

ATIK SULARDAN AMONYAK (NH₃) GİDERİMİNDE
TÜRKİYE BENTONİTLERİNİN
KULLANILABİLİRLİĞİ

Ufuk KURHAN

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül - 2009

ATIK SULARDAN AMONYAK (NH₃) GİDERİMİNDE TÜRKİYE BENTONİTLERİNİN
KULLANILABİLİRLİĞİ

Ufuk KURHAN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cengiz KARAGÜZEL

Eylül - 2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ufuk KURHAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Atık Sulardan Amonyak (NH₃) Gideriminde Türkiye Bentonitlerinin Kullanılabilirliği” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz KARAGÜZEL (Tez Danışmanı)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇINAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ATIK SULARDAN AMONYAK (NH₃) GİDERİMİNDE TÜRKİYE BENTONİTLERİNİN KULLANILABİLİRLİĞİ

Ufuk KURHAN

Maden Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2009

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cengiz KARAGÜZEL

ÖZET

Bu tez çalışmasında amonyak iyonlarının bentonit mineralleri üzerine adsorbsiyonu ve yüklü bentonit minerallerinin flotasyon tekniği ile sulu ortamlardan uzaklaştırılması araştırılmıştır.

Bu çalışmada amonyak giderimi için adsorpsiyon yöntemi kullanılmış olup, adsorban olarak Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden temin edilen bentonitler tüvanan ve konsantre olarak kullanılmıştır. Adsorbat olarak ise sentetik amonyak tuzu (NH₄Cl) kullanılmıştır. Adsorbsiyon çalışmaları, adsorban katı oranının belirlenmesinin ardından başlangıç amonyak konsantrasyonuna göre ve zamana göre adsorbsiyon çalışmalarından oluşmaktadır. Bentonit üzerine NH₄⁺ adsorbsiyonu tayini seçici elektrot yöntemi ile yapılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Konsantrasyona göre adsorbsiyon deney sonuçları Langmuir, Freundlich, izotermi uygulanarak yorumlanmıştır. Adsorbsiyon kinetiği ise pseudo-second modeli ile incelenmiş olup, modelden elde edilen korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması adsorbsiyonun modele uygunluğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalar sonunda, adsorpsiyonun hızlı olduğu ve 60 dk da dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Adsorblama kapasitesinin en düşük örnekte %18,02 en yüksek örnekte %97,36 arasında olduğu belirlenmiş olup, RT, RK, ÇGT, ÇST, ST, ÇGK, ÇSK ve SK olmak üzere düşükten yükseğe doğru bir sıralama elde edilmiştir.

Adsorbsiyon çalışmasının ardından yüklü bentonit örneklerinin solusyonlardan uzaklaştırılması çözünmüş hava flotasyonu (CHF) tekniği ile gerçekleştirilmiş olup, flotasyon kinetiği ayrıntılı olarak reaktifli ve reaktifsiz olarak araştırılmıştır. Adsorblama kapasitesi en yükek olan Silivri Konsantre bentonitinin kollektörsüz olarak 30 sn'de ortalama flotasyon verimi %75 elde edilirken, 10⁻⁵ M G-TAP varlığında 30 saniyede %100 flotasyon verimi elde edilmiş ve bulanıklığın 12.8 NTU olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, atık sulardan amonyak iyonu giderimi için Türkiye bentonitlerinin uygun olduğu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Amonyak, Bentonit, Flotasyon, İzoterm.

AVAILABILITY OF TURKISH BENTONITES IN REMOVAL OF AMMONIA(NH₃) FROM WASTE WATER

Ufuk KURHAN

Mining Engineering, M.S. Thesis, 2009

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Cengiz KARAGÜZEL

SUMMARY

In this thesis, adsorption of ammonia ions on the bentonite minerals and charged bentonite minerals' removal with flotation technique from aqueous media were investigated.

In this study, adsorption methods have been used for ammonia removal and from different parts of Turkey as adsorbent obtained was used as bentonite all in aggregate raw and concentrate. The synthetic ammonia salt (NH₄Cl) is used as adsorbate. Adsorption studies, after determination adsorbent/solid ratio consists of works as starting ammonia and time. NH₄⁺ adsorption determination on bentonite made by selective electrodes method and optimum conditions were determined. Adsorption experiments results for concentration Langmuir, Freundlich isotherms were applied and interpreted. Adsorption kinetics was determined by pseudo-second model and correlation coefficients which obtained from model are close to 1 proves that compatibility of adsorption to the model. At the end of the works that carried out adsorption was rapid and was observed that reached equilibrium in 60 min. Adsorbing capacity in the lowest example 18.02%, in the highest example 97.36% were determined, RT, RK, CGT, CST, ST, CGK, CSK, and SK to correct low to high ranking was achieved.

After adsorption studies, removal of the charged bentonite samples from solutions is achieved by dissolved air flotation(DAF) technique and flotation kinetics were researched in detail as reactive and non-reactive. Silivri concentrate bentonites' which has the highest adsorbing capacity is obtained %75 flotation recovery without collector in 30 seconds average, in presence of 10⁻⁵ M G-TAP is obtained %100 flotation recovery in 30 seconds and turbidity was determined 12.8 NTU. These results prove that Turkish bentonites are available for removal of ammonia ion from waste water.

Keywords: Adsorption, Ammonia, Bentonite, Flotation, Isotherm.

TEŞEKKÜR

Tezimle ilgili her türlü konuda bana sonuna kadar güvenen, destek veren, görüş ve önerileri ile beni yönlendiren, tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz KARAGÜZEL'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda TÜBİTAK 1007 TARAL 106G106 no'lu projenin ekibine yardımlarından ve katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın büyük çoğunluğu Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında gerçekleştirilmiş olup, bölüm imkânlarını kullanma fırsatını sağlayarak, bana çalışma fırsatı veren başta DPÜ Maden mühendisliği bölümü bölüm başkanı Prof Dr. Cem Şensöğüt e cevher hazırlama ABD başkanı Prof. D.r Ahmet Aydın a teşekkür ederim. Ayrıca, Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvar sorumlusu Aykut Cantaş'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımda bana maddi manevi destek ve yardımcı olan meslektaşlarım Bilgin TOPRAK'A, Birkan GÜRKAN'a ve arkadaşım Beyza KALE'ye çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan annem Mediha KURHAN, babam Cemil KURHAN ve kardeşlerime saygı ve sevgilerimi sunarım.

Ufuk KURHAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. ATIK SULAR	4
2.1. Genel Özellikleri ve Sınıflandırması	4
2.2. Atık Su Kirlilik Parametreleri.....	5
2.3. Azotlu Atıksular (Amonyak, Nitrit, Nitrat)	6
2.3.1. Organik azot	8
2.3.2. Amonyak (NH ₃).....	8
2.3.3. Nitrit (NO ₂).....	8
2.3.4. Nitrat (NO ₃).....	8
2.4. Kirliliğe Neden Olan Azot Kaynakları	9
2.4.1. Tarımsal kaynaklar	9
2.4.2. Evsel kaynaklar	10
2.4.3. Katı atık depolarında amonyak azotu	11
2.4.4. Endüstriyel azotlu atıksular	12
2.5. Amonyak Azotu Tayini Yöntemleri	12
2.6. Atıksulardan Azot Uzaklaştırma Metodları	13
2.6.1. Biyolojik nitrifikasyon ile amonyak giderimi	13
2.6.2. Hava ile sıyırma prosesi	14
2.6.3. İyon değişim prosesi.....	15
2.6.4. Kimyasal çöktürme prosesi	15
2.6.5. Bardenpho prosesi (Beş basamaklı)	16
2.6.6. Membran prosesleri	16
2.6.7. Adsorbsiyon.....	16
2.6.8. Flotasyon	17
3. ADSORPSİYON.....	18
3.1. Adsorpsiyon Çesitleri	19
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	19
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	20
3.1.3. Değişim (exchange) adsorpsiyonu	21

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	22
3.2.1. Adsorban	24
3.2.2. Adsorpsiyon izotermi	25
3.2.2.1. Langmuir izotermi	30
3.2.2.2. Freundlich izotermi.....	32
3.2.2.3. Pseudo-second kinetik modeli	33
3.2.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	33
4. BENTONİT	35
4.1. Bentonitin Kimyasal Özellikleri	36
4.2. Bentonitlerin Karakteristik Özellikleri	36
4.2.1. İyon değiştirme kapasitesi	36
4.2.2. Viskozite.....	36
4.2.3. Tikotropi	37
4.2.4. Plastiklik.....	37
4.2.5. Tane Boyutu	37
4.2.6. Elektriksel özellik.....	37
4.3. Bentonitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları.....	38
4.3.1. Döküm kumu ve peletleme.....	38
4.3.2. Sondaj alanında kullanımı	38
4.3.3. Gıda sanayinde kullanımı	38
4.3.4. Berraklaştırma işleminde kullanımı	38
4.3.5. Ağartma işlemlerinde kullanımı	39
4.3.6. İlaç sanayinde kullanımı.....	39
4.3.7. Seramik sanayinde kullanımı	39
4.3.8. Çimento sanayinde kullanımı	40
4.3.9. Kâğıt endüstrisinde kullanımı.....	40
4.3.10. Lastik endüstrisinde kullanımı	41
4.3.11. İnşaat mühendisliğinde kullanımı.....	41
4.3.12. Sabun ve temizlik maddelerinde kullanımı	42
4.3.13. Gübre yapımında kullanımı	42
4.3.14. Yangın söndürücülerde kullanımı	42
4.3.15. Boya endüstrisinde kullanımı	43
4.3.16. Petrol rafinasyonunda kullanımı.....	43
4.3.17. Hayvan yemi yapımında kullanımı	43
4.3.18. Adsorban olarak (Kedi kumu) kullanımı.....	44
4.3.19. Nem alıcı kil (Desiccant clay) üretiminde kullanımı.....	44
4.3.20. Atık suların temizlenmesinde, atık barajlarında ve yapı sanayinde	44
4.4. Bentonitlerin Adsorban Olarak Kullanımı.....	45
5. FLOTASYON.....	47
6. MALZEME VE YÖNTEM.....	50
6.1. Kullanılan Adsorbanlar.....	50

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2. Yöntem	54
6.3. Deneysel Çalışmalar	56
6.3.1. Adsorbsiyon çalışmaları	56
6.3.1.1. Katı konsantrasyonunun belirlenmesi	57
6.3.1.2. Başlangıç amonyak konsantrasyonuna göre adsorbsiyon	59
6.3.1.3. Adsorbsiyon kinetiği	65
6.3.2. Denge izoterm modelleri	67
6.3.2.1. Konsantrasyona göre izoterm modellemesi	67
6.3.2.2. Adsorpsiyon kinetiği	71
6.3.3. Flotasyon çalışmaları	72
7. SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR DİZİNİ	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Amonyak ve amonyum azotu formlarının ph'ya bağlı olarak değişimi.....	7
2.2. Struvit prosesinin tasarımı.....	15
3.1. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorbsiyonunun temsili gösterimi. (Zayıf, uzun sıralı bağlanma-Van der Waals etkileşimleri).	20
3.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorbsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma-kimyasal bağlar).....	21
3.3. Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti kateden madde miktarı arasındaki ilişki.	23
3.4. Birinci adsorbsiyon izoterm tipi.....	26
3.5. İkinci Adsorbsiyon İzoterm Tipi.....	26
3.6. Üçüncü Adsorbsiyon İzoterm Tipi.....	27
3.7. Dördüncü Adsorbsiyon İzoterm Tipi.	28
3.8. Beşinci Adsorbsiyon İzoterm Tipi.	28
3.9. Altıncı Adsorbsiyon İzoterm Tipi.	29
3.10. Maksimum Doyma Noktasında Yüzeye Adsorbe Olan Adsorbat Miktarı.....	30
3.11. Langmuir izotermi.....	31
3.12. Freundlich izotermi.	33
5.1. CHF kabarcık oluşumu.	48
6.1. CHF sistemine ait hücre ve basınç kabı.	56
6.2. Katı Konsantrasyonuna karşı denge konsantrasyonu grafiği.	57
6.3. Katı oranının % adsorbsiyona etkisi.	58
6.4. Başlangıç amonyak konsantrasyonuna karşı % adsorbsiyon yoğunluğu grafiği.....	60
6.5. Tüvenan ve konsantre örneklerin % adsorbsiyon yoğunlukları.	62
6.6. Tüvenan ürünlerin ve Zeolitin % adsorbsiyon yoğunlukları.....	64
6.7. Farklı bentonit örneklerinin zamana karşı % adsorbsiyon yoğunluğu grafiği.	65
6.8. Tüvenan ve konsantre örneklerin zamana göre karşılaştırmalı adsorbsiyon yoğunlukları.	66
6.9. Reşadiye bentoniti Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri.	68
6.10. Süreye bağlı flotasyon eğrileri.	73
6.11. 30 Saniyede kollektörlü ve kollektörsüz flotasyonun karşılaştırılması.	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sıcaklık ve azot içeriğine göre su kalite sınıfları.	9
4.1. Başlıca bentonit gruplarının ortalama kimyasal analiz değerleri.	35
6.1. Bu çalışmada kullanılan bentonit numunelerinin mineralojik analiz sonuçları.	51
6.2. Deneylerde kullanılan ham bentonit numunelerinin kimyasal analizleri.	52
6.3. Deneylerde kullanılan adsorbanların ham ve konsantrelerinin kimyasal analizleri.	53
6.4. Deneyssel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri.	53
6.5. Numunelerin korelasyon katsayıları ve adsorbsiyon izoterm grafikleri.	68
6.6. Zamana göre adsorbsiyon izoterm korelasyon katsayıları.	72
6.7. Reaktifle yapılan flotasyon.	74

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
C_i	: Çözeltinin başlangıç amonyak konsantrasyonu (mg/L)
ÇGK	: Çankırı Gri Konsantre Bentonit
ÇGKC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan ÇGK bentonit
ÇGT	: Çankırı Gri Tüvenan Bentonit
ÇGTC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan ÇGT bentonit
ÇSK	: Çankırı Sarı Konsantre Bentonit
ÇSKC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan ÇSK bentonit
ÇST	: Çankırı Sarı Tüvenan Bentonit
ÇSTC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan ÇST bentonit
pH	: Potansiyel Hidrojen
q_e	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R^2	: Lineer regresyon sabiti
RK	: Reşadiye Konsantre Bentonit
RKC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan RK bentonit
RT	: Reşadiye Tüvenan Bentonit
RTC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan RT bentonit
SK	: Silivri Konsantre Bentonit
SKC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan SK bentonit
ST	: Silivri Tüvenan Bentonit
STC	: 10^{-3} M Amonyak konsantrasyonunda adsorpsiyon yapılan ST bentonit

1. GİRİŞ

Tarihsel gelişim içinde değerlendirildiğinde, dünya su kaynaklarının %97'si yüksek tuz içeriği nedeni ile içilemez ve evsel olarak kullanılamaz özelliğindedir. Geri kalan %3 lük bölümün büyük bir kısmı ise kaynak sularından oluşmakta ve bu miktarın %1 lik bölümünün de kolaylıkla kirlenme potansiyeli taşıdığı bilinmektedir. Jeolojik oluşum kısıtlamaları dışında her 10-15 yıllık bir dönem için artan nüfus ve artan endüstriyel talep sonucu temiz su ihtiyacı 2 kat artmaktadır. Sonuç olarak gerek artan endüstriyel faaliyetler sonucu kirlilik içeren su akımlarının, gerekse var olan yüzey sularının iyi bir temizleme işlemi ile artırılması sonucu elde edilecek ek su kaynaklarına ihtiyaç vardır.

Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), ağır metal bileşikler (bakır, çinko, kurşun, nikel krom, kalay, kobalt, gümüş, vb.), siyanür, poliklorobifenil (PCB), polibrobifenil (PBB), aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler, parçalanmaya dirençli deterjanlar olarak özetlenebilir.

Amonyum iki basamaklı biyolojik oksidasyon ile uygun reaksiyon şartlarında kolaylıkla önce nitrite (NO_2) sonrasında ise nitrata (NO_3) dönüşür. Küçük çocuklarda, kandaki hemoglobinin nitrit (NO_3 'ün indirgenmiş formu) aracılığı ile methomoglobine dönüşmesi, oksijenin kan tarafından vücut içerisinde taşınmasını engellemektedir. Bu da bebeklerde ölümcül mavi hastalığa sebep olurken, yetişkinlerde ise amin ve amidlerle birleşerek kanser yapıcı nitrozaminlerin sentezlenmesinde aktif rol oynar [1]. Nitrat fazlalığının insanlarda sinir sisteminde bozukluklara, kalp düzensizliklerine ve kanser gibi rahatsızlıklara neden olabileceği belirtilmektedir [2]. Diğer yandan amonyumun sudaki serbest klorla kolaylıkla reaksiyona girerek kloraminleri oluşturması içme suyu arıtım tesislerinde sterilizasyon aşamasında klorlama veriminin düşmesine ve oluşan kloraminlerin düşük konsantrasyon seviyelerinde dahi (0,06–0,1 mg/L) canlı yaşamını olumsuz etkilemesine sebep olmaktadır [3].

İçme suları içindeki amonyum iyon konsantrasyonu gerek Avrupa Birliği gerekse Türk standartları göz önüne alındığında 0,5 mg/l altına indirilmelidir [4,5].

Atıksularda azot kirliliği tarımsal amaçlı kullanılan azotlu gübreler, evsel kaynaklar (üre ve azot içeren deterjanlar), katı atık depolarının sızıntı suları ve endüstriyel atıksulardan oluşmaktadır.

Tarım ilaçları ve gübrelerinin kullanıldığı tarım alanlarında ve çevresindeki yüzey ve yer altı sularında amonyak içeriği özellikle ekim mevsimlerinde artmaktadır. İçme sularına da karışma ihtimali olan bu suların temizlenmesi çevresel açıdan zorunluluktur.

Yüksek amonyum iyon konsantrasyonunun limit değerler altına indirilmesi için işlem performansı ve maliyet açısından en çok kullanılan arıtım yöntemleri; hava sıyırma (air stripping), nitrifikasyon-denitrifikasyon, iyon değişimi ve membran filtrasyon olarak sayılabilir. Suyun hava ile temasına dayanan hava sıyırma prosesi ekonomik açıdan her ne kadar cazip bir yöntem olarak kabul edilmekte ise de amonyak sıyırma kolonlarında oluşan biyolojik aktivite ve kalsiyum karbonat çökmesi problemleri nedeni ile kullanımı sınırlıdır. Amonyak azotunun iki kademeli biyo-kimyasal bozuşması ile nitrata oksitlenmesi (nitrifikasyon) ve oluşan nitratin hetotrofik bakterilerce kullanılması ile azot gazına dönüşmesi olarak tanımlanabilen nitrifikasyon ve denitrifikasyon işlemi arıtım için oldukça pratik bir metottur. Ancak içme sularının düşük organik madde içeriği nedeni ile ilave karbon kaynağı kullanımına olan gereksinim sonucu artan maliyet, nitrattan arıtılan sularda çeşitli mikroorganizmalara rastlanması, prosesin içme suyu alanında kullanımını zorlaştıran faktörlerdir. Her iki proseste sıcaklığa bağımlı metotlardır. 15 C altındaki sıcaklık değerlerinde işlem randımanı önemli oranlarda düşmektedir. İyon değişim işlemi diğer iki metoda oranla gerek işlem performansı gerekse kullanım basitliği ve ucuzluğu ile oldukça cazip bir proses olarak görünmekle birlikte yüksek çıkış suyu kapasite değerleri için uygun bir seçenek olarak kabul edilememektedir [6,7]. Tüm bu tekniklerin dezavantajlarından dolayı adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır.

Bu tez çalışması ile amonyum iyonları içeren atık sulardan adsorbsiyon tekniği ile amonyak iyonlarının arıtılması amaçlanmıştır. Adsorbsiyon işlemi, sodyum kalsiyum ve ara tip yüksek amonyum iyon seçiliğine sahip tüvanan ve konsantre bentonit ürünleri kullanılarak sentetik amonyaklı çözeltiden amonyak iyonlarının katı faza transferi ile gerçekleştirilerek yüklü bentonit tanecikleri elde edilecektir. Bu işlemde Ca tipi bentonit olan Silivri, Na tipi bentonit olan Reşadiye ve ara tip bentonitler Çankırı sarı, Çankırı gri bentonitleri ve konsantreleri kullanılacaktır.

Flotasyon metodu daha iyi temizlenmiş su kalitesi, yüksek arıtım hızı, yüksek kapasite ve işlem parametreleri değişimine karşı esneklik gibi işlem avantajları ile askıda katı partiküllerin, metal iyonlarının, mikroorganizmaların ve makro moleküllerin sıvı fazdan ayırımında geleneksel sedimantasyon yöntemine karşı alternatif bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Atık su arıtımı dışında artırılmış filtrasyon özelliği ile berraklaştırma yöntemi olarak da kullanım alanı bulan CHF, günümüzde İskandinavya ülkelerinde atık su çamur

tikinerleme yöntemi, İngiltere ve Amerika Birleşik Devletlerinde ise içme suyu arıtım yöntemi olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

2. ATIK SULAR

2.1 Genel Özellikleri ve Sınıflandırması

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

Atık su ise, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir.

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanamayan organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır [8,9].

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir;

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

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

Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir. Biyolojik kirliliği, organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağlı olarak, ekzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğer canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder. İngiltere’de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen tamamının çok düşük derişimlerde kanserojen oldukları ifade edilmiştir [8,9].

2.2 Atık Su Kirlilik Parametreleri

Atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilirler. Bu özellikleri gösteren parametreler şunlardır.

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı atık suyun fiziksel kirlilik parametrelerini oluşturur. Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilir katı, askıda katı ve çözünmüş katı içerir. Askıda katılar kaba kirliticilerin göstergesi olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilir katılar, yer çekimi etkisi ile çöker ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözünmüş maddeler ise atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir. Sıcaklık ve pH nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözünmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi suyun kalite parametrelerini etkiler. Koku ölçümü insanın koku alma hassasiyetine bağlı bir parametredir. Taze kullanılmış sular hoş olmayan küf kokuludur. Başka kokular endüstri atıklarının veya septik ev atıklarının suya karıştığına göstergesidir [8,9].

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Proteinler, karbonhidratlar, lipidler organik maddeler Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar.

Atık suların içerdiği organik azot, amonyak, nitrat (NO_3^-) ve nitrit (NO_2^-) ve azot gaz (N_2) oluşur. Azot formlarındaki değişme sulardaki mikroorganizma konsantrasyonlarının zamanla değişiminden kaynaklanmaktadır.

2.3 Azotlu Atıksular (Amonyak, Nitrit, Nitrat)

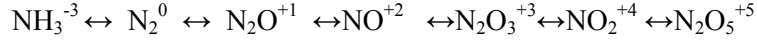
Azot ve azotlu maddeler çevre kirlenmesi kimyasının en önemli konularından birini oluşturur. Azot bileşikli kirleticiler su ortamlarında bulunan mikroorganizmalardan, yağışlardan ve yüzey altından sulara karışan azot bileşiklerinden oluşur. İnsan kökenli azot yükleri evsel atık sular, evsel katı atık depo alanları, endüstriyel atık sular ve tarımsal çalışmalardan (tarım alanlarının drenajı ve gübre kullanımı) kaynaklanır.

Su kirlenmesi, hava kirlenmesi ve katı atıkların yönetimi konularının tümünde azotlu maddeler ilk aranması gereken kirlilik unsurları olmaktadır. Azot elementi, doğal döngüsü olan, bakteriler tarafından tüketilmek suretiyle veya kimyasal yollardan değişik oksidasyon/redüksiyon kademelerinde farklı bileşikler oluşturabilen bir maddedir [10].

İçme ve kullanma sularıyla, yüzeysel suların ve kirlenmiş su kütlelerinin içerdiği organik ve inorganik azotlu bileşiklerin ölçümü birçok bakımdan önem taşır. İçme suyunda NH_3 tespit edilmesi, fekal bir kirlenmeye işaret eder. Amonyak azotu zaman içinde azalmaya başlamakta ve buna karşılık nitrit ve sonra nitrat artmaya başlamaktadır. Buna göre, genel olarak, organik azot ve amonyak kirlenmenin yeni, nitrit ve nitrat ise kirlenmenin eski olduğunu ifade edecektir. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ dönüşümünün belli aşamaları bir süre geçtikten sonra oluşabileceğinden suda NH_3 muhtemelen sakıncalı mikroorganizmaya, NO_3^- muhtemelen daha az sakıncalı mikroorganizma sayısına işaret eder.

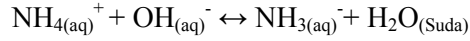
Göl ve denizlere ulaşan fazla azot, buralarda ötrifikasyon denilen bir olaya sebep olur. Ötrifikasyon azotça zengin ortamlarda bakteriler ve mavi-yeşil algler hızla gelişmesi sonucu sudaki oksijeni azalması olarak tanımlanır. Bu da balık ve kabuklular gibi oksijene ihtiyaç duyan diğer canlıların ölümüne ve türlerinin yok olmasına sebep olur. Su ortamında üreyen algler ölerək çökelmekte, dip çamurunun yükselmesine neden olmakta, bataklık oluşmakta ve suyun bulanıklaşarak oksijen iletimini engellemektedir. Bunun sonucunda da kötü koku ve renk bozulmaları ortaya çıkmaktadır. Kirletilmiş körfezlerdeki oluşumlar böyle gerçekleşmektedir. Bu kirliliğin azaltılması, azotlu maddelerin belli bir oranın altına düşürülmesi ile mümkündür.

Azot, amino asitlerle, bunlardan türeyen proteinler başta olmak üzere, amin, amid, nitro bileşikler gibi organik maddelerin yapısına girebilen bir elementtir. İnorganik bileşikler ise, azot atomunun dış yörüngesindeki elektron sayısı nedeniyle -3 ile +5 arasında değişen değerliklerde azot ihtiva edebilirler. Aşağıdaki sıralamaya göre hemen tümü gaz halde olan ve beşinci ile yedincisi kuvvetli asit anhidriti olan çeşitli inorganik azot bileşikler doğada bulunur [10].

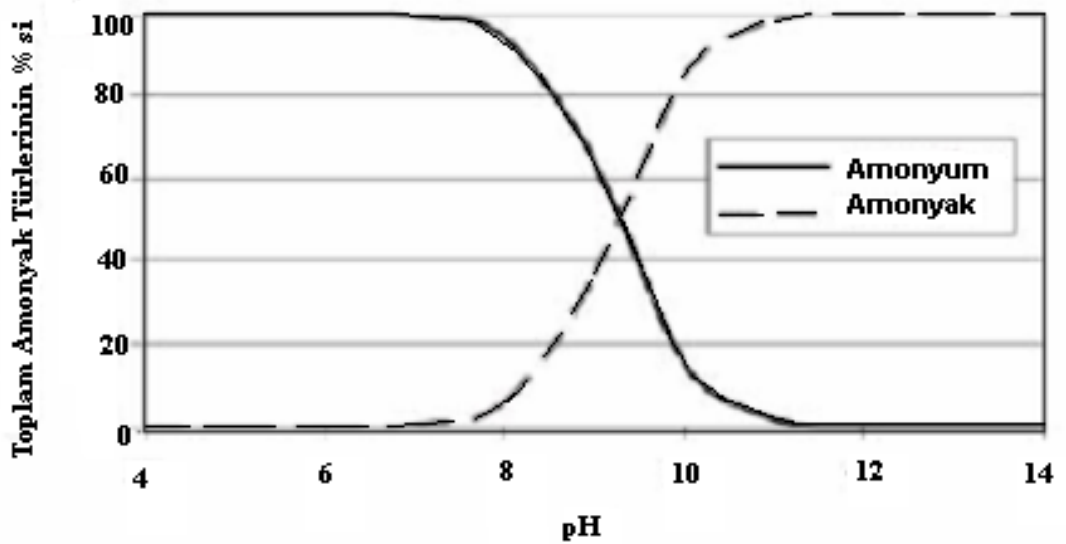


Azot kaynaklı NO^{+2} ve NO_2^{+4} bileşikleri önemli hava kirleticilerinden olup; yüksek sıcaklık proseslerinden veya atmosferde yıldırım, şimşek gibi elektrik deşarjları sırasında havanın N_2^0 ve O_2 'inden kimyasal reaksiyon yoluyla oluşur. Ancak, çevresel önemlerine karşılık biyokimyasal reaksiyonlara girmeyen bu maddelerin dışında kalan NH_3^{-3} , N_2O^{+1} , $\text{N}_2\text{O}_3^{+3}$, ve $\text{N}_2\text{O}_5^{+5}$ gibi azotlu bileşikler, çeşitli yollardan organik azotlu bileşiklere dönüştürülebilmektedir. Örneğin, atmosferde elektrik deşarjları sırasında NO^{+2} ve NO_2^{+4} 'nin yanı sıra oluşan, bir üst seviyedeki oksitlenme ürünü diazotpentaoksit ($\text{N}_2\text{O}_5^{+5}$), atmosferde yağış ile yıkanarak nitrik asit (HNO_3) şeklinde toprağa inmektedir [10].

Amonyak, hem amonyum iyonu (NH_4^+) hem de çözünmüş amonyak gazı (NH_3) formunda bulunabilir. Denge hangi konsantrasyonlarda olacağını, pH veya hidrojen iyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. Denge reaksiyonu şöyledir;



Azot bileşikleri organik azot, amonyak, nitrit ve nitrat olarak dörde ayrılır. Şekil 2.1'de azot formlarının pH ya bağlı olarak derişimleri görülmektedir.



Şekil 2.1 Amonyak ve amonyum azot formlarının pH'ya bağlı olarak derişimi [11].

Hidrojen iyonu konsantrasyonu, yeteri kadar yüksekse, denge sola kayar ve amonyum iyonunun konsantrasyonunda artış inhibisyona sebep olur. Daha yüksek pH seviyelerinde denge sağa kayar ve amonyak gazı konsantrasyonu artar. Eğer amonyak konsantrasyonu, 1500-3000

mg/L ve pH 7.4-7.6 arasındaysa, amonyak gazı konsantrasyonu inhibisyon etkisi yapar. Geçici olarak uçucu asit miktarının artırılması, dolayısıyla pH'ın azaltılmasıyla bu etkinin üstesinden gelinebilmektedir [11].

2.3.1 Organik azot

Organik azot üre ve amino asitlerden oluşur. Bakteriler tarafından üre ve amino asitler kolayca amonyum şekline getirilirler.

2.3.2 Amonyak (NH₃)

Amonyak, formülü NH₃ olan; azot atomu ve hidrojen atomundan oluşan renksiz ve keskin ve hoş olmayan kokuya sahip bir gaz bileşiğidir. Baz özelliği gösterir. Gazlaşma gizli ısısı çok yüksek olduğundan sanayi tesislerinde soğutucu madde olarak da kullanılır. Molekül ağırlığı 17,0304 g/mol, 1 Atmosfer basıncında kaynama noktası -33.34 °C (239.81 K) dir. -78 derecede donduğundan oda koşullarında gaz halinde bulunur. Molekül şekli üçgen piramittir. Molekülleri polar olduğundan su içinde yüksek oranda çözünür [12]

Amonyak sularda çözünmüş amonyak (NH₃) olan amonyum iyonlarından (NH₄⁺) oluşur. Doğal sulardaki amonyak derişimleri genellikle 0,1 mg/L'den azdır. Atıksularda ise 30 mg/L'den yüksek derişimlere rastlanabilir. Yer altı sularındaki amonyak derişimi, genellikle düşüktür.

2.3.3 Nitrit (NO₂)

Nitrit sularda düşük miktarlarda bulunan bir azot bileşiğidir. Nitrit iyonu sularda oldukça yaygın olarak görülür, fakat nitrata oranla oldukça düşük miktarda bulunur. Yeterli derecede nitrifikasyona uğramamış evsel atık suların alıcı ortama verilmesi halinde bu ortamlarda çok yüksek nitrit değerlerine rastlanılabilir. Nitrit, insan ve hayvanlar için nitrattan daha fazla zehirleyicidir. Bozunan bitkisel ve hayvansal atıklar, evsel atık sular, tarımda kullanılan gübreler, endüstriyel atık sular, katı atıkların yakılması ve atmosferdeki azotun yıkanması, yüzey ve yeraltı sularına nitrit sağlayan başlıca kaynaklardır.

2.3.4 Nitrat (NO₃)

Nitrat sularda bulunan bağlı azot bileşiklerinin en önemlisidir. Yüzey sularında en kararlı azot bileşiği olan nitrat iyonunun yüksek çözünürlüğü, azot bileşiklerinin tamamen oksitlenmiş olmasının sonucudur. Yüzey ve yeraltı sularındaki nitrat çoğunlukla organik veya insan kaynaklıdır. Bozunan bitkisel ve hayvansal atıklar, katı atıkların yıkanması, evsel atıklar, endüstriyel atıksular (azotlu gübre, nitrit asit v.b. endüstriler), tarımda kullanılan gübreler,

sulamadan dönen sular, atmosferik azotun yağışlarla yıkanması, atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları, yüzey ve yeraltı sularındaki nitratı sağlayan başlıca kaynaklardır. Yüzey sularında 5 mg/L'den fazla nitrat içeriği kirlenme göstergesi olabilir. Yeraltısularında nitrat miktarı 450 mg/L'ye kadar çıkar. Azotlu gübrelerin kullanıldığı tarım alanlarında yer altı sularında nitrat derişimi 1000 mg/L'yi aşabilir.

Özellikle yüzeysel sularda organik azot fazlalığı, doğrudan fekal bulaşmayı gösterebilir. EPA NO_3^- azotu için sınırı 10 mg/L olarak kalmasını istemektedir. TSE'ye göre azot limitleri su kalitesine göre aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.1 Sıcaklık ve azot içeriğine göre su kalite sınıfları [9].

Su Kalite Parametreleri	Su kalite sınıfları			
	I.	II.	III.	IV.
Sıcaklık	25	25	30	30
Amonyum Azotu (mg NH_4^+ mg/L)	0,2	1	2	2
Nitrit azotu (mg NO_2^- mg/L)	0,002	0,01	0,05	0,05
NİTRAT (mg NO_3^- mg/L)	5	10	20	20

2.4 Kirliliğe Neden Olan Azot Kaynakları

2.4.1 Tarımsal kaynaklar

Toprağın verimliliğini sürdürebilmesinde, besin maddeleriyle takviye edilmesi yani gübrenmesi önemlidir. Tarımı yönlendiren faktörlerin başında gübre ve su gelmektedir. Kimyasal gübreler tüm dünyada olduğu gibi, ülkemizde de aşırı ve bilinçsiz bir biçimde fazlasıyla kullanılmaktadır. Bitki besin elementlerini kullanımındaki artışa karşın, güvenilen öngörüler, daha fazla miktardaki tarım arazisinin halen normal düzeyde verimli olmadığını ve gübrelemeyle besin elementi kullanımının artırılmasının karlı olabileceğini göstermektedir. Bitkilerin besin elementi ihtiyacı açısından ve gübreleme açısından ise azot ilk sırayı almaktadır. Bu nedenle de azot üzerinde önemle durulması gereken elementlerden birisidir. Azot kirliliğinin çevre üzerine etkisi ve azot gübresindeki fiyat artışı, azotlu gübrelemenin bitki tarafından alımını ve kullanım etkinliğinin belirlenmesi çalışmalarına ilgiyi artırmıştır. Bu nedenlerle, tarımsal sisteme giren azot miktarının ölçülmesi; ekonomik açıdan, çevre kirliliği riskinin azaltılması ve su kaynaklarının korunması açısından son derece önemlidir [2].

Ekosistemde oluşabilecek azot kirliliği, başta inorganik gübreler olmak üzere organik gübreler, septik tanklar ve her türlü atıklardan kaynaklanmaktadır. 20. yüzyılda tarım alanlarına giren azotlu gübre miktarı ikiye katlanmıştır. Gübrelerden kaynaklanan kirlilik içerisinde ise

üzerinde en fazla durulan suların nitrat ile kirlenmesidir. Çünkü NO_3 , tarımsal üretimde kullanılan gübrelerle gün geçtikçe artan miktarlarda uygulanmakta ve toprakta NO_3 birikmektedir. Biriken bu NO_3 'ın koşullara göre değişen miktarları, yıkanarak toprak derinliğine hareket etmekte ve dolayısıyla suya nitrat geçmesine yol açmaktadır [13]. İdeal koşullarda bile, toprağa uygulanan azotlu gübrelerin ancak %50'sinin bitkiler tarafından kullanıldığı; %2-20'sinin buharlaşma yoluyla kaybedildiği, %15-25'inin kil toprakta bulunan organikler ile birleştiği ve geri kalan %2-10'luk kısmının yüzey ve yeraltı sularına karıştığı bilinmektedir. Toprakta biriken nitratın suya geçişini etkileyen pek çok faktör bulunması nedeniyle, bu değerler ortam koşullarına göre değişebilmektedir. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon işlemlerinin bir ürünü olan N_2O ise atmosferde uzun süre kalabilmekte ve bunun sonucu olarak sera etkisi yaratırken aynı zamanda da ozon tabakasına da zarar vermektedir. Bu olumsuz etkilere ilave olarak azotlu gübrelerin üretilmesi için oldukça yüksek miktarlarda enerji gerektiği (38.6 MJ kg N) düşünüldüğünde kullanılan fazla azot, çiftçiler için ekonomik kayıplara neden olmaktadır [10].

Azotlu gübrelerin diğer bir olumsuz etkisi de, toprağın asitlik derecesini artırarak bazı elementlerin daha fazla çözünmesini sağlaması ve böylece içme sularının daha fazla ağır metal içermesine sebep olmasıdır [8].

Aşırı gübreleme sadece toprak ve suyun niteliğini bozmakla kalmıyor, aynı zamanda atmosfere daha fazla azotoksit gönderilmesine sebep olmaktadır. Bunun ise iki kötü tesiri vardır; biri, azotoksitin stratosferde ozon tabakasının yıkımına katkıda bulunması, diğeri ise troposferde sera etkisini artırmasıdır. Atmosferdeki azotoksidin ömrü 100 yıldan fazla olup, her bir azotoksit molekülü bir karbondioksit molekülünden 200 kat daha fazla radyasyon absorblar. Bu da global iklim değişikliğinde önemli bir rol oynar.

Yüksek dozda gübrelemenin yapıldığı yerlerde, hem yeraltı hem de yer üstü suları ciddi şekilde nitrat ve nitritle kirlenmektedir. Batı Avrupa ve Amerika'nın mısır tarlalarında kuyu ve yeraltı sularında tehlikeli miktarda nitrat birikimi vardır. Bu kirlilik yerel sınırlarda kalmayıp Mississippi ve Ren gibi büyük nehirleri de etkilemektedir.

2.4.2 Evsel kaynaklar

Evsel atıksular ülkemizde su ortamına çoğunlukla doğrudan karışmaktadır. Evsel atıksuya kişi başına 8-15 g/gün azot katkısı bulunmaktadır. Evsel atık suda azot biyolojik arıtım için gerekli miktarda vardır. Alıcı ortama deşarj edilen arıtılmış suda azot varsa, alıcı ortamda hem oksijen tüketimine hem de ötrifikasyona sebep olabilir. Atık sudaki azot başlıca, proteinli

maddelerden ve üre'den kaynaklanmaktadır. Bakteriler tarafından parçalanarak bu bileşikler amonyak oluşumuna sebep olurlar. Oksijenli bir ortamda bakteriler amonyağı nitrit ve nitrata oksitlerler. Nitrat azotu atıksudaki azot bileşiklerinin son oksidasyon kademesidir.

2.4.3 Katı atık depolarında amonyak azotu

Katı atık depo sahalarında aerobik veya anaerobik metabolik faaliyetler söz konusudur. Yüksek oranda organik madde içeren katı atıklardan, yüksek konsantrasyonlarda azotlu bileşikler içeren sızıntı suları çıkar. Bu sızıntı suları direkt olarak alıcı ortama verilmemeli zira çok yoğun ve büyük miktarlarda kirletici madde içeren bu sular doğal yaşama önemli zararlar verir. Aerobik depo sahalarından çıkan sızıntı sularında azot giderimi, anaerobik sahalardekine göre nispeten daha kolaydır, çünkü azot, havalandırmayla büyük ölçüde katı veya sıvı ortamdan ayrılabilen bir yapıya sahiptir. Katı atık depolamada son zamanlarda keşfedilen ve kullanımı yaygınlaşan yöntem, depo sahasını bir biyoreaktör olarak görerek işletmektir. Biyoreaktör depo sahalarında katı atık yığınının nem kazandırılır (bu genellikle sızıntı suyunun geri devriyle gerçekleştirilir) ve/veya hava enjeksiyonu ile katı atık ortamına atığın organik kısmını biyolojik olarak parçalama yetisi kazandırılır. Günümüzde birçok araştırmacı biyoreaktör teknolojisinin kazançlarını belgelemiştir [14-20].

Yapılan çalışmalarda amonyak konsantrasyonlarının sızıntı suyunda 500-1000 mg/L arasında değiştiği ve bu konsantrasyonlarda zamanla önemli bir değişimin meydana gelmediği belirlenmiştir [15]. Bu nedenle bazı araştırmacılar amonyağı, sızıntı suyunun en önemli bileşeni olarak göstermişlerdir [16]. Kruempelbeck ve Ehrig (1999) tarafından yapılan çalışmada, Almanya'da bulunan 50 depo sahasında, sahaların kapatılmasından yaklaşık 30 yıl sonra dahi amonyak konsantrasyonlarında önemli bir azalma meydana gelmediği tespit edilmiştir [15].

Sızıntı suyunda amonyak, atığın azot muhtevassından kaynaklanmaktadır. Katı atıkların azot içeriği ıslak bazda %1'in altındadır ve genel olarak park-bahçe artıkları ve yemek artıklarının içerdiği proteinlerden kaynaklanmaktadır [16,17]. Proteinlerin mikroorganizmalar tarafından hidrolizi ve fermentasyonu sonucu amonyak azotu oluşur. Bu proses "Amonifikasyon" olarak adlandırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda sızıntı suyunda çok düşük konsantrasyonlardan 5000 mg/L' ye kadar çok geniş bir aralıkta amonyak azotu konsantrasyonları belirlenmiştir [18].

Sızıntı suyundaki amonyak konsantrasyonlarının düşük değerlere indirilmesi gereklidir. Çünkü amonyak azotu alıcı ortamda oksijen ihtiyacına ve toksisiteye neden olur. Sızıntı suyunda amonyak azotunun büyük bir kısmı amonyum iyonu (NH_4^+) formunda bulunmaktadır.

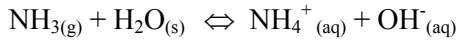
Çünkü sızıntı suyunun pH değeri genellikle 8’den düşüktür. 500 mg/L’ nin üzerinde amonyak konsantrasyonu depo sahalarında ayrışma prosesleri üzerinde inhibisyon etkisi yapmaktadır. 50-200 mg/L arasında amonyum konsantrasyonlarının atıksuların anaerobik arıtımında faydalı olduğu, 200-1000 mg/L arasındaki konsantrasyonların ise herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı belirlenmiştir. 1500 5500 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda yüksek pH değerlerinde inhibisyon etkisi gösterdiği, 5800 mg/L’nin üzerindeki konsantrasyonların ise bazı mikroorganizmalar için toksik olduğu belirlenmiştir [18-21].

2.4.4 Endüstriyel azotlu atıksular

Endüstriyel tesislerden de endüstri türüne bağlı olarak önemli miktarda azot, su ortamına verilebilmektedir. Azot yükü veren başlıca endüstri kuruluşları; gübre, nitroselüloz, gıda, deri, bira ve su endüstrileri ve mezbahalardır. Nitrat iyonları topraktan kolaylıkla yıkanarak suya geçmekte, böylece tarımsal drenaj suyu içerisinde önemli miktarda nitrat iyonu bulunmaktadır. Tarım yapılan arazilerden her yıl önemli düzeylerde azot, doğal su kaynaklarına karışmaktadır [22].

2.5 Amonyak Azotu Tayini Yöntemleri

Amonyak, suda amonyum iyonu şeklinde çözünür.



Yukarıdaki çift yönlü reaksiyon, ortamın pH değerine bağlıdır. Sularda amonyak azotu tayini yöntemleri; nesslerizasyon, distilasyon yöntemi ve iyon seçici elektrot yöntemleridir.

Nessler yönteminin uygulanaşı: Standart çözeltiler için 6 adet Nessler tüpüne 1 ml’si 1,0 mg amonyak azotuna karşılık gelen stok amonyum çözeltisinden 0; 0.7; 1.0; 2.0; 3.5; 5.0 mL eklenerek ve 50 mL’ye tamamlanır. Üzerine 1’er mL Nessler reaktifi eklenir. Örnek çözeltiye de aynı işlem uygulanır. Örnek çözeltide oluşan renk standartlar ile karşılaştırılarak hangi derişim aralığında olduğu belirlenir. Amonyak azotu tayininde Nessler metodu duyarlılık üst sınırı 5 mg/L alt sınırı ise 20 µg/L dir. Amonyak azotu 10 mg/L’den fazla ise damıtma ve seyreltmeden sonra titrasyon metodu uygulanabilir. Amonyak azotu miktarı 20 µg/lt den az ise fotometrik yöntem kullanılabilir.

Distilasyon yönteminin uygulanaşı: Numune siyanat ve organik azotun hidrolizini azaltmak için borat tampon çözeltisi yardımıyla pH 9.5 civarında tamponlanır. Daha sonra numune, borik asit içinde toplanmak üzere distilasyona tabi tutulur. Sıcaklık ve yüksek pH etkisiyle atıksudaki amonyak su buharları ile beraber uçarak, soğutma kısmından geçerken

yoğuşur ve borik asit içine absorblanır. Borik asit içinde biriken amonyak, sülfürik asit kullanılarak titrimetrik olarak ölçülür [10].

Seçici elektrot yönteminin uygulanışı: Seçici elektrot yönteminde elektrot çözelti içinde bulunan iyon konsantrasyonunu gerilim (mV) cinsinden ifade etmektedir. Bu yöntemde farklı iyon konsantrasyonları için tespit edilen mV değerleri grafiğe aktararak kalibrasyon eğrileri oluşturulur. Buradan korelasyon katsayısı ve kalibrasyon denklemi bulunur. Daha sonra analiz yapılacak numunelerin mV değerleri ölçülür ve kalibrasyon denkleminde bu değere karşılık gelen iyon konsantrasyonu belirlenir. Bu tekniğin kullanıldığı amonyak azotu pH 12 de ölçümler yapılmaktadır. Bunun sebebi amonyak çözeltisi hazırlanırken sentetik NH_4Cl kullanılması ve amonyum iyonlarının amonyak iyonlarına dönüşümü pH 12 de olmaktadır.

2.6 Atıksulardan Azot Uzaklaştırma Metodları

Amonyak giderim metotları genel olarak fiziksel, kimyasal biyolojik ve ileri arıtma metotlarıdır. Bu metotlardan herhangi birinin tek başına kullanılarak yüksek oranda arıtma verimi ve çıkış suyu kalitesi elde etmek zordur. Bunun için amonyaklı atıksuların arıtımında genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların kombinasyonu, ileri arıtma metotlarında ise adsorpsiyon ve membran teknolojileri kullanılmaktadır. Fiziko-kimyasal metotlar genellikle amonyaklı atık suyun biyolojik olarak giderilemeyen maddeleri gidermek için biyolojik metotlarla beraber kullanılırlar. Katı atık depolama sahası sızıntı sularının kimyasal çöktürme ile arıtımında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (kireç), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (alüm.), FeCl_3 , Na_2S ve FeSO_4 gibi koagülantlar ve çöktürme vasıtaları kullanılmaktadır [23].

2.6.1 Biyolojik nitrifikasyon ile amonyak giderimi

Atıksular karbonlu bileşiklerinin yanı sıra azot, fosfor, kükürt vb. gibi bileşikler de içerirler. Atıksulardan azot gideriminde genellikle biyolojik yöntemler uygulanmaktadır. Organik azot bileşikleri organizmalar tarafından parçalanarak amonyuma dönüştürülür. Amonyumun bir kısmı organizmalar tarafından emilimi yapılarak hücrel proteine çevrilirken diğer kısmı da “Nitrifikasyon” bakterileri tarafından önce nitrit ve sonra da nitrata dönüştürülür. Bu proses “Nitrifikasyon” olarak adlandırılmaktadır. Oluşan nitrat iyonlarının “Denitrifikasyon Bakterileri” tarafından önce nitrit, sonra da azot gazına (N_2) dönüştürülmesi ise “Denitrifikasyon” olarak ifade edilmektedir. Böylece atıksulardan azot giderimi ardışık Nitrifikasyon ve Denitrifikasyon kademeleri ile sağlanır. Biyolojik olarak arıtılmış çıkış sularında azotun %90’ı amonyak formunda bulunmaktadır. Azotun bir besin maddesi olması sebebiyle, atıksu arıtma prosesinde bulunan mikroorganizmalar amonyak azotunu emilimini

yaparak hücre kütlelerine dönüştüreceklerdir. Bu amonyak azotunun bir kısmı, hücrelerin ölüm ve parçalanmasıyla atıksuya geri dönecektir. Nitrifikasyon-denitrifikasyonda azotun uzaklaştırılması iki dönüşüm basamağıyla gerçekleştirilmektedir. Birinci basamak, nitrifikasyon ile amonyağın nitrata indirgenmesidir. Fakat, bu basamakta azot sadece değişikliğe uğramış ve henüz uzaklaştırılmamıştır. İkinci basamak olan denitrifikasyonda, nitrat gaz şeklinde ürünlere çevrilerek uzaklaştırılmış olur [24].

Birleşik (Tek Çamurlu) Sistemler: Nitrifikasyon bakterileri hemen hemen bütün biyolojik arıtma proseslerinde bulunurlar ancak sayıları oldukça azdır. Nitrifikasyon prosesi, kesikli, tam-karışimli, uzun havalandırmalı veya çeşitli modifikasyonlarında gerçekleştirilebilmektedir. Nitrifikasyon prosesinin bu sistemlerde meydana gelmesi nitrifikasyon bakterilerinin büyümesiyle ve dolayısıyla gerekli çevre şartlarının nitrifikasyon bakterilerine göre ayarlanmasıyla sağlanmaktadır [25].

Damlatmalı Filtre: Damlatmalı filtre ve dönen biyodisk sistemleri, karbon oksidasyonu ve nitrifikasyonun beraber meydana geldiği biyofilm sistemlerine örnektir. Tam karışimli sistemlerde olduğu gibi, biyofilmlili sistemlerde de nitrifikasyon için işletme şartları önemlidir. İşletme parametrelerine örnek olarak organik yükleme verilebilir.

Bu sistemlerden nitrifikasyon denitrifikasyon, azotun giderimi için iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada nitrifikasyon; oksijenin varlığında amonyak azotunun nitrat azotuna dönüşümüdür. İkinci aşamada, nitrat azotunun oksijen varlığında denitrifikasyon bakterileriyle azot gazına dönüşümü olan denitrifikasyondur [25].

2.6.2 Hava ile sıyırma prosesi

Suyun hava ile temasına dayanan hava sıyırma prosesi ekonomik açıdan her ne kadar cazip bir yöntem olarak kabul edilmekte ise de amonyak sıyırma kolonlarında oluşan biyolojik aktivite ve kalsiyum karbonat çökmesi problemleri nedeni ile kullanımı sınırlıdır.

Amonyak sıyırma prosesinde öncelikle amonyum gaz fazına geçmekte ve daha sonra sıvı faz hava içine nüfuz etmektedir. Böylece atıksudaki amonyak azotunun havaya verilmesi sağlanır. Gaz fazındaki NH_3 ve çözülmüş NH_4^+ yukarıdaki denklemde verildiği gibi birlikte denge halindedir. Fazlar arası geçiş pH tarafından kontrol edilmektedir. NH_3 'e tam dönüşüm için pH'ın 11'i aşması gerekir. Sızıntı suyunun pH'ı 11'den düşük olduğundan, pH ayarlaması amonyak sıyırmasından önce yapılmalıdır. Ekonomik sebepler nedeniyle pH'ın yükseltilmesi için sıklıkla kireç tercih edilmektedir. Seçilen amonyak sıyırma ünitesi, kireç ilave edilerek pH ayarlamasının yapıldığı hızlı karıştırma tankı, çökeltme tankı ve amonyak sıyırma tankından

oluşmaktadır. Hava ile sıyırma prosesleri sıcaklığa bağımlı metotlardır. 15 °C altındaki sıcaklık değerlerinde işlem randımanı önemli oranlarda düşmektedir [26,27].

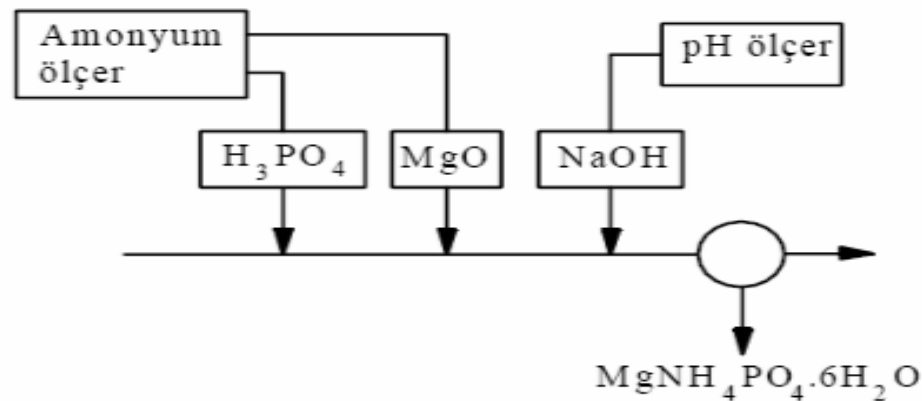
2.6.3 İyon değişim prosesi

İyon değişim işlemi diğer iki metoda oranla gerek işlem performansı gerekse kullanım basitliği ve ucuzluğu ile oldukça cazip bir proses olarak görünmekle birlikte yüksek çıkış suyu kapasite değerleri için uygun bir seçenek olarak kabul edilememektedir [28].

2.6.4 Kimyasal çöktürme prosesi

Azot giderimi için tercih edilen kimyasal yöntemlerden biride MAP (magnezyum amonyum fosfat) çöktürmesidir. MAP işlemi fosforik asit ve $MgCl_2$ ve MgO ilavesi ile giderilir. PH 8,5-9 da yüksek giderim verimine ulaşılır. Magnezyum kaynağı olarak MgO kullanıldığında, amonyak giderimi %60-70 iken $MgCl_2$ kullanıldığında amonyak giderimi % 95'e kadar yükselebilir. Çöktürme işlemi başlangıçta MAP iyonlarının kapta faz ayrımıyla anlaşılır. Bu yöntem ile yüksek verim elde edilir. Elde edilen MAP gübre üretiminde kullanılabilir. Fakat pahalı bir yöntem olduğu için kullanılmamaktadır.

Depo sahalarında proteinlerin ve bakterilerin bozunması sonucu açığa çıkan amonyumu magnezyum amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (struvit)) kristalleri şeklinde çöktürerek sızıntı suyundan uzaklaştırmak mümkündür. Struvit çökeltme metoduyla endüstriyel atıksular, sızıntı suları ve aktif çamur çürütücü süpernatantı gibi NH-N konsantrasyonu yüksek olan atıksulardan amonyum giderimine yönelik bir çok araştırma yapılmıştır. Struvit özellikle anaerobik çürüme proseslerinde kendiliğinden oluşabilen kristal yapılı bir mineraldir [29]. Şekilde amonyum giderme maksadıyla tasarlanan bir struvit prosesi gösterilmiştir [29].



Şekil 2.2 Struvit prosesinin tasarımı [29].

2.6.5 Bardenpho prosesi (Beş basamaklı)

Azot gideriminde kullanılan Bardenpho prosesinin, azot ve fosfor giderimi için değiştirilmiş şeklidir. Fosfor giderimi amacıyla ortama beşinci basamak (havasız) konulmuştur. Beş basamaklı sistemde havalı, havasız ve anoksik bölümler fosfor, azot ve karbon gideriminde rol oynarlar. İkinci anoksik bölüm, havalı bölümde oluşan nitrati elektron alıcı, içsel organik karbonu ise elektron verici olarak kullanıp ilave denitrifikasyonu sağlar. Son havalı bölüm ise kalıntı azot gazını çözeltiden sıyırmak ve son çöktürücüde fosfor açığa çıkmasını en aza indirmek için kullanılır. Sıvı karışım birinci havalı bölümden anoksik bölüme geri beslenir. Uzun çamur kalma yaşında çalıştırıldığından dolayı (10-40 gün) karbon oksidasyon kapasitesi de yüksektir [30].

2.6.6 Membran prosesleri

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran prosesleri destilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir [31].

Membran kullanımının genel olarak saflaştırma, derişiklendirme ve fraksiyonlara ayırma gibi 3 farklı amacı vardır ve sanayinin birçok kolunda genişleyen bir kullanım alanına sahiptir. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetereye kadar değişebilir [32,33].

2.6.7 Adsorbsiyon

Nitrifikasyon-denitrifikasyon, iyon deriştirme, kimyasal çöktürme, berdanpho, membran ve hava ile sıyırma proseslerinin dezavantajlarından dolayı bilim adamları çevre ile dost olan yeni arıtma sistemleri geliştirmek için çalışmaktadır. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunulabilmektedir. Adsorbsiyon atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Ama halen adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda, kullanım alanı ve şekli değişebilmektedir.

2.6.8 Flotasyon

Madencilik endüstrisinde cevher zenginleştirme yöntemi olarak uzun yıllardır kullanılan flotasyon, özellikle çözünmüş hava flotasyonu tekniği ile son yıllarda katı/sıvı veya sıvı/sıvı ayırım prosesi olarak endüstriyel atık suların ve yüzey sularının arıtımı için klasik arıtım metotları ile yarış halindedir. Flotasyon metodu daha iyi temizlenmiş su kalitesi, yüksek arıtım hızı, yüksek kapasite ve işlem parametreleri değişimine karşı esneklik gibi işlem avantajları ile askıda katı partiküllerin, metal iyonlarının, mikroorganizmaların ve makro moleküllerin sıvı fazdan ayırımında geleneksel sedimentasyon yöntemine karşı alternatif bir yöntem olarak kabul edilmektedir [34].

Kurama vd. (2005) tarafından yapılan TÜBİTAK projesinde amonyum iyonları klinoptilolit türü yüksek amonyum iyon seçiliğine sahip doğal zeolit kullanılarak çözültiden katı faza transfer edilmiş ve yüklü zeolit parçacıkları çözünmüş hava flotasyon tekniği ile yüzdürülerek arıtım işlemi gerçekleştirilmiştir [35].

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözültideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklindedir. Bu şekliyle absorpsiyondan ayrılır. Absorpsiyonda ise, madde bir fazdan diğerine dağılarak transfer olmasıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Oysa fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözülmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Adsorpsiyonda birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorban denilmektedir.

Adsorpsiyon olayı adsorban üzerinde aktif merkez olarak adlandırılan yerlerde olur. Aktif merkezler, adsorbanın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin tamamen doyurulmaması sonucu oluşurlar. Bunun yanında, adsorban üzerine adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde ile yer değiştirir. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder ve süreç bir anlamda fizikseldir.

Çözülmüş bir bileşimin adsorban tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir;

- Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller, adsorbanın parçacıklarının içine girerek yüzey filmi oluştururlar.
- Gözenek difüzyonu: Adsorban gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğru çözünen moleküllerin göçünü içerir.
- Adsorban yüzeylerine çözünen moleküllerin yapışması: Çözünen molekül,adsorban gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir.

Adsorpsiyonun matematiksel ifadesi q_e olarak verilir ve birimi de mg/g dır. q_e 'nin anlamı, g miktar adsorban başına adsorplanan mg miktar adsorbattır. Adsorpsiyon ifadesinin denklemleri:

$$q_e = V (C_i - C_e) / 1000 \text{ ml,}$$

$$q_e = \text{Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)}$$

C_i = Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözeltinin hacmi (mL)

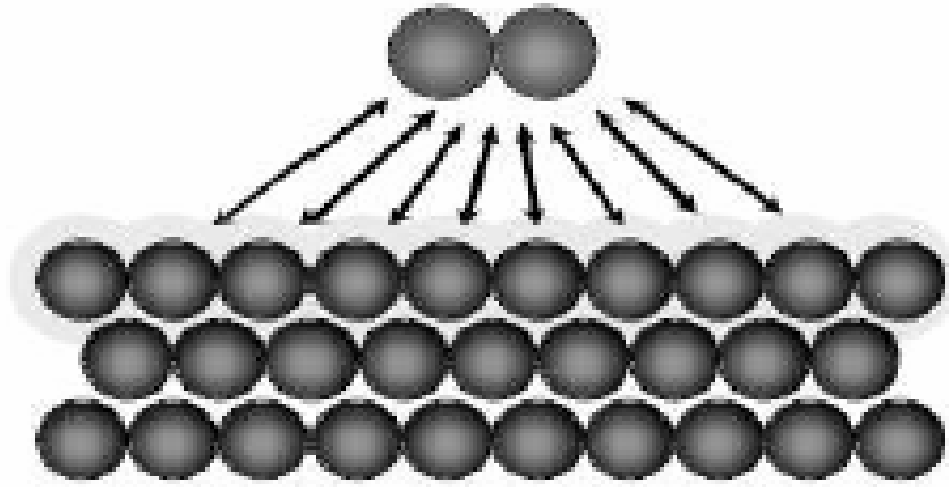
Adsorpsiyon metodunda q_e degerinin büyük olması istenir. Bu değerin büyük olması, adsorbanın adsorplama kapasitesinin büyük olması anlamına gelir.

3.1 Adsorpsiyon Çesitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

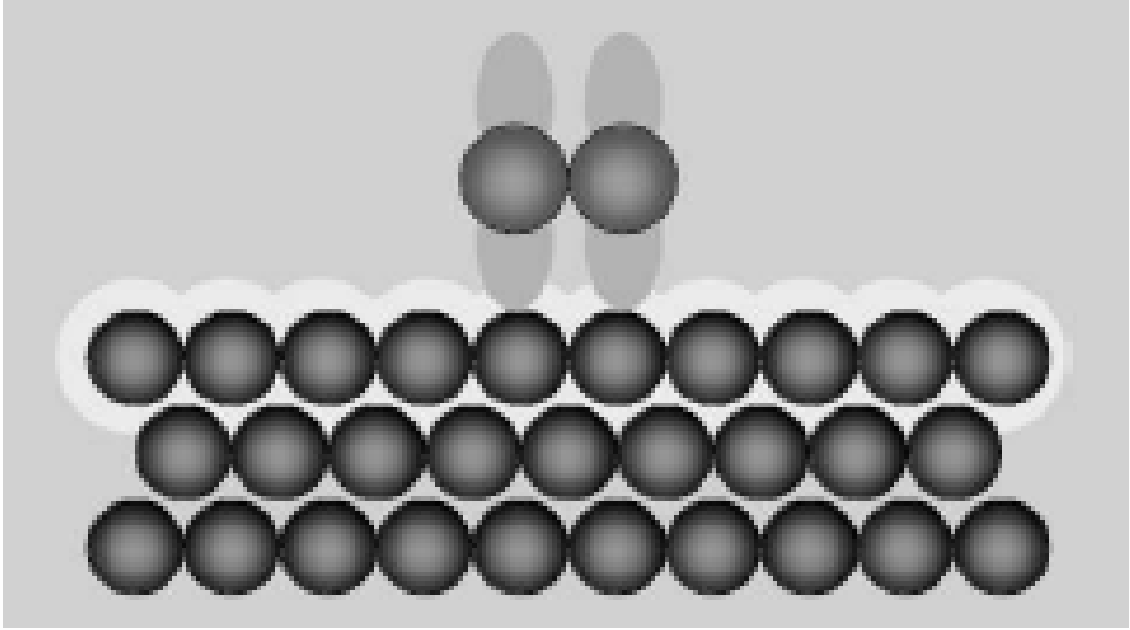
Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımı gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyonda, adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır sadece yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevsek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Sekil 3.1 de fiziksel adsorpsiyonunun temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorbsiyonunun temsili gösterimi. (Zayıf, uzun sıralı bağlanma-Van der Waals etkileşimleri) [36].

3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemidir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir (>10 kcal/mol) ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Şekil 3.2 de kimyasal adsorpsiyonunun temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorbsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma-kimyasal bağlar) [36].

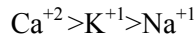
3.1.3 Değişim (exchange) adsorpsiyonu

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile, adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Adsorpsiyonu üç çeşit olarak ayırmamıza rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Genelde bir adsorpsiyon işleminde birden fazla adsorpsiyon çeşidinin yer aldığını görürüz [36].

Katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler, çözeltinin, adsorbatın ve adsorbanın yüzey özellikleri tarafından belirlenir. Adsorbatın adsorpsiyonu yük, yapı, polar ve apolar gibi grupların varlığı gibi etkenlere bağlı kalmaktadır. Katı-sıvı arayüzey adsorpsiyonunda, katının kristal yapısındaki süreksizlikler ile yük dengesizliği ve hidratasyonu önemli rol oynamaktadır.

İyonların katı yüzeyine adsorpsiyonunda, iyonların valans değerleri ve elektronegativiteleri ön plana çıkmaktadır. Valans değeri yüksek olan iyonlar ve aynı valans değerli iyonlardan ise elektronegativiteleri yüksek olan iyonlar yüzeye daha kuvvetli adsorplanmaktadır. İyonik çapların küçülmesiyle adsorplanma gücü azalmaktadır.



3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

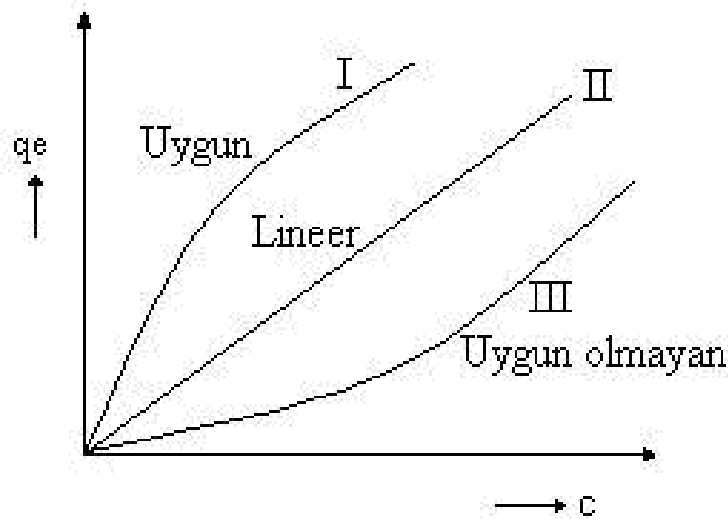
a. Adsorbanın yüzey alanı; kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırmaktadır. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı, adsorban üzerine almak olduğunu daha önce söylemiştik. Burada adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

c. Adsorbatın çözünürlüğü; çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur [36].

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentler ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonda kullanılışının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda istenir [37]. Şekil 3.3. de X- eksenindeki, sıvı içindeki saçılan moleküllerin arakesitte katı ile temas halindeki derişimleri (c), arakesiti kateden madde miktarını (q_e) gösterdiğine göre; I ve III nolu eğriler sıvıda kalan ve sorpsiyonla tutulan derişimlerin ilişkilerinde sırasıyla uygun ve uygun olmayan eğrisel bir gidişi, II nolu eğri ise lineer bir çalışma çizgisini göstermektedir [38].



Şekil 3.3 Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti kateden madde miktarı arasındaki ilişki [37].

d. Adsorbatın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir [36].

e. Adsorbatın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltiden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir [36].

f. Çözeltinin pH değeri; Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır [36].

g. Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır [36].

h. Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [36].

i. Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır [36].

j. Adsorbatın diğer özellikleri; adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofillik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır [36].

3.2.1 Adsorban

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, adsorban olarak kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Bu açıdan bakıldığında en uygun adsorban aktif karbondur diyebiliriz. Her yıl dünyada üretilen aktif karbonun yaklaşık %80'i adsorban amaçlı kullanıma yönelik üretimlerdir.

Aktif karbonun geri kazanım prosesinin maliyetli olması nedeniyle bu madde fazla tercih edilmemektedir. Bu yüzden de adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Yapılan araştırmalarda adsorban olarak; perlit, bentonit, silika jeller, uçucu kül, linyit, turba, pirinç kabuğu, Hindistan gül ağacı kerestesi, sünger tozu taşı, piropilit, yumurta kabukları, sepiyolit, zeolit ve montmorillonit gibi birçok maddenin kullanımı araştırılmıştır. Bunların ucuz ve elde edilebilir amonyak adsorbsiyonunda kullanımları ekonomik açıdan cazip kılmaktadır.

3.2.2 Adsorpsiyon izotermi

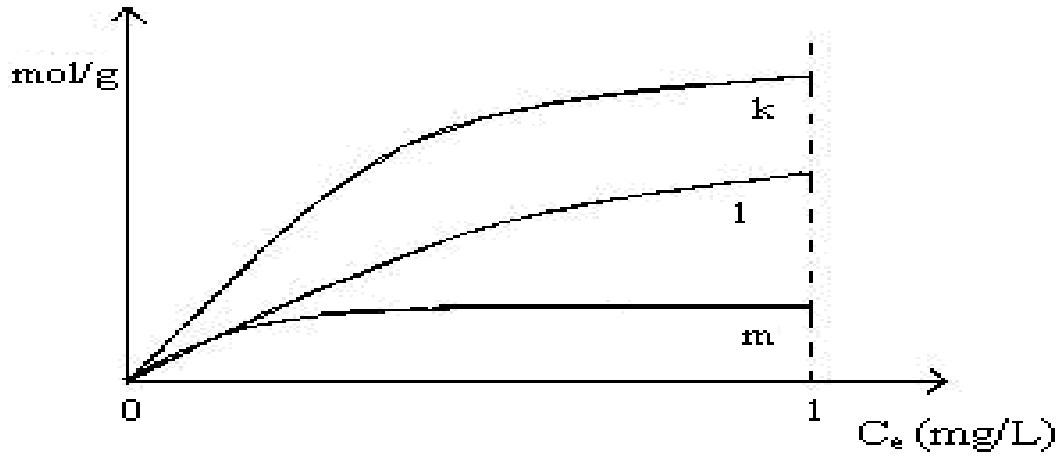
Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilir. Çözeltide kalan madde konsantrasyonu C_e ile, adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Çözeltiler için konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, mol/L, ppm vs.).

Yine, adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da konsantrasyonun sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban üzerindeki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır.

Deney yoluyla elde edilen verilerle belirlenen adsorpsiyon izotermi genel olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisine çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltilerin adsorpsiyonu içinde geçerlidir.

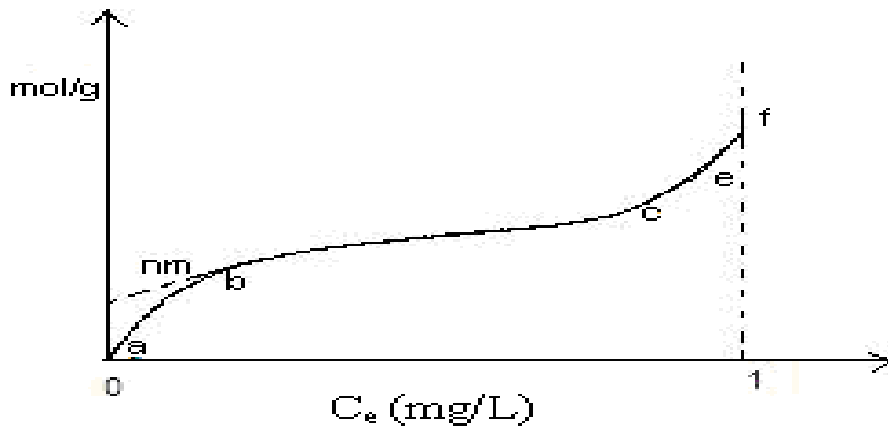
İzoterm tipleri aşağıda açıklanmıştır;

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kıymasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogozeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makrogozenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, l, m eğrilerinden birbirine yakın olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Birinci adsorbsiyon izoterm tipi [38].

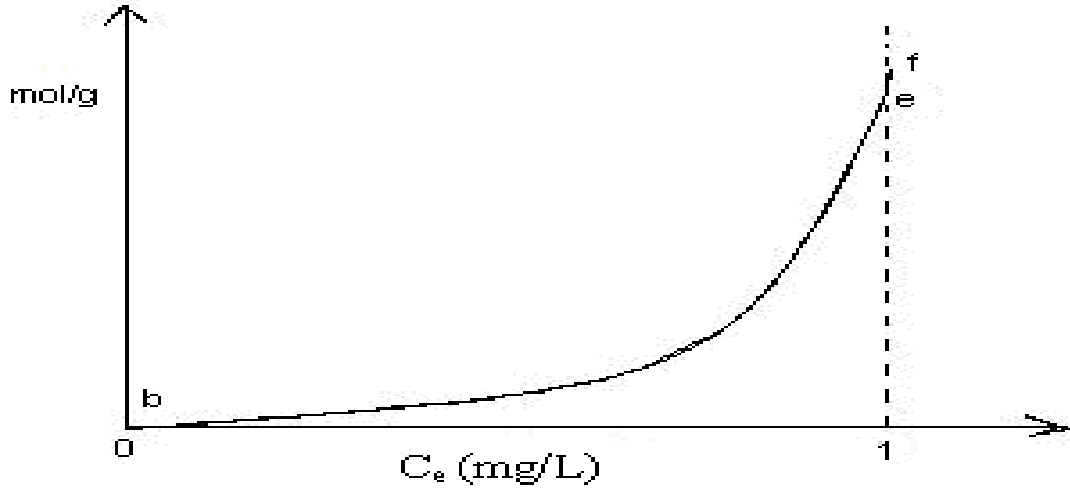
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermın ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermın b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı yada katı olarak yığın halde ayrılır (Şekil 3.5)



Şekil 3.5 İkinci Adsorbsiyon İzoterm Tipi [38].

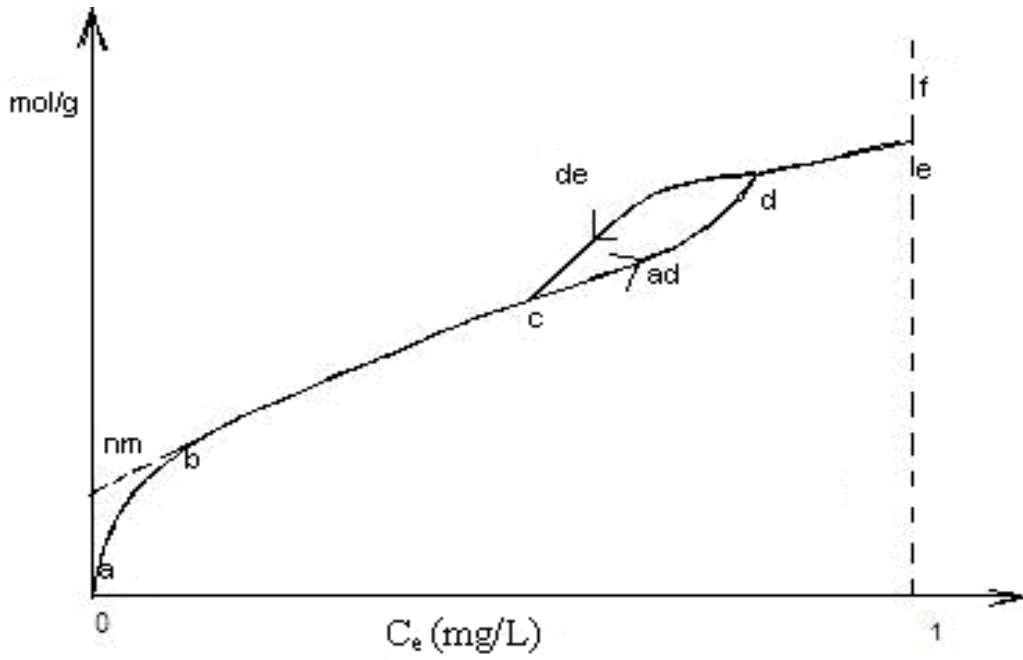
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Şekil 3.6).

Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.



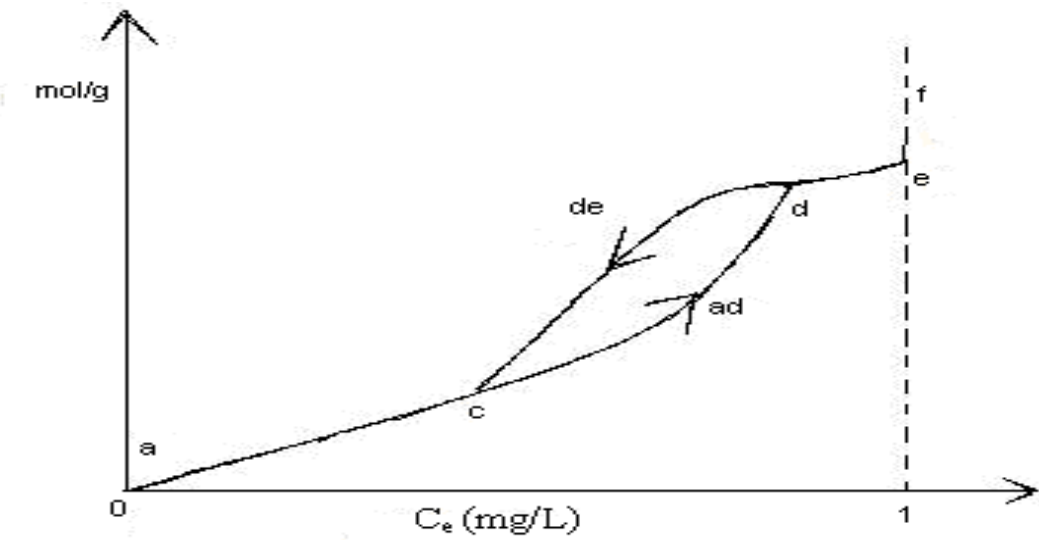
Şekil 3.6 Üçüncü Adsorbsiyon İzoterm Tipi [38].

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermın ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır (Şekil 3.7). Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeylerde boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak arılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.



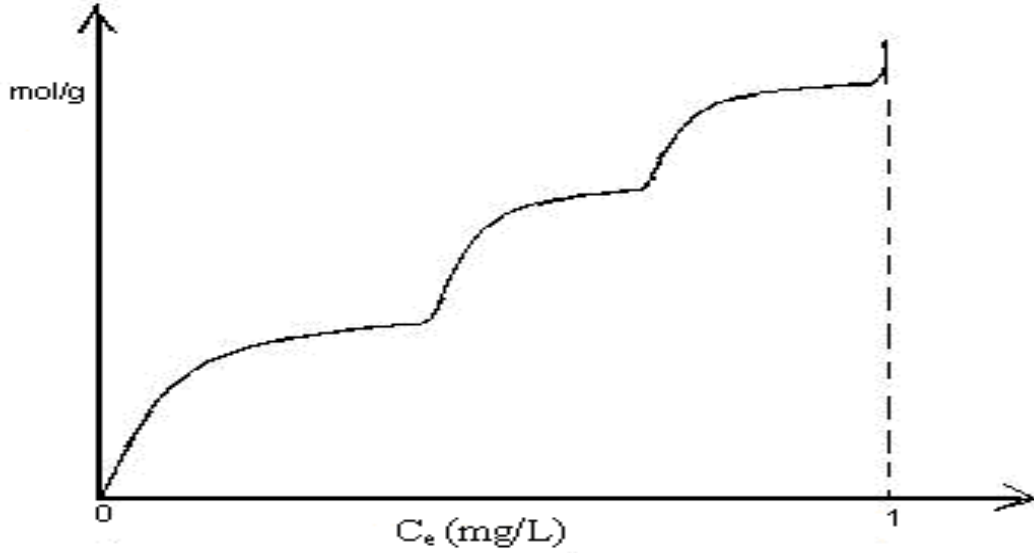
Şekil 3.7 Dördüncü Adsorbsiyon İzoterm Tipi [38].

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.



Şekil 3.8 Beşinci Adsorbsiyon İzoterm Tipi [38].

Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.



Şekil 3.9 Altıncı Adsorpsiyon İzoterm Tipi [38].

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdős tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için başlıca üç yaklaşım gerçekleştirilmiştir: Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller (BET).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 nin 0.95'den büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

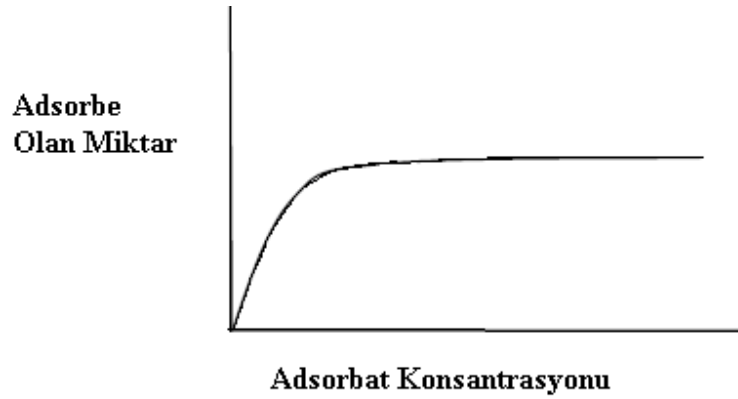
Yukarıda anlatılmış olan izotermi genel kullanım gören izotermi örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermi örnek olarak aşağıdakiler verilebilir [39].

- Temkin: Adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için uygun bir izotermi.

- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik adsorpsiyon eğrisinin, adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için uygun bir izotermdir.
- Toth: Karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için uygun bir izotermdir.
- Sips: Bir molekülün iki aktif yeri de kapsadığı durumlar için uygun bir izotermdir.

3.2.2.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyon izotermidir. Bu kabuller; (1) Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. (2) Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. (3) Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Amonyak iyonları adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 Maksimum Doyma Noktasında Yüzeye Adsorbe Olan Adsorbat Miktarı [40].

Başka bir kaynakta da bu kabuller şu şekilde açıklanmaktadır:

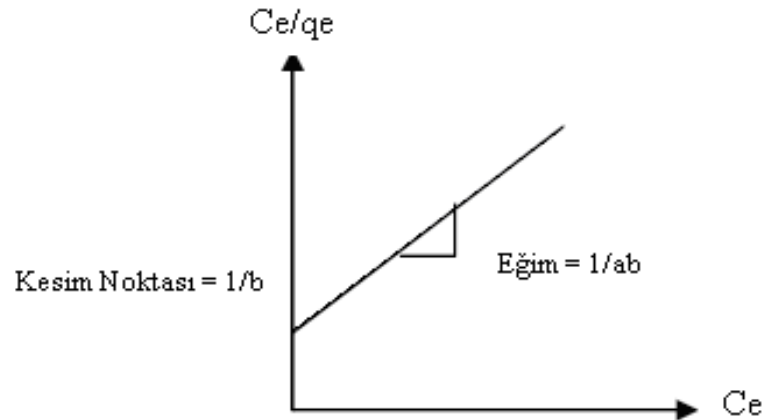
- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından ünitardır,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,

- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz [41].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi ünitardır. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$C_e / q_e = 1 / bK_L + C_e / K_L$$

Burada b ve K_L değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/bK_L$ eğimi ise $1/K_L$ olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar. Bu sabitleri kısaca tanımlarsak:



Şekil 3.11 Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi [42].

K_L = Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz).

b = Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar.

3.2.2.2 Freundlich izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$X/m = K_F C_e^{(1/n)}$$

x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m = Adsorbentin ağırlığı (mg veya g)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

K_F = Adsorpsiyonun kesin bir isaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

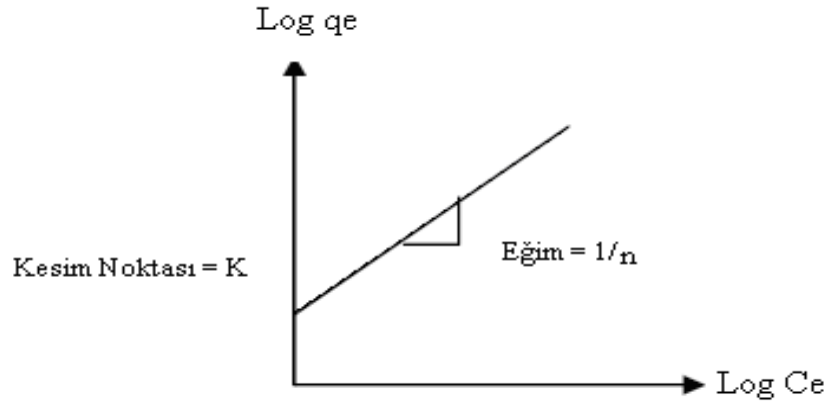
n = Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun

doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar. Eksenler logaritmik ölçektedir [42].



Şekil 3.12 Freundlich izotermi [43].

3.2.2.3 Pseudo-second kinetik modeli

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması adsorbantın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu çalışmada Lagergren pseudo adsorbsiyon modeli kullanılmıştır. Bu model, adsorbsiyon işlemlerinin adsorbsiyon kinetiğinin (adsorbat ve adsorban temas süresi) ortaya konulmasında ve zamana göre yorumlanmasında kullanılmaktadır.

Psedo second modelinin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

t: süre (dk)

q: adsorpsiyon yoğunluğu

3.2.3 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır [43].

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- a) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- b) İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- c) Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- d) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- e) Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- f) Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- g) TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- h) Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır.

4. BENTONİT

Bentonit, alüminyum ve magnezyum bakımından zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıcası montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak koloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık renkli bir kaya olarak tanımlanır. Yumuşak, plastik, poroz, açık renkli yapıdadır.

Volkanik kökenli bir kil olan ve feldspat, volkanik kül veya tuf gibi camsı volkanik malzemenin ayrışması ve bozunması ile oluşan bentonit, simektit grubu kil minerallerinden olup %80'den fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı bir kristal yapıya sahiptir.

Montmorillonit $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ampirik formülüne sahip bir mineraldir. Kristal yapısı monoklinik-prizmatik, beyazdan kahverengi-yeşilimsi sarıya kadar renklerde ortalama yoğunluğu $2,35 \text{ gr/cm}^3$, molekül ağırlığı $549,07 \text{ g/mol}$ olan ve 1.5-2 sertlikte çok ince tozudur. Tek başına montmorillonit kristalleri son derece ince, taneli ve pek düzenli olmayan dış çizgilere sahiptir. Bir montmorillonit kristali genellikle 15-20 silikat biriminden oluşur. Montmorillonitin Tiksotropi özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir ki mühendislik çalışmalarında bundan çok yararlanılır [44].

Bentonitler, içerdikleri değişebilir nitelikteki sodyum ve kalsiyum iyonlarına göre; sodyum bentonit, karışık bentonit (karışık tip: sodyum ve kalsiyumlu) ve kalsiyum bentonit olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır.

Bentonitlerin kimyasal bileşimleri hangi tip bentonit oldukları konusunda kesin bir bilgi vermemekle birlikte, yaklaşım sağlamak üzere tahmin yapmaya yardımcı olabilir. Bentonit gruplarına ait ortalama kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu çizelgeye göre; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} / \text{CaO}+\text{MgO}$ oranı 1 ve daha büyükse sodyum; 1'den küçük $1/3$ 'e kadar olanlar ara tip; $1/3$ 'den küçükse Ca-bentonit olarak adlandırılabilir [43].

Çizelge 4.1 Başlıca bentonit gruplarının ortalama kimyasal analiz değerleri [43].

Bileşen (%)	Na-Bentonit	Ca-Bentonit	Aratip
SiO_2	64	59	62
Al_2O_3	21	19.7	15.9
Fe_2O_3	3.5	5.9	3.0
MgO	2.3	5.5	2.6
CaO	0.5	1.7	4.5
Na_2O	2.6	0.2	2.0
K_2O	0.4	0.2	1.0

4.1 Bentonitin Kimyasal Özellikleri

Bentonitin kimyasal bileşiminde teorik olarak, %65.4 SiO₂, %23.2 Al₂O₃ ve %3.6 MgO bulunmaktadır. Bentonitin teorik formülü ise Si₈Al₄O₄(OH)₄.nH₂O dur. Birim yapıda meydana gelen bazı yer almalar nedeniyle montmorillonit içerisinde farklı değerli kil atomları yer değiştirmektedir. Tetraeder katmanındaki silisyumun alüminyum tarafından ornatılma olasılığı %15 kadardır. Dioktaedrik simektitlerde, (montmorillonitbeidelit serisinde) Tetraeder silisyumu alüminyum tarafından ornatılmıştır. Bu da kristal yapıda bir artı yük eksikliği yaratmıştır.

Söz konusu eksiklik ise birimler arasına girmiş değişebilir iyonlarla giderilebilmektedir. Bu iyonlar genellikle Na⁺ ve Ca⁺² dur. Montmorillonit örneğinde olduğu gibi teorik formül: (OH)₂(Al_{1.67}Mg_{0.33})SiO₁₀Na_{0.33} şekline dönüşmüştür [45].

4.2 Bentonitlerin Karakteristik Özellikleri

Bentonitler; iyon değiştirme kapasitesi, viskozite, tiksotropi, plastiklik, büzülme, bağlama, yırtılma suya direnç ve adsorpsiyon gibi önemli özellikleri, değişen katyonların cinsine bağlı olarak değişiklikler gösterebilir. Bentoniti tanımlayıcı olması bakımından sayılan fiziksel özellikler aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

4.2.1 İyon değiştirme kapasitesi

Montmorillonitin tetrahedral katmanındaki Si⁺⁴ 'ün yerini Al⁺³; oktahedral katmanındaki Al⁺³ 'ün yerini Mg⁺², Fe⁺², Zn⁺² ve Li⁺¹ iyonları alabilmektedir. Katyon değişimi sonunda artı yük eksikliği ortaya çıkar. Bu yük eksikliği ise Na⁺, K⁺ veya Ca⁺² iyonlarının su fazından kristal kafesine bağlanmalarıyla giderilir. Katyon değişim kapasitesi; 100 gr kildeki mili eşdeğer Na₂O miktarı olarak ifade edilir. Killerdeki değişebilir katyonlar H⁺, Na⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² 'dır. Bir araştırmaya göre montmorillonit' in katyon değişim kapasitesi 80 -150 mili eşdeğer olarak bulunmuştur. Aynı araştırmaya göre; Kaolin: 3–15; İllit: 10–40; Vermikülit 100–150 ve Sepiyolit-atalpuljit: 20–30 mili eşdeğer katyon değiştirme kapasitesine sahiptir.

Kil minerallerindeki değişebilen katyonların miktarları ve cinsi kilin bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özelliklerini etkiler.

4.2.2 Viskozite

Sıvının akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak ifade edilir. Dışarıdan bünyeye alınan su, dışarıdaki serbest suyun azalması ile bentonit-su karışımı çamurun akmaya karşı bir iç sürtünme ve direncine neden olur. Viskozite basınçla artar, sıcaklıkla azalır. 1 cm aralıklı iki

levha arasından akan sıvının akış hızını 1 cm/sn arttırmak için gereken güç olarak tanımlanır, birimi santipuaaz (cp)'dir. Bentonitlerin ortalama viskoziteleri 15 cp civarındadır.

4.2.3 Tiksotropi

Su-kil karışımı sonucu oluşan jel-sıvı sisteminin kendi içinde tersinir dönüşümüne bağlı olarak ortaya çıkar. Her basınç veya sallantıda jel sıvıya dönüşebilir. Tiksotropi ve viskozite iyon değişimi ile ilintilidir.

4.2.4 Plastiklik

Basınç altında şekil alan ve basınç ortadan kalktığında aldığı şekli koruyan kilin çamur yapma eğilimi olarak tanımlanır. Plastik özelliklerin oluşabilmesi için etkin olan su miktarı “plastik limit” ve plastik halden akıcı hale geçebilmesi için kilin alabileceği su miktarı “likid limit” olarak tanımlanır. Likit limit, plastik limit farkı ise “plastiklik indeksi” olarak ifade edilir. Sodyum simektitlerde plastik limit 75, likit limit 500; Ca-bentonitlerde plastik limit 90, likid limit ise 160 değerlerindedir.

Yukarıda ana hatlarıyla tanımlanan kil özelliklerine ek olarak; kil bünyesindeki suyun uzaklaştırılması ile büzülme (shrinkage), bünyeye su alarak şişme (swelling), kilin taneleri bağlayıcılığı (bonding strength) ve kırılma, kayma ve şekil değiştirmeye karşı gösterdikleri direnç (shear strength) gibi özellikleri de kullanım amacına göre önemli olmaktadır.

4.2.5 Tane Boyutu

Sulu ortamda killer tabakaları arasında büyük miktarda su tutabildikleri için tane boyutları değişiklik gösterir. Bentonit için genel olarak ölçüm sonuçları 0,002 µm ile 2 µm arasında değişir [46]. Killerin tane boyutu ve şekli endüstrideki kullanım alanları için önemli değişkenlerdir. Küçük tane boyutlu killerin yüzey alanları daha fazla olacağı için adsorban olarak daha kullanışlıdır.

4.2.6 Elektriksel özellik

Bentonit partiküllerinin yüzey yükleri negatiftir. Kenarları kırılmalar nedeni ile pozitif yüklüdür. Bentonit özellikle bir elektrolit çözeltisine atıldığında yüzey ve kenarları yüzeyden difüze olma eğiliminde olan sıvı içindeki zıt yükler ile çevrelenir. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artar, bazılarınınki azalır. Yüzey yakınında yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir. Kimyasal dengeye erişildiğinde, mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra iner. Oluşan bu farklı yüklü karşılıklı iki tabaka elektriksel çift tabaka olarak adlandırılır.

4.3 Bentonitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları

4.3.1 Döküm kumu ve peletleme

Bentonit koloidal özelliği ve plastisitesi nedeniyle dökümde kalıp malzemesi olarak kullanılan kumlara bağlayıcılık özelliği kazandırır. Kalıp kumlarına %2 den % 50 e kadar değişik oranlarda bentonit katılır. Bu alanda bentonitte aranan en önemli özellik minimum miktarda kille yüksek bağlama mukavemeti ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliği sağlamasıdır. Ülkemizde döküm kumu nitelikli bentonitler için Türk Standartları Enstitüsünün TS-5360 standardı kullanılmaktadır [47-51].

4.3.2 Sondaj alanında kullanımı

Belirli bir viskozite elde edilene kadar su ile karıştırılan bentonit ile elde edilen sondaj çamurunun akış özellikleri, su kaybı ve ağırlığı oldukça önemli parametrelerdir. Bentonit derin kuyu, petrol ve su sondajları sırasında matkap uçlarını ve borularını soğutma ve yağlama görevini yapar ve sondaj kırıntılarının yeryüzüne çıkmasını sağlar. Bu alanda kullanılan bentonitler için Türk Standartları Enstitüsünün TS 13500 standardı kullanılmakta olup tüm Dünya’da yaygın olarak API (American Petroleum Institute) standartları (1985’e kadar OCMA) kullanılmaktadır [53-56].

4.3.3 Gıda sanayinde kullanımı

Gıda sanayinde kullanılan bentoniti, genel olarak, berraklaştırma işlemlerinde kullanılan bentonit ve yağ sanayinde kullanılan (ağartma işlemlerinde kullanılan) bentonit olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Bentonit berraklaştırma ve ağartma işlemleri dışında, un ve undan yapılan gıdalara %0.025–1.25 oranlarında katılarak bayatlamayı geciktirmede kullanılmakta ayrıca bazı sütlere karışmış kanserojen Aflatoksin M1’in uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır [43].

4.3.4 Berraklaştırma işleminde kullanımı

Şarap, bira ve meyve suyu yapımında bazı yabancı maddeler bu içeceklere bulanıklık verir. Bentonitler su, meyve suyu ve benzeri içilebilir sıvı ortamlarda hidrata olur ve (-) yüklü bentonit tanecikleri bulanıklığa neden olan hammadde (meyve, tahıl gibi) posası, tortu gibi tanelerle birleşerek floküle olur ve böylece ortamın berraklaşmasını sağlar. Berraklaştırma işlemleri için özellikle düşük şişme özelliği olan Ca-Bentonitler kullanılır, değişebilen katyon olarak Na^+ içeren ve demir miktarı fazla olan bentonitler tercih edilmezler. Bu alanda bir Türk Standardı bulunmamakta olup Na-bentonitlerin kullanılması uygun değildir [43].

4.3.5 Ağartma işlemlerinde kullanımı

Yağların rengini gidermekte yani rafinasyon işleminde kullanılan ve ağartma toprağı olarak bilinen killer bentonitin asit aktivasyonu adı verilen kimyasal işlemler sonucu bazı özellikleri geliştirilmiş şeklidir. Rafinasyon olarak bilinen, bitkisel ve hayvansal yağların (ayçiçeğı, soya, kanola, mısırözü v.b.) ağartılması işlemlerinde bentonitin; ksantofil, klorofil, karoten, gasipol gibi renk veren pigmentler, oksidatif etkiyle oluşan hidroksi ya da poliketanik asitlerin yanı sıra diğer renk verici maddeleri adsorbe etme özelliğinden yararlanır.

Birçok bitkisel ve hayvansal yağlar içerisindeki safsızlıklar yağların rafinasyonu ile giderilmektedir. Alkali rafinasyon işlemi sonucu elde edilen yağlar, yağın türüne ve yapısına bağlı olarak %0,3–1,5 oranında ağartma toprağı ile karıştırılıp 90-95°C ısıda 30 dakika süre ile vakum altında rafinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu alanda HCl veya H₂SO₄ gibi asitlerle muamele edilerek aktifleştirilmiş (değişebilir katyonları hidrojen ile yer değiştirilmiş) ya da doğal olarak aktif olan bentonitler kullanılmaktadır. Ağartma toprağı olarak kullanılan bentonitler şişme özelliğı düşük olan Ca-Bentonitlerdir. Oktahedral durumdaki Al⁺³ ile yer değiştirmiş olan Mg⁺²’lu bentonitler asitle aktifleştirmede kullanılabilecek en uygun killerdir [43].

4.3.6 İlaç sanayinde kullanımı

Alkali bentonitler merhemlerde dolgu maddesi olarak ve çok kuvvetli ilaçların seyreltilmesinde kullanılır. Bentonit iç organların röntgeninin çekilmesinde kullanılan baryum sülfatın süspansiyon halinde kalmasını sağlayan en önemli maddelerden biridir. Bentonit aynı zamanda yapışkan özelliğı olan çeşitli ilaç hammaddelerine katılarak öğütölmelerine yardımcı olur.

Alkali bentonitler, çeşitli sıvılarla karıştırıldığında plastik ve homojen, temizleyici ve iyileştirici özelliğı olan süspansiyonlar oluşturur. Kolloidal özellikleri nedeniyle tıpkı deterjanlar gibi rutubeti, tuzları, zehirli maddeleri vücut yüzeyinden uzaklaştıran bentonit, derideki gözenekleri açarak derinin daha kolay temizlenmesini sağlar. Bu özellikleri nedeniyle bentonit kozmetik sanayinde de önemli bir yere sahiptir [43]

4.3.7 Seramik sanayinde kullanımı

Bentonit seramik sanayinde seramik hamurunun plastisitesini artırıp çalışılmasını kolaylaştırdığı için kullanılmaktadır. Bağlayıcı özelliğı ve ateşe dayanıklılığı fazla, pişme rengi beyaz olan alkali bentonitler seramikte plastisite ve kuru mukavemeti arttırırlar. Sırlara öğütme

sırasında ilave edilen bentonit, sırrın dibe doğru çökmesini engelleyerek süspansiyon halinde kalmasını sağlar.

Seramik çamuruna Bentonit ilavesi: Çamurun homojen karışmasını sağlaması, kuruma çatlamlarını azaltması, kuru mukavemeti artırması ve piştikten sonrası kırılabilirliği azaltması şeklinde verilebilir.

Seramik sanayinde kullanılan bentonitlerde aranan özellikler genel olarak; bağlayıcı özelliğinin fazla olması, piştikten sonra renginin beyaz olması, %5 MgO ve hacimce 25 katı su ile karıştırılıp 24 saat bekletildiğinde yapışkan bir jel meydana gelmesi ve pH' ın en az 10 olmasıdır. Seramik sanayinde kullanılan bentonit için Türk Standartları Enstitüsünün TS 11136 "Bentonit-Seramik Sanayinde Kullanılan" başlıklı standardı kullanılmaktadır [56].

4.3.8 Çimento sanayinde kullanımı

Portland çimentosuna %1 oranında bentonit ilavesinin mekanik mukavemeti arttırdığı ve donma müddetini azalttığı görülmüştür. Çeşitli betonlarda mineral yağlarla muamele edilmiş olan bentonit su geçirmeyi önleyici dolgu maddesi olarak kullanılır. Alkali bentonitler, kuruma sırasında meydana gelen hacimce fazla küçülme nedeniyle bu alanda fazla kullanılmazlar. Bununla birlikte Portland ve magnezyum çimentosu ile alçı karışımında gözenekleri doldurmak için az miktarda kullanılan bentonit, çimentoyu su geçirmez hale getirir.

Bentonit beton ve harçlara ilave edildiği zaman plastisiteyi ve işleme kabiliyetini artırır, çakıl ve kumun ayrılıp bir yerde toplanmasını önler. Bentonit kullanılarak yapılan betonlar homojen olduğundan diğer betonlara oranla daha dayanıklıdır ve su geçirgenliği azdır. Katkı oranları ve şekli ticari bir sır olup bu konuda alınmış birçok patent vardır. Bu alanda kullanılan bentonitle ilgili herhangi bir standart bulunmamaktadır [43].

4.3.9 Kâğıt endüstrisinde kullanımı

Kâğıt hamuruna az miktarda ilave edilen bentonit, katranın, reçinelerin ve balmumunun bir yerde toplanmasını önler ve renk verici olarak bilinen pigmentlerin homojen olarak dağılımını sağlar, boya maddelerini adsorbe ederek üstün bir lak meydana getirir.

Bentonit çok ince taneli olduğundan kâğıt makinelerine zararı olmadan dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Alkali bentonit kâğıda aynı zamanda kayganlık vermekte ve sakızlı maddelerle emülsiyon yaparak kâğıt üretiminde kullanılan eleklerin tıkanmasına, makinelerin kâğıt hamurundaki reçinelerin etkisi ile kirlenmesine engel olmaktadır. Bentonit, gerek emülsiyonlaştırma özelliği ve adsorpsiyon gücü, gerekse negatif (-) yüklü olması nedeni ile

pozitif (+) yüklü karbonu elektriksel kuvvetler nedeniyle çekmesinden yararlanarak eski gazete kâğıtlarının yeniden işlenmesinde (mürekkep çekme özelliği nedeniyle) kullanılır.

Ülkemizde kâğıt sanayinde kullanılacak bentonitler için Türk Standartları Enstitüsünün TS-11441 nolu standardı temel alınmıştır. Gelişmiş ülkelerde, kâğıt üretiminde uzun yıllardan beri dolgu malzemesi olarak kalsitin yerine, modifiye bentonitler de kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılacak bentonitlerin beyazlık derecesinin ISO 85'in üzerinde olması, yüksek şişme özelliğine sahip olması, serbest yığın yoğunluğunun (bulk) ise 0,2–0,3 kg/l değerlerinde olması gerekmektedir [43].

4.3.10 Lastik endüstrisinde kullanımı

Lastik sanayinde bentonit gibi nötr özellikteki maddelere dolgu malzemesi olarak ihtiyaç duyulur. Bu alanda bentonitin ince taneli olması, su ile jel ve kolloidal süspansiyon meydana getirmesi, koyulaştırma ve dehidratasyon etkilerinden yararlanılmaktadır. Kalınlaştırıcı ve stabilizatör olarak Lateks'e ilave edilen bentonit viskoziteyi de artırır. Lastik sanayinde kullanılan bentonitlerde aranan genel özellikler şöyledir: Safsızlıklarından (kuvars, feldspat v.b.) tamamı ile arındırılmış olması, 200 mesh elekten tamamının geçmesi, rutubetinin maksimum %4–5 olması, 1000 °C'de ateş kaybının maksimum %8,5 olması ve malakit yeşili boyasını fazla absorbe etmesi şeklinde verilebilir. Ülkemizde lastik sanayinde kullanılacak bentonitler için Türk Standartları Enstitüsünün TS-11442 nolu standardı mevcuttur [43]

4.3.11 İnşaat mühendisliğinde kullanımı

Bentonitin fazla miktarda su absorblaması, jel meydana getirerek suyu geçirmemesi gibi özelliklerinden yararlanır. Bu alanda kullanılan bentonitte aranan genel özellikler, çok ince taneli, plastisitesinin yüksek ve tiksotropi özelliğinin olmasıdır.

Şişme ve jel oluşturma özellikleri nedeniyle bentonitten, baraj yapılırken su kaçaklarını önlemede yararlanır. İnşaat mühendisliğinde kullanılacak bentonitin çok ince taneli, plastikliğinin ve tiksotropisinin yüksek olması gerekir. Bu alanda kullanılacak bentonitler üç kısım kum veya çakıla bir kısım olarak katılır.

Killi sahalarda yapılacak inşaatların planlanmasında ve inşasında kil gereçlerinin özelliklerini bilmek çok önemlidir. İnşaat işlerinde çok etkili olan bentonitlerin fiziksel özelliklerinin bilinmesi inşaat mühendislerince önem taşır [43]

4.3.12 Sabun ve temizlik maddelerinde kullanımı

Bentonitlerin deterjan etkisi bulunmakta olup yağları absorbe etmeleri nedeniyle ellerin ve kumaşların temizliğinde kullanılır. Eskiden “çamaşırcı kili-lekeci kili-sabun kili” olarak bilinir ve temizlikte kullanılırdı. Sabunların deterjan özelliği bentonitler sayesinde geliştirilmektedir. Kolloidal bentonit, sabun imalatında süspansiyonun yüzey gerilimini azaltmakta ve sabunun daha iyi dağılıp köpürmesini sağlamaktadır. Suyun sertliğini de gideren bentonit bu sayede sabun sarfiyatını da azaltmaktadır.

Alkali bentonit, kirleri emer ve hidrolize olarak yağlı maddelerin sabunlaşmasını sağlar, böylece kirlerin eski yüzeye dönmesine engel olur. Süspansiyon halindeki kolloid bentonit tanelerinin negatif (-) yüklü olması, emülsiyon ve süspansiyon özellikleri, yağları adsorbe etmesi, katyon değişim kapasitesi gibi özellikler bentonitin temizlik malzemesi olarak kullanılmasının başlıca nedenleridir. Ülkemizde bu alanda kullanılan bentonitlerle ilgili olarak Türk Standartları Enstitüsünün TS 11326 nolu “Bentonit-Deterjan Sanayinde Kullanılan” başlıklı standardı bulunmaktadır [43]

4.3.13 Gübre yapımında kullanımı

Bentonit, kolloidal özelliği ve katyon değişim kapasitesi nedeniyle toprağın gübrelenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Bitkilerin büyümesi için gerekli olan rutubeti sağlaması ve bunu uzun süre koruması, gübredeki çözünebilen tuzların ortamdan çabuk uzaklaşmasına engel olması (bu tuzları adsorplaması-absorblaması nedeniyle), bentonitin gübreye kazandırdığı önemli özelliklerdir. Bentonit sayesinde bitkiye suyun dengeli verilmesi, toprağın havalanması ve gübrenin sulama periyodunda homojen olarak bitkiye verilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca bentonit, sıvı veya süspansiyon halindeki gübrelerin yapımında stabilizatör olarak da kullanılmakta olup bu alanda kullanılan bentonitle ilgili olarak herhangi bir standart bulunmamaktadır [43].

4.3.14 Yangın söndürücülerde kullanımı

Bentonit, bünyesinde fazla miktarda su tutması nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. Yangın söndürücülerde kullanılan bentonitlerde de bu özellikten faydalanılmaktadır. Özellikle orman yangınlarıyla mücadelede en uygun söndürücü bentonittir. Süspansiyon haline getirilen bentonit havadan püskürtülerek yanan bölgelerin hava ile teması kesmekte böylece yangının daha kolay sönmesi sağlanmaktadır [43].

4.3.15 Boya endüstrisinde kullanımı

Alkali bentonitler, renk verici pigmentleri ve diğer boya hammaddelerini adsorbe ederek devamlı süspansiyon oluşturacak kadar ince taneli olduklarından su bazlı ve solvent bazlı boyalarda, badanalarda, emayelerde, matbaa mürekkeplerinde ve yağlı boyalarda kullanılırlar. Boya sanayinde sürekli ve yüksek oranda süspansiyon oluşturabilme özelliğine sahip olmaları nedeniyle sodyum bentonitler kullanılmaktadır. Sulu bazlı boya ve badanalarda istenilen viskoziteyi sağlamak için tebeşirle birlikte bentonit karıştırılarak kullanılmaktayken, yağlı boyalarda ise süspansiyon özelliği artırmak için %5 oranında bentonit ilavesi yapılmaktadır [43].

4.3.16 Petrol rafinasyonunda kullanımı

Ağır petrol fraksiyonlarının katalitik parçalanmasında kil katalizlerinin önemli bir yeri bulunmaktadır. Ağır petrol ürünlerinin parçalanarak ince petrol ürünlerinin elde edilmesinde kataliz olarak kullanılan bentonitler asitle aktifleştirilir. Aktivasyonda bentonit asitle kaynatıldıktan sonra yıkanır ve uygun boyutlara (hareketli yataklar için 1,3-3mm, akışkan yataklar için ise 20–150µm) öğütülür. Asitle aktive olmuş bentonitin ısıya dayanımını artırmak için 500-600°C’de kalsinasyon işlemi uygulanır. Asit aktivasyonu ve kalsinasyon sonucu elde edilen kataliz bentonitin demir içeriğinin çok düşük olması gerekmektedir, demir içeriğinin yüksek olduğu durumlarda kataliz oda sıcaklığında seyreltik HCl ile yıkanarak demir içeriği %0.15’e kadar indirilebilir [43].

4.3.17 Hayvan yemi yapımında kullanımı

Hayvan yemi sanayinde bentonit özellikle tavuk ve benzeri kümes hayvanlarının yemlerine ilave edilerek büyüme hızlarının ve yumurta verimlerinin arttırılması amacıyla kullanılmaktadır. Büyük baş hayvanların yemleri içerisine bentonit ilavesi sayesinde büyüme hızlandırılmasının yanında hayvan dışkılarının kötü kokularını da giderilmektedir. Yemler içerisine bentonit ilavesi, sindirimi kolaylaştırmakta, sulu yemlerde bulunan yüksek konsantrasyonlu amonyumun toksik etkisini azaltmakta, yemin tüketilme hızını azaltarak besinlerin daha kolay özümlemesini sağlamaktadır.

Hayvan yemi katkı maddesi olarak sodyum bentonit kullanılmakta olup katkı miktarı %1–1,5 arasında değişmektedir. Yem içerisine %1–1,5 oranında bentonit ilavesi ile tavuk ve benzeri kümes hayvanlarında canlı ağırlıkta %35 artış, yumurta veriminde ise %15’lik artışlar meydana gelmektedir [43].

4.3.18 Adsorban olarak (Kedi kumu) kullanımı

Sepiyolit, bentonit, atapulgit gibi adsorban özelliğe sahip killer için en önemli kullanım alanlarından biri de kedi kumu pazarıdır. Kedi kumu olarak kullanılan killer yüksek yoğunluklu killer (bentonit) ve düşük yoğunluklu killer (Sepiyolit, atapulgit) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu sektörde daha çok düşük yoğunluklu killer kullanılmakla beraber bentonitin payı da %25 kadardır. Adsorban olarak kullanılacak bentonitin absorpsiyon kapasitesi yüksek, ufalanma oranı düşük ve 1-6 mm arasında granül boyutuna sahip olması gerekmekte olup bu alanda Ca bentonit kullanılmaktadır [43].

4.3.19 Nem alıcı kil (Desiccant clay) üretiminde kullanımı

Killer, özellikle simektit ve Sepiyolit grubunda yer alan killer nem alıcı (Desiccant) üretiminde kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılacak olan bentonitler çeşitli yöntemlerle modifiye edilmekte ve böylece nem adsorplama-absorplama yetenekleri artırılmaktadır. Modifiye işleminde bentonit, çeşitli nem alıcı bileşikler yardımıyla aktive edilmekte olup bu işlemler esnasında Ca(OH)_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , aktif alümina, MgCl_2 , NaCl , LiCl , CaCl_2 ve odun talaşı gibi bileşikler kullanılmaktadır [43].

Killer nem absorpsiyonu için yaygın olarak kullanılmakta olup, simektit grubu killer olan; Sepiyolit, atapulgit ve fuller earth olarak bilinen ağartma toprağı yani Ca bentonit yaygın olarak kullanılan adsorban ve absorban killerdir. Nakliye ve depolaması yapılan neme karşı hassas eşyaların, gerek paketlerinde gerekse bu paketlerin yer aldığı konteynır gibi taşıyıcı ortamların ve depoların nem kontrolü için Ca bentonit kullanılmakta olup bu iş için en uygun desiccant oktahedral tabakada çok az miktarda demir içeren ve %5'ten daha fazla MgO içeren bentonittir. Nem alıcı kil olarak kullanılan bentonit için herhangi bir Türk standardı bulunmamaktadır [57].

4.3.20 Atık suların temizlenmesinde, atık barajlarında ve yapı sanayinde

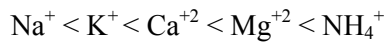
Şişme oranı çok yüksek olmayan ara tip ve Ca-bentonitler çeşitli atık barajlarında zemin astarı (dolgu) olarak kullanılmaktadır. Su sızdırmazlığı sağlaması, radyonükleitleri adsorblaması nedeniyle Na-bentonitler; nükleer atıkların depolandığı alanlarda ve nükleer atık kapsüllerinde dolgu malzemesi olarak kullanımı söz konusudur [57]. Atık barajlarında iyi bir sızdırmazlık sağlamak amacıyla kullanılan çeşitli jeotekstil ürünlerinin imalatında Ara tip ve Na-bentonit kullanılmaktadır. Ayrıca atık suların temizlenmesinde de bentonit kullanımı söz konusudur.

4.4 Bentonitlerin Adsorban Olarak Kullanımı

Endüstride adsorban olarak kullanılan killerden biride bentonittir. Yüksek absorpsiyon kapasitesi, malzemenin büyük yüzey alanı, büyük gözenek hacmi, ile yeterli gözenek büyüklüğü dağılımına sahip olmalarına ve katyon değiştirme kapasitesine bağlıdır. Ayrıca malzeme ıslandığında mekanik dayanımı artmalıdır. Absorbant killer olarak bilinen bentonit, fillers' earth, sepiyolit ve atapulgit bu özelliklere büyük ölçüde sahip olup bu nedenle absorbant malzeme olarak kullanılmaktadır.

Killerin absorbans kapasitesi, gözeneklilik, özgül yüzey alan, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımının asit, baz ve tuz aktivasyonu gibi kimyasal işlemler yanında ısı işlem uygulanarak da artırılabilir [57].

Katyon değiştirme kapasitesi kil minerallerinin endüstriyel kullanımları ile ilgili en önemli parametrelerden birisidir. Mineralin 100 gramının yapısında bulunan değişebilir toplam katyonlarının eşdeğer kütle sayısı (meg) kilin katyon değiştirme kapasitesini belirler. Bentonitlerin yapısında bulunan Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Al^{+3} gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirme yeteneğine sahiptir. Bentonitlerin katyon değiştirme kapasiteleri ve hızları, iyon değiştirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, konsantrasyon, karışım vs), bentonit cinsine ve tane boyutuna bağlıdır. Katyon cinsine göre iyon değişim hızları aşağıda verilmektedir [58].



Thompson ve Way işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yer değiştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayınlamışlardır. Thompson' un çalışmasından yararlanarak spence bir cam kolonda amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırlayıp yataktan suyu geçirdiği zaman, yatakta amonyum sülfat yerine alçı (CaSO_4) bulmuştur. Lanberg ve Wiegner iyon değişiminin killerde de meydana geldiğini göstermişlerdir. NH_4^+ iyonları ile Na^+ , K^+ , Mg^{+2} iyonları yer değiştirmişlerdir. Bu yer değiştirebilen iyonların toplamı adsorpsiyon kapasitesini vermektedir [59].

Kil tipine bağlı olarak farklı absorpsiyon prosesleri oluşabilir, örneğin, montmorillonit gibi şişen killer suyu dış yüzeylerine ve şişmeye neden olan iç tabakalar arasına absorplayabilir. Sepiyolit ve atapulgit gibi zincir yapıli killerde ise suyun absorpsiyonu dış yüzeylerde ve zeolitik kanallarda oluşabilir.

Bu tip killerde yapı itibariyle kristaller arası şişme olmaz. Absorplanacak sıvının özelliği de, kil granüllerinin absorplama kapasitesini etkiler. Sıvının yoğunluğu, viskozitesi ve yüzey gerilimi kil granüllerinin kapiler absorpsiyonunu etkileyen önemli faktörlerdir.

Bentonit'in durultma ve adsorpsiyon etkinliği, her bir bentonit partikülünün şişme özelliği ile ilgilidir. Şişme sırasında bentonit partiküllerinin iç yüzey alanı kat kat artar. Bu etkiyi elde edebilmek için hacminin yaklaşık olarak 8-10 katı su içinde karıştırılarak granüllerin bütünüyle şişmesi sağlanmalıdır. Sürekli karıştırma işleminin yapılması durumunda birkaç saat içinde bütünüyle şişer. Suya bırakılmadan da kullanılabilir. Ancak bu durumda pratikte şişme için yeterli zaman olmadığından gerekli dozaj miktarı artacaktır.

Daha önce yapılan çalışmalarda bentonitin atıksu artımında başarılı olduğu görülmektedir. Nitrofenolün, boyar maddelerin ve ağır metallerden nikelin bentonitle adsorbsiyonu başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Diğer kil minerallerinden zeolitin amonyak ile adsorbsiyonu başarılı olmuştur. Bu sonuçlar amonyak iyonlarının bentonit miralleri üzerine adsorbsiyonu için ipuçları vermektedir.

Bentonit ve diğer kil mineralleri üzerine adsorbe olan adsorbantlar zamanla birikerek bentonitle birlikte çamurlaşmaktadır. Bu çamurlaşmaya meydan vermemek için bentonit mineralleri çözünmüş hava flotasyonuna tabi tutulmuştur.

5. FLOTASYON

Mikron boyutunda mineral parçacıklarından ve sudan oluşmuş pülp içerisine, hava verilmesi suretiyle oluşan hava kabarcıklarına, istenilen mineral tanelerinin yapışması sağlanarak, yüzdürülmesi işlemine dayanan, minerallerin seçimli olarak ayrılmasını sağlayan bir cevher zenginleştirme yöntemidir.

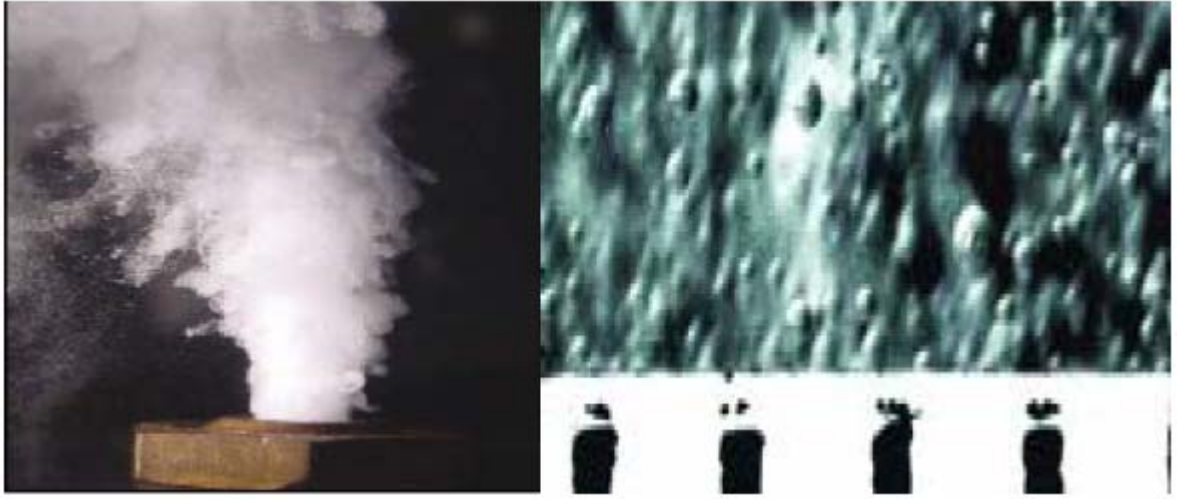
Flotasyon tekniğinin çevresel amaçlı kullanımında ise genellikle seçimlilik aranmamaktadır. Burada hedef tüm kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Ancak bazı durumlarda özellikle kirletici iyonların uzaklaştırılmasının çalışıldığı çalışmalarda ise suyun temel özellikleri için var olması gereken iyonların Ca, Mg gibi iyonların sıvı ortam içinde kalması gerekmektedir. Bu da ancak seçimli mineral yada reçineler ile mümkün olmaktadır. Çeşitli kirletici iyonlarının (Pb, Zn, Ni, NH₄ vs.) seçimli olarak zeolit minerali ile adsorblandığı ve flotasyon tekniği ile uzaklaştırıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Son yıllarda CHF'nun metal iyonlarının ve askıda katı maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında flokülasyon işlemi ile entegre uygulamaları; uygun flokülant /koagülant reaktifi kullanarak elde edilen flokların ve/veya toplayıcı yardımı ile yüzdürülmesi şeklinde flotasyon yapıldığı literatürde izlenmektedir. Bu çalışmalarda yüksek yüzey alanı ve adsorplama kapasitesine sahip inorganik mineraller, polimerik reçineler, aktif karbon ve biyolojik kütleler mikroorganizmaları taşıyıcı olarak kullanılmıştır [60-61].

Çözünmüş hava flotasyonu iki basamaktan oluşmaktadır. Öncelikle adsorbsiyon yöntemi ile kirlilik yaratan iyonlar adsorban minerallere bağlanarak katı faza geçirilmiş olur. Bu yüklü mineral taneleri daha sonra çözünmüş hava flotasyonu yöntemi ile çözültiden uzaklaştırılmış olur.

Çözünmüş hava flotasyonu deneylerinde bir tüp içerisine 3-8 bar basınçlı hava ve su verilerek suyun içinde havanın çözündürülmesi ve oluşan kabarcık sıvı karışımının özel bir valf sistemi ile flotasyon hücresine verilmesi esasına dayanır.

Ancak çevre merkezlerde yer alan endüstriyel tesislerin arıtma birimlerinde zaman, zaman ortaya çıkan teknik aksaklıklar, yaz ayları boyunca baraj suyunun sulama amaçlı kullanımı nedeniyle arıtma tesisince ihtiyaç duyulan suyun direk olarak nehirden sağlanması ve havza içindeki tarım alanlarında aşırı nitratlı gübre kullanımı sonrası yeraltı / yerüstü suları vasıtasıyla nehir suyunda meydana gelen kirlenmeler işlem görmüş suda yüksek konsantrasyonlarda amonyum iyon kirliliğine sebep olmaktadır.

CHF mikro kabarcıkların taşıyıcı faz olarak kullanıldığı katı/ sıvı veya katı/sıvı/sıvı ayırımı oldukça etkili bir metodudur. Hava kabarcıkları oluşum mekanizması temel olarak 5 Atm daha büyük basınçlı hava ile doyurulmuş su akımının basıncının düşürülmesine dayanmaktadır. Hava ile doyurulmuş olan su bir iğne valf veya özel olarak tasarlanmış besleyici vasıtasıyla hücre içerisine gönderilir. Böylelikle hava kabarcık bulutu oluşturulur (Şekil 5.1)



Şekil 5.1 CHF kabarcık oluşumu [61].

Flotasyon işleminde hava kabarcıklarının hücre içerisine enjeksiyonu esnasında bir miktar türbülans oluşursa da, oluşan türbülans mekanik flotasyon makinelerindeki oranla daha azdır. Bu durum askıda katı parçacık ayırımında, nispeten zayıf bağ yapısı gösteren flokların hava kabarcıkları ile yüzdürülerek ayrılması için oldukça elverişli bir ortam yaratmaktadır. Düşük türbülans dışında, flotasyon işleminin uygulanması halinde elde edilebilen yüksek ayırma hızı, sedimentasyon ünitesinde flokların çökmesi için gerekli bekleme zamanına oranla, arıtım işlemini 40–80 dakika kısaltmakta ve ayırım işleminin flok boyutlarından çok az etkilenmesi nedeniyle kullanılan koagülasyon / flokülasyon reaktifi ve ekipmanlarında tasarrufu sağlamaktadır. Cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan geleneksel flotasyon makinelerine oranla;

- Su arıtımı için önemli olan mikron boyutlarında (30–100 μm) ve daha fazla sayıda ($2 \cdot 10^6$ – $6 \cdot 10^8$ / cm^3) kabarcık üretimi,
- Daha düşük katı/sıvı oranı ile çalışabilme ($<4 \text{ K}^0$),
- Daha yavaş kabarcık yükselme hızı (0,7–30 m/saat),
- Küçük parçacık boyutları ile çalışabilme (1–50 μm),

- Artırılmış kabarcık kümesi yüzey alanı ($4000\text{--}600\text{ cm}^2/\text{cm}^3$) gibi özellikleri ile çözünmüş hava filtrasyonu hızla artan bir ivme ile su temizleme işlemlerinde kullanılmaktadır [64].

Her ne kadar geçmiş yıllarda kabarcık oluşumunda kullanılan doygun su-hava karışımı için gerekli basınç miktarının fazlalığı nedeni ile pahalı işletim maliyeti dezavantaj oluşturmakta ise de, son yıllarda uygun kolektör reaktifi kullanılarak gereken basınç değerinin 2 atm altına indirilebileceğini gösteren çalışmalar sonrası işletme maliyeti düşürülmüştür [65]. Son yıllarda CHF'nun metal iyonlarının ve askıda katı maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında flokülasyon işlemi ile entegre uygulamaları; uygun flokülant /koagülant reaktifi kullanarak elde edilen flokların ve/veya toplayıcı yardımı ile yüzdürülmesi şeklinde flotasyon yapıldığı literatürde izlenmektedir. Bu çalışmalarda yüksek yüzey alanı ve adsorplama kapasitesine sahip inorganik mineraller, polimerik reçineler, aktif karbon, biyolojik kütleler ve mikroorganizmaları taşıyıcı olarak kullanılmıştır [60-62,66]. Flotasyon işlemi temelde, metalik iyonların hidrofobik taşıyıcılara adsorplanması veya hidrofilik özellikteki metal yüklü katıların yüzeylerinin toplayıcılar ile hidrofob hale getirilmesi, parçacık ya da flokların kabarcık ile etkileşimi ve yüklü parçacık ve flokların yüzdürülmesi şeklinde yapılmaktadır. Literatür çalışmalarında daha çok ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan CHF tekniğinin amonyum iyonu uzaklaştırılmasında kullanılması literatüre teknolojik ve bilimsel bir katkı sağlayacaktır.

Bu teknikte basınçlı bir tüp içerisinde hava su içerisinde çözündürülür. Bilindiği üzere gazlar yüksek basınçlı ortamlarda sıvı içerisinde daha fazla çözünebilme özelliğine sahiptir. 3-8 bar aralığındaki basınçta hava, suyun içerisinde atmosferik basınca kıyasla 5 kat daha fazla çözünecektir. Su ve hava karışımı özel nozullar vasıtasıyla sisteme beslenir. Basınçlı ortamdan çıktığı anda serbest kalan hava sudan ayrılarak düşük basınçtaki çözünürlüğü ile dengelenir. Bu prensip çerçevesinde işlem uygun şekilde yapıldığı takdirde büyük miktarda ince hava kabarcığı üretilmiş olur. Üretilen bu hava kabarcıkları 30 ila 100 mikron çapında olup çok yavaş bir hızla yükselirken su içerisindeki katı maddeleri de yukarı taşır.

6. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, deneylerde kullanılan adsorbanlar, cihazlar, kimyasal maddeler ve diğer ekipmanlar ile kullanılan yöntemler tanıtılmıştır.

6.1 Kullanılan Adsorbanlar

Sulu çözeltilerden amonyak adsorbsiyonu için kullanılan bentonit örnekleri TÜBİTAK 1007 TARAL 106G106 no'lu projenin ekibinden temin edilmiştir. Bu çalışmada Ara tip bentonitler (Na-Ca) Çankırı bölgesinden temin edilmiş olup, Çankırı sarı tüvenan, Çankırı sarı konsantre, Çankırı gri tüvenan ve Çankırı gri konsantre örnekleri sırasıyla ÇST, ÇSK, ÇGT ve ÇGK olarak kodlanmışlardır. Sodyum (Na) bentonit Tokat Reşadiye bölgesinden temin edilmiş olup, Reşadiye tüvenan ve Reşadiye konsantre örnekleri RT ve RK olarak, kalsiyum (Ca) bentonit ise İstanbul Silivri bölgesinden temin edilmiş olup, Silivri tüvenan ve Silivri konsantre örnekleri ST ve SK şeklinde kodlanarak çalışmalarda kullanılmışlardır. Kullanılan malzemenin parça boyutu -150 mikrondur.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüvenan ve konsantre bentonit numunelerinin mineralojik ve kimyasal özellikleri Çizelge 6.1'de kimyasal analizleri ise Çizelge 6.2'de gösterilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan konsantre numuneler ise aynı örneklerin proje ekibi tarafından hidrosiklon ile zenginleştirilmesi sonucunda elde edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bentonit örnekleri %10-20 arasında neme sahip olup deneyisel çalışmalar öncesinde bu numunelerin nem giderimi yapılmıştır. Nem uzaklaştırma işlemi nem alıcı halojen kurutucu ile 105 °C'de neme bağlı olarak 10-30 dakika arasında 5 g numuneler için gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerin soğuma işlemi deneyisel çalışmalar öncesinde desikatörde gerçekleştirilmiştir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 6.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Bu çalışmada kullanılan bentonit numunelerinin mineralojik analiz sonuçları.

Numune Adı	Mineral Adı	Miktarı %	Genel Kimyasal Formülü
Çankırı Gri Bentoniti	Montmorillonit	55	$\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$
	Feldspat	10-15	$(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
	Amorf madde	10	-
	Tiridimit		-
	Kuvars	10	SiO_2
	Kalsit	5	CaCO_3
	Opal-CT	5-10	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2$
Çankırı Sarı Bentoniti	Montmorillonit	50	$\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$
	Amorf madde –	10-15	-
	Kuvars	15	SiO_2
	Opal-CT	<5	-
	Feldspat	15	$(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8/\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
	Jips	5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
	Kalsit	5	CaCO_3
Sömaş Bentoniti	Montmorillonit	70	$\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$
	Amorf madde –	5-10	-
	Kalsit	5-10	CaCO_3
	Kuvars	10-15	SiO_2
	Opal-CT	<5	-
REŞADIYE Bentoniti	Montmorillonit	%65-70	$\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$
	Amorf madde	%10	-
	Opal-CT	%(<5)	-
	Ortoklas	%1-3	KAlSi_3O_8
	Biyotit	%1-5	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH, F})_2$
	Kalsit	%5	CaCO_3
	Kuvars	%5	SiO_2

Çizelge 6.2 Deneylerde kullanılan ham bentonit numunelerinin kimyasal analizleri.

BİLEŞEN	ÇANKIRI GRİ	ÇANKIRI SARI	SİLİVRİ	REŞADİYE
	İÇERİK (%)			
	Ham (MTA*)	Ham (MTA*)	Ham (MTA*)	Ham (MTA*)
Na ₂ O	2,3	2,5	0,47	2,51
MgO	1,9	2,5	3,31	2,03
Al ₂ O ₃	17,3	15,6	14,77	16,73
SiO ₂	61,9	57,8	51,76	57,09
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,16	0,15
K ₂ O	0,9	1,1	0,94	0,97
CaO	3	2,1	3,56	3,18
MnO	0,1	0,1	0,11	0,08
TiO ₂	0,3	0,7	0,54	0,3
Fe ₂ O ₃	3,3	4,9	5,48	3,24
Cr ₂ O ₃	0,019	0,027	0,008	0,008
A.Z.	7,9	12,5	18,7	13,4
<i>Toplam</i>	99	99,9	99,9	99,688

Çizelge 6.3 Deneylerde kullanılan adsorbanların ham ve konsantrelerinin kimyasal analizleri.

BİLEŞEN	REŞADİYE Bentonit	Çankırı Gri Bentonit	Çankırı Sarı Bentonit	Silivri Kalsiyum Bentonit
(%)	Konsantre	Konsantre	Konsantre	Konsantre
SiO ₂	59,3	58,2	59,1	51,20
Al ₂ O ₃	17,3	16,5	17,1	15,95
Fe ₂ O ₃	3,6	4,7	5,4	6,10
MgO	2,3	2,5	2,9	3,66
CaO	0,8	1,0	1,2	2,77
Na ₂ O	2,5	2,02	1,9	0,39
K ₂ O	0,3	0,5	1	0,78
TiO ₂	0,3	0,6	0,7	0,43
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1
MnO	0,02	0,05	0,1	0,04
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,01
Ba, ppm	-	-	-	206,0
Ni, ppm	-	-	-	48,0
Sr, ppm	-	-	-	143,0
Zr, ppm	-	-	-	70,0
Y, ppm	-	-	-	21,0
Nb, ppm	-	-	-	5,0
Sc, ppm	-	-	-	13,0
A.Z.	13,5	11,2	10,6	18,5
TOT/C	-	-	-	51,20
TOT/S	-	-	-	15,95

Çizelge 6.4 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Kimyasal Adı	Formülü	Mol Ağırlığı (g/mol)
Amonyak klorür	NH ₄ Cl	53,49
Sodyum hidroksil	NaOH	40
Çamyağı	-	-
Amin (Genamin-TAP; faty alkyl propylene di amine)	R-NH-(CH ₂) ₃ -NH ₂ └─ C ₁₆ -C ₈	185,36

6.2 Yöntem

Deneylerde kullanılan sentetik çözelti amonyak içeren atık suları temsil etmesi amacıyla, NH_4Cl kullanılarak hazırlanmıştır. Çözelti 10^{-1} M'lık stok olarak hazırlanmış olup, solüsyon hazırlama işlemi manyetik karıştırıcı yardımıyla 15 dakika süre boyunca karıştırılarak, 500 mL saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

Deneylerde kullanılan konsantrasyonlar 10^{-1} M stok çözeltiden seyreltilerek kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonları 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} ve 10^{-5} M olarak kullanılmıştır.

Adsorbsiyon deneyleri şişe testleri ile gerçekleştirilmiştir. 20 cc'lik şişelerde değişik katı konsantrasyonlarında bentonit numuneleri ilave edilerek farklı sürelerde sallantılı karıştırıcı yardımıyla adsorbsiyon gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı ayrımı 9000 devir/ dakikada çalışan santrifüj yardımı ile gerçekleştirilmiş olup sıvı kısmın amonyak analizi 10^{-1} M NaOH çözeltisi ile pH 12 ye getirilerek amonyak (NH_3) elektrodu ile gerçekleştirilmiştir.

Çözeltideki amonyum iyon konsantre ölçümleri, Orion 4 Star pH Conductivity Benchtop (Thermo-electrod Corporation) Amonyum Seçici Elektrotu ile gerçekleştirilmiştir.

Çözeltideki amonyum konsantrasyonunu belirlemek için kullanılan yöntem seçici elektrot yöntemidir. Seçici elektrot yönteminde amonyaklı çözeltilerin katı ile etkileşimi sağlanıp belirli süreler sonunda alınıp santrifüj edildikten sonra alikot un içindeki amonyak miktarının ölçülmesidir. Bu metotta amonyaklı solusyonların amonyak içeriğinin belirlenmesi için, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M standart amonyak konsantrasyonlarında mV değerleri ölçülerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisinden kalibrasyon eğrisi denklemi ve standart sapma değeri elde edilmiştir. Amonyak içeriği tespit edilecek solusyonun mV değeri belirtilen denklemde yerine konularak solusyonun amonyak içeriği tespit edilmiştir.

Yapılan adsorbsiyon çalışmalarının sonuçları, başlangıç konsantrasyona göre langmuir ve freundlich izotermi ile değerlendirilirken, zamana göre yapılan adsorbsiyon çalışmaları psedo-second adsorbsiyon izoterm tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları adsorpsiyon yoğunlukları ve adsorpsiyon izotermi ile yorumlanmıştır. Bu çalışmada; başlangıç konsantrasyonuna ve süreye göre yapılan çalışmalar % adsorpsiyon yoğunluğuna göre izoterm çalışmaları ise birim miktar adsorbanın absorpladığı iyon miktarına göre hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon yoğunluğu (\%)} = (C_i - C_e) * 100 / C_i \text{ [67]}$$

$$q_e = (C_i - C_e) / C_i \text{ [68]}$$

C_i : başlangıç adsorpsiyon konsantrasyonu

C_e : denge konsantrasyonu

Başlangıç konsantrasyona göre yapılan adsorpsiyon izotermi langmuir ve freundlich izotermine göre oluşturulmuştur. Sabit sürede (60 dk) denge konsantrasyonları, langmuir ve freundlich izoterm denklemlerinden yararlanılarak izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları bulunup adsorpsiyon yorumlanmıştır.

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$C_e/q_e = 1/bK_L + C_e / K_L$$

Langmuir denkleminde K_L ve b sabitleri bulunarak ve langmuir eğrisinden korelasyon katsayısı bulunarak örneklerin bu izoterme uygun olup olmadığı belirlenir.

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$X/m = K_F C_e^{(1/n)}$$

Yukarıdaki Freundlich izoterm denkleminde de K_F ve n sabitleri ve eğrisinden de korelasyon katsayısı bulunup çeşitli yorumlar yapılmıştır.

Flotasyon çalışmaları %0,5 katı konsantrasyonunda özel olarak yapılmış bir flotasyon hücresinde çözünmüş hava flotasyonu tekniği ile yapılmıştır. Çözünmüş hava flotasyon testleri. 2 L kapasiteli basınçlı hava tankı ile bir iğne valf yardımı ile bağlanmış olan 100 mL flotasyon hücresi içinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Yaklaşık 1 L su basınçlı kap içerisine konulmuş ve kompresörden beslenen basınçlı hava ile kap içerisinde karışım basınç değeri 6 atm olana kadar hava ile doyurulmuştur. Hava ile doyurulmuş su daha sonra iğne valf yardımı ile flotasyon hücresi içerisine verilerek hava kabarcıklarının oluşması sağlamıştır. Şekil 6.1 Özel olarak yapılmış mikroflotasyon hücresi gösterilmektedir.



Şekil 6.1 CHF sistemine ait hücre ve basınç kabı.

Flotasyon çalışmaları reaktifsiz ve reaktifli ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Flotasyon kinetiğinin her iki ortam için de çalışıldığı flotasyon deneylerinde, reaktifsiz çalışmalar 15, 30, 45, 60, ve 90 sn sürelerde yapılırken, reaktifli çalışmalarda 10^{-5} ve 10^{-3} M amin (G-TAP) konsantrasyonlarında 30 sn flotasyon süresi sabit alınarak gerçekleştirilmiştir. Tüm flotasyon deneylerinde elde edilen yüzen ve batan kısımlar filtre edildikten sonra tartılarak yüzen verimleri hesaplanmak suretiyle flotasyon sonuçları değerlendirilmiştir.

6.3 Deneysel Çalışmalar

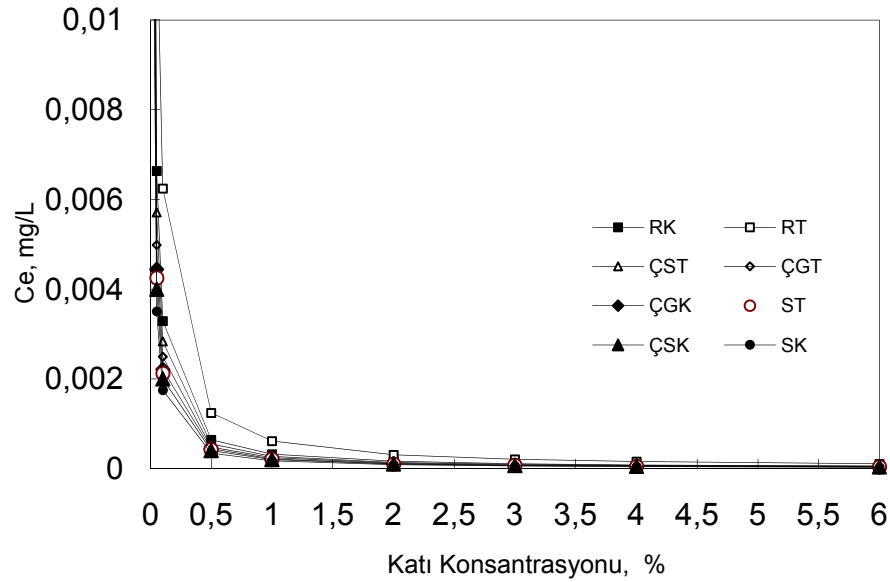
Deneysel çalışmalar adsorpsiyon çalışmaları ve flotasyon çalışmaları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında numunelerin amonyak adsorblama kapasiteleri belirlenmiştir. Amonyak adsorblama çalışmalarının yorumlanması ve mekanizmaların aydınlatılması için ise adsorbsiyon izotermi kullanılmıştır. Flotasyon çalışmalarında ise amonyak iyonları ile yüklenmiş minerallerin flotasyon davranışları çözünmüş hava flotasyon tekniği kullanılarak incelenmiştir.

6.3.1 Adsorbsiyon çalışmaları

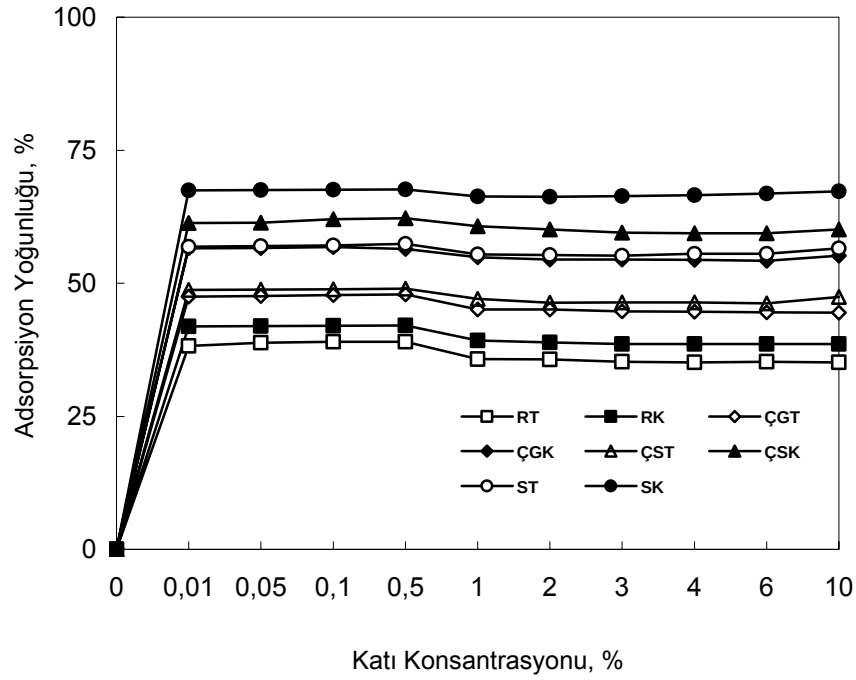
Adsorbsiyon çalışmaları, katı konsantrasyonunun belirlenmesi, başlangıç konsantrasyonuna göre adsorbsiyon ve zamana göre adsorbsiyon olmak üzere üç değişken için gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyona göre adsorbsiyon çalışmaları Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklanırken, adsorbsiyon kinetiği ise psedo-second modeli yardımı ile açıklanmıştır.

6.3.1.1 Katı konsantrasyonunun belirlenmesi

Katı konsantrasyonunun adsorbsiyon yoğunluğuna etkisi, Na, Ca, ve Na-Ca tipi Bentonit örnekleri ile %0,1 ile %6 aralığında değişen katı konsantrasyonları için araştırılmıştır. Çalışmalar 10^{-1} M Amonyak konsantrasyonunda 1 saat süreyle oda sıcaklığında ($20-21^{\circ}\text{C}$) 420 rpm devirle karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Katı konsantrasyonuna göre denge konsantrasyonu Şekil 6.2 de % katı konsantrasyonu göre adsorpsiyon yoğunluğu ise Şekil 6.3 de gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Katı Konsantrasyonuna karşı denge konsantrasyonu grafiği.



Şekil 6.3 Katı oranının % adsorbsiyona etkisi.

Şekil 6.2 de görüldüğü gibi amonyak adsorbsiyonunun bentonit katı konsantrasyonunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Pülpte katı oranı % 0,5 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon yoğunluğu sağlanmış olup % 0,5 değerinden daha yüksek pülp konsantrasyonlarında ise adsorpsiyon yoğunluğu azalma eğilimi göstermiştir. Bentonit oranının %0,5 oranında olduğu durumda amonyak % adsorbsiyon yoğunluğu en yüksek Silivri konsantre bentonitinde %67,65 oranında en düşük adsorpsiyon yoğunluğu ise %38,99 oranında Reşadiye bentonitinde görülmektedir. Bentonit konsantrasyonu % 0,5 üzerinde olduğu durumlarda itibaren süspansiyonda bentonit tiplerinin fazla bir etkisi olmamaktadır. Adsorpsiyon sonuçlarına göre amonyak adsorbsiyonu boyar madde adsorbsiyonuna benzer özellik göstermektedir. Vadivelan ve Kumar'ın 2005 yılında yaptıkları boyar madde adsorbsiyonu çalışmasında da açıkladıkları üzere belirli bir miktar adsorbanın ancak belirli bir miktar boyayı adsorbe ettiğini belirtmişlerdir [69].

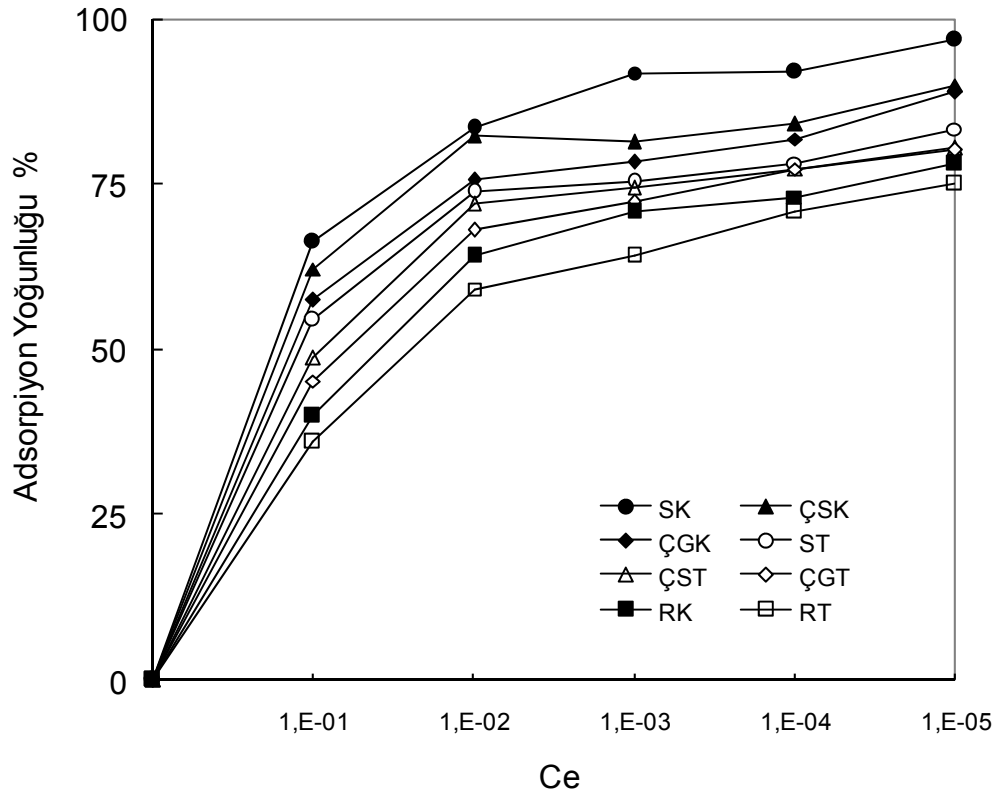
Pülp yoğunluğu %0,5 üzerinde olduğu durumlarda bazı örneklerde adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı da görülmektedir. Bunun sebebi Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon değerindeki azalma süreç içerisinde adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin amonyak iyonları tarafından doyurulmadan kalmasına bağlıdır. Sabit amonyak konsantrasyonunda adsorban

miktarı arttıkça ortamdaki adsorban miktarına oranla amonyak konsantrasyonu azalmış olur. Bu da adsorbanın daha az amonyak iyonları ile teması ve adsorbandaki aktif yerlerin doyurulmadan kalmasına bağlıdır. Bu sebeple adsorpsiyon değerinde düşüş yaşanmıştır. Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda da tartışılmıştır [69,70].

Katı konsantrasyonun araştırıldığı deneysel çalışmalarda en uygun katı konsantrasyonu %0,5 (20 cc'lik şişeler için 0.1 g katı) olarak seçilmiş ve bundan sonraki deneylerde bu miktar sabit olarak alınmıştır.

6.3.1.2 Başlangıç amonyak konsantrasyonuna göre adsorbsiyon

Bu bölümde ara, sodyum ve kalsiyum tipi bentonit numunelerinin üzerine değişen başlangıç konsantrasyonlarında (C_i) amonyak iyonu adsorbsiyon testleri yapılmıştır. Deneylerde katı konsantrasyonu %0,5 adsorbsiyon süresi 1 saat, karıştırma hızı 420 rpm olarak sabit alınmıştır. Başlangıç konsantrasyonları ise 10^{-5} M ile 10^{-1} M arasında değiştirilmiştir. Başlangıç amonyak konsantrasyonuna göre yapılan adsorbsiyon sonuçları Şekil 6.4 te denge konsantrasyonuna (C_e) karşılık adsorbsiyon yoğunluğu grafiği ile verilmiştir.



Şekil 6.4 Başlangıç amonyak konsantrasyonuna karşı % adsorbsiyon yoğunluğu grafiği.

Düşük konsantrasyonlarda amonyak adsorbsiyon yüzdesi daha yüksektir. Düşük konsantrasyonlarda görülen yüksek adsorpsiyon verimi, düşük amonyak konsantrasyonlarında amonyak iyonlarının aktivitelerinin arttığı ve bu şartlarda amonyak iyonlarının daha serbest hareket ettikleri şeklinde yorumlanabilir [71]. Yüksek konsantrasyonlarda görülen amonyak giderim oranının düşüşü ise yüksek konsantrasyonlarda amonyak iyonlarının serbest hareket edememeleri nedeniyle adsorban yüzeyine taşınmalarının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır [72]. Tüm bentonit türlerinde de adsorpsiyonun amonyak başlangıç konsantrasyonu azaldıkça arttığı gözlenmiştir. 10^{-1} M da % Silivri konsantre bentonitinde adsorbsiyon yoğunluğu %67,65 Reşadiye tüvanan bentonitinde % 38,99 olup bu oran 10^{-5} M da Silivri konsantre bentonitinde %96,76 Reşadiye tüvanan bentonitinde %75 olmuştur. Amonyak iyonları giderimi yüksek oranda başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Tüm örneklerde amonyak konsantrasyonu düştükçe adsorbsiyon miktarı hızlı bir artış göstermiş olup 10^{-5} M dan daha düşük konsantrasyonlarda için % adsorbsiyon yoğunluğu %100 kapasiteye yaklaşmıştır (Şekil 6.4).

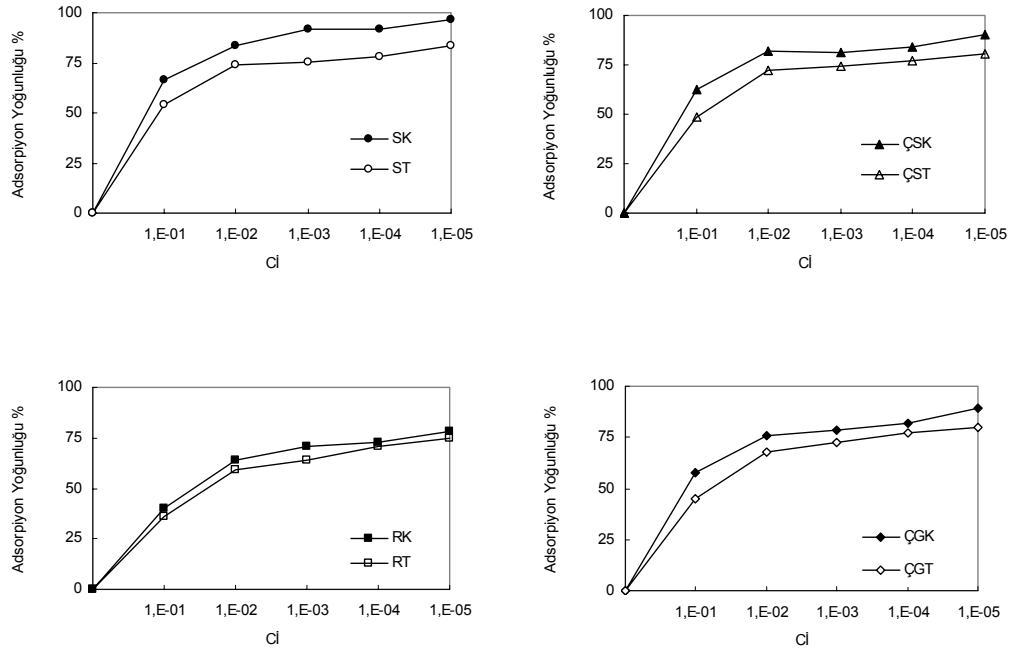
Şekil 6.4'te görüldüğü gibi Başlangıç amonyak konsantrasyonu 10^{-1} ve 10^{-2} M'da % amonyak yoğunluğu yüksek bir artış göstermiş 10^{-3} , 10^{-4} ve 10^{-5} M da daha düşük bir artış göstermiştir. Amonyak konsantrasyonu düştükçe tanelerin etrafında dolanan amonyak iyonlarının sayısının düşmesinden dolayı adsorbsiyon miktarı azalmaktadır [73].

Adsorpsiyonda mekanizması izotermiler ile aydınlatılmaktadır. Adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren Freundlich izoterm sabiti (n) adsorpsiyonun türünü ve heterojenitesini ifade etmektedir. Amonyak iyonlarının bentonit üzerine adsorpsiyonu işleminde adsorpsiyon işlemi freundlich izoterme uygunluğu incelenirken adsorpsiyon yoğunluğunu belirten n sabitinden adsorpsiyonun fiziksel olduğu bulunmuştur. Yine n sabitinden n değeri arttıkça $1/n$ değeride sıfıra yakın olmakta buda yüzeyin heterojenlik derecesini artırmaktadır.

Adsorpsiyon fizikseldir ancak solüsyondaki Na ve kalsiyum iyonları ölçülememesine rağmen literatür çalışmalarından da anlaşılacağı gibi fiziksel adsorpsiyonla birlikte iyon değişimide olduğu tahmin edilmektedir. Lanberg ve Wiegner iyon değişiminin killerde de meydana geldiğini göstermişlerdir [59]. Brown ve Bartholomew 1962 yılında yaptığı çalışmalarda buldukları sonuçlara göre bentonit minerallerinin yapılarındaki iyonlarına göre adsorpsiyon sıralamasını $Na^+ < Ca^{+2} < Al^{+3}$ şeklinde olduğunu bulmuşlardır [74]. İyon cinsine göre iyon değişim hızları $Na^+ < Ca^+ < NH_4^+$ sıralaması şeklinde olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada da NH_4^+ iyonları ile Na^+ , K^+ , Mg^{+2} iyonları yer değiştirmiş oldukları tahmin edilmektedir.

Şekil 6.3 te görüldüğü gibi Ca bentonit tipi olan Silivri konsantre bentonit en iyi adsorbsiyon, Na tipi bentonit olan Reşadiye bentoniti ise en düşük adsorbsiyon yüzdesi göstermiştir. Bunun sebebi adsorban içindeki kalsiyum iyonlarının miktarıdır. Mineralojik özelliklerine göre Ca iyonu varlığı Silivri bentoniti için %5-10 arasında değişirken diğer mineral örnekleri için % 5 ve daha düşük miktardadır. Bu sebeple Ca tipi bentonit olan Silivri bentonitinde yapısında bulunan Ca iyonları miktarının diğer bentonitlere oranla daha yüksek olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Kalsiyum iyon varlığının fazla olması sebebiyle Silivri bentonitinin ara ve Na tipi bentonit minerallerine göre % adsorpsiyon yoğunluğu yüksek çıkmaktadır. Çankırı sarı bentonitin % adsorpsiyon yoğunluğunun yüksek olması diğer örnekler göre içindeki Ca iyonlarının yüksek miktarda olmasından kaynaklanmaktadır.

Adsorbsiyon adsorban içerisinde bulunan safsızlıkların varlığıyla yakından ilişkili olduğundan konsantre ve tüvanan örnekler arasında farklılıklar gözlenmektedir. Şekil 6.5 te bentonitlerin tüvanan ve konsantre numunelerine ait % adsorpsiyon yoğunlukları gösterilmiştir.



Şekil 6.5 Tüvanan ve konsantre örneklerin % adsorbsiyon yoğunlukları.

Şekil 6.5'te görüldüğü gibi hidrosiklon ile zenginleştirilmiş ürünlerin konsantreleri tüvananlarına göre daha iyi adsorblama kapasitelerine sahiptir.

Bu çalışmada safsızlıklar adsorbsiyonu olumsuz yönde etkilemiştir. Tüm bentonitlerin konsantre ürünleri tüvanan ürünlerinden daha iyi adsorbsiyon sonuçları vermiştir. Kalsiyum ve ara tip bentonitlerin içerisindeki kalsiyum iyon varlığının fazla olması sebebiyle tüvanan ürün ile konsantre ürün arasındaki % adsorpsiyon yoğunluğu farkı yüksek miktarda çıkmıştır. Bunun sebebi adsorpsiyonu direkt olarak etkileyen iyonların zenginleştirme ile yapı içerisindeki %'sinin artması sebebiyle adsorpsiyon artmaktadır. Bu sebeple adsorpsiyonda Ca ve ara tip bentonitlerde konsantre ürünün kullanılmasının önemli olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon çalışmalarında Silivri bentonitinin Konsantresinin kullanılmasının avantaj olduğu belirlenmiştir.

Reşadiye bentonitinde sodyum iyon varlığı yüksektir. Kalsiyum iyon varlığı ise diğer bentonit örneklerine göre ise düşüktür. Yapısında bulunan Kalsiyum iyon varlığı düşük olduğu için ve yapısında fazla miktarda bulunan sodyum iyonunda Ca iyonuna göre adsorpsiyona fazla bir etkisi olmadığı için zenginleştirme sonucu Na iyonlarının fazlalığı konsantre ve tüvanan arasında fazla bir fark ortaya koymamaktadır. Bu sebeplede adsorpsiyonda Reşadiye

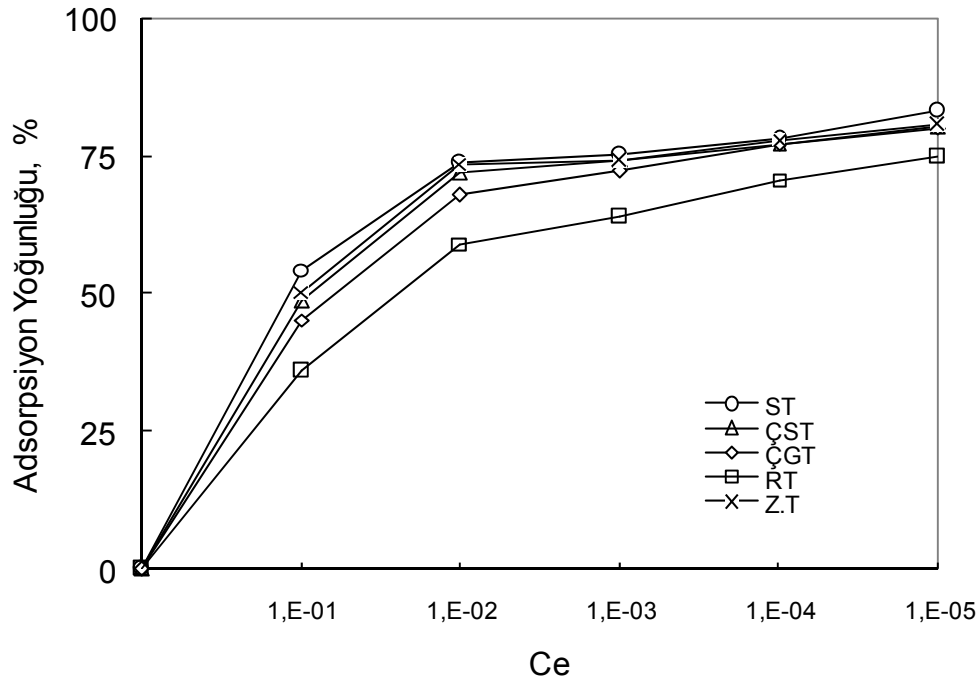
bentonitinin tüvananı veya konsantresinin kullanılmasını fazla bir önem teşkil etmediği görülmektedir.

Başlangıç amonyak konsantrasyonu azaldıkça Silivri konsantre bentoniti % adsorbsiyon yoğunluğu sürekli bir artış göstermiştir. 10^{-1} M da adsorpsiyon yoğunluğu % 66,25 10^{-5} M % 96,76 Şekil 6.4 de görülmektedir. Reşadiye bentonitinin konsantresi ve tüvananı arasındaki adsorpsiyon yoğunluğu farkı diğer bentonitlerin konsantre ve tüvenanlarının adsorpsiyon yoğunluğu farkına göre çok az olduğu görülmektedir (Şekil 6.4). Reşadiye bentoniti konsantre ve tüvenanı arasındaki adsorbsiyon yoğunluğu farkı 10^{-5} M için % 3,17 iken, çankırı gri bentonitinde ise % 8,82 Çankırı sarı bentonitinde % 9,54 silivri bentonitinde ise farkın % 13,36 ya çıktığı görülmektedir.

Ara tip bentonitlerin tüvananları ile bentonitleri ile % adsorpsiyon yoğunlukları arasında fazla bir fark görülmemektedir. Bunun sebebide Silivri bentonitine oranla yapısında kalsiyum iyonların fazla olmamasıdır. Yani adsorpsiyona önemli ölçüde etki yaptığı tahmin edilen Ca iyonlarının fazla miktarda bulunmamasıdır. Bu sebeple % adsorpsiyon yoğunluğu Silivri bentonitine göre düşük Reşadiye bentonitine oranla daha yüksek seviyelerdedir.

Sonuç olarak amonyak iyonlarının bentonit mineralleri üzerine adsorpsiyonu fiziksel olduğu bilinmekte ve iyon değişimi ile de adsorpsiyon olduğu da tahmin edilmektedir. Kalsiyum iyon varlığı minerallerin yapısında ne kadar fazla ise adsorpsiyon yoğunluğuda o kadar yüksek çıkmıştır. Bu sebeple adsorpsiyonu belirleyen ve bentonit mineralleri arasında adsorblama farkını ortaya çıkaran iyon kalsiyum iyonudur.

Zeolit in iyi bir adsorban olarak bilinmekte olup, literatürde zeolit üzerine amonyak adsorbsiyonu yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır [11,75]. Şekil 6.6 da karşılaştırma amacıyla zeolit ile de amonyak adsorbsiyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 6.6 Tüvenan ürünlerin ve Zeolitin % adsorbsiyon yoğunlukları.

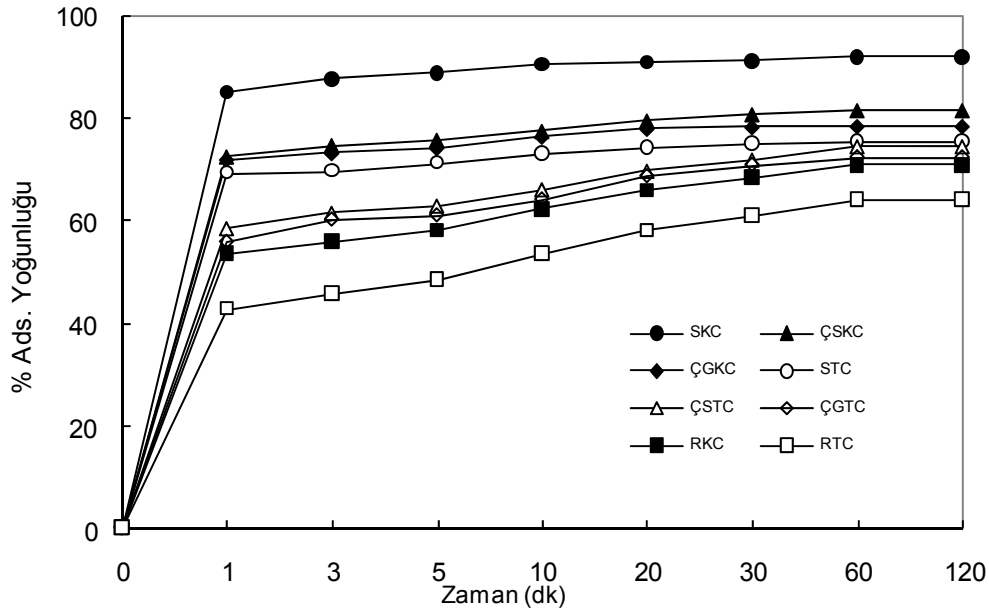
Şekil 6.6 da görüldüğü gibi zeolit mineralinin amonyak adsorbsiyon değerinin Silivri tüvanını ile Çankırı sarı tüvanan bentonitlerinin amonyak adsorbsiyon yüzdeleri arasında olduğu görülmektedir. Bentonit mineralleri gibi Zeolit de de çözelti içerisindeki amonyak iyonu konsantrasyonu düştükçe % adsorbsiyon artmaktadır. Reşadiye bentoniti hariç diğer bentonitler ve zeolitin % adsorbsiyon yoğunlukları birbirine yakın değerler çıkmıştır. Aralarında ayırt edilebilecek bir fark olmamaktadır. Tüvenan örneklerin karşılaştırılmasının yapıldığı bu çalışmada, konsantre ürünler ile mukayese yapılsaydı konsantrelerin adsorblama kapasitelerinin zeolite göre fazla olduğu görülürdü. Örneğin Silivri konsantre bentoniti başlangıç amonyak konsantrasyonu 10^{-2} M için %80 adsorbsiyon yoğunluğuna sahipken, zeolit ancak %75 adsorbsiyon yoğunluğuna sahiptir. Ancak konsantre üretiminin ek maliyet getireceği her zaman göz önünde tutulmalıdır.

Başlangıç konsantrasyonuna göre yapılan çalışmalarda farklı örnekler için adsorpsiyon yoğunlukları belirlenmiş ve bir sıralama elde edilmiştir. Sıralama adsorblama kapasitesi fazla olandan az olana doğru Silivri konsantre, Çankırı sarı konsantre, Çankırı gri konsantre Silivri tüvanan, zeolit, Çankırı sarı tüvanan Çankırı gri tüvanan, Reşadiye konsantre, Reşadiye tüvanan

bentonitleri şeklinde olmaktadır. Bu sıralama bu tez çalışmasında elde edilen en önemli sonuç olup, ülke kaynaklarımızı tanımamız açısından da ayrıca önem arz etmektedir.

6.3.1.3 Adsorbsiyon kinetiği

Atık sulardan ve içme sularından kirliliğin en hızlı bir şekilde temizlenmesi önemli olduğu için, Türkiye bentonitlerinin zamana göre adsorblama kapasitelerinin çalışılması çok önemlidir. Tez çalışmasının bu aşamasında adsorbsiyon çalışmaları için de önemli bir parametre olan zamanın adsorblama kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlendiği bu çalışmalarda, amonyak iyonlarının bentonit mineralleri üzerine adsorpsiyonu değişen karıştırma süreleri için Şekil 6.8 gösterilmiştir.



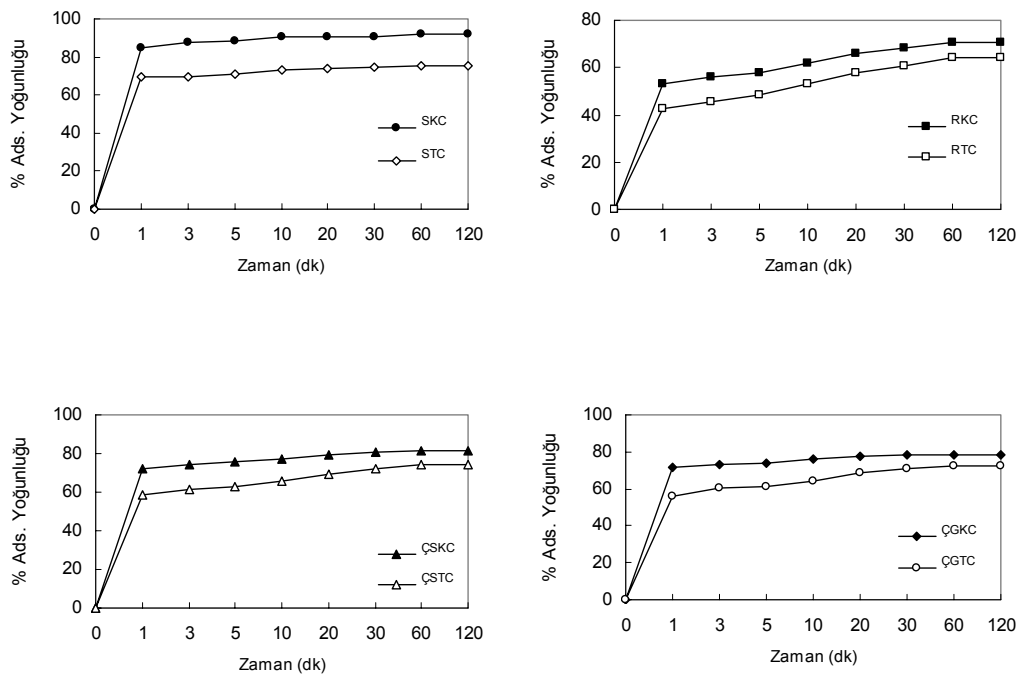
Şekil 6.7 Farklı bentonit örneklerinin zamana karşı % adsorbsiyon yoğunluğu grafiği.

Şekil 6.8'de görüldüğü üzere, bentonitlerde adsorpsiyon değerleri zamanla artmaktadır. Tüm bentonit tiplerinde ilk 20 dakikada adsorpsiyon değerinde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Sonrasında adsorpsiyondaki bu hızlı artış zamanla düşüş göstermiş olup bentonit tiplerinin hepsinde 60 dakikada reaksiyon dengeye ulaşmıştır.

Adsorpsiyon sürecinin ilk dakikalarındaki hızlı artış, başlarda adsorban yüzeyindeki aktif sitelerin sayısının çok fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak da

mineral yüzeyinde amonyak iyonları hızlı bir şekilde bu boş yerlere adsorplanmış ve yüzeyindeki amonyak iyonları hızla artmıştır. Zamanla adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayısında bir azalma gözlenmiş ve bu yerlere amonyak iyonları tutunma hızları yavaşlamıştır. Bu da doğal olarak adsorpsiyon değerindeki artışı yavaşlatmıştır. Benzer sonuçlar literatürde yer alan diğer çalışmalarda da gözlemlenmiştir [76-78].

Çok kısa bir süre içerisinde adsorban yüzeyinde adsorbatın tutulması, elektrostatik etkileşimin çok güçlü olduğunu göstermektedir. Amonyak iyonlarının doğal bentonitler üzerine adsorpsiyonu oldukça kısa bir sürede gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon periyodunun devam ettiği süre boyunca başlangıç amonyak konsantrasyonu zamanla azalmakta ve belirli bir zaman sonra sabit kalmaktadır. Bu durum amonyak konsantrasyonuna bağlı olmaksızın 60. dakikada dengeye ulaşmaktadır. Başlangıç amonyak konsantrasyonu arttıkça çözeltide kalan amonyak konsantrasyonu da artmakta ve çözeltiden giderilen amonyak iyonları %'si azalmaktadır. Şekil 6.9 da 10-3 M amonyak konsantrasyonunda zamana göre örneklerin tüvenan ve konsantreleri verilmiştir.



Şekil 6.8 Tüvenan ve konsantre örneklerin zamana göre karşılaştırmalı adsorbsiyon yoğunlukları.

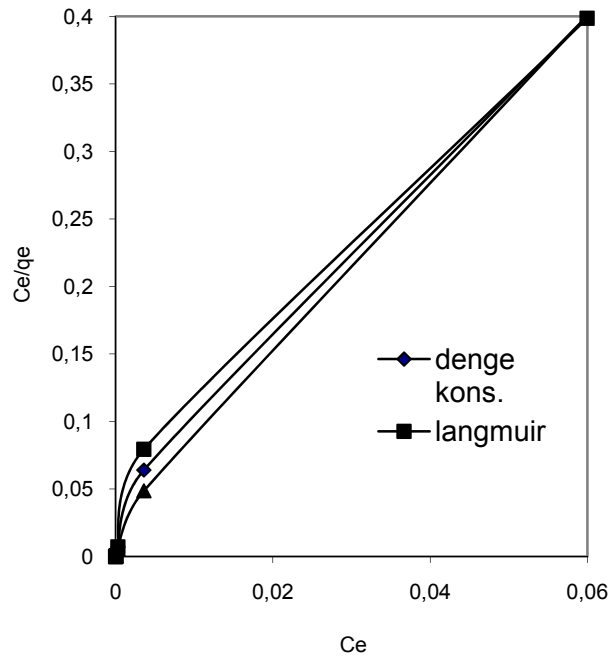
Şekilde 6.9 da görüldüğü gibi zamana göre adsorbsiyon yoğunluklarında da konsantre örneklerin % adsorpsiyon yoğunlukları tüvenan örneklere göre iyi sonuç vermiştir. Özellikle Silivri bentonitin ham ve ticari ürünü arasında belirgin bir fark gözlenmiştir. Zamana göre yapılan adsorbsiyon çalışmalarında konsantrasyona göre yapılan çalışmalarda olduğu gibi safsızlıklar, Silivri bentonitinin amonyak adsorpsiyonunda etkin rol oynadığını göstermektedir. Ara tip bentonitlerde de konsantrasyona göre adsorpsiyonda olduğu gibi safsızlığın adsorpsiyona etkisi vardır. Tüvenan ve konsantre Reşadiye bentonitinin % adsorbsiyon yoğunluğuna bakıldığında ise safsızlıklarının az olması nedeniyle iki ürün arasında net bir adsorbsiyon kapasitesi değişimi gözlenememiştir.

Konsantrasyona göre yapılan adsorpsiyonda olduğu gibi zamana göre yapılan adsorbsiyon çalışmasında da adsorpsiyonun fiziksel olduğu belirlenmiş olup iyon değişimi ile de adsorpsiyon olduğu tahmin edilmektedir. İyon değişiminde adsorpsiyon sıralamasını belirleyen kalsiyum iyonlarıdır.

6.3.2 Denge izoterm modelleri

6.3.2.1 Konsantrasyona göre izoterm modellemesi

Adsorbsiyon çalışmalarının yorumlanması çeşitli modeller ile yapılmakta olup, bu çalışmada başlangıç konsantrasyon değişimine göre yapılan çalışmaların yorumlanması için Langmuir ve Freundlich denge izotermi kullanılmıştır. Denge izoterm modelleri grafiksel olarak veya izoterm sabitleri ile yorumlanabilir. Şekil 6.10. da Reşadiye konsantre bentonitinin Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri verilmiştir. Diğer numunelerin değerlendirilmesi grafiksel olarak verilmeyip, Çizelge 6.5'te toplu olarak izoterm sabitleri ile verilmiştir.



Şekil 6.9 Reşadiye bentoniti Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri.

Şekil 6.9’da Reşadiye konsantre bentonitin langmuir ve freundlich izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Reşadiye konsantre bentoniti iki izoterm tipinde uygundur. Ancak adsorpsiyon hakkında yorum yapabilmek için bu grafik yeterli olmamaktadır. Bu sebeple adsorpsiyon çalışmaları Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu çizelge 6.5 araştırılmıştır.

Çizelge 6.5 Numunelerin korelasyon katsayıları ve adsorbsiyon izoterm grafikleri.

NUMUNE	ADSORBSİYON İZOTERMLERİ					
ADI	Langmuir izotermi katsayıları			Freundlich İzoterm katsayıları		
SABİTLER	KL	b	R ²	Kf	n	R ²
SK	0,81	130,19	0,928	1,03	1,29	0,997
ÇSK	0,88	62,87	0,951	1,12	1,16	0,996
ÇGK	0,82	53,64	0,924	0,99	1,18	0,998
ST	0,81	43,97	0,960	1,01	1,14	0,997
ZEOLİT	1,23	0,78	0,983	0,97	1,14	0,995
ÇST	0,68	47,97	0,984	0,94	1,15	0,995
ÇGT	0,62	48,35	0,971	0,85	1,17	0,996
RK	0,54	48,48	0,976	0,76	1,18	0,995
RT	0,49	43,26	0,956	0,68	1,18	0,996

Amonyak iyonlarının SB, ÇSB, ÇGB, RB üzerinde Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk durumu korelasyon katsayısı (R^2) ile bulunmuştur. Korelasyon katsayısı 0 ile 1 arasında değerler almakta ve korelasyon katsayısının 1'e yaklaştıkça uygunluğunun artmakta olduğu bilinmektedir [79-81]. Freundlich eşitliğindeki n parametresi adsorban yüzeyindeki aktif siteleri, bu doğal adsorbanların düşük enerjili heterojenliği ile açıklar. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyon yoğunluğudur ve değer 1 ile 10 arasında olması iyi bir adsorpsiyona işarettir [83]. Genel olarak $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [80]. Eğer n değeri 1'den az ise, adsorpsiyon kimyasaldır. Tam tersi durumda fizikseldir denebilir [82].

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülmektedir. Verileri doğrusal bir grafik oluşturan, korelasyon katsayısı R^2 nin 0.95'den büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir. Bu uygunluğa bakılarak o izotermdeki sabitlerden yararlanılarak çeşitli yorumlar yapılabilir.

Yapılan çalışmalarda, SK ve ÇGK numuneleri ile yapılan adsorbsiyon deneylerinin langmuir izotermine uygun olmadığı belirlenmiştir. Diğer bentonit numunelerin langmuir izotermine uygundur. Langmuir izotermine En iyi uygunluk ÇST ($R^2=0,984$) numunesinde en az uygunluk ise ÇSK ($R^2=0,951$) numunesindedir. Langmuir modeli homojen yüzeyleri ifade ettiği için ÇSK, ST, ÇST, ÇGT, RK numunelerinin adsorbsiyonları homojen yüzeylerde olmuştur. Numunelerin tümünün yüksek derecede Freundlich izotermine uygun olduğu görülmektedir (Çizelge 6.5).

Silivri konsantre bentonitinin Langmuir izoterm sabiti 0,95 den küçük olduğu için bu izoterm uygun değildir. Freundlich korelasyon katsayısı $0,928 > R^2 > 0,95$ olduğundan freundlich izotermine uygundur. Deneysel verilerin Freundlich izotermine uygunluğu adsorbant yüzeyinin heterojenitesini langmuir modeli ise homojenliğini ifade etmektedir. Silivri konsantre bentonitinin yüzeyine amonyak iyonları eşit olarak adsorblanmamıştır. Silivri konsantre bentonitinin n değeri 1,28 dir. Yani $1 < n(1,28) < 10$ aralığındadır. Adsorbsiyon verimli gerçekleşmiştir ve adsorbsiyon fizikseldir.

Çankırı sarı konsantre bentoniti R^2 değerleri Langmuir ve Freundlich için sırası ile 0,951 ve 0,996 dır. $R^2 > 0,95$ hipotezinden yararlanarak langmuir ve freundlich izotermine uygundur. Freundlich izotermine uygunluk bulunduktan sonra diğer sabitlerden yararlanarak adsorbsiyon hakkında yorumlar yapılabilir. Freunlich izotermine n sabiti 1,16 bu da n sabitinin bulunması gereken aralıktır. Adsorbsiyon verimli ve fizikseldir.

Ara tip bentonit olan Çankırı sarı konsantre bentoniti ile yapılan çalışmalarda langmuir ve Freundlich izoterminin korelasyon katsayıları sırası ile 0,951 ve 0,996 dır. Bu değerlere bakılarak adsorbsiyonun freundlich izotermine yüksek oranda uymakla birlikte langmuir izoterminde uygundur. Freundlich izoterminde adsorpsiyon yoğunluğunu belirten n sabiti 1,16 dir.

Diğer bir ara tip konsantresi olan Çankırı gri konsantre bentoniti ile yapılan çalışmalarda langmuir ve freundlich korelasyon katsayıları sırası ile 0,924 ve 0,998 dir. Bu değerlere bakılarak adsorbsiyonun freundlich izotermine uygun olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon yoğunluğunu belirten n sabiti 1,18 dir. Çankırı gri bentonitin amonyakla adsorbsiyonu fizikseldir ve verimli gerçekleşmiştir.

Silivri tüvenan bentonitin langmuir ve freundlich korelasyon katsayıları sırası ile 0,960 ve 0,997 dir. Silivri tüvenan bentoniti freundlich izotermine yüksek oranda uymakla birlikte her iki izoterm modeline uygundur. Adsorbsiyon yoğunluğu 1,14 dür. Adsorbsiyon fiziksel olarak verimli gerçekleşmiştir. Langmuir izotermi açısından Silivri tüvenan bentoniti iyi bir adsorbandır.

Çankırı sarı tüvenan bentoniti langmuir ve freundlich izotermi korelasyon katsayıları sırası ile 0,984 ve 0,995 tür. Bu değerlere bakılarak Çankırı sarı tüvenan bentoniti ile yapılan çalışmalar freundlich izotermine yüksek oranda uymakla birlikte her iki izoterm uygundur. Freundlich izotermindeki yoğunluğu belirten n değerine bakılarak adsorbsiyon olayı fiziksel olarak verimli gerçekleşmiştir. ($n = 1,15$) Çankırı sarı tüvenan bentoniti K_L ve b değerleri yüksektir bu da iyi bir adsorban olduğunun kanıtıdır.

Çankırı gri tüvenan bentoniti Langmuir ve Freundlich izotermi korelasyon katsayıları sırası ile 0,971 ve 0,996 dır. Bu değerlere bakılarak Çankırı gri tüvenan bentoniti ile yapılan çalışmalar Freundlich izotermine yüksek oranda uymakla birlikte her iki izoterm uygundur. Freundlich izotermindeki yoğunluğu belirten n değerine bakılarak adsorbsiyon olayı fiziksel olarak verimli gerçekleşmiştir ($n = 1,17$).

Reşadiye konsantre bentoniti langmuir ve freundlich izotermi korelasyon katsayıları sırası ile 0,976 ve 0,995 tür. Bu değerlere bakılarak Reşadiye konsantre bentoniti ile yapılan çalışmalar freundlich izotermine yüksek oranda uymakla birlikte her iki izoterm uygundur. Freundlich izotermindeki yoğunluğu belirten n değerine bakılarak adsorbsiyon olayı fiziksel olarak verimli gerçekleşmiştir ($n = 1,18$).

Reşadiye tüvenan bentoniti langmuir ve freundlich izotermi korelasyon katsayıları sırası ile 0,956 ve 0,996 tür. Bu değerlere bakılarak reşadiye tüvenan bentoniti ile yapılan çalışmalar freundlich izotermine yüksek oranda uymakla birlikte her iki izoterm uygundur. Freundlich izotermindeki yoğunluğu belirten n değerine bakılarak adsorbsiyon olayı fiziksel olarak verimli gerçekleşmiştir ($n = 1,18$).

Çizelge 6.5 de korelasyon katsayılarına bakılarak tüm tüvenan numunelerin her iki izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Konsantre bentonitlerden Silivri konsantre ve Çankırı gri konsantre bentonitlerin sadece freundlich izotermine uygundur. Çankırı sarı konsantre bentoniti ise iki izoterm modelinede uygundur.

Langmuir izotermi ile freundlich izotermi arasında numunelerin birinin uygunluğu arttıkça diğerine uygunluğu azalmaktadır. Bunun nedeni langmuir izotermine homejen yüzeyler için freundlich izotermine ise heterojen yüzeyleri ifade etmesidir. Freundlich izotermine uygunluk amonyak iyonlarının heterojen olarak yani eşit dağılmadığındandır.

Çizelge 6.5 de korelasyon katsayılarına bakılarak tüm numunelerin freundlich izotermine çok yüksek derecede uygun olduğu görülür. Tüm numunelerin adsorbsiyon yoğunluğunu belirten n sabiti $1 < n < 10$ hipotezine uymaktadır. Bu da adsorbsiyonu verimli gerçekleştiğinin kanıtıdır. Freundlich izoterm sabiti $n > 1$ olduğu için tüm numunelerin adsorbsiyonu fiziksel gerçekleştiğini açıklar.

Çizelge 6.5’de ki değerlere bakılarak tüm numunelerin Freundlich sabitleri K_F ve b değerleri yüksek çıkmıştır. K_F ’nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. Bu da bentonit minerallerinin gözenek boyutunun büyüklüğüne işaret eder ki bu da iyi bir adsorban olmanın önemli bir göstergesidir.

Zeolit minerali ise langmuir ve freundlich izotermi her ikisinde uymaktadır. freundlich izotermine Adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden n değeri 1,18 dir. Zeolitin amonyakla adsorbsiyonu fiziksel olup, verimli gerçekleşmiştir. Langmuir izotermine göre zeolit iyi bir adsorbandır.

6.3.2.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği psode-second modeline göre incelenmiş olup korelasyon katsayıları Çizelge 6.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 6.6 Zamana göre adsorbsiyon izoterm korelasyon katsayıları.

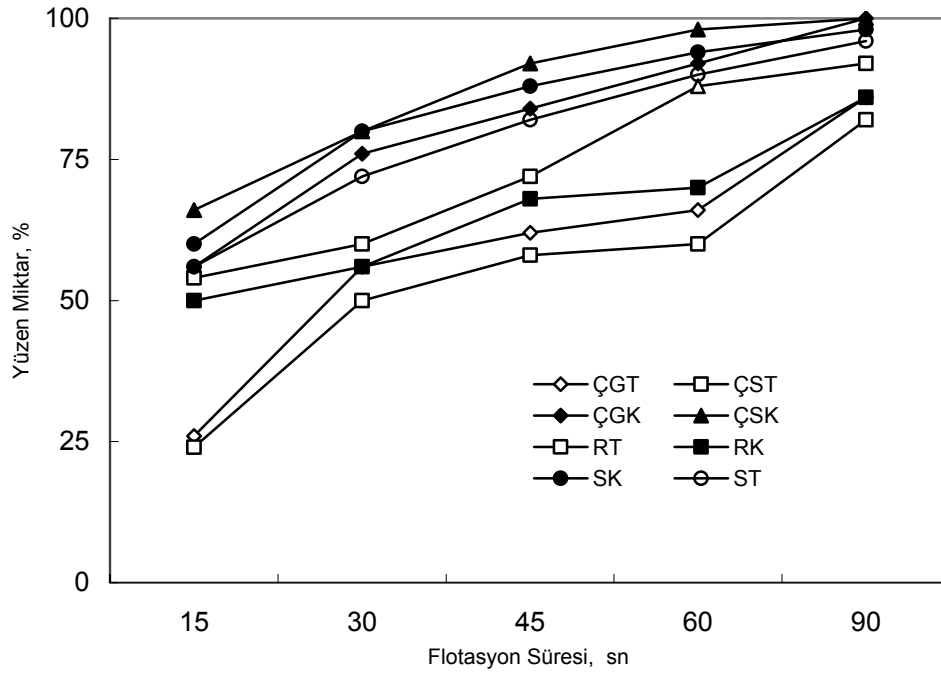
	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M	10^{-5} M
RT	0,999	0,9996	0,9995	0,9992	0,9997
RK	0,9985	0,9981	0,9997	0,9996	0,9998
ÇGT	0,9987	0,9997	0,9996	0,9997	0,9999
ÇST	0,9994	0,9998	0,9998	0,9997	0,9999
ST	0,999	0,9999	1	0,9988	0,9998
ÇGK	1	0,9999	1	1	0,9998
ÇSK	0,999	1	1	0,9999	1
SK	0,999	1	1	1	1

Çizelge 6.6 da görüldüğü gibi korelasyon katsayıları incelendiğinde beş farklı başlangıç amonyak konsantrasyonlarında örneklerin hepsinin psodo second modeline uyduğu belirlenmiştir. Bazı örneklerin korelasyon katsayıları süper uyumluk derecesi olan 1 değeri çıkmıştır. Bu sebeple adsorban ve adsorbatın zamana göre adsorbsiyon olayı dikkate alındığından mükemmel uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonucta tüm numunelerin psodo second modeline uyduğunu göstermiştir.

6.3.3 Flotasyon çalışmaları

Amonyak iyonları ile adsorblanmış yüklü bentonit bentonit mineralleri çözünmüş hava flotasyonuna tabi tutularak çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Flotasyon kinetiğinin ayrıntılı olarak çalışıldığı flotasyon deneylerinde deneysel çalışmalar süreye bağlı olarak, kolektörsüz ve kolektörlü ortamlarda gerçekleştirilmiştir.

Kolektörsüz çalışmalar amonyak yüklü adsorbanların belirli sürelerle göre flotasyonu yapılmıştır. Kolektörsüz olarak süreye bağlı yapılan flotasyon sonuçları Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.10 Süreye bağlı flotasyon eğrileri.

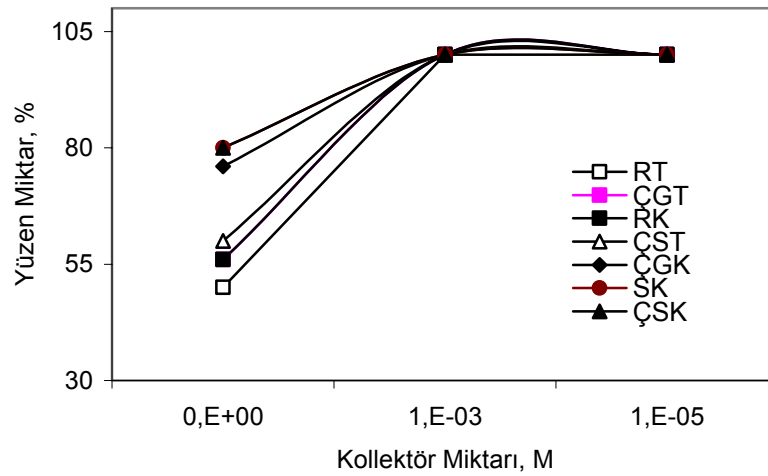
Şekil 6.10 da görüldüğü gibi Flotasyon deneylerinde en iyi flote olan ÇSB ve SB mineralleridir. Reaktifsiz Yaklaşık 90 saniyede ÇSB ve SB nin tamamı yüzmüştür. Diğer mineraller bu iki minerale oranla düşük kalmıştır. Süre arttıkça yüzme miktarı artmaktadır. Adsorbsiyon deneylerinde olduğu gibi flotasyon deneylerinde de konsantre ürünler daha iyi adsorbsiyon özelliği göstermiştir. Amonyak yüklü bentonit minerallerinin flotasyonunda da konsantre ürünler tüvananlara göre bir adım önde bulunmaktadır. Reaktifsiz olarak yapılan flotasyon deneylerinde bulanıklık değerlerine de bakılmış olup, yüzen miktarın artmasıyla bulanıklık değerinin yaklaşık olarak 900 NTU'dan 12,8 NTU ya kadar değiştiği belirlenmiştir.

Reaktifli çalışmada 10^{-3} ve 10^{-5} M amin konsantrasyonları kullanıldı. Molekül ağırlığı 185 gr/mol olan amin reaktifinin 10^{-2} M stok çözeltisi hazırlandı Bu stok çözelti seyreltilerek 10^{-5} M ve 10^{-3} M amin çözeltisi hazırlanmıştır.

Pülp içerisine 10^{-5} M ve 10^{-3} M hazırlanan amin çözeltileri ilave edilerek karışımı sağlandıktan sonra içerisine tüpten hava verilmeye başlandı. Kolektörlü bu çalışmada kollektörün flotasyona süreye nasıl bir yaptığıının belirlenmesi amaçlanmış olup kollektörsüz ile karşılaştırılması yapılmıştır. Çizelge 6.7 de ve Şekil 6.10. da gösterilmiştir.

Çizelge 6.7 Reaktifle yapılan flotasyon.

AMİN KONS	RT	ÇGT	RK	ÇST	ÇGK	SK	ÇSK
0	0,25	0,28	0,28	0,3	0,38	0,4	0,4
10^{-3}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
10^{-5}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5



Şekil 6.11 30 Saniyede kolektörlü ve kolektörsüz flotasyonun karşılaştırılması.

Çizelge 6.6 ve şekil 6.11’de görüldüğü gibi toplayıcı olarak kullanılan amin flotasyonu olumlu yönde etkilemiştir. Flotasyon işlemi 30 saniyede tamamlanmıştır. Flotasyon prosesinde amin toplayıcı olarak kullanılmıştır. Amin çizelge 6.7 de de görüldüğü gibi başarılı bir flotasyon sağlamıştır. Kolektörsüz olarak doksan saniyede ancak SK ve ÇSK’nın tümü yüzdürülebilirken 10^{-5} M ve 10^{-3} M amin konsantrasyonunda tüm numeneler otuz saniyede yüzmüştür. Kolektörlü yapılan çalışmalarda tüvanan ve konsantre ürünler arasında 30 sn de fazla bir fark olmayıp % 100 oranında flote oldukları belirlenmiştir. %100 katının uzaklaştırıldığı çalışmalarda bulanıklık değerleri 5-15 arasında olduğu belirlenmiştir. Adsorblama kapasitesi en yüksek olan de 30 sn lik flotasyon işlemi sonunda Silivi konsantre bentoniti ile yapılan reaktifsiz flotasyon deneyleri sonucunda bulanıklığın 12,8 olduğu, reaktifli yapılan çalışmada ise bulanıklığın 5,8 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sıvı ortamdan amonyak yüklü bentonitlerin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada Na-bentonit, Ca bentonit ve ara (Na-Ca) tip bentonitlerin adsorbsiyon özelliği ve flotasyon karakterleri incelenmiştir. Adsorbsiyon çalışmalarında katı oranın, başlangıç konsantrasyonun, zamanın adsorbsiyona etkisi araştırılırken, flotasyon çalışmalarında flotasyon kinetiği araştırılmıştır.

Adsorbanın katı oranının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda en uygun dozajın % 0,5 olduğu belirlenmiştir. Dozajın % 0,5 altında olduğu durumlarda adsorbsiyon yoğunluğu % 0,5'e yakınlaştıkça artan bir eğilim göstermiştir. Bu orandan daha yoğun durumlarda adsorbsiyon yoğunluğunun sabit kaldığı grafiklerden görülmektedir. Bazı örneklerin 10^{-1} M amonyak konsantrasyonu için % 0,5 katı konsantrasyonu üzerinde durumlarda adsorbsiyon yoğunluklarının adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin amonyak iyonları tarafından doyurulmadan kalması sebebiyle azaldığı da görülmektedir.

Başlangıç konsantrasyonuna göre yapılan adsorbsiyon çalışmalarda Türkiye bentonitlerinin adsorblama kapasitelerinin sırasıyla SK, ÇSK, ÇGK, ST, ÇST, ÇGT, RK ve RT şeklinde olduğu belirlenmiştir. Farklı katyonlara sahip olan bu bentonitlerin literatürde de verilene $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{NH}_4^+$ katyon değiştirme sıralamasına göre dizildiği görülmektedir. Konsantrasyona göre adsorbsiyon çalışmalarında başlangıç amonyak konsantrasyonu düştükçe adsorbsiyon yoğunluğu artmıştır. Örneğin 10^{-1} M da %60 civarında olan adsorbsiyon yoğunluğu 10^{-5} M da %90 civarındadır.

Konsantrasyona göre adsorbsiyon çalışmaları langmuir ve freundlich izotermleriyle yorumlanmıştır. SK ve ÇGK numuneleri langmuir izotermine uygun değildir. Diğer örnekler langmuir izotermine uygundur. Tüm numuneler freundlich izotermine uygundur. Freundlich izoterminden adsorpsiyonun fiziksel olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon sonrası çözelti içerisindeki Na ve Ca iyonları ölçülememiş olmasına rağmen adsorpsiyonun fiziksel adsorbsiyon yanında edinilen literatür bilgileri doğrultusunda iyon değişimi ile olduğu tahmin edilmektedir.

Bentonit tiplerinin hepsinde konsantre ürünler tüvanan ürünlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni adsorbanların safsızlıkları adsorbsiyonu olumsuz yönde etkilemiştir.

İyi bir adsorban olduğu bilinen zeolit minerali ile yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında; zeolitın adsorbsiyon yoğunluğu Silivri tüvanan bentoniti ile Çankırı sarı tüvanan bentoniti arasında çıkmıştır.

Flotasyon çalışmaları reaktifli ve reaktifsiz olmak üzere iki bölümde incelendi. Reaktifsiz yapılan çalışmalarda sadece Silivri konsantre ve Çankırı sarı konsantre bentonitleri ancak 90 saniyede %100 verime ulaşmıştır. Reaktif kullanılarak yapılan çalışmalarda amin konsantrasyonu 10^{-3} ve 10^{-5} alınmıştır. Aminle yapılan çalışmalarda 30 saniyede tüm bentonit örneklerinin flotasyonu %100 verime ulaşmıştır.

Flotasyon çalışmarında bulanık değerleri de ölçülmüştür. Flotasyon veriminin yükselmesiyle birlikte bulanıklık değerlerinin düştüğü görülmektedir. 10^{-3} ve 10^{-5} M G-TAP kullanılarak %100 verim elde edildiğinde bulanıklık değerinin 12,8 NTU olduğu belirlenmiştir.

Adsorbsiyon çalışmaları ile adsorblama kapasiteleri ortaya konulan Türkiye bentonit örneklerinin CHF tekniği ile sıvı ortamdan başarılı bir şekilde uzaklaştırılabileceği bu çalışmada ortaya konulmuştur. Adsorbsiyon mekanizmasının daha ayrıntılı ortaya konulabilmesi için katı fazdan sıvı faza salınan iyonların belirlenmesi gerekmekte olup, öneri olarak sunulmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Bartsch, H., Ohshima, H., Pignatelli, B., Calmels, S., Human Exposure to Endogenous N-Nitroso Compounds: Quantitative Estimates in Subjects at High Risk for Cancer of the Oral Cavity, Esophagus, Stomach and Urinary Bladder, *Cancer Surv.*, 8, 335-362, 1989.
- [2] http://www.ziraat.ktu.edu.tr/tarim_girdi.htm
- [3] Smethurst, G., Basic Water Treatment, Thomas Telford Ltd. London, 1979.
- [4] Karagözoğlu, B., Altın, A., Altın, S., Sularda Bulunan Nitratın Kaynakları, İnsan Sağlığına Etkileri ve Arıtma Yöntemleri, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Eds. Altı, V., Belendi, I., 50-64, 1998.
- [5] Who, Guidelenes for Drinking Water Quality, 2nd Ed., Vol.II, Health Criteria and other Supporting Information, Genova, 1996
- [6] McLaren, J.R., Farguhar, G. J., Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite, American Society of Civil Engineering Proceedings (Env. Eng. Div.), EE4, 429-445, 1973.
- [7] Kurama, H., Poetzschke, J., 2002 "İçme Sularından Amonyum İyonlarının Uzaklaştırılmasında Membran Filtrasyon Uygulaması" Çevre Koruma Dergisi Cilt 11, Sayı 42 Sayfa 45-48
- [8] Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988, Resmi Gazete, 4 Eylül, Sayı, 19919
- [9] Tünay, O., 1996, endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul
- [10] http://www.cem.yildiz.edu.tr/5-belgeler/ders_notlari/0412022-CK2/ck2-df04.pdf
- [11] Cansever, B., Treatment of Domestic Wastewater With Natural Zeolites, İzmir Teknoloji Üniversitesi Kimya Müh. Tez, S., 140, 2004
- [12] http://tr.wikipedia.org/wiki/dosya:ammonia_lone_electron_pair.svg
- [13] Liang, Y.C., Zhang, W.H., Chen, Q., and Ding, R., 2005. Effects of Silicon On H⁺-Atpase and H⁺-P Pase Activity, Fatty Acid Composition and Fluidity of Tonoplast Vesicles From Roots of Salt Stressed Barley (*Hordeum Vulgarel.*). *Environmental and Experimental Botany*. 53:29–37.
- [14] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 4 Eylül 1998 Tarih ve 19919 Sayılı Resmi Gazete.
- [15] Kruempelbeck, I., Ehrig, J.G., “Long-Term Behaviour of Municipal Solid Waste Landfills In Germany”, Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 4-8 October 1999. S. Margherita Di Pula, Cagliari, Italy.
- [16] Christensen, J.B., Jensen, D.L., Filip, Z., Gron, C., Christensen, T.H., “Characterization of The Dissolved Organic Carbon In Landfill Polluted Groundwater”, *Water Research*, 32, s.125-135, 1998.
- [17] Tchobanoglous, F., Theisen, H., and Vigil, S.A., “Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues”, McGraw-Hill, Newyork, 1993.
- [18] Burton, S.A.Q., Watson-Craik, I.A., “Ammonia and Nitrogen Fluxes in Landfill Sites: Applicability To Sustainable Landfilling”, *Waste Management and Research*, 16, s.41–53, 1998.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [19] Ehrig, H.J., “Leachate Quality, in Sanitary Landfilling: Process, Technology, and Environmental Impact”, Academic Press, New York, s.285–297, 1989.
- [20] Grosh, C., Analysis of Florida Msw Leachates, Msc, Civil and Environmental Engineering, University of Central Florida, Orlando, 1996.
- [21] Lay, J.J., Li, Y.Y., Noike, T., Endo, J., Ishimoto, S. , “Analysis of Environmental Factors Affecting Methane Production From High-Solids Organic Waste”, Water Science and Technology, 36(6–7), s.493 500, 1997
- [22] [Http://www.karaman-cevreorman.gov.tr/su.htm](http://www.karaman-cevreorman.gov.tr/su.htm)
- [23] 2. Çevre Sorunları Kongresi Bildiriler Kitabı
- [24] Barnard, J.I (1973) Biological Denitrification, Journ. Wat. Pol. Con. Fed., 72, 705-709
- [25] Metcalf & Eddy, 1991. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, Mcgraw-Hill İnternationaleditions
- [26] McLaren, J.R., Farguhar, G. J., Factors Affecting Ammonia Removal By Clinoptilolite, American Society of Civil Engineering Proceedings (Env. Eng. Div.), **ee4**, 429-445, 1973.
- [27] Semmens, M.C., Water Purification Process, U.S. Patent No: 4, 098, 690, 1978.
- [28] Ekoloji Dergisi Cilt 11 Sayı 42 s (45-48) 2002
- [29] Kabdaşlı, I., Özcan, P., Tünay, Ö., 2003, "Mezbaha Endüstrisi Atıksularında Magnezyum Amonyum Çöktürmesi ile Azot Giderimi" SKK Dergisi Cilt 13, Sayı 3 syf 13-18
- [30] <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum06.pdf>
- [31] Singh, R., “Industrial Membrane Separation Processes”, Chemtech, 4, 33-44, 1998.
- [32] Cardew, P.T., Le, M.S., “Membrane Processes: A Technology Guide”, Athenacum Press Ltd., Chapters 1-5, England, 1998.
- [33] El-Halwagi, M.M., “Pollution Prevention Through Process Integration-Systematic Design Tools”, Chapter Eleven, First Edition, Academic Press, Elsevier, USA, 1997, 262-288.
- [34] Zabal, T. “Flotation in Water Treatment”, in Mavros, P., Matis, K.A.(Eds): Innovations in Flotation Technology (Nederland), 1992, 341-454
- [35] Kurma, H., Karagüzel, C., Mergan, T., Çelik, M.S., 2008 İçme Sularından Amonyum İyonlarının Flotasyon Tekniği İle Uzaklaştırılması Adlı Tübitak 105Y082 No’lu Proje
- [36] Kayacan S, Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tez, s., 85,
- [37] Wu, F., Tseng, R., Juang, R., 1999, Pore Structure and Adsorption Performance of The Activated Corbans Prepared From Plum Kernels, Elsevier Science B.V., B69, 287-302, Taiwan
- [38] İupac Sınıflandırmasına Göre Adsorpsiyon İzotermi (Aranovich, G. Et Al 1997) Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 20020745011 2002

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [39] Tünay, O., 1991, Kimyasal Arıtma, Endüstriyel Atık Su Arıtımı Kitabı İçinde (Editör; G. Kocasoy), Tmmob Kimya Mühendisleri Odası Yayını, 119-140, Ankara
- [40] <http://www.andrew.cmu.edu>
- [41] Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, Equilibrium Isotherm Studies for The Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, Water, Air and Soil Pollution, 141:1-33, 2002.
- [42] Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982). "Process Chemistry For Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [43] Çetinel, T., Ara Ve Ca Bentonitlerin Soda ve Mgo ile Aktivasyonu DPU Fen Bilimleri Enst. Yüksek Lisans Tez, s., 140
- [44] Akbulut, A., 1996 "Bentonit", Mta Eğitim Serisi No:32, Ankara
- [45] O' Driscoll, M. 1992 "European Cat Litter; Absorbing Market Growth", Industrial Minerals, No:298, p.46-65,.
- [46] Van Olphen H., 1992, Particle Associations in Clay Suspensions and Their Rheological Implications In Clay-Water Interface and Its Implications. Cms Workshop Lectures, 4, Usa, pp. 192-200.
- [47] Çinku, K. 1999 "Yazır (Trakya) Bentonitinin Boya Sanayinde Kıvamlaştırıcı Olarak Kullanılmak Üzere Hazırlanması Olanaklarının Araştırılması", Y.Lisans Tezi, İ.Ü.
- [48] Erdiñ, Ş. Ş. 1976 "Bentonitlerin Metalurjideki Uygulanmaları Yönünden Araştırılması ve Reşadiye Bentonitlerinin Bu Açidan İncelenmesi", Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi Ofset Baskı Atölyesi, İstanbul,
- [49] Gücer, D. 1992 "Türkiye Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanım Alanlarının Tespiti", Tübitak-MAM,.
- [50] Jones, K.G. 1979 "Iron Ore Pelletisation", Industrial Minerals, No:138, 61-74p,.
- [51] TSE (Türk Standardı), 1996 "Döküm Bentoniti", TS 5360.
- [52] Luckham P.F., Rossi S., 1999, The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Dispersions, Advances in Colloid and Interface Science, 82, 43-92.
- [53] De Kretser R.G., Scales P.J., Boger D.V., 1998, Surface Chemistry-Rheology Inter-Relationships İn Clay Suspensions. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Eng. Asp., 137, 307-318.
- [54] Abend S., Lagaly G., 2000, Sol-Gel Transitions on Sodium Montmorillonite Dispersions. Applied Clay Science, 16, 201-227.
- [55] Missiana T., Adell A., 2000, on The Applicability of Dlvo Theory of The Prediction of Clay Colloids Stability, Journal of Colloid and Interface Science, 230, 150-156 p.
- [56] TSE (Türk Standardı), 1993, Seramik sanayinde kullanılan, TS 11136.
- [57] Caceres L. Contreras R., Municipal Wastewater Treatment By Lime/Ferrus Sulfate and Dissolved Air Flotation. Water Sci. Tech., 31 (3- 4), 1995, 285-294

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [58] İpekoğlu, B, Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut A., 1997 Türkiye Bentonit Potansiyeline genel Bir Bakış "2. endüstriyel Hammaddeler sempozyumu bildiriler kitabı, syf 51-69
- [59] <http://www.ekimya.com/article.php?artid=8&action=part1>
- [60] Waters, A., Dissolved Air Flotation Used as Primary Separation for Heavy Metal Removal, Filtration & Separation, 27, (2), 70-77, (1990)
- [61] Zouboulis, A.L., Matis, K.A, Rousou, E.G., Kiriakidis, D.A., Biosorptive Flotation For Metal Ions Recovery. Water Science and Technology-Dissolved Air Flotation in Water and Wastewater Treatment 43 (5), 2001, 123-129.
- [62] Matis, K. A., Zouboulis A.L., Gallios G. P., Erwe ,T, Blöcher, C, Application of Flotation for The Separation of Metal-Loaded Zeolites, Chemosphere, 55, 65–72, (2004)
- [63] Rodrigues, R.T., Rubio, J., Daf- Dissolved Air Flotation: Potential Applications in The Mining and Mineral Processing Industry, Int. J. Miner. Process, 82, , 1-13, (2007) H.Çiçek, F.Arslan& M.S. Çelik)
- [64] Feris, L.A. and Rubio, L.A., Dissolved Air Flotation Performance at Low Saturation Pressure. Filtration and Separation, November, 61-65, (1999)
- [65] Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W. Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique, Minerals Engineering, 15 139-155, (2002)
- [66] Bourgeois, J.C., Walsh, M.E., Gagno G.A., Treatment of Drinking Water Residuals: Comparing Sedimentation and Dissolved Air Flotation Performance With Optimal Cation Ratios Water Research, 38, 1173–1182, (2004)
- [67] Mineral Processing On The Verge of The 21st Century, Özbayoğlu Et Al,2000 Balkema, Rotterdam, Isbn 90 5809 172 4 (Utilization of Natural Clay Minerals in The Removal of Ammonia From Waste Waters H.Çiçek, F.Arslan& M.S. Çelik)
- [68] Demir, A., Günay, A., Debik E., "Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite" Yıldız technical University, department of environmental Engineering, 80750, İstanbul Water SA Vol. 28 NO. 3 July 2002
- [69] Vadivelan, V. and Kumar, K.V. 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design For The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. J. Colloid Interf. Sci. 286:90–100.
- [70] Tsai, T., Lai, C. W. and Su, T. Y. 2005 Adsorption of Bisphenol-A From Aqueous Solution onto Minerals and Carbon Adsorbats.
- [71] Han, R.P., Wang, Y.F., Han, P., Shi, J., Yang, J. and Lu, Y.S. 2006. Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution By Chaff in Batch Mode. J. Hazard.Mater.
- [72] Aravindhan, N., Fathima, N. N., Rao, J. R. and Nair, B.U. 2006. Equilibrium and Thermodynamic Studies on The Removal of Basic Black Dye Using Calcium Alginate Beads. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects
- [73] O.D.T.Ü Gördes Klinoptiloliti İle Amonyum Tutulması Adlı Afp-200103-04-07 No’lu Projesi

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [74] Brown, J.M., and W.V. Bartholomew. 1962. Sorption of Anhydrous Ammonia By Dry Clay Systems. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26:258–262.
- [75] B. Armağan, M. Turan. M.S. Çelik V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Boyar Maddelerin Doğal Kil Mineraller Kullanılarak Adsorpsiyonu: Katı Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi
- [76] Bulut, Y. and Aydın, H. 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption On Wheat Shells. Desalination 194:259–267.
- [77] Vadivelan, V. and Kumar, K.V. 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk. J. Colloid Interf. Sci. 286:90–100.
- [78] Kumara, K. V. and Kumaran, A. 2005. Removal of Methylene Blue By Mango Seed Kernel Powder. Biochemical Engineering Journal 27:83–93.
- [79] Basıbuyuk, M. and Forster, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BI-N) on to Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38: 1311-1316.
- [80] Chıou, M.-S., Li, H.-Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cros Linked Chitosan Beads. Chemosphere, 50: 1095-1105.
- [81] Berthouex, P. M., Brown, L. C., 2002. Statistics for Environmental Engineers. Lewis Pub., Crc Press, U.S.A, E-Book.
- [82] Wu, C.H. 2006. Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. Journal of Hazardous Materials
- [83] Kayacan S, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tez, s.85.
- [84] Şahan A, Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tez, s.90,
- [85] Çinku, K., 2008, Aktivasyon yöntemleri ile su bazlı kıvamlaştırıcı üretiminin araştırılması, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Doktora Tezi, 324 s.
- [86] Güngör, N., 1981, Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi”, Doktora Tezi, İ.Ü.
- [87] Sabah E, Çelik M.S, 2006, Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit ile Uzaklaştırılması Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi No:1, 55-72 s.
- [88] Türkiye 12.kömür kongresi bildiriler kitabı, 23-26 may 2000, zonguldak-kdz ereğli, türkiy sulu çözeltilerden ağaçlı kömürlerinden üretilen adsorbent üzerine kobalt adsorpsiyonu