

**T.C.**  
**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE MALATYA HEKİMHAN**  
**ZEOLİTLERİNİN AKTİVASYONU VE AĞIR METAL**  
**ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

**ŞÜKRÜ UÇKUN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Prof. Dr. Musa SARIKAYA**

**MALATYA**

**HAZİRAN-2019**

**Tezin Başlığı** : Mekanokimyasal Yöntem ile Malatya Hekimhan Zeolitlerinin Aktivasyonu ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılması

**Tezi Hazırlayan** : Şükrü UÇKUN

**Sınav Tarihi** : 14.06.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Ana bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jüri Üyeleri;**

**Tez Danışmanı:** **Prof. Dr. Musa SARIKAYA** .....  
İnönü Üniversitesi

**Doç. Dr. Funda OKUŞLUK** .....  
İnönü Üniversitesi

**Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN** .....  
Fırat Üniversitesi

**Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL**  
**Enstitü Müdürü**

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğun “**Mekanokimyasal Yöntem ile Malatya Hekimhan Zeolitlerinin Aktivasyonu ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılması**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardım başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Şükrü UÇKUN

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MEKANOKİMYASAL YÖNTEM İLE MALATYA HEKİMHAN ZEOLİTLERİNİN  
AKTİVASYONU VE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

Şükrü UÇKUN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

83 + xii sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

Bu çalışma kapsamında yeraltı sularındaki ve atık sulardaki ağır metallerin (Pb, Ni ve Cd) uzaklaştırılması araştırılmıştır. Belirli bir sınır derişiminin aşılması durumunda canlı bünyesinde toksik etkiye neden olan bu tür ağır metallerin giderimi adsorban olarak kullanılan Malatya/Hekimhan bölgesinde temin edilen doğal zeolit kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada zeolit klasik bilyalı değirmende öğütülerek -150 mikron boyut altına indirilmiştir. Öğütülmüş zeolitin karakterizasyonu için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

İkinci aşamada ağır metallere oluşan sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan sentetik çözelti ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyona etki eden pH, karıştırma süresi, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi farklı parametrelerde deneyler yapılarak optimum adsorpsiyon parametreleri belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise doğal zeolitin yüzey alanı ve gözenek yapısını artırmak için gezegensel bilyalı değirmende öğütme işlemleri yapılmıştır. Öğütme 450 dev/dk'da 180 dk boyunca ve 540 dev/dk'da 120 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Akabinde adsorpsiyon deneyleri için -150 mikron doğal zeolite yapılan deney parametrelerinin aynısı gezegensel bilyalı değirmende öğütülmüş zeolit için de uygulanmıştır.

Doğal zeolit için üç ağır metalin en yüksek adsorpsiyon değerlerine pH 11'de ulaşıldığı görülmüştür. Pb için % 78, Ni için % 67 ve Cd için % 54 maksimum adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Gezegensel bilyalı değirmende öğütülen doğal zeolitlerle Pb için % 93, Ni için % 72 ve Cd için % 57 maksimum adsorpsiyon verimlerine pH 9'da ulaşıldığı görülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Hekimhan, mekanik aktivasyon, doğal zeolit, adsorpsiyon, ağır metaller, atık sular.

## ABSTRACT

Master Thesis

### ACTIVATION OF MALATYA HEKIMHAN ZEOLITES WITH MECHANOCHEMICAL METHOD AND USAGE IN HEAVY METAL ADSORPTION

Şükrü UÇKUN

Inonu University

Graduate School of Naturel and Applied Science

Department of Mining Engineering

83+ xii pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

In this study, the removal of heavy metals (Pb, Ni and Cd) from groundwater and wastewater was investigated. The removal of such heavy metals, which causes toxic effects on the body when exceeding a certain limit of concentration, was investigated by using natural zeolite, obtained in Malatya/Hekimhan region, as an adsorbent. This study was carried out in three stages. In the first stage, the zeolite was milled down to a size of -150 microns by grinding in a classical ball mill. XRD and SEM analyzes were performed for the characterization of the ground zeolite.

In the second stage, synthetic solutions of heavy metals were prepared. Adsorption tests were carried out with the prepared synthetic solution. The optimum adsorption parameters were determined by performing experiments in different parameters such as pH, mixing time, temperature and mixing speed acting on adsorption.

In the third stage, grinding operations by using planetary ball mill were carried out to increase the surface area and pore structure of the natural zeolite. Grinding with planetary ball mill was carried out at 180 rpm for 180 minutes and at 540 rpm for 120 minutes. The same experimental parameters applied to natural zeolites of -150 microns in the adsorption tests were then applied to the planetary ball milled zeolites.

For the natural zeolite, the highest adsorption values of three heavy metals were found at pH 11. The maximum adsorption efficiencies of 78% for Pb, 67% for Ni and 54% for Cd were obtained. Natural zeolites milled in planetary ball mills showed that the maximum adsorption yields were 93% for Pb, 72% for Ni and 57% for Cd at pH 9.

**KEYWORDS:** Hekimhan, mechanical activation, natural zeolite, adsorption, heavy metals, wastewater.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyerek fikirleri ile bana daima yol gösteren, deneyimlerinden yararlandığım ve her konuda benden desteğini esirgemeyen, beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Musa SARIKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın tasarımında, sonuçların değerlendirilmesi ve yorumlanması aşamalarında büyük katkı sunan Sayın Dr. İrfan TİMÜR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden esirgemeyen ve ayrıca yazım aşamasında büyük katkılarından dolayı Sayın Arş. Gör. Dr. Soner TOP'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla numunelerin getirilmesini sağlayan ve Yüksek Lisans eğitimim süresince çalışmalarımın her aşamasında bilgisine ve deneyimine başvurduğum, yol gösteren, yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen, Sayın Nilgün KIZILKAYA'ya teşekkür ederim.

Cihazların kullanımı ve diğer yardımları için Sayın Ayşegül YÜCEL'e teşekkür ederim.

Tezim süresince bana destek veren İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü'ndeki tüm hocalarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek Lisans boyunca çalışmalarımda yardımı ve desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve özellikle de annem Hafey UÇKUN'na sonsuz teşekkür ederim.

İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne FYL-2017-870 nolu proje kapsamında tezimi desteklediği için teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>SEMBOLLER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Literatür Çalışmaları .....	2
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR</b> .....	<b>5</b>
2.1. Zeolitler.....	5
2.1.1. Zeolitlerin Genel Özellikleri .....	5
2.1.1.1. Zeolitin Tanımı .....	5
2.1.1.2. Zeolitin Tarihçesi .....	7
2.1.1.3. Zeolitlerin Oluşumu .....	8
2.1.1.4. Zeolitin Yapısı .....	10
2.1.2. Zeolitin Sınıflandırılması .....	12
2.1.2.1. Doğal Zeolit Oluşumu .....	12
2.1.2.2. Sentetik Zeolit Üretimi .....	12
2.1.3. Zeolitlerin özellikleri .....	13
2.1.3.1. Zeolitlerin fiziksel özellikleri.....	13
2.1.3.2. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri .....	14
2.1.4. Zeolitin Kullanım Alanları.....	15
2.1.4.1. Adsorpsiyon Özellikleri .....	16
2.1.4.2. Katalizör Özellikleri .....	16
2.1.4.3. İyon Değişim Özellikleri .....	18
2.1.4.4. Zeolitlerin Endüstriyel Alanda Genel Kullanımı.....	18
2.1.4.4.1. Çevre Kirlilik Kontrolü.....	19
2.1.4.4.1.1. Suyun Arıtılması .....	19
2.1.4.4.1.2. Endüstriyel Atık su Arıtımı.....	20
2.1.4.4.2. Enerji.....	20
2.1.4.4.3. Tarım ve Hayvancılık .....	20

2.1.4.4.4.	Madencilik ve Metalurji.....	21
2.1.4.4.5.	Diğer Kullanım Alanları .....	21
2.2.	Ağır Metallerin Özellikleri ve Etkileri.....	21
2.2.1.	Nikel (Ni).....	24
2.2.1.1.	Nikelin Sağlık Açısından Etkileri .....	24
2.2.1.2.	Nikelin Çevreye Verdiği Zararlı Etkiler .....	25
2.2.2.	Kadmiyum (Cd) .....	26
2.2.2.1.	Kadmiyumun Sağlık Açısından Etkileri .....	26
2.2.2.2.	Kadmiyumun Çevreye Verdiği Zararlı Etkiler .....	27
2.2.3.	Kurşun (Pb).....	28
2.2.3.1.	Kurşunun Sağlık Açısından Etkileri .....	29
2.2.3.2.	Kurşunun Çevreye Verdiği Zararlı Etkiler .....	30
2.3.	Adsorpsiyon .....	31
2.3.1.	Adsorpsiyon Türleri .....	33
2.3.1.1.	Fiziksel Adsorpsiyon .....	33
2.3.1.2.	Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	34
2.3.1.3.	İyonik Adsorpsiyon.....	36
2.3.2.	Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler .....	37
2.3.2.1.	Karıştırma Hızı .....	37
2.3.2.2.	pH.....	37
2.3.2.3.	Sıcaklık .....	38
2.3.2.4.	Adsorbentın Yüzey Alanı .....	38
2.3.2.5.	Temas Süresi.....	38
2.3.2.6.	Adsorbentın Gözenek Yapısı .....	38
2.3.2.7.	Adsorbatın Çözünürlüğü.....	39
2.3.2.8.	Adsorbentın Miktarı ve Tanecik Boyutu .....	39
2.3.2.9.	Adsorbent Türleri ve Özellikleri.....	40
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>41</b>
3.1.	Materyal .....	41
3.1.1.	Kullanılan Adsorban Malzemesi .....	41
3.1.2.	Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
3.1.3.	Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aletler.....	42
3.2.	Yöntem.....	43
3.2.1.	Klasik Bilyalı Değirmende öğütme İşlemi .....	43
3.2.2.	Doğal Zeolitin Yapı Analizleri .....	43

3.2.2.1.	XRD (X-Işını Kırınım Yöntemi) Analizleri .....	44
3.2.2.2.	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizleri.....	44
3.2.3.	Mekanik Aktivasyon için Gezegenel Bilyalı Değirmende Doğal Zeolitin Öğütülmesi .....	45
3.2.3.1.	Öğütülmüş Zeolitin Yapı Analizleri .....	46
3.2.3.1.1.	XRD (X-Işını Kırınım yöntemi) Analizleri .....	46
3.2.3.1.2.	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizleri.....	50
3.2.4.	Adsorpsiyon Deneylerinin Yapım Aşamaları.....	52
3.2.4.1.	pH Değişiminin Etkisi .....	54
3.2.4.2.	Karıştırma Süresinin Etkisi .....	54
3.2.4.3.	Sıcaklık Etkisi .....	54
3.2.4.4.	Karıştırma Hızının Etkisi .....	54
3.2.5.	Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler.....	55
3.2.6.	Adsorpsiyon İşlemlerinden Elde Edilen Çözeltilerin Analizi.....	55
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>57</b>
4.1.	Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler .....	57
4.1.1.	pH'ın Etkisi.....	57
4.1.2.	Karıştırma Süresinin Etkisi .....	58
4.1.3.	Sıcaklığın Etkisi .....	59
4.1.4.	Karıştırma Hızının Etkisi .....	61
4.1.5.	Son Hacim Miktarının Etkisi .....	62
4.2.	Gezegensel Bilyalı Değirmende Öğütülmüş Doğal Zeolitin Ağır Metal Adsorpsiyon Özelliklerine Etki Eden Parametreler .....	63
4.2.1.	pH'ın Etkisi.....	63
4.2.2.	Karıştırma Süresinin Etkisi .....	66
4.2.3.	Sıcaklığın Etkisi .....	68
4.3.	Adsorbanların Optimum Adsorpsiyon Değerlerinin Karşılaştırılması .	70
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>73</b>
5.1.	Sonuçlar .....	73
5.2.	Öneriler .....	75
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>76</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>82</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Zeolitin doğal görünümü.....	6
Şekil 2.2.	Zeolitin su kanallarının nasıl kullanıldığı görünümü.....	7
Şekil 2.3.	Zeolitin genel yapısı.....	10
Şekil 2.4.	Kafes veya bal peteği görünümündeki zeolitlerin yapısı.....	10
Şekil 2.5.	SiO <sub>4</sub> veya AlO <sub>4</sub> dörtyüzlüsüne sahip zeolit yapısı .....	11
Şekil 2.6.	Dörtyüzlülerin oksijen köprüleri vasıtasıyla, çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzlemlenmeleri sonucu, tek veya çift dörtlü ve altılı dörtyüzlülerden meydana gelmiş .....	11
Şekil 2.7.	Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon ....	31
Şekil 2.8.	(a) adsorpsiyon, (b) absorpsiyon görünümü .....	32
Şekil 3.1.	Doğal zeolitin XRD grafiği.....	44
Şekil 3.2.	Doğal zeolitin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.3.	(a) Gezegensel bilyalı değirmen, havan ve bilyaların birlikte görünümü (b) etüv fırın genel görünümü .....	45
Şekil 3.4.	Gezegensel bilyalı değirmende 450 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği .....	47
Şekil 3.5.	Gezegensel bilyalı değirmende 540 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği .....	47
Şekil 3.6.	Gezegensel bilyalı değirmende 180 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği .....	48
Şekil 3.7.	Gezegensel bilyalı değirmende 270 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği .....	49
Şekil 3.8.	Gezegensel bilyalı değirmende 360 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği .....	49
Şekil 3.9.	Gezegensel bilyalı değirmende 450 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği .....	50
Şekil 3.10.	450 devir/dk'da 180 dk öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.....	51
Şekil 3.11.	540 devir/dk'da 120 dk öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.....	51
Şekil 3.12.	Adsorpsiyon deney akım şemasının özetlenmiş hali .....	53
Şekil 4.1.	pH etkisinin belirlenmesi .....	57
Şekil 4.2.	Karıştırma süresinin belirlenmesi .....	59
Şekil 4.3.	Sıcaklık etkisinin belirlenmesi .....	60
Şekil 4.4.	Karıştırma hızı etkisinin (devir/dk) belirlenmesi .....	61
Şekil 4.5.	Son hacim miktarının belirlenmesi .....	63
Şekil 4.6.	450 dev/dk'da 180 dk öğütülen zeolitte pH etkisinin belirlenmesi .....	64
Şekil 4.7.	540 dev/dk'da 120 dk öğütülen zeolitte pH etkisinin belirlenmesi .....	65
Şekil 4.8.	450 dev/dk'da 180 dk öğütülen zeolitte karıştırma süresinin belirlenmesi.....	67
Şekil 4.9.	540 dev/dk'da 120dk öğütülen zeolitte karıştırma süresinin belirlenmesi .....	68
Şekil 4.10.	450 dev/dk'da 180 dk öğütülen zeolitte sıcaklık (°C) belirlenmesi ...	69
Şekil 4.11.	540 dev/dk'da 120 dk öğütülen zeolitte sıcaklık (°C) etkisinin belirlenmesi.....	70

Şekil 4.12.	Adsorbanların optimum değerlerde pH'ların karşılaştırılması .....	71
Şekil 4.13.	Adsorbanların optimum değerlerde karıştırma sürelerin (dk) karşılaştırılması .....	71
Şekil 4.14.	Adsorbanların sıcaklık(oC) karşılaştırılması- adsorpsiyon % verim grafiği.....	72



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Zeolitlerin fiziksel özellikleri.....	14
Çizelge 2.2.	Sektörel bazda ağır metal kaynakları.....	23
Çizelge 2.3.	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farkla.....	366
Çizelge 3.1	Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kimyasal reaktifler .....	42
Çizelge 3.2.	Çalışmalarda kullanılan alet ve cihazlar .....	42
Çizelge 3.3.	Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler .....	55
Çizelge 4.1.	Adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler .....	57
Çizelge 4.2.	Karıştırma süresinin etkisini belirlemek için kullanılan parametreler .....	58
Çizelge 4.3.	Sıcaklık etkisini belirlemek için kullanılan parametreler .....	60
Çizelge 4.4.	Karıştırma adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler .....	61
Çizelge 4.5.	Sıcaklığın adsorpsiyon verimlerine etkisi işleminde kullanılan parametreler.....	62
Çizelge 4.6.	Gezegensel değirmende öğütülmüş zeolitin pH adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler .....	64
Çizelge 4.7.	Gezegensel değirmende öğütülmüş zeolitin farklı karıştırma hızlarında adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması için kullanılan parametreler.....	66
Çizelge 4.8.	Gezegensel değirmende öğütülmüş zeolitlerin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon özelliklerini belirlemede kullanılan parametreler .....	69

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<b>Ni</b>	Nikel
<b>Cd</b>	Kadmiyum
<b>Pb</b>	Kurşun
<b>T</b>	Zaman
<b>V</b>	Numune Hacmi (mL)
<b>T</b>	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>M</b>	Adsorban Miktarı
<b>Qe</b>	Adsorplanan miktarı (mg/ g)
<b>Co</b>	Çözeltilinin başlangıç konsantrasyonu
<b>Ce</b>	Çözeltilinin denge ( çıkış) konsantrasyonu
<b>Q</b>	Langmuir İzoterm Sabiti
<b>K</b>	Freundlich İzoterm Sabiti
<b>M</b>	molar
<b>Dk</b>	dakika
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	mikron
<b>NaOH</b>	Sodyum Hidroksit
<b>HCl</b>	Hidroklorik Asit
<b>AAS</b>	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
<b>XRD</b>	X Işını Difraktogramı
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>Gr</b>	Gram
<b>Kg</b>	Kilogram
<b>M</b>	Metre
<b>Mm</b>	Milimetre
<b>Cm</b>	Santimetre
<b>ml</b>	Mililitre
<b>C</b>	Santigrad
<b>Dev</b>	Devir
<b>Ppm</b>	Milyonda Bir Birime Verilen İsi

## 1. GİRİŞ

Dünyadaki teknolojik ve bilimsel gelişmelerin hızlı bir şekilde gelişmesi canlı yaşamının temeli olan ekolojik dengenin bozulmasını da beraberinde getirmiştir. Sanayileşme ve kentleşme nedeniyle ağır metallerin aşırı derecede çevreye salınması dünya çapında büyük bir sorun teşkil etmiştir. Sanayileşme alanında meydana gelen bu gelişmeler, bir yandan insanların yaşam kalitesinin yükselmesini sağlarken diğer yandan kaynakların yok olmasına; hava, su ve toprak kirliliğinin insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmasına yol açmıştır. Metaller atık sularda çoğu zaman çözünebilen, çözünemeyen, inorganik, indirgenmiş, okside olmuş, çökelmiş, adsorbe olmuş veya serbest metal formlarında bulunurlar. Endüstriyel atık sularda en fazla bulunan metaller; bakır, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, cıva ve çinkodur. Ağır metal kirliliği, hem su ortamında hem de toprakta sık rastlanılan bir sorun olup bu kirlilik sanayi tarafından üretilen atık su, maden işleme, petrokimya etkinlikleri ve metal kazanma tesisleri açısından dünya çapında endişelere neden olmuştur (Hong vd., 2019). Çevresel açıdan toksik özellik taşıyan ağır metal içerikli atık suların kaynağında bertaraf edilmesi oldukça büyük önem taşımaktadır. Doğal maddelerin, özellikle de kil minerallerinden zeolitlerin, ağır metal kirlilikleri giderme yeteneği oldukça önemlidir. Atık sulardaki ve yeraltı kaynak sularındaki ağır metal kirliliklerini gidermenin önemi gün geçtikçe artmaktadır (Uçkun vd., 2018b).

Doğada farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip klinoptilolit, şazit ve mordenit gibi 50 farklı zeolit türü vardır. Özellikle zeolit çökeltileri volkanik tüflerden, düşük dereceli metamorfik çökellerden veya bazaltik kayaların oyuklarındaki kristallerden oluşur (Önal vd., 2016). Hekimhan/Malatya zeolitlerinin temel içerikleri klinoptilolit-(Cs) ve kalsittir. Zeolit yataklarının kaynakları, derin denizlerde biriken volkanik kayaların deniz tüfü ve tüfleridir (Sarıkaya vd., 2018). Zeolitler mikro gözenekli ve alüminyumlu ve silisli minerallerdir. Zeolitler iyon değişimi, katalizör, adsorpsiyon ve ayırma gibi benzersiz ve çok yönlü özelliklerinden dolayı endüstrinin geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallerden kurşun, nikel, kadmiyum atık sularda bulunduğu için ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Ağır metallerin alkali bileşikleri oldukça toksik olmalarının yanı sıra biyolojik birikime uğrama

eğilimindedir (Uçkun vd., 2018). Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atık sularının arıtımında nötralizasyon, kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir (Marani vd., 1995). Ağır metallerin geri kazanımının ekonomik olmadığı ve kimyasal özellikleri nedeniyle kolaylıkla ayrılamadığı atık sularda ise doğal zeolit gibi seçici katyon değiştiricilerin kullanılması daha uygun olmaktadır.

Ağır metaller insan sağlığı için tehlikeli olup kanser, organ ve sinir sistemi hasarı gibi hastalıklara sebep olmakta ve ayrıca büyüme ve gelişmenin azalmasına yol açabilmektedir. Zeolitlerin kendilerine özgü adsorban özellikleri bulunmaktadır. Bu nedenle Pb, Ni ve Cd gibi ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması amacıyla Malatya/Hekimhan bölgesinde getirilen doğal zeolit ve öğütülmüş doğal zeolit ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

### **1.1. Literatür Çalışmaları**

Tatlier ve çalışma arkadaşları, zeolitin çeşitli yapısal özellikleri arasındaki ilişkilerin kapsamını belirlemek için bir araştırma yapmıştır. Deneysel su adsorpsiyon kapasiteleri ilgili çalışmalar yürütülmüştür. Sonuç olarak zeolitlerin yapısal özelliklerinin ve deneysel su adsorpsiyon kapasitelerinin bir dereceye kadar ilişkili olabileceği belirlenmiştir. Bu parametreler arasındaki ilişkiler, nispeten yüksek su adsorpsiyon kapasitelerine sahip zeolitlerin elde edilme ihtimalinin bir göstergesi olarak da görülebilir. Su en küçük moleküllerden biri olduğundan, adsorbanların istisnai ölçüde yüksek fraktal boyutlara sahip, bir başka deyişle, yüksek boyut hassasiyetine ve yüzey düzensizliğine sahip, hacimsel oranlar için oldukça geniş bir yüzey alanı ve dolayısıyla nispeten yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sağlaması beklenebilir (Tatlier vd., 2018).

Henao-Sierra ve çalışma arkadaşları, 5A zeolitin su adsorpsiyonu ve fizikokimyasal özellikleri üzerine Ag ve Ni metallerinin dahil olduğu etkiyi incelemiştir. Bunun için Ag/5A ve Ni/5A farklı oranlarda (ağırlıkça% 4, 10 ve 20) ıslak emprenye metodu ile hazırlanmıştır. Adsorbanların fizikokimyasal karakterizasyonu AAS, XRD, FTIR, FE-SEM / EDS, H<sub>2</sub>-TPR, CO<sub>2</sub>-TPD ve TGA-DSC analizleri ile yapılmıştır. Sonuç olarak 5A zeolit, farklı miktarlarda (ağırlıkça%

4, 10 ve 20) Ag ve Ni metalleriyle ıslak emdirme ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Karakterizasyon sonuçları, metallerin, kristal yapılarını ve hazırlanan tüm materyallerde morfolojik özelliklerini koruyarak 5A zeolitine farklı alanlarda uygulama alanları sağlandığını göstermiştir. Ag ve Ni metalleri, ana zeolitin fizikokimyasal özellikleri üzerinde kayda değer bir etkiye sahip olup aslında, zayıf bazik bölgelerde ve toplam bazlıkta bir azalma gözlenmiştir (Henao-Sierra vd., 2018).

Aras çalışmasında, ağır metallerin giderimini adsorpsiyon yöntemiyle araştırmıştır. Adsorban olarak kullandığı klinoptilolit, kazan külü ve volkanik tüf ile Ni giderimi adsorpsiyon yöntemiyle araştırılmıştır. Çalışma parametresi olarak pH, karıştırma hızı, sıcaklık adsorbanın uygun tanecik boyutu, uygun konsantrasyon ve adsorban miktarı seçilmiştir. Nikel için optimum şartlar belirlenmiştir. Sonuç olarak klinoptilolit için %99,22, kazan külü için %98,70 ve volkanik tüf için %95,56 giderim verimleri elde edilmiştir (Aras, 2010).

Obaid ve çalışma arkadaşları, kobalt, çinko ve manganezin sulu çözeltilerden doğal zeolitlerle uzaklaştırılmasını toplu yöntem kullanarak incelemişlerdir. Solüsyondaki ağır metal iyon konsantrasyonları, 50 ila 400 mg/L arasında kullanılmıştır. Metal iyonları için doğal zeolitlerin ekstraksiyon verimi düşük konsantrasyonda daha yüksek gözlenmiştir. Sonuç olarak tüm ağır metal iyonları için Mordenitenin ekstraksiyon etkinliği Stilbiteden ve Hölanditten daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar açıkça Mordenite'nin  $Co^{2+}$  içeriğini azaltmak için kullanılabilceğini göstermiştir. Bu zeolitler  $Mn^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırmak için daha az elverişlidir. Doğal zeolitlerin  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabilceği kanıtlanmıştır (Obaid vd., 2018).

Zanin ve çalışma arkadaşları, adsorban olarak doğal klinoptilolit zeoliti kullanarak atık sulardan krom, demir ve bakır ağır metallerinin giderimini araştırmıştır. Sonuç olarak her bir metal için yapılan deneylerde % 95,4 demir, % 96 bakır ve % 85,1 krom giderme verimi elde edilmiştir. Her metal için gerçekleştirilen kinetik deneyler,  $Fe > Cr > Cu$  sırasını takiben farklı iyonların seçiciliğinin değiştiğini göstermiştir (Zanin vd., 2017).

Wang ve çalışma arkadaşları, doğal zeolit kullanarak sudaki beş ağır metalin giderimini araştırmışlardır. Doğal zeoliti TEM, SEM, XRD ve BET ile karakterize etmişlerdir. Ağır metal kanyonları ( $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ) kullanarak zeolit ile adsorpsiyon yöntemi denenmiştir. Yüksek giderim oranları  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$  için sırasıyla, % 99, % 98, % 98, % 98 ve % 97 olarak belirlenmiştir. En yüksek gideri Pb ile sağlanmıştır (Wang vd., 2019).

Nguyen ve çalışma arkadaşları, beş ağır metalin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için demir kaplama içermeyen bir Avustralya zeoliti kullanmışlardır. Toplu çalışmada pH 6.5 ve iyonik kuvvet 10'da ağır metallerin Langmuir adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermiştir. Bu difüzyon modeline uygun veriler, adsorpsiyonun ayrıca partikül içi difüzyon tarafından da yönetildiğini göstermiştir. pH 6,5'de hem Avustralya zeoliti hem de diğer zeolit kolonları için metallerin Langmuir adsorpsiyon kapasitesi  $Pb > Cu > Cd > Cr, Zn$  sırasıyla belirlenmiştir. Kolon adsorpsiyon kapasitesi,  $Pb > Cd >$  sırasını takip etmiştir. Kullanılan Avustralya zeoliti ve diğer zeolit kolonlarının 0.1 M HCl ile liçi sonucu adsorbe edilen metallerin büyük bir kısmı zlmştir. Avustralya zeolitinden % 10 Fe elde edilmiştir. Bununla birlikte, muhtemelen HCl'nin asidik koşullarında bazı demir kaplamaların çözünmesinden dolayı adsorpsiyon kapasiteleri ikinci adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde özellikle Avustralya zeolitleri için dşmştir (Nguyen vd., 2015).

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

### 2.1. Zeolitler

#### 2.1.1. Zeolitlerin Genel Özellikleri

##### 2.1.1.1. Zeolitin Tanımı

Zeolitler, kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen içeren mikro gözenekli inklüzyonlardır ve gözeneklerinde katyonlar ve su bulunur. Silis ve alüminyum atomları, birbirine ortak bir oksijen atomu ile tetrahedral bağlanmıştır. Zeolit yapısında kanal oluşturan geniş boşluklar vardır. Bu kanallar iyonların ve moleküllerin zeolit yapıdan kolayca geçmesini sağlar. Zeolitler, bu özelliği ile "**moleküler elekler**" olarak bilinir (Gülen vd., 2012).

Başka bir tanımında ise "Zeolit" kelime olarak "kaynayan taş" anlamına gelen ve volkanik killerin su ortamında değişime uğramasıyla milyonlarca yıl önce oluştuğu varsayılan doğal minerallerdir. Zeolit kelimesi iki Yunanca kelime "zeo" = boil & "lithos" = stone; kaynamış taşlar anlamına gelmektedir (Weckhuysen ve Yu, 2015).

Zeolitler birbirine oksijen atomları ile bağlanmış, dörtüzlü  $AlO_4$  ve  $SiO_4$ 'in bir ağ yapısı oluşturması ile meydana gelmiş alümina silikatlarıdır (Soylu ve Gökkuş, 2017) ve bal peteğine benzeyen bir yapısı bulunmaktadır. Bu yapısından dolayı zararlı atıkları, ağır metalleri, vücuttaki zararlı maddeleri, radyasyonu ve toksinleri yani zehirleri kendi içine haps etmeye başaran gözenekli bir malzemedir.

Zeolitler volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşan minerallerdir. Kısaca klino olarak da bilinen klinoptilolit doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir. Ülkemizde bu çeşidin kaynağı oldukça fazladır (Anonim, 2019a).

Doğal olarak oluşan zeolit, milyonlarca yıl önce aşırı ısıtılmış volkanik külün (cam) mineral zengini göl ve deniz suyu ile etkileşiminden kaynaklanan volkanik faaliyetlerden oluşan bir mineral kayadır (Anonim, 2019c). Zeolit kelimesi ilk kez İsveçli bir mineralog olan Cronstedt tarafından 1756'da boraks incisi testi

(borax bead test) ile tanımlanmıştır. Belirli silis minerallerinin davranışlarını ifade etmek amacıyla bu terim kullanılmıştır.

Zeolitler, iyon değişimi ile sıvı akışkanlardan ayrılabilen çeşitli metal katyonları yüksek bir seçicilikle tutarlar. Doğal zeolitler içme suyu ve atık sulardan ağır metal katyonlarının (Pb, Cu, Cd, Zn, Co, Cr, Mn ve Fe; Pb, Cu) yüksek bir seçicilikle ayrılmasını sağlarlar (Anonim, 2019a).



Şekil 2.1. Zeolitin doğal görünümü (Anonim, 2019d)

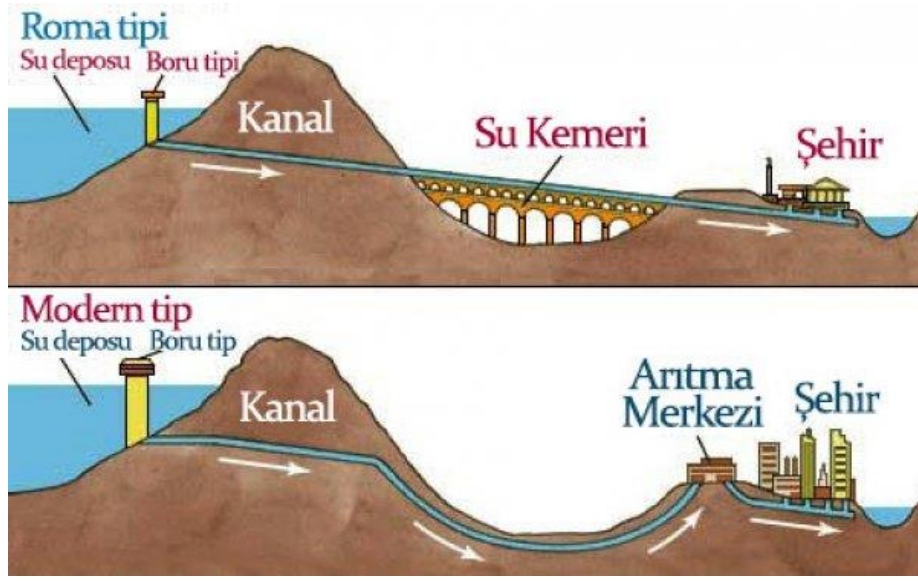
Dünyada hayvan sağlığı, gübrelerin verimini artırma, hayvanları mikrotoksinlerden arındırma, atık suların temizlenmesi, akvaryum arındırma, radyasyondan arındırma vb. gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

Zeolitler, çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstriyel hammadde kaynakları içerisinde kullanım alanları hızla yaygınlaşan, son yıllarda teknolojik gelişmelerin paralelinde ileri teknoloji ürünlerinin üretiminde de önemli bir yer kazanan, ekonomik değere sahip mineral türleridir. Bir zeolit minerali, üç boyutlu kafes yapısına sahip kristalin halde bulunan bir alüminyum silis olarak tanımlanabilir. Bu kafes yapısı ile zeolit mineralinde moleküler çapta eş boyutlu gözenekler oluşmakta ve olağanüstü bir yüzey alanı ortaya çıkmaktadır.

Gözenekli yapı ve geniş yüzey alanına sahip üç boyutlu bu kafes yapısı zeolit minerallerine teknolojik ve ticari önem kazandıran özelliklerin başında gelmektedir.

### 2.1.1.2. Zeolitin Tarihçesi

Zeolit ilk olarak su kemerlerinde suyu filtrelemek amacıyla Eski Romalılar tarafından kullanılmıştır. Çin’de geleneksel Çin tıbbi formülasyonlarında yüzyıllardır kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Zeolitin su kanallarının nasıl kullanıldığının görünümü (Anonim, 2019c)

1756'da, **Axel Fredrik Cronstedt** adlı İsveçli bir mineralog tarafından, zeolitler alkali ve alkali toprakların hidratlanmış alüminyum silislerinden oluşan yeni bir mineral sınıfı olarak resmen tanınmıştır. Suyun buharlaşması ve zeolitin hızlı su kaybı nedeniyle kaynaması gibi görüldüğü için bu mineral buharının salındığını gözlemlenmiştir (Weckhuysen ve Yu, 2015; Iijima, 1980).

Zeolit, 1950'lerde ABD'de ticari olarak keşfedilmiştir. 1970'lerde, atık su amonyak ve radyoaktif malzemelerin arıtımında kullanılmıştır. Mineralin şaşırtıcı filtrasyon ve emme kabiliyeti arttıkça insanlar Avrupa ve ABD'deki havuzlarda kullanmaya başlamışlardır. 1980'lerden bu yana zeolit birçok farklı uygulamada kullanım için tanımlanmıştır ve bu nedenle çok değerli bir ürün haline gelmiştir.

- M.Ö – Romalılar tarafından su kemerlerini ve bina yapımını saflaştırmak için kullanılırdı.
- 1755 - İsveçli bir mineralog Axel Fredrick Cronstedt tarafından yeniden keşfedildi.
- 1960'lar - Avrupa ve ABD'deki bilimsel çevrelerde zeolitten bahsedilmeye başlandı.
- 1970'lerde - Atık sulardan amonyak gideriminde kullanıldı.
- 1979 - Three Mile adası radyoaktivitesinin gideriminde kullanıldı.
- 1980'lerde - Önce Avrupa'da sonra da ABD'de havuz suyunu temizlemek için kullanıldı.
- 1986 – Çernobil'de, radyoaktivite giderimi için kullanıldı.
- 1990'lı yıllarda - Tarımda, sığır ve kümes hayvanlarında ve insan vücudunu detoksifiye etmek için bir ek olarak satılmaya başlandı.
- 2011 - Fukushima, Japonya radyoaktivite giderimi için kullanıldı (Anonim, 2019c).

### 2.1.1.3. Zeolitlerin Oluşumu

Zeolitler mineraller olarak ortaya çıkar ve dünyanın pek çok yerinde yoğun olarak çıkarılmaktadır. Diğerleri sentetiktir ve belirli kullanımlar için ticari olarak üretilirler veya daha fazla bilgi edinmeye çalışan bilim adamları tarafından üretilirler. Hemen hemen tüm doğal zeolitler, volkanik lav akışlarının oyuklarında meydana gelir (Khodayar ve Franzson, 2007). (Murata vd., 1987) zeolitlerin diyajenetik kaya-su reaksiyonları-tortulların veya mevcut tortul kayaların değişiminin kaya oluşumu sırasında ve sonrasında farklı bir tortul kayaya neden olduğu reaksiyonlardan oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Bu reaksiyonlar ayrıca diğer ikincil minerallerin üretilmesine de yol açmıştır. Volkanik molozların bu metamorfozu, tabakalar halinde zeolitlerin veya fasiyes adı verilen “zeolit bölgelerinin” üretilmesine yol açmıştır (Weisenberger ve Selbakk, 2009). Oluşan zeolit türü çeşitli faktörlerle belirlenir.

Bunların arasında şef, lav veya kül olsun, suya ulaşan volkanik madde formundadır. İlgili su türü (deniz suyu, tatlı su gölleri, yeraltı suları veya tuzlu sığ göller olsun), suyun kalitesinden ve içerdiği iyonların türü ve konsantrasyonu ile birlikte çok önemli bir rol oynar (Morris vd., 2012).

Zeolitler, sertleşmiş lavlarda ya yüksek ısı akışına sahip bölgelerde aktif jeotermal sistemlerden kaynaklanan diyajenez sırasında, lav yığınının gömülü metamorfizması sırasında ya da kıtasal bazallerin hidrotermal değişimi sırasında oluşur. Zeolitler bu yerlerde çok düşük dereceli metamorfizma sonucu oluşur (Liou vd.,1985; Thompson, 1971). Diğerleri metamorfik bölgelerde oluşurken, bazıları ise ancak zorlukla metamorfik olarak adlandırılacak ince ısı ve basınç koşulları altında oluşur (Pe-piper, 2000). Mordenit mineralinin ilk olarak bulunduğu Kanada'daki küçük Morden topluluğunun adını taşıyan bir zeolit olarak daha önce inanıldığı gibi metamorfik prosesler yerine alkali göl sularının hidrotermal sirkülasyonu yoluyla oluştuğu ileri sürülmüştür.

Sıcaklık, jeolojik konum, su/kül oranı gibi zeolitlerin oluşumundaki değişiklikler, bileşimlerine benzersiz özellikler katar (Şener, 2013). Neredeyse 50 farklı türde doğal mineral formunda zeolit türü bulunmaktadır (Önal vd., 2016). Clinoptilolite sınai boyutta en yaygın kullanılan ve ticari olarak temin edilebilen türlerdir. Doğal zeolit yataklarının oluşumu ortamlarına göre beş gruba ayrılabilir.

1. Tuzlu (kapalı) göllerde biriken ve göl suyu ile reaksiyona neden olan volkanik madde birikintileri.
2. Tatlı veya tuzlu açık göllerde volkanik madde birikimi ve göl suyuyla kimyasal reaksiyon sonucu oluşan rulmanlar.
3. Kıyıdaki veya derin deniz ortamındaki volkanik madde birikintileri ve deniz suyu ile reaksiyona neden olanlar.
4. Düşük sıcaklıktaki metamorfizmanın bir sonucu olarak, Al-Si çökeltilerinden veya volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları.
5. Hidrotermal veya kaplıca suyunun Al-Si materyali üzerine etkisi ve bu maddenin parçalanması sonucu oluşanlar.

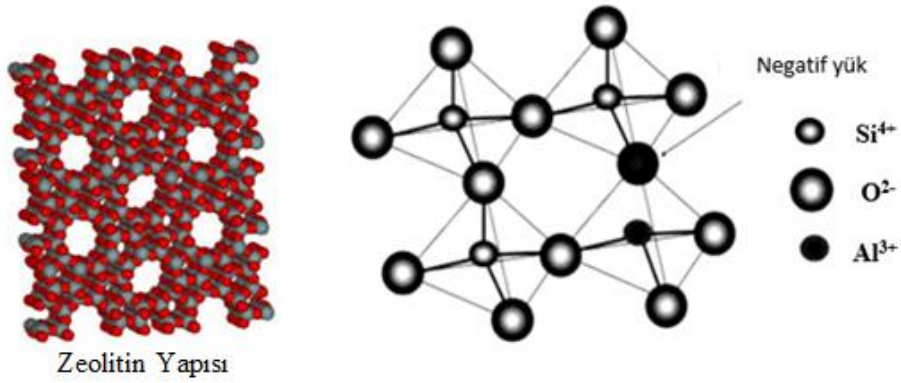
Genel olarak, deniz veya lakrin ortamlarında meydana gelen, 2. zaman yatakları arasında gözlenen ve kökeni volkanik olarak belirlenemeyen zeolit yatakları da bulunmaktadır (Anonim, 2019d).

#### 2.1.1.4. Zeolitin Yapısı

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin sulu (hidratlanmış) alüminosilikat kristalleridir ve genel formülleri aşağıdaki gibidir:

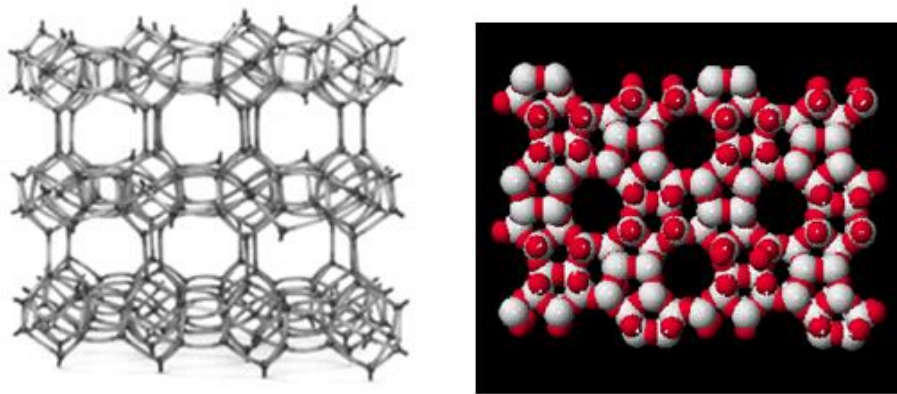


"M", Na, K, Ca, Ba gibi katyonik alkali ve toprak alkali metalleri temsil eder. "n", katyon değeridir ve "y", yapı formülünde birim hücrede bulunan su miktarıdır. "x", iskelet formundaki silikon sayısıdır ( Anonim, Steemit, 2019).



Şekil 2.3. Zeolitin genel yapısı (Anonim, 2019d)

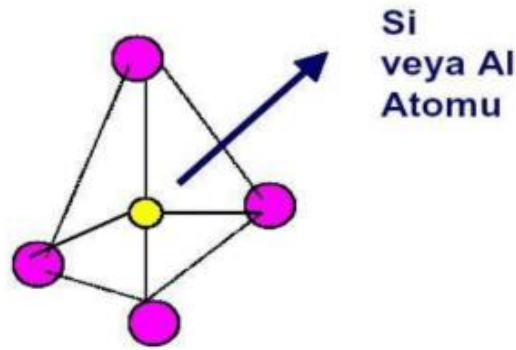
Zeolitlerin bal peteği veya kafes yapısı 2-12 Å arasında kanal veya boşluk boyutuna sahiptir. Katyonlar zeolite zayıf bağlarla bağlı olduklarından, iyonları kolaylıkla değiştirebilmekte, bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır.



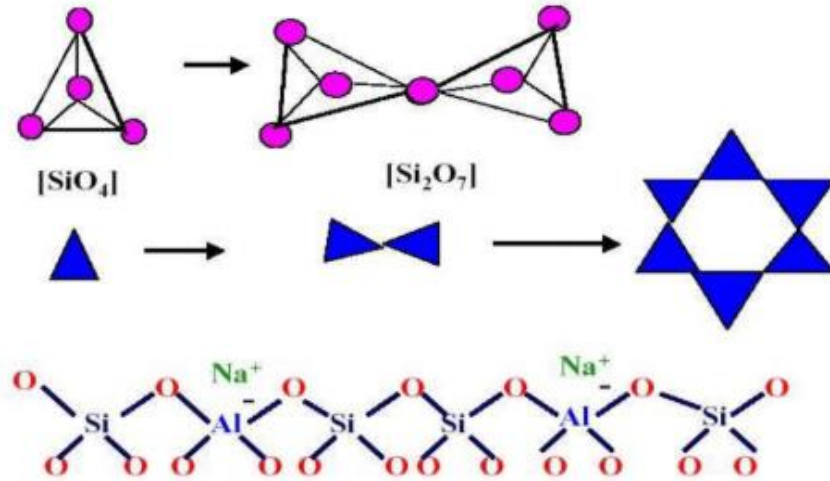
Şekil 2.4. Kafes veya bal peteği görünümündeki zeolitlerin yapısı (Anonim, 2019b).

Gözenekli zeolit, su moleküllerine potasyum ve kalsiyum iyonlarına ve ayrıca çeşitli pozitif yüklü iyonlara ev sahipliği yapar, ancak gözeneklere uyacak şekilde yalnızca uygun moleküler boyutta olanlar, "eleme" özelliğini yaratarak kabul edilir. Düzenli ve tekrarlanabilir yapıları nedeniyle öngörülebilir bir şekilde davranırlar.

Zeolitin yapısında temel yapı birimi  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüsüdür. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları, köşelerde ise O atomları vardır.



Şekil 2.5.  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüsüne sahip zeolit yapısı (Doğan 2013).



Şekil 2.6. Dörtyüzlülerin oksijen köprüleri vasıtasıyla, çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzlemlenmeleri sonucu, tek veya çift dörtlü ve altılı dörtyüzlülerden meydana gelmiş (Doğan 2013).

## **2.1.2. Zeolitin Sınıflandırılması**

### **2.1.2.1. Doğal Zeolit Oluşumu**

Doğal zeolitlerin çoğu, volkanik faaliyetin bir sonucu olarak oluşur. Volkanlar patladığında, magma (toprağın içindeki erimiş kaya) yer kabuğunu kırar ve gaz, toz ve kalın kül ile birlikte lav şeklinde akar. Volkanlar normalde tektonik plakaların ayrıldığı veya yaklaştığı yerlerde meydana gelir. Bu tür yerlerin bir adada veya bir okyanusa yakın olduğu durumlarda, dışarı atılan lav ve kül genellikle denize akar. Denize ulaştığında, sıcak lav, su ve denizden gelen tuz, binlerce yıl boyunca zeolitler olarak bilinen kristal katıların üretimine yol açan reaksiyonlara maruz kalmaktadır (Gennaro vd., 2000; Weckhuysen ve Yu, 2015).

Isıtmada kaybolan su molekülleri, zeolitlerin kristal yapısında bulunan gözeneklerde ve boşluklarda (0,3 nm ila 1,0 nm arasında değişen boyutlarda) adsorbe edilmiştir (Fischer, 2015). Bu boşluklar, her biri bir katyon çevreleyen dört O atomundan oluşan, genellikle Si olan, bağlı tetrahedral çerçevesiyle karakterize edilen yapısal zeolit kompozisyonundan kaynaklanır (Coombs vd., 1997; Hashimoto, 2003 ve Valdés vd., 2006).

Zeolitlerin ısıtılması veya kurutulması, zeolite "moleküler elek" denilen ve adsorban özellikler veren yüksek boşluk hacimlerine neden olur. Moleküler elekler, sadece belirli bir büyüklükteki moleküllerin (gözenek boyutuna eşit veya daha küçük) giriş kanallarından geçmesine izin verirken, gözenek boyutundan daha büyük olan moleküller hariç tutulur. Susuz kaldıktan sonra, kanal açıklıklarından geçebilecek kadar küçük gaz veya sıvı moleküller, iç zeolit yapısına sorulabilir, oysa daha büyük moleküller hariç tutulur (Byrappa ve Yoshimura, 2001).

### **2.1.2.2. Sentetik Zeolit Üretimi**

1862'de St Claire Deville tarafından iddia edilen levinit sentezi ile geriye doğru izlenebilir çünkü ürünleri tam olarak tanımlamak ve karakterize etmek için hiçbir güvenilir yöntem yoktu. Ancak, zeolit sentezinin kökeni, 1940'ların sonlarında başlayan Richard Barrer ve Robert Milton'ın çalışmalarından evrimleşmiştir. Robert Milton, daha hafif koşullar altında reaksiyonları gerçekleştirmek için taze çökelmiş alüminyum silikat jellerini kullanan ilk kişidir. Bu, A ve X zeolitlerinin

keşfedilmesine neden olmuştur (Milton vd., 1989). Başlangıçta, zeolitlerin sentezi, sadece inorganik reaksiyonları kullanılmasını gerektirdi ancak, 1961'de, silika bakımından zengin fazların (yüksek silika zeolitler) keşfedilmesine neden olan dörtlü amonyum katyonlarını içerecek şekilde genişletildi. Daha sonra, daha fazla sentetik zeolit keşfedilmiştir (Baerlocher vd., 2001) ayrıca zeolit benzeri veya zeolitle ilgili malzemeler (Szostak, 1989) mikro gözenekli alüminyum ve galyum fosfatlar ( $AlPO_4$  ve  $GaPO_4$ 'ler) ile temsil edilmektedir.

Zeolit sentezini anlamaya çalışmaların günümüze kadar sürdürülmeye devam edilmiştir. Bunun nedeni yeni malzemelerin keşfi, sentetik prosedürlerdeki gelişmeler, teorik modelleme yöntemlerinde yenilikler ve özellikle de reaksiyon mekanizmalarının araştırılması ve ürünlerin karakterizasyonu için yeni tekniklerin geliştirilmesidir.

### **2.1.3. Zeolitlerin özellikleri**

Zeolitler fiziksel ve fizikokimyasal yanı sıra katalizör özellikleri arasındaki ilişkileri belirlemek için, zeolitlerin yapısal, kimyasal ve katalizör özelliklerini bilmek önemlidir. Zeolit karakterizasyonunda çeşitli standart teknikler kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı zeolitlerin yapısını ve saflığını belirlemede kullanılan XRD (X-ışını kırınımıdır). Diğerleri ise temel bileşimi analiz etmek için kullanılan XRF (atomik absorpsiyon spektrometresi), gözenek sistemini incelemek için BET analizi, IR-spektroskopisi, tipik olarak asit bölgelerini karakterize etmek için adsorbe edilmiş gözenekli molekülleri kullanılarak, SEM (elektron mikroskobu taraması) zeolit kristalitlerinin boyut ve morfolojisinin belirlenmesi için kullanılır. Bu cihaz yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu kullanılır (Schüth, 2005).

#### **2.1.3.1. Zeolitlerin fiziksel özellikleri**

Zeolitler doğada büyük miktarda ve oldukça saf rezervler halinde bulunmaktadır. Zeolitlerin doğada oluşumu 15-20 cm'ye kadar olabilmektedir. Zeolitlerin gözenek boşluklu boyutları yapılarından ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri sahip önemli yapıları bulunmaktadır. Zeolitler sodyum ve kalsiyumlu olanlar çok daha yaygındır. Çizelge 2.1. de zeolitlerin fiziksel özellikleri görülmektedir (Sabah, 1997).

Çizelge 2.1. Zeolitlerin fiziksel özellikleri (Sabah, 1997).

Özellik	Aralık
Görünüm	Tebeşir görünümde, haifif yumuşak tabakalı
Gözenek Boyutları	2.2-8 Å
Gözenek Hacmi	% 15-50
Yoğunluk	2.0-2.4 g/cm <sup>3</sup>
Sertlik	3.5-5.5
Renk	Sarımsı kahvereng, açık yeşil
Yapı	Işınsal, iğnemsiz ve lifsi
Yüzey alanı	900 m <sup>2</sup> /gr'a kadar
Su Afinitesi	Hidrofilik-Hidrofobik
Isıl Kararlılık	500-1.000 °C
Su Kapasitesi	< %1- ağırlığın ~ %25

Zeolitler düşük kırılma indislidir. Bu nedenle renksiz, beyaz, bazen sarı kahverengi ya da demir hidroksit kirliliğine bağlı olarak kırmızı renkte olabilirler. Her zeolit için değişebilir iyonlarına bağlı olarak farklı renkler söz konusu olabilmektedir. Örneğin birçok kobalt zeoliti kuru iken mavi, ısıtılınca ise leylak-kırmızı renktedir (Tsitsishvili vd., 1992).

### 2.1.3.2. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri

Zeolitler alüminyum-silis yapısında olup kuvars ve feldspat gibi tektosilikat ailesinin bir üyesidir. Zeolitlerin bazı dörtyüzlerinde Si<sup>+4</sup> değerlikli ve Al<sup>+3</sup> değerleri vardır. Bu yüzden bir pozitif yük eksiktir. Bu eksiklik kanallarla giren Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup> ve Ba<sup>+2</sup> gibi alkali ve toprak alkali katyonlarla dengelenir (Flanigan ve Mumpton, 1981). İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen zeolitlerin ampirik olarak;



şeklinde ifade edilmektedir.

Burada M bir alkali kation olup genellikle  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$  nadiren lityum olmaktadır. M (+2) değerlikli ise bir toprak alkali olup genellikle  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  nadiren  $\text{Ba}^{+2}$  veya  $\text{Si}^{+2}$  'dir. a ve b ise birimde bulunan  $(\text{AlO}_4)^{-3}$  ve  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  dörtyüzlülerinin miktarını belirtmektedir (Flanigan ve Mumpton, 1981). Sedimanter kayaçlardaki zeolitlerle, hidrotermal zeolitlerin kimyasal bileşimleri farklıdır. Mikrokristalin sedimanter klinoptilolitler, boşluklardaki höylanditlerden alkali ve silis bakımından daha zengindir (Gottardi, 1986).

#### 2.1.4. Zeolitin Kullanım Alanları

Gözenekli malzemelerin özellikleri hem gözenek yapılarına hem de çerçevenin kimyasına bağlıdır. Zeolitler gibi son derece spesifik kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip malzemeler için sürekli artan talepler, bilim insanlarına eşsiz yapıları olan yeni gözenekli malzemeler yapma konusunda ilham vermiştir (Conradsson vd., 2000).

Yıllar geçtikçe, zeolitler esneklikleri ve uyarılabilirlikleri nedeniyle araştırmacılar ve bilim insanları arasında büyük ilgi görmüştür. 1756'da Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedildikten sonra, zeolitlerin iyi adsorpsiyon, iyon değiştiriciler ve moleküler elekler olduğu tespit edildi. Özellikle zeolitlerin moleküler elek özellikleri sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolitler, düz zincirli hidrokarbonların dallı zincirli hidrokarbonlardan ayrılmasında (Boettinger ve Ming, 2002), kimyasal sensörlerden (Bento Ribeiro vd., 2015) endüstriyel proses kontrolünde, çevresel ve iç hava kalitesinde izleme, atık ve otomatik egzoz kontrolünde, tıbbi izlemede (Byrappa, K. and Yoshimura, 2001), hava ayrıştırma (Kosinov vd., 2016) ve ağır metallerin (Ackley vd., 2003) çıkarılmasından kullanılarak bahsetmek mümkündür. Zeolitler çevresel, bilimsel, endüstriyel ve günlük problemleri çözmeye çeşitli uygulamalar bulmaya devam ediyor. Yararları ve kimyadaki uygulamaları (ve günlük yaşam) bu bölümde ele alınmaktadır.

Doğal zeolit, suyun filtrasyonu için kullanılabilen yeni ve çok iyi bir doğal filtre aracıdır. Daha az bakım gerektiren daha saf su ve daha yüksek verim oranları vererek, kum ve karbon filtrelere üstün performans sunar. Kum üzerinde birçok avantaja sahiptir ve normal bir kum filtresinde doğrudan kumun yerine kullanılabilir. Zeolitlerin endüstriyelde alanda üç ana kullanımını vardır; Adsorpsiyon, katalizör ve iyon değişimi özelliği bulunmaktadır (Anonim, 2019b).

#### **2.1.4.1. Adsorpsiyon Özellikleri**

Adsorpsiyon ve ayırma, zeolit kristallerinin yüzeyinde gerçekleşen kromatografik işlemlere dayanır ve hem adsorbent yüzeyi boyunca çeşitli bileşiklerin farklı geçiş hızları, hem de yüzeyle etkileşimlerinin yoğunluğundaki çeşitlilik nedeniyle adsorban etkiler nedeniyle belirlenir (Guisnet ve Glison, 2002).

Katyon içerikli zeolitler, suya yüksek eğilimleri nedeniyle kurutucular olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar ve ayrıca moleküllerin metal iyonları ile elektrostatik etkileşimlerine dayanarak farklılaştığı gaz ayırma uygulamalarını bulurlar. Tersine, hidrofobik silika zeolitleri tercihen organik çözücülerini emer. Zeolitler böylece büyüklük, şekil ve kutupluluk farklılıklarına göre molekülleri ayırabilir.

Zeolitler, çeşitli malzemeleri emmek için kullanılır. Bu, kurutma, saflaştırma ve ayırmadaki uygulamaları içerir. Suyu çok düşük kısmi basınçlara çıkarabilir ve sudaki ağırlığının %25'inden daha fazlasına sahip, çok etkili kurutuculardır. Uçucu organik kimyasalları hava akımlarından, ayrı izomerlerden ve gaz karışımlarından uzaklaştırabilirler. Zeolitlerin yaygın olarak kullanılan bir özelliği gaz ayrıştırma özelliğidir. Zeolitlerin gözenekli yapısı, belirli boyutlara sahip molekülleri "elemek" ve gözeneklere girmelerini sağlamak için kullanılabilir. Bu özellik, gözeneklerin etrafındaki kationların büyüklüğünü ve sayısını değiştirerek yapıyı değiştirerek ince ayar yapılabilir (Anonim, 2019b).

#### **2.1.4.2. Katalizör Özellikleri**

Zeolitler, iç boşluklar içinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar için katalizör görevi görme yeteneğine sahiptir. Temel olarak, zeolitler, onları katalizörlerin hazırlanması için başlangıç materyali olarak özellikle uygun yapan iki özelliğe sahiptir (Weitkamp ve Puppe, 1999).

1. Bunlar kation değiştiricilerdir, bu nedenle kristalize gözenek sistemlerine farklı katalitik özelliklere sahip çok çeşitli kationlar sokmak mümkündür, bu da farklı katalitik özellikler yaratma imkanı sunar, örneğin; asit veya metal katalizör reaksiyonlarda;

2. Zeolitler, basit moleküllerin boyutlarıyla aynı sırada gözenek boyutlarına sahip kristal gözenekli malzemelerdir. Bu nedenle, belirli bir gözenek sisteminin şekli ve boyutuna sahip olduğunu gösterdiğinde moleküler eleme özelliklerine sahiptirler.

Zeolitlerde şekil seçici kataliz durumunda, katalitik olarak gerçekleştirilen reaksiyonların seçiciliğini kontrol etmek için her iki özelliğin kombinasyonu kullanılır.

Zeolitlerin katalizörler olarak kullanılması, birçok kolaylığa sahiptir. Çünkü daha kolay ve düşük maliyetle geri kazanılabilir daha az atık ve daha az yan ürüne yol açar. Çoğu zaman da daha yüksek aktivite ile çalışır, birkaç katalitik basamağı birleştirir, içinde kullanılan homojen katalizörlerin ikame edilmesi ile çevre kirliliğini azaltır geleneksel kimya endüstrisi mineral asitler, tuzlar ve ağır metaller kullanılır.

İskeletine bağlı protonları çok yüksek asitliğe neden olan hidrojen değişimli zeolitler, ham yağ kırılması, izomerizasyon ve yakıt sentezi de dahil olmak üzere birçok organik reaksiyonda kullanılmaktadır. Zeolitlerin yüksek seçiciliği nedeniyle, bir dizi rafineri dönüşümü için genellikle en verimli ve uygun maliyetli yöntemdir (Guisnet ve Glison, 2002; Weitkamp ve Puppe, 1999).

Zeolitler, petrokimya üretiminde çoğunlukla çevre dostu olmayan katalizörlerin yerini alan bir uygulama bulur ve artırır. Zeolit katalizörleri tipik olarak daha az safsızlık verir, daha yüksek kapasiteye sahiptir, daha yüksek birim verimi verir ve daha yüksek seçicilik sağlar. Geçmişte kullanılan daha tehlikeli asit katalizörlerinin aksine, zeolitler tehlikesiz ve yenilenebilirdir. Örneğin; katı fosforik asit, hidroflorik asit, vb.

Zeolitler, organik molekülleri içeren birkaç önemli reaksiyon için katalizör olarak oldukça faydalıdır. Bunlardan en önemlisi çatlama, izomerizasyon ve hidrokarbon sentezidir. Zeolitler, asit baz ve metal kaynaklı reaksiyonlar dahil olmak üzere çeşitli katalitik reaksiyonlar yelpazesini destekleyebilir. Zeolitler ayrıca asit katalizörler olabilir ve aktif metaller veya reaktifler için destek olarak kullanılabilir. Zeolitler, ya geçiş durumu seçiciliği ya da moleküler çap temelinde rekabet eden

reaktanların dışlanması ile şekil seçici katalizörler olabilir. Ayrıca oksidasyon katalizörleri olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar, zeolit gözenekleri içinde gerçekleşebilir ve bu daha fazla ürün kontrolüne olanak tanır.

Zeolitler, katalitik çatlama en büyük kullanıma sahiptir. Ayrıca hidroizomerizasyon, hidro parçalama ve aromatik işlemede rol oynarlar. Zeolitlerin güçlü asitliği hidrokarbon işlemede rol oynar. Bunun yanı sıra, izomerizasyon reaksiyonları, nükleofilik süstitüsyon ve ekleme vb. gibi ince kimyasalların ve organik ara maddelerin sentezinde artan kullanım bulmaktadırlar (Anonim, 2019b).

#### **2.1.4.3. İyon Değişim Özellikleri**

Zeolit gözenekleri içindeki hidratlanmış katyonlar, zeolit çerçevesine gevşek bir şekilde bağlanır ve sulu ortamdayken diğer katyonlarla kolayca değişebilir. Bunun uygulamaları su yumuşatma cihazlarında ve zeolitlerin deterjan ve sabunlarda kullanılmasında görülebilir. Zeolitler için en büyük hacim kullanımı, fosfatları su yumuşatıcı olarak değiştirdikleri deterjan formülasyonlarıdır. Bunun zeolit içindeki sodyumun, suda bulunan kalsiyum ve magnezyum ile değiştirilmesini sağlarlar. Radyoaktif iyonları kirli sudan çıkarmak bile mümkündür (Anonim, 2019b).

Zeolit özellikleri, zeolitlerin su yumuşatma veya "bina", hayvansal gıda takviyesi ve atık su arıtımında kullanıldığı deterjan endüstrisi gibi çeşitli uygulamalarda doğrudan kullanılmaktadır (Townsend ve Coker, 2001).

Zeolit A,  $Ca^{2+}$  için seçiciliğe sahiptir, böylece benzersiz bir avantaj sağlar. Ayrıca,  $Cs^+$  ve  $Sr^{2+}$  radyoizotoplarının iyon değişimi yoluyla çıkarılmasında doğal zeolitler kullanılabilir (Payra ve Dutta, 2003).

#### **2.1.4.4. Zeolitlerin Endüstriyel Alanda Genel Kullanımı**

Zeolitlerin temel fiziksel ve kimyasal özellikleri, iyon değişim kabiliyeti, moleküler elek yapısı, silis içeriği, sedimanter zeolitlerde açık renk, küçük

kristallerin açıklık ve gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli sanayi alanlarında kullanılmasına neden olmuştur. Doğal zeolitlerin bu özelliklerinden bir veya daha fazlasının son yıllarda önemli endüstriyel hammadde durumuna gelen kullanım alanları, çevre kirlilik kontrolü, enerji, tarım, hayvancılık, madencilik-metalurji ve diğer gibi beş ana alanda toplanabilir (Anonim, 2019d).

#### **2.1.4.4.1. Çevre Kirlilik Kontrolü**

Zeolit mineralleri, iyon değişimi ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu amaçla, zeolitler atık sudaki radyoaktif atıkların taşınmasında, metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin atık sularda adsorpsiyonunda, baca gazlarının adsorpsiyonunda, yağ dökülmelerinin temizlenmesinde, atık depolanmasında ve oksijen üretiminde kullanılır (Anonim, 2019d).

#### **2.1.4.4.1.1. Suyun Arıtılması**

Zeolitlerin ilk kullanımı, 1777'de Fontana ve Scheele tarafından adsorban olarak kullanılmalarıydı. O zamandan beri, adsorbanlık özellikleri, çevre sorunlarını çözmek için kullanılan çeşitli işlemlerde uygulanmalarını sağladı. Zeolitlerin daha sonra, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi moleküller için iyi adsorban olduğu bulundu ancak bunlardan birkaçı (Roque-Malherbe, 2000). Zeolitin genel olarak atık sularına diğer arıtmalarında örnek verecek olursak aşağıda gösterilmiştir.

##### **a) Su arıtma:**

- Su filtrasyonu
- Ağır metal kaldırma
- Yüzme havuzları

##### **b) Atık su arıtma:**

- Belediye çamuru / atıksu içinde amonyak / amonyum giderimi
- Ağır metal kaldırma
- Septik liç alanları

#### **2.1.4.4.1.2. Endüstriyel Atık su Arıtımı**

Yüksek kaliteli içme suyuna olan talebin artması, doğal, endüstriyel, tarımsal ve belediye atık suları dahil olmak üzere çeşitli kaynaklardan suyu arıtmaya dünya çapında ihtiyaç duyulmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, doğal zeolitlerin atık su kirleticilerin giderilmesinde kullanılmasında, kapsamlı çalışmalarla sonuçlanan büyük ilgi topladı (Moshoeshoes vd., 2017).

Endüstriyel proseslerden (maden ve üretim gibi) kaynaklanan atık su akışları farklı fiziksel-kimyasal özelliklere sahiptir. Sb, Cr, Cu, Pb, Zn, Co ve Ni gibi metal iyonlarını, metal terbiye veya mineral işleme endüstrileri tarafından üretilen atık sıvılarla birlikte içerebilirler (Li vd., 2015; Visa, 2016). Temiz sularında bile toksik olan bu metaller bu sularda çok yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir. Bu tür sular, su ekosistemi için büyük bir risk oluşturdukları için doğrudan doğal sulara deşarj edilmemelidir, bu da hayvanlara, bitkilere ve insanlara çeşitli sağlık sorunlarına neden olur. Ayrıca, bu sular, biyolojik atık su arıtma işlemlerine müdahale ettikleri için doğrudan kanalizasyon sistemine deşarj edilmemelidir. Bunlara ek olarak, bu biyolojik işlemler toksik metalleri bu sulardan tamamen çıkaramayabilir (Clement vd., 1995; Maretto vd., 2015).

#### **2.1.4.4.2. Enerji**

Dünyanın artan enerji ihtiyacı, nükleer ve güneş enerjisi ile aynı anda kullanılan ve geliştirilen çeşitli kaynaklar ile birlikte kömür ve petrol tarafından karşılanmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sırasında sentetik ve doğal zeolitler kullanılmaktadır. Zeolitler ayrıca kömür gazlaştırma azot oksitlerin ve hidrokarbonların saflaştırılmasında, doğal gaz saflaştırmada karbon dioksitin giderilmesinde, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve enerji sektöründeki petrol ürünlerinin üretiminde katalizör olarak kullanılır (Anonim, 2019d).

#### **2.1.4.4.3. Tarım ve Hayvancılık**

Zeolitik tüfler, gübrelerin kötü koku içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'ını arttırmak için uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Doğal zeolitler, gübreleme ve toprak hazırlığında gübreleme taşıyıcıları, tarımsal mücadelede

uyuşturucu taşıyıcıları olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ek olarak, hayvan yemi katkı maddesi olarak da kullanılır (Anonim, 2019d).

- Koku kontrolü
- Sınırlı hayvan çevre kontrolü
- Hayvan yemi katkı maddeleri

Doğu Avrupa'da, Japonya ve Kuba zeolitleri geleneksel olarak tarımda kullanılmıştır. Hayvancılık rasyonlarına yaklaşık olarak % 5 ilave edilmesi, amonyak ve koku emisyonlarını azaltır, yem kullanımını artırır, mikotoksin emilimine yardımcı olur ve iz elementlere katkıda bulunabilir. Birkaç yıl önce NASA, besleyici yüklü zeolitleri yavaş salımlı gübreler olarak kullandı (Anonim, 2019b).

#### **2.1.4.4. Madencilik ve Metalurji**

Zeolitler madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalurjide ağır metallerin tutulmasında kullanılır.

#### **2.1.4.5. Diğer Kullanım Alanları**

Yukarıda bahsettiğim alanların yanı sıra, zeolitlerin kağıt sektörü, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü gibi birçok kullanım alanı vardır. Zeolitler kağıt üretiminde katkı maddeleri, inşaat sektöründe beton katkı maddeleri, sağlık sektöründe diş macunu ve eczacılık ürünleri ve deterjan sektöründe fosfatlar olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2019d).

## **2.2. Ağır Metallerin Özellikleri ve Etkileri**

Ağır metaller, su atomundan en az 5 kat daha yüksek bir atomik ağırlığa ve yoğunluğa sahip doğal olarak bulunan elementlerdir. Çok sayıda endüstriyel, evsel, zirai, tıbbi ve teknolojik uygulamaları çevrede geniş bir dağılım göstermesine neden olmuştur; insan sağlığı ve çevre üzerindeki potansiyel etkileri konusunda kaygı uyandırmaktadır. Toksisiteleri, doz, maruz kalma yolu ve kimyasal türlerin yanı sıra maruz kalan kişilerin yaşı, cinsiyeti, genetiği ve beslenme durumu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Yüksek derecede toksisiteleri nedeniyle, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun ve cıva, halk sağlığı açısından önemli olan öncelikli metaller arasında yer almaktadır. Bu metalik elementlerin, düşük maruz kalma seviyelerinde bile çoklu

organ hasarını indüklediği bilinen sistemik toksik maddeler olarak kabul edilir (Tchounwou vd., 2014).

Ağır metaller, suya kıyasla nispeten yüksek bir yoğunluğa sahip metalik elementler olarak tanımlanmaktadır (Fergusson, 1990). Ağırlığın ve toksisitenin birbiriyle ilişkili olduğu varsayımıyla, ağır metaller ayrıca düşük maruziyet seviyesinde toksisiteyi indükleyebilen arsenik gibi metaloidleri de içerir (Duffus, 2002). Son yıllarda, bu metallerin çevre kirliliği ile ilgili artan ekolojik ve küresel halk sağlığı endişesi olmuştur. Ayrıca, çeşitli endüstriyel, tarımsal, evsel ve teknolojik uygulamalarda kullanımlarının katlanarak artması sonucu insan maruziyeti çarpıcı bir şekilde artmıştır (Bradl, 2002). Çevrede bildirilen ağır metal kaynakları arasında jeojenik, endüstriyel, tarımsal, ilaç, evsel atıklar ve atmosferik kaynaklar bulunmaktadır (He vd., 2005). Çevre kirliliği madencilik, dökümhaneler ve eriticiler ve diğer metal bazlı endüstriyel işlemler gibi nokta kaynaklı alanlarda çok belirgindir (Fergusson, 1990; Bradl, 2002 ve He vd., 2005).

Ağır metaller, yer kabuğunun her yerinde bulunan doğal olarak bulunan elementler olsa da, çoğu çevresel kirlenme ve insan maruziyeti madencilik ve eritme işlemleri, endüstriyel üretim ve kullanım, metallerin ve metal içeren bileşiklerin evsel ve tarımsal kullanımı gibi antropojenik faaliyetlerden kaynaklanır (He vd., 2005 ve Shallari vd., 1998). Çevresel kirlenme aynı zamanda metal korozyonu, atmosferik birikim, metal iyonlarının toprak aşınması ve ağır metallerin dökülmesi, tortuların yeniden askıya alınması ve su kaynaklarından toprak ve yeraltı suyuna metal buharlaşması yoluyla da ortaya çıkabilir (Nriagu, 1989). Ayrışma ve volkanik püskürmeler gibi doğal olayların da ağır metal kirliliğine önemli ölçüde katkıda bulunduğu bildirilmiştir (Fergusson vd., 1990; Bradl,2002; He vd., 2005; Shallari vd., 1998 ve Nriagu, 1998). Endüstriyel kaynaklar rafinerilerde metal işleme, santrallerde kömür yakmada, petrol yakmada, nükleer santraller ve yüksek gerilim hatları, plastikler, tekstiller, mikroelektronik, odun koruma ve kağıt işleme tesisleridir (Arruti vd., 2010 ve Pacyna, 1996).

Ağır metallerin, yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup>'den daha fazla olan, atom numaraları 20'den büyük olan, toksisite ve kirlilik yaratan ağır metaller olarak tanımlanır (Can vd., 2018).

Bu ağır metallere grubuna kuşun (Pb), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), cıva (Hg), magnezyum (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), selenyum (Se) ve çinko (Zn) gibi metaller dahildir.

Ağır metaller, insanlar tarafından oluşturulabilir ya da yok edilebilir olmamaları özellikleri ile diğer toksik elementlerden ayrılırlar. Bu yüzden toprakta, sedimentte, temiz su kaynaklarında ve deniz suyunda birikmeye eğilimlidirler. Ağır metaller çevre kirliliğinde büyük öneme sahiptir (Karaçağıl, 2013).

Atmosfere farklı kaynaklardan bırakılan ağır metaller, kuru ve yağ çökeltme ile toprağa, yüzeysel sulara ardından yer altı sularına karışarak ekolojik dengeye zarar verebilmektedir. Farklı sektörlerden atmosfere yayılan bu kirlenimler Çizelge 2.2'de verilmektedir (Can vd., 2018).

Çizelge 2.2. Sektörel bazda ağır metal kaynakları (Özkan, 2009).

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

Ağır metaller ayrıca çeşitli çevresel matrislerde iz konsantrasyonlarındaki (ppb 10 ppm'den az) varlığından dolayı eser elementler olarak kabul edilir (Kabata, 2001). Biyoyararlanımları sıcaklık, faz birleşmesi, adsorpsiyon gibi fiziksel faktörlerden etkilenir. Termodinamik denge, kompleksleşme kinetiği, lipid çözünürlüğü ve oktanol / su bölme katsayılarındaki özellikleri etkileyen kimyasal faktörlerden de etkilenir (Hamelink vd., 1994). Tür özellikleri, trofik etkileşimler ve

biyokimyasal / fizyolojik adaptasyon gibi biyolojik faktörler de önemli bir rol oynar (Verkleji, 1993).

Temel ağır metaller bitkilerde ve hayvanlarda biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonlar sergiler. Bunlar birkaç anahtar enzimin önemli bileşenleridir ve çeşitli oksidasyon azaltma reaksiyonlarında önemli roller oynarlar (Geneva, 1996).

Ağır metal kaynaklı toksisite ve kanserojenite, bazıları açıkça anlaşılmayan veya anlaşılmayan birçok mekanik yönü içerir. Bununla birlikte, her metalin kendine özgü toksikolojik etki mekanizmalarına yol açan benzersiz özelliklere ve fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu derleme, çevresel oluşum, üretim ve kullanım, insan maruz kalma potansiyeli ve moleküler toksisite, genotoksisite ve arsenik, kadmiyum, krom, kurşun ve civa kanserojenliğinin bir analizini sunmaktadır.

### **2.2.1. Nikel (Ni)**

Nikel, doğada çok az tenörde bulunan bir elementtir. Nikel, gümüşümsü, parlak ve beyazdır. Sert, dövülebilir ve sünek metaldir. Oldukça iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Bilinen bileşiklerinde nikel diğer değerlere sahip olmasına rağmen iki değerlidir.

Aynı zamanda birçok karmaşık bileşik oluşturur. Çoğu nikel bileşiği mavi veya yeşildir. Nikel seyreltik asitlerde yavaş yavaş çözünür, ancak demir gibi nitrik asit ile işlendiğinde pasif hale gelir. İnce bölünmüş nikel hidrojeni adsorbe eder (Anonim, 2019b).

#### **2.2.1.1. Nikelin Sağlık Açısından Etkileri**

Nikel, ortamda yalnızca çok düşük seviyelerde oluşan bir bileşiktir. İnsanlar birçok farklı uygulama için nikel kullanırlar. Nikelin en yaygın uygulaması, camlarda ve diğer metal ürünlerin bir bileşeni olarak kullanılmasıdır. Mücevherat gibi genel metal ürünlerinde bulunur.

Gıda maddeleri doğal olarak az miktarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların çok yüksek miktarlarda içerdiği bilinmektedir. Nikel alımı, insanlar kirli topraklardan büyük miktarlarda sebze yediklerinde hızlanacaktır. Bitkilerin nikel

biriktiği bilinmektedir ve bunun sonucunda sebzelerden nikel alımı belirgin olacaktır. Sigara içenler ciğerlerinde daha yüksek nikel alımına sahiptir. Son olarak, nikel deterjanlarda bulunabilir.

İnsanlar hava solumak, içme suyu, yemek yemek veya sigara içmek yoluyla nikel maruz kalabilirler. Nikelle kirlenmiş toprak veya suyla cilt teması da nikel maruziyetine neden olabilir. Küçük miktarlarda nikel esastır, ancak alım çok yüksek olduğunda insan sağlığı için tehlike oluşturabilir.

Çok büyük miktarlarda nikel alımı, aşağıdaki sonuçlara yol açar:

- Akciğer kanseri, burun kanseri, gırtlak kanseri ve prostat kanseri riskini artırır.
- Nikel gazına maruz kaldıktan sonra baş dönmesi olur.
- Akciğer embolisi
- Solunum yetmezliği
- Doğum kusurları
- Astım ve kronik bronşit
- Örneğin deri döküntüleri gibi alerjik reaksiyonlar, esas olarak alınan takı
- Kalp hastalıkları

Nikel dumanları solunum tahriş edicidir ve zatürreye (pnömoni) neden olabilir. Nikele ve bileşiklerine maruz kalma, hassaslaşmış bireylerde "nikel kaşıntı" olarak bilinen bir dermatit gelişmesine neden olabilir. İlk belirti genellikle cilt döküntüsü oluşmadan 7 gün öncesine kadar kaşıntıdır. Birincil cilt döküntüsü, deri ülseri ile takip edilebilen eritemli veya folikülerdir. Nikel duyarlılığı, bir kez elde edildiğinde, süresiz olarak devam eder gibi görünmektedir (Anonim, 2019b).

#### **2.2.1.2. Nikelin Çevreye Verdiği Zararlı Etkiler**

Nikel, enerji santralleri ve çöp yakma tesisleri tarafından havaya salınır. Yağmur damlaları ile reaksiyona girdikten sonra toprağa yerleşecek veya düşecek. Nikelin havadan çıkarılması genellikle uzun zaman alır. Nikel ayrıca atık su akıntılarının bir parçası olduğunda yüzey suyuna da varabilir.

Çevreye salınan bütün nikel bileşiklerinin daha büyük kısmı tortuya veya toprak parçacıklarına adsorbe olur ve sonuç olarak hareketsiz hale gelir. Bununla birlikte, asidik zeminlerde, nikelin daha mobil hale gelmesi zorunludur ve genellikle yer altı sularına durulanır.

Nikelin insanlar dışındaki organizmalar üzerindeki etkileri hakkında çok fazla bilgi yoktur. Kumlu topraklardaki yüksek nikel konsantrasyonlarının bitkilere zarar verebileceğini ve yüzey sularındaki yüksek nikel konsantrasyonlarının alglerin büyüme oranlarını azaltabileceğini biliyoruz. Mikro organizmalar nikelin varlığından dolayı büyüme düşüşünden de muzdarip olabilirler, ancak genellikle bir süre sonra nikel direnç gösterirler.

Hayvanlar için nikel az miktarda temel bir gıda maddesidir. Ancak nikel sadece temel bir unsur olarak elverişli değildir; kabul edilebilir azami miktarlar aşıldığında da tehlikeli olabilir. Bu özellikle rafinerilerin yakınında yaşayan hayvanların vücudundaki farklı alanlarda çeşitli kanser türlerine neden olabilir.

Nikelin bitkilerde veya hayvanlarda biriktiği bilinmemektedir. Sonuç olarak nikel, besin zincirini biyolojik olarak büyütmez (Anonim, 2019b).

### **2.2.2. Kadmiyum (Cd)**

Kadmiyum ilk kez 1817 yılında Almanya’da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilmiştir. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Kadmiyum parlak, gümüş-beyaz, sünek, dövülebilir bir metaldir. Yüzeyi mavimsi bir belirti gösterir ve metal bir bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktır, ancak havada kararır. Asitlerde çözünür, ancak alkalilerde çözünmez. Çinko bakımından birçok açıdan benzer fakat daha karmaşık bileşikler oluşturur. Çinko mineralinde  $CdCO_3$  veya  $CdS$  halinde çok az miktarda bulunur. Kadmiyum yerkabuğunda 1 mg/kg’dan az miktarda bulunur (Anonim, 2019b).

#### **2.2.2.1. Kadmiyumun Sağlık Açısından Etkileri**

Kadmiyumun insanla alınması esas olarak gıdalardan geçer. Kadmiyum bakımından zengin olan gıda maddeleri, insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu büyük ölçüde artırabilir. Örnekler karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve kurutulmuş deniz yosunu.

İnsanlar sigara içtiğinde, önemli ölçüde daha yüksek kadmiyum seviyelerine maruz kalma meydana gelir. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır. Kan, vücudun geri kalan kısmında, kadmiyum yönünden zengin gıdalardan zaten mevcut olan kuvvetli kadmiyumu etkilerini artırabildiği yere taşıyacaktır.

Tehlikeli atık sahalarının yakınında ya da kadmiyumu havaya bırakan fabrikaların yakınında yaşayan ve metal rafineri endüstrisinde çalışan insanlarda başka yüksek riskler ortaya çıkabilir. İnsanlar kadmiyumu soluduğunda akciğerlere ciddi hasar verebilir. Bu bile ölüme neden olabilir.

Kadmiyum ilk önce karaciğere kan yoluyla taşınır. Burada, böbreklere taşınan kompleksler oluşturmak proteinlere bağlanır. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmalarına zarar verir. Bu esansiyel proteinlerin ve şekerlerin vücuttan atılmasına ve böbrek hasarının artmasına neden olur. Böbreklerde biriken kadmiyumun insan vücudundan atılması çok uzun zaman alıyor (Anonim, 2019b).

Kadmiyumun neden olabileceği diğer sağlık etkileri şunlardır:

- İshal, mide ağrıları ve şiddetli kusma
- Kemik kırığı
- Üreme yetmezliği ve hatta kısırılık
- Merkezi sinir sistemine hasar
- Bağışıklık sistemine zarar
- Psikolojik rahatsızlıklar
- Muhtemel DNA hasarı kanser gelişimi

#### **2.2.2.2. Kadmiyumun Çevreye Verdiği Zararlı Etkiler**

Sanayiden kaynaklanan kadmiyum atıkları çoğunlukla topraklarda sonuçlanır. Bu atık akışlarının nedenleri örneğin çinko üretimi, fosfat cevheri imalatı ve biyo endüstriyel gübredir. Kadmiyum atık akıntıları ayrıca (evsel) atık yakma ve fosil yakıtların yanması yoluyla havaya girebilir. Düzenlemeler nedeniyle sadece

küçük kadmiyum artık evlere veya endüstrilerden atık suyun atılmasıyla suya girmektedir.

Bir diğer önemli kadmiyum emisyonu kaynağı yapay fosfat gübre üretimidir. Kadmiyumun bir kısmı gübre tarlalarına uygulandıktan sonra toprakta sona erer ve kadmiyumun geri kalanı, gübre üretimindeki atıklar üretim şirketleri tarafından atıldığında yüzey sularında sona erer.

Kadmiyum, çamur tarafından absorbe edildiğinde çok uzak mesafelerde taşınabilir. Kadmiyumca zengin bu çamur, yüzey sularını ve toprağı kirletebilir.

Kadmiyum, topraktaki organik maddeye kuvvetlice adsorbe eder. Kadmiyum topraklarda bulunduğunda, gıdaların alımını artıracığından aşırı tehlikeli olabilir. Asitlenmiş topraklar bitkilerin kadmiyum alımını artırır. Bu, hayatta kalmak için bitkilere bağımlı olan hayvanlar için potansiyel bir tehlikedir. Kadmiyum, özellikle birden fazla bitki yediğinde vücutlarında birikebilir. Bu nedenle inekler böbreklerinde büyük miktarda kadmiyuma sahip olabilir.

Solucanlar ve diğer önemli toprak organizmaları kadmiyum zehirlenmesine karşı son derece hassastır. Çok düşük konsantrasyonlarda ölebilirler ve bunun toprak yapısı için sonuçları vardır. Topraklardaki kadmiyum konsantrasyonları yüksek olduğunda, mikroorganizmaların toprak işlemlerini etkileyebilir ve tüm toprak ekosistemini tehdit edebilir.

Su ekosistemlerinde kadmiyum midye, istiridye, karides, ıstakoz ve balıkta birikebilir. Tuzlu su organizmalarının, kadmiyum zehirlenmelerine tatlı su organizmalarına göre daha dirençli oldukları bilinmektedir. Kadmiyum yiyen veya içen hayvanlar bazen yüksek tansiyon, karaciğer hastalığı ve sinir veya beyin hasarı alır (Anonim, 2019b).

### **2.2.3. Kurşun (Pb)**

Kurşun mavimsi beyaz, parlak bir metaldir. Çok yumuşak, oldukça dövülebilir, sünek ve nispeten zayıf bir elektrik iletkenidir. Korozyona karşı çok dayanıklıdır, ancak havaya maruz kaldığında kararır. Kurşun izotopları, doğal olarak

meydana gelen üç radyoaktif element serisinin her birinin ürünüdür. Dünya Sağlık Örgütüne göre çalışma ortamında izin verilen sınır  $0,1 \text{ mg/m}^3$  'tür (Anonim, 2019b).

### 2.2.3.1. Kurşunun Sağlık Açısından Etkileri

Kurşun, yıllarca birçok uygulamayı bilen yumuşak bir metaldir. Metal ürünlerinde, kablolarda ve boru hatlarında ve ayrıca boyalarda ve böcek ilaçlarında uygulamada M.Ö. 5000'den beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kurşun insan sağlığına en fazla zarar veren dört metalden biridir. İnsan vücuduna yiyecek (%65), su (%20) ve hava (%15) alımı yoluyla girebilir.

Meyve, sebze, et, tahıl, deniz ürünleri, alkolsüz içecekler ve şarap gibi yiyecekler önemli miktarda kurşun içerebilir. Sigara dumanı ayrıca az miktarda kurşun içerir.

Kurşun, boruların aşınmasından su içebilir. Suyun hafif asitli olduğu durumlarda bu daha olasıdır. Bu nedenle, kamuya ait su arıtma sistemlerinin şimdi, içme amaçlarına hizmet edecek sudaki pH ayarlamalarını yapması gerekmektedir.

Bildiğimiz kadarıyla, kurşun insan vücudunda önemli bir işlevi yerine getirmez, sadece gıda, hava veya sudan alındıktan sonra zarar verebilir.

Kurşun, aşağıdakiler gibi istenmeyen bazı etkilere neden olabilir:

- Hemoglobin ve aneminin biyosentezinin bozulması
- Kan basıncında bir artış
- Böbrek hasarı
- Düşükler ve düşük kurtajlar
- Sinir sistemlerinde bozulma
- Beyin hasarı
- Erkeklerin sperm hasarı nedeniyle azalan verimsizlik
- Çocukların öğrenme becerilerinin azalması
- Çocukların saldırganlık, dürtüsellik davranış ve hiperaktivite gibi davranışsal bozulmaları

Kurşun, annenin plasentasından bir fetüs içine girebilir. Bu nedenle sinir sistemi ve doğmamış çocukların beyinlerinde ciddi hasara neden olabilir (Anonim, 2019b).

### **2.2.3.2. Kurşunun Çevreye Verdiği Zararlı Etkiler**

Sadece kurşunlu benzin, ortamdaki kurşun konsantrasyonlarının yükselmesine neden olmaz. Yakıt yakma, endüstriyel işlemler ve katı atık yakma gibi diğer insan faaliyetleri de katkıda bulunur.

Kurşun, su taşıma sistemindeki kurşunlu boru hatlarının aşınması ve kurşunlu boyaların aşınması yoluyla suya ve toprağa karışabilir. Parçalanamaz; yalnızca başka biçimlere dönüştürülebilir.

Kurşun su organizmalarının ve toprak organizmalarının vücutlarında birikir. Bunlar kurşun zehirlenmesinden kaynaklanan sağlık etkileriyle karşılaşacaktır. Kabuklu deniz hayvanları üzerindeki sağlık etkileri, yalnızca çok az miktarda kurşun mevcut olsa bile gerçekleşebilir. Fitoplanktonun vücut fonksiyonları, kurşun müdahale ettiğinde bozulabilir. Fitoplankton önemli bir oksijen üretimi kaynağıdır denizlerde ve daha büyük deniz hayvanlarında bulunurlar. Bu nedenle, kurşun kirliliğinin küresel dengeleri etkileyip etkilemediğini merak etmeye başladık.

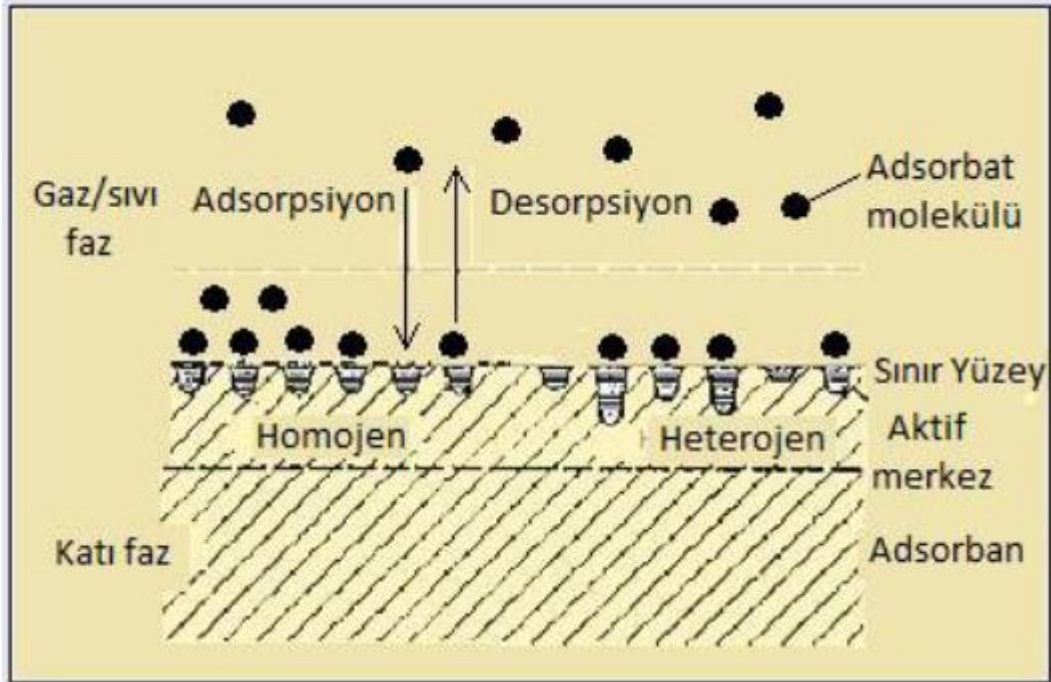
Toprak fonksiyonları kurşun müdahalesiyle, özellikle de aşırı yoğunlaşmaların olabileceği karayolları ve tarım arazilerinin yakınında rahatsız edilmektedir. Toprak organizmaları da kurşun zehirlenmesinden muzdariptir.

Kurşun, özellikle organizmalarda ve aynı zamanda bütün gıda zincirlerinde birikebileceği için tehlikeli bir kimyasaldır (Anonim, 2019b).

### 2.3. Adsorpsiyon

Katı maddelerin, kimyasal ve elektriksel özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddeler halinde iken o maddelere ait molekül, atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına adsorpsiyon denir (Smith, 1981). Adsorpsiyon olayında maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı veya adsorban, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan veya adsorbat denir. Yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Aynı zamanda adsorpsiyon, akışkan gazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin adsorban adı verilen maddelerin katı yüzeyinde toplanmasıdır. Adsorpsiyon, genellikle havada kirlenen havayı veya suyu arıtmak veya su kirlenici maddelerini aktif karbona adsorbe etmek için kullanılan bir yöntemdir.

Mükemmel bir adsorbant örneği; gaz maskelerinde bir hava akımından zehirleri veya safsızlıkları gidermek için kullanılan kömürdür (Anonim, 2019g).



Şekil 2.7. Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon (Öncel, 2015)

Adsorpsiyon, Absorpsiyon'dan tamamen farklı bir terimdir. Absorpsiyon, maddenin kütle boyunca homojen olarak dağılması anlamına gelirken, adsorpsiyon esas olarak maddenin yüzeyinde gerçekleşir. Hem Adsorpsiyon hem de Absorpsiyon işlemleri aynı anda gerçekleştiğinde ise sorpsiyon prosesi denir (Anonim, 2019h).



(a) Adsorpsiyon



(b) Absorpsiyon

Şekil 2.8. (a) adsorpsiyon, (b) absorpsiyon görünümü (Anonim, 2019ı)

Adsorpsiyon, bir gaz karışımından veya sıvı çözeltilerden bir maddenin moleküllerinin katı veya sıvı bir yüzeye bağlanma işlemidir. Emilen madde bir adsorbat ve emici madde, bir adsorbandır (Anonim, 2019k).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna “pozitif” azalması halinde ise “negatif adsorpsiyon” denir.

Adsorpsiyon, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerde meydana gelebilir. Çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılım farklıdır. Gibbs’ e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içinekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafın pozitif, diğer tarafın negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri

sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgu kolonlar kullanılabilir (Aras, 2010).

Adsorpsiyon işlemi, adsorban üzerine adsorbe edilerek gerçekleştirilir. Adsorban ile adsorban arasında çekim kuvvetleri bulunur ve bu çekim kuvvetleri nedeniyle, ısı enerjisi açığa çıkar. Yani adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır.

Adsorpsiyona basit bir örnek düşünülerek anlaşılabilir. Sıvı hal durumunda, yüzeyde bulunan su molekülü, kütlede bulunan su molekülleri tarafından içe doğru çekilir. Bu, yüzey gerilimine yol açar. Kütlede bulunan su molekülü, her taraftan eşit olarak çekilirken, su molekülünün kütle halinde deneyimlediği net kuvvet sıfırdır. Bu açıkça yüzeydeki partiküllerin ve hacimli partiküllerin farklı ortamda olduklarını açıkça göstermektedir.

### **2.3.1. Adsorpsiyon Türleri**

#### **2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana geldiği için en önemli adsorpsiyon çeşidi arasındadır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Bağlar zayıf ve tersinirdir. Nitekim adsorplanan bileşenin çözeltideki derişiminin değişimi ile adsorplanan moleküller desorbe olmaktadır. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Rejenerasyonu kolaydır.

Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz

yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfus etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak poröz bir katının kapillerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir. Ekonomik sistemlerde, adsorbant gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

- Fiziksel adsorpsiyon durumunda spesifiklik yoktur. Her gaz katının yüzeyine adsorbe edilir.
- Adsorbatın doğası. Kolayca sıvılaştırılabilir gazlar fiziksel olarak güçlü bir şekilde emilir.
- Fiziksel adsorpsiyon doğada geri dönüşümlüdür. Basınç arttığında, sonuçta gaz hacmi azalır, daha fazla gaz adsorbe edilir. Böylece, basıncı azaltarak, katı yüzeyden gaz çıkarılabilir. Düşük sıcaklık, fiziksel adsorpsiyonu teşvik eder ve yüksek sıcaklık, adsorpsiyon oranını azaltır.
- Daha fazla yüzey alanı daha fazla adsorpsiyon oranıdır. Gözenekli maddeler ve ince bölünmüş metaller iyi adsorbanlardır.
- Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir işlemdir.
- Aktivasyon enerjisi gerekmez.

### **2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)**

Adsorbat ve adsorban arasında var olan çekim kuvvetinin kimyasal bağlarla hemen hemen aynı güçte olması durumunda adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Langmuir adsorpsiyonu olarak da bilinir. Kemisorpsiyonda çekim gücü çok güçlüdür, bu nedenle adsorpsiyon kolayca tersine çevrilemez.

Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve reaksiyon genellikle tersinmez bir yapıdadır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifiktir. Genellikle

yüksek sıcaklık aralığında oluşur. Normalde adsorbe edilen materyaller yüzey üzerinde ancak bir molekül kalınlığında örtü oluşturur ve molekülün yüzey üzerinde serbestçe hareket ettiği düşünülemez. Oysa fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzey çevresinde serbest hareket edebilmekte, yüzeye yapışmamaktadır.

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorbent arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10–20 kat fazladır (40–400 kJ / mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla, diğer bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna “aktif kemisorpsiyon” da denir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorbent üzerine gaz fazından gelen Adsorbant, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle Kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

### **Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri**

- Bu tür adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona kıyasla spesifiktir. Adsorpsiyon, sadece adsorbat ve adsorban arasında kimyasal bağ oluşumu varsa oluşur.
- Kimyasal adsorpsiyon geri döndürülemez. Ekzotermik bir işlemdir ancak işlem düşük sıcaklıkta yavaşça gerçekleşir. Kemisorpsiyon, sıcaklıktaki artışa eşlik eder. Yüksek basınç kemisorpsiyonu arttırır.
- Yüzey alanı arttıkça kimyasal emilim artar.
- Kimyasal bağ oluşumu nedeniyle kimyasal emme entalpisi yüksektir.
- Aktivasyon enerjisine ihtiyaç var.
- Unimoleküler tabaka ile sonuçlanır.

Çizelge 2.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farkla (Anonim, 2019l).

S.No.	FİZİKSEL ADSORPLAMA	KİMYASAL ADSORPLAMA
1	Moleküller, van der Waals kuvvetleri nedeniyle tutulur.	Moleküller kimyasal bağ kuvvetleri nedeniyle tutulur.
2	Adsorpsiyon ısısı 20-40KJ/Mol aralığındadır.	Adsorpsiyon ısısı 40-400 KJ/Mol aralığındadır.
3	Aktivasyon enerjisi küçük.	Aktivasyon enerjisi kayda değerdir.
4	Genellikle düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde oluşur ve sıcaklıktaki artış ile azalır.	Yüksek sıcaklıkta oluşabilir.
5	Genellikle tamamen geri dönüşümlüdür.	Yüksek sıcaklıkta oluşabilir.
6	Adsorpsiyon derecesi yaklaşık olarak gazın sıvılaştırma kolaylığı ile ilgilidir	Böyle bir korelasyon yoktur.
7	Çok spesifik değil.	Genellikle çok spesifik.
8	Adsorbent yüzeyinde çok katmanlı form.	Moleküler olmayan bir tabaka oluşturur.
9	Hiçbir yüzey bileşiği oluşmuyor.	Yüzey bileşikleri oluşur.

### 2.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözültideki iyonik karakterde adsorplananların çekilmesi sonucu oluşur. Adsorpsiyon adsorbent ve adsorplananların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeğe tutunan

iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi halinde ise, sürece iyon değişimi adı verilir. Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ardarda oluşurlar.

### **2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler**

Ağır metallerin adsorpsiyon kinetiğini birçok faktör etkilemektedir. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Adsorbent yüzeyinde tutulacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle kütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe “film difüzyonu” adı verilmektedir. Adsorbent yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için “por difüzyonu” adı verilen bir geçiş daha tamamlamaları gerekmektedir. Bu iki aşamayı geçen çözülmüş maddenin, adsorbent madde üzerine bağlanması ise son işlemdir. Ancak adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında karıştırma hızı, pH, sıcaklık, adsorbentin yüzey alanı, temas süresi, adsorbentin gözenek yapısı, adsorbat çözünürlüğü, adsorbentin miktarı ve tanecik boyutu ve adsorbent türleri ve özellikleri gibi etmenler de vardır.

#### **2.3.2.1. Karıştırma Hızı**

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu yada gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlayan etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlayan etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlayan faktördür.

#### **2.3.2.2. pH**

Ortamın pH'ı birçok nedenden ötürü, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir (Timür, 2009). Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH' da daha iyi adsorplanı.

### **2.3.2.3. Sıcaklık**

Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğler bir faktördür. Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bunula birlikte adsorpsiyon prosesi, ekzotermik bir proses ise adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklıkla artacaktır.

### **2.3.2.4. Adsorbentin Yüzey Alanı**

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğunda, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenir.

### **2.3.2.5. Temas Süresi**

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biride temas süresidir. Adsorpsiyon olayı temas süresi ile ilişkilendirildiğinde başlangıçta mevcut yüksek yüzey alanı varlığında adsorplanan miktarda bir artış gözlenir. İlerleyen zamanlarda ortamdaki spesifik adsorbent yüzey alanı azalacağından adsorplanan miktarda düşme gözlenir. Adsorpsiyon bir süre sonunda doygunluk seviyesine ulaşır. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplanan miktarın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz adsorbentlerde denge noktasına kısa sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla düşer. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde denge noktasına daha geç sürede ulaşılır (Kule, 2014).

### **2.3.2.6. Adsorbentin Gözenek Yapısı**

Adsorbentlerin spesifik olarak farklı boyut ve gözenek çapına sahiptir bu durum granül aktif karbon yüksek hacimde gözenek çapı  $<2$  nm mikro gözenek boyutuna sahip yüksek adsorpsiyon kapasitesi oluştururken, yüksek hacimde gözenek hacmi  $2 < d < 50$  nm olanlar makro gözenek olanlar büyük moleküller için gerekli yüzey alanı oluşturur. Adsorbat molekülleri için, adsorbent spesifik gözeneklerin yüzey alanı ve büyüklüğü, maksimum adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılı olarak artar (Baran, 2012).

### 2.3.2.7. Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de adsorbat'ın çözünürlüğüdür. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlük arasında ters ilişki vardır. Bu olaya Lundelius kuralı denilmektedir. Dolayısıyla çözünürlüğün artması adsorbat ile çözelti arasındaki etkileşimde kuvvetli olacağından adsorbatı çözümlendiren çekmek zorlaşır ve adsorpsiyon kapasitesi azalır. Bazı organik bileşiklerde zincir uzunluğunun artmasıyla paralel karbon atom sayısı artması sudaki çözünürlüğü azaltır böylece adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler bu kurala Traube's denir. Diğer taraftan karbon atom sayısı belirli bir oranda arttığında ise molekül büyüklüğü artar ve bazı moleküllerin boyutları adsorbent molekül boyutundan büyük olacağından adsorpsiyonda azalma gözlenir (Güneş, 2016).

### 2.3.2.8. Adsorbent Miktarı ve Tanecik Boyutu

Bir adsorpsiyon prosesinde, adsorbent miktarı, partikül boyutu önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı büyümekte ve daha yüksek bir adsorpsiyon meydana gelmektedir. Yani adsorpsiyon artmaktadır. Adsorbent miktarının artması ise adsorbent üzerindeki adsorpsiyon yapacak aktif bölgelerin sayısının artmasından dolayı adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlayacaktır. Adsorbent gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbent gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorbent hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından adsorbent olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre üç sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı;

- 50 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 50 ile 2 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 2 nm küçük olanlar mikro gözenekli,

Olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorbent içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere

ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir.

### **2.3.2.9. Adsorbent Türleri ve zellikleri**

Adsorpsiyon işleminde gözenekli her katı maddenin adsorbent olarak kullanılabilceği düşünülse de endüstriyel uygulamalarda bir adsorbentın kullanılabilmesi için;

- Ekonomik olması,
- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Adsorplanması istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ortamdan uzaklaştırmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir (Kkgl, 2004; Aygün, 2002).

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Kullanılan Adsorban Malzemesi**

Bu çalışmada kullanılan doğal zeolit numuneleri Malatya ili Hekimhan ilçesi, Hasançeşme yöresinden alınmıştır. Adsorban olarak kullanılan doğal zeolitin ana yapısının klinoptilolit- (Cs), hölandit ve kalsitten oluştuğu bilinmektedir ( nal vd., 2016). Zeolitin ana bileşimi SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten oluşmaktadır. Ek olarak zeolit tabakaları arasında CaCO<sub>3</sub> bulunmaktadır (Sarıkaya vd., 2018). Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan malzeme klasik bilyalı değirmende (Denver marka)  ğ t lm ş ve ASTM E11 standardında eleklerle -150 mikron ( m) boyut altına indirilmiştir. Öğütülen doğal zeolit ile iki farklı özellikte adsorban malzeme hazırlanmıştır. İlk malzeme, doğal zeolitin öğütülmesinden sonra -150 mikron ( m) altına indirilmesiyle elde edilmiştir. Numunenin karakterizasyon testleri yapılarak fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özellikleri belirlenmiş, aynı zamanda atık sulardaki ağır metalleri gidermek için, elde edilen malzeme kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyon giderimi çalışması yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan diğer adsorban malzemeler ise -150 mikron ( m) altındaki doğal zeolitin aktivasyonu için gezegensel bilyalı değirmende (Retsch PM 100 Planetary Mill model) farklı parametrelerde  ğ me işlemi yapılarak elde edilmiştir. Öğütülmüş doğal zeolitin, sulardaki ağır metalleri giderme verimleri araştırılmıştır.

##### **3.1.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneylerde adsorban madde numunesi olarak bilyalı değirmende öğütülerek -150 mikron boyut altına inen malzeme ile gezegensel bilyalı değirmende 450 devir/dk'da 180 dakika ve 540 devir/dk'da 120 dakika öğütülen doğal zeolit kullanılmıştır. Ağır metallerin stok çözeltileri laboratuvar şartlarında analitik saflıkta stok kimyasallar kullanılarak yapay olarak hazırlanmıştır. PbCl<sub>2</sub>'den 0,1342 gr, NiCl<sub>2</sub>'den 0,2208 gr ve CdCl<sub>2</sub>'den 0,1631 gr alınarak ayrı ayrı 100 ml saf suda çözülmüş ve 1000 mg/L stok çözeltileri hazırlanmıştır. Her  zeltiden 10 ml çözelti alınarak 100 ml balon joje içine konulmuş ve kalan hacim saf su ile tamamlanmıştır.

Bu üç karışım çözeltilerden her deney numunesi için 1,5 ml çözelti eklenmiştir. Eklenen her çözelti için ağır metal miktarı 10 ppm olmuştur. Daha sonra bu stok çözeltilerden istenilen derişimler hazırlanarak kullanılmıştır.

Çalışmada doğal zeolitler kullanılarak ağır metallerin giderimi adsorpsiyon yöntemi ile test edilmiştir. Aktivasyonda analitik saflıkta HCl ve NaOH'den hazırlanan 1 M HCl ve 1 M NaOH'den yararlanılmıştır. Farklı pH'larda yapılan deneylerde de pH ayarlamaları için yine aynı asit ve alkali seyreltik çözeltiler kullanılmıştır. Deneyde kullanılan diğer kimyasal Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kimyasal reaktifler

Kimyasal Adı-Markası	Bileşimi/Saflığı	Kullanım Amacı
Kurşun (II) klorür (Sigma-Aldrich)	PbCl <sub>2</sub> - %98 saflıkta	Ağır metal sentetik çözlti oluşturma
Nikel (II) klorür (Sigma-Aldrich)	NiCl <sub>2</sub> - %98 saflıkta	Ağır metal sentetik çözlti oluşturma
Kurşun (II) klorür (Sigma-Aldrich)	CdCl <sub>2</sub> - %98 saflıkta	Ağır metal sentetik çözlti oluşturma
Hidroklorik Asit (Merck)	HCl-% 37 saflıkta	pH ayarlama
Sodyum Hidroksit (Merck)	NaOH- % 98 saflıkta	pH ayarlama
Nitrik Asit (Merck)	HNO <sub>3</sub> -% 65 saflık	Ağır metali ayırmak
Saf su	H <sub>2</sub> O	Seyreltik çözelti oluşturma

### 3.1.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aletler

Çalışmanın tüm aşamalarında kullanılan cihazlar ve aletler topluca Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan alet ve cihazlar

Cihaz/Alet Adı	Marka ve Model	Kullanım Amacı
Bilyalı Değirmen	Denver Marka	İnce öğütme işleminde
XRD	Rigaku Miniflex-600	Mineralojik analizler
SEM	LEO (Zeiss) EVO40	Kristal yapısının

		belirlenmesinde
Gezegensel bilyalı Değirmen	Retsch PM 100 Plaenary	Aşırı öğütme yapılmıştır
Hassas Terazı	RADWAG-AS 220.R2	Malzeme tartımı için kullanıldı
pH metre	HANNA-instruments	pH ölçümleri ayarlanmasında
Manyetik ısıtıcı/karıştırıcı	MISUNG SCIENTIFIC CO. LTD.	Çözelti hazırlama
Cam Pipet	Microlit	Numunelerin alınmasında kullanıldı
Etüv	Mikrotest	Malzeme kurutma
Santrifüj	Hettih-EBA-200	Numunelerin adsorbentin çöktürülmesinde kullanıldı
Cam malzemelleri	Boru CAM	Çeşitli ebatlarda erlenmayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı
AAS	Perkin Elmer-800	Ağır metallerin kimyasal analizlerde kullanıldı

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. Klasik Bilyalı Değirmende öğütme İşlemi

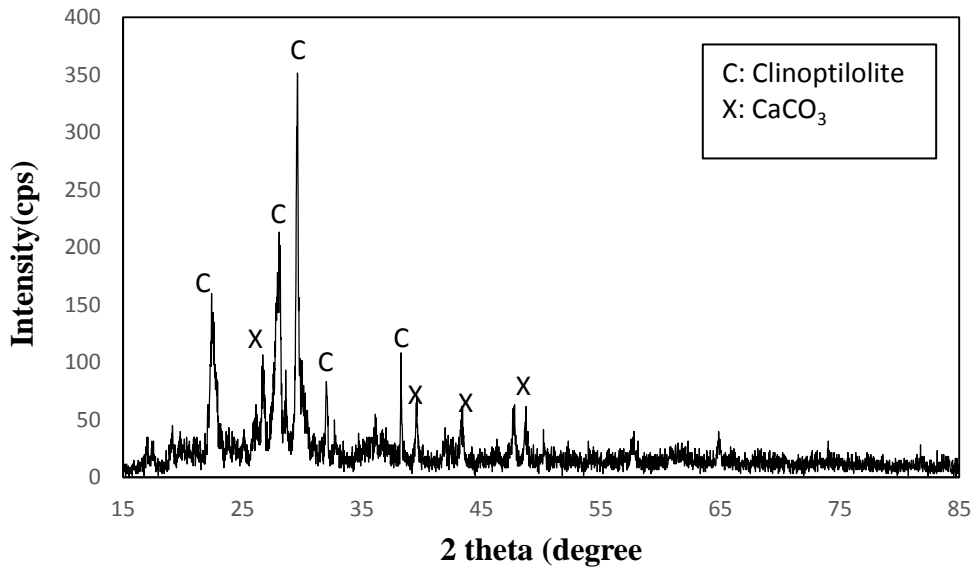
Doğal zeolitler klasik bilyalı değirmende (Denver marka) 12 devir/dakika hızla 30 dakika boyunca öğütülmüştür. Değirmenin ölçüleri sırasıyla yüksekliği ( $h=20$  cm), çapı ( $R=19,5$  cm) ve hacmi ( $V=5970$  cm<sup>3</sup>) ölçülerindedir. Değirmene öğütücü ortam olarak dört farklı ebattaki (20-25-30-40 mm) çelik bilya şarj edilmiştir.

#### 3.2.2. Doğal Zeolitin Yapı Analizleri

Malatya ili Hekimhan ilçesinden getirilen doğal zeolit klasik bilyalı değirmende öğütülerek ve  $-150$  µm boyut altına indirilen numunelerin mekanokimyasal özellikleri XRD (X-Işını Kırınım Yöntemi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) analizleri ile belirlenmiştir.

### 3.2.2.1. XRD (X-Işını Kırınım Yöntemi) Analizleri

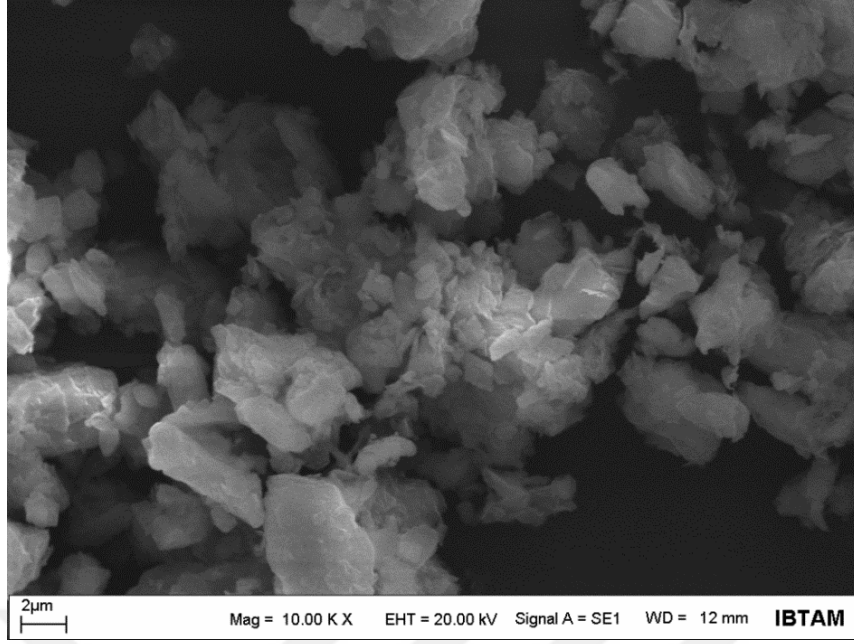
Zeolit numunesinin XRD diyagramı Şekil 3.1’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda doğal zeolitin ana yapısının klinoptilolit- (Cs), hölandit ve kalsitten oluştuğu belirlenmiştir. Zeolitin ana bileşimi  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ’ten oluşmaktadır. Ayrıca zeolit tabakaları arasında  $\text{CaCO}_3$  bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Doğal zeolitin XRD grafiği (Uçkun, 2018a)

### 3.2.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizleri

Numunelerinin üç boyutlu topografik görüntüleri SEM (Taramalı elektron mikroskobu) cihazı kullanarak İBTAM-İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi’nde elde edilmiştir. SEM görüntüleri yüzey topografyası ve örneklerin bileşimi hakkında bilgi vermiştir. Mekanik ürünün morfolojik yapısı SEM ile tanımlanmıştır. Doğal zeolitin SEM görüntülerinden görüldüğü gibi katmanlardan oluştuğu açıktır. Şekil 3.2’de sunulan SEM görüntülerin numunelerin morfolojisini ortaya çıkartmaktadır.



Şekil 3.2. Doğal zeolitin SEM görüntüleri

### 3.2.3. Mekanik Aktivasyon için Gezegenel Bilyalı Değirmende Doğal Zeolitin Öğütülmesi

Klasik öğütmeye ek olarak düşük boyutlarda mekanik aktivasyon için aşırı öğütme işlemleri gezegenel bilyalı değirmende (Retsch PM 100 Planetary Mill model) iç hacmi 125 ml olan paslanmaz çelik havan ve havanla aynı malzemeden üretilmiş 5 mm ve 7 mm çaplı bilyeler ile yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.3. (a) Gezegenel bilyalı değirmen, havan ve bilyelerin birlikte görünümü (b) etüv fırın genel görünümü

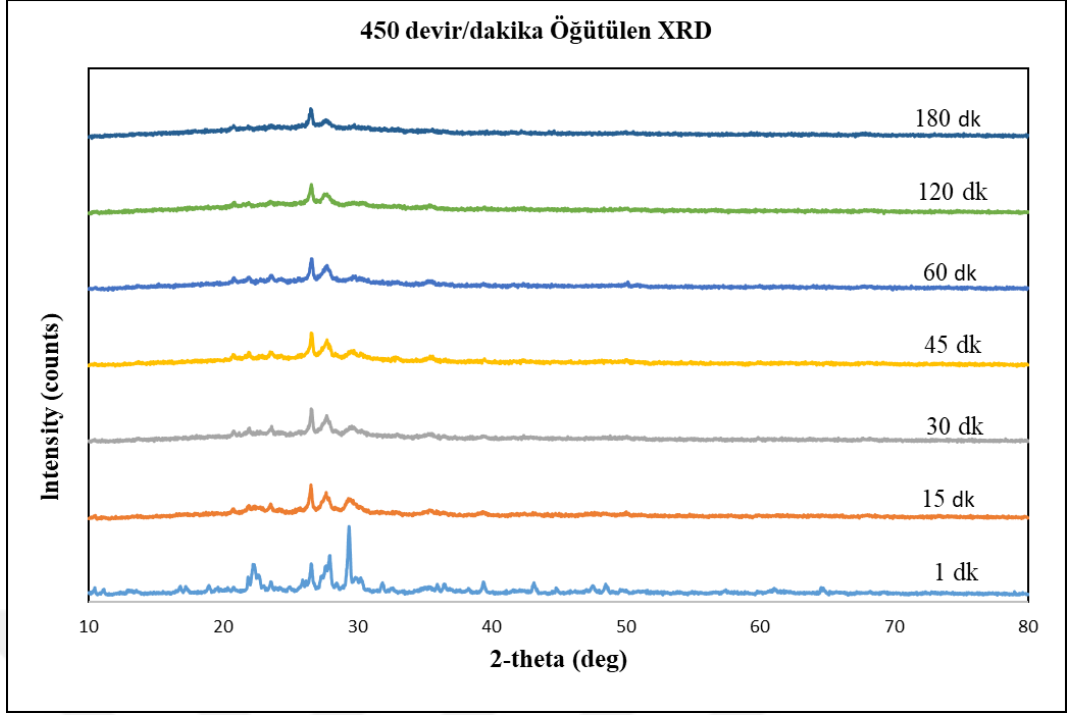
Öğütme işleminin amacı, zeolitin yapısını amorf hale getirmek; daha gözenekli ve yüzey alanının geniş olmasını sağlamaktır. Bunun da adsorpsiyon verimini artıracığı düşünülmüştür. Değirmen çeşitli hızlarda çalıştırılmıştır. Bu hızlar 180 devir/dk, 270devir/dk, 360 devir/dk, 450 devir/dk, 540 devir/dk ve 600 devir/dk 'dır. 1-15-30-45-60-120-180-240-300-360-420-480-540-600 dakika aralığında değişen öğütme sürelerinde öğütülmüştür. Öğütülen numuneler karakterizasyonu XRD ile yapılarak amorf yapının en iyi olduğu öğütme şartları 450 devir/dk'da 180 dakika ve 540 devir/dk'da 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Öğütme işlemleri kuru ve 5 gr doğal zeolit konularak yapılmıştır. Tüm numunelerde zeolitin az nemli olmasından dolayı, nemi uzaklaştırmak amacıyla numuneler öğütmeden önce en az 30 dakika 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Gezegenel bilyalı değirmende oluşan aşırı ısınmayı önlemek için her 15 dakida bir cihaz durdurularak soğutulmuştur.

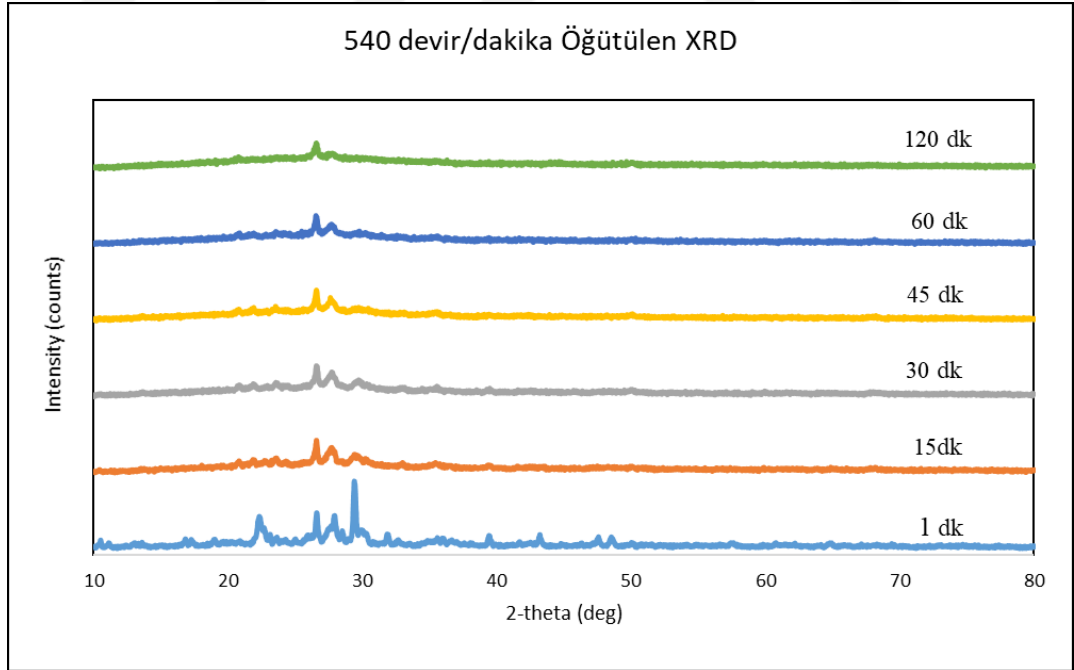
### **3.2.3.1. Öğütülmüş Zeolitin Yapı Analizleri**

#### **3.2.3.1.1. XRD (X-Işını Kırınım yöntemi) Analizleri**

Öğütülen numunelerin mineralojik faz içeriklerinin belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır. Karakterizasyon amacıyla, 450 devir/dk ve 540 devir/dk'da 1 - 15 - 30 - 45 - 60 - 120 - 180 dakika öğütülerek elde edilen numuneler seçilmiştir. Bu şartlarda zeolitlerde amorf yapı değişimi olmuştur. 450 devir/dk'da 180 dk öğütülen malzemelerin XRD grafikleri Şekil. 3.4'te ve 540devir/dk 120 dk öğütülen malzemelerin XRD grafikleri Şekil 3.5'te görülmektedir.



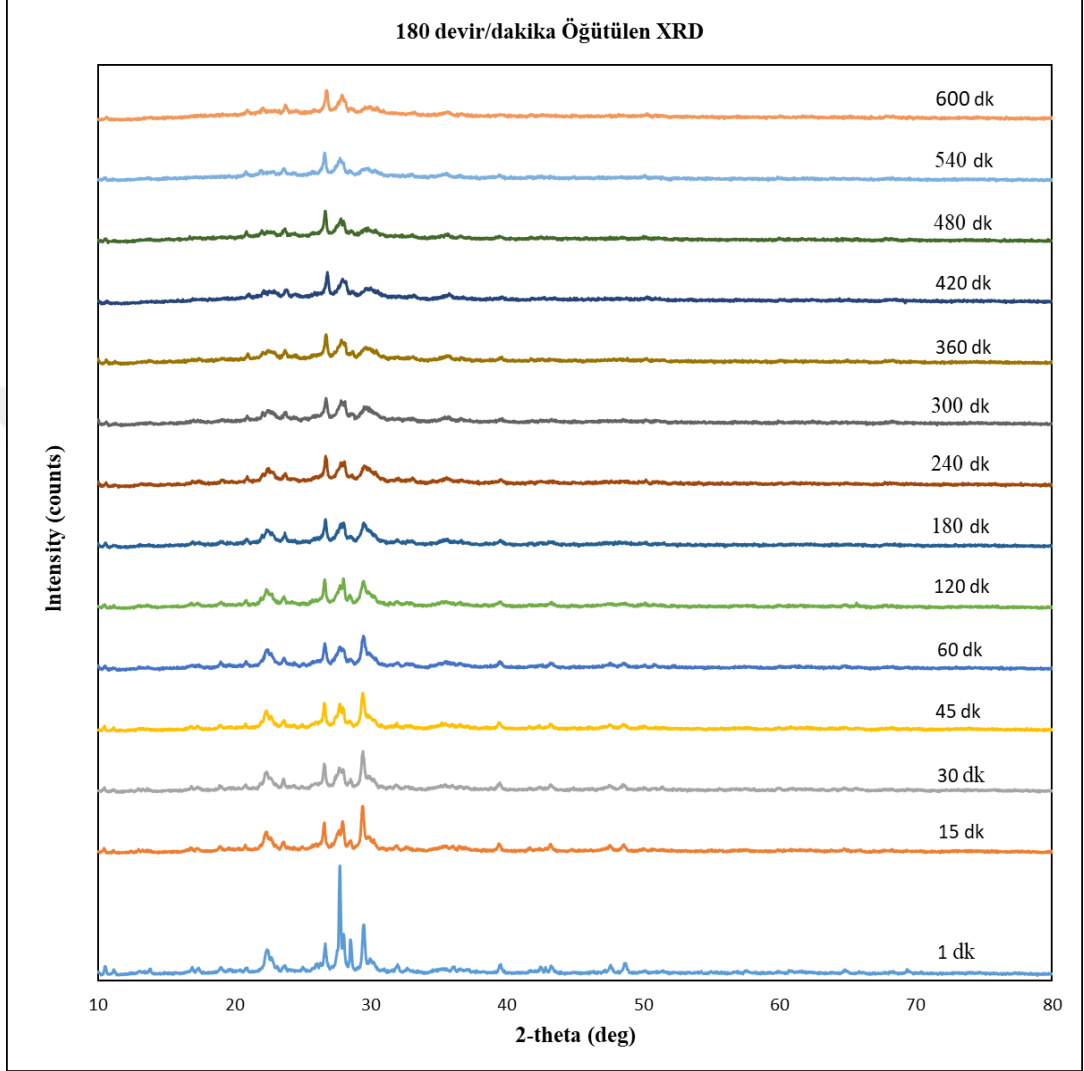
Şekil 3.4. Gezegensel bilyalı değirmende 450 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği



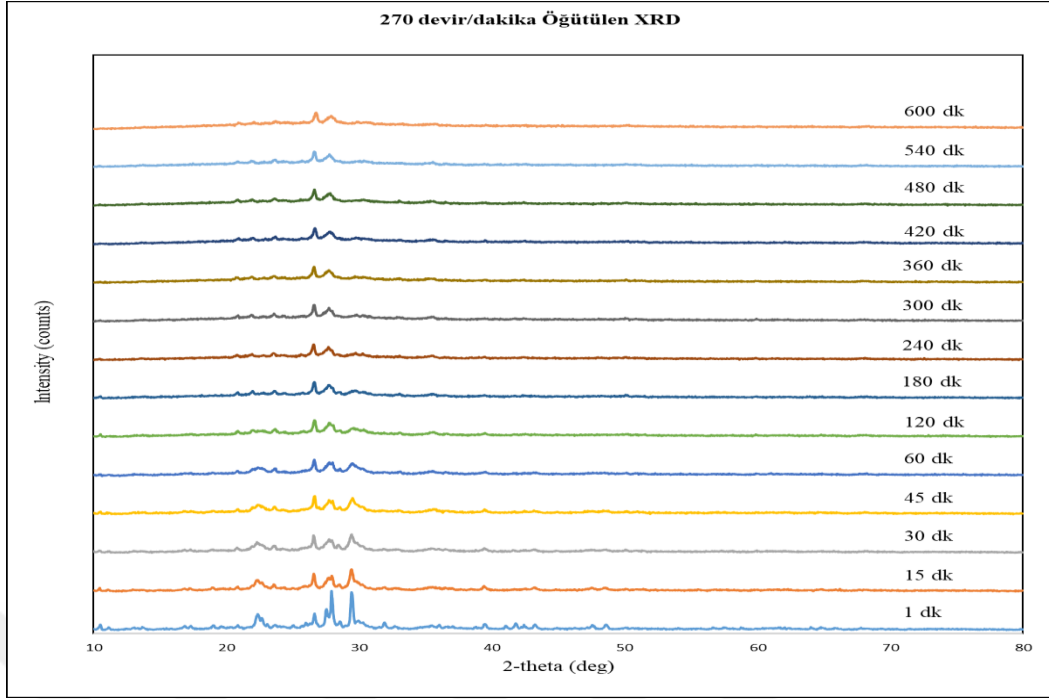
Şekil 3.5. Gezegensel bilyalı değirmende 540 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği

Farklı devirlerde ve farklı zaman aralığında 180 devir/dakika farklı zaman aralığında öğütülen Şekil 3.6'da, 270 devir/dakika farklı zaman aralığında öğütülen

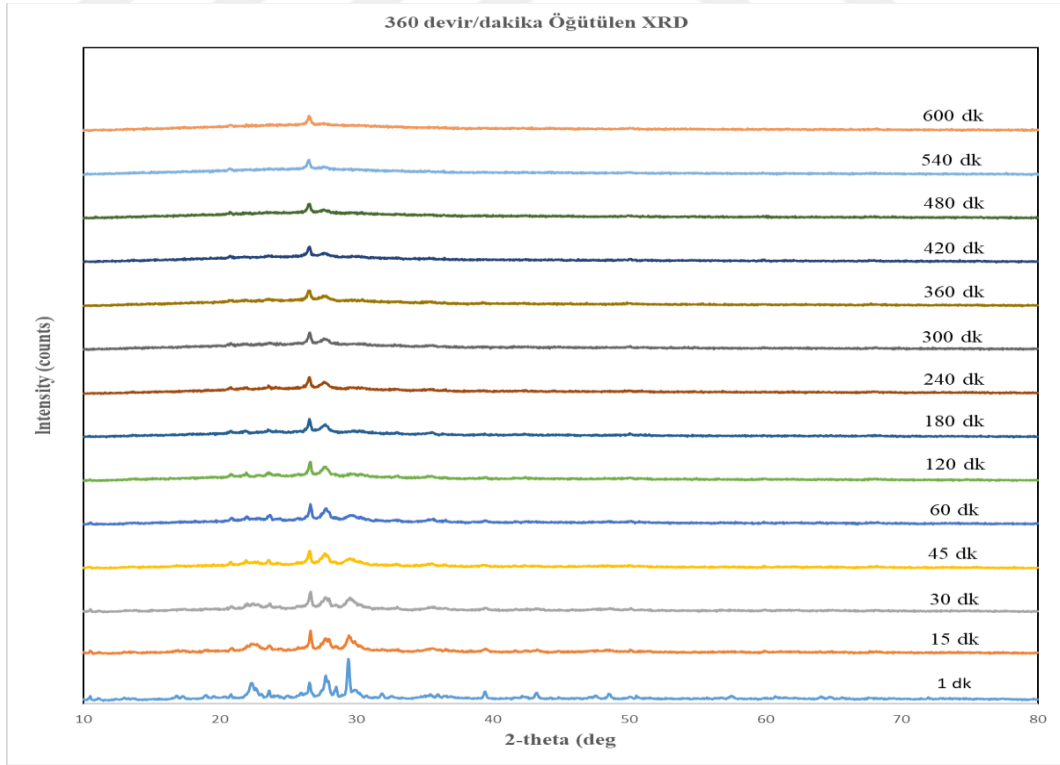
Şekil 3.7’de, 360 devir/dakika farklı zaman aralığında öğütülen Şekil 3.8’de ve 450 devir/dakika farklı zaman aralığında öğütülen Şekil 3.9’da öğütülmüş doğal zeolitlerin XRD grafikleri aşağıda verilmiştir.



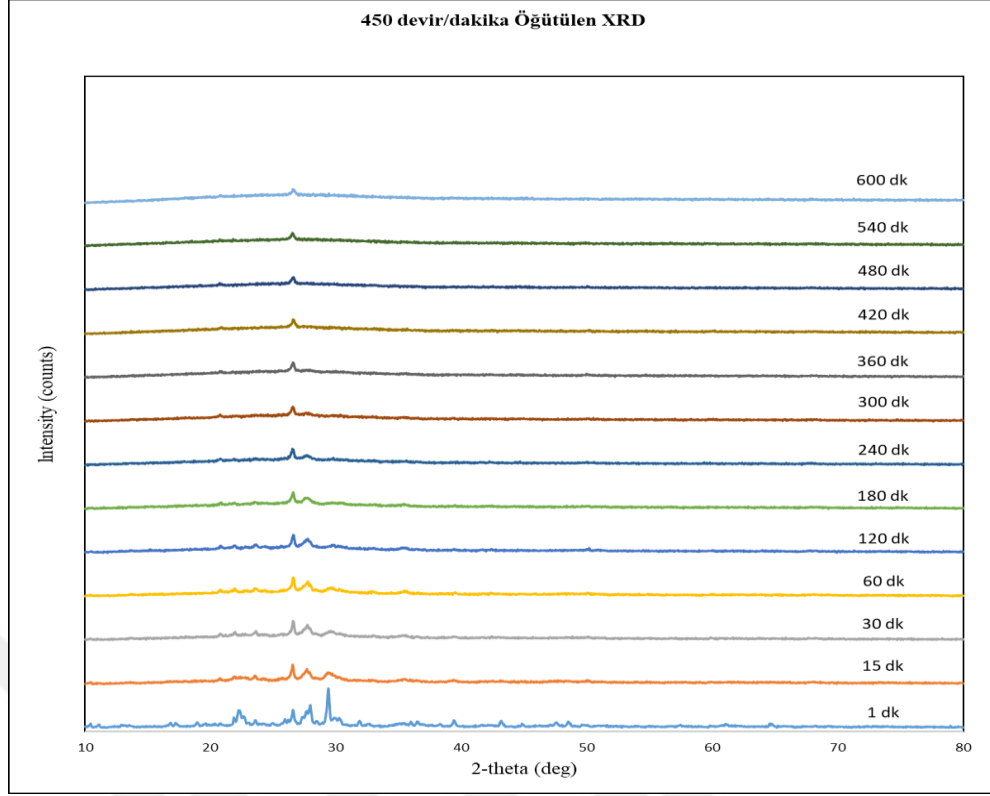
Şekil 3.6. Gezegensel bilyalı değirmende 180 dev/dk’da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği



Şekil 3.7. Gezegenel bilyalı değirmende 270 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği



Şekil 3.8. Gezegenel bilyalı değirmende 360 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği

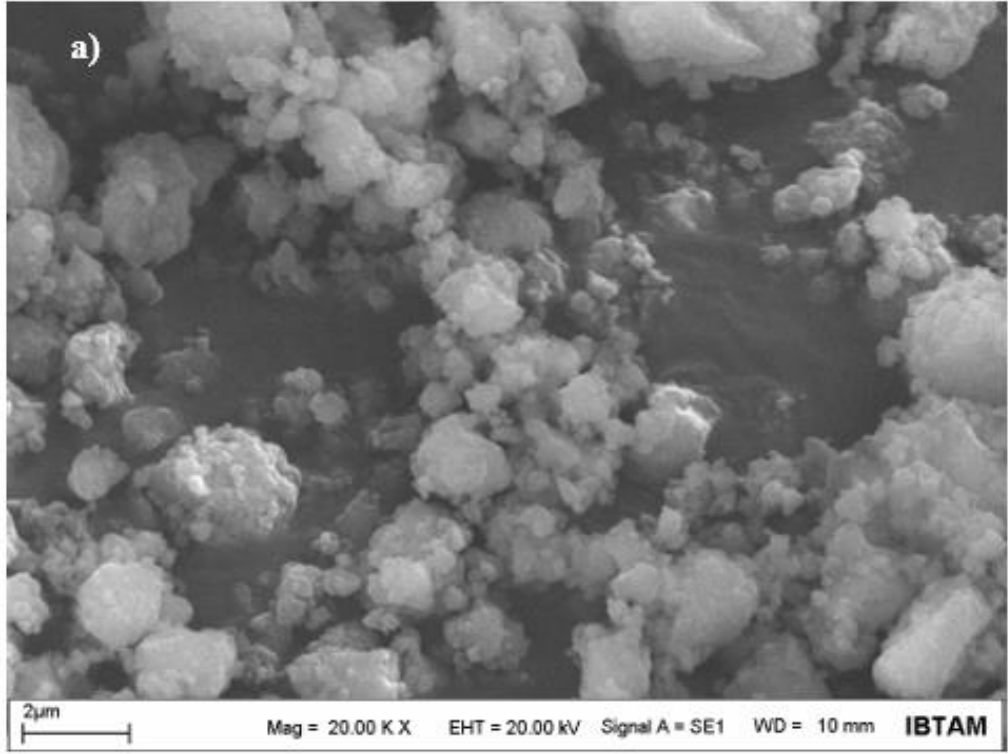


Şekil 3.9. Gezegenel bilyalı değirmende 450 dev/dk'da ve farklı zamanlarda öğütülen zeolitlerin XRD grafiği

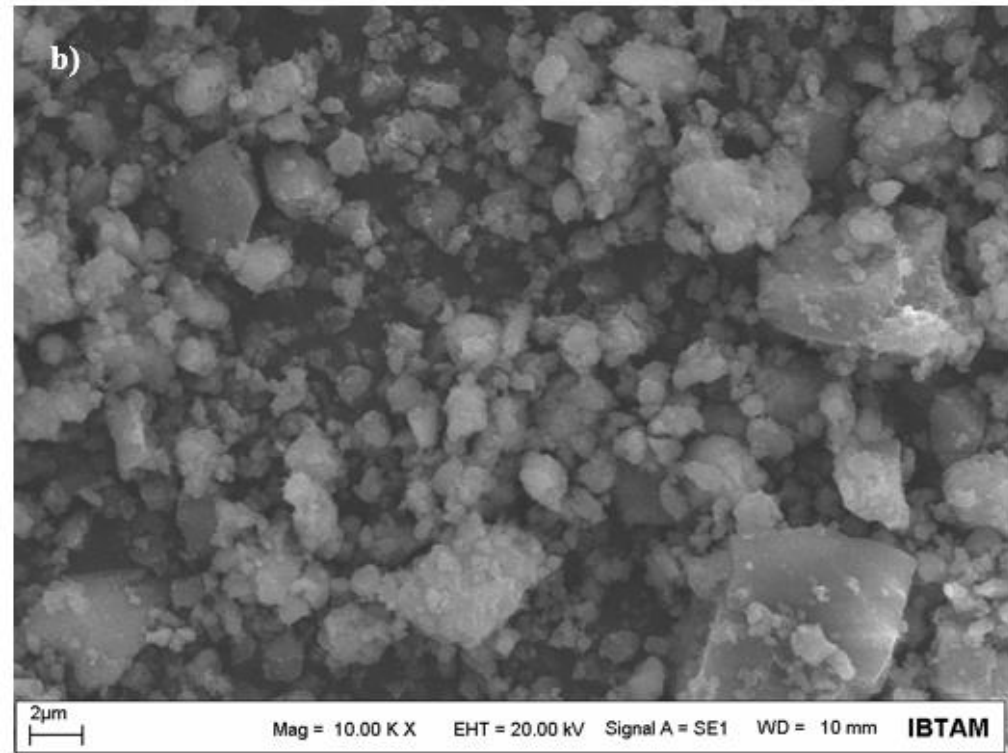
Şekil 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9 incelendiğinde öğütme süresi ve hızı arttıkça doğal zeolitin kristal yapısında değişimler meydana geldiği ve pik şiddetlerinde azalmalar olduğu gözlenmektedir.

### 3.2.3.1.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizleri

Gezegensel bilyalı değirmende 450 devir/dk'da 180 dk ve 540 devir/dk'da 120 dk öğütülen doğal zeolit numunelerinin üç boyutlu topografik görüntüleri SEM (Taramalı elektron mikroskobu) cihazı kullanarak elde edilmiştir. 450 devir/dk'da 180 dk öğütülen malzemelerin SEM görüntüleri Şekil. 3.10'da ve 540devir/dk 120 dk öğütülen malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 3.11'de görülmektedir. Sunulan SEM görüntüleri numunelerin morfolojilerini ortaya çıkartmaktadır.



Şekil 3.10. 450 devir/dk'da 180 dk öğütülen numunelerin SEM görüntüleri



Şekil 3.11. 540 devir/dk'da 120 dk öğütülen numunelerin SEM görüntüleri

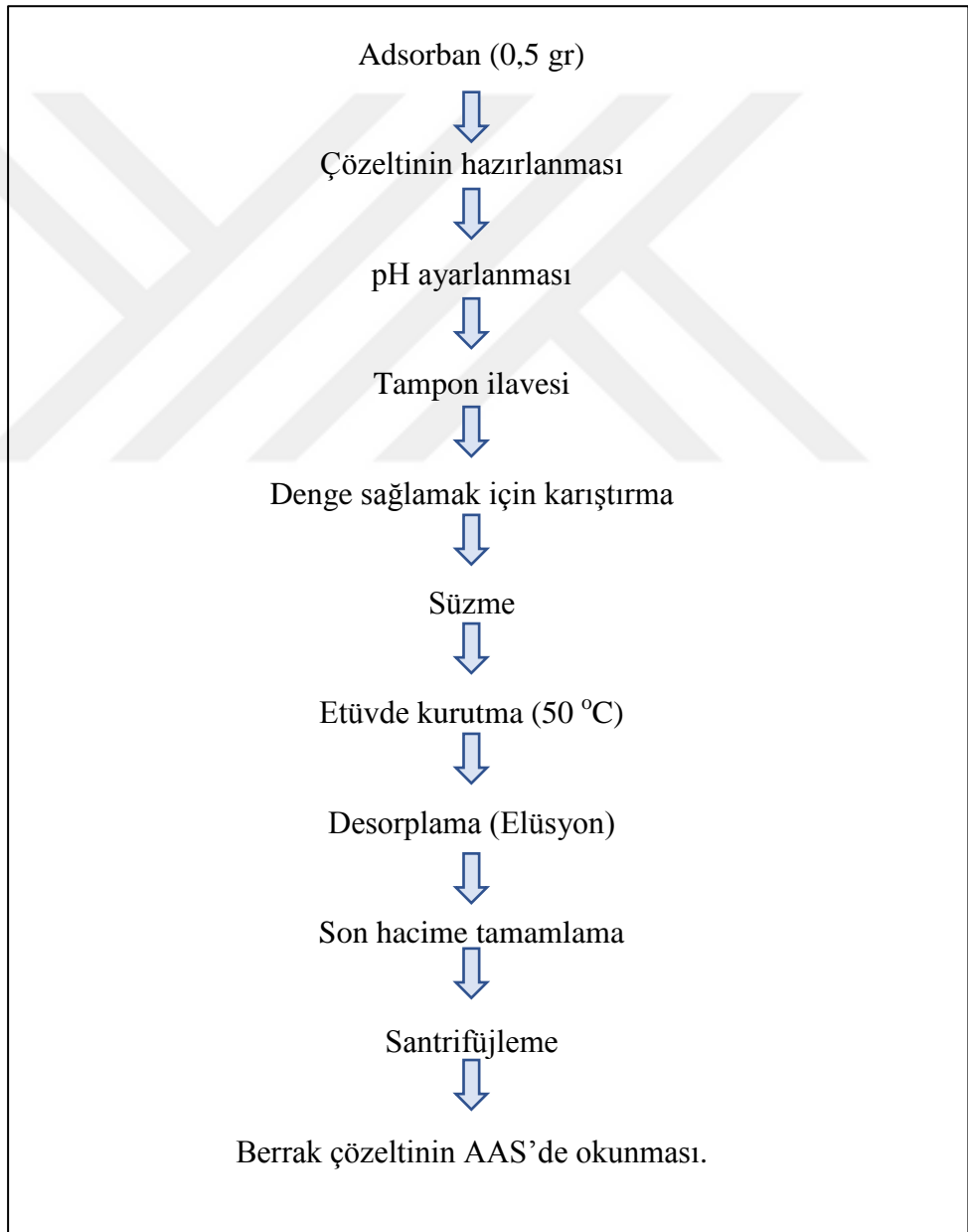
Ortalama parçacık boyutu, 450 devir/dk için yaklaşık 60 nm ila 30 nm arasında iken 540 devir/dk için 30 nm'nin altına düşmüştür (Sarıkaya vd., 2018).

#### **3.2.4. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapım Aşamaları**

Bu çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Malatya/Hekimhan bölgesinde alınan doğal zeolit klasik bilyalı değirmende öğütülerek -150 mikron ( $\mu\text{m}$ ) boyut altına standart eleklerden elenerek indirilmiştir. Akabinde mekanokimyasal yöntemler olan XRD (X-Işını Kırınım yöntemi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır. XRD analizinde zeolit kristal fazları tanımlanmıştır. SEM görüntüleri ise bize yüzey topografisi ve örneklerin kompozisyonu hakkında bilgi sağlamıştır. Bu işlemler neticesinde zeolit mineralinin gözenekli ve çok iyi adsorpsiyon özelliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

İkinci aşamada adsorpsiyona etki eden temel faktörler olan pH, karıştırma süresi, sıcaklık ve karıştırma hızı gibi değişkenler kullanılarak optimum parametreler belirlemek için adsorban olarak kullanılan -150 mikron ( $\mu\text{m}$ ) altındaki Hekimhan/Malatya doğal zeolitinden kullanılmıştır. Sigma-Aldrich markalı  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  ve  $\text{CdSO}_4$  katılarından 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiler belli oranlar da seyreltilerek 10 ppm'lik Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonu içeren çözelti hazırlanmıştır. Adsorban madde miktarı olarak tüm deneylerde 0,5 gr 100 ml beherlere alınarak üzerine saf su eklenmiştir. Akabinde 10 ppm'lik Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) içeren stok çözeltiden 1,5 ml eklenmiştir. Çalışmada en önemli parametrelerden olan pH'yı ayarlamak için 0,1-1M HCl ve 0,1-1M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerin üzerine tampon ilavesi yapılmış ve belli süre karıştırıldıktan sonra süzgeç kâğıdından süzölmüş akabinde süzgeç kağıdı üzerine yaklaşık derişik 5 ml  $\text{HNO}_3$  eklenmiştir. Daha sonra çeker ocakta belli sıcaklıkta  $\text{HNO}_3$  buharlaştırılarak üzerine 1M  $\text{HNO}_3$  3 ml eklenerek AAS (atomik absorpsiyon spektroskopisi) ile analiz edilmiştir. Gelen sonuçlar doğrultusunda optimum pH belirlenmiştir. Bundan sonraki parametrelerde bu optimum pH kullanılarak diğer parametreler olan karıştırma süresi, karıştırma hızı, sıcaklık ve son hacim gibi diğer parametrelerde aynı işlem takip edilerek belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise doğal zeolitin yüzey alanı ve gözenek yapısını artırmak amacıyla gezegensel bilyalı değirmende öğütme işlemleri yapılmıştır. Öğütme 450 devir/dakika'da 180 dakika boyunca ve 540 devir/dakika'da 120 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Gezegensel bilyalı değirmende öğütme işlemleri tamamlandıktan sonra öğütülmüş doğal zeolitin XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Akabinde adsorpsiyon deneyleri için -150 mikron ( $\mu\text{m}$ ) doğal zeolite yapılan deney parametrelerinin aynısı gezegensel bilyalı değirmende öğütülmüş zeolit için de uygulanmıştır. Deney çalışma aşamalarını gösteren şema Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Adsorpsiyon deney akım şemasının özetlenmiş hali

#### **3.2.4.1. pH Değişiminin Etkisi**

Optimum pH'ı belirlemek için 1M HCl ve 1M NaOH kullanılarak ağır metal konsantrasyonları (100 ml, 10 ppm Pb, Ni ve Cd) sabit tutulmuştur. pH 3-5-7-9-11-13'e ayarlanmış ve tüm deneylerde adsorban maddeden 0,5 gr eklenerek ve belirlenen optimum sürede manyetik karıştırıcı ile tüm katı maddeler askıda kalacak şekilde 30 dakika da 500 devir/dk'da karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Süzme ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra elde edilen sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerdeki ağır metallerin (Pb, Ni, Cd) konsantrasyonları AAS ile tespit edilmiştir.

#### **3.2.4.2. Karıştırma Süresinin Etkisi**

Optimum pH belirlendikten sonra uygun karıştırma sürelerini belirlemek için optimum pH'ı ve ağır metal konsantrasyonlarını (100 ml, 10 ppm Pb, Ni ve Cd) sabit tutarak karıştırma süreleri 5, 15, 30, 45 ve 60 dk'ya ayarlanmış ve tüm deneylerde adsorban maddeden 0,5 gr eklenerek manyetik karıştırıcı ile tüm katı maddeler askıda kalacak şekilde pulp 30 °C sıcaklıkta ve 500 devir/dk'da karıştırılmıştır. Süzme ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra elde edilen sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerdeki ağır metallerin (Pb, Ni, Cd) konsantrasyonları AAS ile tespit edilmiştir.

#### **3.2.4.3. Sıcaklık Etkisi**

Optimum pH ve karıştırma süresi belirlendikten sonra uygun sıcaklık etkisini belirlemek için ağır metal konsantrasyonları (100 ml, 10 ppm Pb, Ni ve Cd) sabit tutularak, sıcaklıklar 25 °C, 30 °C, 35 °C ve 40 °C'ye ayarlanmış ve tüm deneylerde adsorban maddeden 0,5 gr eklenerek manyetik karıştırıcı ile tüm katı maddeler askıda kalacak şekilde 500 devir/dk'da karıştırılmıştır. Süzme ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra elde edilen sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerdeki ağır metallerin (Pb, Ni, Cd) konsantrasyonları AAS ile tespit edilmiştir.

#### **3.2.4.4. Karıştırma Hızının Etkisi**

Optimum pH, karıştırma süresi ve sıcaklık etkisini belirlendikten sonra uygun karıştırma hızını belirlemek için ağır metal konsantrasyonları (100 ml, 10 ppm

Pb, Ni ve Cd) sabit tutularak, karıştırma hızları 300-400-500-600 devir/dakika olarak ayarlanmış ve tüm deneylerde adsorban maddeden 0,5 gr eklenerek pulp; belirlenen optimum sürede manyetik karıştırıcı ile tüm katı maddeler askıda kalacak şekilde 30 dakika'da 30°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Süzme ve kurutma işlemleri yapıldıktan sonra elde edilen sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerdeki ağır metallerin (Pb, Ni, Cd) konsantrasyonları AAS ile tespit edilmiştir.

### 3.2.5. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Ağır metal adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler

Parametreler	Seçilen Değerler
pH	3, 5, 7, 11, 9, 13
Karıştırma Süre (dakika)	5, 15, 30, 45, 60
Ortamın Sıcaklığı (°C)	25, 30, 35, 40
Karıştırma Hızı ( devir/dakika)	300, 400, 500, 600
Ni <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> ve Cd <sup>+2</sup> (ppm)	10
Adsorban madde miktarı (Zeolit) (gr)	0,5
Zeolitin Tane Boyu (µm)	-150 µm

### 3.2.6. Adsorpsiyon İşlemlerinden Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Adsorpsiyon işlemi sonucunda süzülen çözeltilerden örnek alınıp Pb, Ni ve Cd tayinleri AAS cihazında yapılmıştır. Çözeltilerde kalan Pb, Ni ve Cd miktarları dikkate alınarak adsorban maddeler için adsorpsiyon verimleri hesaplanmış ve grafikler çizilmiştir.

Çözeltilerdeki Pb, Ni ve Cd miktarları AAS cihazında belirlendikten sonra adsorplanan Pb, Ni ve Cd miktarları için yüzde dönüşüm işlemi yapılmıştır. Adsorban olarak kullanılan zeolitin 0,5 g'ı ve 10 mg/L (ppm) 'lik Pb, Ni ve Cd

çözeltilisinin 100 mL'si dikkate alınarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve % verim grafikleri çizilmiştir.



#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

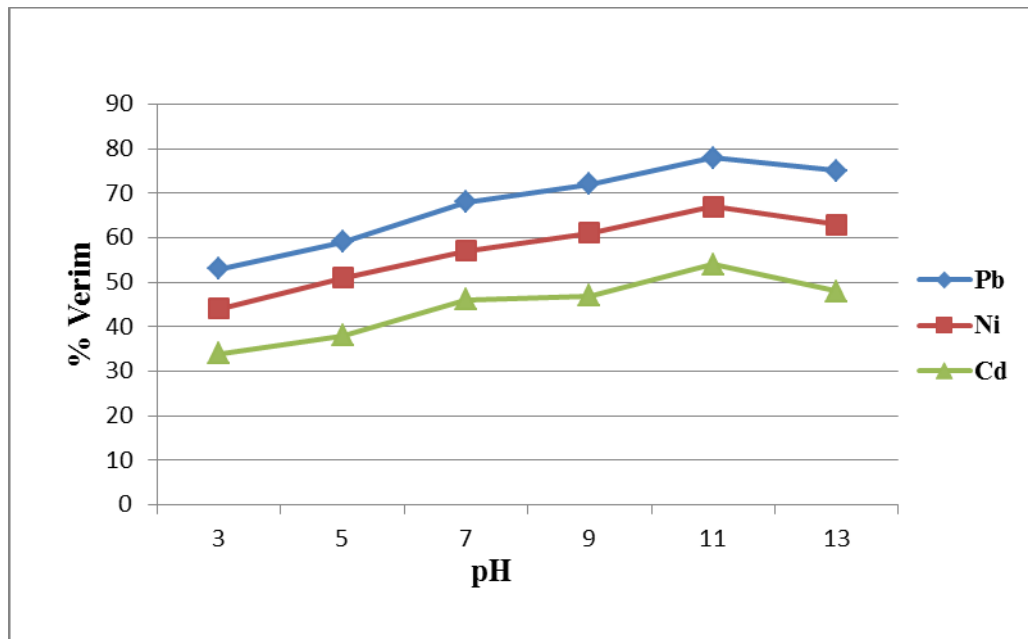
##### 4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

###### 4.1.1. pH'm Etkisi

pH'in adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal çözeltilere Çizelge 4.1'deki koşullar uygulanmıştır. Bu işlemlerin ardından berrak çözeltinin AAS'de okunmasından sonra % verimleri hesaplanıp Şekil 4.1'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler

Adsorban (Zeolit) Madde miktarı	: 0,5 gr
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Sıcaklık	: 30 °C
Karıştırma süresi	: 30 dk
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk.
pH	3, 5, 7, 9, 11, 13



Şekil 4.1. pH etkisinin belirlenmesi

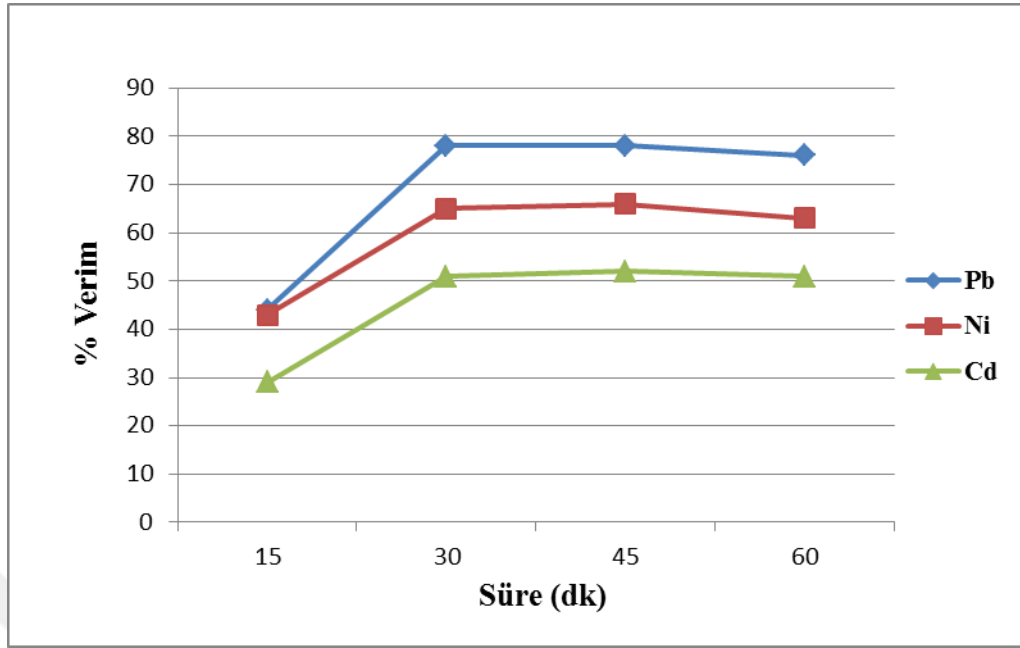
Kullanılan doğal zeolit adsorban için pH arttıkça  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonu artmıştır. Bunun sebebi ise artan pH ile adsorban yüzeylerinin daha negatif yüklü bir hale gelmesinden dolayıdır. Pb, Ni ve Cd ağır metalleri negatif yüklü zeolitle daha kolay etkileşime girebilmiştir. Doğal zeolit için pH 11'de üç ağır metalin en yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Pb için % 78, Ni için % 67 ve Cd için % 54 maksimum adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

#### 4.1.2. Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal çözeltilere Çizelge 4.2'de belirtilen koşullar uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra berrak çözeltinin AAS'de okunmasından sonra ağır metal giderimlerinin % verimleri hesaplanıp Şekil 4.2'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Karıştırma süresinin etkisini belirlemek için kullanılan parametreler

Adsorban (Zeolit) Madde miktarı	: 0,5 gr
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Sıcaklık	: 30 °C
pH	: 11
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk.
Karıştırma süresi	: 15, 30, 45,60 dk



Şekil 4.2. Karıştırma süresinin belirlenmesi

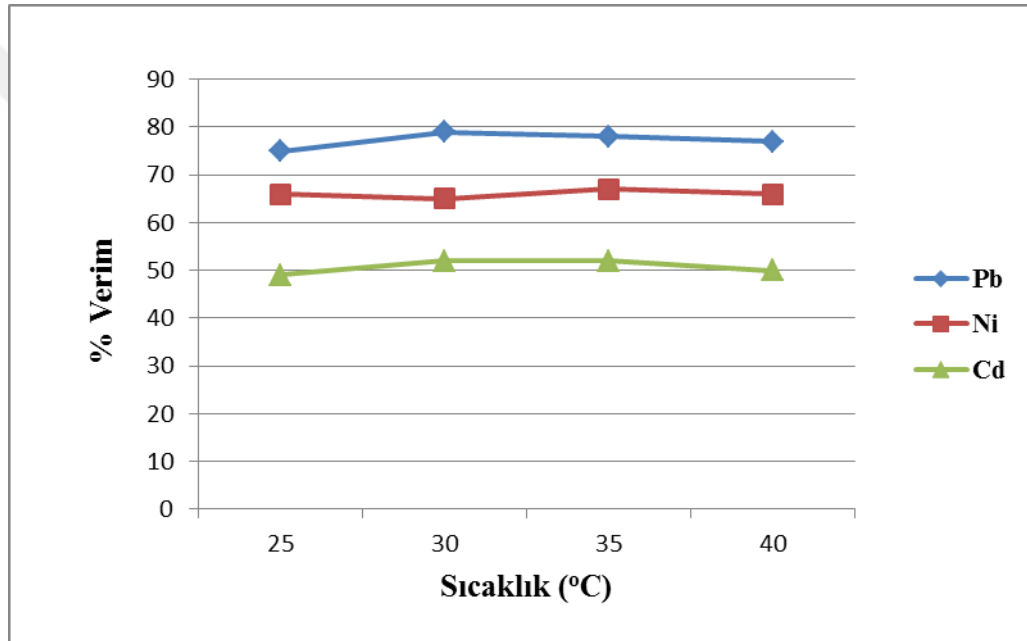
Karıştırma süresinin etkisi incelendiğinde kullanılan doğal zeolit adsorban için karıştırma süresi arttıkça  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonların adsorpsiyon yüzde verimlerin arttığı görülmüştür. Doğal zeolitın maksimum adsorpsiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. 30 dakikadan sonra adsorpsiyon veriminde kayda değer bir değişiklik görülmemiştir. Doğal zeolit için 30 dk karıştırma süresinden sonra üç ağır metallerin karşılaştırılması yapıldığında Pb için % 78, Ni için % 66 ve Cd için % 52 maksimum adsorpsiyon verimine ulaşıldığı görülmüştür.

#### 4.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık etkisinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal çözeltilere Çizelge 4.3'deki deney koşulları uygulanmıştır. Bu işlemlerin ardından berrak çözeltiden AAS'de ağır metallerin okunmasından sonra % verimleri hesaplanıp Şekil 4.3'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Sıcaklık etkisini belirlemek için kullanılan parametreler

Adsorban (Zeolit) Madde miktarı	: 0,5 gr
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Karıştırma süresi	: 30 dk
pH	: 11
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk.
Sıcaklık	: 25, 30, 35, 40°C



Şekil 4.3. Sıcaklık etkisinin belirlenmesi

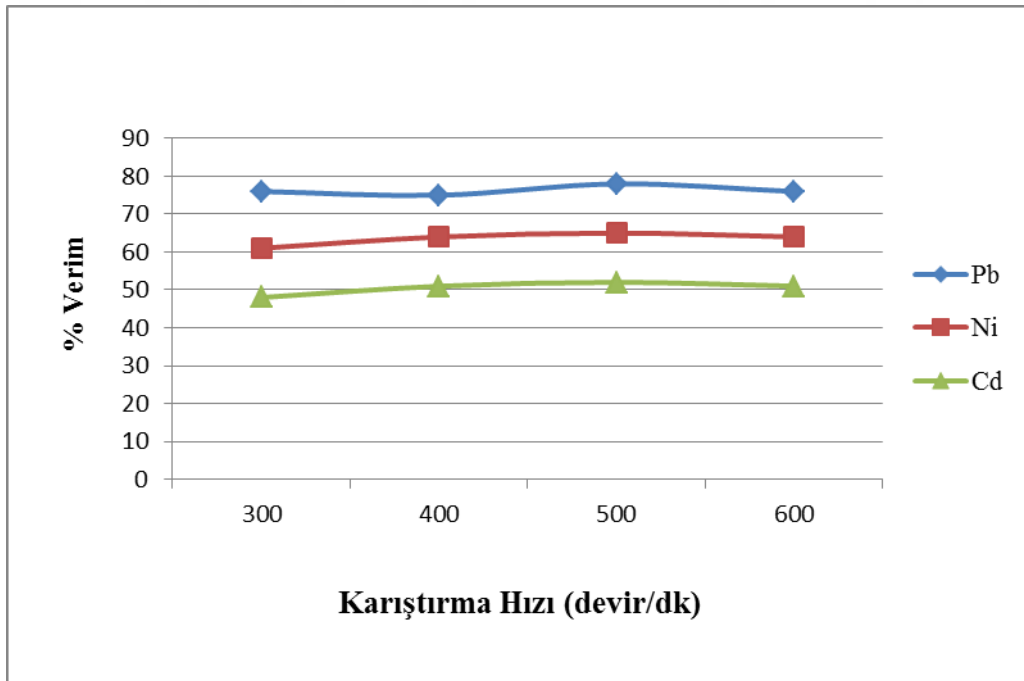
Sıcaklık faktörünün adsorpsiyon üzerindeki etkileri oldukça önemlidir. Atık sularından ağır metallerin gideriminin oda sıcaklarında olması istenir. Hem maliyet anlamında hem de ısıtma koşulları zor olduğundan dolayı bu durum önemlidir. Adsorpsiyon reaksiyonunu sıcaklığa bağlı olarak araştırmak, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında bizlere bilgi vermektedir. Deney sonuçlarına bakıldığında  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonu için doğal zeolit ile adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artışı ile pek fazla değişmediği görülmüştür. Doğal zeolit için 30 °C sıcaklıkta üç ağır metalin karşılaştırılması yapıldığından Pb için % 78, Ni için % 67 ve Cd için % 50 maksimum adsorpsiyon verimlerine ulaşıldığı görülmüştür.

#### 4.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal içeren çözeltilere Çizelge 4.4’de belirtilen koşullarda testler uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra berrak çözeltilerin ağır metal içerikleri AAS’de hesaplanıp Şekil 4.4’deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Karıştırma adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler

Adsorban (Zeolit) Madde miktarı	: 0,5 gr
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Karıştırma süresi	: 30 dk
pH	: 11
Sıcaklık	: 30°C
Karıştırma Hızı	: 300-400-500-600 devir/dk.



Şekil 4.4. Karıştırma hızı etkisinin (devir/dk) belirlenmesi

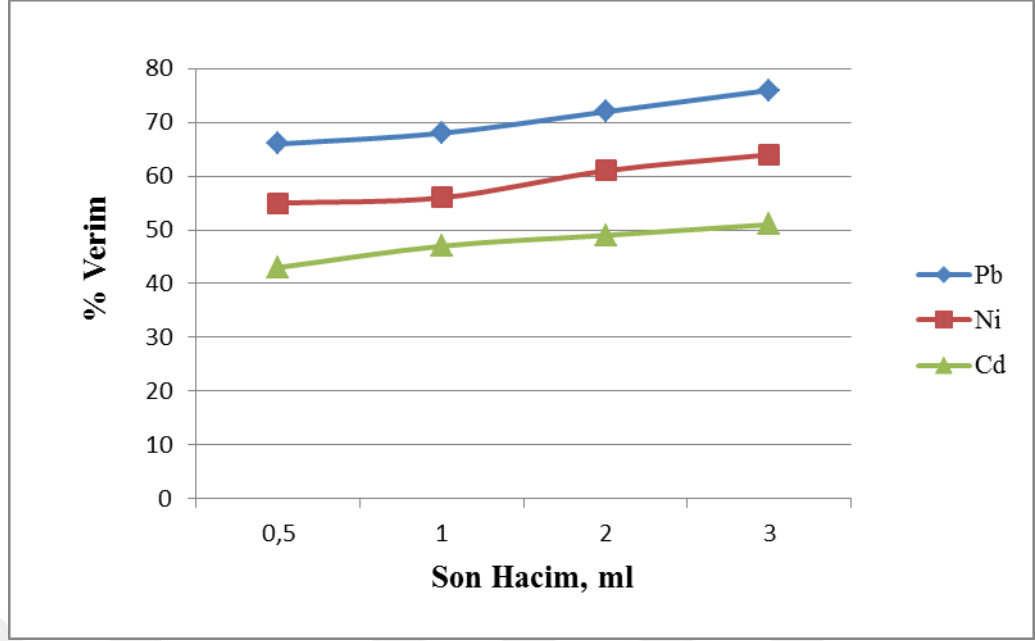
Doğal zeolit adsorban için karıştırma hızı arttıkça ağır metallerin  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonlarını adsorbe etme verimlerinde fazla bir değişme gözlenmemiştir. Karıştırma hızının etkisi dışında tüm deneyler 500 devir/dk yapılmıştır. Gezegensel bilyalı değirmende karıştırma hızının etkisinin karşılaştırılmasına gerek duyulmamıştır.

#### 4.1.5. Son Hacim Miktarının Etkisi

Son hacim miktarını tamamlama adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal çözeltilere Çizelge 4.5'deki belirtilen koşullar uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra berrak kısmının AAS'de ağır metallerin okunmasından sonra % verimleri hesaplanıp ve Şekil 4.5'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Sıcaklığın adsorpsiyon verimlerine etkisi işleminde kullanılan parametreler

Adsorban (Zeolit) Madde miktarı	: 0,5 gr
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Karıştırma süresi	: 30 dk
pH	: 11
Sıcaklık	: 30°C
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk.
Son Hacmi Tamamlama	: 0,5, 1, 2 ve 3 ml



Şekil 4.5. Son hacim miktarının belirlenmesi

Son hacmi belirlemede AAS cihazına gönderilen berrak sıvının belli miktarda olması gerekmektedir. En uygun son hacim miktarını bulmak için optimize edilen diğer parametrelerle birlikte farklı son hacim çözeltileri kullanılmıştır. En uygun son hacim 3 ml olarak belirlenmiştir. Son hacim miktarını belirleme dışında tüm deneylerde 3 ml 1M nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) çözeltisi kullanılmıştır. Gezegenel bilyalı değirmende öğütülen zeolit malzemeler için son hacim belirlenmeye gereksinim duyulmamıştır. Gezegenel bilyalı değirmende öğütülen zeolit için tüm deneylerde 3 ml son hacimde çözelti kullanılmıştır.

## 4.2. Gezegenel Bilyalı Değirmende Öğütülmüş Doğal Zeolitın Ağır Metal Adsorpsiyon Özelliklerine Etki Eden Parametreler

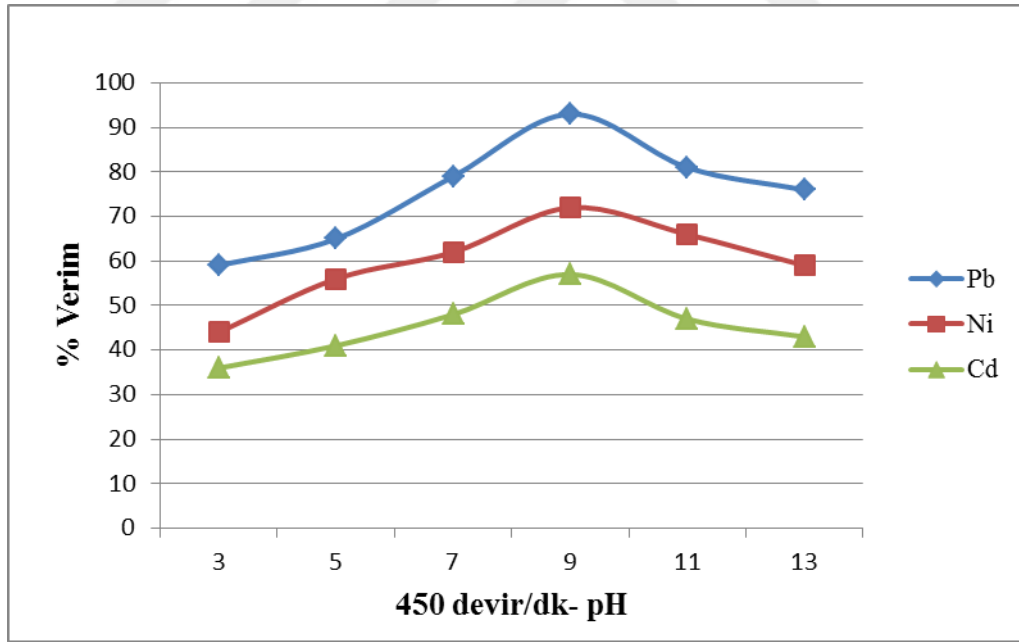
### 4.2.1. pH'ın Etkisi

Gezegenel bilyalı değirmende -150 mikron boyut altındaki doğal zeolit 450 devir/dakika'da 180 dk ve 540 devir/dakika'da 120 dk boyunca öğütülmüştür. Öğütülmüş zeolitın farklı pH'larda adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal çözeltilere Çizelge 4.6'da belirtilen koşullarda testler uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra berrak çözeltiden ağır metal içeriklerinin

AAS’de okunmasından sonra % verimleri hesaplanıp Şekil 4.6 ve 4.7’deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Gezegenel değirmende öğütülmüş zeolitin pH adsorpsiyon işleminde kullanılan parametreler

Adsorban (Öğütülmüş zeolit)	: 0,5 gr
Madde miktarı	
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Sıcaklık	: 30 °C
Karıştırma süresi	: 30 dk
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk.
pH	3, 5, 7, 9,11, 13

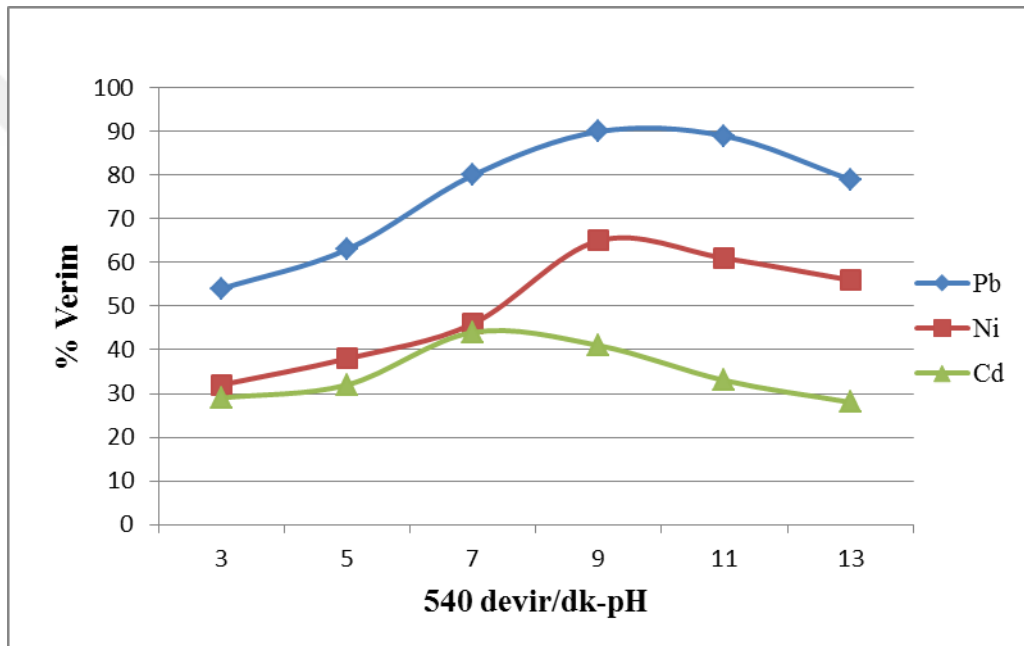


Şekil 4.6. 450 dev/dk’da 180 dk öğütülen zeolitte pH etkisinin belirlenmesi

Gezegensel bilyalı değirmende 450 devir/dakika’da 180 dakika boyunca öğütülen doğal zeolit ile ağır metal iyonların adsorpsiyonlarının farklı pH’larda değiştiği görülmüştür. Doğal zeolitin öğütme işleminde yüzey alanın ve gözenek

yapısının arttığı SEM analizlerinden gözlemlenmiştir. pH artışı ağır metallerin Pb, Ni ve Cd ile adsorbanın daha kolay etkileşime girmesini sağlamıştır.

Doğal zeolit gezegensel değirmende öğütme işlemi yapılmadan pH 11’de en yüksek verime ulaşırken, gezegensel bilyalı değirmende ise pH 9’da maksimum verime ulaşmıştır. Ekonomik açıdan bakıldığı zaman daha az sodyum hidroksit (NaOH) kullanılacaktır. Gezegensel bilyalı değirmende öğütülen doğal zeolit için pH 9’da üç ağır metalin karşılaştırılması yapıldığında Pb için % 93, Ni için % 72 ve Cd için % 57 maksimum adsorpsiyon verimlerine ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 4.7. 540 dev/dk’da 120 dk öğütülen zeolitte pH etkisinin belirlenmesi

Gezegensel bilyalı değirmende 540 devir/dakika’da 120 dakika boyunca öğütülen doğal zeolit kullanılarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu değişen pH aralıklarında araştırılmış ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde değerlerin değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Kurşun ve nikel iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi daha fazla artarken kadmiyum iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi az miktarda artmıştır.

450 devir/dakika da olduğu gibi burada da adsorpsiyon verimlerinin daha düşük pH’larda maksimum değerlere ulaştığı gözlemlenmiştir. Burada tek farklılık 450 devir/dakika’da Cd iyonu için pH 7’de maksimum değere ulaşılmış iken Pb ve

Ni ise pH 9'da maksimum değerlere ulaşılmasıdır. Ekonomik açıdan bakıldığı zaman daha az sodyum hidroksit (NaOH) kullanılacaktır. Kadmiyum giderimi için nötr (pH 7) ortamda dahi giderimin yapılabilmesi görülmektedir. Gezegenel bilyalı değirmende öğütülen doğal zeolit için pH 9'da üç ağır metallerin karşılaştırılması yapıldığında Pb için % 90, Ni için % 65 ve Cd için % 41 maksimum adsorpsiyon verimlerine ulaşıldığı görülmektedir.

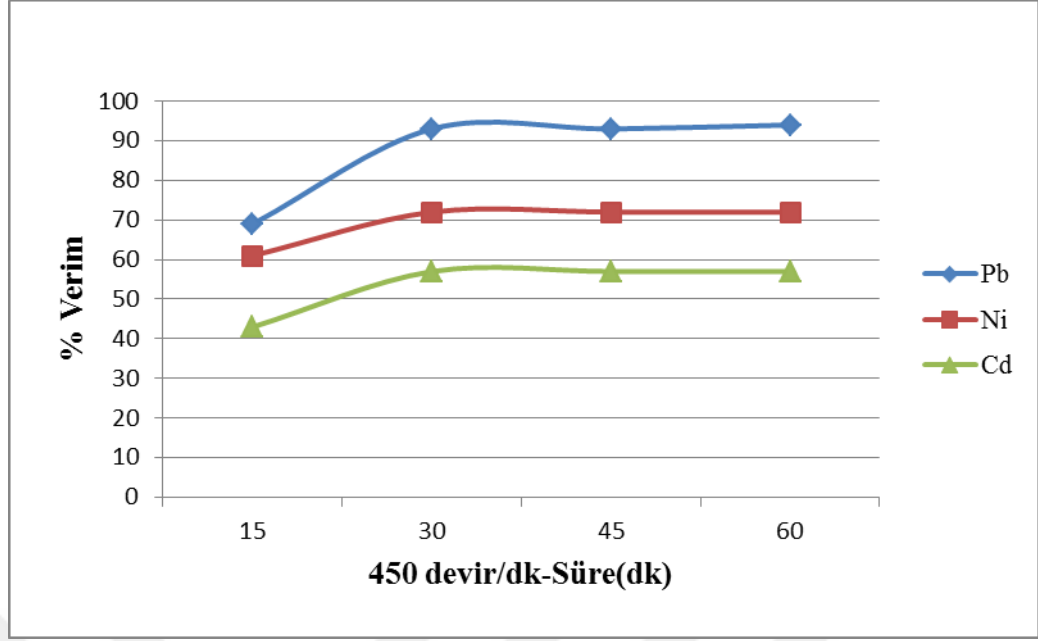
Burada 450 devir/dakika da 180dk ile 540 devir/dakika da 120 dk da öğütülen doğal zeoliti karşılaştırıldığında 450 devir/dakika'da öğütülen doğal zeolitlerin ağır metal giderme verimleri daha yüksektir. Cd ağır metalinde bir nevi düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir.

#### 4.2.2. Karıştırma Süresinin Etkisi

Gezegenel bilyalı değirmende -150 mikron altındaki doğal zeolitler 450 devir/dakika'da 180 dk ve 540 devir/dakika'da 120 dk boyunca öğütülmüştür. Öğütülmüş zeolitin karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal çözeltilere Çizelge 4.7'de belirtilen koşullar uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra berrak çözeltiler AAS'de okunarak ağır metaller için giderme verimleri hesaplanıp Şekil 4.8 ve 4.9'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. Gezegenel değirmende öğütülmüş zeolitin farklı karıştırma hızlarında adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması için kullanılan parametreler

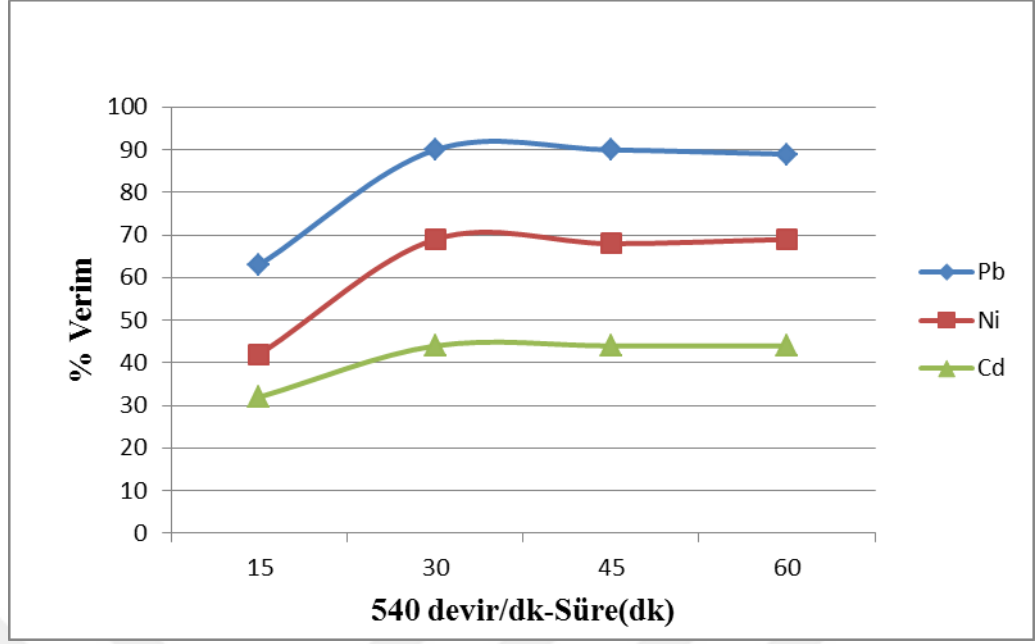
Adsorban (Öğütülmüş zeolit) Madde miktarı	: 0,5 gr
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Sıcaklık	: 30 °C
pH	: 11
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk.
Karıştırma süresi	: 15, 30, 45, 60 dk



Şekil 4.8. 450 dev/dk'da 180 dk öğütülen zeolitte karıştırma süresinin belirlenmesi

Gezegensel bilyalı değirmende 450 devir/dakika'da 180 dakika boyunca öğütülen doğal zeolit için karıştırma süresi artıkça  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyon yüzde verimlerinin arttığı görülmüştür. Doğal zeolitin maksimum adsorpsiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiş iken gezegensel bilyalı değirmende öğütülen zeolit için ise 25 dk'da adsorpsiyon maksimum değerlere ulaşmıştır. Gezegensel bilyalı değirmende öğütülen doğal zeolitler için 30 dakikadan sonra adsorpsiyon verimlerinde çok büyük bir değişiklik görülmemiştir. Klasik ve gezegensel değirmenler için karıştırma süreleri ile ağır metal giderimleri karşılaştırıldığında 15 dk süre için gezegensel değirmende daha yüksek giderim verimlerine ulaşıldığı görülmektedir.

Gezegensel bilyalı değirmende öğütülmüş doğal zeolitin gözenek ve yüzey alanlarının genişlemesinden dolayı adsorpsiyon deneylerinde daha düşük karıştırma sürelerinde maksimum değerlere varılabilmektedir. Hem ekonomik olarak hem de zaman kaybı yaşamadan daha kısa sürede maksimum adsorpsiyon verim değerleri elde edilebilmiştir. 30 dakika karıştırma süresinde, Pb için % 93, Ni için % 72 ve Cd için % 57 maksimum adsorpsiyon % verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.9. 540 dev/dk'da 120 dk öğütülen zeolitte karıştırma süresinin belirlenmesi

Gezegensel bilyalı değirmende 540 devir/dakika'da 120 dakika boyunca öğütülen doğal zeolit için karıştırma süresi artıkça  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyon yüzde verimlerinin arttığı görülmüştür. Gezegensel bilyalı değirmende öğütülen doğal zeolitler için 30 dakikadan sonra adsorpsiyon verimlerinde çok bir değişiklik görülmemiştir.

Gezegensel bilyalı değirmende öğütülmüş doğal zeolitinin gözenek ve yüzey alanının genişlemesinden dolayı adsorpsiyon deneylerinde karıştırma sürelerinde daha düşük karışırmalarda maksimum değerlere ulaşılmıştır. 30 dakika karıştırma süresinde, Pb için % 90, Ni için % 69 ve Cd için % 44 maksimum adsorpsiyon % verimlerine ulaşılmıştır.

Burada 450 devir/dakika'da 180 dk ile 540 devir/dakika'da 120 dk öğütülen doğal zeolitler karşılaştırıldığında kayda değer bir farklılığın görülmediği belirlenmiştir.

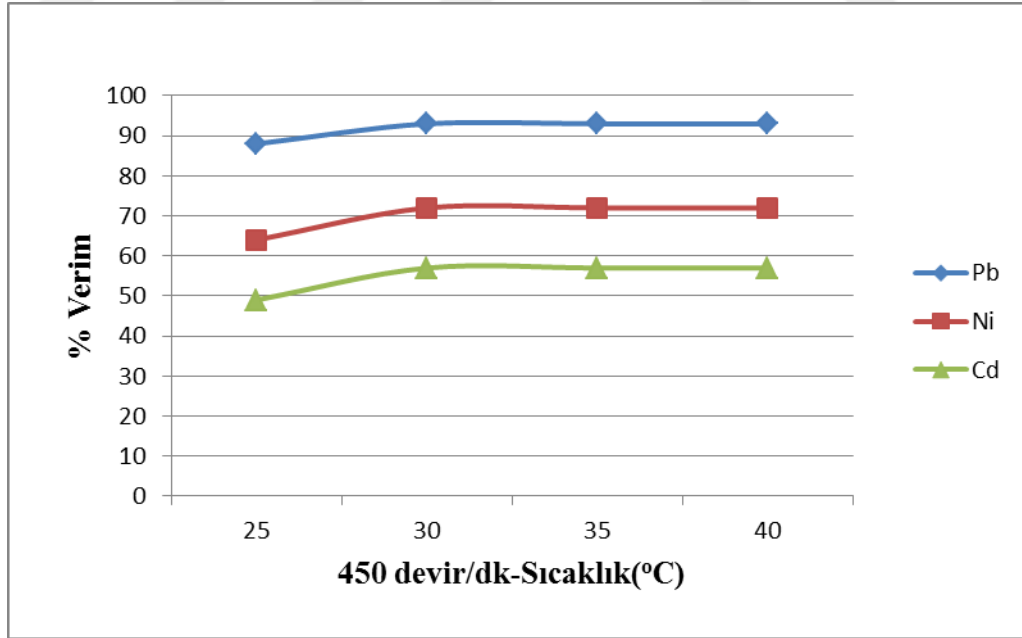
#### 4.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Gezegensel bilyalı değirmende -150 mikron altındaki doğal zeoliti 450 devir/dakika da 180 dk ve 540 devir/dakika da 120 dk boyunca öğütülmüştür.

Öğütülmüş zeolitin sıcaklık etkisinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için ağır metal çözeltilere Çizelge 4.7'deki belirtilen koşullar uygulanmıştır. Bu işlemlerden sonra berrak kısmının AAS'de ağır metallerin okunmasından sonra % verimleri hesaplanıp ve Şekil 4.10 ve 4.11'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. Gezegenel değirmende öğütülmüş zeolitlerin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon özelliklerini belirlemede kullanılan parametreler

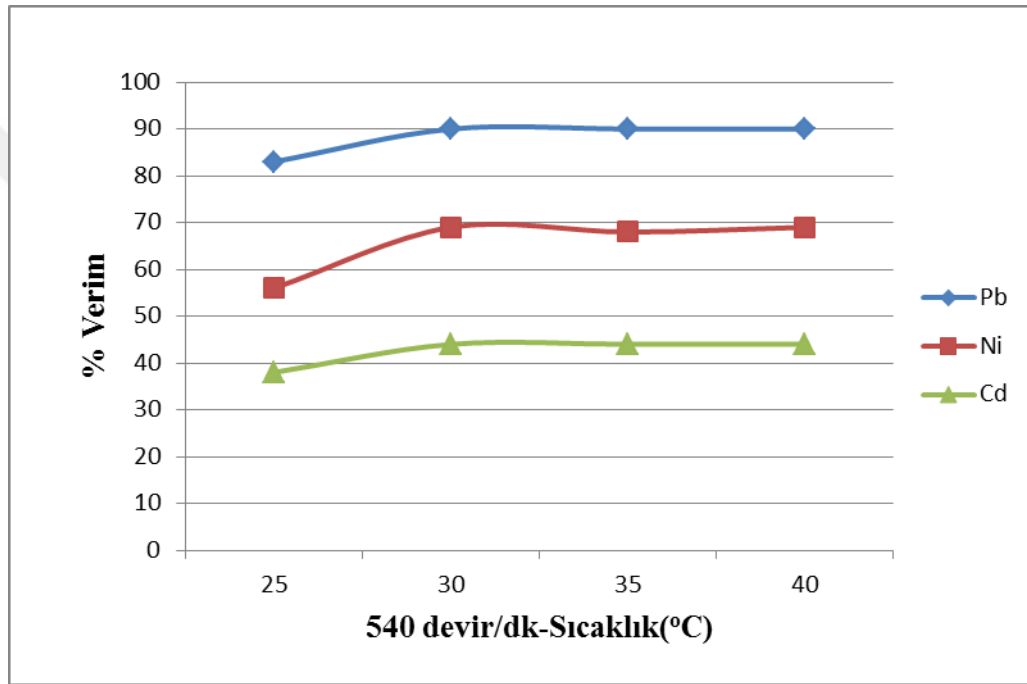
Adsorban (Öğütülmüş zeolit) Madde miktarı	: 0,5 gr
Pb, Ni ve Cd Çözeltisi başlangıç Konst.	: 10 ppm(mg/L)
Numune miktarı	: 100 mL
Karıştırma süresi	: 30 dk
pH	: 11
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk.
Sıcaklık	: 25, 30, 35, 40°C



Şekil 4.10. 450 dev/dk'da 180 dk öğütülen zeolitte sıcaklıkta (°C) belirlenmesi

Gezegensel bilyalı değirmende 450 devir/dakika'da 180 dakika boyunca öğütülen doğal zeolitler için sıcaklık faktörünün etkileri oldukça önemlidir. Atık

suların içinde bulunan ağır metallerin giderimlerinin oda sıcaklarında gerçekleşmesi istenmektedir. Hem maliyet alanında hem de ısıtma koşulları zor olduğundan dolayı bu durum tercih edilmektedir. Deney sonuçları  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonları için klasik değirmende öğütülen doğal zeolit numunelerde olduğu gibi gezegensel bilyalı değirmende de adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artışı ile pek fazla değişmediğini göstermiştir. Aradaki en önemli fark ise daha düşük sıcaklıkta adsorpsiyon verimlerinin artışının gözlemlenmesidir. 30 °C sıcaklıkta, Pb için % 93, Ni için % 72 ve Cd için % 57 maksimum adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır.



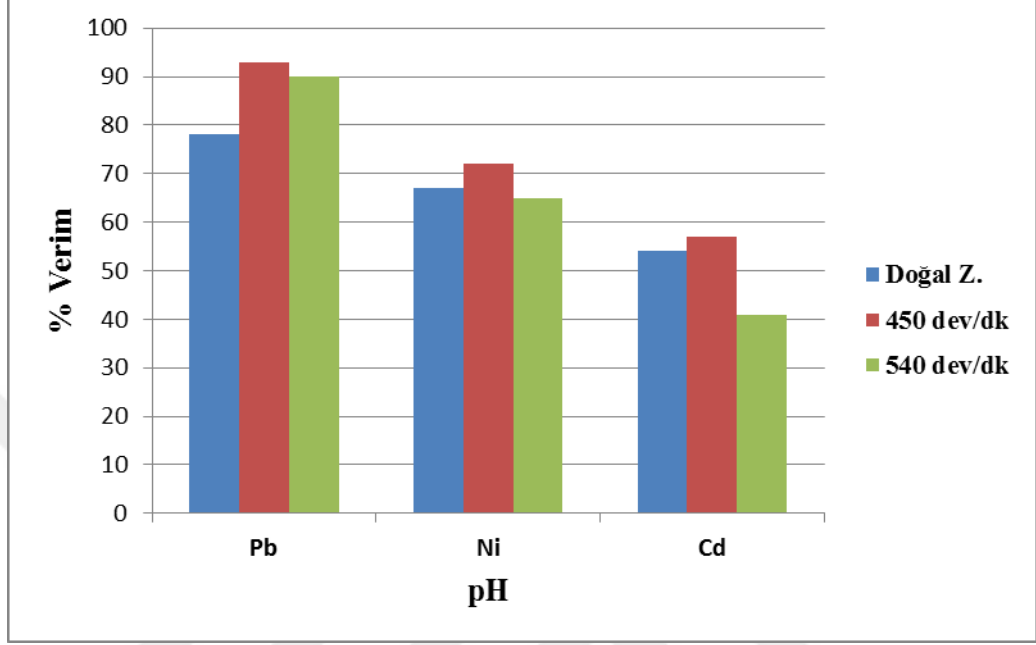
Şekil 4.11. 540 dev/dk'da 120 dk öğütülen zeolitte sıcaklık (°C) etkisinin belirlenmesi

Gezegensel bilyalı değirmende 540 devir/dakika'da 120 dakika boyunca öğütülen doğal zeolit numuneler için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın artışı ile pek fazla değişmediği görülmüştür. 30 °C sıcaklıkta, Pb için % 90, Ni için % 69 ve Cd için % 44 maksimum adsorpsiyon % verimlerine ulaşılmıştır.

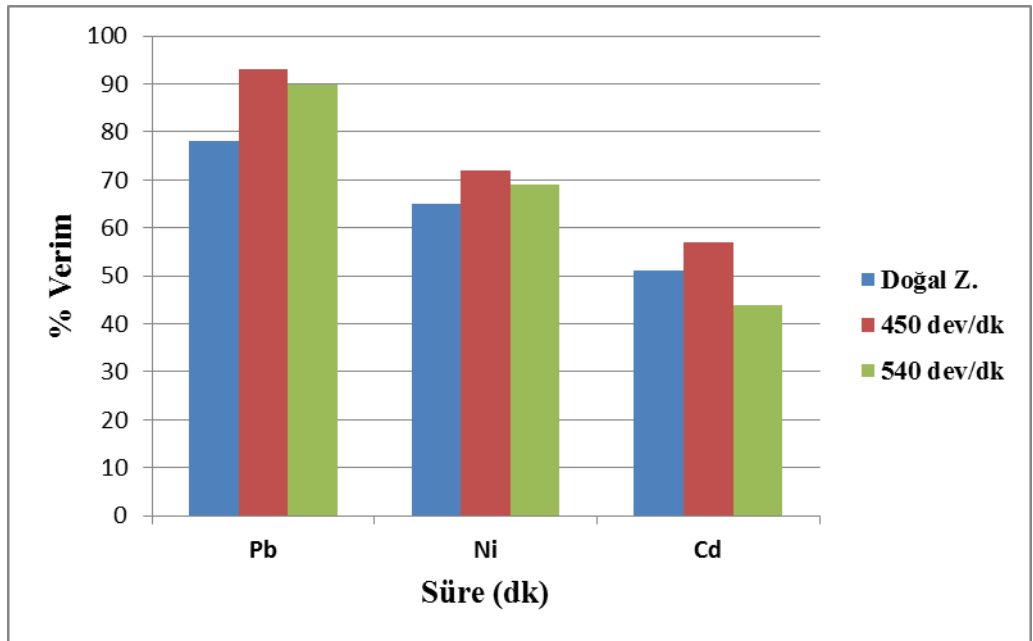
### 4.3. Adsorbanların Optimum Adsorpsiyon Değerlerinin Karşılaştırılması

Bu çalışmada kullanılan adsorbanlar; doğal zeolit ve 450 dev/dk'da 180 dk, 540 dev/dk'da 120 dk öğütülmüş olan üç farklı gözenekli boyutunda adsorban malzeme kullanıldı. Kullanılan üç farklı adsorban malzemesinin optimum değerleri

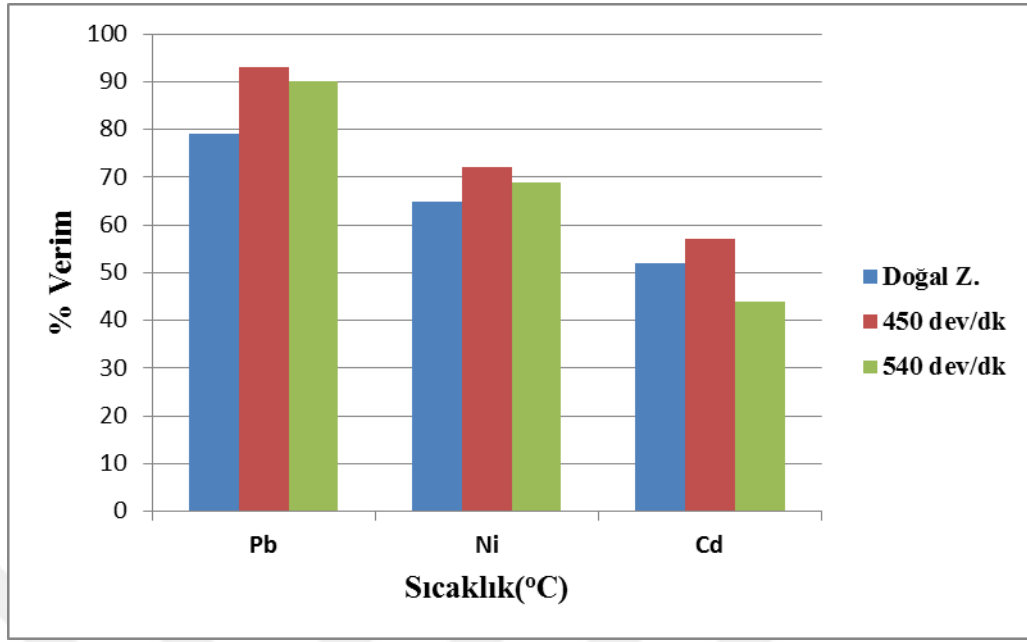
pH etkisinin karşılaştırılması Şekil 4.12’de, optimum karıştırma süresinin değerleri Şekil 4.13’te ve optimum sıcaklık etkisi değerleri Şekil 4.14’te değerleri baz alınarak adsorplama % verimi grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Adsorbanların optimum değerlerde pH'ların karşılaştırılması



Şekil 4.13. Adsorbanların optimum değerlerde karıştırma sürelerinin (dk) karşılaştırılması



Şekil 4.14. Adsorbanların sıcaklık(°C) karşılaştırılması- adsorpsiyon % verim grafiği

Burada ağır metallerin zeolit ile giderimini adsorpsiyon kapasitesi karşılaştıracak olursak;

- Doğal zeolitte (-150) mikron altında zeolit için  $Pb > Ni > Cd$  olarak görülmektedir,
- 450 devir/dakikada 180 dk'da öğütülen zeolit için  $Pb > Ni > Cd$  olarak çıkmıştır.
- 540 devir/dakikada 120 dk'da öğütülen zeolit için  $Pb > Ni > Cd$  olarak çıkmıştır.

Adsorban malzemeleri % verim olarak karşılaştıracak olursak en yüksek verim 450 devir/dakikada öğütülen zeolit ile elde edilmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada atık sulardan ağır metallerin giderimi adsorpsiyon yöntemi ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorban malzeme ise doğal -150 mikron boyutlarında ve gezegensel bilyalı değirmende 450 devir/dakika'da 180 dk ile 540 devir/dakika'da 120 dk öğütülerek elde edilen numunelerdir. Doğal sularda ve atık sularda bulunan kurşun, nikel ve kadmiyum ağır metallerinin giderimlerinde doğal ve öğütülen zeolit malzemelerin verimli olup olmadığı araştırılmıştır. Hekimhan/Malatya doğal zeolitleri -150 mikron boyut altına öğütülerek ve aynı zamanda gezegensel bilyalı değirmenlerde nano boyutlara indirilerek XRD ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde analitik kalitedeki  $PbSO_4$ ,  $NiSO_4$  ve  $CdSO_4$  katıları ve saf su kullanılarak 1000 mg/L (ppm) kurşun, nikel ve kadmiyum iyon stok çözeltisi hazırlanmış ve bu stok çözelti deneylerde kullanılmıştır. Yapılan deneylerde her parametre için 100 ml saf su ve hazırlanan stok çözülden de 10 ppm ağır metal (Pb ve Ni ve Cd) çözültiye eklenmiştir. Hazırlanan bu çözütlere zeolitlerle ağır metal giderimleri araştırılmıştır. pH, karıştırma süresi, sıcaklık, karıştırma hızı, karıştırma süresi ve son hacim miktarlarından oluşan parametrelerin adsorpsiyon kapasitelerine etkilerinin belirlenmesi için parametreler farklı değerlerde uygulanmıştır. Aşırı toksik ve kanserojen olan Pb, Ni ve Cd'un önderiştirilerek çözelti olarak maksimum adsorpsiyon verimleri ile geri kazanımı pH 11'de, 3 ml son hacimde, 30°C sıcaklıkta, 500 dev/dk'da ve 30 dk boyunca karıştırma süresi uygulanarak sağlanmıştır.

Aşağıda maddeler halinde bu çalışmada elde edilen sonuçlar özetlenmiştir;

1. Hekimhan/Malatya Bölgesi'nden getirilen doğal zeolit ana yapısı klinoptilolit-(Cs) ve hollandit'tir. Zeolitlerin mikro gözenekli ve alüminyum, silis içerikli olduğu gözlenmiştir.

2. SEM analizleri sonucunda zeolitlerin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Zeolitlerin gözenek yapısından dolayı iyi bir adsorban malzemesi olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

3. Doğal zeolitler gezegensel bilyalı değirmende öğütüldükten sonra yüzey alanları ve gözenek yapılarının daha da artığı belirlenmiştir.

4. -150 mikron altında öğütülen doğal zeolitle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda aşırı toksik ve kanserojen olan Pb, Ni ve Cd iyonlarının pH 11'de, 3 ml son hacimde, 30 °C sıcaklıkta, 500 dev/dk karıştırma hızında ve 30 dk karıştırma süresinde maksimum verimde uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. Pb için % 78, Ni için % 67 ve Cd için % 54 adsorban verimleri sağlanmıştır.

5. Gezegensel bilyalı değirmende 450 devir/dk'da 180 dakika öğütülen zeolitlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda aşırı toksik ve kanserojen olan Pb, Ni ve Cd iyonlarının maksimum verimde giderimlerinin pH 9'da, 3 ml son hacimde, 30 °C sıcaklıkta, 500 dev/dk karıştırma hızında ve 30 dk karıştırma süresinde yapılabileceği belirlenmiştir. Pb için % 93, Ni için % 72 ve Cd için % 57 adsorban verimleri sağlanmıştır.

6. Gezegensel bilyalı değirmende 540 devir/dk'da 120 dakika boyunca öğütülen zeolitlerle yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda aşırı toksik ve kanserojen olan Pb, Ni ve Cd iyonlarının geri kazanımlarının pH 9'da, 3 ml son hacimde, 30 °C sıcaklıkta, 500 dev/dk karıştırma hızında ve 30 dk karıştırma süresinde maksimum verimde gerçekleştirilebildiği belirlenmiştir. Pb için % 90, Ni için % 65 ve Cd için % 41 giderim verimleri sağlanmıştır.

7. Yapılan çalışma sonucunda doğal zeolitlerin gezegensel bilyalı değirmenlerde öğütülmesiyle zeolit mineralinin yüzey ve gözenek yapılarının artmasıyla adsorpsiyon verimlerinin daha da arttığı saptanmıştır.

8. Adsorbanların % verimleri karşılaştırıldığı zaman en yüksek verimler 450 devir/dakikada öğütülen zeolit için sağlanmıştır.

9. Ağır metallerin doğal zeolit ile gideriminde verimlerin sırası yüksekte azalana doğru  $Pb > Ni > Cd$  olarak belirlenmiştir.

## 5.2. Öneriler

Ülkemizde bulunan zeolitlerin endüstriyel atık su arıtımında özellikle de ağır metal giderimlerinde bir potansiyel olabileceği anlaşılmaktadır. Ağır metallerin atık suların giderimleri dışında koku ve boya fabrikalarında zararlı atıkların zeolitler kullanılarak giderimi için çalışmalar yapılabilir. Endüstri atık sularından ağır metal giderim çalışmalarında daha ekonomik çözümlere ulaşmak için zeolitlerin diğer ağır metal iyonları ile de çalışmalar yapılmalıdır. Mekank aktivasyon sonucunda zeolit gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesi için BET analizlerinin yapılması önerilmektedir. Zeolit ülkemizde bol bulunmasına rağmen henüz yeterince değerlendirilememektedir. Zeolitler zenginleştirilmeleri ve aktive edilmeleri durumunda su arıtımında ekonomik olarak uygulama alanı bulabileceklerdir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ackley, M.W., Rege, S.U., Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*. **61**, 25 – 42.
- Anonim. (2019). <https://www.google.com/search?q=roma>. (Erişim tarihi: 13.04.2019).
- Anonim. (2019a). Zeolit Türkiye, <https://www.zeolitturkiye.com/zeolit-nedir> (Erişim tarihi: 24.04.2019 ).
- Anonim. (2019b). <https://www.lenntech.pl/zeolites-structure-types.htm> (Erişim tarihi:07.04.2019).
- Anonim. (2019c). Imagine Zeolite <http://www.imaginezeolite.com/what-is-zeolite-2/> (Erişim tarihi: 24.04.2019).
- Anonim. (2019d). <https://steemit.com/science/@kedi/zeolites-and-usage-areas> ( Erişim tarihi: 23.04.2019).
- Anonim. (2019e). <https://www.britannica.com/science/adsorption>. (Erişim tarihi: 15.04.2019).
- Anonim. (2019g). <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/>. (Erişim tarihi: 27.04.2019).
- Anonim. (2019h). <https://limenya.com/absorpsiyon-ve-adsorpsiyon-arasindaki-fark/> (Erişim tarihi: 27.04.2019).
- Anonim. (2019ı). <http://www.thermopedia.com/content/292/> (Erişim Tarihi: 27.04.2019).
- Anonim. (2019k). <http://chemistry-desk.blogspot.com/2014/09/difference-between-physical-adsorption.html>. (Erişim tarihi: 27.04.2019).
- Aras E. (2010). Sularda nikel adsorpsiyonu. *Yüksek lisans tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa*
- Arruti A, Fernández-Olmo I, Irabien A. (2010). Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain) *J Environ Monit.* **12(7)**, 1451–1458. ([PubMed](#)) ([Google Scholar](#)).
- Baerlocher, C., Meier, W.M., Holson, D. (2001). *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5th ed. Amsterdam: Elsevier).
- Baerlocher, C., Meier, W.M., Holson, D. (2001). *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5th ed. Amsterdam: Elsevier.
- Bento Ribeiro, L.E., Alcântara, G.P., Gonçalves Andrade, C.M., Fruett, F.(2015). Analysis of the Planar Electrode Morphology Applied to Zeolite Based Chemical Sensors. *Sensors & Transducers*. **193**, 80 – 85.

- Boettinger, J.L., Ming, D.W. (2002). Zeolites. In: J.B. Dixon and D.G. Schulze (Eds.) Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America Book Series, no. 7, Madison, WI. pp 585 – 610
- Boettinger, J.L., Ming, D.W. (2002). Zeolites. In: J.B. Dixon and D.G. Schulze (Eds.) Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America Book Series, no. 7, Madison, WI. pp 585 – 610.
- Bradl H. (2002). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation Volume 6. London: Academic Press. ([Google Scholar](#)).
- Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001). Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites (ADVANCED STRUCTURE STUDIES) in Handbook of Hydrothermal Technology. pp 315 – 414.
- Clement, R.E., Eiceman, G.A. and Koester, C.J. (1995). Environmental – analysis. *Analytical Chemistry*. **67**, R221 – R255.
- Conradsson, T., Dadachov, M. S., Zou, X. D. (2000). Synthesis and structure determination of a high-porosity thermal stable germanate with a novel zeotype and 3D interconnected 12 membered ring channels, *Micro- & Mesoporous Mater.* **41**,183.
- Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard R.A., Tillmanns, E., Vezzalini, G.(1997). Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of The Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist*. **35**, 1571 – 1606.
- Doğan H. (2003). Doğal ve sentetik zeolitler ve uygulama alanları. Bor Teknolojileri ve Mineraller Grubu. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi.
- Duffus JH. (2002). Heavy metals-a meaningless term? *Pure Appl Chem*. **74(5)**, 793–807. ([Google Scholar](#)).
- Fergusson JE. (1990). The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Oxford: Pergamon Press. (Google Akademik).
- Fischer, M. (2015). Structure and bonding of water molecules in zeolite hosts: Benchmarking plane-wave DFT against crystal structure data. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. **230**, 325 – 336.
- Flanigan, E.M., Mumpton F.A. (1981). Commercial Properties of Natural Zeolites, In Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, *Book Crafters Inc*, 165-174.
- Geneva. (1996). WHO/FAO/IAEA. World Health Organization. Switzerland. Trace Elements in Human Nutrition and Health. ([Google Scholar](#)).
- Gennaro, M., Cappelletti, P., Langella, A., Perrotta, A., Scarpati, C. (2000). Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **139**, 17 – 35.

- Gottardi, G. (1986). The Crystal Chemistry of Natural Zeolites, *Pure & Appl. Chem.* **58**, **10**, 316-366.
- Guisnet, M., Gilson, J. P. (2002). Zeolites for Cleaner Technologies. Imperial College Press, London.
- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan S. (2012). Zeolitler ve kullanım alanları, *Karaelmas Science and Engineering Journal.* **2** (1), 63-68.
- Hamelink JL, Landrum PF, Harold BL, William BH. (1994). Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions. Boca Raton, FL: CRC Press Inc. ([Google Scholar](#)).
- Hashimoto, S. (2003). Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* **4**, 19 – 49.
- He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol.* **19**(2–3), 125–140. ([PubMed](#)) ([Google Scholar](#)).
- Henao-Sierra, W., Romero-Sáez, M., Gracia, F., Cacao, K., & Buitrago-Sierra, R. (2018). Water vapor adsorption performance of Ag and Ni modified 5A zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials.* **265**, 250-257.
- Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., ... & Li, R. (2019). Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal*, **359**, 363-372.
- Iijima, A. (1980). Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Pure & Applied Chemistry.* **52**, 2115 – 2130.
- Kabata- Pendia A. (2001). 3rd, editor. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, FL: CRC Press. ([Google Scholar](#)).
- Karaçağıl D. (2013). İstanbul'da Belirlenmiş Sahil Şeritlerinde Toprak Kalitesi ve Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, Bahçeşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 4-8-11-12.
- Khodayar, M., Franzson, H., (2007). Fracture pattern of Thjórsárdalur central volcano with respect to rift – jump and a migrating transform zone in South Iceland. *Journal of Structural Geology.* **29**, 898 – 912.
- Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn F., Hensen, E.J.M. (2016). Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science.* **499**, 65 – 79.
- Li, C., Zhong, H., Wang, S., Xue, J. and Zhang, Z. (2015). A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **470**, 258 – 267.
- Liou, J.G., Maruyama, S. Ve Cho, M. (1985). Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in low – grade metamorphism. *Mineralogical Magazine.* **49**, 321 – 333.

- Marani, D., Macchi, G., & Pagano, M. (1995). Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: testing of thermodynamic predictions. *Water Research*, **29**(4), 1085-1092.
- Maretto, M. Vignola, R., Williams, C.D., Bagatin, R., Latini, A. and Papini M.P. (2015). Adsorption of hydrocarbons from industrial wastewater onto a silica mesoporous material: Structural and thermal study. *Microporous and Mesoporous Materials*. **203**, 139 – 150.
- Milton, R.M. In M.L. Occelli, H.E. Robson, eds. (1989). Zeolite Synthesis. ACS Symp. Ser. **398**, pp.1.
- Morris, H.H., Whyte Jr., J.R., Forbus, E., Dentan, C.M., Collins, D.R. (1985). Method of Treating Zeolite Ores to Remove Discoloring Impurities and Improve its Brightness and Resulting Finely Ground Zeolite. US Patent Number 4510254. Issue Date: Apr9, 1985. In <https://0x9.me/xJHuD>. Accessed on 27Apr. 2012.
- Moshoeshoe, M., Tabbiruka, M.S.N., Obuseng, V. (2017). A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Materials Science*. **7**(5), 196-221.
- Murata, K.J., Firmoso, M.L.L., Roisenberg, A. (1987). Distribution of zeolites in lavas of southeastern Parana Basin, state of Rio Grande do Sul, Brazil. *The Journal of Geology*. **95**, 455 – 467.
- Natural Zeolites, *Simon and Schuster International Group*, 101-204.
- Nguyen, T. C., Loganathan, P., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2015). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*. **270**, 393-404.
- Nriagu, J.O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. **338**, 47–49. ([Google Scholar](#)).
- Obaid, S. S., Gaikwad, D. K., Sayyed, M. I., Khader, A. R., & Pawar, P. P. (2018). Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites. *Materials Today: Proceedings*. **5**(9), 17930-17934.
- Önal, M., Depci, T., Ceylan, C., & Kizilkaya, N. (2016). The Zeolite Deposit of Hekimhan in the Malatya Basin. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 44, No. 4, p. 042011). IOP Publishing.
- Öncel M. (2015). *Zeytin posası (pirina) üzerine metil viyoletin sulu çözeltiden adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kilis.
- Özkan G. (2009). Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısız Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy’de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 9,12-22.
- Pacyna, J.M. (1996). Monitoring and assessment of metal contaminants in the air. In: Chang LW, Magos L, Suzuli T, editors. *Toxicology of Metals*. Boca Raton, FL: CRC Press. pp. 9–28. ([Google Scholar](#)).

- Payra, P., Dutta, P.K. (2003). Zeolites: A Primer. In S.M. Auerbach, K. Carrado, P.K. Dutta, eds. Handbook of zeolite science and technology. New York: Marcel Dekker Inc. Ch.1.
- Pe-piper, G. (2000). Mode of Occurrence, Chemical Variation and Genesis of Mordenite and Associated Zeolites from the Morden Area, Nova Scotia, Canada. *The Canadian Mineralogist*. **38**, 1215 – 1232.
- Puppe L. (1999). Catalysis and zeolites: fundamentals and applications. Springer-Verlag, Berlin.
- Roque-Malherbe, R. (2000). Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. **41**, 227 – 240.
- Sabah Y. (1997). *Doğal Zeolitlerin Su Yumuşatımında Kullanılması*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Sarikaya, M., Yucel, A., Sezer, S., Uckun, S., Tolga Depci, T. (2018). Characterization of moganite obtained from natural zeolite by ball milling. *American Journal of Engineering Research (AJER)*. **Volume-7**, Issue-1, pp-230-234.
- Schüth, F. (2005). In J. Cejka and H. van Bekkum, eds. High-throughput experiments for synthesis and applications of zeolites. *Stud Surf Sci Catal* **157**.
- Seven, T., Can, B., Darende, B. N., Ocak S. (2018). Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, Sayı **1(2)**, 91-103.
- Shallari, S., Schwartz, C., Hasko, A., Morel, J.L. (1998). Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci Total Environ*. 19209, 133–142. ([PubMed](#)) ([Google Scholar](#)).
- Smith, J. M. (1981). “Chemical Engineering Kinetics”, McGraw-Hill International Book London.
- Soylu, M., Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *Cilt 6, Sayı 1*. 11-20.
- Szostak, R. (1989). Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification. 2nd Edition: Van Nostrand Reinhold, New York, Blackie, London.
- Şener G, Ş. (2013). Zeolit süspansiyonunun farklı değerlikli katyonlara sahip inorganik tuzlar ile koagülasyonu. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, konya.
- Tatlier, M., Munz, G., & Henninger, S. K. (2018). Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, **264**, 70-75.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.Y., Patlolla, A K., Sutton, D.J. (2014 ). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Us National Library of Medicine Nationnal Institutes of Health (PMC)*.
- Thompson, A.B. (1971). P CO<sub>2</sub> in low-grade metamorphism; zeolite, carbonate, clay mineral, prehnite relations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **3**, 145 – 161.

- Timür İ. (2009). *Toksik eser metallerin polimerik reçineler kullanılarak önderiştirilmesi ve AAS ile tayini*. Yüksek lisans tezi, Kimya ana bilim dalı, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Townsend, R.P., Coker, E.N. (2001). Ion exchange in zeolites. In H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, eds. *Introduction to zeolite science and practice*. 2nd ed. Stud Surf Sci Catal 137.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D. (1992).
- Uçkun, Ş., Sarıkaya, M., Timür, T. (2018a). Lead Removal by Using Natural Zeolites as Adsorbent (pp:188). *International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials*. Fırat University, June 19-21, Elazığ/Turkey.
- Uçkun, Ş., Sarıkaya, M., Timür, T., Depci, T. (2018b). Purification of Wastewater from Heavy Metals by Using Natural Zeolite (pp: 474-477). *16th International Mineral Processing Symposium*. METU, October 23-25, Antalya/Turkey.
- Valdés, G., Cordoves M.P.AI., García, D.M.E.(2006). Zeolites and zeolite – based materials in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*. **25**, 24 – 30.
- Verkleji JAS. In. (1993). The effects of heavy metals stress on higher plants and their use as biomonitors In *Plant as Bioindicators: Indicators of Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Markert B, editor. New York: VCH. pp. 415–424. ([Google Scholar](#)).
- Visa, M. (2016). Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*. **294**, 338 – 347.
- Wang, Z., Tan, K., Cai, J., Hou, S., Wang, Y., Jiang, P., & Liang, M. (2019). Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **561**, 388-394.
- Weckhuysen, B.M., Yu, J. (2015). Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*. **44**, 7022 – 7024.
- Weckhuysen, B.M., Yu, J. (2015). Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*. **44**, 7022 – 7024.
- Weisenberger, T., Selbekk, R.S. (2009). Multi – stage zeolite facies mineralization in the Hvalfjörður area, Iceland. *International Journal of Earth Sciences. (GeolRundsch)*. **98**, 985 – 999.
- Zanin, E., Scapinello, J., de Oliveira, M., Rambo, C. L., Franscescon, F., Freitas, L., ... & Dal Magro, J. (2017). Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*. **105**, 194-200.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad** : Şükrü UÇKUN

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Malatya, 1988

**Adres** : Merkez/Malatya

**E-Posta** : [sukruuckun2011@hotmail.com](mailto:sukruuckun2011@hotmail.com)

**Lisans** : Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü (2010-2013)

**Yüksek Lisans** : Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı (Tezsiz) (2015-2016)

**Mesleki Deneyim** : 2013'denn itibaren özel sektörde farklı firmalarda yönetici olarak çalışmaktadır.

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1. Musa Sarıkaya, Aysegul Yucel, Selda Sezer, **Sukru Uckun**, Tolga Depci. Characterization of Moganite Obtained From Natural Zeolite By Ball Milling. *American Journal of Engineering Research (AJER)*. Volume-7, Issue-1, pp-230-234, (2018)
2. **Şükrü Uçkun**, Musa Sarıkaya, İrfan Timür. Lead Removal by Using Natural Zeolites as Adsorbent (pp:188). **International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials**. June 19-21, Elazığ/Turkey, (2018).
3. **Şükrü Uçkun**, Musa Sarıkaya, İrfan Timür, Tolga Depci. Purification of Wastewater from Heavy Metals by Using Natural Zeolite (pp:474-477). **16th International Mineral Processing Symposium**. October 23-25, Antalya/Turkey, (2018).