- Woods, R.M., Gunter, M.E. (2001), "Na- and Cs-exchange in a clinoptilolite rich rock: Analysis of the outgoing cations in solution", American Mineralogist, 86, 424-430.
- Wu, Y.H., Tian, F.P., Liu, J., Song, D., Jia, C.Y., (2012), Microporous and Mesoporous Materials, 162, 168-174.
- Xu, Z.C., Li, Q., Gao, S.A., Shang, J.K., (2012), Journal of Materials Science and Technology, 28, 865-870.
- Xu, Y.H., Nakajima, T., Ohki, A., (2002), Journal of Hazardous Materials, 92, 275-287.
- Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., Shanks, D.E. (1990), "Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites", Separation Science and Technology, 25(13-15), 1555-1569.
- Zhang, G.S., Qu, J.H., Liu, H.J., Liu, R.P., Wu, R.C., (2007), Water Research, 41, 1921-1928.
- Zhang, M.J., Peng, W., Chen, J.R., He, Y.M., Ding, L.X., Wang, A.J., Lin, H.j., Hong, H.C., Zhang, Y., Yu, H.Y., (2013), Water Research, 47, 2777-2786.

8. ÖZGEÇMİŞ

İnci ÖZKAN 06.05.1981 tarihinde Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 2000 yılında Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı ve İngilizce hazırlık eğitimi ile birlikte lisans eğitimini 2006'da tamamladı. Haziran 2006'da İstanbul'da çalışma hayatına başladı, sırasıyla Ürün Müdürü, Kalite Kontrol Sorumlusu ve Kalite Yönetim Temsilcisi olarak çalıştı. 2009 yılında tekrar Sivas'a döndü ve evlendi. 2009 Haziran ayından bugüne kadar Sivas Belediyesi Sibeski Müdürlüğü'ne bağlı İçme Suyu Arıtma Tesisinde görev yapmaktadır. 2013 yılında C sınıfı İş güvenliği uzmanlığını almıştır. 2009 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliğinde Yüksek Lisans eğitimine başlayan İnci Özkan evli ve bir çocuk annesidir.

İletişim Adresi : Sivas Belediyesi Sibeski Müdürlüğü
Sularbaşı Mah. Kızılay Sok. Belediye Ek Binası
SİVAS

E-posta Adresi : inciaydinozkan@yahoo.com.tr

9. EKLER

Ek 1. Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin sulu çözeltilerde zamanla pH değişimi

Tablo E.1 Doğal ve modifiye edilmiş zeolitlerin sulu çözeltilerde zamanla pH değişimi

Zeolit tipi	Katılan zeolit miktarı (g)	Katılan çözücü miktarı ml (saf su) (ml)	Süre/ pH						
			0. dk	1. dk	5. dk	10. dk	15. dk	30. dk	8.st
NZ	0,1 g	50	8,49	8,52	8,57	8,71	8,76	8,46	8,22
NH ₄ -NZ	0,02 g	10	8,03	7,98	7,34	6,80	6,65	6,26	7,88
Al-NZ	0,02 g	10	9,23	9,24	9,50	9,52	9,46	9,04	8,74
NZ (Yıkanmış)	0,02 g	10	8,31	8,39	8,30	8,40	8,10	8,47	8,24

Ek 2. AL-NZ Yüzeyinde As(V)'in Adsorpsiyonu için izoterm hesapları

Tablo E.2 Langmuir hesaplamaları için veriler

Derişim (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)	1/C _d	1/q _d
25	25,105	20,645	2,23		
50	59,76	47,12	6,32		
75	82,73	67,19	7,77	0,021222	0,158228
100	100	75,17	12,415	0,014883	0,1287
150	159,11	135,64	11,735	0,007372	0,085215

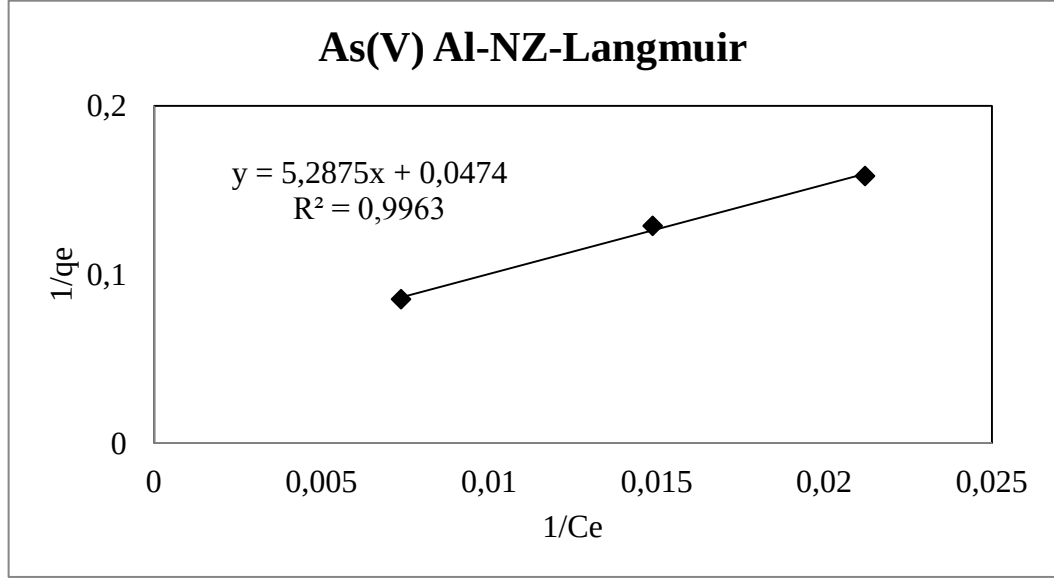
$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{b q_0 C_d}$$

$$q_d = K_f C_d^{1/n}$$

$$b = 0,00896$$

$$q_d = 21,097$$

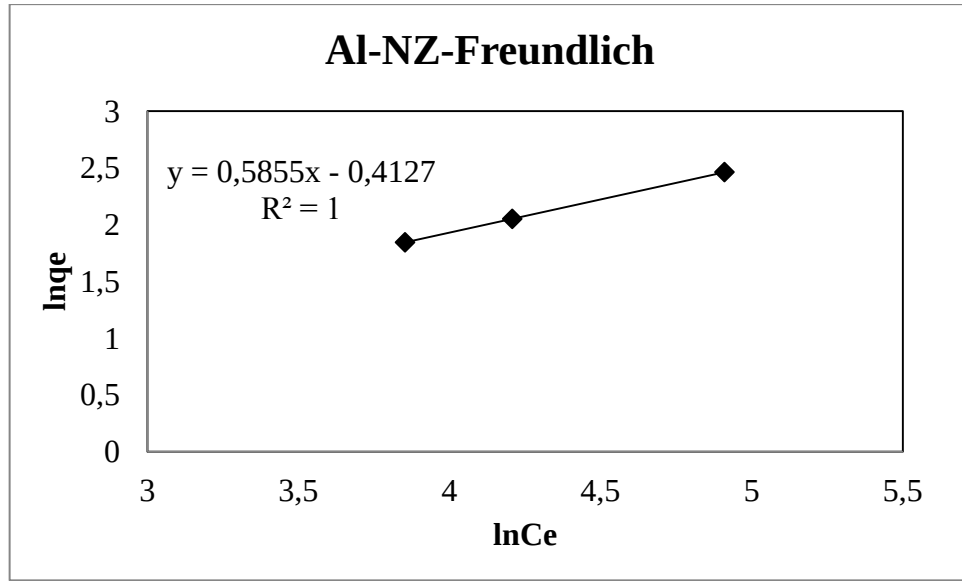
$$R^2 = 0,9963$$



Şekil E.1 AL-NZ yüzeyinde As(V)'in adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi

Tablo E.3 Freundlich hesaplamaları için veriler

Derişim (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)	lnC _d	lnq _d
25	25,105	20,645	2,23		
50	59,76	47,12	6,32	3,852698	1,843719
75	82,73	67,19	7,77	4,207524	2,05027
100	100	75,17	12,415		
150	159,11	135,64	11,735	4,910004	2,462576



Şekil E.2 AL-NZ Yüzeyinde As(V)'in adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi

$$K_f = 0,661$$

$$1/n = 0,5855$$

$$R^2 = 0,9963$$