



**İSTANBUL
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI DOĞAL KİL MİNERALLERİNİN
AKTİVASYONUNUN AĞIR METAL İYONU TUTMA
KAPASİTESİNE ETKİSİ**

**Tuba Yelda TEMELLİ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Prof.Dr. Cuma BAYAT**

Kasım, 2005

İSTANBUL

Çalışmamı T-489/ 25062004 proje numarası ile destekleyen İ.Ü.Araştırma Fonuna çok teşekkür ederim.

ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında hazırlanan bu yüksek lisans tez çalışmasında "Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi" konusu ele alınmıştır.

Hayata atılırken çizmeye çalıştığım yolda bana fırsat tanıdığı, hep kendimi aşmaya zorladığı ve çalışmalarım süresince, her türlü yardım ve desteği esirgemediği için, Hocam Prof Dr. Cuma BAYAT'a,

Araştırma görevliliğine başladığım günden bu güne kadar bana bildiğim bir çok şeyi öğrettiği, tez çalışmam süresince kendi teziyle uğraştığı halde birde benimle uğraştığı için, sevgili arkadaşım Dr.Ülkü Şahin'e,

Bana yeni ufuklar açtığı, hep doğruyu gösterdiği ve hep destek olduğu için sevgili amcam, Prof Dr. Yener TEMELLİ'ye,

Hayatımın en zor anlarını paylaştığı, ortaokuldan bugüne kadar derslerimde hep destek olduğu için, sevgili meslektaşım Dr. M.Tolga Yılmaz'a,

Lisans eğitimim boyunca bana her konuda destek oldukları için, Atatürk Üniversitesi Çevre Müh. Bölümü hocalarıma özellikle lisans dönemi danışmanım Yrd.Doç.Dr. Erdem Kocadağıstanlı ve eşi Yrd.Doç.Dr.Beyhan Kocadağıstanlı'ya,

Çalışmalarımda destek olduğu ve yardımlarını esirgemediği için, Hocam Prof.Dr. Mehmet Borat'a ,

İyi kötü her anı paylaştıkları için, sevgili arkadaşlarım Emine Elmaslar, Şebnem Tanrıyar ve Kaan Özdemir'e,

Gösterdikleri ilgi ve destek için, İ.Ü.Çevre Mühendisliği bölümündeki hocalarıma ve bölümdeki tüm asistan arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda oldukları için, tüm aileme, anneanneme, amcalarıma, dayılarıma, halalarıma,

Beni bugünlere getirebilmek için çok emek veren, hayatım boyunca her konuda destek olan, hep mutlu günler yaşatan, canım Anneme ve canım kardeşime,

ÇOK TEŞEKKÜR EDERİM.

TUBA YELDA TEMELLİ

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI	1
BÖLÜM 2. GENEL KISIMLAR	3
2.1.AĞIR METALLER	3
2.1.1. Ağır Metallerin Sınır Değerleri	5
2.1.2. Ağır Metal Arıtma Prosesleri	9
2.2. KİL MİNERALLERİ OLUŞUM VE SINIFLANDIRILMASI	11
2.2.1. Kil Minerallerinin Üretimi	13
2.2.2. Zeolit	13
2.2.2.1. Zeolitin Özellikleri	15
2.2.2.2. Zeolit Kullanım Alanları	15
2.2.3. Bentonit	20
2.2.3.1. Bentonitin Özellikleri	21
2.2.3.2. Bentonitin Kullanım Alanları	23
2.3. ADSORPSİYON MEKANİZMALARI	25
2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi	27
2.3.2. Katı / Sıvı Arayüzeyinde Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kriterleri	28
2.4. KİL MİNERALLERİ İLE METAL ADSORPSİYONU	
KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	30

BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖNTEM	35
3.1. KULLANILAN ADSORBANLAR VE ÖZELLİKLERİ	35
3.1.1. Adsorbanların Hazırlanması	37
3.2. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	38
3.3. KULLANILAN CİHAZLAR	38
3.4. AKTİVASYON DENEYLERİ	38
3.5. YÜZEY ALANI ÖLÇÜMLERİ	39
3.6. ADSORPSİYON DENEYLERİ	39
3.7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	41
3.7.1. Freundlich İzotermi	41
3.7.2. Langmuir İzotermi	41
3.8. DESORPSİYON DENEYİ	42
3.9. ÇALIŞMA pH'nın BULUNMASI	42
BÖLÜM.4 BULGULAR	44
4.1. Cu⁺² ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI	44
4.1.1. Uygun Adsorban Miktarının Belirlenmesi	44
4.1.2. Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi	45
4.1.3. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	47
4.1.4. Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	48
4.1.5. Adsorban / Bakır sisteminin Adsorpsiyon İzotermi	49
4.1.6. Aktivasyonun Bakır Adsorpsiyonuna Etkisi	51
4.2. Zn⁺² ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI	55
4.1.1. Uygun Adsorban Miktarının Belirlenmesi	55
4.2.1. Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi	56
4.2.2. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	58
4.2.3. Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi	59
4.2.4. Adsorban / Çinko Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi	60
4.2.5. Aktivasyonun Çinko Adsorpsiyonuna Etkisi	63
4.2.6. Desorpsiyon oranı	66
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	67
BÖLÜM 6. KAYNAKLAR	70
BÖLÜM 7. ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 2.1. Bentonitin atomik yapısı	22
Şekil 3.1. Balıkesir-Bigadiç Zeolit Tozunun XRD Diyagramı	36
Şekil 3.2. Kütahva-Sabuncupmar Bentonit Tozunun XRD Diyagramı	37
Şekil 4.1. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (zeolit) miktarının Belirlenmesi	44
Şekil.4.2. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (zeolit) miktarının Belirlenmesi	45
Şekil 4.3. Birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi	46
Şekil 4.4. Bakır adsorpsiyonunda pH'ın etkisi	47
Şekil 4.5. Bakır adsorpsiyonunda konsantrasyon değişiminin etkisi	48
Şekil 4.6. Zeolit ve bentonitin bakır adsorpsiyonu Freundlich İzotermi	49
Şekil 4.7. Zeolit ve bentonitin bakır adsorpsiyonu Langmuir İzotermi	50
Şekil 4.8. Aktive edilmiş ve doğal zeolitte bakır adsorsiyon verimleri.	52
Şekil 4.9. Aktive edilmiş ve doğal bentonitte bakır adsorsiyon verimleri	52
Şekil 4.10. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (zeolit) miktarının Belirlenmesi	55
Şekil 4.11. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (bentonit) miktarının Belirlenmesi	56
Şekil 4.12. Birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi	57
Şekil 4.13. Çinko adsorpsiyonunda pH'ın etkisi	58
Şekil.4.14. Çinko adsorpsiyonunda Konsantrasyon değişiminin etkisi	59
Şekil 4.15. Zeolit ve bentonitin çinko adsorpsiyonu Freundlich İzotermi	61
Şekil 4.16. Zeolit ve bentonitin çinko adsorpsiyonu Langmuir İzotermi	61
Şekil 4.17. Aktive edilmiş ve doğal zeolitte çinko adsorsiyon verimleri.	63
Şekil 4.18. Aktive edilmiş ve doğal bentonitte çinko adsorsiyon verimleri	64

TABLO LİSTESİ**SAYFA NO**

Tablo 2.1. Kıtaici Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri	7
Tablo 2.2. Farklı Endüstriyel Faaliyetler sonucu oluşan atıksuların Bakır ve Çinko değerlerinin SKKY’nde verilen Alıcı Ortama ve Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarj Limitleri	8
Tablo 2.3. Yapısal Özelliklerine Göre Killerin Sınıflandırılması.	12
Tablo 2.4. Başlıca Bentonit Gruplarının Ortalama Kimyasal Analiz Değerleri	21
Tablo 3.1. Kullanılan Kil Minerallerinin Kimyasal Özellikleri	35
Tablo 3.2. Değişik konsantrasyonlarda Zn^{+2} ve Cu^{+2} çökme pH değerleri	43
Tablo.4.1. Zeolit ve bentonit kullanılarak yapılan Bakır adsorpsiyonunun zamana göre değişimini gösteren deney sonuçları	46
Tablo 4.2. Zeolit ve bentonit kullanılarak, değişik konsantrasyonlarda yapılan Bakır adsorpsiyonu deney sonuçları	48
Tablo 4.3. Zeolit ve bentonitte bakır adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri	50
Tablo 4.4. Aktive edilmiş kil minerallerinde bakır adsorpsiyon deney sonuçları	51
Tablo.4.5. Zeolit ve bentonit kullanılarak yapılan Çinko adsorpsiyonunun zamana göre değişimini gösteren deney sonuçları	57
Tablo.4.6. Zeolit ve bentonit kullanılarak, değişik konsantrasyonlarda yapılan Çinko adsorpsiyonu deney sonuçları	59
Tablo.4.7. Zeolit ve bentonitte çinko adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri	61
Tablo 4.8. Aktive edilmiş kil minerallerinde çinko adsorpsiyon deney sonuçları	63
Tablo.4.9. Çinko ile doyurulmuş Zeolit ve Bentonit minerallerinin desorpsiyon oranları	66

SEMBOL LİSTESİ

XRD	: X- Işını Difraktometre.
ASTM	: American Society for Testing and Materials.
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi.

ÖZET

BAZI DOĞAL KİL MİNERALLERİNİN AKTİVASYONUNUN AĞIR METAL İYONU TUTMA KAPASİTESİNE ETKİSİ

Metaller, su canlıları ve diğer canlılar için toksik özellikte olduklarından Çevre Mühendisliğinde yaşamsal öneme sahiptirler. Bazı metaller çok düşük konsantrasyonlarda canlıların gelişimleri için gerekli olan biyolojik enzimlerin aktif yerlerinde bulunarak “mikrobesleyici” olmalarına karşın, aynı zamanda düşük konsantrasyonlarda zehirlilik etkisi gösterebilmektedirler. Bu nedenle içme sularında, doğal su hayatının korunması gerekli yerlerde ve biyolojik arıtma tesislerinde metaller izlenmesi gerekli bir parametredir.

Ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla tutulması amacıyla çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Doğada kendiliğinden oluşan ve ülkemizde zengin yatakları bulunan zeolit ve bentonit mineralleri, doğal bir adsorban malzemedir. Zeolit ve bentonit minerallerinin doğada kolay bulunması, daha ekonomik olması ve en önemlisi yapıları gereği adsorpsiyon reaksiyonlarına karşı oldukça yatkın olmaları, ağır metal adsorpsiyonunda, adsorban olarak kullanılmalarının önemli sebepleridir.

Bu çalışma kapsamında, adsorban olarak bentonit ve zeolit mineralleri, adsorbat olarak, bakır ve çinko iyonları kullanıldı. Yapılan çalışmalarda değişik zaman , pH ve konsantrasyonlarda tutma kapasiteleri incelendi. Zeolit ve Bentonit ile yapılan çalışmalarda, bakır ve çinko iyonları için adsorpsiyon zamanı 60dk., pH=5-6 olarak belirlendi. Zeolit ve bentonitin çeşitli kimyasallarla aktive edilerek tutma kapasiteleri araştırıldı. Bakır iyonu için, NaOH ile aktive edilen zeolit, bentonitte de, diğerleri ile birbirine çok yakın değerde olmasına karşın NaOH ile aktive edilen bentonitin, bakır iyonu tutma kapasitesi en yüksek bulundu. Çinko için, doğal zeolit ile bentonitte yine, diğerleri ile birbirine çok yakın değerde olmasına karşın NaOH ile aktive edilen bentonitin çinko tutma kapasitesi en yüksek bulundu. Zeolit ve Bentonit için tekrar kullanabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla desorpsiyon deneyleri yapıldı ve zeolit için %40-55, bentonit için ise %80-82 oranında geri kazanım tespit edildi.

SUMMARY

EFFECT OF ACTIVATION OF SOME NATURAL CLAY MINERALS ON TREATMENT CAPACITY OF HEAVY METAL IONS

Since metals have toxic properties for species living in the water and in other habitats they constitute a vital role in environmental engineering. Even though some metals are micronutrients that is necessary for growth of livings by being exist in active regions of biological enzymes in low concentrations, at the same time they can have toxic effects in high concentrations. Hence, metals are one of the parameters that should be observed in biological waste water treatment systems, in drinking waters and in places where the natural water habitat needs to be preserved.

Several adsorbents are used in order to remove heavy metals by means of adsorption. The minerals, zeolite and bentonite, are natural adsorbent materials, which have rich resources in Turkey. Main reasons why zeolite and bentonite are used as adsorbents in heavy metal adsorption are such that they are available in the nature, economic and most importantly they are suitable for adsorption mechanisms due to their nature.

In this study, bentonite and zeolite are used in order to remove zinc and copper ions. The parameters analyzed in this study are time, pH and various concentrations of zeolite and bentonite. The duration for the experiments is set to be 60 minutes and pH is set to be between 5 and 6. Zeolite and bentonite are activated by using several chemicals to determine their treatment capacity. Zeolite and bentonite are activated by using NaOH for copper ion and natural form for zinc ion. In both cases, it was observed that bentonite treats the copper better than zeolite does. In order to recycle zeolite and bentonite, desorption experiments are performed and we found out that zeolite is 40-55 % recyclable and bentonite is 80-82% recyclable.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Kullanım alanları bakımından dünyada ve Türkiye’de büyük önem taşıyan kil mineralleri, dünya ve ülkemiz için önemli endüstriyel hammaddelerdir. Türkiye, endüstriyel hammadde olarak kullanılan kil mineralleri yatakları açısından zengin rezervlere sahiptir. Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Bir kısmı hidrotermal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Doğada oldukça yaygın olarak bulunan kil mineralleri yapıları gereği adsorpsiyon reaksiyonlarına karşı oldukça yatkındırlar. Özellikle kirliliğe yol açan toksik ağır metallerin katı yüzey üzerinde adsorpsiyonu, toprak çözeltilerinde ve yer altı sularındaki metal içeriğinin kontrolünde gittikçe önem kazanmakta ve her geçen gün bu konu hakkında yapılan çalışmalar artmaktadır (Stadler, ve diğ. 1993).

İnsan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürün üretiminin baş döndürücü hızla artması, temiz üretimin ve ekolojik dengelerin dikkate alınmaması, ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek çevre sorunlarını karşımıza çıkarmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesi olarak adlandırılan ve genelde çevre kirlenmesi denilen bir olgu ile karşı karşıya bulunuyoruz. Çevre kirlenmesine neden olan atıklar içinde organik kökenli kirleticiler bulunduğu gibi inorganik kökenli kirleticilerde bulunmaktadır. İnorganik kirleticilerden ağır metaller (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, gibi) ortamda düşük miktarda bulunsalar bile canlılar üzerinde olumsuz tesirlere sahiptirler ve belli bir değerin üzerinde bulunurlarsa toksik etki gösterirler (Metcaalf and Eddy, 1991).

Bu çalışmada sorptif özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanlarına sahip olan kil minerallerinden Zeolit ve Bentonit’in metal adsorpsiyonunda kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Çalışmanın kapsamında;

- Firmalardan adsorban olarak alınan zeolit ve bentonit minerallerinin özellikleri araştırılmış, yapılacak deneyler için hazırlanmıştır.
- Zeolit ve bentonitin metal iyonu adsorplama süresi bulunmuştur.
- Değişik pH değerlerinde adsorbanların metal tutma kapasiteleri bulunmuştur.
- Kil minerallerinin metal iyonlarını tuttuğu optimum konsantrasyon belirlenmiştir.
- Yapılan adsorpsiyon deneylerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır.
- Zeolit ve bentonit mineralleri aktive edilerek metal tutma kapasiteleri araştırılmıştır.
- Desorpsiyon işlemi yapılarak adsorban maddelerin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL KISIMLAR

2.1. AĞIR METALLER

Ağır metaller, biyolojik makromoleküllerle kararlı kompleksler oluşturarak, özellikle solunum sürecinde rol alan enzimlerin etkin yerlerine kovalent bağlanarak ve onları işlevsiz kılarak canlılara zehirli etkilerini gösterirler (Riley ve diğ., 1975).

Ağır metallerin sulardan giderilmesi için çeşitli hidrometalurjik teknolojiler, başlıca iyon değişimi, elektrodializ, ters ozmos, membran filtrasyonu, çamur liçing, elektrolitik kazanım, çözücü özütlemesi ve sıyırması, çöktürme, yanyana çöktürme ve adsorpsiyon uygulanabilir (La Grega ve diğ. 1994).

Adsorpsiyon yoluyla sulardan ağır metal giderilmesinde toz veya granüler halde aktif karbon, Pb, Cd ve Hg gibi metallerin tutulmasında kullanılmıştır (Sorg ve diğ.1978). Aktif karbon sentetik olabileceği gibi kömür, kok, turba ve odunsu atıklardan da daha ucuz olarak üretilebilir (Freeman H.M., 1989). Alümina, demir oksit, silis ve diğer hidrate oksitler de metaller için etkili adsorbanlardır (Cowan ve diğ.1991). Bu amaçla sentetik oksitler, oksit mineralleri veya bu oksitleri içeren metalurjik katı atıklar ve bunlara ilave olarak, çeşitli killeri de kullanılabilir (Gerth ve diğ.1991).

Çinko ve bakır kullanım açısından dünyada demir dışı metaller içerisinde ilk sıraları almaktadırlar. Bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama endüstrisi, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atıksuları bakır(II) kirliliği içeren ana kaynaklardır. Metal temizleme, kaplama, banyo ve çalkalama atıksulan 120 ppm'e kadar Cu(II) içerebilir. Bakır işleme sanayi atık sularındaki Cu(II) kirliliği ise 400 ppm düzeyine kadar çıkar.

Çeşitli standartlara göre sulama ve içme sularında bakırın izin verilen maksimum konsantrasyonu 0.2-1.0 ppm arasında değişmektedir. Çok küçük miktarları sağlığa zararlı olmadığı halde belirli bir sınırın ötesinde toksiktir. Vücutta biriken bakır karaciğer tahribatına neden olur.

Özellikle birinci sıra geçiş metallerinin divalent katyonları arasında Cu(II) ligand tabiatından bağımsız olarak en güçlü kompleks oluşturucu olduğundan (Irwing-Williams sırası), sulardaki organik maddelerle kompleks yapmış halde bulunmaya çok yatkındır. Bakır(II) eşik derişimlerin altında sucul ekosistemlerde yaşamı destekleyen bir element olmasına karşın daha yüksek derişimlerde ve özellikle organik kompleksleri halinde toksik etkiler gösterebilmektedir (Kirk-Othmer,ve diğ. 1979).

Çinko kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde bakırdan sonra gelen en önemli iki metalden birisidir. Çinko ve bakır başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko ayrıca, çinko plakaların yapımında, çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayiinde de (ZnO olarak) kullanım alanı bulmaktadır. Toplam çinko tüketiminin hemen hemen %50'si galvanize çelik üretiminde kullanılmakta, %20'si pirinç üretiminde, %15'i döküm, %8'i çinko oksit üretiminde, %7' si yarı fabrikasyon ürünlerde kullanılmaktadır. Ekotoksik etkisi nedeniyle çinko, bazı alanlarda sınırlı tüketilmektedir (özellikle yapı ve inşaat sektörü gibi). Günümüzde çinko ikame materyali olarak; alüminyum, magnezyum ve plastikler, özellikle otomotiv sektöründe kullanılmaktadır.

Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan bulunmaktadır. Bunlar; galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarıdır (M.T.A., 2005).

Çinko, litosferin %0.02'sini oluşturur. Çinko atıklarının başlıca kaynağı elektrolitik kaplama banyolarıdır. Çözünme ve havalandırma yolu ile yeryüzünde yılda 720000 ton çinko yayıldığı hesaplanmıştır. Galvanizasyonun yanında fotoğrafçılıkta, negatif elektrotların yapımında, toprak ve denizaltı çelik yapılarda, boyalarla çevreye çinko atıkları verilir. Çinko protein metabolizmasına girerek enzimlerin işleyişinde rol oynar.

Çinko insan vücudunda yaklaşık olarak 2g. bulunur. Birçok enzimle reaksiyonda bulunur ve yaraların iyileşmesinde yardımcı olur. Yüksek düzeyde bitkiler için toksiktir. Günlük çinko ihtiyacı yaşa ve cinsiyete göre 4-10 mg arasında değişir. Gıdalarla alınan çinkonun yaklaşık %20-30'u sindirim sisteminde emilir. Kandaki çinkonun 2/3'ü albüminle, geri kalan kısmı ise 2-makroglubulin ile kompleks oluşturur. Elementel çinkonun 12 g'nın iki günlük periyotta tüketimi sonucunda hematolojik, hepatit, ve renal bozukluklar gözlenmiştir. Çinko oksit buharlarının solunmasıyla akut metal duman humması, boğaz ve mide tahrişi, adele ve eklem ağrıları, peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir (Baykut ve diğerleri,1987).

2.1.1. Ağır Metallerin Sınır Değerleri

31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği"ne göre, 2872 sayılı Çevre Kanuna uygun olarak hazırlanmış olup, amacı, ülkenin yer altı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunmasını, en iyi biçimde kullanımının sağlanmasını ve su kirlenmesinin önlenmesini ve su kirliliğinin kontrolü esaslarının belirlenmesi için gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koymaktadır (SKKY, 2004). Bu yönetmelikte, kıta içi su kaynakları ile atık suların organik, inorganik, fiziksel ve kimyasal parametrelerin sınır değerleri verilmiştir. Kararlarda bütün yapay ve doğal yeraltı ve yüzeysel sulara, denizle bağlantısı olan su kaynaklarında ise, tatlı su sınır noktasına kadar olan sulara kıtaiçi su kaynağı denilmektedir. Bu sular kalitesine göre dört sınıfa ayrılmaktadır.

Kıtaiçi yüzeysel suların kalitelerine göre yapılan sınıflama aşağıda verilmiştir.

- Sınıf I : Yüksek kaliteli su,
- Sınıf II : Az kirlenmiş su,
- Sınıf III : Kirli su,
- Sınıf IV : Çok kirlenmiş su.

Tablo 1'de sınıflandırma için geçerli su kalite parametreleri ve bunlara ait sınır değerleri Sınıf I, II, III ve IV için ayrı ayrı verilmiştir. Bir su kaynağının bu sınıflardan herhangi birine dahil edilebilmesi için bütün parametre değerleri, o sınıf için verilen parametre değerleriyle uyum halinde bulunmalıdır.

Yukarıda belirtilen kalite sınıflarına karşılık gelen suların, aşağıdaki su kullanım alanları için uygun olduğu kabul edilir.

a) Sınıf I - Yüksek kaliteli su;

- 1) Yalnız dezenfeksiyon ile içme suyu temini,
- 2) Rekreatiyonel amaçlar (yüzme gibi vücut teması gerektirenler dahil),
- 3) Alabalık üretimi,
- 4) Hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı,
- 5) Diğer amaçlar.

b) Sınıf II - Az kirlenmiş su;

- 1) İleri veya uygun bir arıtma ile içme suyu temini,
- 2) Rekreatiyonel amaçlar,
- 3) Alabalık dışında balık üretimi,
- 4) Teknik Usuller Tebliği'nde verilmiş olan sulama suyu kalite kriterlerini

sağlamak şartıyla sulama suyu olarak,

5) Sınıf I dışındaki diğer bütün kullanımlar.

c) Sınıf III - Kirlenmiş su; gıda, tekstil gibi kaliteli su gerektiren endüstriler hariç olmak üzere uygun bir arıtmadan sonra endüstriyel su temininde kullanılabilir.

d) Sınıf IV - Çok kirlenmiş su; Sınıf III için verilen kalite parametrelerinden daha düşük kalitede olan ve üst kalite sınıfına iyileştirilerek kullanılabilecek yüzeysel sulardır.

Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri tablo 2.1'de verilmiştir.

Birçok endüstri dalı toksik ağır metalleri proseslerinde kullanmakta ve atık su olarak çevreye vermektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde atık suların alıcı ortama ve atıksu alt yapı tesislerine deşarj standartları, farklı sanayi kollarına göre sınıflandırılmış ve her bir kol için kirlilik parametreleri belirlenmiştir. Atık sularında ağır metal içeren sanayi kolları ve bunların alıcı ortama ve atıksu altyapı tesislerine, bakır ve çinko deşarj standartları tablo 2.2'de verilmiştir. Dünyada ise bakır ve çinko iyonu için getirilen sınır değer 1 mg/L'nin altındadır.

Tablo 2.1. Kıtaici Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (SKKY, 2004).

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik- kimyasal Parametreler				
1) Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
2) pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
3) Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L) ^a	8	6	3	< 3
4) Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
5) Klorür iyonu (mg Cl ⁻ /L)	25	200	400 ^b	> 400
6) Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁼ /L)	200	200	400	> 400
7) Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
8) Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/L)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
9) Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	5	10	20	> 20
10) Toplam fosfor (mg P/L)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
11) Toplam çözünmüş madde (mg/L)	500	1500	5000	> 5000
12) Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
13) Sodyum (mg Na ⁺ /L)	125	125	250	> 250
B) Organik parametreler				
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	25	50	70	> 70
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20
3) Toplam organik karbon (mg/L)	5	8	12	> 12
4) Toplam kjeldahl-azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	> 5
5) Yağ ve gres (mg/L)	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6) Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)	0.05	0.2	1	> 1.5
7) Fenolik maddeler (uçucu) (mg/L)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8) Mineral yağlar ve türevleri (mg/L)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9) Toplam pestisid (mg/L)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri ^d				
1) Civa (µg Hg/L)	0.1	0.5	2	> 2
2) Kadmiyum (µg Cd/L)	3	5	10	> 10
3) Kurşun (µg Pb/L)	10	20	50	> 50
4) Arsenik (µg As/L)	20	50	100	> 100
5) Bakır (µg Cu/L)	20	50	200	> 200
6) Krom (toplam) (µg Cr/L)	20	50	200	> 200
7) Krom (µg Cr ⁺⁶ /L)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
8) Kobalt (µg Co/L)	10	20	200	> 200
9) Nikel (µg Ni/L)	20	50	200	> 200
10) Çinko (µg Zn/L)	200	500	2000	> 2000
11) Siyanür (toplam) (µg CN/L)	10	50	100	> 100
12) Florür (µg F ⁻ /L)	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor (µg Cl ₂ /L)	10	10	50	> 50
14) Sülfür (µg S ⁼ /L)	2	2	10	> 10
15) Demir (µg Fe/L)	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan (µg Mn/L)	100	500	3000	> 3000
17) Bor (µg B/L)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18) Selenyum (µg Se/L)	10	10	20	> 20
19) Baryum (µg Ba/L)	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum (mg Al/L)	0.3	0.3	1	> 1

(a) Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

(b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitini düşürmek gerekebilir.

(c) PH değerine bağlı olarak serbest amonyak azotu konsantrasyonu 0.02 mg NH₃⁻N/L değerini geçmemelidir.

(d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.

(e) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 µg/L'ye kadar düşürmek gerekebilir.

Tablo 2.2. Farklı Endüstriyel Faaliyetler sonucu oluşan atıksuların Bakır ve Çinko değerlerinin SKKY’nde verilen Alıcı Ortama ve Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarj Limitleri (SKKY, 2004).

Endüstri Faaliyeti	SKKY Alıcı Ortama Deşarj Kriteri		SKKY Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarj Kriteri	
	Bakır	Çinko	Bakır	Çinko
Maden sanayi	5 mg/L	3 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Tekstil sanayii. (Sentetik Tekstil Terbiyesi vb.)	-	12 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Petrol sanayii (Hidrokarbon Üretim Tes.)	1 mg/L	1 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Kimya sanayii (Pet.kim. ve Hidrokarbon Ür. Tes).	1 mg/L	1 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Metal sanayi (Metal Haz. ve İşl.)	3 mg/L	5 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Metal sanayi (Galvanizleme)	2 mg/L	5 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Metal sanayi (Dağlama İşlemi)	2 mg/L	5 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Taşıt Fabrikaları (Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	0,3 mg/L	2 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Küçük Ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri Ve Sektör Belirlemesi Yapılamayan Diğer Sanayiler	3 mg/L	5 mg/L	2 mg/L	10 mg/L
Katı Atık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	3 mg/L	5 mg/L	2 mg/L	10 mg/L

2.1.2. Ağır Metal Arıtma Prosesleri

Atıksulardaki ağır metallerin giderimine yönelik kullanılan genel arıtma proseslerinden en çok kullanılanları adsorpsiyon, iyon değişimi ve kimyasal çöktürmedir.

Adsorpsiyon işlemi, klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Bazı durumlarda istenen bir çıkış suyu kalitesinin sağlanabilmesi için; biyolojik ve/veya kimyasal arıtmadan çıkan su, bir aktif karbon ortamından geçirilerek suda kalan kirletici maddeler giderilebilir. Yerine göre adsorpsiyon bir ara kademe işlemi de olabilir.

Aktif karbon toz veya taneli (granül) olarak kullanılır. Taneli aktif karbonla iyi bir temas sağlamak için, atıksu, ya sabit yataklı bir kolona yukarıdan aşağıya, ya da sabit veya akışkan bir yatağa aşağıdan yukarıya verilir. Aşağı akışlı kolonlarda biriken maddelerin neden olduğu aşırı yük kaybını önlemek amacıyla, geri yıkama işlemi yapılır, akışkan yatakta tıkanma söz konusu olmadığı için geri yıkama gerekmemektedir. Ekonomik kullanım için adsorplama kapasitesi tükenen taneli aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Çıkış suyu kalitesinde belli bir sınır değere ulaşıldığında kolon boşaltılarak, aktif karbon rejenerasyona alınır. Genellikle aktif karbonun rejenerasyonu 900°C'de ısıtılarak tabi tutularak yapılmaktadır. Bu sıcaklıkta aktif karbon-tarafından adsorbe edilen kirlilikler (organik maddeler) yanarak ortamı terketmektedir. Rejenerasyon sonucunda aktif karbonun yaklaşık % 10'u çeşitli nedenlerden dolayı kaybolmaktadır.

Toz haldeki aktif karbon kullanımı ise bir temas havuzunda olur. Biyolojik veya fiziko-kimyasal arıtmadan çıkan suya toz aktif karbon ilave edilir, yeterli temas süresi sonucunda karbonun havuzun dibine çökmesi sağlanır, arıtılmış su havuzdan uzaklaştırılır. Bazı özel uygulamalarda, toz aktif karbonun biyolojik üniteye ilave edilmesi de mümkündür.

İyon Değişirme Metodu özel durumlarda endüstriyel atıksu arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında kullanılan bir ileri arıtma metodudur.

Sistemin prensibi, su veya atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulmasıdır, iyon değişimi sağlayan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddelerdir.

İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına,, geçen atıksu debisine ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoğunlukla anyon ve katyon değiştiriciler ayrı ayrı kullanılırlar. Suların bulanık olması ve kolloid içermesi, reçinenin aktif yüzeyini azalttığı için sakıncalıdır.

Kimyasal çöktürme; çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökmeyi kolaylaştırma işlemidir. Çöktürme temel olarak ilave edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesiyle gerçekleşir. Bazı durumlarda kimyasal madde ilavesi, atıksudaki çözünmüş madde konsantrasyonunun artışına neden olabilir bu sebeple kimyasal çöktürme atıksu özellikleri mevsimsel değişimler gösterirse, orta derecede bir arıtma gerektiğinde, veya çökeltim işlemini kolaylaştırmak yada iyileştirmek için uygulanır.

Ayrıca ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir. Alıcı ortamın özelliğine bağlı olarak çıkış suyunda özel fosfor giderimi gerektiğinde, kimyasal çöktürme iyi bir çözüm niteliğindedir.

Kimyasal çöktürmede kullanılan bazı kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$, ve polielektrolitlerdir.

2.2. KİL MİNERALLERİ OLUŞUM VE SINIFLANDIRILMASI

Kil malzemelerinin araştırılması, çok ince partiküllerin incelenmesine olanak sağlayan X-ışını gibi cihazların kullanılması ve kil malzemesinin ekonomik değerinin artması ile birlikte son 70 yılda oldukça önem kazanmıştır.

Terminolojide kil, hem kayaç hem de boyut terimi olarak kullanılmaktadır. Bilimsel terminolojide ise kil, su katıldığında plastiklik kazanan, çok ince taneli ve başlıca alüminyum-magnezyum sulu silikatlardan oluşan doğal bir malzemedir. Kil mineralleri Grim (1968) tarafından amorf (allofon) ve kristal yapıları olanlar biçiminde iki ana gruba ayrılır. Kristal yapıları olanlar; iki, üç, dört katmanlı ve zincir yapıları olmak üzere dört grupta toplanmaktadır. Yapısal özellikleri dikkate alınarak gruplandırılan kil minerallerine ait bir değerlendirme Tablo 2.3'de verilmiştir (Yüce E., 1999).

Tablo 2.3 Yapısal Özelliklerine Göre Killerin Sınıflandırılması.

2 Katmanlı	Kaolin Grubu	Kaolinit Dikit Halloysit Nakrit Anaksit Andellit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Smektit Grubu	Montmorillonit* Hektorit Saponit Badellit Nontronit	$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$ $16\text{MgO} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 6(\text{F}, \text{H}_2\text{O}) (\text{Na}_2\text{O})$ $18\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$ $13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$ $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$
3 Katmanlı	İllit veya Mika Grubu	İllit Muskovit Biyotit Flogopit	$(\text{A}_{14}\text{Fe}_4\text{Mg}_6)\text{O}_{20} \cdot (\text{OH}) \cdot 4\text{K}_y (\text{Si}_8 - \text{Yal}_y)$ $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3 \cdot (\text{Al}, \text{Fe}) \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$ $\text{H}_2 \cdot \text{K} \cdot \text{Mg}_3 \cdot \text{Al}(\text{SiO}_4)_3$
4 Katmanlı	Klorit Grubu	Atapuljit* Sepiyolit** Allofan	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*: Poligorskit, **: Zincir Yapılı

Kil mineralleri çoğunlukla oksidasyon ve/veya polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak tıbbi ve diğer endüstrilerde bazı polar ve polar olmayan moleküllerin adsorpsiyonunda moleküler eleyici olarak kullanılmaktadır (Esmer ve diğ.1998).

2.2.1. Kil Minerallerinin Üretimi

Kil yatakları genellikle, açık işletme usulleri ile işletilirler. Dünya kil üretiminin büyük kısmı, açık işletme ekipmanlarının kullanıldığı, açık işletme yöntemiyle yapılmaktadır. Daha az miktarda kil üretimi ise, kapalı (yeraltı) işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Gerek açık işletme, gerekse kapalı işletme yöntemlerinde; kil damarının kalınlığına göre makina ve ekipmanla üretimin yanı sıra, emek yoğun bir şekilde üretim de yapılmaktadır.

Kilin oluşum sırasındaki şartlara bağlı olarak çok kısa mesafelerde yatay ve dikey değişimler göstermesi, özellikle fayans-seramik-sıhhi tesisat, porselen ve elektro porselen yapımında kullanılan killerin harmanlanması ve homojenleştirilmesini gerektirmektedir. Üretimi yapılan kilin kalitesine bağlı olarak, kil, tüvenan olarak kullanıldığı gibi kullanım amacına göre kilin zenginleştirilmesi de gerekebilmektedir. Bu amaçla üretilen kil, kırma işleminden sonra havuzlarda su içerisinde karıştırıcıların da yardımıyla çözülür. Daha sonra ilkel yıkama, süzme veya hidrosiklonlar vasıtasıyla zenginleştirme işlemine tabi tutulur (M.T.A., 2005).

2.2.2. Zeolit

1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt'in bir bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla tanınan doğal zeolitlere, iki asır boyunca, yalnız volkanik kayaçların boşluklarında yer alan aksesuar mineral gözü ile bakılmış ve kristal yapısının analizi yapılmamıştır. 1940-1945 yıllarında sabazit ve mordanit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir.

Endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklardaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit

sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Bugün 150 den fazla yapay zeolit minerali mevcuttur. Sentetik zeolitler çok geniş bir kimyasal bileşim aralığında üretilbilmektedirler. Bazı önemli sentetik zeolitler, Zeolit A, Zeolit X, Zeolit Y, Zeolit L, Zeolit Omega ve ZSM-5 olarak adlandırılır. Doğal zeolitler ise, Kabazit , Mordenit , Erionit ve Klinoptilolit ($\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]24\text{H}_2\text{O}$)'tir (Ceritoğlu M., 1992).

Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşın üretim maliyetlerinin pahalı olması, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır.

Yine Union Carbide yer bilimcileri tarafından, 1958 yılında ticari olarak kullanılabilecek tortul kayaçlar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur.

Zeolit minerali deniz dibi de dahil olmak üzere dünya yüzeyinde oluşmuştur. Zeolit yatakları, oluşma ortamlarına göre şu gruplarda toplanabilir.

- Suyu tuzlu göllerde, volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar
- Tatlı veya tuzlu göllerde volkanik malzemenin birikip, göl içindeki kimyasallarla reaksiyona girmesi sonucu oluşan yataklar
- Kıyıda veya deniz derinliklerinde volkanik malzemenin reaksiyonu ile oluşan yataklar
- Gömülme metamorfizması ile Al-Si'li malzemelerden çökelme yolu ile oluşan yataklar
- Hidrotermal sıcaqsu kaynaklarının Al-Si'li malzemeye etkisi ile oluşan yataklar.
- 2.Zaman tortulları arasında oluşan zeolit yatakları.

Yüzeysel ayrışma, diyajenez, düşük derece metamorfizma, hidrotermal ve magmatik koşullardan oluşabilmektedir. Basaltik ve volkanik kayaların boşlukları içinde yapılaştığı düşünölen zeolit mineralinin; volkanik küllerin bazik ortamda doğal değişimiyle meydana geldiğı, ince öğütölmüş tortul kayalarda X-Ray difraksiyon deneyleri sonucu ortaya çıkarılmıştır (Yüce E., 1999).

2.2.2.1. Zeolitin Özellikleri

Zeolitler çerçeve silikat yapısında, kimyasal olarak alkali ve toprak alkali katyonlar içeren sulu alüminosilikat bileşimli bir mineral grubudur. Yapıları içerisinde boyutları 3-10 Å arasında değişen kanal ve boşluklar bulunur. Zeolit yapısındaki "temel yapı birimi" SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüleridir. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al, köşelerde ise oksijen atomları yer alır. Dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde biraraya gelmeleri ve düzenlenmeleri sonucu "ikincil yapı birimi" denilen, tek veya çift-dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş birimler meydana gelir. İkincil yapı birimlerinin biraraya gelmesi ile çeşitli çok yüzlüler (poliedr) ve nihayet bu çokyüzlülerin birlikteliği ile zeolitlerin üç boyutlu, boşluklu iskelet yapıları ortaya çıkar (Ceritoğlu M., 1992).

2.2.2.2. Zeolit Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlardır.

Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr_{90} , Cs_{137} , Co_{60} , Ca_{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

Şehir ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, Zn, vb.) atıldıkları ortamlarda yer altı ve yerüstü sularını

kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse de kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{++}) zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya’da pek çok şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir.

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 , SO_2 ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genişletilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla kenetlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 g/cm^3 ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 g. olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görülmektedir.

Düzenli çöp deponi alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için genelde geçirgenliği az olan killeri kullanılmaktadır. Killerin zamanla şişerek jelleşmeleri ve asit ortamlardan etkilenmeleri nedeniyle problemler yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar bentonit türü killeri klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığı hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı

zamanda zeolit sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak ayrıca filtre görevi görmektedir.

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır.

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO₂'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Ancak yaygın değildir.

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO₂'in uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

Petrol Ürünleri Üretiminde zeolit genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Tabii gazlardan su ve CO₂ mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğine kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

Gübreleme ve Toprak Hazırlanmasında doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlenmektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantari hastalıklarının da önüne geçtiği belirlenmiştir.

Tarımsal Mücadelede doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

Toprak Kirliliğinin Kontrolünde ise doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S90 miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır.

Besicilikte yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve modernittir.

Organik Atıkların Muamelesi alanında kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok daha kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır.

Göl ve göletlerde biyolojik atıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır

Madencilik ve Metalürji alanlarında zeolit, volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kum taşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir.

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

Birçok kullanım alanına sahip zeolitin kağıt endüstrisi, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü gibi kullanım alanları da mevcuttur.

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit -10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür.

İnşaat sektöründe zeolit Puzzolan çimento ve beton yapımında kullanılır. Zeolitik tüf yatakları, birçok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yer altı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir.

Hafif Agregat yapımında, zeolit kullanılır. Perlit ve diğer volkanik camlar gibi doğal zeolitler de genleşmeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agregat üretilmektedir.

Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı sağlam yapıdadırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Birçok ülkede uzun yıllar bu amaçla kullanılan volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır.

Sağlık Sektöründe doğal zeolitler çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolit flörürlü diş macunlarında parlatici katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Klinoptilolitler Küba’da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır.

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak sentetik zeolitler fosfatlarının yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir (Zeolit env.,2001).

2.2.3. Bentonit

Bentonit, sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir. Düşük maliyeti ve ülkemizde bolca bulunuşu, bu kile olan talep artışı, bentoniti ilginç kılmaktadır.

Bentonit alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması ve bozunmasıyla oluşmuş çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden (başlıcası montmorillonit) oluşan ve ağırlıklı olarak koloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli ve kolayca şekil verilebilir açık renkli bir kaya olarak tanımlanır. Bentonitlerin kimyasal bileşimleri hangi tip bentonit oldukları konusunda kesin bir bilgi vermemekle birlikte, yaklaşım sağlamak üzere tahmin yapmaya yardımcı olabilir.

Bentonit gruplarına ait ortalama kimyasal analiz sonuçları Tablo 2.4 'de verilmiştir (Yüce E., 1999). Bu tabloya göre; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} / \text{CaO} + \text{MgO}$ oranı 1 ve daha büyükse sodyum; 1'den küçük 1/3'e kadar olanlar ara tip; 1/3'den küçükse Ca-Bentonit olarak adlandırılabilir.

Tablo 2.4 Başlıca Bentonit Gruplarının Ortalama Kimyasal Analiz Değerleri

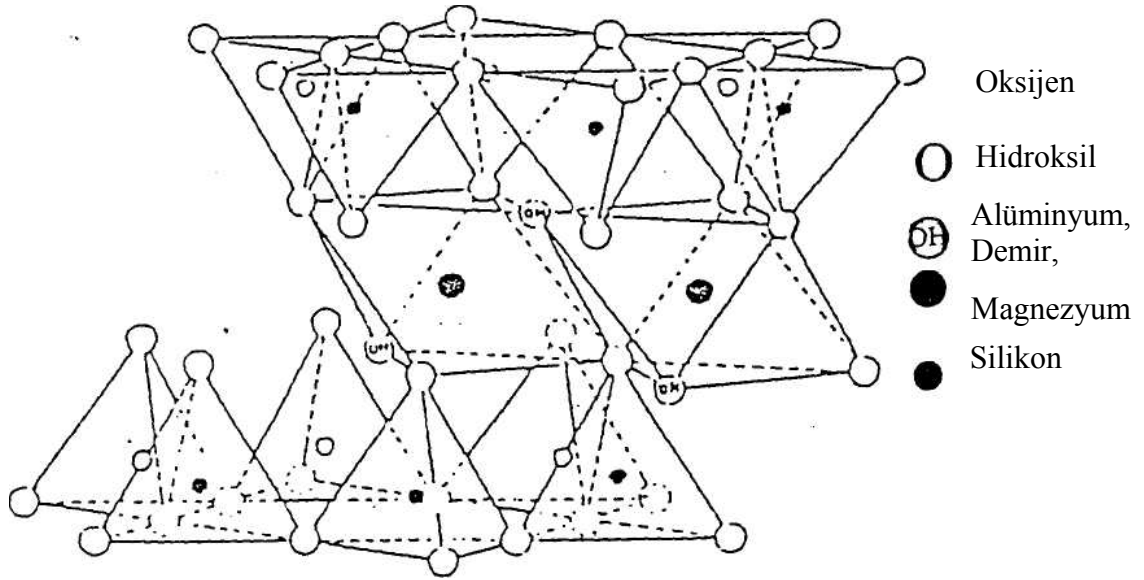
BİLEŞEN %	Na -BENTONİT	Ca -BENTONİT	ARA TİP
SiO_2	64	59	62
Al_2O_3	21	19,7	15,9
Fe_2O_3	3,5	5,9	3,0
MgO	2,3	5,5	2,6
CaO	0,5	1,7	4,5
Na_2O	2,6	0,2	2,0
K_2O	0,4	0,2	1,0

2.2.3.1. Bentonitin Özellikleri

Bentonitlerin renkleri, griden siyaha, yeşilden beyaza kadar değişen çeşitli renklerde olabilmektedir. Genel olarak sabunumsu ve balmumsu bir dış görünüşe sahiptir. Su içinde bir miktar şişme özlleliği gösterir ve kurutulduğunda çatlaklı patlamış mısır görüntüsü verir. Ancak su ile şişme özelliği 600°C 'den sonra kaybolur. Bentonitin ana yapıcı minerali montmorillonit ($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$) olup, bünyenin en az %85'ini bu mineral oluşturur. Kuru bentonit'in özgül ağırlığı 2,7-2,8 g/cm^3 iken, toz haline getirildiğinde yoğunluğu 1,6-1,8 değerine kadar düşmektedir.

Bentonit iki katmanlı kristal yapılı smektit grubu kil minerallerindendir. Bu kil mineralleri; $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ birimli bir octahedral (O) levha tarafından birleştirilen SiO_4 birimli iki boyutlu tetrahedral (T) levhadan oluşmuştur. T-O-T olarak formlanan bu tabakalar orta kısımlardaki önemli incelmeler sonucu ayrılırlar. Ana düzlüklerde oksijen atomları altıkenarlı bir şebeke formundadır. Bentonit'in atomik yapısı Şekil 2.1 'de gösterilmiştir (Esmer ve diğ.1998).

Tetrahedral katta; Si yerine Al, oktahedral katta ise Al, Mg, Fe^{+2} , Fe^{+3} , Zn, Ni, Li gibi kasyonlar yer alabilir. Ayrıca yer almalar her iki katta da meydana gelebilir. Katmanlardaki bu yer almalarla meydana gelen net yük açığı, katman arasında ve kenarlarında değişebilir kasyonların adsorbsiyonu ile dengelenir. Değişebilir kasyonlar, katmanlar arasında yer alır ve kationun türüne bağlı olarak dehidrate smektitin c ekseninde değişebilir. Katmanlar arasında polar organik moleküller adsorbe edildiğinde, organik molekülün boyutu ve geometrisine bağlı olarak c parametresinin boyutu da değişir. Genellikle Na^+ değişebilir kasyonu 1 molekül su bağlar ve bu durumda c parametresi 12,5 Å olur. Ca^{2+} olduğunda ise 2 molekül su bulunur ve c parametresi 14,5-15,5 Å değerine ulaşır, diğer bir ifadeyle mineral şişer (Yeniyol M., 1999).



Şekil 2.1. Bentonitin atomik yapısı (Esmer, K.,1998)

2.2.3.2. Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonit kristal yapısında Na^+ , Ca^{++} ve Mg^{++} katyonları ile yer değiştirebilir ve zeolit grubu dışında diğer minerallerden çok daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Dengesiz negatif yükünden dolayı su içinde birbirlerini iterek suda mükemmel dispersiyon özelliği gösterir. Bentonitlerin çok değişik kullanım alanları vardır. Bu alanlar ve aranılan özellikler aşağıda özetlenmiştir.

Kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle döküm sanayiinde kalıp malzemesi olarak kullanılan kumlara bağlayıcı özellikler kazandırır. Sondaj Sanayiinde çamura iyi akış özelliği, düşük jel mukavemeti (durgun halde kil parçacıklarının çekim kuvveti), düşük akma noktası (akış halinde kil parçacıklarının çekim kuvveti) ve vizkoziteli olmasını sağlar. Yağların ağartılmasında, bentonit renk veren maddeleri absorbe etmesi için kullanılır. Şarap, bira ve meyva suyu yapımında, bazı yabancı maddelerle birleşerek floküle olur ve ortamın berraklaşmasını sağlar. Na-bantonitler melhemlerde dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Ayrıca, kozmetik sanayiinde de, derideki gözenekleri açarak daha kolay temizlenmesini sağlarlar. Seramik hamurunun plastisitesini geliştirip çalışılmasını kolaylaştırdığından çok önemli bir yer tutar. Bentonit beton ve harçlara ilave edildiği zaman plastisiteyi ve işleme kabiliyetini artırır, çakıl kumun ayrılıp bir yerde toplanmasını önler. Kağıt hamuruna az bir miktarda ilave edilen Na-Bent., katranın, reçinelerin, balmumunun bir yerde toplanmasını önler, pigmentlerin homojen dağılmasını sağlar, boya maddelerini adsorbe ederek üstün bir lak meydana getirir, kağıda kayganlık verir. Lastik sanayiinde, bentonitin ince taneli, su ile jel ve kolloidal süspansiyon meydana getirmesi, pıhtılaştırma ve dehidrasyon etkisinden yararlanılır. Na-Bentonitin yağları absorbe etme özelliğiyle deterjan etkisi vardır. Kolloidal özelliği ve katyon değişim kapasitesi nedeniyle toprağın gübrelenmesinde önemli bir yer tutar. Na-Bentonitler, su bazlı ve solvent esaslı iç ve dış cephe boyalarında adsorbe etme özelliğine sahip ve boyanın hemen çökmesini önleyecek kadar ince taneli olduğu için plastik boyalarda, emayelerde, matbaa mürekkeplerinde ve yağlı boyalarda kullanılır. Yangın Söndürücülerde, bünyesinde su tutma özelliği ile orman yangınlarında köpükle karıştırılıp, bentonit püskürterek yanan bölgenin hava ile ilişkisini keser. Ayrıca, aktifleştirilmiş bentonitler, alkilasyon, dehidrasyon ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda kataliz olarak kullanılır (Esmer, K.,1998).

Bütün bu kullanım alanları yanında; bentonit mineralinin polar ve polar olmayan m lek llerin adsorbsiyonunda m lek l eleyici olarak kullanılması gündemdedir. Bu özelliği dolayısı ile arıtma teknolojisinde kullanımı henüz yaygınlaşmamıştır. K. Esmer ve arkadaşları, 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada Türkiye'nin değişik bölgelerinden alınan Bentonit minerallerinden SO₂ ve CO₂ 'in tutulmasını FTIR Spektroskopik yöntemle incelemişlerdir. Sonuçta, SO₂ 'in gittikce azalmakta olduğunu ve yüzey yakının veya bentonitlerin orta tabakalarının i ini etkilemekte olduğu tespit edilmiştir. CO₂ 'in ise tabakalar arasında kolayca geçebildiği için kil içindeki katyonlar ile etkileşim halinde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu mineralin, atık gazların giderilmesinde kullanılıp kullanılamayacağı daha kapsamlı araştırmalarla belirlenmesi gerekli bir konudur.

2.3. ADSORPSİYON MEKANİZMALARI

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Sıvıların, yüzeydeki mikroskopik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir (yüzeyin tek tabaka halinde kaplanmış olması). Belirli bir adsorpsiyondan sonra, adsorplanan madde etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır.

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında, sorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır. Örneğin suyun bir sünger tarafından, su buharının kalsiyum klorür tarafından soğurulması absorpsiyon olayıdır. Absorpsiyonda madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde bir birikme oluşmaktadır.

Adsorpsiyonun tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon (veya aktive edilmiş adsorpsiyon) olarak ikiye ayrılır.

Yalnız Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşen adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi iki yönlü olup (tersinir), proses çok çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı mertebesinde ve adsorplanmış mol başına 10 kilokaloriden daha azdır. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında da olabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir (Berkem ve Baykut, 1980; Erkut ve Tuzun, 1984). Bu tip adsorpsiyon tersinir değildir ve reaksiyon ısisına eşdeğer bir adsorpsiyon ısisına sahiptir. Bu değır 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (mono moleküler) olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Berkem ve Baykut, 1980). Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağlantının, tuz veya şalat türü komplekslerden meydana geldiğı belirlenmiştir (Sabah, 1998; Schubert, 1986).

Genellikle adsorpsiyon olayı sıcaklığa bağı olarak değışebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından, Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir (Berkem ve Baykut, 1980; Erkut ve Tuzun, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Elektrostatik adsorpsiyonuna etkileşimin karşılıklı olarak dipol veya elektriksel yüklü taneciklerin yaklaşmasıyla meydana geldiğı kabul edilmektedir.

Adsorpsiyondaki etkileşim nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla oluşan tip ise, disperse adsorpsiyon olarak nitelendirilmektedir. Elektrostatik adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler adsorban yüzeyinde kümelerin veya adacıkların oluşumunu meydana getirmektedir. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Adsorpsiyon sistemlerinde, adsorplanmanın yanısıra iyonların pH'ya bağlı hidrolize uğrayarak çökmeleri sıkça rastlanmaktadır. Çökme reaksiyonlarının gerçekleştiği bu sistemlerde adsorpsiyon ile çökelmenin ayrımı yapılmalıdır.

2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi

Birçok etkene bağlı olan adsorpsiyon davranışları, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. İzotermi adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için kullanılan en yaygın izotermi Freundlich ve Langmuir İzotermi'dir.

Adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu değişimi arasında yakın ilgi olduğuna dayanarak, Freundlich yaptığı pek çok deney sonucu doğruluğunu kanıtladığı 2.1 denklemini geliştirmiş ve Freundlich izotermi olarak adlandırılmıştır. Bu izoterm konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonunda arttığını ileri sürmekte ve dolayısı ile doygunluğa ulaşma hali sözkonusu olmamaktadır (Yücesoy, 2000).

$$q = K.C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Burada q , bir gram adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarını, C_e , çözülmüş maddenin denge konsantrasyonunu, K ve $1/n$ sabit değerleri ifade etmektedir.

Langmuir, moleküllerin kinetiğine dayanarak yeni bir adsorplanma teorisi geliştirmiştir. Langmuir, atom veya moleküllerin, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulduğunu ve oluşan filmin monomoleküler olduğunu kabul ederek Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Sıvılara uygulanan izoterm şu şekildedir:

$$q = \frac{Q^o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.2)$$

Burada q_e , bir gram adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarını, C_e , çözülmüş maddenin denge konsantrasyonunu, b ve Q^o sabit değerleri ifade etmektedir.

2.3.2. Katı / Sıvı Arayüzeyinde Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kriterleri

Katı/sıvı arayüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler, sulu çözeltilerin, adsorbatın ve adsorban yüzeyinin özellikleri tarafından belirlenmektedir. Atom, iyon, radikal ve sürekli veya indüklenmiş dipol olabilen adsorbatın adsorpsiyonu yük, yapı, polar ve apolar grupların varlığı gibi etkenlere bağlı olmaktadır. Ayrıca katı-sıvı arayüzey adsorpsiyonunda, adsorbanın kristal yapısındaki bozukluklar ve gözeneklilik ile adsorbanın boştaki yükleri ve hidrasyonu önemli olmaktadır. Katı yüzeyler çeşitli enerji merkezleri içeren heterojen yüzeyler olduklarından, adsorplanan iyonlar ve moleküller bu yüzeylere, düzensiz bir şekilde tutulmaktadır. Katı-sıvı adsorpsiyonundaki sıvı kısım, genelde sulu bir çözelti olmaktadır. Sulu bir çözeltinin yapısını, çözeltinin pH değeri, içerdiği iyonların konsantrasyonu, ilave çözünmüş maddeler ve sıcaklık gibi etkenler belirlemektedir. Bu yapı büyük ölçüde ayrışma, hidrasyon, kümelenme ve çözünme gibi parametrelerle ilişkilidir.

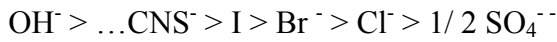
Adsorban olarak kullanılan bir katı maddenin yüzeyi su ile temas ettiği zaman, sudaki H^+ ve OH^- iyonların etkisi ile pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yük kazanmaktadır. Elektrik yüklü bir yüzey ile onu çevreleyen çözeltinin bu sistemdeki davranışları, elektrokinetik olayları meydana getirmektedir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka, stern düzlemi, yaygın ve çift tabaka gibi olaylar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır.

Araştırmacılar tarafından yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, sulu çözeltilerdeki iyonların adsorplayıcılar ve iyon değiştiriciler tarafından eşit olarak adsorplanmadıkları görülmüştür. Bunun sonucu olarak seçimli adsorpsiyonu gösteren kurallar ileri sürülmüştür. Bu kurallardan birisi Fajans-Paneth kuralıdır. Bu kurala göre, bir iyon, iyonik şebeke türünden olan bir adsorplayıcının ters işaretindeki bir iyonu ile çözünmeyen tuz oluşturabiliyorsa, iyonik şebeke adsorplayıcısı tarafından kuvvetle adsorplanmaktadır. Örneğin gümüş iyodür tanecikleri iyot ve gümüş iyonları içeren sulu çözeltiyle muamele edildiğinde bu iki iyonu adsorplar, çünkü her iki halde de taneciklerin yüzeyinde çözünürlüğü az olan gümüş iyodür meydana gelir. Bu adsorpsiyon tamamıyla polardır. Aynı çözeltiye NO_3^- ve K^+ iyonları ilave edildiğinde adsorplanmazlar, çünkü bunlar yüzeyde çözünmeyen bir bileşik oluşturmazlar.

Ayrıca iyonların değerleri ve adsorplanma kapasitesi ile ilgili bir kural daha vardır. Bu kurala göre 3 değerlikli bir iyon sırasıyla iki değerlikli ve bir değerliklilerden daha kuvvetli adsorplanır. Aynı değerlikli iyonların da adsorplanma kapasiteleri değişiktir. Anyonları aynı kalmak şartı ile katyonların adsorplanma güçleri aşağıdaki seri ile temsil edilmektedir (Erkut ve Tuzun, 1984).



Katyonlar aynı kalmak şartı ile anyonlar için belirlenen adsorplanma serisi ise şöyledir:



Görüldüğü gibi, H^+ ve OH^- en kuvvetli adsorplanan iyonlardır. Serilere dikkat edilirse, katyon adsorplanma serisinde iyonik çapların küçülmesiyle adsorplanma gücünün azaldığı, anyon adsorplanma serisinde ise bu durumun tersi olduğu ve tüm farklı yüzeyler için bu kuralın geçerli olduğu tesbit edilmektedir.

Adsorpsiyon kuvvetlerinin kulon kuvvetlerinden ziyade Van der Waals kuvvetleri ile kontrol edildiği düşünülmektedir. Hückel, yüklü bir yüzeyin dipol molekülleri çekme kuvvetinin, Van der Waals kuvvetlerinde olduğu gibi, aradaki mesafe ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Böylece adsorplanmış ve tek tabaka oluşturmuş olan moleküller diğer molekülleri çekerek ikinci ve aynı şekilde üçüncü tabakayı oluşturabilirler. Birçok tabakalı filmlerin kalınlığı, adsorplayıcının çekme kuvvetinin alt tabakadan en üst tabakalara olan etkisine bağlıdır (Erkut ve Tuzun, 1984).

2.4. Kil Mineralleri ile Metal Adsorpsiyonu Konusunda Yapılan Çalışmalar

Helios-Rybicka (1985) tarafından yapılan çok sınırlı bir deneysel çalışmada, sepiyolit kullanarak Ni, Zn ve Cd'nin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Toksik atıklarla kirlenen çevre için, kil minerallerinin ağır metalleri adsorbe etme kabiliyeti çok önemli bir özellik taşımaktadır. Bugüne kadar çeşitli araştırmacılar tarafından montmorillonit, illit, kaolin ve fiberli yapıya sahip olan sepiyolit ve paligorskit kullanarak ağır metallerin adsorpsiyonu konusunda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada değişik konsantrasyonlarda hazırlanan (1 - 100 ppm) Ni, Zn ve Cd iyonları: 100 mg sepiyolit / 10 ml saf su şeklinde hazırlanan süspansiyonla, pH = 7'de, 24 saat karıştırıldıktan sonra santrifüj edilmiştir. Çözeltide kalan metal iyonları atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildikten sonra, elde edilen değerler kullanılarak ilk konsantrasyona bağlı olarak çizilmiştir. Buna göre en düşük konsantrasyonda (1 ppm) çinko için % 75, kadmiyum için % 60 ve nikel için % 35 adsorpsiyon elde edilmiştir. Çözeltinin konsantrasyonu arttıkça, adsorbe edilen metal iyonu oranı azalmaktadır. Örneğin nikel konsantrasyonu 20 ppm'e kadar % 10-15 oranında artarak adsorbe olurken, 20 ppm'den büyük konsantrasyonlarda adsorpsiyon hemen hemen sabitleşmektedir. Aynı deney şartlarında çinkonun adsorpsiyonu nikel'e göre iki kat daha fazla olmaktadır. Sonuç olarak sepiyolit, küçük konsantrasyonlardaki ağır metal katyonlarını adsorbe etmek için belirgin bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fakat yapılan deneylerde söz konusu iyonların çökelme eğilimleri izlenmediğinden dolayı gerçek adsorpsiyon değerleri hakkında bilgi edinilememiştir. Sepiyolit kullanarak yapılan çinko adsorpsiyon değerleri ise hemen hemen montmorillonit ve illit ile yapılan adsorpsiyon değerine eşdeğerdir.

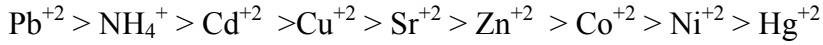
Sulardaki Pb^{+2} katyonun kaolinit tarafından tutulması ile ilgili bir başka çalışmada, çözeltideki Pb^{+2} iyonlarının giderilme mekanizması incelenmiştir (Orumwense, 1996). Katyon konsantrasyonu, kıvam süresi, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkisinin incelendiği bu çalışmada, 14.6 m²/g'lık yüzey alanlı Nijerya'nın Giru kaolinitini kullanılmıştır. Modifiye Langmuir denklemi kullanılarak elde edilen Langmuir izotermelerinden sistemin sıcaklığının 50°C'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu ise adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu

göstermektedir. Yine 3'den 9.5'a kadar pH artışının kurşun adsorpsiyonunu azalttığı belirlenmiştir. Girit kilinin kurşuna karşı gösterdiği yüksek adsorpsiyon kapasitesi kildeki silise (SiO_2) bağlanmaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasındaki karmaşıklık, yüzey adsorpsiyonu ve taneler içi difüzyon olaylarıyla aydınlatılmaktadır.

Ca-montmorillonit üzerinde Sr^{+2} , Cs^+ ve Co^{+2} iyonlarının pH'ya bağlı olarak adsorpsiyonu Gutierrez ve Fuentes (1993) tarafından incelenmiş ve elde edilen sonuçların Langmuir denklemine uyduğu tesbit edilmiştir. Üç farklı pH'da (4, 6 ve 8) yapılan incelemelerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin Sr^{+2} iyonu için $\text{pH} = 6$, Co^{+2} iyonu için $\text{pH} = 8$ 'de elde edildiği belirlenmiştir. Cs^+ iyonu için ise adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişmediği gözlenmiştir. Çalışmada ayrıca bu kationların ikili sistemleri incelenmiş ve etkileşmenin düzensiz olduğu ortaya çıkmıştır. Co^+ iyonunun 7'den daha yüksek pH'lardaki adsorpsiyon artışını bu pH'lardaki $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in çökmesine bağlanmaktadır.

Gümüş ve diğ. (1992) yapmış olduğu çalışmada, doğal bir zeolitin (klinoptilolit) seyreltik sulu çözeltilerdeki uranyumun tutulmasındaki kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, önce hidroklorik asit kullanılarak zeolit aktif hale getirilmiştir. Aktif zeolit ile sulu çözeltilerdeki uranyum, değişik pH, uranyum konsantrasyonları, karıştırma süreleri ve sıcaklıklarda deneye tabi tutularak, optimum adsorpsiyon koşulları saptanmıştır. pH'nın adsorpsiyona etkisi incelendiğinde, doğal zeolitin hem asidik hem de bazik karakterli çözeltilerde uranyum iyonlarını soğurmada etkili olduğu ve $\text{pH}=2.0$ ve $\text{pH}=8.0$ 'de adsorpsiyonun en yüksek seviyeye ulaştığı görülmektedir. Elde edilen optimum koşullarda ($\text{pH}=2.0$, oda sıcaklığı, bir saatlik karıştırma süresi ve 25 ppm uranyum konsantrasyonu) doğal zeolitin uranyum iyonunu % 85.7 oranında tuttuğu tespit edilmiştir. Bu da doğal zeolitin bazı organik, inorganik ve biyolojik adsorbanlar gibi uranyumun sulu çözeltilerden kazanılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

İçme sularındaki amonyumun giderilmesi için, iyon değıştirici olarak doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılmaktadır. Bu sular aynı zamanda küçük miktarlarda ağır metal iyonları da içerebilmektedir. Blanchard ve diğ. (1984), doğal zeolit kullanarak sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesi konusunda çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, klinoptilolitin amonyum iyonu için iyi bir ayırıcı olduğunu, eğer su amonyum iyonları yanında diğeri metalik katyonları da içeriyorsa, onların bazılarının da bu yöntemle tutulabileceğini ortaya koymuştur. Zeolitdeki Na^+ iyonu ile, çeşitli katyonların seçimli olarak yer değıştirme izotermelerinin çizilmesiyle elde edilen tutulma verimlilik sırası,



Amonyumun yanında Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} gibi bazı ağır iyonlar içeren klinoptilolit ile dolu olan kolonlardan filtre edilerek arıtılmıştır. Bu kolonların rejenerasyonu, 10 BV/h hızda 40 BV (yatak hacmi) kullanılarak sodyum klorür solüsyonuyla (20 g/l, pH=4) gerçekleştirilmiştir. Metalik iyonların malzeme ile yer değıştirdiği ve hatta zeolit yüzeyinde sabitlendiği tesbit edilmiştir. Tüm bu çalışmalarda ortam pH'sının değışimiyle çok değerlikli iyonların çökme eğilimine sahip olmaları çalışma pH'sının iyi belirlenmesi açısından önemlidir.

Sulu çözeltilerden Pb^+ ve Ni^+ iyonların adsorpsiyonu için yapılan çalışmada, 45-710 mikron boyut aralığına sahip zeolit (Al-Haj Ali ve El-Bishtawi, 1997). NaCl çözeltisiyle muamele edilen hammadde, su ile yıkanarak sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Katı-sıvı oranı, çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları, çözeltinin son pH' sı gibi etkenlerin incelendiği bu çalışmada, adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir veya Freundlich modellerine uygunluk tesbit edilmiştir. Sonuç olarak iyon değıştirme işlemine dayalı bir mekanizma sunulmuş olup, Pb^{+2} 'nin Ni^{+2} 'e oranla daha fazla tutulduğu belirtilmektedir .

Metal adsorplamayla alakalı olarak birçok çalışma yapılmış ve bunlardan birinde kaolit adsorbent olarak kullanılmıştır. Kaolinit statik baskı veya parçalanma esnasında kimyasal yapısı ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonu gözlenmiştir. Bu çalışmada kaolitin toprağın yük ve mekanik özellikleri üzerine etkili olduğu görülmüştür. Kurşun, çinko veya bakırın kaolit üzerinde stres oluşturduğu saptanmıştır (Miranda-Trevino. J. C., 2003).

Başka bir çalışmada ise kil ve zeolit kullanılarak sudan amonyak azotunun uzaklaştırılmasına çalışılmış ve en yüksek giderim verimi olarak % 61' e zeolit kullanılarak ulaşılmıştır (Rozī Ic, M.,1998) .

Diğer bir çalışmada ise doğal zeolit kullanılarak kirlenmiş toprak içerisindeki cıvanın aktif hali sınırlandırılmıştır. Burada doğal zeolit toprağa katkı maddesi olarak katılmış ve bitki köklerinde bulunan cıva tutulmuştur (Haidouti C.,1997).

Bilindiği gibi kirlenmiş sulardan metal ayırımı yapmak için çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu adsorbanların düşük maliyetli ve kolay ulaşılabilir olması kullanım açısından tercih sebebidir. Bu yüzden araştırmacılar ticari aktif karbonlar yerine çitosan, zeolit gibi adsorbanları yüksek adsorbsiyon kapasitesi ve yerel olarak bulunabilmesi dolayısıyla tercih etmektedirler (Babel S.,2002). Bunun yanında araştırmacılar düşük maliyetli ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip yeni adsorban madde arayışına da girmişlerdir. Kaşgöz ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada atıksu içerisindeki Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile adsorban polimerler üretmişler ve adsorpsiyon kapasitesini belirlemişlerdir.Yapılan bu çalışma sonucunda üretilen polimerin yaklaşık 3,5 mmol/g metal adsorplama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Polimerden adsorplanan metalin %95'inden fazlası desorbe edilebilmekte ve polimerin tekrar kullanımı söz konusu olabilmektedir.

Boonamnuyvitay ve arkadaşları ise ağır metalleri gidermek maksadıyla kahveyi safsızlaştırıp hazırladıktan sonra kil ile birleştirerek adsorban üretmişler ve bunu sulardan ağır metal giderimi için kullanmışlardır. Kahve ve kili farklı oranlarda karıştırarak denemeler yapmışlar ve denemeler sonunda kahve/kil oranını 80/20 olarak bulmuşlardır. Bu denemelerde pH aralığı olarak 8-10 ve sıcaklık aralığıda 30-80 olarak

deneyler yapılmış ve bu denemeler kadminyumun giderilmesi için kullanılmıştır. Denemeler sonunda pH ve sıcaklığın artmasıyla birlikte kadminyum adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür (Boonamnuyvitaya V., 2003).

Nachtegaal ve arkadaşları ise kil-mineral ara yüzeyinde çinkonun sorpsiyon mekanizması üzerine demir oksitlerin etkileri çalışmasında sistemin çalışma zamanı, pH ve yüzey yükü üzerinde araştırma yapmışlardır. Araştırma sonunda pH 5'te çinkonun hidroksil gruplarına spesifik kimyasal bağlarla sorpsiyonunun olduğunu ve pH 7' de ise reaksiyon zamanıyla dominant sorpsiyon mekanizmasının değiştiğini bildirmişlerdir (Nachtegaal M., 2004).

Başka bir çalışmada ise Erdem ve arkadaşları doğal zeolitlerin (klinoptilit) adsorpsiyon karakteristiklerini kobalt, bakır, çinko ve mangan üzerinde yapmış oldukları denemelerle bulmaya çalışmışlardır. Kesikli metod kullanılarak 100-400mg/l aralığında hazırlanan metaller doğal zeolit yardımıyla ortamdan uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Yapılan çalışma sonunda kullanılan doğal zeolit kobaltı en iyi tuttuğu gözlenmiştir. Bu sonuçta göstermiştir ki kullanılan zeolit ile endüstriyel atık sulardan katyonik ağır metaller uzaklaştırılabilmektedir (Erdem E., 2004).

Doğal zeolit ve bentonitin sorpsiyon prosesini tam manasıyla anlamak verimli bir giderim için gereklidir. Yapılan bir çalışmada çinko ve demirin doğal zeolit ve bentonit ile giderilmesi sağlanmaya çalışılmış ve çalışmada Langmiur ve Freudlich izotermi kullanılmıştır. Sonuçta doğal zeolit, kısmen kabazit ve bentonit mineralleri yüksek potansiyelde çinko ve demir sorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Sheta A.S., 2002).

BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN ADSORBANLAR VE ÖZELLİKLERİ

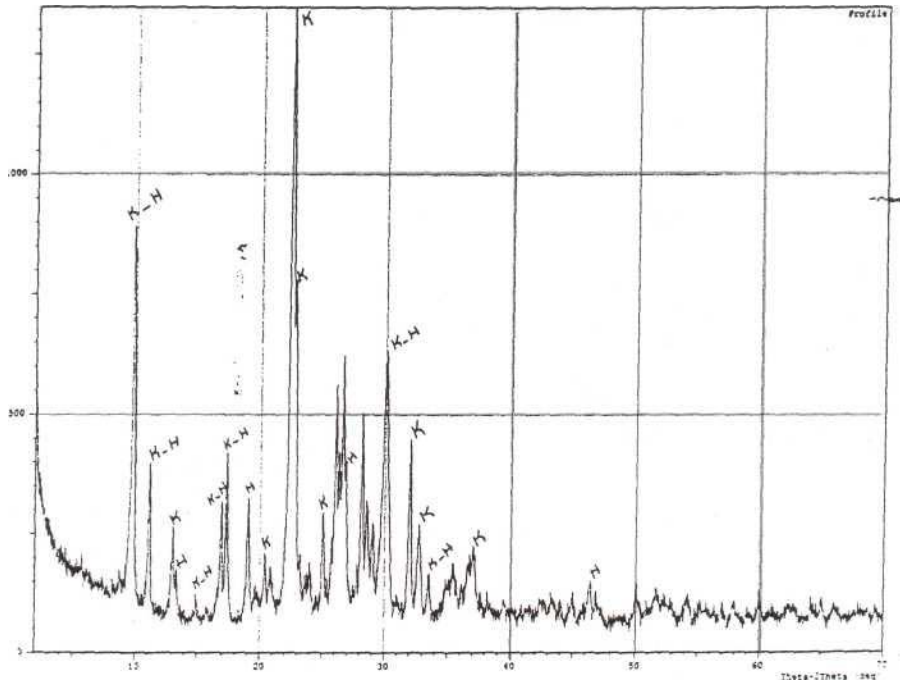
Bu çalışmada zeolit ve bentonit kil mineralleri kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kil minerallerinden bentonit ESAN A.Ş.'den ve zeolit ise ZAFER MADENCİLİK LTD. ŞTİ. 'den temin edildi. Bu kil minerallerinden zeolit Bigadiç yöresine, bentonit Kütahya- Sabuncupınar yöresine ait minerallerdir. Bu minerallere ait kimyasal bileşimler Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1 Kullanılan Kil Minerallerinin Kimyasal Özellikleri (Şahin, 2001).

BİLEŞİM (%)	ZEOLIT	BENTONIT
SiO ₂	70.00	69.00
MgO	1.35	2.70
Al ₂ O ₃	12.10	13.00
Na ₂ O	0.14	0.30
K ₂ O	2.34	0.50
Fe ₂ O ₃	0.70	0.75
BaO	0.65	-
MnO	-	-
TiO ₂	-	0.08
CaO	3.30	2.65
SrO	0.61	-

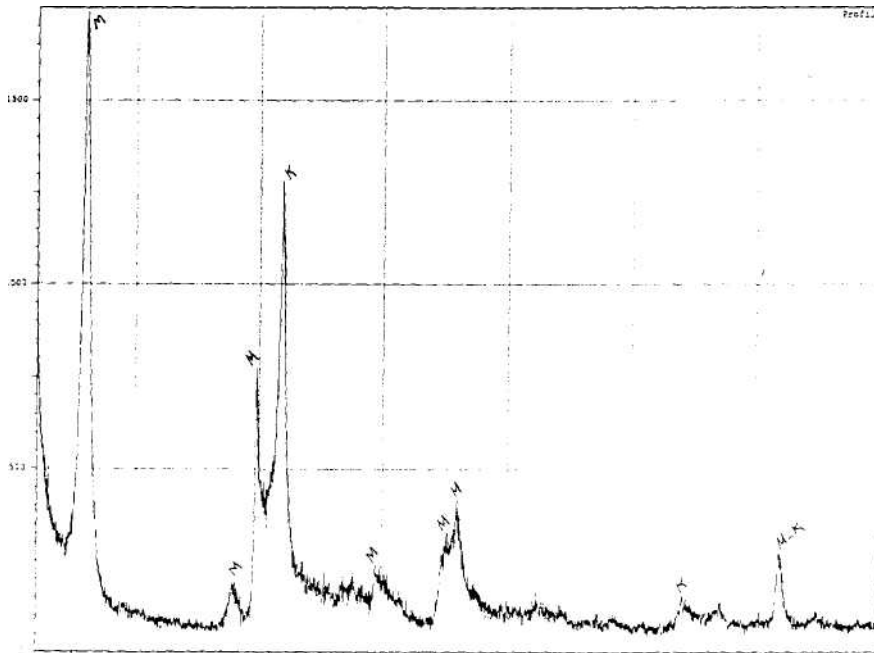
Kil mineralleri ham maddelerinin mineralojik analizleri Shimadzu-XRD 6000 X- ışını difraktometre cihazı kullanılarak yapıldı. Yapılan sistematik analizlerde, toz numunelerin X-ışını difraktometresinde $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak difraksiyon diyagramları elde edildi. Oluşan pikler ASTM kartları ile karşılaştırılarak en büyük piklerin hangi minerallere ait olduğu tespit edildi.

Zeolit mineralinin mineralojik özellikleri, mineralojik fazlara ait piklerin gösterildiği XRD sonuçları Şekil 3.1'de verilmektedir. İşleme tabi tutulmamış toz örneğinde yapılan XRD incelemesinde klinoptiloit- $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ASTM 139-1383) ve helandit- $\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_{12})\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ASTM 41-1357) fazları bulunmaktadır. Bu sonuçlarda da faz sıralamaları fazlara ait pik boyları ile yapıldı. Faz sıralaması en fazla bulunan en aza doğrudur. Bu sonuçlardan ortaya çıkan bu kil tozunda klinoptiloit fazla miktarda bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Balıkesir-Bigadiç Zeolit Tozunun XRD Diyagramı

Bentonit mineralinin mineralojik özellikleri, yani mineralojik fazlara ait piklerin gösterildiği XRD sonuçları Şekil 3.2'de verilmektedir. Orjinal toz örneğinde yapılan XRD incelemesinde montmorillonit- $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})2.4\text{H}_2\text{O}$ (ASTM 13-0135) ve kristobalit- SiO_2 (silikon oksit) (ASTM 39-1425) fazları bulunmaktadır. Bu sonuçlarda faz sıralamaları fazlara ait pik boyları dikkate alınarak yapıldı. Faz sıralaması en fazla bulunandan en aza doğrudur. Bu sonuçlardan ortaya çıkan, bu kil tozunda montmorillonit fazla miktarda bulunmakta ve ana minerali oluşturmaktadır.



Şekil 3.2. Kütahya-Sabuncupınar Bentonit Tozunun XRD Diyagramı

3.1.1. Adsorbanların Hazırlanması

Kullanılan adsorbanlar firmalardan temin edildi. Homojen bir tane boyutuna sahip olmayan bu doğal mineraller elenerek tane boyutlarına göre ayrıldı. Bu işlem, İ.Ü. Maden Mühendisliği Laboratuvarında yapıldı. Malzeme, 53 mikronluk eleklerden geçirildi ve elek üstü kısım >53 mikron olarak elde edildi. Elek altı malzeme ise 38 mikronluk eleklerden geçirildi ve elek üstü malzeme 38-53 mikron arası olarak elde edildi. Elek altı malzeme bir gün bekletildi ve üstteki berrak su fazı sifonlanarak alındı.

Bu da <38 mikron olarak elde edildi. Bütün bu malzemeler ise atmosfer şartlarında açık havada sürekli karıştırılarak kontrollü olarak kurutuldu.

3.2. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan stok çözeltiler analitik saflıkta Merck marka kimyasallardan hazırlandı. Bu amaçla bakır çözeltisi için $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak 1000 mg/L Cu^{+2} içeren, çinko için ise ZnCl_2 kullanılarak 1000 mg/L Zn^{+2} içeren stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra deneylerde kullanılacak konsantrasyonlara göre bu stoktan seyreltme ile standart çözeltiler hazırlandı.

Deneyler sırasında pH ayarlamaları pH tamponları kullanılarak yapılmıştır. Bu tamponlar 0,2M Na_2HPO_4 (di-sodyum-hidrojen-fosfat) ve 0,1M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Citric acid) kullanılarak hazırlandı. (Perrin, D.,1973)

Aktivasyon deneylerinde ise yine analitik saflıkta Merck marka %35'lik HCl, %65'lik HNO_3 , %98'lik H_2SO_4 , % 99 NaOH kimyasalları kullanıldı ve bu kimyasallardan 2 M'lik çözeltiler hazırlandı.

3.3. KULLANILAN CİHAZLAR

Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık ve karıştırma Gallenkamp marka incülator'de yapılmıştır. Ağır metal deneyleri UNİCAM 929 marka Atomik Adsorbsiyon Spektrometresinde, pH ölçümleri ise Jenway model 3040 Ion Analyser'da yapılmıştır.

3.4. AKTİVASYON DENEYLERİ

Bentonit ve zeolitin kristal yapısında, fiziksel ve fiziko-kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişmelerin adsorptif davranışına olan etkisini incelemek amacıyla aktivasyon deneyleri yapılmıştır.

Doğal zeolit ve doğal bentonit ile aktifleştirilmiş zeolit ve bentonit adsorpsiyon kapasitesini kıyaslamak amacıyla killer aktivasyona tabi tutulmuştur. Bu amaçla 2 M'lik

HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. 25 g. kil / 200 ml çözelti olacak şekilde hazırlanan karışım 160 dev/dk., 20°C'de 1 saat inkübatörde çalkalanmıştır. Sonra karışımın çökmesi beklenmiş ve üst sıvıda klorür, sülfat ve nitrat kalmayana kadar ve pH değeri 5.5-6 civarına gelene kadar destile su ile yıkama yapılmıştır (Kara, 1999). Kalan yoğun katı kısım 25°C'de oda şartlarında kurutulmuş ve deneylerde kullanılmaya hazır hale getirilmiştir. Klorür, Sülfat ve Nitrat analizleri Standart Metodlar (SM)'da belirtilen yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Klorür analizi SM-4500-Cl⁻ Argentometric Metod, Sülfat analizi SM 4500-SO₄²⁻ Turbidimetric Metod, Nitrat analizi SM-4500-NO₃⁻ Ultraviolet Spectrophotometric Screening Metod kullanılarak yapılmıştır.

3.5. YÜZEY ALANI ÖLÇÜMLERİ

Yüzey alanı ölçümleri Quantum Monosorb marka cihazda BET tekniğiyle 77 K'de azot adsorpsiyonu prensibine göre yapılmıştır. Cihaz, tek ve çok nokta yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ile gözenek alan ve hacim dağılımı ölçümleri için kullanılmakta olup, 0.1 m²' den 280 m² 'ye kadar yüzey ölçüm aralığına sahiptir. Çalışma prensibi, gaz moleküllerinin numune tarafından adsorbe edilmesidir. % 30 azot ve % 70 helyum gazı karışımı, ölçüm için en uygun koşulu sağlamaktadır.

3.6. ADSORPSİYON DENEYLERİ

Adsorpsiyon deneylerinde, Cu⁺² ve Zn⁺² iyonları kullanılmış, bu iyonların, zeolit ve bentonit minerallerinin yüzeyleri ile etkileşimleri incelenmiş ve buna bağlı olarak bu killerin adsorptif davranışının mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca Cu⁺² ve Zn⁺² iyonlarının, aktive edilmiş ve doğal haldeki kil üzerindeki adsorptif davranışı incelenmiştir.

Deneyler için öncelikle bölüm 3.2'de anlatılan stok metal çözeltilerinde değişik konsantrasyonlarda Cu⁺² ve Zn⁺² iyon çözeltileri hazırlanmış ve ağzı kapalı balon jojede muhafaza edilmiştir. Deneyin niteliğine göre hazırlanmış kil / iyon çözeltisi karışımı 250 ml'lik erlenler içinde, 160 devir/dakika hızında, 20°C'de Gallenkamp marka incübatör'de karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, çözelti 0,45 mikron

filtreden süzülerek süzüntüde bakır ve çinko iyonu ve pH tayin edilmiştir. Nitrik asit ilave edilerek muhafaza edilen çözeltilerde metal iyon tayini UNİCAM 929 marka Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) Asetilen/Hava yanma sistemi kullanılarak tayin edilmiştir. AAS ölçümlerinde standart çözeltiler Merck marka 1000mg/L'lik AAS solüsyonlarından hazırlanarak kullanılmıştır. pH ölçümleri ise Jenway model 3040 Ion Analyser pH metre kullanılarak ölçülmüştür.

Konsantrasyon değişimi ile adsorpsiyon çalışması yapılmadan önce uygun katı/sıvı oranı ve adsorpsiyon süresini belirlemek amacıyla 50 mg/L'lik Cu^{+2} ve Zn^{+2} konsantrasyonu ile bir dizi deney yapılmıştır. Deneyler yapılırken her deneyde pH kontrolü yapılmıştır.

Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde okunan, ilk ve son adsorbat konsantrasyonları arasındaki farktan hareket ederek, katı yüzeyine adsorplanan iyon miktarı (1g. kilin tuttuğu metal miktarı yani adsorpsiyon yoğunluğu) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur.

$$q = (C_o - C_e) \frac{V}{m} \quad (3.1)$$

Burada;

q : Adsorpsiyon yoğunluğu (mg.metal / g.kil)

C_0 : Adsorbatın ilk konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorbatın denge (son) konsantrasyonu (mg/L)

V : Numune hacmi (L)

m : İlave edilen kil miktarı (g)

3.7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

3.7.1. Freundlich İzotermi

Bölüm 2.3.1’de ayrıntılı olarak verilen Freundlich izotermi için denklem 2.1 lineer hale dönüştürülerek denklem 3.2’de verilmiştir.

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.2)$$

Absise $\log C_e$, ordinata da $\log q$ değerleri konularak çizilen grafiğin lineer bir doğru vermesi, adsorplanmanın Freundlich denklemine, uyarlılığını göstermektedir. Doğrunun eğimi $\frac{1}{n}$ ‘ı, ordinatı kestiği nokta ise $\log K$ ‘yi verir. Bu denklemde C_e denge halinde çözeltideki metal konsantrasyonunu (mg/L), q birim adsorban başına adsorplanan metal miktarını (mg/g), K ve n ise izoterm sabitlerini ifade etmektedir.

3.7.2. Langmuir İzotermi

Bölüm 2.3.1’de ayrıntılı olarak verilen Langmuir izotermi için denklem 2.2 lineer hale dönüştürülerek denklem 3.3’de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{1}{Q^\circ \cdot b} \right) + \frac{1}{Q^\circ} C_e \quad (3.3)$$

Absise C_e , ordinata da C_e/q değerleri konularak çizilen grafiğin lineer bir doğru vermesi, adsorplanmanın Langmuir denklemine, uyarlılığını göstermektedir. Doğrunun eğimi $\frac{1}{Q^\circ}$ ‘ı, ordinatı kestiği nokta ise $\frac{1}{Q^\circ \cdot b}$ ‘yi verir. Bu denklemde C_e denge halinde çözeltideki metal konsantrasyonunu (mg/L), q birim adsorban başına adsorplanan metal miktarını (mg/g), Q° yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorbant miktarını gösteren sabiti, b ise adsorpsiyon enerjisini belirten sabiti ifade etmektedir.

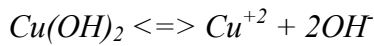
3.8. DESORPSİYON DENEYİ

2 g.kil / 500 ml , 50 mg/L Zn^{+2} çözelti olacak şekilde hazırlanan karışımlar 160 dev/dk., 20°C'de 1 saat inkübatörde çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda çözelti 0,45 mikron filtreden süzülerek süzüntüde bakır ve çinko iyonu ve pH analizleri yapılmıştır. Filtrede kalan kil oda şartlarında kurutulmuştur. Çinko ile yüklenen zeolit ve bentonit mineralleri 2M H_2SO_4 ve 2M HCl ile desorbe edilmiştir. Deneyde metal yüklü kil minerali /asit çözelti oranı 4 olarak alınmış ve 1 saat 160 devir/dakika hızında, 20°C'de Gallenkamp marka inkübatör'de çalkalanmıştır. Karıştırma işleminden sonra, çözelti 0,45 mikron filtreden süzülerek süzüntüde çinko iyonu ve pH tayin edilmiştir. Çinko yüklü zeolit ve bentonit merallerinin H_2SO_4 ve HCl'li karıştırılması sonucu desorbe olan metal konsantrasyonu belirlenmiştir (Çokadar ve diğ., 2001).

3.9. ÇALIŞMA pH'SININ BULUNMASI

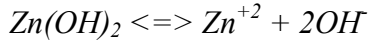
Metal iyonları konsantrasyona bağlı olarak her metal için değişen pH değerlerinde çökerler. Çökme ile adsorpsiyonu ayırt edebilmek için yapılan tüm deneylerde pH takibi düzenli olarak yapılmıştır ve çalışılan her konsantrasyon için metalin çökme pH'ı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Cu^{+2} ve Zn^{+2} çökme pH'ları aşağıdaki gibi hesaplanır :



$$K_{\phi} = [OH^-]^2 [Cu^{+2}] \quad (3.4)$$

$$K_{\phi} = 1,6 \times 10^{-19} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{\phi}}{[Cu^{+2}]}} \quad (3.5)$$



$$K_{\phi} = [OH^{-}]^2 [Zn^{+2}] \quad (3.6)$$

$$K_{\phi} = 7,1 \times 10^{-18} \Rightarrow [OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{\phi}}{[Zn^{+2}]}} \quad (3.7)$$

3.5 ve 3.7 denkleminde hesaplanan $[OH]$ konsantrasyonu denklem 3.8'de yerine konarak $[H^{+}]$ hidrojen iyonu konsantrasyonu hesaplanır.

$$[H^{+}][OH] = 10^{-14} \quad (3.8)$$

$$pH = -\log [H^{+}] \quad (3.9)$$

bağıntısından çökme pH değerleri hesaplanır.

Denklem 3.4-3.7'de verilen eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplar sonucu farklı konsantrasyonlar için çinko ve bakır iyonu çökme pH'ları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Değişik konsantrasyonlarda Zn^{+2} ve Cu^{+2} çökme pH değerleri

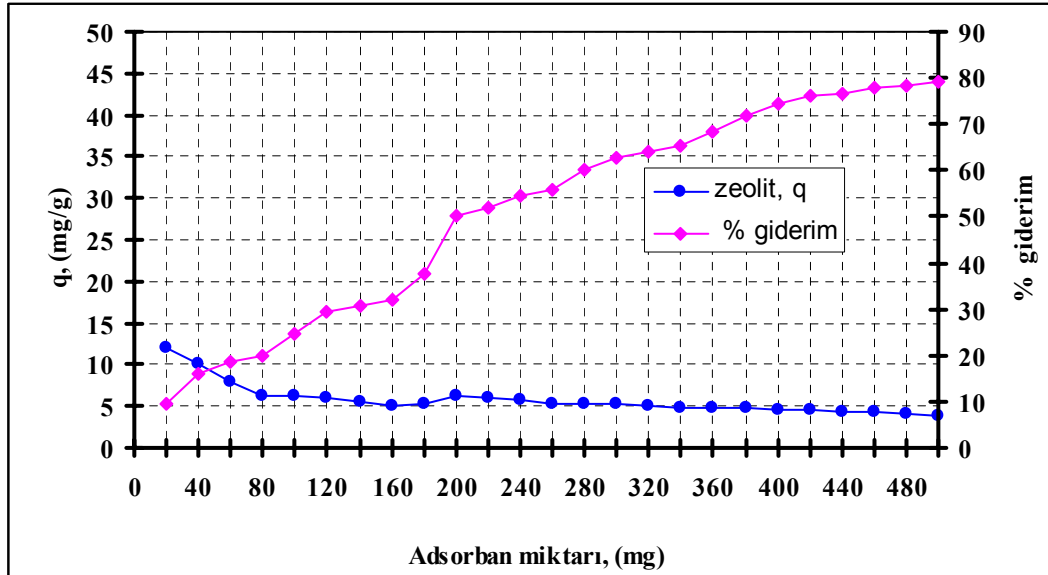
Konsantrasyon (mg/L)	Cu^{+2} için çökme pH	Zn^{+2} için çökme pH
10	6,5	7,33
20	6,35	7,18
30	6,26	7,09
40	6,20	7,03
50	6,15	6,98
60	6,11	6,94
70	6,08	6,91
80	6,05	6,88
90	6,02	6,85
100	6,00	6,83

BÖLÜM 4. BULGULAR

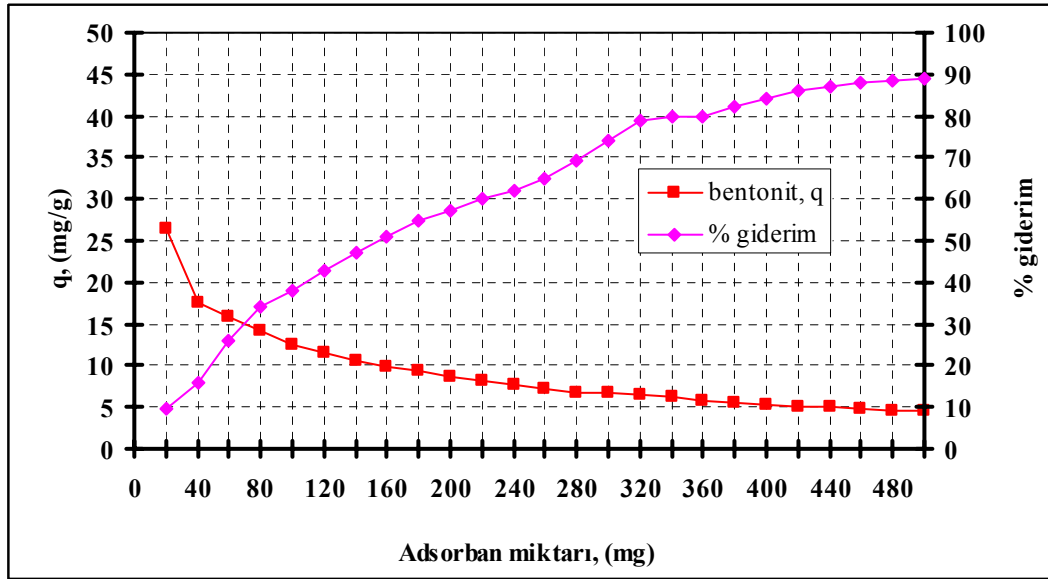
4.1. Cu^{+2} ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI

4.1.1. Uygun Adsorban Miktarının Belirlenmesi

Uygun adsorban miktarını belirlemek amacıyla, değişik adsorban miktarları, 20 °C de, 1 saat boyunca 50 mg/L bakır konsantrasyonu içeren 50 ml çözelti de çalkalandı. Deney sonunda, bölüm 3.6’da anlatıldığı şekilde bakır tayini yapıldı ve elde edilen değerler Şekil 4.1 ve 4.2’ de verildi.



Şekil 4.1. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (zeolit) miktarının belirlenmesi ($C_0= 50$ mg/L, Ads. Zamanı: 60 dk.)

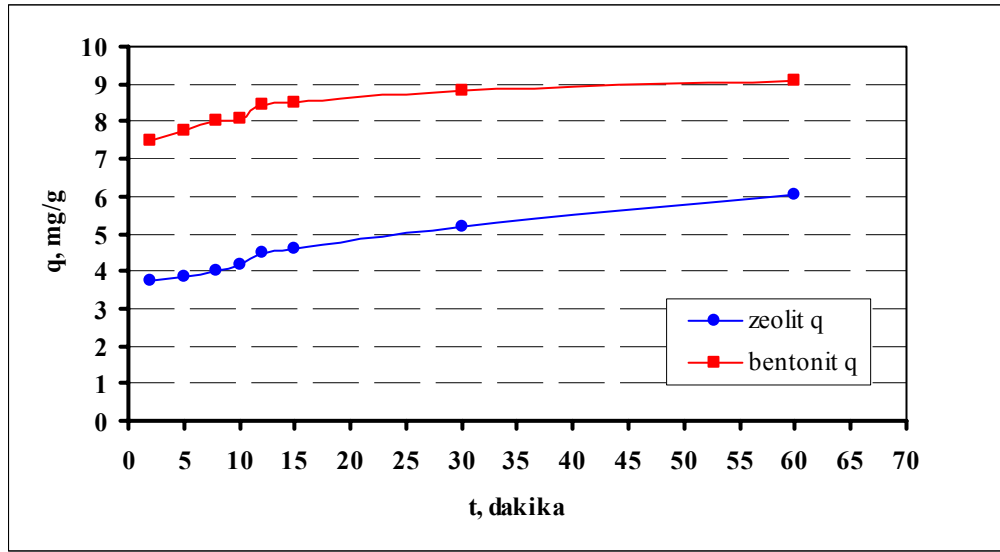


Şekil 4.2. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (bentonit) miktarının belirlenmesi (Co= 50 mg/L, Ads. Zamanı: 60 dk.)

AAS ölçüm hassasiyeti 0,1 ppm olduğundan adsorpsiyon işlemi sonucunda 50 ml'lik bir hacim içerisinde 0,5 ile 10 ppm aralıklarında bakır konsantrasyonu adsorplanmadan kalabilecek şekilde adsorban miktarları ilave edilerek sulu ortamda kalan bakır tayinleri yapıldı. Çalışma koşullarını sağlaması açısından, 200 mg adsorban, 50 ml sulu çözeltide çalışıldı.

4.1.2. Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi için, zeolitin ve bentonitin, bakır iyonlarını adsorbe ettiği optimum süre belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde bakır konsantrasyonu 50 mg/L, deney sıcaklığı 20°C, katı/sıvı oranı 0,2g adsorban/50 ml çözelti olarak sabit alınmış ve değişik sürelerde numuneler alınarak bölüm 3.6'da anlatıldığı şekilde analizler yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo.4.1 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi ($C_0=50$ mg/L, katı/sıvı=0,2 g / 50 ml)

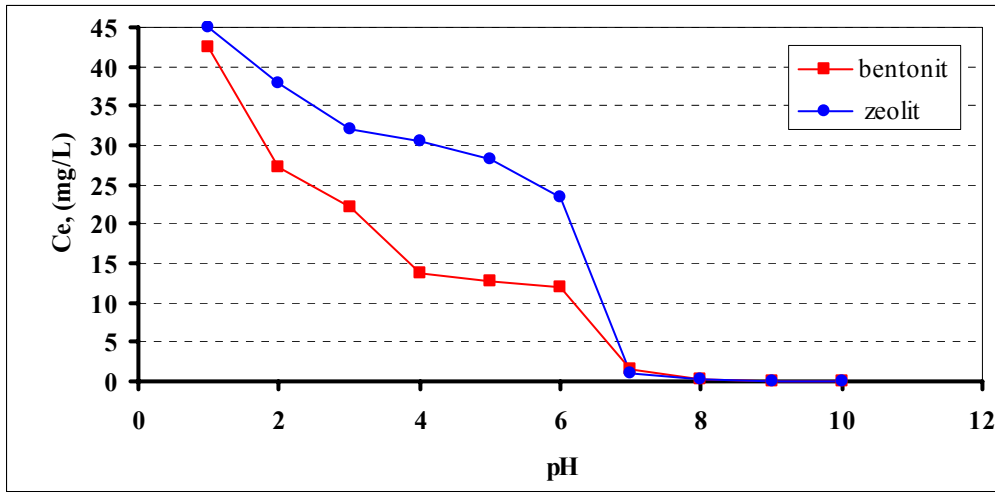
Tablo.4.1. Zeolit ve bentonit kullanılarak yapılan Bakır adsorpsiyonunun zamana göre değişimini gösteren deney sonuçları

Ads. zamanı, t, (dakika)	Zeolit				Bentonit			
	C_0 , (mg/L)	C_e , (mg/L)	q , (mg/g)	% giderim	C_0 , (mg/L)	C_e , (mg/g)	q , (mg/g)	% giderim
2	50	35	3,75	30	50	20	7,5	60
5	50	34,5	3,875	31	50	18,9	7,775	62
8	50	33,98	4,005	32	50	18	8	64
10	50	33,23	4,1925	33	50	17,8	8,05	64
12	50	32	4,5	36	50	16,2	8,45	67
15	50	31,64	4,59	36	50	16	8,5	68
30	50	29,35	5,1625	41	50	14,67	8,8325	70
60	50	25,85	6,0375	48	50	13,7	9,075	73

Şekil 4.3. incelendiğinde adsorpsiyon süresi arttıkça, çözeltideki bakır miktarı azalmaktadır ve 60 dakika sonrasında ise kısmen sabitlenmektedir. Adsorpsiyonun büyük bir kısmı ilk bir saat içerisinde gerçekleşmektedir. İlk 15 dakikaya kadar giderim verimi zeolit için %30-36 bentonit için %60-68 arasındayken, 15 dakikayla 1 saat arasında verim zeolit için ortalama %36-48, bentonit için ise %68-73 değerlerinde sabitlenmektedir. Sonuç olarak deneyler sırasında oluşabilecek değişimler de göz önünde bulundurularak adsorpsiyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir ve çalışmanın sonraki aşamalarında bu süre sabit alınmıştır.

4.1.3. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

pH değişiminin adsorpsiyona etkisini görebilmek için 1’den 10’a kadar değişik pH değerlerinde, bakır konsantrasyonu 50 mg/L olan çözelti hazırlandı, bunun için bölüm 3.9’da anlatılan tampon çözeltiler kullanıldı. Deney sıcaklığı 20°C, katı/sıvı oranı 0,2g adsorban/50 ml çözelti olarak ve adsorpsiyon süresi 1 saat olarak sabit alındı ve bölüm 3.6’de anlatıldığı şekilde analizler yapıldı. Elde edilen değerler Şekil 4.4’de verilmiştir.

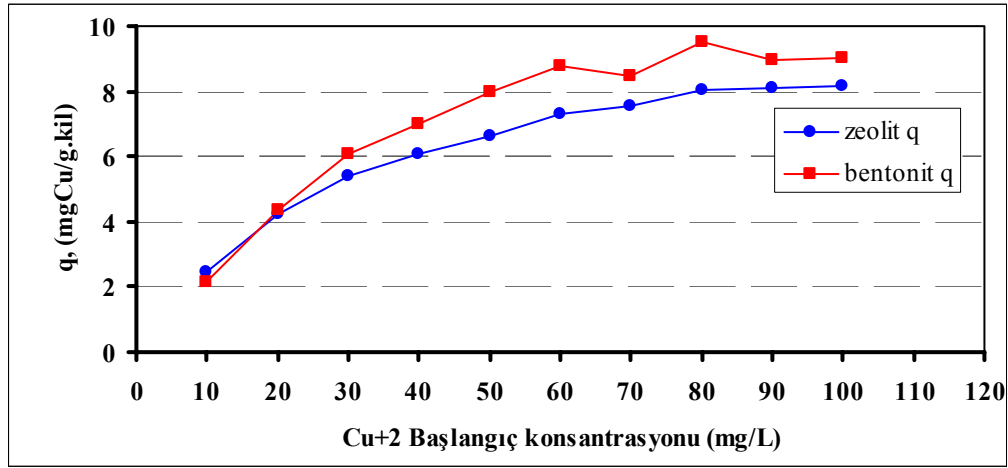


Şekil 4.4. Bakır adsorpsiyonunda pH'ın etkisi ($C_0=50$ mg/L, katı/sıvı=0,2 g / 50 ml, ads. zamanı = 60 dk.)

Şekil 4.4’de de görüldüğü gibi pH= 6’dan sonra bakır çökmeye başlamıştır. Bölüm 3.9’da anlatıldığı gibi 50 mg/L konsantrasyonlu bakırın çökme pH’sı 6’dır. Denge konsantrasyonunun en düşük olduğu, yani tutma kapasitesinin en yüksek olduğu değer pH= 5 - 6 ‘dır. Çözeltinin ayarlanmadan ölçülen pH değeri 5’dir. Bu sebeple yapılan diğer deneylerde pH ayarı yapılmamıştır.

4.1.4. Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

10 ile 100 mg/L arasında bakır içeren farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla birim zeolit ve bentonitte adsorplanan bakır miktarındaki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2 ve Şekil 4.5’de verilmektedir.



Şekil 4.5. Bakır adsorpsiyonunda konsantrasyon değişiminin etkisi (katı/sıvı = 0,2 g / 50 ml, ads. zamanı = 60 dk.)

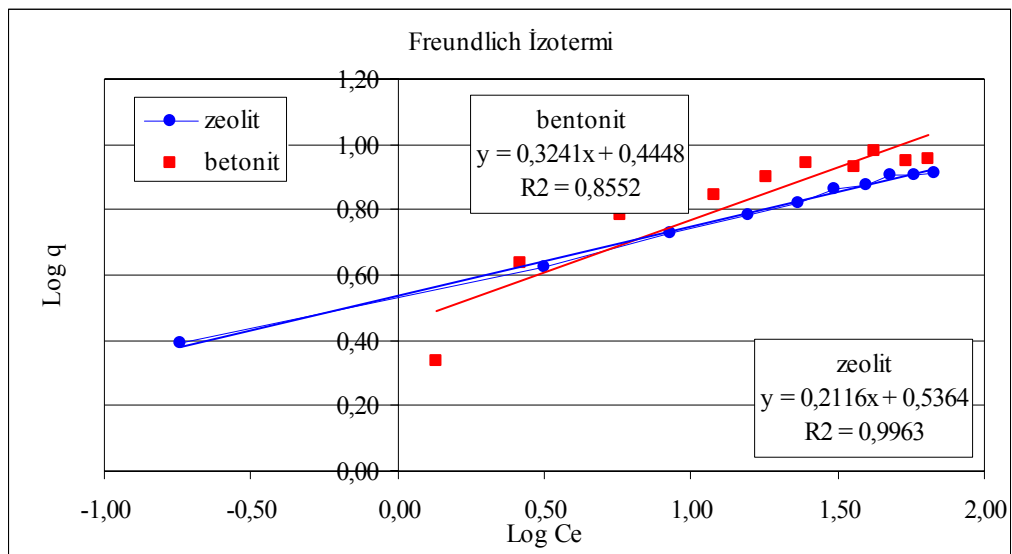
Tablo 4.2. Zeolit ve bentonit kullanılarak, değişik konsantrasyonlarda yapılan Bakır adsorpsiyonu deney sonuçları

Zeolit				Bentonit			
Co, (mg/L)	Ce, (mg/L)	q, (mg/g)	% giderim	Co, (mg/L)	Ce, (mg/g)	q, (mg/g)	% giderim
10	0,2	2,45	98	10	1,36	2,16	86
20	3,16	4,21	84	20	2,568	4,358	87
30	8,48	5,38	72	30	5,704	6,074	81
40	15,6	6,1	61	40	11,97	7,0075	70
50	23,4	6,65	53	50	18,11	7,9725	64
60	30,72	7,32	49	60	24,82	8,795	59
70	39,84	7,54	43	70	36,1	8,475	48
80	47,8	8,05	40	80	42,012	9,497	47
90	57,6	8,1	36	90	54,292	8,927	40
100	67,28	8,18	33	100	64	9	36

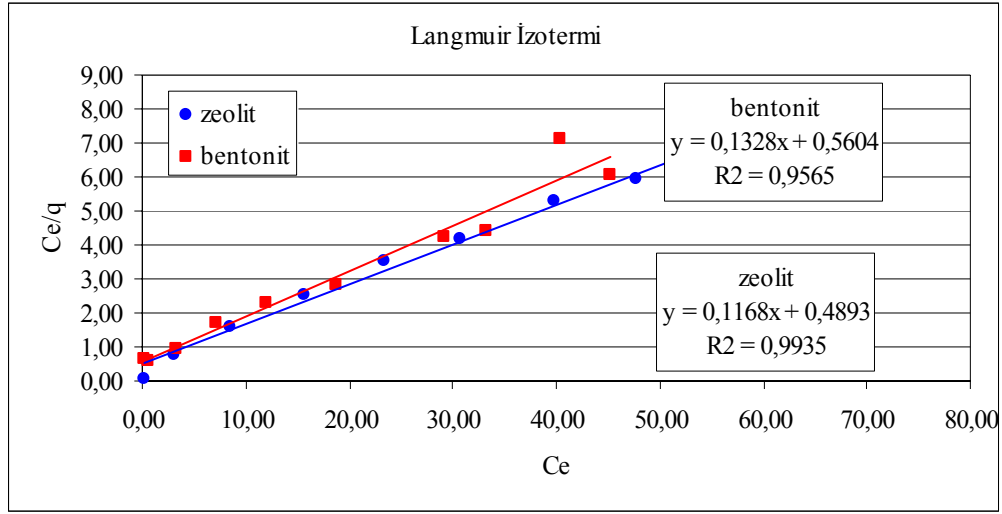
Şekil 4.5 incelendiğinde, farklı başlangıç bakır konsantrasyonları kullanılarak yapılan çalışmada her iki adsorban için de konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun da arttığı gözlenmiştir. 10 mg/L bakır içeren çözeltide zeolitin adsorpsiyon verimi %98 iken bentonitin adsorpsiyon verimi %86'dır. Buna karşın 50 mg/L bakır içeren çözeltide zeolitin adsorpsiyon verimi % 53, bentonitin adsorpsiyon verimi % 64 ve 100 mg/L bakır içeren çözeltide zeolitin adsorpsiyon verimi % 33, bentonitin adsorpsiyon verimi % 36'dır. Ayrıca adsorplanan bakır miktarları incelendiğinde bentonitin zeolitten yaklaşık 1 mg Cu²⁺/g kil daha fazla adsorplama kapasitesi olduğu gözlenmiştir. Ancak adsorpsiyon veriminde de gözlenen bu fazlalık düşük konsantrasyon değerlerinde düşmektedir ve hem zeolit hem bentonit hemen hemen eşit miktarlarda adsorpsiyon gerçekleştirmektedir.

4.1.5.Adsorban / Bakır sisteminin Adsorpsiyon İzotermi

Bölüm 3.7'de anlatılan adsorpsiyon izotermi zeolit ve bentonit bakır adsorpsiyonu deneyleri sonuçlarına uygulanmış ve Freundlich ve Langmuir izotermi çıkarılmıştır. Elde edilen Freundlich izoterm doğrusu ve denklemi Şekil 4.6'de, Langmuir izoterm doğrusu ve denklemi Şekil 4.7'da gösterilmiştir. Bu izotermiye ait katsayılar ise Tablo 4.1'de özetlenmiştir.



Şekil 4.6. Zeolit ve bentonitin bakır adsorpsiyonu Freundlich İzotermi



Şekil 4.7. Zeolit ve bentonitin bakır adsorpsiyonu Langmuir İzotermi

Tablo.4.3. Zeolit ve bentonitte bakır adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri

Kil Mineralleri	İzoterm Katsayıları					
	Freundlich izotermi			Langmuir izotermi		
	K	n	r^2	Q^0	b	r^2
Bentonit	2,78	3,08	0,85	7,53	0,23	0,95
Zeolit	3,44	4,72	0,99	8,56	0,23	0,99

Şekil 4.6 ve 4.7 ile Tablo 4.3’de verilen denklemler ve izoterm katsayıları incelendiğinde bakırın zeolitte adsorpsiyonunu 0,99 r^2 katsayısı ile her iki izotermde başarıyla tanımladığı gözlenmektedir. Bentonitte adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise Freundlich izotermi r^2 katsayısı 0,85 iken Langmuir izotermi r^2 katsayısı 0,95’dir. Görüldüğü gibi her iki adsorban için de Langmuir izoterminin uygun sonuçlar verdiği ancak Freundlich izoterminin bentonit adsorpsiyonunda daha düşük değer aldığı tespit edilmiştir. Freundlich izotermiinde doygunluğa ulaşma noktası yoktur ve konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonunda arttığı temeline dayanmaktadır. Langmuir izotermi; adsorpsiyon enerjisinin sabit olup adsorpsiyon yoğunluğundan bağımsız olduğunu, adsorplanan metal türleri arasında etkileşimin olmadığını ve adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplandığını kabul eder. Langmuir izotermi, düşük adsorpsiyon

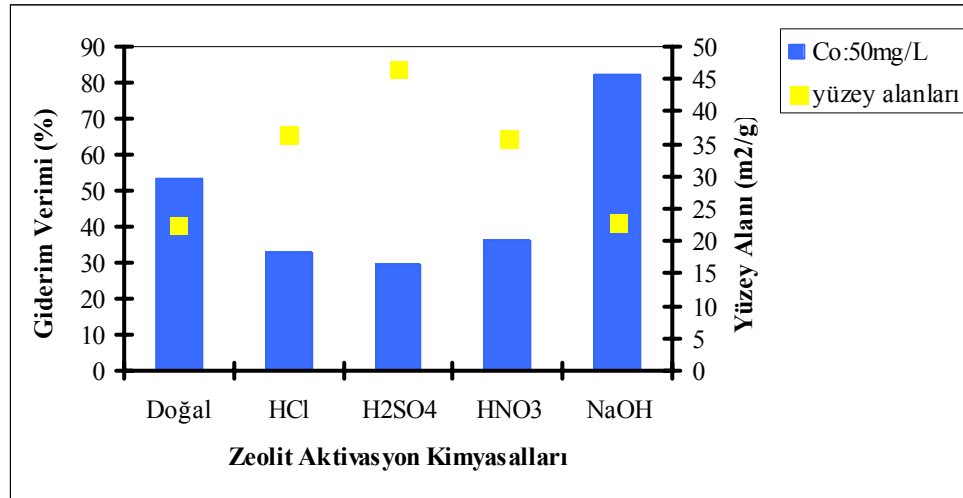
yoğunluklarında lineer adsorpsiyonu ve daha yüksek metal konsantrasyonlarında maksimum yüzey kaplanmasını öngörür. Zeolitte bakır adsorpsiyonunda Langmuir izotermine göre adsorban doygunluk seviyesi Q^o , 8,56 mg/g, bentonitte ise 7,53 mg/g'dır. Ancak Freundlich izotermine bakıldığında zeolitte adsorpsiyonun artan konsantrasyon ile artacağı söylenebilir.

4.1.6. Aktivasyonun Bakır Adsorpsiyonuna Etkisi

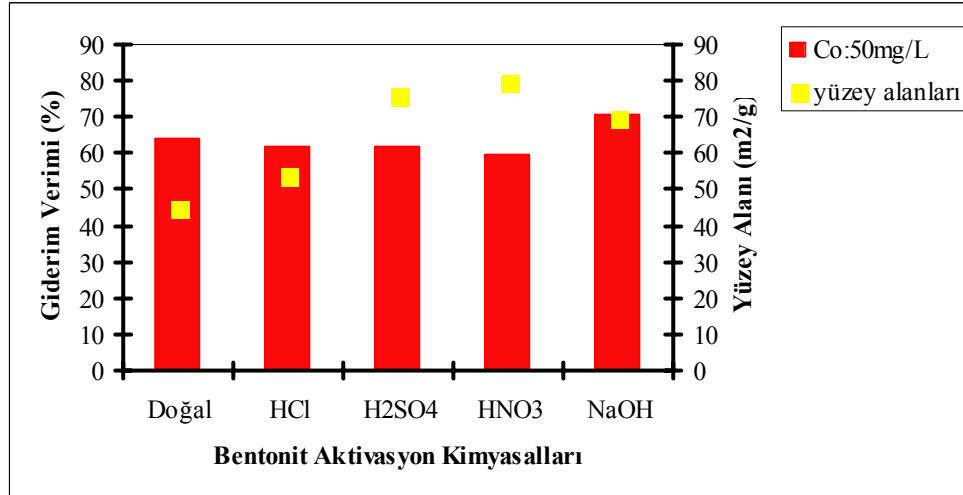
Bölüm 3.4 de anlatıldığı gibi bentonit ve zeolit, 2 M HCl, H₂SO₄, HNO₃, ve NaOH ile aktive edilmiş, daha sonra aktive edilen killere adsorpsiyon da bölüm 3.6'da anlatıldığı gibi adsorpsiyon deneyleri yapılarak aktive edilen killerin bakır tutma kapasiteleri ölçülmüştür.

Tablo 4. 4 Aktive edilmiş kil minerallerinde bakır adsorpsiyon deney sonuçları

Kil mineralleri	Aktivasyon kimyasalları	Yüzey alanları (m ² /g)	Co=50 mgCu ⁺² /L için	
			Denge kons. (Ce, mg/L)	Adsorplanan metal miktarı (q, g.metal/g.kil)
Zeolit	Doğal	22,4	23,385	6,65
	HCl	36,5	33,69	4,07
	H ₂ SO ₄	46,75	35,30	3,67
	HNO ₃	35,69	32,07	4,48
	NaOH	22,98	8,82	10,29
Bentonit	Doğal	44,788	18	8
	HCl	53,614	18,98	7,75
	H ₂ SO ₄	75,88	18,98	7,75
	HNO ₃	79,35	20,07	7,32
	NaOH	69,724	14,73	8,82



Şekil 4.8. Aktive edilmiş ve doğal zeolitte bakır adsorpsiyon verimleri.



Şekil 4.9. Aktive edilmiş ve doğal bentonitte bakır adsorpsiyon verimleri

Doğal zeolitin bölüm 3.5’de anlatıldığı şekilde ölçülen yüzey alanı $22,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dır. Şekil 4.8’de noktasal olarak verilen yüzey alanlarına bakıldığında asitle aktive edilen zeolit minerallerinin yüzey alanlarının doğal zeolite göre 1,5-2 kat kadar arttığı belirlenmiştir. Buna karşın NaOH aktivasyonlu zeolit mineralinin yüzey alanı ise $22,98 \text{ m}^2/\text{g}$ değerini alarak çok az bir artış göstermiştir. Doğal ve aktive edilmiş zeolit minerallerinin bakır iyonu giderim verimleri 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için çalışılmış ve sonuçlar Tablo 4.4’de ve Şekil 4.8’de verilmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için doğal zeolit adsorpsiyon verimi %53 ve NaOH aktivasyonlu zeolit için adsorpsiyon verimi %82’dir. Asit aktivasyonlu zeolit mineralleri ile yapılan deney sonuçları incelendiğinde, adsorpsiyon verimi % 30 ile % 36 arasında değişmiştir. Asit aktivasyonlu zeolit

minerallerinin yüzey alanları 1,5-2 kat artarken bakır iyonu adsorpsiyon verimleri 1,4 ile 1,8 kat azalmıştır. Buna karşın NaOH aktivasyonlu zeolit mineralinin yüzey alanı değişmemiş ancak adsorpsiyon verimi 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için yaklaşık 1,5 kat artmıştır.

Şekil 4.9’de noktasal olarak verilen yüzey alanlarına bakıldığında asitle aktive edilen bentonit minerallerinin yüzey alanlarının doğal bentonite göre 1,2-1,8 kat kadar arttığı belirlenmiştir. NaOH ile aktive edilen bentonitin yüzey alanının 1,5 kat arttığı görülmektedir. Doğal ve aktive edilmiş bentonit minerallerinin bakır iyonu giderim verimleri 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için çalışılmış ve sonuçlar Tablo 4.4’de ve Şekil 4.9’de verilmiştir. Şekil 4.9’de görüldüğü gibi doğal bentonitin adsorpsiyon verimi %64 , NaOH ile aktive edilen bentonitin adsorpsiyon verimi ise %70 iken, asitle aktive edilen bentonitin adsorpsiyon verimleri %60 ile %62 arasında değişmiştir. Asit aktivasyonlu bentonitlerin yüzey alanları 1,2-1,8 kat artarken adsorpsiyon verimleri 1,2 kat azalmıştır.

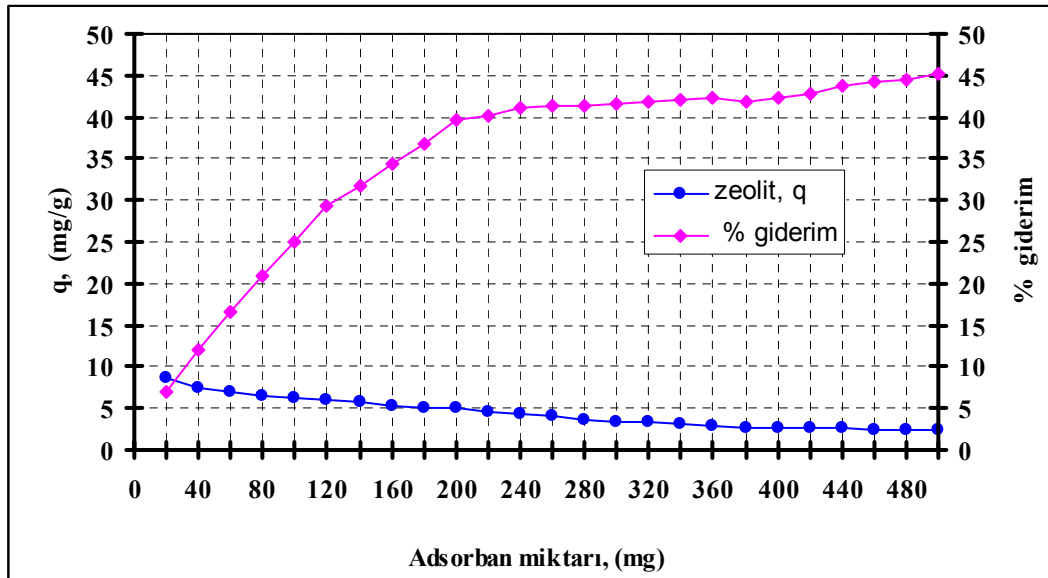
Kil minerallerinin, H^+ iyonu hücumuna dayanıksız olmasından dolayı asit aktivasyonu sonucunda, yapının kısmen tahrip olduğu literatürde belirtilmiştir (Inukai ve diğ., 1994; Kara, 1999). Ayrıca asit aktivasyonu esnasında, karbonatların parçalanıp yeni gözenek ve yüzeyler oluşturmalarından dolayı, killerin yüzey alanı daha da artmaktadır. Burada yüzey alanı artmış killerin daha fazla metal iyonu adsorbe etmesi beklenirken Şekil 4.8 ve 4.9’de görüldüğü gibi aktive zeolit ve bentonit mineralleri bakır iyonunu daha az tutmaktadır. Aynı tane boyutuna sahip olan (<38 mikron) asit ile aktive edilmiş ve doğal zeolit arasındaki 1,5-2 kat yüzey alanı fazlalığının ve yine asit ile aktive edilmiş bentonit ve doğal bentonit arasındaki 1,2-1,8 kat yüzey alanı fazlalığının, adsorpsiyonun artacağına sebep olacağı düşünülürken, adsorpsiyonda belirgin bir şekilde düşüş gözlenmiştir. Asit ile aktivasyon kil minerallerinin yapısında bulunan makro gözenekliliği mikrogözenekliliğe dönüştürmektedir. Dolayısı ile asit ile aktive edilmiş zeolit ve bentonit ile yapılan deneylerde mikrogözeneklerin makragözeneklere göre daha fazla olması iyon değişimini zorlaştırmakta ve düşürmektedir. Buna karşın NaOH ile aktivasyonda minerale değişebilen bir iyon olan Na^+ iyonu kazandırılmış olmaktadır. Bu iyon kazanımı gözeneklilikte büyük bir fark yaratmazken zeolit adsorpsiyonunda

doğal mineralin adsorpsiyon kapasitesine ilave iyon değişimi kazandırdığından yüksek adsorpsiyon veriminin elde edilmesine neden olmuştur.

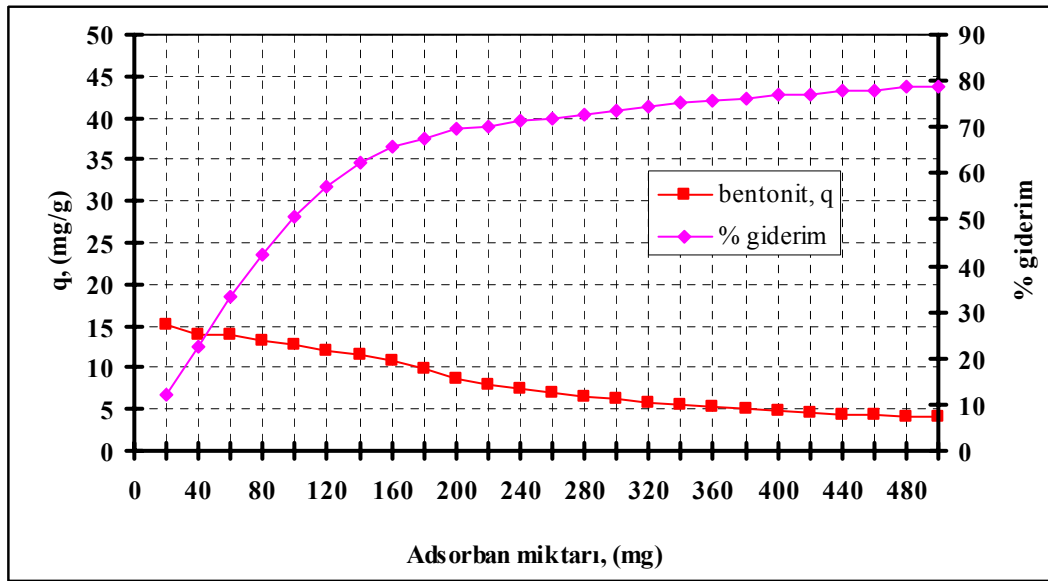
4.2. Zn^{+2} ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI

4.2.1. Uygun Adsorban Miktarının Belirlenmesi

Uygun adsorban miktarını belirlemek amacıyla, değişik adsorban miktarları, 20 °C de, 1 saat boyunca 50 mg/L çinko konsantrasyonu içeren 50 ml çözelti de çalkalandı. Deney sonunda, bölüm 3.6’da anlatıldığı şekilde çinko tayini yapıldı ve elde edilen değerler Şekil 4.1 ve 4.2’ de verildi.



Şekil 4.10. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (zeolit) miktarının belirlenmesi ($C_0=50$ mg/L, Ads. Zamanı: 60 dk.)

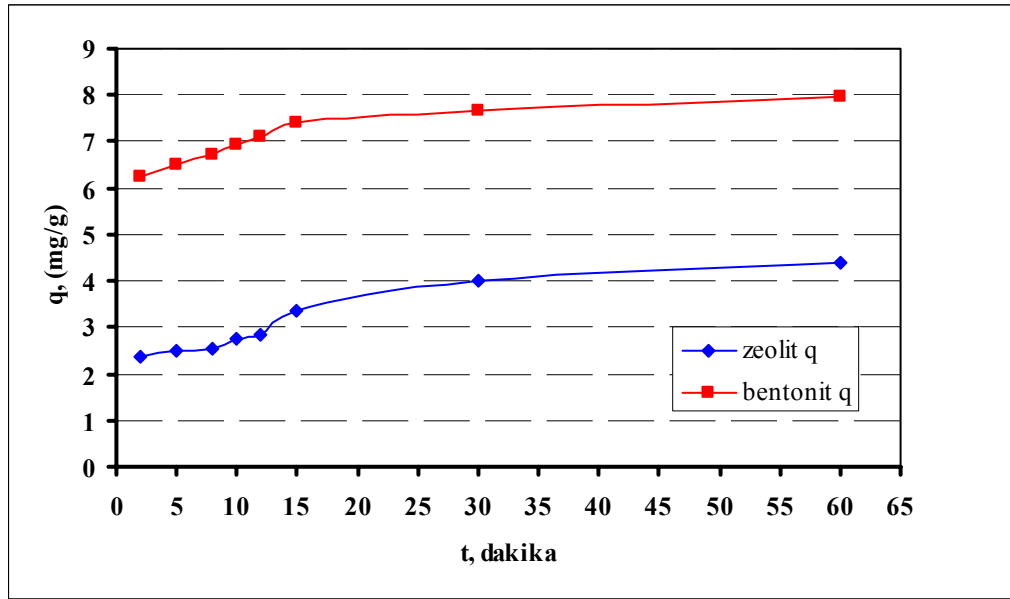


Şekil 4.11. Adsorpsiyonda uygun adsorban madde (bentonit) miktarının belirlenmesi ($C_0=50$ mg/L, Ads. Zamanı: 60 dk.)

AAS ölçüm hassasiyeti 0,02 ppm olduğundan adsorpsiyon işlemi sonucunda 50 ml'lik bir hacim içerisinde 0,05 ile 2 ppm aralıklarında çinko konsantrasyonu adsorplanmadan kalabilecek şekilde adsorban miktarları ilave edilerek sulu ortamda kalan bakır tayinleri yapıldı. Çalışma koşullarını sağlaması açısından, 200 mg adsorban, 50 ml sulu çözeltide çalışıldı.

4.2.2. Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi için, zeolitin ve bentonitin, çinko iyonlarını adsorbe ettiği optimum süre belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde çinko konsantrasyonu 50 mg/L, deney sıcaklığı 20°C , katı/sıvı oranı 0,2g adsorban/50 ml çözelti olarak sabit alınmış ve değişik sürelerde numuneler alınarak bölüm 3.6'da anlatıldığı şekilde analizler yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.5 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi($C_0=50$ mg/L, katı/sıvı=0,2 g / 50 ml)

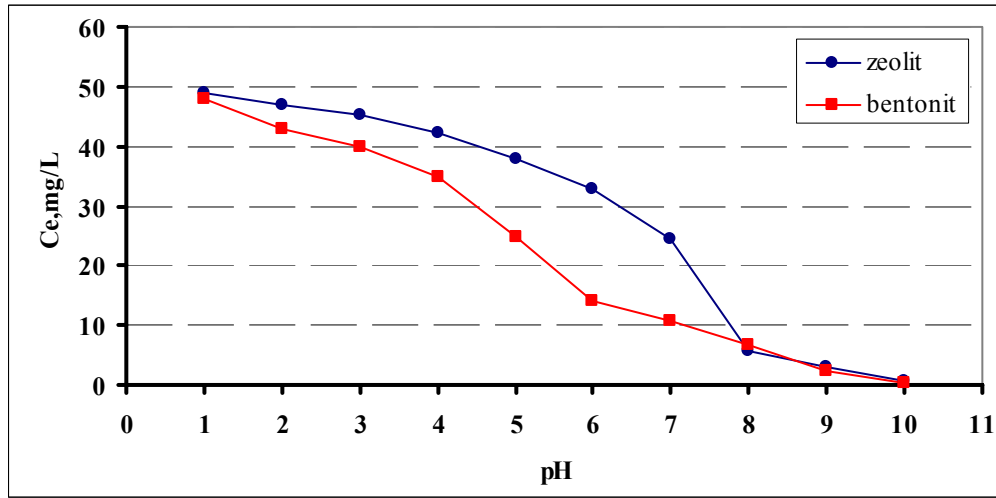
Tablo.4.5. Zeolit ve bentonit kullanılarak yapılan Çinko adsorpsiyonunun zamana göre değişimini gösteren deney sonuçları

Ads. zamanı, t, (dakika)	Zeolit				Bentonit			
	C_0 , (mg/L)	C_e , (mg/L)	q_t , (mg/g)	% giderim	C_0 , (mg/L)	C_e , (mg/g)	q_t , (mg/g)	% giderim
2	50	40,5	2,375	19	50	25	6,25	50
5	50	39,98	2,505	20	50	23,98	6,505	52
8	50	39,88	2,53	20	50	23,17	6,7075	54
10	50	38,91	2,7725	22	50	22,23	6,9425	56
12	50	38,71	2,8225	23	50	21,65	7,0875	57
15	50	36,50	3,375	27	50	20,45	7,3875	59
30	50	34,00	4	32	50	19,30	7,675	61
60	50	32,45	4,3875	35	50	18,20	7,95	64

Şekil 4.12 incelendiğinde adsorpsiyon süresi arttıkça, çözeltideki çinko miktarı azalmaktadır ve 60 dakika sonrasında ise kısmen sabitlenmektedir. Adsorpsiyonun büyük bir kısmı ilk bir saat içerisinde gerçekleşmektedir. İlk 15 dakikaya kadar giderim verimi zeolit için %19-27 bentonit için %50-59 arasındayken, 15 ile 60 dakika arasında verim zeolit için %27-35, bentonit için ise %59-64 değerlerinde sabitlenmektedir. Sonuç olarak deneyler sırasında oluşabilecek değişimler de göz önünde bulundurularak optimum adsorpsiyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir ve çalışmanın sonraki aşamalarında bu süre sabit alınmıştır.

4.2.2. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

pH değişiminin adsorpsiyona etkisini görebilmek için 1'den 10 kadar değişik pH değerlerinde, çinko konsantrasyonu 50 mg/L olan çözelti hazırlandı, bunun için bölüm 3.9'da anlatılan tampon çözeltiler kullanıldı. Deney sıcaklığı 20°C, katı/sıvı oranı 0,2g adsorban/50 ml çözelti olarak ve adsorpsiyon süresi 1 saat alınarak bölüm 3.6'da anlatıldığı şekilde analizler yapıldı. Elde edilen değerler Şekil 4.9'da verilmiştir.

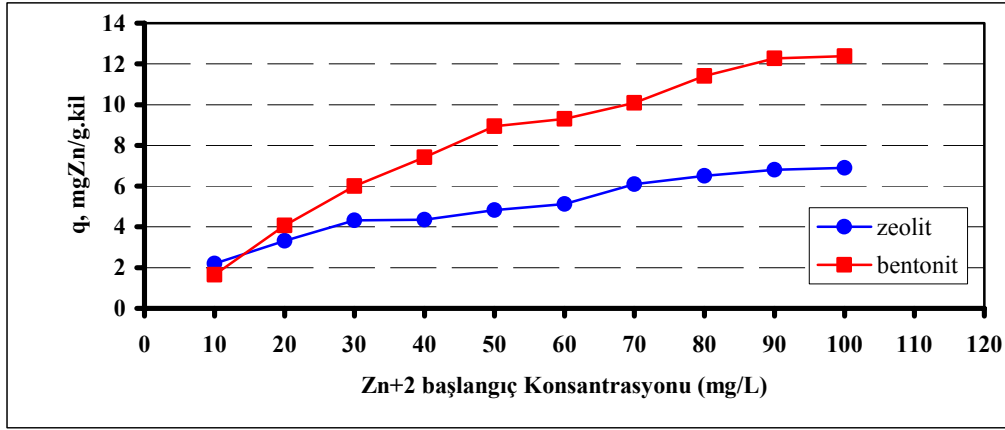


Şekil 4.13. Çinko adsorpsiyonunda pH'ın etkisi ($C_0=50$ mg/L, katı/sıvı=0,2 g / 50 ml, ads. zamanı = 60 dk.)

Şekil 4.13'de de görüldüğü gibi pH= 7'den sonra çinko çökmeye başlamıştır. Bölüm 3.9'de anlatıldığı gibi 50 mg/L konsantrasyonlu çinkonun çökme pH'sı 7'dir. Denge konsantrasyonunun en düşük olduğu, yani tutma kapasitesinin en yüksek olduğu değer pH= 5,5-6'dır. Çözeltinin ayarlanmadan ölçülen pH değeride 6'dır. Bu sebeple yapılan diğer deneylerde pH ayarı yapmak gerekmemiştir.

4.2.3. Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

10 ile 100 mg/L arasında çinko içeren farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla birim zeolit ve bentonitte adsorplanan çinko miktarındaki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6 ve Şekil 4.14’de verilmektedir.



Şekil.4.14 . Çinko adsorpsiyonunda konsantrasyon değişiminin etkisi (katı/sıvı=0,2 g / 50 ml, ads. süresi = 60 dk.)

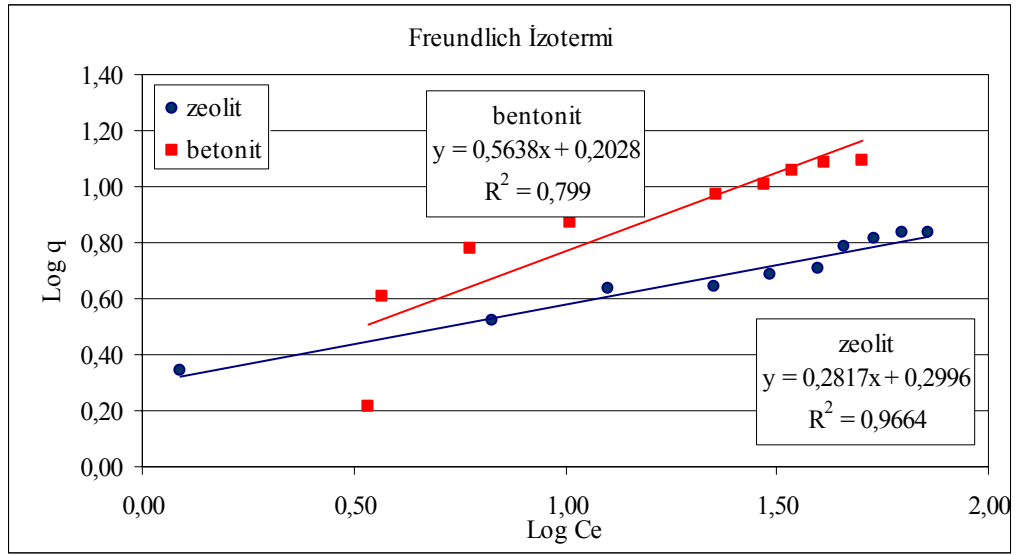
Tablo 4.6. Zeolit ve bentonit kullanılarak, değişik konsantrasyonlarda yapılan Çinko adsorpsiyonu deney sonuçları

Zeolit				Bentonit			
Co, (mg/L)	Ce, (mg/L)	q _s (mg/g)	% giderim	Co, (mg/L)	Ce, (mg/g)	q _s (mg/g)	% giderim
10	1,231	2,192	88	10	3,42	1,645	66
20	6,72	3,32	66	20	3,71	4,0725	81
30	12,66	4,325	58	30	5,96	6,01	80
40	22,56	4,36	44	40	10,33	7,4175	74
50	30,65	4,83	39	50	14,22	8,945	72
60	39,52	5,12	34	60	22,8	9,3	62
70	45,6	6,1	35	70	29,62	10,095	58
80	54	6,5	33	80	34,35	11,415	57
90	62,8	6,8	30	90	40,9	12,275	55
100	72,4	6,9	28	100	50,45	12,3875	50

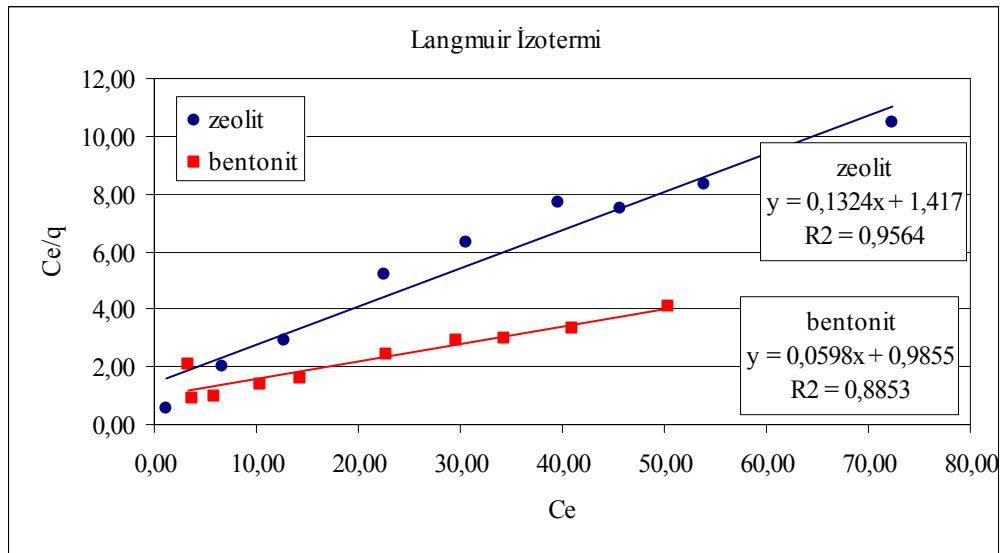
Şekil 4.14 ve tablo 4.6 incelendiğinde, farklı başlangıç çinko konsantrasyonları kullanılarak yapılan çalışmada her iki adsorban için de konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun da arttığı gözlenmiştir. 10 mg/L çinko içeren çözeltide zeolitın adsorpsiyon verimi %88 iken bentonitin adsorpsiyon verimi %66'dır. Buna karşın 50 mg/L çinko içeren çözeltide zeolitın adsorpsiyon verimi % 39, bentonitin adsorpsiyon verimi % 72 ve 100 mg/L çinko içeren çözeltide zeolitın adsorpsiyon verimi % 28, bentonitin adsorpsiyon verimi % 50'dır. Ayrıca adsorplanan çinko miktarları incelendiğinde bentonitin zeolitten 4 mg Zn^{+2} /g kil daha fazla adsorplama kapasitesi olduğu gözlenmiştir. Ancak adsorpsiyon veriminde de gözlenen bu fazlalık düşük konsantrasyon değerlerinde düşmektedir ve zeolit ve bentonit hemen hemen eşit miktarlarda adsorpsiyon gerçekleştirmektedir.

4.2.4. Adsorban / Çinko Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi

Bölüm 3.7'de anlatılan adsorpsiyon izotermi zeolit ve bentonit çinko adsorpsiyonu deneyleri sonuçlarına uygulanmış, Freundlich ve Langmuir izotermi çıkarılmıştır. Elde edilen Freundlich izoterm doğrusu ve denklemi Şekil 4.11'de, Langmuir izoterm doğrusu ve denklemi Şekil 4.12'da gösterilmiştir. Bu izotermi ait katsayılar ise Tablo 4.3'de özetlenmiştir



Şekil 4.15. Zeolit ve bentonitin çinko adsorpsiyonu Freundlich İzotermi



Şekil 4.16. Zeolit ve bentonitin çinko adsorpsiyonu Langmuir İzotermi

Tablo.4.7. Zeolit ve bentonitte çinko adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri

Kil Mineralleri	İzoterm Katsayıları					
	Freundlich izotermi			Langmuir izotermi		
	K	n	r^2	Q^0	b	r^2
Bentonit	1,59	1,77	0,80	16,72	0,06	0,88
Zeolit	1,99	3,55	0,96	7,55	0,09	0,95

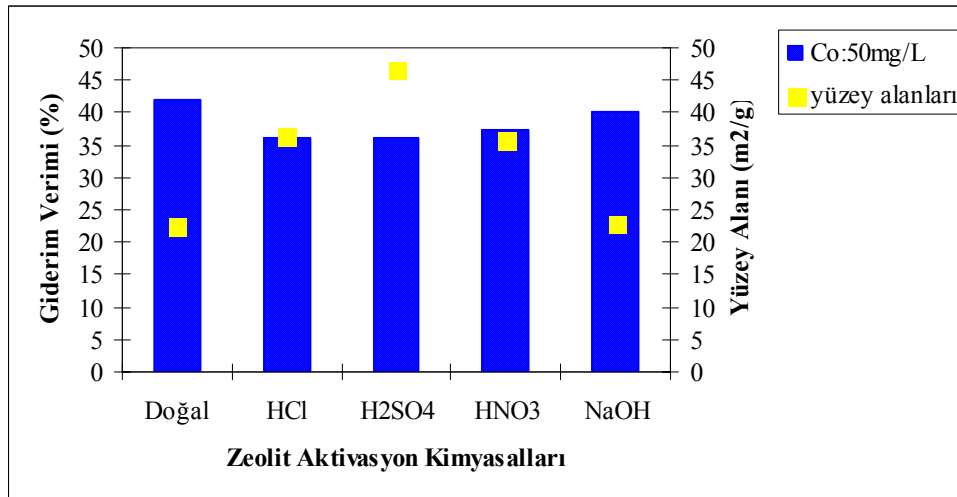
Şekil 4.15 ve 4.16 ile Tablo 4.7’de verilen denklemler ve izoterm katsayıları incelendiğinde çinkonun zeolitte adsorpsiyonunu 0,95 r^2 katsayısı ile her iki izotermde başarıyla tanımladığı gözlenmektedir. Bentonitte adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise Freundlich izotermi r^2 katsayısı 0,80 iken Langmuir izotermi r^2 katsayısı 0,88’dir. Görüldüğü gibi her iki adsorban için de Langmuir izoterminin uygun sonuçlar verdiği ancak Freundlich izoterminin bentonit adsorpsiyonunda daha düşük değer aldığı tespit edilmiştir. Freundlich izotermiinde doyumluğa ulaşma noktası yoktur ve konsantrasyon arttıkça, adsorpsiyonunda arttığı temeline dayanmaktadır. Langmuir izotermi; adsorpsiyon enerjisinin sabit olup, adsorpsiyon yoğunluğundan bağımsız olduğunu, adsorplanan metal türleri arasında etkileşimin olmadığını, ve adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplandığını kabul eder. Langmuir izotermi, düşük adsorpsiyon yoğunluklarında lineer adsorpsiyonu ve daha yüksek metal konsantrasyonlarında maksimum yüzey kaplanmasını öngörür. Zeolitte çinko adsorpsiyonunda Langmuir izotermine göre adsorban doyumluk seviyesi Q^o , 7,55 mg/g, bentonitte ise 16,72 mg/g’dir. Ancak Freundlich izotermine bakıldığında zeolitte adsorpsiyonun artan konsantrasyon ile artacağı söylenebilir.

4.2.5. Aktivasyonun Çinko Adsorpsiyonuna Etkisi

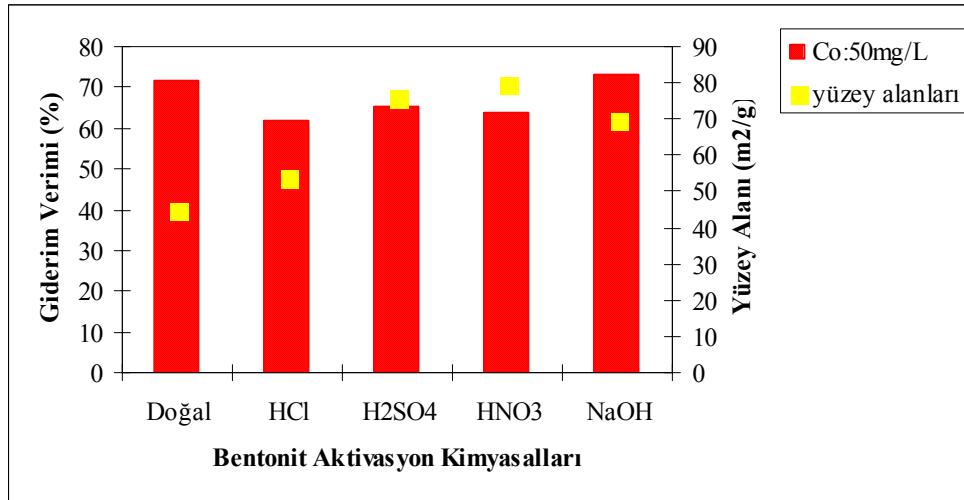
Bölüm 3.4 da anlatıldığı gibi bentonit ve zeolit, 2 M HCl, H₂SO₄, HNO₃, ve NaOH ile aktive edilmiş, daha sonra aktive edilen killere adsorpsiyon deneyleri bölüm 3.4'te anlatıldığı gibi yapılarak aktive edilen killerin çinko tutma kapasiteleri ölçülmüştür.

Tablo 4.8. Aktive edilmiş kil minerallerinde çinko adsorpsiyon deney sonuçları

Kil mineralleri	Aktivasyon kimyasalları	Yüzey alanları (m ² /g)	Co=50 mg Zn ⁺² /L için	
			Denge kons. (Ce, mg/L)	Adsorplanan metal miktarı (q, g.metal/g.kil)
Zeolit	Doğal	22,4	29	5,25
	HCl	36,5	31,92	4,52
	H ₂ SO ₄	46,75	31,94	4,525
	HNO ₃	35,69	31,26	4,685
	NaOH	22,98	30	5
Bentonit	Doğal	44,788	14,35	8,91
	HCl	53,614	19,04	7,74
	H ₂ SO ₄	75,88	17,47	8,13
	HNO ₃	79,35	18,13	7,96
	NaOH	69,724	13,46	9,14



Şekil 4.17. Aktive edilmiş ve doğal zeolitte çinko adsorpsiyon verimleri.



Şekil 4.18. Aktive edilmiş ve doğal bentonitte çinko adsorpsiyon verimleri

Doğal ve aktive edilmiş zeolit ve bentonit minerallerinin çinko iyonu giderim verimleri 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için çalışılmış ve sonuçlar Tablo 4.4’de ve Şekil 4.17 ve 4.18’de verilmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlu çinko iyonu için, doğal zeolit adsorpsiyon verimi %42 iken, NaOH aktivasyonlu zeolit için adsorpsiyon verimi %40’dır. Asit aktivasyonlu zeolit mineralleri ile yapılan deney sonuçları incelendiğinde, adsorpsiyon veriminin yaklaşık % 36 olduğu görülmektedir. Bölüm 3.9’da anlatıldığı şekilde ölçülen ve Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de noktasal olarak verilen yüzey alanlarına bakıldığında, asitle aktive edilen zeolit minerallerinin yüzey alanlarının doğal zeolite göre 1,5-2 kat kadar arttığı belirlenmiştir. Buna karşın NaOH aktivasyonlu zeolit mineralinin yüzey alanı ise 22,98 m²/g değerini alarak çok az bir artış göstermiştir. Asit aktivasyonlu zeolit minerallerinin yüzey alanları 1,5-2 kat artarken çinko iyonu adsorpsiyon verimleri 1,2 kat azalmıştır. NaOH aktivasyonlu zeolit mineralinde ise yüzey alanı değişmemiş ve aynı zamanda adsorpsiyon veriminin de doğal zeolit ile yaklaşık aynı değerde olduğu görülmüştür.

Şekil 4.18’de noktasal olarak verilen yüzey alanlarına bakıldığında asitle aktive edilen bentonit minerallerinin yüzey alanlarının doğal bentonite göre 1,2-1,8 kat kadar arttığı belirlenmiştir. NaOH ile aktive edilen bentonitin yüzey alanının 1,5 kat arttığı görülmektedir. Şekil 4.14’de görüldüğü gibi doğal bentonitin çinko adsorpsiyon verimi %72 , NaOH ile aktive edilen bentonitin adsorpsiyon verimi ise %73 iken, asitle aktive edilen bentonitin adsorpsiyon verimleri %62 ile %65 arasında değişmiştir. Asit

aktivasyonlu bentonitlerin yüzey alanları 1,2-1,8 kat artarken adsorpsiyon verimleri 1.2 kat azalmıştır. NaOH ile aktive edilen bentonittin adsorpsiyon verimi ise, zeolit mineralinde de olduğu gibi, doğal bentonite oranla çok az bir farklılık göstermektedir. Bunun nedeni ise NaOH ile aktivasyonda minerale değişebilen bir iyon olan Na^+ iyonu kazandırılmış olmaktadır. Bu iyon kazanımı gözeneklilikte büyük bir fark yaratmazken, doğal mineralin adsorpsiyon kapasitesine ilave iyon değişimi kazandırdığından yüksek adsorpsiyon veriminin elde edilmesine neden olmuştur. Kil minerallerinin H^+ iyonu hücumuna dayanıksız olması sebebiyle asit aktivasyonu sonucunda, yapının kısmen tahrip olduğu literatürde belirtilmiştir (Inukai ve diğ., 1994; Kara, 1999). Ayrıca asit aktivasyonu esnasında, karbonatların parçalanıp yeni gözenek ve yüzeyler oluşturmalarından dolayı, killerin yüzey alanı daha da artmaktadır. Burada yüzey alanı artmış killerin daha fazla metal iyonu adsorbe etmesi beklenirken Şekil 4.17 ve 4.18’de görüldüğü gibi aktive zeolit ve aktive bentonit mineralleri bakır ve çinko iyonlarını daha az tutmaktadır. Asit ile aktivasyon kil minerallerinin yapısında bulunan makro gözenekliliği mikrogözenekliliğe dönüştürmektedir. Bu sebeple asit ile aktive edilmiş zeolit ile yapılan deneylerde mikrogözeneklerin makragözeneklere göre daha fazla olması iyon değişimini zorlaştırmakta ve düşürmektedir.

4.2.6. Desorpsiyon oranı

Bölüm 3.8’ de anlatıldığı gibi yapılan desorpsiyon deneyinin sonuçları tablo 4.5’de verilmiştir. Çinko yüklü doğal zeolit ve bentonit minerallerindeki çinko iyonlarının desorpsiyonu en iyi H_2SO_4 ile yapılmıştır. Adsorplanan çinko iyonunun zeolitten yaklaşık %55 desorbe edilebilirken bentonitten %82’si desorbe edilmiştir. HCl ile bentonit adsorbanının tuttuğu çinko desorpsiyonu ise hemen hemen H_2SO_4 ile aynı orandadır (%80). Bu deneme sonunda bentonitin desorbe edilip tekrar adsorban olarak kullanımının daha ekonomik olacağı açıkça gözlenmektedir.

Tablo.4.9.Çinko ile doyurulmuş Zeolit ve Bentonit minerallerinin desorpsiyon oranları

Kil mineralleri	Kimyasallar	Desorpsiyon oranı(%)
Zeolit	H_2SO_4	55
	HCl	40
Bentonit	H_2SO_4	82
	HCl	80

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla tutulması amacıyla çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Doğada kendiliğinden oluşan ve ülkemizde zengin yatakları bulunan zeolit ve bentonit mineralleri, doğal birer adsorbanlardır.

Bu çalışmada, Kütahya-Sabuncupınar bölgesine ait bentonit minerali ve Balıkesir-Bigadiç bölgesine ait zeolit mineralleri kullanılarak, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu incelendi. Yapılan çalışmalarda değişik zaman , pH ve konsantrasyonlarda tutma kapasiteleri incelendi. Zeolit ve Bentonit ile yapılan çalışmalarda, bakır ve çinko iyonları için adsorpsiyon zamanı 60dk., pH=5-6 olarak belirlendi.

Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi çalışmasında, zeolit ve bentonit minerallerinin çinko ve bakır iyonlarını tutma verimlerinin, ilk 60 dk.'ya kadar adsorpsiyon süresi arttıkça daha çok arttığı, 60 dk.sonrasında ise kısmen sabitlendiği görülmüştür. Bakır iyonu için; İlk 15 dakikaya kadar giderim verimi zeolit için %30-36 bentonit için %60-68 arasındayken, 15 dakikayla 1 saat arasında verim zeolit için ortalama %36-48, bentonit için ise %68-73 değerlerinde sabitlenmektedir. Çinko iyonu için ise; İlk 15 dakikaya kadar giderim verimi zeolit için %19-27 bentonit için %50-59 arasındayken, 15 ile 60 dakika arasında verim zeolit için %27-35, bentonit için ise %59-64 değerlerinde sabitlenmektedir. Giderim verimi oranları 60 dk'dan sonra sabitlendiği için optimum süre 60 dk olarak belirlendi.

pH değişiminin adsorpsiyona etkisini görebilmek için 1'den 10 kadar değişik pH değerlerinde çalışılmıştır ve metal iyonlarının killer üzerindeki maksimum adsorpsiyonu pH=5-6,5 arasında gerçekleştiği görülmüştür. Bakır iyonu için 10mg/L ile 100 mg/L arasında değişik konsantrasyonlarda çökme pH değeri 6-6,5 arasında değişmektedir. Çinko iyonu için ise 10mg/L ile 100 mg/L arasında değişik konsantrasyonlarda çökme pH değeri 6,8-7,3 arasında değişmektedir. Bakır iyonu için denge konsantrasyonunun en düşük olduğu, yani tutma kapasitesinin en yüksek olduğu değer pH= 5 - 6 'dır ve hiçbir pH ayarı yapılmadan ölçülen çözeltinin doğal pH=5 olduğundan maksimum verim çözeltinin kendi pH değerinde yani pH=5'de elde edilmiştir. Çinko iyonu için denge konsantrasyonunun en düşük olduğu, tutma kapasitesinin en yüksek olduğu değer

pH= 5,5-6'dır. Çinko çözeltisinin ayarlanmadan ölçülen pH değeri de 6 dır ve maksimum verim çözeltinin kendi pH değerinde yani pH=6'da elde edilmiştir.

10 ile 100 mg/L arasında metal içeren farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla birim zeolit ve bentonitte adsorplanan metal miktarındaki değişim incelenmiştir. 10 mg/L çinko içeren çözeltide zeolit adsorpsiyon verimi %88 iken bentonitin adsorpsiyon verimi %66'dır ve 10 mg/L bakır içeren çözeltide zeolit adsorpsiyon verimi %98 iken bentonitin adsorpsiyon verimi %86'dır. Buna karşın 50 mg/L çinko içeren çözeltide zeolit adsorpsiyon verimi % 39, bentonitin adsorpsiyon verimi % 72 ve 50 mg/L bakır içeren çözeltide zeolit adsorpsiyon verimi % 53, bentonitin adsorpsiyon verimi % 64'dür. 100 mg/L çinko içeren çözeltide zeolit adsorpsiyon verimi % 28, bentonitin adsorpsiyon verimi % 50'dır. 100 mg/L bakır içeren çözeltide zeolit adsorpsiyon verimi % 33, bentonitin adsorpsiyon verimi % 36'dır.

Zeolit ve bentonitin çeşitli kimyasallarla aktive edilerek tutma kapasiteleri araştırıldı. Bakır iyonu için, NaOH ile aktive edilen zeolit ve yine NaOH ile aktive edilen bentonit, bakır iyonu tutma kapasitesi en yüksek bulundu (Tablo 4.2). Çinko için, doğal zeolit ve diğerleri ile birbirine çok yakın değerde olmasına karşın NaOH ile aktive edilen bentonitin çinko tutma kapasitesi en yüksek bulundu.(Tablo 4.4). NaOH ile aktive edilen killerin tutma kapasitelerinin yüksek olması şu şekilde açıklanabilir; NaOH ile aktivasyonda minerale değişebilen bir iyon olan Na^+ iyonu kazandırılmış olmaktadır, bu iyon kazanımı gözeneklilikte büyük bir fark yaratmazken, doğal mineralin adsorpsiyon kapasitesine ilave iyon değişimi kazandırdığından yüksek adsorpsiyon veriminin elde edilmesine neden olmuştur. Asit ile aktive edilen killerde yüzey alanı artmış ancak verim düşmüştür. Yüzey alanı artmış killerin daha fazla metal iyonu adsorbe etmesi beklenirken aktive zeolit ve aktive bentonit mineralleri bakır ve çinko iyonlarını daha az tutmaktadır. Kil minerallerinin H^+ iyonu hücumuna dayanıksız olması sebebiyle asit aktivasyonu sonucunda, yapı kısmen tahrip olur ayrıca asit ile aktivasyon kil minerallerinin yapısında bulunan makro gözenekliliği mikrogözenekliliğe dönüştürmektedir. Bu sebeple asit ile aktive edilmiş zeolit ile yapılan deneylerde mikrogözeneklerin makragözeneklere göre daha fazla olması iyon değişimini zorlaştırmakta ve düşürmektedir.

Zeolit ve bentonit için adsorpsiyon kinetiği çıkarıldı ve bu izotermin Freundlich ve Langmuir modeline uygunluğu araştırıldı. Şekil 4.15 ve 4.16 ile Tablo 4.7’de verilen denklemler ve izoterm katsayıları incelendiğinde çinkonun zeolitte adsorpsiyonunu 0,95 r^2 katsayısı ile her iki izoterminde başarıyla tanımladığı gözlenmektedir. Bentonitte adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise Freundlich izotermi r^2 katsayısı 0,80 iken Langmuir izotermi r^2 katsayısı 0,88’dir. Görüldüğü gibi her iki adsorban için de Langmuir izoterminin uygun sonuçlar verdiği ancak Freundlich izoterminin bentonit adsorpsiyonunda daha düşük değer aldığı tespit edilmiştir. Zeolitte bakır adsorpsiyonunda Langmuir izoterminin göre adsorban doygunluk seviyesi Q^o , 7,55 mg/g, bentonitte ise 16,72 mg/g’dir. Ancak Freundlich izoterminin bakıldığında zeolitte adsorpsiyonun artan konsantrasyon ile artacağı söylenebilir.

Bakır iyonu ile yapılan çalışmalarda, Şekil 4.6 ve 4.7 ile Tablo 4.3’de verilen denklemler ve izoterm katsayıları incelendiğinde bakırın zeolitte adsorpsiyonunu 0,99 r^2 katsayısı ile her iki izoterminde başarıyla tanımladığı gözlenmektedir. Bentonitte adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ise Freundlich izotermi r^2 katsayısı 0,85 iken Langmuir izotermi r^2 katsayısı 0,95’dir. Görüldüğü gibi her iki adsorban için de Langmuir izoterminin uygun sonuçlar verdiği ancak Freundlich izoterminin bentonit adsorpsiyonunda daha düşük değer aldığı tespit edilmiştir. Freundlich izoterminde doygunluğa ulaşma noktası yoktur ve konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonunda arttığı temeline dayanmaktadır. Langmuir izotermi; adsorpsiyon enerjisinin sabit olup adsorpsiyon yoğunluğundan bağımsız olduğunu, adsorplanan metal türleri arasında etkileşimin olmadığını ve adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplandığını kabul eder. Langmuir izotermi, düşük adsorpsiyon yoğunluklarında lineer adsorpsiyonu ve daha yüksek metal konsantrasyonlarında maksimum yüzey kaplanmasını öngörür. Zeolitte bakır adsorpsiyonunda Langmuir izoterminin göre adsorban doygunluk seviyesi Q^o , 8,56 mg/g, bentonitte ise 7,53 mg/g’dir. Ancak Freundlich izoterminin bakıldığında zeolitte adsorpsiyonun artan konsantrasyon ile artacağı söylenebilir.

Zeolit ve Bentonit için tekrar kullanılabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla desorpsiyon deneyleri yapıldı ve zeolit için %40-55, bentonit için ise %80-82 oranında geri kazanım tespit edildi. Bentonitin desorbe edilip tekrar adsorban olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM 6. KAYNAKLAR

- AL-HAJ ALİ, A., EL-BİSHTAWİ, R., 1997, Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 27-34.
- BABEL S., KURNIAWAN, T. A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219–243.
- BERKEM, A.R., BAYKUT, S., 1980, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 2735, 787-817.
- BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTİN, G., 1984, Removal of Heavy metals from waters by means of natural Zeolites, *Water Research*, 18 (12), 1501-1507.
- BOONAMNUAYVITAYA V., CHAIYA, C., , TANTHAPANICHAKOON W., JARUDILOKKUL S., 2003, Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay, *Separation and Purification Technology*, 35, 11–22.
- CERİTOĞLU M., 1992, *Yapay Zeolitlerin Sentezi Ve İyon Değiştirme Kapasitelerinin Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- COWAN C.E., ZACHARA J.M., RESCH C.T., 1991, Cadmium Adsorption On Iron Oxides In The Presence Of Alkaline Earth Elements, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 437-446.
- ÇOKADAR, H., İLERİ, R., ARTIR, R., İZGİ, B., 2001, Sulu Ortamdan Çinko(II) İyonunun Granül Aktif Karbon İle Giderilmesi ve Kinetiği, *Çevre Bilim ve Teknoloji*, 2, 15-22.
- ERDEM E., KARAPINAR N., DONAT R., 2004, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309–314.

ERKUT, H., TÜZÜN, Ş., 1984, *Kolloid Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Mühendislik Fakültesi No:66, Güray Matbaası, İstanbul, 3262, 23-37.

ESMER K., YAĞCI L., SAYGIN N., GUNGÖR N., 1998, Ftr Spectroscopic Investigation Of Molecules Of Some Gases Being Adsorbed By Bentonites, *Journal Of Scientific&Industrial Research*, 57, 330-334.

FREEMAN H.M., 1989, *Standart Handbook Of Hazardous Waste Treatment And Disposal*, , Mc Graw-Hill, New York, 724.

GERTH J. VE BRUEMMER G., 1983, Adsorption and Immobilization of Nickel, Zinc and Cadmium By Goetiite (-Feo Oh), *Fres. Z. Anal. Chem.*, 316, 616-620.

GÜMÜŞ, A., VE DİĞ., 1992, Uranyumun seyreltik sulu çözeltilerde doğal zeolit adsorpsiyonunun incelenmesi, *8.Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, Kimya 92, 3., 79-83.

HAİDOUTİ C.,1997, Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites, *The Science of the Total Environment*, 208 ,105-109.

HASİNE KAŞGÖZ, ÜLKÜ ŞAHİN, TUBA YELDA TEMELLİ, AHMET KAŞGÖZ, CUMA BAYAT, 2006, The hydrogels with acid groups for removal of copper (II) and lead (II) ions, *Polymer-Plastics Technology & Engineering (PPTE)*, 45, 117-124.

INUKAI, K., MİYAWAKİ, S., TOMURA, S., SHİMOSOKA, K., İRKEÇ, T., 1994, Purification of Turkish Sepiolite through Hydrochloric Acid Treatment, *Applied Clay Science*, 9, 11-29.

KARA, M., 1999, *Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması*, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

KİRK-OTHMER, 1979, *Encyclopedia Of Chemical Technology*, 3. Ed. Wiley, New York.

LA GRECA M.D., BUCKINGHAM P.L., EVANS J.C., 1994, *Hazardous Waste Management*, Mc Graw-Hill, New York, , 859, 122.

METCALF AND EDDY, 1991, *Waste Water Engineering*, McGraw-Hill.

MİRANDA-TREVINO, J.C., COLES, C. A., 2003 Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on Ph, *Applied Clay Science*, 23, 133– 139.

M.T.A. (Maden Teknik Araştırma Enstitüsü), 2005, [www.mta.gov.tr/endustriyel hammaddeler](http://www.mta.gov.tr/endustriyel_hammaddeler), [Ziyaret Tarihi: 29.01.2005].

NACHTEGAAL M., SPARKS D. L., 2004, Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 13–23.

PERRIN, D.D., 1973, Buffers for pH and Metal Ions Control.

RILEY J.P, 1975, *Chemical Oceanography*, Academic Press, Londons, 3, 85-86

ROȚI ICĂ, M., CERJAN-STEFANOVICĂ, S., KURAJICA, S., VANCÎ INA, V., HODȚI ICĂ E., 2000, Ammoniacal Nitrogen Removal from Water By Treatment with Clays and Zeolites, *Water Resarch*, 34, 14, 3675-3681.

RYBÍČKA E.H., CALMANO W., BREEGER A., 1995, Heavy Metals Sorption / Desorption on Competing Clay Minerals; An Experimental Study, *Applied Clay Sci.*, 9, 369-381.

SABAH, E., SAĞLAM, H., ÖZDAĞ, H., ÇELİK, M.S., 1998, *Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri*, IV. Seramik Kongresi.

SCHUBERT, H., 1986, Aufbereitung Fester Mineralischer Rohstoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Band II, 3.*Durchgesehene Auflage*, Leipzig.

SHETA A.S. , FALATAH A.M., AL-SEWAİLEM M.S., KHALED E.M., SALAM A.S.H., 2002, Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 127–136.

SORG T.J., CASNADY M, LONGDON G.S., 1978, Treatment Technology to Meet Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics, *J. Am. Water Works Assoc.*, 70, 680-691.

STADLER M., SCHİNDLER P.W., 1993, Modelling of H^+ And Cu^{+2} Adsorption on Calcium_Monmorillonite, *Clays And Clay Minerals*, 41, 288-296.

SU KİRLİLİĞİ KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ, 2004.

ŞAHİN, Ü., 2001, *Baca Gazındaki Kükürt Dioksit (SO_2)'in Değişik Kil Mineralleri ile Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü.

TÜRKİYE BENTONİT ENVANTERİ 1982, TÜBİTAK

TÜRKİYE ZEOLİT ENVANTERİ, 2001, TÜBİTAK.

YENİYOL M., 1999, *Kil Minerolojisi Ve Killer*, İ.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü Ders Notları.

YÜCE E., ARALIK 1999, *Bentonit Envanteri*, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.

YÜCE E., ARALIK 1999, *Zeolit Envanteri*, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.

YÜCESOY, F.J., 2000, *Kil Mineralleri Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyonunun Modellenmesi*, Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü.

BÖLÜM 7. ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Erzurum’da doğdu. İlk öğrenimini 1988 yılında Kültür Kurumu İlkokulu’nda ,orta ve lise öğrenimini 1995 yılında Erzurum Anadolu Lisesinde tamamladı. 2001 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Lisans eğitimimi tamamladı. 2001-2002 güz döneminde Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programına başladı.Yine 2001 aralık ayında İstanbul Üniversitesi Çevre Müh. Bölümü Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı’na Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2002-2003 güz döneminde İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına geçiş yaptı.