



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL MİNERAL (ŞABAZİT) KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE SUDAN KROM (VI) ve NİKEL GİDERİMİ

Hamza AYSAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞAL MİNERAL (ŞABAZİT) KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE SUDAN KROM (VI) ve NİKEL GİDERİMİ

Hamza AYSAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ

2014, 95 Sayfa

Jüri
Danışmanın Yrd.Doç.Dr Dünyamin GÜÇLÜ
Doç.Dr.Dilek ERDİRENÇELEBİ
Yrd.Doç.Dr.Serpil Edebali

Bu çalışmada, doğal bir materyal olan " Şabazit " mineralinin, sulu çözeltilerden Nikel (II) ve Krom (VI) toksik ağır metal iyonlarını adsorplama kabiliyeti karakterize edilmiştir.Krom (VI) ve. Nikel (II) giderimi üzerine adsorban miktarı, pH, sıcaklık ,temas süresi ve giriş konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve optimum değerler elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Elde edilen verilere göre her iki metal iyonunun adsorpsiyonu en iyi Freundlich izotermlerine uygunluk göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi giderim Cr (VI) iyonu için; 20 g/L adsorban dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH 3'de, 100 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 120 dakika denge süresinde % 79 giderim verimi elde edilmiştir. Nikel (II) iyonu için; 1,5 g/L adsorban dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH 8'de, 100 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 90 dakika denge suresinde % 75 giderim verimi elde edilmiştir. Her iki metal iyonu için ΔG^0, ΔH^0 ve ΔS^0 gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiş, adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğine bakılmış ve Pseudo ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlar doğrultusunda şabazit mineralinin sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde adsorplama kabiliyetinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, izoterm, krom, nikel, şabazit, zeolit.

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL CHROME (VI) and NICKEL IN WATER WİTH ADSORBTİON METHOD BY USİNG NATURAL MINERAL (CHABAZİTE)

Hamza AYSAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN ENVIROMENTAL ENGINEERING

Advisor: Asst.Prof.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ

2014, 95 Pages

Jury
Assoc.Prof.Dr.Dilek ERDİRENÇELEBİ
Asist.Prof.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ
Asist. Prof.Dr.Serpil EDEBALİ

In this study, the adsorption of Nickel and Chrome (VI) toxic heavy metal ions from aqueous solution capability of chabazite mineral characterized. The effect of amount of adsorbent dose, mixing rate, pH, reaction time, temperature and concentration of input on Nickel and Chrome ions on removal of Nickel and Chrome was investigated and obtained optimum values. The potential adsorption of nickel and chrome ion was evaluated by applying Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms to experimental results. According to obtained the data, the adsorption of both metal ions showed the best compliance with the Freundlich isotherm According to the results the best removal for Chrome ions has been obtained: in the amount of 20g/L of adsorbent dose, agitation rate of 200 rpm, the pH at 3, 100 mg / L input concentration and reaction time 120 minutes and removal efficiency has been reached % 79. For Nickel ion, in the amount of 15 g/L of adsorbent dose, agitation rate of 250 rpm, the pH at 8, 100 mg / L input concentration and contact time 90 minutes % 75 removal efficiency has been reached. For the two metal ions, thermodynamic parameters such as ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0 have been also evaluated and they have been found to be adsorbsion spontaneous. In addition, the adsorption kinetics has been evaluated and found to comply with the pseudo second-order kinetic model. According to the results of this study chabazite mineral for removal of heavy metals from aqueous solutions can be said to have very high adsorption ability.

Keywords: Adsorption, chrome, chabazite, heavy metal, isotherm, kinetic, nickel,

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Dünyamin GÜÇLÜ danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Aynı zamanda bu çalışmayı 2013-ÖYP-070 nolu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın büyük bir kısmını birlikte yürüttüğüm, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen,her zaman yanımda olan, yol gösteren değerli hocam rahmetli Doç.Dr.Celalettin ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca sağladığı katkı ve verdiği destek için danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr Dünyamin GÜÇLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.Tez süresi boyunca yönlendiren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Tez izleme komitesi üyelerim Sayın Doç.Dr. Dilek ERDİRENÇELEBİ,Yrd.Doç.Dr. Serpil EDEBALİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca malzeme temini esnasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleri ile yönlendiren, Jeoloji Mühendisliği Bölümünden Sayın Prof.Dr Muazzez ÇELİK KARAKAYA ve Necati KARAKAYA'YA teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Dr. Sezen KÜÇÜKCONGAR'a ve Sayın Öğretim Görevlisi Muhammed Kamil ÖDEN'e teşekkürlerimi sunarım

Ayrıca,tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme şükran, saygı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Hamza AYSAN
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ıx**

ÇİZELGELR DİZİNİ ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Ağır Metaller
2.2. Ağır Metallerin Etkileri 3
2.2.1. Krom 4
2.2.1.1.Kromun kimyası 5
2.2.1.2.Kromun kullanım alanları 7
2.2.1.3.Kromun etkileri 9
2.2.2. Nikel 11
2.2.2.1. Nikelin eldesi 11
2.2.2.2. Nikelin genel özellikleri 12
2.2.2.3. Nikelin kullanım alanları 12
2.2.2.4. Nikelin etkileri 13
2.2.3. Krom (VI) ve Nikel giderim yöntemleri 14
2.2.3.1. Kimyasal çöktürme 15
2.2.3.2. İyon değişimi 15
2.2.3.3. İndirgenme-Çökeltme yöntemi 16
2.2.3.4. Nötralizasyon-Çökeltme Yöntemi 16
2.2.3.5.Ters osmoz 16
2.2.3.6. Elektrodiyaliz 17
2.2.3.7. Çöktürme,oksidasyon/redüksiyon ve svı/katı ayırımı 17
2.2.3.8. Adsorpsiyon 17
2.3. Adsorpsiyon 19
2.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri 21
2.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 21
2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon 22
2.3.1.3. İyonik adsorpsiyon 22
2.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler 23

2.3.2.1.Yüzey alanı 23
2.3.2.2.pH 24
2.3.2.3.Sıcaklık 24
2.3.2.4.Karıştırma hızı 24
2.3.2.5.Temas süresi 24
2.3.2.6. Başlangıç metal derişimi konsantrasyonu 25
2.3.2.7.Adsorban türü ve miktarı 25
2.3.3.Adsorpsiyon izotermleri 26
2.3.3.1.Langmuir izotermi 28
2.3.3.2.Freundlich izotermi 30
2.3.3.3.Temkin izotermi 31
2.3.4.Adsorpsiyon kinetiği 31
2.3.4.1. Yalancı birinci dereceden (Pseudo - first order) kinetik model 31
2.3.4.2. Yalancı ikinci dereceden (Pseudo - second order) kinetik model 33
2.3.4.3. Partikül içi difüzyon modeli 34
2.3.5.Adsorpsiyon termodinamiği 35
2.4. Zeolitler 37
2.4.1.Zeolitlerin oluşumu 38
2.4.2.Zeolitlerin fiziksel özellikleri 348
2.4.3.Zeolitlerin kimyasal özellikleri 349
2.4.4.Zeolitlerin kullanım özellikleri 41
2.4.4.1.Zeolitlerin iyon değiştirme özelliği 41
2.4.4.2.Zeolitlerin adsorplama özellikleri 42
2.4.5.Zeolitlerin kullanım alanları 42
2.4.5.1.Kirlilik kontrolü 43
2.4.5.1.1.Radyoaktif atıkların temzilenmesi 43
2.4.5.1.2.Atıksuların temizlenmesi 43
2.4.5.1.3.Çöp deponi alanları 43
2.4.5.2.Enerji 44
2.4.5.3.Tarım ve hayvancılık 44
2.4.5.4.Maden ve metalürji 44
2.4.5.5.Zeolitlerin adsorban olarak kullanılması 45
2.4.5.6. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılması 45
2.4.5.7.Diğer kullanım alanları 45
2.4.6.Şabazit..... 46
2.4.6.1.Genel kullanım alanları 47
2.4.6.1.1.Kurutma 47
2.4.6.1.2.Isıtma soğutma sistemleri 5748
2.4.6.1.3.Radyoaktif atıklrın giderilmesi 48
2.4.6.1.4.İyon değiştirme uygulamaları 48
2.4.6.2.Ülkemizdeki mevcut durumu 49
2.6. Literatür Çalışmaları 50
2.6.1. Doğal zeolitler ve şabazit 50
2.6.2. Diğer adsorbanlar 36

3. MATERYAL VE YÖNTEM 52

3.1. Kullanılan Adsorban 55
3.1.1. SEM analizi 55
3.1.2.Kimyasal analizi 57

3.1.3.Yüzey alanı....58
3.1.4.KDK analizi....59
3.2. Kullanılan Cihazlar....60
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler....61
3.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması....62
3.5. Deneysel Çalışmalar....62
3.5.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi....62
3.5.2. pH'ın adsorpsiyona etkisi....62
3.5.3. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi....62
3.5.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi....63
3.5.5. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi....63
3.5.6. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi....63
3.6. İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar....63

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA....64

4.1. Adsorban miktarının Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi....64
4.2. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi....65
4.3. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi....69
4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi....71
4.5. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi....73
4.6. Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi....75
4.7. Adsorpsiyon İzotermleri....77
4.8. Adsorpsiyon Kinetiği....80
4.9. Adsorpsiyon Termodinamiği....84

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....86

5.1 Sonuçlar....86
5.2 Öneriler....87

KAYNAKLAR....88

ÖZGEÇMİŞ....95

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a_t :Toth sabiti (L/g) 'dır.

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

C : Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_o : Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

Ce : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

h : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.saat)' dır.

k_i : Partikül içi difüzyon sabiti (mg/g.dakika^2)

K_c: Adsorpsiyon denge sabiti

K_f : Adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır) (L/gr)

K_T :Temkin izoterm sabiti (L/mg)

k_1 : hız sabiti (dak^{-1})

k_2 : hız sabit (g/mg.saat)

M : Adsorban Kütlesi (gr)

n : Adsorplama yoğunluğu (şiddeti) (Birimsiz)

qe : Denge Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban)

qm : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

R : Gaz sabiti (J/mol.K)

R^2 = Korelasyon Katsayısı

T = Mutlak Sıcaklık (Kelvin)

t : Temas süresi

V= Çözeltinin hacmi (L)

ΔG^o = Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^o = Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^o = Standart Entropi değişimi (kJ/molK)

Kısaltmalar

Cr	: Krom
dak	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin sıcaklık birimi
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
Ni	: Nikel
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
ppm	: Milyonda bir kısım, parts per million
rpm	: Karıştırma hızı, revolutions per minute (devir/dak)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM)
DPT	:Devlet Planlama Teşkilatı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kromun Eh-pH diyagramı.....6
Şekil 2.2. Cr (VI) türlerinin dağılım diyagramı..... 7
Şekil 2.3 Kromun farklı endüstrilerde kullanım alanları.....8
Şekil 2.4. Krom bileşiklerinin canlı bünyesine alınması birikme yolları.....9
Şekil 2.5. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin gösterimi.....19
Şekil 2.6.. Adsorbanın içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.....20
Şekil 2.7. Adsorban ile adsorblanan arasında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun temsili resmi 21
Şekil 2.8. Adsorban ile adsorblanan arasında gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonun temsili resmi 22
Şekil 2.9. Adsorpsiyon izoterm eğrisi.....26
Şekil 2.10. Zeolitte bulunan kanallar.....37
Şekil 2.11. Zeolit kanalları içerisinde moleküllerin geçişi.....39
Şekil 2.12. SiO4 yada AlO4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi 40
Şekil 2.13. Şabazit'in kristal yapısı.....47
Şekil 3.1 Safa yakın şabazit içeren mineralin X-ışınları difraktogramı.....57
Şekil 3.2. Şabazit kristallerinin görünümü.....57
Şekil.3.3. Safa yakın şabazit numunesinin (Z5-11/2) IR spektrumları.....58
Şekil 3.4. Şabazitçe zengin numunelerin DTA-TG grafikleri.....59
Şekil 3.5. Şabazitce zengin numunenin (Z5-11/2) 77 K de azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi.....61
Şekil 4.1. Adsorban miktarının etkisi; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 200 rpm, Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için T: 298 K, Temas Süresi : 2 sa).....66
Şekil 4.2 Adsorban miktarının etkisi; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm,Co:100 mg/L,Cr (VI) ve Ni (II) için T:298 K,Temas Süresi :2 sa).....66
Şekil 4.3 . pH'ın etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm,Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2 g,1,5 g,T:298 K,Temas Süresi :2 sa).....68

Şekil 4.4 pH 'ın etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm,Co:100 mg/L,Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu: 2 g, 1,5 g, T:298 K,Temas Süresi :2 sa) 68
Şekil 4.5 Karıştırma Hızının Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Temas Süresi :2 sa).....70
Şekil 4.6 Karıştırma Hızının Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Co:100 mg/L,T:298 K, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Temas Süresi :2 sa).....70
Şekil 4.7 Sıcaklığın Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine Etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı : 200,250 rpm,Temas Süresi :2 sa).....72
Şekil 4.8 Sıcaklığın Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine Etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm,Temas Süresi :2 sa).....72
Şekil 4.9 Temas Süresinin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine Etkisi (Co:100 mg/L,Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı : 200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298K).....74
Şekil 4.10 Temas Süresinin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298 K).....74
Şekil 4.11 Başlangıç Metal derişimin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine etkisi (Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298 K,Cr (VI) ve Ni (II) için temas süresi:2 saat).....76
Şekil 4.12 Başlangıç Metal derişimin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5

g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298 K,Cr (VI) ve Ni (II) için temas süresi:2 saat).....76
Şekil 4.13 Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Langmuir İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm,25 ^{o}C, 120 dakika).....78
Şekil 4.14. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Freundlich İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm,25 ^{o}C, 120 dakika).....78
Şekil 4.15. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Temkin İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm,25 ^{o}C, 120 dakika).....78
Şekil 4.16. Şabazit ile Ni (II) giderimine ait Langmuir İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm,25 ^{o}C, 90 dakika).....79
Şekil 4.17. Şabazit ile Ni (II) giderimine ait Freundlich İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm,25 ^{o}C, 90 dakika).....79
Şekil 4.18. Şabazit ile Ni (II)giderimine ait Temkin İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm,25 ^{o}C, 90 dakika).....79
Şekil 4.19 Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Yalancı birinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C).....82
Şekil 4.20. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Yalancı ikinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2 g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C).....82
Şekil 4.21. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait partikül içi difüzyon modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2 g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C).....82
Şekil 4.22. Şabazit ile Ni (II) giderimine ait Yalancı birinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C).....83
Şekil 4.23. Şabazit ile Ni (II)giderimine ait Yalancı ikinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C).....83
Şekil 4.24. Şabazit ile Ni (II)giderimine ait partikül içi difüzyon modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C).....83
Şekil 4.25. Cr (VI) adsorpsiyonuna ait termodinamik grafiğİ (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2 g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C).....84
Şekil 4.26. Ni (II) adsorpsiyonuna ait termodinamik grafiği (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C).....84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ağır metallerin kullanıldıkları endüstri kaynakları.....4
Çizelge 2.2. Krom elementinin bazı özellikleri 5
Çizelge 2.3. Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları.....18
Çizelge 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 23
Çizelge 2.5. Doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri 41
Çizelge 2.6. Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri 41
Çizelge 2.7. Bazı zeolitlerin Si/Al oranları.....42
Çizelge 2.8. Zeolitlerin adsorplama alanında başlıca uygulamaları 46
Çizelge 3.1. Şabazit mineralinin kimyasal analizi.....58
Çizelge 3.2.Şabazit mineralinin yüzey alanı analizi.....59
Çizelge 4.1 Cr (VI) ve Ni (II) için Langmuir,Freundlich,Temkin izoterm sabitleri....77
Çizelge 4.2. Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon kinetik sabitleri.....81
Çizelge 4.3. Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon termodinamik sabitler.....85
Çizelge5.1. Çalışma sonunda elde edilen optimum değerler.....86

1. GİRİŞ

Son yıllarda etkisini gösteren küresel ısınma nedeniyle dünyadaki su kaynakları önemli ölçüde azalmakta ve bu durum insanlık için çok büyük tehlike arz etmektedir. Bundan dolayı suyun etkin kullanımı, arıtımı ve geri kazanımı acilen çözüme kavuşturulması gereken önemli bir konu haline gelmiştir (Gürbüz, 2007).

Alıcı su ortamında kirliliğin en büyük sorumlusu yüksek ağır metal içeriğine sahip endüstriyel atık sulardır (Carvalho ve ark., 2008). Endüstriyel atık sular yeterli arıtıma tabi tutulmadan alıcı ortama deşarj edildiğinde yüksek ağır metal içeriğinden dolayı insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Ağır metaller suda yaşayan organizmalar tarafından absorbe edilmekte, organizma vücudunda birikim yapmakta, besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçmektedir (Pastircakova, 2004; Çelik ve Demirbaş, 2005).

Atık sularda bulunabilecek ağır metallerin kaynakları çok çeşitli olmakla beraber, tamamına yakını endüstriyel alanlardan kaynaklanmaktadır. Bu kaynaklar arasında maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atık suları, ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir. Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gelmektedir (Türkman ve ark., 2001).

İnsanlar, çevredeki ağır metal iyonlarının geleceği hakkında endişe duymaktadır. Ağır metal iyonlarının hayvanlarda ve insanlarda çok farklı zararlara neden oldukları, bitkilerin ve tarımsal ürünlerin gelişimlerini geciktirdikleri hatta gen mutasyonlarına neden oldukları bilinmektedir. Organik kirleticilerin aksine topraktaki, nehirlerdeki ve atık su arıtım tesislerinin aktif çamurlarındaki ağır metal iyonları mikroorganizmalarla giderilememektedir (Çelik ve Demirbaş, 2005).

Ağır metal kirliliğini gidermek amacıyla nötralizasyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal, membran yöntemleri, çözücü ekstraksiyonu, ters osmoz,iyon değişimi, kimyasal indirgenme-yükseltgenme, adsorbsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 1998). Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu düşük metal içeriğine sahip su ve atık su kaynakları için pahalı ve yetersiz kalmaktadır (Corbitt, 1999).

Su ve atık su kaynaklarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyet ve etkili yöntem olarak adsorpsiyon prosesi gösterilebilir (Cheung ve ark., 2001; Sabah ve Çelik, 2006). Ağır metal gideriminde aktif karbon çok fazla ağır metal adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fakat pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son yıllarda ağır metal giderimi için aktif karbon yerine ucuz, etkin, kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli kaynaklar ve çeşitli endüstriyel yan ürünler kullanılmakta ve araştırılmaktadır (Bilgin ve Balkaya, 2003; Tekir, 2006).

Çalışmamızda kullanılan "ŞABAZİT" minerali; çeşitli endüstri alanlarında önemli bir yeri olan doğal zeolit mineralleri içerisinde ticari ve stratejik öneme sahip en önemli mineraldir. Şabazit minerali özellikle petrol, doğal gaz, sıvı sanayi atıkları, atık sular, gibi hemen her türlü sıvı maddelerin arıtılmasında etkili olarak kullanılan bir hammaddedir.

Arıtma sistemlerinde kullanılan diğer doğal ve sentetik maddelere göre daha üstün adsorpsiyon ve iyon değiştirme kapasitesi ve özellikle radyoaktif Sr ve Cs izotoplarının bertaraf edilmesindeki üstün yeteneği nedeni ile önemli bir önem taşımaktadır. Doğal zeolitler ve sentetik zeolitler arasında adsorpsiyon ve iyon değiştirme kapasiteleri karşılaştırıldığında Eriyonit>13X>Şabazit>Klinoptilolit>Mordenit>3A>4A>5A şeklindedir (MTA, 2006).

2006 yılında MTA tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen ilk veriler ışığında Ankara-Bala-Akvirançarsak K. yakın civarında, ABD'de (Arizona) işletilmekte olan "Bowie" sahasından sonra dünyada ikinci önemli rezerve sahip Şabazit sahası tespit edilmiştir. Elde edilen ilk verilere göre yaklaşık 100.000 ton rezerve sahip olduğu belirlenmiştir (Şahin, 2007).

Ayrıca yapılan çalışmalarda şabazitin ağır metal giderimi üzerine adsorpsiyon kapasitesi aktif karbon ile karşılaştırıldığında ticari olarak yaklaşık 20 kat daha ucuz olduğu sonucuna varılmıştır (Babel ve Kurniawan, 2003).

Bu çalışmanın amacı doğal bir adsorban olarak düşünülen ve Türkiye'de oldukça fazla bulunan doğal zeolit minerallerinden Şabazit'in adsorpsiyon yeteneğinin belirlenmesi ve atık sulardan ağır metal (Cr (VI) ve Ni (II) gideriminde kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Ayrıca Şabazit için adsorpsiyon işlemleri sonucunda kinetik, izoterm ve termodinamik parametrelerin bulunmasını sağlamaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir.Bu grup içerisinde kurşun,kadmiyum, krom demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2009).

Ağır metaller çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler.Bu kaynakları dört temel başlık altında toplamamız mümkündür.

Bunlar ;

- Toprak ana materyali,
- Tarımsal aktiviteler (pestisit ve gübreler)
- Fosil yakıt kullanımı
- Endüstriyel aktivitelerdir (Alloway, 1995).

Kayaçlar ve toprak çevrede bulunan ağır metallerin en temel doğal kaynağını oluşturmaktadır.Toprak ana materyali özellikle demir, nikel, krom, mangan ve çinko gibi ağır metalleri yapısında bulunduran minerallerden oluşmaktadır. Bu ağır metaller çeşitli meterolojik faktörlerinde etkisiyle alıcı su ortamlarına ulaşabilmektedirler (Bradl, 2005).

Tarımsal aktivitelerde kullanılan mineral gübreler, organik gübreler ve pestisitler yapılarında ağır metalleri içermektedirler. Organik gübreler özellikle bakır ve çinko içermekte; pestisitlerin büyük çoğunluğunun etkin maddesinde ise bakır mangan, kurşun, civa ve çinko metalleri bulunmaktadır. Mineral gübreler ise kadmiyum, krom, kurşun ve çinko gibi metalleri içermektedir (Alloway,1995 ; Bradl, 2005).

Fosil yakıtlar özellikle kurşun, kadmiyum,krom,çinko, bakır ve mangan gibi ağır metalleri içermektedirler. Bu yakıtların yakılması ile yapılarındaki ağır metallerin atmosfere ve su ortamlarına ulaşması mümkün olmaktadır (Alloway, 1995).

Günümüzde ağır metallerin en önemli kaynağını endüstriyel aktiviteler oluşturmaktadır. Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında maden endüstrisi, metal endüstrisi, sanayi tesisleri atık suları, çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Kahvecioğlu ve ark.,2009). Ağır metal kirliliği içeren endüstriyel

atık sular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik,suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirli, kendi kendini temizlenme veya arıtılmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Al-Asheh ve ark., 2003). Genel olarak ağır metallerin kullanıldığı endüstri kaynakları kaynakları çizelge 2.1 de gösterilmiştir

Çizelge 2.1 Ağır metallerin kullanıldıkları endüstri kaynakları (Öztekin, 2009)

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Karton, Kağıt ve Selüloz sanayi		+	+		+		+	+	+	+
Organik Kimyasallar,Petrokimya	+	+		+	+		+		+	+
Alkaliler, Klor, İnorganik Kimyasal	+	+		+	+		+		+	+
Kimyasal Gübreler	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Petrol Rafinerileri	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Demir Çelik Dökümhaneleri	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Demir Çelik Dışındaki Metal Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Motorlu Taşıt, Uçak kaplamasında	+	+	+		+			+		
Cam,Çimento ve Asbest Üretimi		+								
Tekstil Sanayi		+								
Deri Tabaklaması		+								

2.2. Ağır Metallerin Etkileri

2.2.1. Krom

Krom doğada filizleri çok olan bir madendir, ilk defa Fransız kimyacısı Louis Vauquelin tarafından 1797 'de Sibirya'da bir kurşun filizi içinde bulunmuştur. Kromun bileşikleri (zümrüt,yakut,safir vb.) güzel renklerde olduğu için Yunanca'da renk anlamına gelen 'chromadan" esinlenerek ona bu ad verilmiştir (Şahan, 2008). Başlıca krom cevheri olan demir (3) kromit ($FeCr_2O_4$) daha çok Güney Afrika (dünya rezervlerinin %96'sı), Rusya ve Filipinler'de bulunur. Ülkemizde; Elazığ, Muğla, Bursa, Eskişehir, Erzurum, Erzincan ve Antakya'da zengin krom yatakları bulunur. (Merian, 1991). Daha az yaygın olan kaynakları arasında krokoyit ($PbCrO_4$) ve krom oksit (Cr_2O_3) bulunur (Edebali,2010).

Krom metali ısıya çok dayanıklıdır ve demirden daha yüksek sıcaklıklarda 1765 ^oC' de erir. Çok sert bir metal olup aşınmaz ve havadaki oksijenle oksitlenmez, parlaklığını korur (Edebali,2010). Bu özelliğinden dolayı, paslanma olasılığı yüksek olan madenlerin çoğu ince bir krom tabakası ile kaplanır (kromlama) (Anonim,2014). Krom metalinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Krom elementinin bazı özellikleri (Edebali, 2010)

Kimyasal Özellikleri		**Fiziksel Özellikleri**	
İsim, Sembol, Atom numarası	Krom,Cr,24	Faz	Katı
Kimyasal Grup	Geçiş metalleri	Yoğunluk	7,19 g/cm^3
Grup Periyot,blok	6,4,d	Sıvının yoğunluğu	6,3 g/cm^3
Atom Ağırlığı	51,9961 g/mol	Erime noktası	2180 K
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	Kaynama noktası	2944 K
Kristal yapısı	Cisim Merkezli Kübik	Ergime ısısı	21 kj/mol
Oksidasyon basamakları	6,4,3,2 (kuvvetli asit oksit)	Buharlaşma ısısı	339,5 kj/mol
Elektronegatiflik	1,66 (Pauling ölçeği)	Molar ısı kapasitesi (25^{o}C)	23,35 j/mol.K
İyonlaşma Enerjisi	1.İE:652,9 kj/mol 2.İE:1590,6 kj/mol 3.İE:2987 kj/mol	Elektriksel Direnci(20^{o}C)	125 nΩm
Atom Yarıçapı	140 pm	Isı İletkenlik katsayısı (300K)	93,9 W/m.K
Kovalent Yarıçap	127 pm	Isı genleşme Katsayısı (25^{o}C)	4,9 µ/K

2.2.1.1. Kromun Kimyası

Krom "0" dan "+6" ya kadar olan yükseltme basamaklarının herhangi birinde bulunabilmektedir. Bulunduğu bileşiklerde genellikle, +2, +3, +6 değerlikli olmakla birlikte, kromun +1, +4 ve +5 değerlik bulunduran bileşikleri de mevcuttur. Örneğin; $CrClO_4$'de krom +1, CrF_4, $CrCl_4$, CrO_2 ve CrO_4'de +4 ve CrF_5, NA_3CrO_4'de +5 oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Değişik oksidasyon basamaklarındaki bu krom türlerinden yalnızca Cr (III) ve Cr (VI) çevrede bulunabilecek kararlığa sahiptir (Mohan ve ark., 2006).

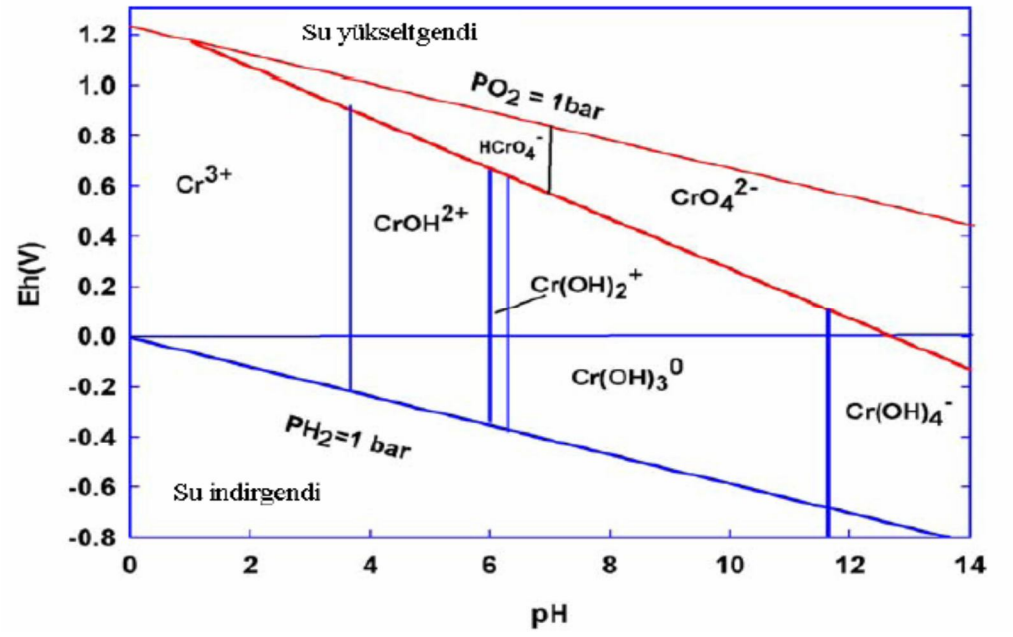
Cr(II), kuvvetli bir indirgendir ve hava yada sulu ortamda diğer krom bileşiklerine nazaran daha hızlı bir şekilde bozunur. Cr (II) kararsızdır ve hidrolizi konusunda çok az bilgi mevcuttur (Mohan ve ark., 2006; Edebali, 2010).

Cr(III), daha düşük yada daha yüksek oksidasyon basamaklarında geçerken oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı oksidasyon basamağı en kararlı krom formudur (Mohan ve ark., 2006). Cr(III)'ün hidrolizi ise karmaşıktır. Hidroliz sonucu tek çekirdekli türler $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr(OH)_4^{-}$, yüksüz (nötr) türler $Cr(OH)_3^{0}$ ve çok çekirdekli türler $Cr_2(OH)_2$ ve $Cr_3(OH)_4^{5+}$ oluşur (Edebali,2010).

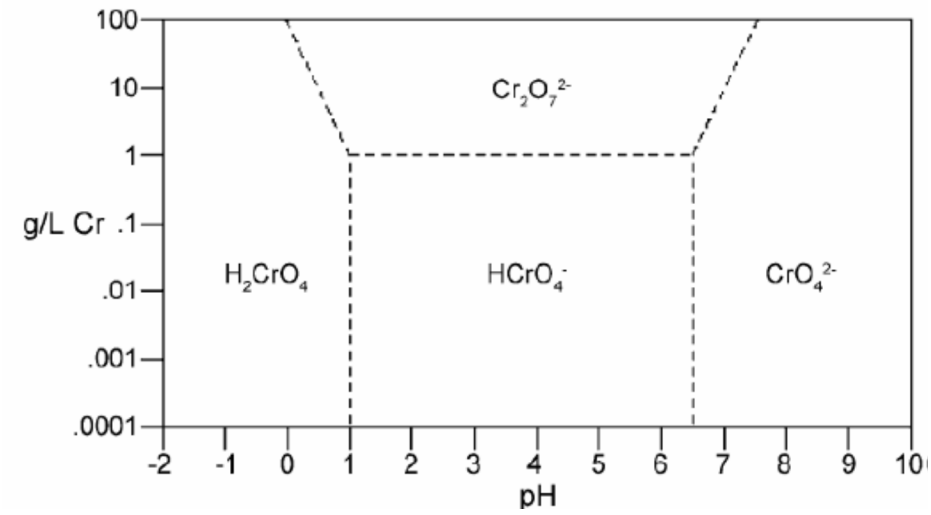
Cr (VI), oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir (Dines ve ark., 2006). Cr(VI)'nın hidrolizi sonucu ise sadece yüksüz ve anyonik türler (baskın olarak CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$) oluşur. Düşük pH ve yüksek krom derişimlerinde $Cr_2O_7^{2-}$ baskınken 6.5 'dan yüksek pH'larda Cr (VI), CrO_4^{2-} şeklinde bulunur. Cr (VI) kuvvetli asitlerden sayılır oksijen ve elektron verici (donör) ligandlarla nispeten dayanıklı kompleksler oluşturur (Edebali, 2010).

Redoks potansiyeli Eh-pH diyagramı, denge verilerini gösterir ve belirtilen Eh ve pH aralıklarında bulunan farklı yükseltgenme basamaklarını ve kimyasal yapıları belirtmektedir. İndirgenme koşullarında termodinamik açıdan en kararlı yükseltgenme basamağı Cr (III) 'dür. Cr (VI) belirli zaman aralıklarında kararlı kalabilmektedir. pH<3 olduğu durumda Cr (III) baskındır. pH > 3,5 iken Cr (III)'ün hidroliziyle Cr (III) hidroksit türleri ($CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3^0$ ve $Cr(OH)_4^-$) oluşur. $Cr(OH)_3^0$ amorf çökelti şeklinde oluşan tek katı türdür (Şekil 2.1) (Edebali,2010).

Cr(VI), pH'a bağlı olarak kromik asitin (H_2CrO_4) tuzları olan hidrojen kromat iyonu ($HCrO_4^-$) ve kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde bulunur. H_2CrO_4 pH<1 olduğu durumlarda baskınken; $HCrO_4^-$, pH 1 ile 6 arasında, .CrO_4^{2-} ise pH'ın 6' dan yüksek olduğu durumlarda etkindir (Şekil 2.2) (Edebali,2010).



Şekil.2.1 Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan ve ark., 2006)



Şekil.2.2. Cr (VI) türlerinin dağılım diyagramı (Mohan ve ark., 2006)

Verilen krom türleri ve diğer kimyasal ajanlar arasındaki redoks reaksiyonları ajanların elektron alma veya verme kapasiteleri ile yürütülür ve bu yüzden oksijen kaynakları olarak görev yaparlar. Kromun yükseltgenmesi için, oksijenden elektron alması gerekirken indirgenme elektron verilerek gerçekleştirilir. Yaygın şekilde kullanılan hekzavalent krom yanlış bir terimdir. Cr (VI), Cr (III) gibi serbest bir katyon olarak yer almaz. Aslında gerçek olan Cr (VI) türleri oksit olduğundan hekzavalent katyondan daha çok divalent anyon olarak görev yaparlar (Edebali, 2010).

2.2.1.2. Kromun kullanım alanları

Krom, pek çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Isı değiştiricilerde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için, bir çok alaşım yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, dericilikte, cam eşya temizliğinde, ahşap koruma kimyasallarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kimbrough ve ark.,1999).

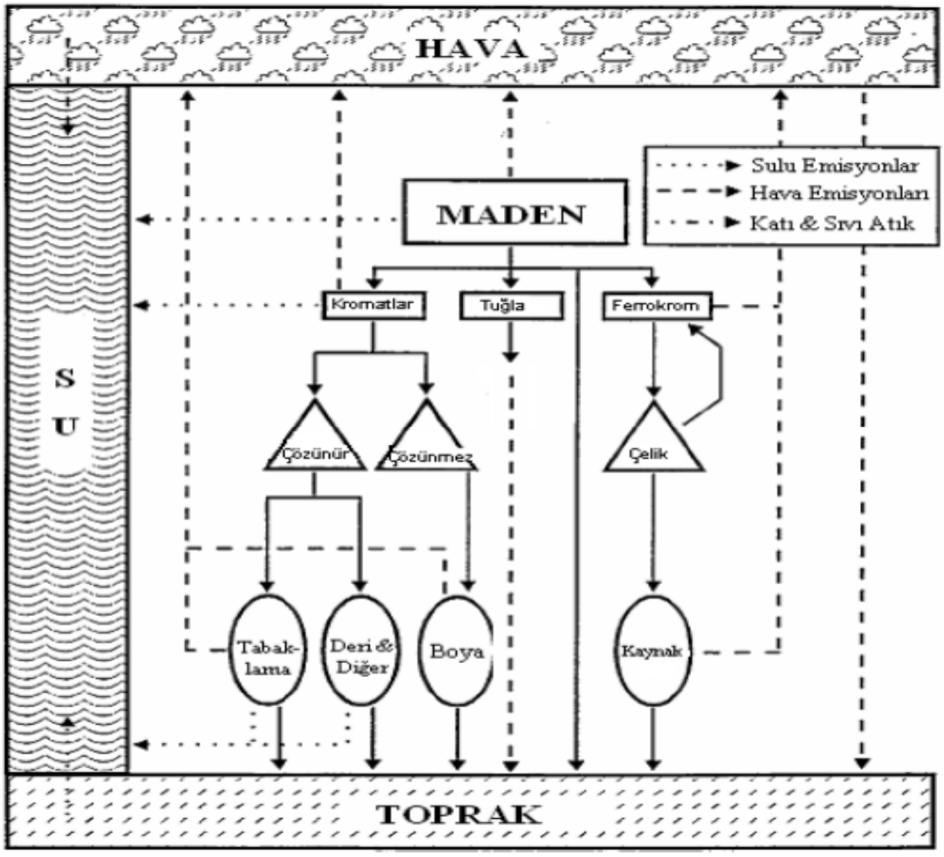
Krom bileşiklerinin kullanıldığı endüstri türleri genel olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar; metalürji endüstrisi, refraktör madde üretim endüstrisi ve kimya endüstrisidir. Dünya krom cevheri üretiminin %79'u metalurji, %13'ü kimya, %9'u refrakter sanayilerinde kullanılmaktadır. Sanayideki kullanım alanları kimyasal bileşim ve fiziksel özelliklerine göre sınırlı olmakla beraber, teknolojideki gelişmeler kimyasal bileşim ve fiziksel özelliklerden kaynaklanan sınırlamaları daha esnek hale getirmiştir.

Kimyasal madde olarak en çok pigment ve deri tabaklanmasında kullanılır. Krom bileşikleri seramik sırlarında ve cam yapımında renk verici madde olarak, tungusid olarak, yiyecek korumasında ve soğutma kulelerinde devreden su sistemlerinde pas önleyici olarak kullanılır (Öztekin, 2009)

Özet olarak krom bileşikleri ;

- İnşaat endüstrisinde (pigment olarak)
- Yazı endüstrisinde (fotomekanik yeniden üretim prosesleri ile)
- Yağ endüstrisinde (antikorozif olarak)
- Tekstil endüstrisinde (boya maddesi olarak)
- Kibrit üretim endüstrisinde
- Kaset, bant yapım endüstrisinde (Cr (VI) oksitin kristalize formu)
- Bilgisayar sanayinde manyetik depolamada kullanılır (Öztekin, 2009).

Krom ve diğer ağır metallerin kullanılması sonucunda atık su üretilen endüstri kuruluşları Şekil 2.3'de verilmiştir (Kimbrough ve ark.,1999).



Şekil.2.3 Kromun farklı endüstrilerde kullanım alanları (Kimbrough ve ark,1999)

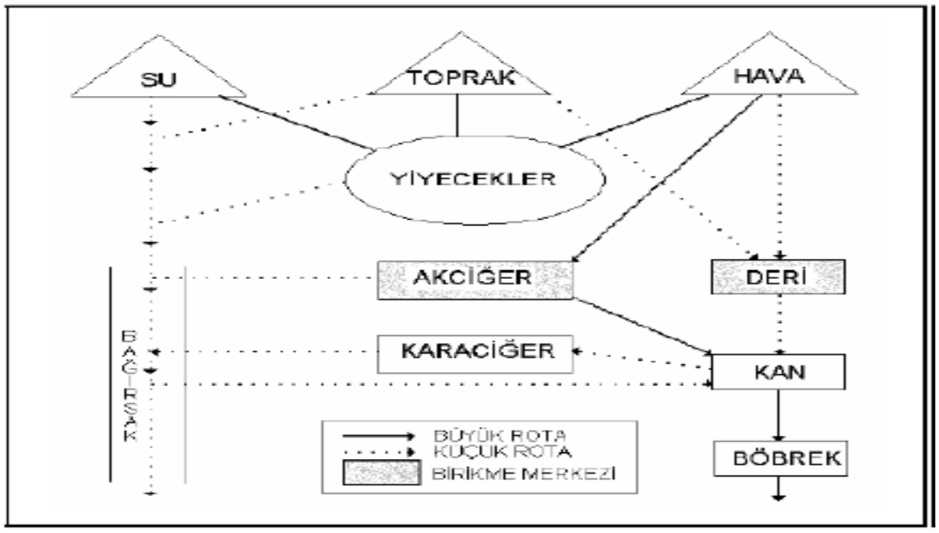
2.2.1.3. Kromun etkileri

Elektro kaplama, tekstil, boyama, deri üretimi ve metallerin son işlemleri sonucu açığa çıkan Cr (VI); deride isilikler, mide rahatsızlıkları ve ülser, solunum problemleri, bağışıklık sisteminin zayıflaması, böbrek, karaciğer ve sinir sistemi tahribatı, gen yapısının değişmesi, akciğer kanseri ve ölümlere sebep olmaktadır (Argun ve ark., 2006)

Cr (VI), canlı bünyesine genel olarak, deri absorpsiyonu, yemek (yutma) ve solunum yoluyla girmekte ve olumsuz etkisini göstermektedir. Krom bileşiklerinin canlı bünyesine alınması ve birikme yolları genel olarak Şekil 2.4' de verilmiştir (Kimbrough ve ark., 1999).

Günlük 1 mg seviyesine kadar alınan Cr^{+3} 'ün toksik etkisinin olmadığı, hatta Cr^{+3} bazı bitkiler, hayvanlar ve insanlar için mikro besin maddesi olarak günlük 50-200µg arasında alınması gerektiği buna karşılık Cr (VI)'nın bakteri, bitki ve diğer canlılar için toksik özellikte olduğu bilinmektedir (Kimbrough ve ark.,1999).

Krom eksikliği, kurşun toksisitesini arttırırken, vücutta aşırı miktarda biriken Cr (VI) farklı kanser tiplerinin oluşumuna neden olur. Düşük seviyede kroma maruz kalındığında, böbrek ve karaciğerde hasar oluşabilmektedir. Kan dolaşımı ve sinir dokularını da tahrip eden krom, sulu ortamlarda birikir. Yüksek dozda kroma maruz kalan sularda yaşayan balıkları yemek tehlikeli olabilmektedir (Kahvecioğlu ve ark.,2009).



Şekil 2.4. Krom bileşiklerinin canlı bünyesine alınması birikme yolları (Kimbrough ve ark. 1999)

Krom, vücutta insülin hareketini sağlayarak, karbonhidrat su ve protein metabolizmasını etkiler (Kahvecioğlu ve ark., 2009). Glikoz ve yağ metabolizmasında ve aminoasitlerin kullanımında gerekli bir element olan krom, insan metabolizmasında şeker hastalığı ve ateroskleroz (damar sertliği) hastalığından korunmak için gereklidir (Güler ve Çobanlığı, 1997). Krom eksikliği kilo kaybı yada fazla kilo alımına, periferik sinir hastalığına, şeker hastalığına benzer belirtilere yol açmaktadır (Anonim 2006).

Krom (VI) akciğer kanserine, karaciğer böbrek ve mide hastalıklarına, gastrit ve epidermal rahatsızlıklara yol açmaktadır. Kromun, özellikle Cr (IV)'nın bu tür zararlı etkilerinin minimuma indirilebilmesi için, çeşitli otoriteler tarafından su ve gıdalarda bulunabilecek toplam krom miktarına sınırlama getirilmiştir. WHO' ya göre Cr (VI) konsantrasyonu içme sularında en fazla 0,05 mg/L olmalıdır. (Avcı, 2008)

Ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedirler. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu ağır metaller en önemlileri Ag,As,Be,Cd, Cr,Pb,Mn, Hg, Ni, Se, V ve Zn sayılabilir.Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyobirikim) de söz konusudur (Freedman, 1995).

Toksisite derecesinin artmasına bağlı olarak meydana gelen ölümler, ağır metal zehirlenmeleri olarak adlandırılır. Ağır metallerin bir önemli etkiside genetik yapı üzerinde görülmektedir. DNA zinciri üzerinde bulunan fosfat gruplarına, toksik maddelerin ilgisinden dolayı meydana gelen zincir kırılmalarının tamiri, polimeraz ve ligaz gibi enzimlerinin çalışmasının inhibe edilmesi ile engellenmektedir.Ayrıca kırılmalardan dolayı protein sentezinin ve enerji için gerekli olan ATP miktarının azalması ağır metal toksisitesine bağlanmaktadır (Şahan, 2008).

Genel olarak canlı metabolizmasında önemli bir yeri olan krom genellikle Cr (III) formunda bulunur. Cr (VI) ise endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkmaktadır.

2.2.2 Nikel

Nikel ilk olarak 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiş gümüş parlaklığında, tel ve levha haline gelebilen ve mıknatıs özelliği olan bir metaldir. Doğada metalik nikel çok az bulunmasına rağmen mineralleri halinde oldukça çok bulunur (Akikol, 2005).

Başlıca mineralleri

- Nikel birendi (NiS),
- Nikelin (NiAs),
- Arsenikli Nikel Galeni (NiAsS)
- Bunsenit (NiO)
- Anabergit ($Ni_3(AsO_4)_2.8.H_2$
- Kloantit ($NiAs_2$)
- Pentlandit [(Fe,Ni)S]
- Millerit (NiS) dir (Akikol, 2005).

2.2.2.1 Nikelin eldesi

Ham nikelin karbon monoksit ile 323 K' de reaksiyonu sonucunda nikel tetra karbonil [$Ni(CO)_4$] oluşur.Oluşan bu bileşiğin 523 K' de bozunması ile saf nikel elde edilir (Akikol, 2005).

$$Ni+4CO\ (323\ K) \longrightarrow Ni(CO)_4(523\ K) \longrightarrow Ni+4CO$$

$$Ni(CO)_4(523\ K) \longrightarrow Ni+4CO$$

Diğer bir yöntem ise pirodin adı verilen piritlerin işlenmesi sırasında elde edilir. Kavurma işleminde demir, demir okside yükseltgenirken, nikel sülfürleri halinde kalır. Bu ürün silis kok ve kil ile karıştırılarak eritilir. Oluşan nikel matı denilen kükürtçe zengin erimiş haldeki karışım kavrularak NiO elde edilir. Oksit derişik HCl asit ile çözündürüldükten sonra oluşan tuz bazikleştirilerek $Ni(OH)_2$ elde edilir. Kızdırılarak tekrar daha saf NiO elde edilir (Akikol, 2005).

$$NiO+C \longrightarrow Ni+CO$$

2.2.2.2. Nikelin genel özellikleri

Sembolü Ni, atom numarası 28, atom ağırlığı 58.6934 g/mol olan nikel parlak hafif altın rengi ile karışık metalik ve gümüş renkte görünümü olan ağır bir metaldir. Bilinen en önemli bileşikleri NiF_2, $NiCl_2.6H_2O$, $NiCl_2$, $NiBr_2$, NiI_2, NiO, Ni_2O_3, NiS, Ni_3S_2, NiSe'dir (Anonymous, 2013).

Nikel doğal olarak toprakta, suda, yiyeceklerde bulunur ve yanardağlar sayesinde yayılır. Nikelin büyük bir kaynağı da deniz yataklarıdır. Nikelin büyük bir miktarı, toprak ve sedimentlerde bulunur (Harish ve ark., 2008).

Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir. Yer yüzeyinde pek bol değildir, göktaşlarında saf halde bulunur. Çıkarıldığı maden ocaklarında başka madenlerle karışık haldedir. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, bir çok alaşım türünün yapımında aranan bir elementtir. Bu alaşımların bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (ferronikel, Nikrom). Bu alaşımlar az genleşir, yüksek ısılara dayanır ve deniz suyundan etkilenmez (Şahan, 2008)

2.2.2.3. Nikelin kullanım alanları

Dünyadaki en önemli nikel yatakları Kanada, Yeni Kaledonya, Küba ABD, Avustralya, Endonezya ve Eski Sovyetler Birliğinde bulunmaktadır. Sahip olduğu üstün nitelikler nedeniyle endüstride en çok kullanılan metallerden biridir. Gerek metal ve alaşımları, gerekse paslanmaz çelik olarak geniş kullanım alanları olan bir metaldir (DPT, 2001).

Ticari olarak saf olan (%99,5) dövülmüş ve dökülmüş haldeki nikelin endüstri bakımından geniş ve önemli kullanım alanları vardır. Bunun nedeni nikelin sahip olduğu iyi mekanik ve fiziksel özeliklerin yanı sıra korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençtir. Bir çok ticari şekilde bulunan nikel kolaylıkla soğuk ve sıcak işlenebilir, kaynak edilebilir ve tornadan geçirilebilir, yüksek sıcaklıklarda ve sıfırın altındaki sıcaklıklarda ise mukavemetini mükemmel derecede koruyabilir. İşlenmiş nikel mekanik özelliklerinin çoğu bakımından yumuşak çeliğe benzer fakat çeliğin aksine korozyona karşı yüksek bir mukavemet gösterir (DPT, 2001).

Kimya endüstrisinde; nikel alaşımları olarak metal korozyonuna maruz yerlerde kostik solüsyonların taşınması ve muhafazasında, petrol endüstrisinde, fabrikasyon ürünlerde; çatal bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer bir çok ev ve hastane aletlerinin yapımında, uçak ve gemi endüstrisinde; nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında ayrıca uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak, motorlu araçlar ve parçalarında; elektrikli makinalar ve parçalarında; yapı malzemelerine, sıvı ve katı yağlarda hidrojenasyonu sağlamak üzere; batarya ve yakıt hücrelerinde ve seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak kullanılır (DPT, 2001).

Nikel, paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında, aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde, özel çeliklerin, pigmentler, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlar, elektrik fişleri, tıbbi protezlerde ve madeni paraların yapımında kullanılır. Ayrıca, cama yeşil renk vermek amacıyla, pillerin ve akülerin yapımında, hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak da değerlendirilir (Akikol, 2005).

2.2.2.4. Nikelin etkileri

Alaşımların yapımı, metal kaplama, madencilik, pil endüstrisi, boya ve pigment endüstrisi, döküm ürünleri cam üretim tesislerinde alıcı ortama deşarj edilen nikel; deri tahrişi, akciğer tahribatı, sinir sistemi ve mukoz membranların tahribatına sebep olmaktadır. Ayrıca kanserojen bir madde olarak bilinmektedir (Argun ve ark., 2006).

Nikel, insanlara sulu yiyeceklerden ve soluma yoluyla geçer. Nikelin, insanlar üzerinde bilinen en önemli etkisi nikel alerjisi de denilen deri yangısıdır. Saat ve mücevher gibi nikelden yapılmış eşyalar bu alerjiye neden olur (Denkhaus, 2002).

Uzun süre nikele maruz kalan insanlarda ise, nikelin vücutda birikmesi sonucunda cilt, böbrekler, kalp ve akciğer zarar görür. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda nikel bileşiklerinin tümöre yol açtığı tespit edilmiştir. Nikel bileşiklerinin kanserojen ve deride alerjik etkisi olduğu gibi, solunum sistemini etkileme özelliğide olan nikel, bazı bitki türleri için yararlıdır ve belli bir doz aşımında (0,18-5 ppm) zehirli olmaktadır (Anonim, 2013).

Uluslararası Kanser Araştırma örgütü (IARC), metalik nikel hariç bütün nikel bileşiklerini kanserojen maddeler sınıfında tanımlanmıştır. Nikel konsantrasyonu denizin derinliklerinde 0,1-0,05 ppb seviyesindeyken yüzey sularında 15-20 ppb seviyesindedir. Dünya sağlık örgütünün (WHO) belirlediği deşarj limiti 30 ppb iken çevre koruma örgütüne göre ise bu değer 5 ppb'dir (Denkhaus, 2002).

Yüksek miktarlarda nikelin alınması akciğer, gırtlak, prostat ve burun kanserlerinin gelişiminde yüksek risk oluşturur. Gaz halindeki nikele maruz kalındıktan sonra mide bulantısı ve baş dönmesi, astım ve kronik bronşit gibi pek çok sağlık problemine neden olur (Harish ve ark., 2008).

Endüstriyel atık sular içerdikleri ağır metal iyonları (Ag, Cd, Cr,Pb,Mn, Hg, Ni, Se, Zn) ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Atık suların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır.Atık sularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atık suların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2009).

Ağır metaller biyolojik olarak birikirler ve insan vücudunda herhangi bir olumlu fonksiyonu olmayıp, ağır metallerin fazlası toksik etkiye neden olmaktadır.Solunum,beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar.Bu metaller vücuttan uzaklaştırılamaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar (Şahan, 2008)

2.2.3. Krom (VI) ve Ni (II) giderim yöntemleri

Su ve atık sudan krom (VI) gidermek için çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler şunlardır: Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membranla ayırma, ultrafiltrasyon, yüzdürme, elektrikle, pıhtılaştırma, çözücü ile özütleme, tortulaştırma, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, toprak yıkama, elektrokinetik özütleme, bitkisel ıslah, indirgeme, ters osmoz, diyaliz/elektrodiyaliz, adsorpsiyon/süzme, buharlaştırma, çimentolama, seyreltme, hava ile sıyırma, buharla sıyırma, yumaklaştırma ve şelatlama şeklinde sıralanabilir (Edebali, 2010).

Nikel (II)' nin atık sulardan uzaklaştırılması amacı ile yapılan çalışmalara bakıldığında çoğunlukla adsorbsiyon yönteminin kullanıldığı gözlenmiştir.

Bunun dışında membran teknolojileri, kimyasal indirgeme ve çöktürme prosesleri, ters ozmos ve ultrafiltrasyon yöntemlerinin de kullanıldığı görülmüştür (Akikol, 2005).

2.2.3.1.Kimyasal çöktürme

Ağır metal iyonlarının arıtılmasında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Kimyasal çöktürme, metallerin güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çökeltme gerçekleştirilir. Basit bir yöntem olmasının yanında çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok fazla olması bu sitemin önemli bir dezavantajıdır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara sahiptir (Şahan, 2008). Diğer dez avantajıda önemli miktarda sulu çamur oluşması, oluşan bu zehirli çamurun katı atık sahasından giderimi için artan maliyet ve en önemlisi uzun süreli çevresel sorunlar oluşturmasıdır (Edebali,2010).

2.2.3.2. İyon değişimi

Bu yöntem ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Keskinler ve ark, 1994). İyon değiştirme yönteminin avantajları, çamur oluşumunun söz konu olmaması, basit ve kullanışlı ekipmanlara ihtiyaç duyulması ve uygulama sürecinin kısa olması şeklinde sıralanmaktadır.Bu yöntemin maliyetinin yüksek olması, bütün ağır metallerin arıtımı için uygulanamaması ve tek başına yeterli olmaması gibi dezavantajları vardır (Kurniawan, 2006). İyon değiştirme yöntemi, sulu sistemlerde kimyasal türlerin taşınımını düzenleyen birçok su ve atık su arıtım sistemleri için yaygın bir arıtım metodu olarak düşünülmektedir. Özellikle krom (VI)' nın su ve atık sulardan arıtımı için kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir. İyon değiştirme metodunun özellikle kimyasal çöktürme işlemine göre avantajları; metalin geri kazanımı, seçicilik az miktarda çamur üretimi ve deşarj şartnamesinde yer alan özellikleri sağlayabilmesidir. (Rengaraj ve ark., 2001).

2.2.3.3. İndirgenme -Çökeltme Yöntemi

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilen bir şekline indirgendikten sonra, nötralize edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir.Metali ayırmak için karıştırma, flokülasyon ve süzme işlemleri yapılır.Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır (Ekmekyapar, 2009).

2.2.3.4. Nötralizasyon - Çökeltme Yöntemi

Krom (VI), bakır(II),çinko(II),nikel (II),demir (II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç,soda ve/veya sodyum hidroksit kullanılarak nötralize edilir.Metaller hidroksitlri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır.Amonyak ve siyanür gibi maddelerle kompleksleşmiş durumda bulunana metal iyonlarını çöktürmek içinde sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılır.Bu yöntem doğrudan çöktürme yöntemi olarakda bilinir (Anonim, 1980)

2.2.3.5.Ters osmoz

Ters osmoz ,osmotik basınçtan daha büyük bir basınçta yarı geçirgen bir zar ile ağır metallerin ortamdan ayrılmasıdır. Yöntemin maliyetinin yüksek oluşu ve ikincil bir arıtma ihtiyacı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Yarı geçirgen iyon-seçici bir membran kullanılarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Cr (VI) gideriminde ilk gelişen yöntem adsorbsiyondur. Adsorbsiyon oldukça etkin olması nedeni ile atık sulardan ağır metal giderim amacı ile aktif karbonlar ilk olarak 1929 da kullanılmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, Cr (VI) ve Ni (II) içeren atık suların etkin bir şekilde arıtımı amacı ile düşük maliyetli, yenilenebilir kolay ve bol bulunabilen adsorbentlerin kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır (Şahan, 2008).

Çeşitli endüstriyel katı atıklar, tarımsal yan ürünler ve benzer materyallerin ağır metaller için adsorbsiyon etkinliğine sahip olduğu yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir (Mohan ve Pitman, 2006; Selvi ve ark., 2001).

2.2.3.6.Elektrodiyaliz

Yarı geçirgen iyon-seçici bir membran kullanılarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir.(Tchobanoglous ve Burton,1991)

Elektrodiyaliz yöntemi ile metal konsantrasyonu 1000 mg/L'den fazla atıksuların etkili biçimde arıtılamadığı belirtilmektedir.Ancak metal konsantrasyonu 20 mg/L 'den az olması durumunda etkin bir arıtma yöntemi olarak kullanılabilmektedir.Bu yöntemin dezavantajı pahalı bir proses olmasıdır.Aynı zamanda proseste oluşan metal hidroksitleri membranı tıkayabilir (Şahan, 2008).

2.2.3.7. Çöktürme ,oksidasyon/redüksiyon ve sıvı/katı ayırımı

Bu prosesler geleneksel(klasik) olarak yaygın kullanılan yöntemlerdir.Bu yöntemlerin en önemli dezavantajları fazla miktarda toksik çamur oluşturmalarıdır.Ayrıca bu yöntemlerde kimyasal madde ilavesi ,ph ayarlaması ve işletme koşullarının sürekli denetim altında tutulma zorunluluğu sistem maliyetlerini arttırmaktadır.Bu tekniklerin kullanımı sonucunda su kirliliği sorunu katı atık sorununa dönüşmektedir.Ayrıca oluşan çamurun susuzlaştırılması ,taşıma maliyeti, bertaraf gereksinimleri de göz önünde bulundurulması gereken ekstra maliyetlerdir (Wase ve Foster, 1997).

2.2.3.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon,sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde kullanılan teknolojilerden birisidir. Atık sudaki ağır metal iyonları, seçici olarak bir katı adsorbent yüzeyindeki, aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunarak atık sudan ayrılırlar. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikrorganizmaların adsorbent olarak kullanılması (biyosorpsiyon) son yılların en çok araştırılan konularından birisidir (Calace ve ark, 2003;Ho, 2004).

Ağır metal gideriminde aktif karbon adsorpsiyonu çok fazla ağır metal adsorpsiyon kapasitesine sahiptir Fakat pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son yıllarda ağır metal giderimi için aktif karbon yerine ucuz,

etkin, kolay bulunabilen, doğal nitelikli kaynaklar ve çeşitli endüstriyel yan ürünler kullanılmakta ve araştırılmaktadır (Calace ve ark,2003;Ho, 2004).

Ağır metal gideriminde aktif karbon yerine kullanılan daha düşük maliyetli ve doğal adsorbanlara örnek olarak killer, aktif karbon, zeolitler, reçineler, jeller, lignin, kitin-kitosan,ölü biyolojik kütleler, deniz yosunları -algler- alginatlar, çamur, modifiye yün ve benzeri doğal materyaller verilebilir (Bilgin ve Balkaya, 2003)

Ağır metallerin özellikle Cr (VI) ve Ni (II)' nin çevreden giderimi için kullanılan geleneksel metotlar, gerek tesis gerek ekipman, ve gerekse malzeme açısından genelde pahalı olduklarından ve yan ürün olarak zararlı maddeler oluşturma ihtimalinden dolayı pratik ve ekonomik olmaktan uzaktırlar ayrıca potansiyel olarak risklidirler (Celeya ve ark., 2000)

Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır (Yetiş ve ark., 2000).

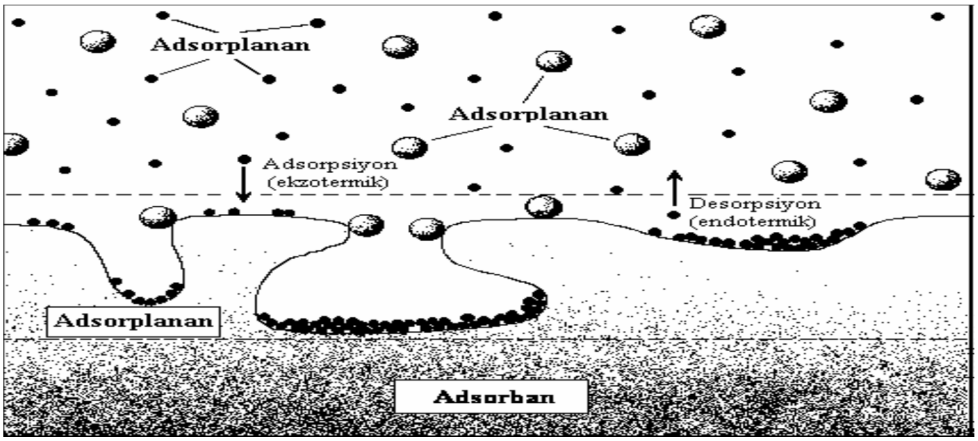
Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bazı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.4 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (İleri, 2000)

Metot	Avantajları	Dezavantajları
Nötralleştirme /Çöktürme	• Yüksek derişimlerde metal iyonu içeren kirliliklere ve bu kirliliklerin yüksek hızlı akıntılarına dahi uygulanabilmesi	• Çok miktarda yaş balçığın ortaya çıkması • Oluşan ürünün çözünürlüğü nedeniyle çözeltide 0,1-3 mg/l derşimde iyon kalması • Çöktürmeden önce Cr (VI) iyonunun Cr^{+3} iyonuna indirgenmesi
İyon değiştirme	• Metal iyonlarının seçici olarak ekstrakte edilmesi • Metal kirliliklerinin yüksek oranlarda giderilebilmesi • Kolayca yenilenerek tekrar kullanılabilmesi	• Yüksek akış hızı ve yüksek iyon derişimlerinde etkinliğin azalması • Kolloidlerin ve yükseltgen maddelerin ortamdan öncelikle uzaklaştırılmasının gerekmesi • Fiyatlarının yüksek olması • Yenileme sonrası atık çözeltileri de kirliliğe yol açması
Elektrokimyasal arıtma	• Metal Geri Kazanıım	• Yüksek metal konsantrasyonları için uygulanmaması • Spesifik koşullara (girişim yapan bileşiklerin varlığı) karşı hassas olması • Yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti
Ters Osmoz	• Çıkış suyu saftır(yeniden kullanılabilir.)	• Yüksek başınçta çalışması • Membran tıkanması • Pahalı
Elektroliz,Elektrodializ	• Yüksek derişimlerde metal kirliliğini gidermek gidermek için etkili olması • Maliyetinin düşük olması	• Yüksek çalışma kalitesi gerektirmesi • En düşük temizleme limitlerinin kullanılan cihaza bağlı olarak 5-150 ppm olması • Seyreltik çözeltiler için daha az(150-1500 ppm kirlilik içeren çözeltiler) etkili olması
Kimyasal Çökelme	• Kolay Nispeten Ucuz	• Zor ayırım • Toksik çamur problemi • Çok etkili değil • Metal ve su geri kazanımına dikkat edilmez.

2.3. Adsorpsiyon

Katı maddelerin, elektriksel veya kimyasal özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında yada herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ilişkin, molekül atom veya iyonları yüzeylerine çekerek bir veya bir kaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayında maddeleri yüzeyinde tutan katı maddeye adsorban (adsorplayıcı), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir (Şekil2.5). Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına ise absorpsiyon denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökelmesi oluyorsa buna da sorpsiyon denir (Pattersen ve Murray 1970, Smith 1981).



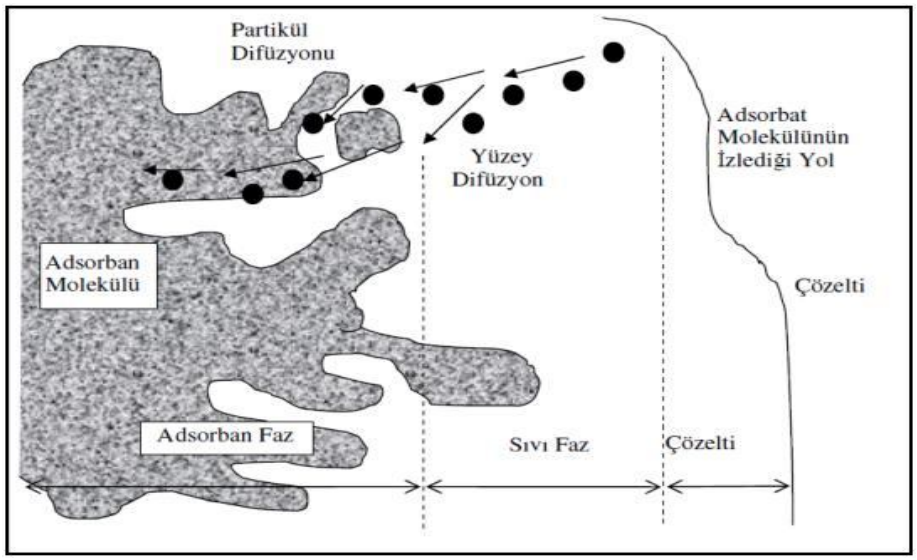
Şekil.2.5. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin gösterimi

Çözünmüş iyon yada moleküllerin ortamda bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamadan gerçekleşmektedir (Şekil 2.6) (Özaşık-Üçer, 2002).

a. Adsorplayıcı maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorplayıcı maddenin etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir (*Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir*).

b. Adsorplayıcı maddenin yüzeyine gelen maddelerin,gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir (*Gözenek difüzyonu*).

c. Adsorpsiyon işlemi, bu iki aşamadan sonra çözünmüş maddenin adsorplayıcı madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanmasıyla son bulmaktadır (*Katı yüzeyine çözünen moleküllerin yapışması*) (Ekmekyapar, 2009).



Şekil 2.6. Adsorbanın içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu

Katı-Sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- Ağır metal gideriminde
- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar.Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi

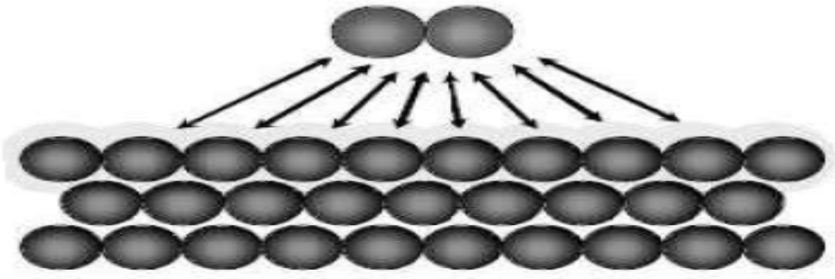
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Karpuzcu, 1984).

2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

2.6.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Bir adsorban yüzeyi ile atom, molekül yada iyonların Van Der Waals v.b. kuvvetler yardımıyla birbirine bağlanması ile meydana gelen adsorpsiyon çeşididir (Şekil.2.7). Adsorpsiyon ısısı düşük olup en fazla 10 Kkalmol^{-1} seviyesindedir. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık yükseldikçe azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı (monomoleküler) yada multimoleküler olabilmektedir. Bu tür adsorpsiyonlarda, adsorbe olan madde veya iyon adsorban yüzeyinde belirli bir yere bağlı olmayıp, yüzey üzerinde hareketli durumdadırlar. Adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur (Kızılkaya, 2011).

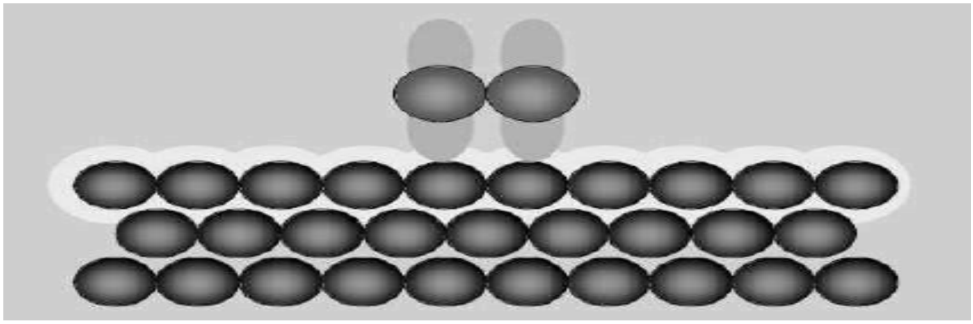
Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik ve tersinirdir. Adsorplanan gazın veya adsorplayan katının tekrar kazanılmasında ekonomik sistemlerde tersinirlikten yararlanılabilir. Sıcaklık arttırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayırma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir (Yıldırım, 2010).



Şekil 2.7. Adsorban ile adsorblanan arasında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun temsili resmi (Çırakoğlu, 2008)

2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin sahip oldukları yük kuvvetleri ile adsorban yüzeyinde adsorplanan iyon veya molekül tabakasıyla bir kimyasal etkileşim oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 2.8). Kimyasal adsorpsiyon sırasında moleküller ile adsorban yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşmakta ve genelliklede kovalent bağ olduğu görülmektedir. Bu tür sorpsiyon olaylarında adsorpsiyon ısısı >10 $Kkalmol^{-1}$ olmasından dolayı, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın tüm yüzeyinde değil, sadece aktif bölgelerde tutulan tek tabaka şeklinde kendini göstermektedir. Sıcaklığın fazlaca yükseltildiği durumlarda fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon olayı tersinmez olarak gerçekleşmektedir (Kızılkaya, 2011).



Şekil 2.8. Adsorban ile adsorblanan arasında gerçekleşen kimysal adsorpsiyonun temsili resmi (Çırakoğlu, 2008)

2.5.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyon yada moleküllerin, bir adsorban üzerine elektriksel kuvvetlerin yardımıyla tutunmasına elektrostatik adsorpsiyon denir. İyon değişimi de bu sınıfa dahil edilmektedir. Burada zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Negatif yüklü katı parçacıklar ile pozitif yüklü iyon yada moleküller arasındaki elektriksel çekim kuvvetleri, difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltıp adsorpsiyon verimliliğini arttırır (Sawyer vd., 1978).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 2.11 'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Kriterler	**Fiziksel Adsorpsiyon**	**Kimyasal Adsorpsiyon**
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Adsorplayıcı -adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında gerçekleşir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir ve her ikili arasında gerçekleşmez.
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık artışı ile azalır.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan Kuvvetler	Van der Walls Kuvvetleri	Kimyasal Bağ kuvvetleri
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesinde olup, düşüktür (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup,yüksektir.(10-100 kkal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey Örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	Tek tabakalı adsorpsiyondur.
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma ısıları mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Tersinirlik ve Desorpsiyon	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğunlukla tersinmezdir,desorpsiyonu zordur.
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.3.2.1. Yüzey Alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbentin yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır (Etci, 2008).

2.3.2.2. pH

Ortamın pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH 'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi adsorpsiyonu etkiler. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorblanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Paul, 1999).

2.3.2.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir (Etci, 2008).

2.3.2.4. Karıştırma Hızı

Adsorblama hızı, adsorblama işleminin gerçekleştiği ortamın karışma hızına bağlı olarak değişmektedir. Adsorblama hızı, çözelti içinde hareket eden veya yayılan moleküllerin hızına ve adsorbatın gözeneklerine ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır. Adsorblama sırasında çözelti içerisindeki adsorbant ve adsorbat moleküllerin sabit durması çökmeye yol açabilir ve adsorblama hızını ve miktarını azaltabilir. Yüksek hızda ve devamlı olarak karıştırılan çözeltinin içerisindeki moleküllerin adsorbantın yüzeyine temas etme oranı daha fazla ve gözeneklerine girme olasılığı daha yüksektir (Paul, 1999).

2.3.2.5. Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorblama hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden biriside temas süresidir. Adsorblama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorblama miktarında bir artış

beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorblama dış yüzey yerine adsorbatın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorblamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbantlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorblama hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük yada çok olan adsorbantlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu, 2000).

2.3.2.6. Başlangıç metal derişimi konsantrasyonu

Adsorpsiyon hızı, çözünen maddenin ortamdaki derişimiyle orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorblanan madde miktarı da hızla artar ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimdeki artış adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur. Kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir (Kızılkaya, 2011).

2.3.2.7. Adsorban Türü ve Miktarı

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak uygun adsorban seçiminde katı adsorbanın bir takım özellikleri bünyesinde bulundurması gerekmektedir. Bu özellikler adsorban maddenin, ekonomik olarak maliyetinin düşük olması, yüksek yüzey alnına sahip olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, adsorbanın ve adsorplanan maddenin geri kazanımının yüksek olması, adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olması, ağır metal iyonlarını adsorplama yeteneği bilinen karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarca zengin olması, saflık derecesinin yüksek olması şekline sıralanabilmektedir (Yıldırım, 2010).

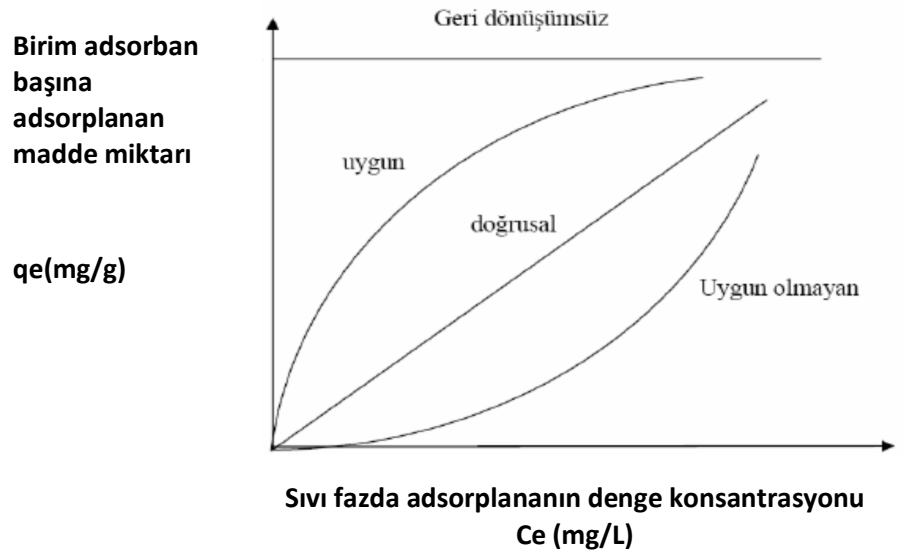
Kullanılacak olan katı adsorbentin miktarı (dozu) işlem koşullarına göre deneysel olarak belirlenir. Kullanılan adsorbanın miktarına paralel olarak metal iyonlarının tutunacağı yüzey alanının büyümesi ve fonksiyonel grupların sayısında artış olması nedeniyle, adsorplanan metal miktarında artış olması beklenmektedir (Çay, 2003).

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanır. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki bağıntı "adsorpsiyon izotermi" olarak tanımlanmaktadır (Akikol, 2005). Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon prosesinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izotermleri adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif etmektedir ve bu nedenle adsorbanların optimizasyonları için önemli ve gereklidir (Kızılkaya, 2011).

Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilir. Bu şekilde elde edilen izoterm üç tipte olabilir (Şekil 2.8) (Webr, 1972).

Birinci tipteki izotermler dışbükey (konveks) şeklinde olan izotermlerdir. Bu izotermde bir adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar. Bu tip adsorpsiyona uygun adsorpsiyon denir (Şekil 2.9) (Weber, 1972).



Şekil 2.9. Adsorpsiyon izoterm eğrisi

İzoterm dış bükey (konkav) şeklinde olduğu zaman adsorpsiyon uygun değildir ve bu izoterm üçüncü tip izoterm olarak adlandırılır (Şekil 2.8) (Webr, 1972).

Eğer adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu sıvı fazdaki bir adsorplanan maddenin denge konsantrasyonun ile doğrusal olarak artıyorsa,izoterm doğrusal izoterm olarak adlandırılır.Buna ikinci tip izoterm de denir (Webr, 1972).

Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı, ortamda bulunan adsorbatın derişimi ile artmaktadır. Sabit ortam koşullarında **qe** (birim adsorban üzerinde biriken madde miktarı) ile **Ce** (çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntıları adsorpsiyon izotermlerini tanımlamaktadır (Yılmaz, 2007).

Adsorpsiyon miktarı **qe**, gram (gr) adsorban başına adsorplanan adsorbatın miligram (mg) değeridir ve birimi **mg/gr**'dır. Adsorpsiyon miktarı denklem (2.1), (2.2), (2.3) ile hesaplanmaktadır (Kayacan, 2007).

Dengede:

Adsorban üzerinde adsorplanan miktar = sıvıdan ayrılan miktardır.

$$\mathrm{qe}.\mathrm{M} = (\mathrm{Co} - \mathrm{Ce}).\mathrm{V} \tag{2.1}$$

$$\mathrm{qe} = \frac{\text{adsorplanan kütle}}{\text{adsorban kütlesi}} = \frac{\mathrm{X}}{\mathrm{M}}\,\mathrm{mg/gr} \tag{2.2}$$

$$qe = \frac{(\mathrm{Co}-\mathrm{Ce})*\mathrm{V}}{\mathrm{M}} \tag{2.3}$$

Bu eşitlikte ;

qe =Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı(mg/gr)

$\mathbf{C_o}$ = Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

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

V= Çözeltinin hacmi (L)

M= Adsorban Kütlesi (gr)

Adsorpsiyonlarda, qe değerinin büyük olması, adsorbanın adsorplama kapasitesinin büyük olması anlamına gelmektedir (Kayacan,2007). Denge durumunu açıklığa kavuşturmak için bir çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Genel olarak aşağıda sıralanan adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır (Yılmaz, 2007).

- Langmuir izotermi
- Freundlich İzotermi
- Temkin İzotermi

2.3.3.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) 1916 yılında kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözelti ortamından adsorpsiyon içinde geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 2003).

Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir. Langmuir tarafından oluşturulan bu izoterm denklemi çeşitli varsayımlar yapılarak geliştirilmiştir. Bu varsayımlar aşağıda belirtilmiştir (Yıldırım, 2010).

- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu (sıvının derişimi) ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır.
- Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır, bu anlamda da bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorplanan moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon tersinirdir (Desorpsiyon). Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin genel denklemi (2.4)' deki gibi ifade edilir (Yıldırım, 2010).

$$qe = \frac{qm.b.Ce}{1+b.Ce} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte,

qe : Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/gr adsorbent),

qm : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/gr),

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

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

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali (2.5) eşitliğinde gösterilmektedir.

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm.b} + \frac{Ce}{qm} \quad (2.5)$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere göre $(\frac{Ce}{qe})$ değerlerine karşı **Ce** değerleri arasında çizilen doğrudan yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri **qm** ve **b** sabitleri hesaplanmaktadır.

$(\frac{Ce}{qe})$ 'nin **Ce** ' ye karşı çizilen grafikte düz çizginin eğimi $\frac{1}{qm}$ 'i ve y eksenini kestiği noktada $\frac{1}{qm.b}$ 'i vermektedir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin elverişliliğini bulmak için boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L değeri (2.6) denklemi ile hesaplanır (Kayacan, 2007).

$$R_L = \frac{1}{1+b.Co} \quad (2.6)$$

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.3.3.2. Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülenin tersine ideal, temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından geliştirilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon verileri çoğunlukla Freundlich adsorpsiyon izotermine uyar. Freundlich izotermi de Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundliche göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir, yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından meydana gelmektedir (Kayacan,2007; Çırakoğlu, 2008)

Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2.7).

$$\mathrm{qe} = K_f . \mathrm{Ce}^{1/\mathrm{n}} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte,

Ce =Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

qe = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

$\mathbf{K_f}$ =Adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır) (L/gr)

n = Adsorplama yoğunluğu (şiddeti) (Birimsiz)

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek; (Denklem 2.8)

$$\log qe = \log K_f + \frac{1}{n}.\log Ce \quad (2.8)$$

ifadesi elde edilir**.** **log qe**'nin **log Ce**' ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle doğrusal bir eğri elde edilerek $\mathbf{K_f}$ ve **n** sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\mathbf{\log K_f'}$ yi ve doğrunun eğimi ise **1/n**'i vermektedir (Kayacan,2007).

2.3.3.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkin izotermi (2.9) eşitliği ile ifade edilebilir (Bozkan, 2012).

$$qe = \frac{RT}{b}.\ln(a_t.Ce) \quad (2.9)$$

Temkin izoterminin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2.10).

$$qe = \frac{RT}{b}\ln a_t + \frac{RT}{b}\ln Ce \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte

$\frac{RT}{b} = K_T$ şeklinde tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir (Denklem 2.11).

$$qe = K_T.\ln a_t + K_T.\ln Ce \quad (2.11)$$

qe değerleri **lnCe** ' ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrudan $\mathbf{a_t}$ ve $\mathbf{K_T}$ sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\mathbf{K_T}\,\mathbf{lna_T}$ 'ı ve eğimi ise $\mathbf{K_T}$ 'yi vermektedir (Kayacan,2007).

.

Bu eşitlikte

Ce :Denge konsantrasyonu(Çözeltide adsorblanmadan kalan metal derişimi) (mg/L)

$\mathbf{K_T}$: Temkin izoterm sabiti (L/mg)

R : Gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

$\boldsymbol{a_t}$:Toth sabiti (L/g) 'dır.

2.3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun içinde olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi belirlenir. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Wastewater Engineering, 2003).

Adsorpsiyon kinetik verilerin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modeller olarak Lagergen kinetik modeli (yalancı birinci dereceden kinetik model), yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi düfüzyon modeli kullanılmıştır.

2.3.4 .1. Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo -First Order) Kinetik Model

Lagergen, katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden bir eşitlik önermiştir. Lagergen eşitliği, sıvı faz adsorpsiyonu reaksiyon kinetiğinde en yaygın kullanılan hız eşitliğidir (Bozkan, 2012).

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli genel olarak (Denklem 2.12)' deki gibi ifade edilir (Etci, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(qe - qt) \qquad (2.12)$$

Yalancı birinci dereceden kinetik modelinin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2.13).

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{k_1}{2{,}303}.t \qquad (2.13)$$

log(qe − qt) 'nin **t** 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesi ile doğrusal bir eğri elde edilerek k_1 ve qe sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası logqe'yi ve eğimi ise k_1 'i vermektedir.

Bu eşitlikte,

qe: denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$\mathbf{q_t}$: herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$\mathbf{k_1}$:hız sabiti (dak^{-1})

t : Temas süresi

2.3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo -Second Order) Kinetik Model

İkinci derece kinetik model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın adsorbent ile çözünen arasında değerlik elektronu alışverişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimsayal sorpsiyon olduğudur.

Yalancı ikinci dereceden kimyasal sorpsiyon kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir (Denklem 2.14) (Ho, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2.(qe - q_t)^2 \qquad (2.14)$$

eşitlik integre edildiğinde aşağıdaki ifade elde edilir (Denklem 2.15).

$$\frac{1}{qe - q_t} = \frac{1}{qe} + k_2.t \qquad (2.15)$$

Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2.16).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 . q_e{}^2} + \frac{1}{qe} t \qquad (2.16)$$

Bu eşitlikte $h = k_2 qe^2$ şeklinde tanımlanabilir.

$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q_t}}$ 'nin $\mathbf{t}$'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesi ile doğrusal bir eğri elde edilerek $\mathbf{k_2}$ ve $\mathbf{qe}$ sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{k_2 . qe^2}}$ ve eğimi ise $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{q_e}}$'i vermektedir.

Bu eşitlikte;

qe: denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (teorik değer) (mg/g),

$\boldsymbol{q_t}$: herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$\mathbf{k_2}$: hız sabit (g/mg.saat)

t = Herhangi bir andaki adsorpsiyonun zamanı (saat)

h: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.saat)' dır.

2.3.4.3. Partikül İçi Difüzyon Model

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir.Aşağıdaki gibi ifade edilir (Denklem 2.17) (Bozkan, 2012).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \qquad (2.17)$$

Bu eşitlikte

$\mathbf{q_t}$: Birim zaman üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

$\mathbf{k_i}$: Partikül içi difüzyon sabiti (mg/g.dakika^2)

C : Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

$\mathbf{q_t}$ 'nin $\mathbf{t^{1/2}}$'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesi ile doğrusal bir eğri elde edilerek $\mathbf{k}$ ve $\mathbf{C}$ sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası **C**' yi ve eğimi ise $\mathbf{k_i}$ 'i vermektedir.

2.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel ve kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler (Kayacan, 2007).

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına "ısı kapsamı" yada "entalpi" denir (ΔH^o). Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder (ΔS^o). Denge halinin ve istemliliğinin derecesinin ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir. (ΔG^o) (Kayacan, 2007).

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi başka bir deyişle adsorpsiyon sırasında Gibbs serbest enerjisi (ΔG^o), entalpi (ΔH^o) ve entropi (ΔS^o) değişimleri katı-sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinin, yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının kilit noktasıdır. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Denklem 2.18) (Kayacan, 2007).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (2.18)$$

$\mathbf{\Delta G^o}$ = Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$\mathbf{\Delta H^o}$ = Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\mathbf{\Delta S^o}$ = Standart Entropi değişimi (kJ/molK)

T = Mutlak Sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c aşağıdaki ifade ile bulunur (Denklem 2.19) (Kayacan, 2007).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \qquad (2.19)$$

Bu eşitlikte,

$\mathbf{K_c}$ = Adsorpsiyon denge sabiti

$\mathbf{C_a}$ = Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

$\mathbf{C_e}$ = Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$$\Delta G^o = -RT\ln K_c \quad (2.20)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.21)$$

Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile Van't Hoff eşitliği elde edilir (Denklem 2.22)

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^O}{R} - \frac{\Delta H^O}{RT} \quad (2.22)$$

R = İdeal gaz sabiti (8,314J/mol.K)

Van't Hoff eşitliği kullanılarak, $\mathbf{\ln K_c}$ değerinin $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}}$ ' değerine karşı değişiminin grafiğe dökülmesi ile doğrusal bir eğri elde edilerek ΔH^o ve ΔS^o hesaplanmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası ΔS^o 'yi ve eğimi ise ΔH^o 'i vermektedir (Goswami ve Gosh, 2005).

ΔH^o 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değeri ise endotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Genel bir ifade ile kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^o negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz yani ΔG^o sıfırdır (Goswami ve Gosh, 2005).

ΔG^o'nin pozitif olması ise serbest enerjinin artacağı anlamına gelir.Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir (Goswami ve Gosh, 2005).

$\Delta G^o < 0$ ise reaksiyon kendiliğinden oluşur

$\Delta G^o = 0$ ise sistem dengededir

$\Delta G^o > 0$ ise reaksiyon kendiliğinden oluşmaz.

ΔS^o'in negatif değeri ise adsorban-sıvı faz ara yüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS^o'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını işaret etmektedir (Kayacan, 2007).

2.4. Zeolitler

Zeolitler K, Na, Ca, Mg gibi alkali ve toprak alkali elementleri içeren sulu alüminosilikatlardır. Zeolit mineralleri birbirleriyle ilişkili katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulan ve birbirine bağlı boşlukların çevrelediği kafes sisteminde bir yapıya sahiptirler. Zeolit; volkanik camlar ile gözenek sularının reaksiyona girmesinden ve önceden var olan feldispatların, gözenekli kristalin, killerin ve biyojenik silisyumun başkalaşması ile oluşurlar. Zeolit grubu mineraller, doğal olarak meydana gelmiş olan 40'dan fazla mineral türünü kapsamaktadır ve silikat içeren minerallerin en geniş grubu olma özelliğini taşımaktadır. Bir zeolit mineral tipinin kimyasal yapı bileşimi aşağıdaki gibidir (Deniz,2010).

$$M_{2/n}O.Al2O3XSiO_2.YH2O$$

Burada,

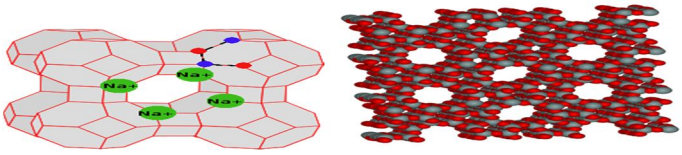
M: herhangi bir alkali katyonu (Na^+,K^+,Li^+ veya toprak alkali Ca^{++},Mg^{++},Ba^{++},Sr^{++})

n: katyonun değerliliği

X: 2'den 10'a kadar değişebilen sayılar

Y : 2'den 7'ye kadar değişebilen sayılardır (Karakaya, 1994).

Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 yada AlO_4 dört yüzlüsüdür. Bu dört yüzlülerin değişik şekilde uzayda birleşmelerinden zeolitin gözenek kanalları içeren kristal yapısı meydana gelir. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden daha çok olan silisyum ve alüminyum iyonu ve 4 köşesinde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4; alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan, bir silis iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliliğini karşılar. Bunun sonucunda her oksijen iyonunun -1 değerliliği kalır ve başka bir silisyum iyonu veya alüminyum iyonu ile birleşebilir. Bu şekilde dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden, zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur Şekil (2.5) (Breck,1984).



Şekil 2.10. Zeolitte bulunan kanallar

2.4.1. Zeolitlerin Oluşumu

1960 ' lardan önce zeolit mineralleri asıl olarak bazalt, andezit ve diğer volkanik kayalarda, hidrotermal damar ve oyuklarda bulunmakta idi. Bu oyuklarda bulunan zeolitlerde çok iyi şekillenmiş kristaller bulunmaktaydı. Fakat bu oyuk ve boşlukların çok küçük boyutta olmaları, burada bulunan zeolitlerin kaynak olarak kullanımını engellemektedir. Daha sonraki yıllarda ilk olarak Japonya'da daha sonra Amerika ve Avrupa ülkelerinde zeolitlerin geniş dağılımının asıl sedimanter kayaçlarda olduğu saptanmıştır. Dokuz tip zeolit sedimanter kayalarda meydana gelir. Bunlar analzim şabazit, klinoptilolit, eiyonit, ferrit, höylandit, laumontit, mordenit ve filipsittir (Tsitsishvili ve Andronikashivili, 1992; Kogel, 2006).

Zeolit; volkanik cam, kristalin ve kristalin olmayan killer, feldispat, feldispatoyid ve hatta zeolitin kendisi gibi bir çok minerallerden oluşmaktadır (Tsitsishvili ve Andronikashivili, 1992).

Zeolitler bir çok tipteki kayalarda ve farklı jeolojik zaman aralıklarında meydana gelmiştir. Zeolitlerin oluşum ortamları üzerine yapılan ilk çalışmalar bunların tuzlu alkali göller, alkali topraklar ve kara yüzeylerinde, derin deniz tortulları, düşük sıcaklıkta açık hidrolojik ve jeotermal sistemlere bağlı olduğunu göstermiştir (İleri, 1978).

Zeolitler katı maddeler ile gözenek sularının reaksiyona girmesi ile oluşurlar.Genellikle katı madde volkanik camlardır. Diğer katı maddeler gözenekli kristalin killer, montmorilllonit, yaşam kökenli silisyum ve quartzdır (Sand ve Mumpton, 1976). Bunun dışında enderde olsa kil mineralleri, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler. Zeolitin türü ve miktarı öncelikle ana kayanın yapısının ve kompozisyonunun, çatlak suları, yaş ve sıcaklığın kompozisyonunun bir fonksiyonu olarak değişir (İleri, 1978).

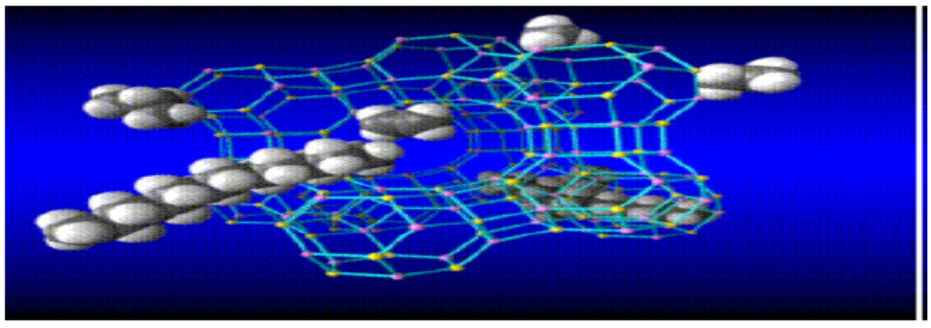
2.4.2. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri

Zeolitik tüfler düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı, sağlam yapılıdırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılabilirler. Zeolitlerin boşluk boyutları ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri önemli fiziksel özelliklerini oluşturur. Genelde renksiz kristal tuzları halinedirler. Zeolitler iki kristalin birleşmesi ile tanımlanırlar. Bazı zeolitler çapraz

şekillenmiş ikizler şeklinde görülür. Bu ikiz yapı genellikle şabazit kristallerinde görülür (Dikmen, 2008).

Zeolitlerin yoğunlukları, yapılarında bulunan katyona göre farklılık gösterir ve genellikle 1,9-2,3 g/m^3 arasında değişmektedir. Adsorban olarak kullanılan zeolitlerin yüzey seçiciliği Si/Al oranına dayanmaktadır. Alüminyum ağırlıklı zeolitler tercihen kuvvetli polar molekülleri adsorplamaktadır. Yapıda silisyum içeriğinin artması ile hidrofibik karakter ortaya çıkmaktadır. Hidrofilik davranıştan hidrofobik davranışa geçiş Si/Al oranına dayanmakta olup, bu oran bu geçiş için 20'dir (Dikmen,2008).

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biride bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Mikro pencerelerle birleşerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su, zeolitler ısıtıldığında uzaklaşır. Genelde, 350-400 ^oC' de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler silika jel, aktif karbon ve alümina vb. mikro gözenekli yüzey soğuruculardan farklı olarak homojen bir mikropencere yada kanal giriş çapına sahiptir. Bundan dolayı bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar bu pencereden geçemeyecek ve bu yapının dışında kalacaklardır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitlere, "moleküler elek " de denilmektedir (Şekil 2.6) (Deniz,2010).

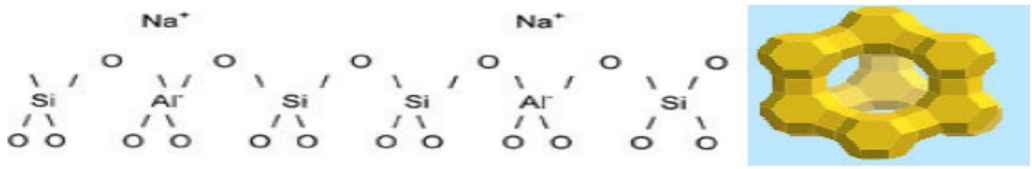


Şekil 2.11. Zeolit kanalları içerisinde moleküllerin geçişi (Breck, 1974)

2.4.3. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri

Sulu alüminosilikat mineralleri olan zeolitler, kuvars ve feldispat gibi tektosilikat ailesinin bir üyesidir. Zeolitler kimyasal yapı olarak piramit şeklinde alüminyum ve silisyum bağ ile veya tekdüze delikli bir sünger malzemesine benzeyen

açık kanalların oluşturduğu bir ağ içerisinde bağlanmış dört yüzlü moleküllerden oluşmaktadır. Bu moleküllerin üç boyutlu kafes sistemi bütün köşelerde güçlü olarak bağlanmış [SiO_4] ve [AlO_4] dört yüzlülerini içerir (Şekil 2.7). Bu dört yüzlülerin açık boşluk ve kanal sistemleri değişebilir katyonlarla dengelenen negatif yüklere sahiptirler (Dikmen, 2008).



Şekil 2.12. SiO4 yada AlO4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi

Zeolitlerde değişebilir özellikte en yaygın katyon; sodyumdur. Bu ve diğer değişebilir katyonlar kanallar içerisinde zayıf bağlarla bulunduklarından daha yüksek değerlikli veya zeolit tarafından seçiciliği daha yüksek iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu esnada tutulan katyonların özellikleri zeolit yapısındaki kanal açıklığını önemli ölçüde etkiler. Zeolitlerin bir çoğunun kanal genişlikleri bir kaç Angström boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyon yada moleküllerin yer alabileceği boşluk miktarı toplam hacminin %20-50' si arasında değişmektedir. Bu nedenle zeolitlerin bir çoğu ticari adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılırlar. Bazı doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri çizelge 2.6 'de verilmiştir (Dikmen, 2008).

Zeolitlerde adsorpsiyon ve iyon değişiminde önemli yapısal özelliklerden birisi olan gözenek boyutu zeolit türlerine göre farklı değerlerde olmaktadır. Diğer taraftan, zeolitlerin gözenek çapları dışardan yapıya bazı katyonların kazandırılması ile değişebilir. Bu değiştirilebilme olanakları, zeolitlerin önemli kimyasal özelliklerinden birisidir. Buna örnek olarak; seyreltik derişimlerde asitler ile zeolitlerin yıkanması malzemedeki kalsit gibi bazik kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlar. Böylece zeolitin yapısındaki değişebilir iyonlar ile sıvı fazdan giderilecek iyonların teması arttırılmış olur. Ayrıca zeolitlere Na^+ ve NH^4 iyonları ile homojenik olarak ve sıvı fazdaki iyonlarla daha kolay değişebilir iyonlar kazandırarak değişim kapasitelerinin arttırılması söz konusu olabilmektedir (Semmens ve Seyfarth,1978).

Çizelge 2.5. Doğal Zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri

Zeolit Türü	Kristal	Kimyasal Bileşim	Özgül Ağırlık(g/cm^3)
Analsim	Kübik	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}).16H_20$	2,24-2,29
Filipsit	Ortorombik	$(NaK)_{10}(Al_{10}Si_{22}O_{64}).20H_20$	2,15-2,20
Klinoptilolit	Monoklinal	$(Na_3.K_3)(Al_6Si_{30}O_{72}).24H_20$	2,16
Stilbit	Monoklinal	$Ca_5(Al_{10}Si_{26}O_{72}].28H_20$	2,10-2,20
Erionit	Hekzagonal	$(Ca,Na,K)_9(Al_9Si_{27}O_{72}].27H_20$	2,02-2,08
Fojasit	Kübik	$Na_{58}(Al_{58}Si_{34}O_{384}).24H_20$	-
Mordenit	Ortorombik	$Na_8(Al_8Si_{40}O_{96}).24H_20$	2,12-2,15
Natrolit	Ortorombik	$Na_{16}(Al_{16}Si_{24}O_{80}).16H_20$	2,20-2,26
Şabazit	Pesudokübik	$(CA_{0,5}Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}].12H_20$	2,0-2,2

2.4.4. Zeolitlerin Kullanım Özellikleri

2.4.4.1. Zeolitlerin İyon Değiştirme Özelliği

Zeolit yapısındaki kanallara giren Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba gibi alkali ve toprak alkali katyonlar iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olduklarından zeolitin içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler etkin iyon değiştirici olarak kullanılabilirler.İyon değiştirme kapasitesi temel olarak zeolit yapısı içinde bulunan Al miktarının bir fonksiyonudur ve Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacaktır. Elektriksel nötralizasyon için yapının ihtiyaç duyduğu alkali ve toprak alkali atomu sayısı artacaktır. Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi, katyon türlerinin cinsine, boyutuna, yüküne, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine, sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne bağlıdır (Çizelge 2.8)(Ming ve Mumpton,1989).

Çizelge 2.6. Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri (Dikmen, 2008)

Zeolit	İyon Değişim Kapasitesi
Analsim	450
Şabazit	400
Höylandit	330
Stilbit	320
Foyasit	390
Mordenit	230
Natrolit	530

2.6.4.2. Zeolitlerin Adsorplama Özellikleri

Zeolitlerin yapısında boşluk ve gözeneklerin boyutu kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır.Silisyum -oksijen-alüminyum atomlarının oluşturduğu halkalı yapılar gözenekleri oluşturur ve bu gözeneklerin boyutu halkalardaki atom sayılarına bağlıdır.Zeolitlerin Si/Al oranı adsorpsiyon kapasitelerini etkiler.Yapıda bulunan silisyum atomlarının alüminyum atomlarına oranı 1 olduğunda katyon değişim sonuçları maksimum değerdedir.Si/Al oranı ne kadar düşükse zeolitin adsorblama kapasitesi o kadar yüksektir (Çizelge 2.8) (Breck,1984).

Zeolitlerde adsorplanma olayı ;bir yüzeye tutunma olarak değil, bir boşluğu (mikrogözeneklerin) doldurma şeklinde düşünülebilir. Çünkü zeolit kristalinin dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapı içerisindeki gözenekleri dolduran molekül miktarının yaklaşık % 1'i kadardır (Townsend, 1980).

Çizelge 2.7. Bazı zeolitlerin Si/Al oranları

Zeolit	Genel formül	Katyon	Si/AlOranı
Klinoptilolit	$Na_6Al_6Si_{30}O_{72}.24H_20$	Ca,Na,K	2,7-5,3
Eriyonit	$Na_2K_2Mg_{0,5}Ca_2Al_9Si_{27}O_{72}.27H_20$	Na,K	3-4
Flipsit	$K_2Ca_{1,5}NaAl_6Si_{10}O_{32}.12H_20$	K,Ca,Na	1,3-2,9
Mordenit	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96}.24H_20$	Ca,Na	4,4-5,5
Analsim	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}.10H_20$	Ca,K	1,4-2,8
Ferrierit	$NaCa_{0,5}Mg_2Al_6Si_{30}O_{72}.20H_20$	Na	2
Şabazit	$Ca_2Al_4Si_8O_{24}.10H_20$	K,Mg	3,2-6,2

2.4.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme,adsorpsiyon ve buna bağlı olarak moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur (Gülen ve ark., 2012).

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri ve bir kaçının kullanıldığı alanlar: Kirlilik kontrolü, enerji, tarım ve hayvancılık, madencili - metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (DPT, 2001).

2.4.5.1. Kirlilik Kontrolü

Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sudaki radyoaktif atıkların tutulmasında atık sulardaki metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin tutulmasında, baca gazlarının adsorplanmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır (Gülen ve ark.,2012).

2.4.5.1.1. Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi

Radyoaktif atıkların temizlenmesi nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr_{90}, Cs_{137}, Co_{60}, Ca_{45} gibi izotoplar zeolitlerle tutulabilmektedir. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar zeolitlerle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeni ile klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır (Karakaya, 1994).

2.4.5.1.2. Atık Suların Temizlenmesi

Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedir. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da şehir ve endüstriyel atık suların çoğunluğu klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir (Karakaya, 1994).

2.4.5.1.3. Çöp Deponi Alanları

Düzenli çöp deponi alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapıda olması istenir. Bunun için genellikle geçirgenliği az olan killer kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeni ile sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar bentonit türü killerle

klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmaları hem zemin kararlılığına olumlu etki yatığı hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit, sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak filtre görevi görmektedir (Anonim, 2013).

2.4.5.2. Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan aynı zamanda geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler kömür gazlaştırmada, azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gaz saflaştırmada karbondioksitin uzaklaştırılmasında güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır (Gülen ve ark., 2012).

2.4.5.3. Tarım ve Hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu giderilmesi, içeriğinin kontrol edilmesi ve asitlik volkanik toprakların pH'ının yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.Ayrıca bunun yanında doğal zeolitler gübreleme ve toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı olarak, tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak, besicilkte hayvan yemi katkı maddesi olarak organik atıkların muamaelesinde su kültürü uygulamalarında kullanılmaktadır (Gülen ve ark., 2012).

2.4.5.4. Maden ve Metalürji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren maden-metalürjik faaliyetlerden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak artırılabilmektedir (Gülen ve ark., 2012).

2.4.5.5. Zeolitlerin Adsorban Olarak Kullanılması

Zeolitlerin toplam hacimlerinin %50'sine varan boşluk hacimleri ve toplam yüzey alanlarının %90'na yaklaşan geniş iç yüzey alanına sahip olmaları adsorban olarak yüksek kapasiteli olmalarına neden olmaktadır.Ayrıca diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında kristal yapılarındaki dolayısıyla kanal gözenek kanallarındaki düzenlilik zeolitlerin bir avantajıdır (Breck, 1984).

Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir özelliği adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitler, adsorpsiyon izotermlerinin basınç ile lineer olarak değişmemesinden dolayı, soğutulduklarında düşük kısmi basınçlarda dahi önemli miktrda su adsorplayabilmekte, ısıtıldıklarında ise yüksek basınçlarda bile adsorpladıkları suyu büyük oranda desorplayabimektedirler. Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanıldıkları alanları 2 grupta toplamak mümkündür (Çizelge2.10) (Öztekin, 2009).

2.4.5.6. Zeolitlerin Katalizör Olarak Kullanılması

Geniş yüzey alanları, kristal yapılarında ve dolayısıyla gözenek yapılarındaki belirlilik ve düzenlilik, zeolitleri katalitik uygulamalar içinde çekici kılmaktadır. Zeolit katalizörlerinin başlıca uygulama alanları: Parçalanma, izomerleşme, alkillenme, hidrojenleşme, NO_x indirgenmesi ve metil alkolden benzin eldesinde kullanılmaktadır. (Breck, 1984)

2.4.5.7. Diğer Kullanım Alanları

Zeolitler, kağıt, inşaat, sağlık, deterjan sektörü gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Zeolitler kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak, inşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerinde kullanılmaktadır (DPT, 2001).

Çizelge 2.8. Zeolitlerin adsorplama alanında başlıca uygulamaları (Öztekin, 2009)

A-Arıtma (Saflaştırma) İşlemleri	B-Ayırma İşlemleri
1.Kurutma • Doğalgaz • Parçalanma ürünü gazlar • Çift camlı Pencereler • Soğutma Sistemleri 2.CO_2 tutulması • Doğalgaz • Havanın sıvılaştırmayla ayrılması 3.Kükürt bileşiklerinin ayrılması • Doğalgaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının tatlılaştırılması 4.Çevre Kirliliğinin Önlenmesi 5. Sulardan amonyak ve ağır metallerin uzaklaştırılması	1.Normal • Parafin -izoparafin ayrılması 2.Ksilenin ayrılması 3.Olefinlerin Ayrılması 4.Havadan Oksijen ve azot eldesi 5.Şekerlerin Ayrılması

2.4.6. Şabazit

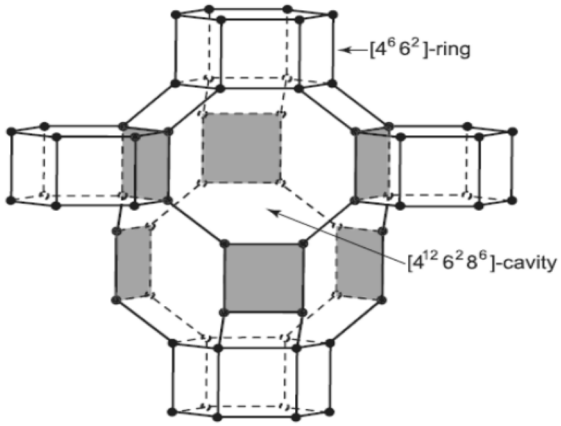
Şabazit ismi, Orpheus'a (Thrakia kralı Oiagros'un oğlu ve Yunanlıların efsanevi Şairi) atfedilmiş olan Peri lithos şiirinde sözü geçen bir taşın eski Yunancadaki chabazios,chalazios yada kahalazios isminden gelmektedir (Çelik, 2011).

Şabazit, zeolit grubuna ait 48 mineralin en önemlisidir. Saflık ve boyut olarak, dünyada bilinen tek yatak Bowie'de yer almaktadır. (Arizona-ABD, GSA Resources, Inc.; rezerv: 796,000 ton; ortalama tabaka kalınlığı 20 cm'dir, 280 km^2'lik alanda yaklaşık 3000 adet sondaj yapılmıştır). Bulunduğu bölgeler: Poona, Hindistan; Berufjord, İzlanda; Columbia Co., Oregon, Passaic Co., New Jersey, Yellowstone Park, ABD; Cumberland Co., Nova Scotia; Yeni Zelanda, Rhineland, Almanya ve İsviçre, İtalya, Eski Rusya, Tanzanya (MTA,2006). $(CA_{0,5}Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}].12H_20$ ideal kompozisyonuna sahip şabazit yaygın olarak bilinen doğal zeolit türlerinden biridir. Çöküntü halinde oluşabilir, fakat aşınma ve yüzey şartlarında kristalizasyonun olmadığı bilinmektedir ve derin denizlerde bazaltlara (Mafik volkanik kayaç) eşlik eder, bundan dolayı hidrotermal orjinlidir (Zema ve ark., 2008).

Kristal yapısı ilk olarak Dent ve Smith ve Nowacki ve ark. tarafından belirlenen ABC sırasında 6- üyeli paralel çift halkaların (D6R) oluşturduğu kümelerden oluşmuştur. D6R birimleri 4 -üyeli halkalar ile birbirine bağlıdır ve çatı yapısı her biri 8- üyeli halkalar tarafından oluşturulan 6 pencerenin yer aldığı büyük, elipsoidal yarıklar içerir. Genelde şabazitin morfolojisi oldukça basittir, birim hücrenin şekline uyumlu olarak genellikle kübik rombohedral olarak bulunmuştur (Özçelik, 2011).

Şabazitin alüminosilikat çatı yapısı çift 6-halka'dan ($[4^6 6^2]$ halkalar) meydana gelmiştir ve bundan dolayı birim hücre başına bir $[4^{12}6^2 8^6]$ boşluk oluşur. Her bir boşluk altı komşu $[4^{12}6^2 8^6]$ boşluğa 8- halka penceresinin paylaşılması ile bağlanır ve su molekülleri ve Ca^{2+}, Na^{+} gibi değişebilir katyonlar ile doludur (Özçelik, 2011).

Ca-Chabazite, K-Chabazite, Na-Chabazite, Sr-Chabazite türleri bulunmaktadır. Kuvars, kalsit, skolesit, apofillit, natrolit, höylandit, stilbit ve diğer zeolitlerle birlikte bulunur. Renksiz, beyaz, pembe, sarımsı, kırmızımsı ve kahverengi renklerinde bulunabilirler. $Ca_2Al_4Si_8O_{24}.13H_2O$ molekül formülüne sahip şabazitin kristal yapısı Rombohedral, pseudokübiktir. Özgül ağırlığı 2.0-2.2 g/cm^3 olan şabazit asit ile reaksiyona girmez (MTA, 2006).



Şekil 2.13. Şabazit'in kristal yapısı (Nakatsuka ve ark., 2007)

2.4.6.1. Genel Kullanım Alanları

2.4.6.1.1. Kurutma

Prosesten geçirilmiş susuz şabazit ürünleri 25°C %10 relatif nemlilikte suyun ağırlıkça minimum %15 'ini adsorbe etme kabiliyetine sahiptir. Bu özelliği dolayısıyla, nemli ortamlarda bulunan ekipman ve ürünlerin korunmasında kullanılan önemli bir mineraldir. Şabazit nemli ortamlarda kullanılan diğer koruyucu malzemeler olan silika -jel ve çeşitli killerle kıyaslandığında, ortamdaki nemi tamamıyla ve çok kısa sürede uzaklaştırma yeteneğine sahip olması bakımından, daha üstün kabiliyetli bir mineraldir. Özellikle ortamdaki nem ve proses sırasında açığa çıkan nemin yaratacağı korozyonlara karşı çeşitli motor sistemlerinde de kullanılmaktadır (MTA, 2006).

2.4.6.1.2. Isıtma-Soğutma Sistemleri

Soğurma esasına dayalı soğutma-ısıtma uygulamalarında, akışkan olarak freon (*chlorofluorocarbons*) yerine, su kullanılmaktadır. Isı kaynağı olarak, petrol, gaz, odun ve güneş enerjisinin kullanımının söz konusu olduğu bu tür sistemler, freon bazlı sistemlere göre çok daha verimli olmaları bakımından önem taşımaktadırlar. Bu tür uygulamalarda şabazit mineralinin kullanılması, şabazitin yüksek oranda soğurma ve salıverme kapasitesine sahip olması, maliyeti düşürmesi ve bozunmaya karşı dayanımı da dikkate alındığında; diğer sentetik zeolitlere göre önemli üstünlükler ve avantajlar sağlamaktadır (MTA, 2006).

2.4.6.1.3. Radyoaktif Atıkların Giderilmesi

Şabazitin en önemli uygulama alanlarından birisi de radyoaktif atıklar içerisinde yer alan Cs^{137} ve Sr^{90} gibi radyoaktif maddelerin bertaraf edilmesidir. Özellikle Sr90 için yüksek derecede selektif olan şabazit ürünleri, diğer doğal ya da sentetik zeolit ürünlerine göre, radyoaktif atıkların bertarafında çok daha etkilidir. İyon değiştirme reçineleri radyoaktif atıklarla ilgili uygulamalarda, radyasyonun reçinenin yapısında tahribat yapması nedeniyle kullanılamamaktadır (MTA, 2006).

2.4.6.1.4. İyon Değiştirme Uygulamaları

Şabazit ürünleri, sulu çözeltiler içindeki amonyum nitratın arıtılmasında kullanılır. Çözeltideki 2.3 meq/g ya da ağırlıkça % 9 oranındaki amonyum nitratı uzaklaştırabilme kabiliyetine sahiptir. Özellikle hidrometalurji uygulamalarında, çözeltide yer alan çeşitli metallerin kazanılmasındaki yeteneği oldukça üstündür. Çözeltide yer alan ağırlıkça % 21.9 gümüş, % 15.3 bakır ve % 2.8 oranlarındaki metallerin kazanılmasında etkili olduğu gözlenmiştir (MTA, 2006).

2.4.6.2. Ülkemizdeki Mevcut Durumu

MTA, 2007 yılında Ankara-Bala-Akvirançarsak civarında dünyada ikinci önemli rezerve sahip şabazit sahası tespit etmiştir. Elde edilen ilk verilere göre yaklaşık 100.000 ton rezerve sahip olduğu belirlenmiştir **(**Şahin, 2007**).**

Endüstriyel hammadde aramaları kapsamında; Orta Anadolu'da Ankara-Haymana-Bala ve Konya civarında yer alan gölsel havzalarda endüstriyel mineral kaynaklarının (evaporit tuzları, killer, zeolitler vd. ekonomik oluşumlar) araştırılmasına yönelik havza etütleri uygulanmaya konulmuştur (MTA, 2006).

2006 yılında gerçekleştirilen sondajlı çalışmalar ve maden jeolojisi araştırmalarından elde edilen ilk veriler ışığında; Ankara-Bala-Akvirançarsak K. yakın civarında, ABD'de (Arizona) işletilmekte olan "Bowie" sahasından sonra, ülkemizin ekonomik olarak değerlendirilebileceği düşünülen ilk önemli "ŞABAZİT (chabazite)" sahası keşfedilmiştir. Çeşitli endüstri kollarında önemli bir yer teşkil eden zeolit grubu mineralleri içerisinde ticari ve stratejik önemi en yüksek olan "ŞABAZİT" minerali özellikle petrol, doğal gaz, sıvı sanayi atıkları, atık sular, kullanma suları gibi hemen her türlü likit maddelerin arıtılmasında etkili olarak kullanılan bir hammaddedir (MTA, 2006).

Arıtma sistemlerinde kullanılan diğer doğal ve sentetik malzemelere göre daha üstün absorbsiyon ve iyon değiştirme kapasitesine sahip olması, özellikle radyoaktif Sr ve Cs izotoplarının bertaraf edilmesindeki üstün kabiliyeti nedeniyle de ayrı bir önem taşımaktadır. 2006 yılında yapılan maden jeolojisi ve sondajlı araştırmalar sonucunda keşfedilen bu saha ile ilgili olarak, elde edilen ilk veriler değerlendirilmekte, belirlenen "ŞABAZİT" oluşumlarının dağılımı, miktarı ve kullanımına yönelik olarak teknolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla laboratuvar araştırmaları sürdürülmektedir (MTA, 2006).

2.6. Literatür Çalışmaları

2.6.1. Doğal zeolitler ve şabazit

Şabazit, klinoptilolit, eriyonit, mordenit ve filipsit günümüzde ticari uygulamalara sahip zeolit mineralleridir. Bu zeolitler doğada oldukça bol bulunur ve iyon değişimi, adsorbans veya moleküler elek olarak kullanılmaya elverişlidirler (Kogel 2006).

$CA_{0,5}Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}].12H_20$ ideal kompozisyonuna sahip şabazit yaygın olarak bilinen doğal zeolit türlerinden biridir. Şabazitin sahip olduğu mükemmel iyon değişim özelliğinden dolayı ve endüstriyel ve teknolojik uygulamalar için incelenen ilk zeolitlerden biridir (Zema ve ark, 2008).

Doğal zeolitlerin iyon değiştirme ve özellikleri ısıl ve asit aktivasyonu yöntemleri ile daha da iyileştirilebilmektedir. Böylelikle zeolitlerin çeşitli ağır metallere karşı yüksek seçicilik gösterdiği bilinmekte olup, endüstriyel atık sulardan krom (VI), kadmiyum, bakır, kurşun, çinko, nikel gibi metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Dikmen, 2008).

Toprak ve Girgin (2000) tarafından aktifleştirilmiş Bigadiç klinoptiloliti ile deri sanayi atıksularından Cr (VI) 'nın giderilmesi konusunda çalışmalar yapılmış, iki farklı aktivasyon için 0,624 mg/g – 0,201 mg/g Cr (VI) giderilmesi elde edilmiştir.

İyon değiştirme kapasitesi 2,16-5,48 meq/gr zeolit, yoğunluk ise 1,99-2,3gr/cm^3, ısısal kararlılık klinoptilolit,şabazit ve analsimde yüksek, filipsitte orta,hölandit lömantit ve natrolitte düşüktür. Doğal zeolitler ve sentetik zeolitler için iyon değişim ve adsorpsiyon kapasiteleri Eriyonit > 13X>Şabazit>Klinoptilolit>Mordenit >3A>4A>5A (MTA, 2006)

Faghihion ve Bowman (2005) yaptıkları çalışmada normal şartlarda aktive edilmemiş klinoptilolitlerin krom tutma kapasitesinin düşük olmasından yola çıkarak klinoptilolite farklı metal katyonlar bağlayarak krom tutma çalışmaları yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir .

Ouki (1999) yaptığı çalışmada kurşun, kadmiyum, bakır, çinko, krom, nikel ve kobalt gibi karışık ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında iki doğal zeolit türü olan klinoptilolit ve şabazitin iyon değişimi ile uzaklaştırma performansı hesaplanmıştır. Klinoptilolit ve şabazit ile ağır metal gideriminde %99' a ulaşan arıtma verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada klinoptilolit ve şabazit'in ağır metaller için seçicilik sıralamasında klinoptilolit için Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni şabazit için Pb > Cd > Zn > Co > Cu > Ni > Cr olarak tespit edilmiştir.

Şabazit iyon değişim özelliklerinin çalışıldığı ilk zeolit türlerinden biridir.Ames (1961) tarafından yapılan deneyler sonucunda şabazitin katyon seçiciliğini; alkali metaller için Cs > K > Na > Li, toprak alkali metaller için Ba > Sr > Ca > Mg 'dir

Doğal bir zeolit olan klinoptilolitin ham ve islenmis formları ile Ni(II), Cu(II), Pb(II),Cd(II) metallerinin adsorpsiyonu çalısılmıs, baslangıç metal konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı ve adsorpsiyonun asidik ortamlarda azaldığı gözlenmistir. 10 mg/L giris metal iyonu konsantrasyonunda Cu(II) %78, Pb(II) %99 ve Ni(II) %18 civarında giderilmistir. Deneysel veriler en iyi Freundlich izotermine uyum sağlamıstır (Sprynskyy ve ark., 2006).

Alvarez-Ayuso ve Garcia-Sanchez (2003) tarafından yapılan çalışmada metal elektro kaplama atıksularında doğal ve sentetik olmak üzere iki farklı klinoptilolit ile adsorpsiyon yöntemiyle Cr, Ni, Zn, Cu, Cd giderilmesi incelenmiş ve en uygun adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir izotermine uyduğu saptanmıştır.

Şabazit ve klinoptilolit nükleer atıkların depolanması için mühendislik yapılarda işlenmesi, tutulması ve kontrol altına alınmasında kullanılır. Sr^{90}, Cs^{137} ve diğer tehlikeli izotopları uzaklaştırmada mükemmel bir seçiciliğe sahiptir. Doğal zeolitler organik iyon değiştirici reçinelerden çok daha ucuzdur ve radyasyonu azaltmaya olan kabiliyeti çok daha fazladır (Kogel, 2006).

İtalya'nın Napoli kentindeki kayaçlardan elde edilen şabazit ve klinoptilolit nükleer atıklardan Cs^{137} ve $Sr^{90'}$un uzaklaştırılmasında kullanılır.Radyoaktif sezyum ve stronsiyum ile yüklenmiş olan zeolit mineralleri İtalyada 'ki güvenli yer altı bölgelerinde depolanır (Kogel, 2006).

Oter ve Akçay tarafından (2010) Pb^{+2}, Zn^{+2},, Ni (II)' Cu^{+2} iyonlarının karışık olduğu ve tekli olduğu çözeltilerden Pb^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni (II)giderimi üzerine Türkiye'den doğal bir klinoptilolit ile yapılan çalışmada temas süresi, çözelti pH'ı katı sıvı oranı ve giriş metal konsantrasyonu adsorpsiyon parametreleri metallerin her biri için belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pb^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2}, Ni (II)için sırasıyla 0,73; 0,251; 0,227 ve 0,173 meg/g bulunmuştur. Bunun yanında karışık çözelti içerisinde kapasite değerleri önemli bir şekilde azalmış Pb^{+2}, Zn^{+2},Cu^{+2},Ni (II)için sırasıyla 0,299; 0,108; 0,022 ve 0,017 meq/g 'dır. Bu çalışmada klinoptilolitin hem tekli hem de karışık çözeltide ağır metal seçicilik sırası $Pb^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2} >$ Ni (II) şeklindedir.

Payne ve Abdel - Fattah (2010) tarafından kurşun giderimi üzerine aktif karbon, doğal oluşumlu zeolitler (klinoptilolit ve şabazit) ve sentetik zeolitler Faujasite (13X) ve Linde türü A (5A) gibi farklı türdeki adsorbanlarla yapılan çalışmada bu adsorbanların kinetik ve izoterm çalışmalarının değerlendirilmesi ve karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada farklı adsorban türleri için kurşun iyonu adsorpsiyon sıralaması 13X > Şabazit > klinoptilolit >5A > aktif karbon şeklindedir.

Şabazit ve klinoptilolit için en uygun izoterm Freundlich izotermidir. Şabazit ve klinoptilolit uygulamalarında en uygun pH aralığı 4-11 ve iyon rekabetinin zeolitler tarafından giderilen kurşun giderim verimini düşürdüğü sonucuna varmışlardır. Sıcaklığın artışı ile zeolitlerde adsorpsiyon performansıda artmıştır

Zamzow ve arkadasları tarafından yapılan çalısmada klinoptilolit, mordenit, sabazit, eriyonit ve filibzit dogal zeolitlerinin kursun, kadmiyum, sezyum, bakır, kobalt, krom, çinko, nikel, civa katyonlarına karsı seçiciliklerini incelenmistir. Zeolitler, çogunlukla sodyum veya kalsiyum formundadır. Klinoptilolitin metallere karsı seçiciligi; Pb+2 > Cd^{+2} > Cs^{+}> Cu^{+2} > Co^{+2} > Cr^{+3} > Zn^{+2} > Ni (II) > Hg^{+2} olarak belirlenmistir. Klinoptilolitin iyon degisim kapasitesi kursun iyonu için 1,6 mesg/g, civa için 0 olarak tespit edilmistir.

Kesraoui ve Kavannagh, atıksuların arıtılmasında "Dogal zeolitin performansı" adlı çalısmalarında; kursun, kadmiyum, bakır, çinko, krom(VI), nikel (II) ve kobalt gibikarısık agır metal içeren atıksuların arıtılmasında, iki dogal zeolit türü olan klinoptilolit ve sabazitin uzaklastırma performansı hesaplanmıslardır.

2.6.2. Diğer adsorbanlr

Mohanty ve ark. (2003) Terminalia arjuna fındığından elde ettikleri aktif karbonu sulu çözeltilerden Cr (VI) gideriminde kullanmışlardır. Yapılan çalışmada fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun Cr(VI) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağladığı ortaya koymuştur. Elde edilen veriler, Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyum sağlamıştır.

Zeytinyağı fabrikasından üretilen bir atık olan prina ile yapılan çalısmada 50 mg/L Cr(VI) iyonu 250C sıcaklıkta %61, 450C sıcaklıkta %81.74 ve 600C sıcaklıkta %100 giderilmistir (Malkoç ve ark., 2006).

Mese palamudu atığı ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun arastırıldığı bir çalısmada 400 mg/L baslangıç Cr(VI) konsantrasyonunda atık materyalin adsorpsiyon kapasitesi 31.48 mg/g olarak bulunmus ve bitkisel atıkların ucuz ağır metal adsorbentleri olarak büyük bir potansiyele sahip olduğu vurgulanmıstır (Malkoç and Nuhoğlu 2007).

Stasinakis ve ark. (2003) atık sulardaki Cr (III) ve Cr (VI) iyonlarının aktif çamur üzerinde sorpsiyon oranlarını karşılaştırmışlardır. Cr (III) %90 oranında Cr (VI) ise %15 oranında adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Villaescusa ve ark (2004) üzüm sapının atıklarının sulu çözeltilerdeki bakır ve nikel iyonlarını adsorplaması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Her iki metalinde

maksimum sorpsiyona pH 5.5-6 arasında ulaştığını bulmuşlardır. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir.

Selvaraj ve ark., (2004), damıtık çamur kullanarak sulu çözeltilerden ve endüstri atıklarından Cr (VI) 'yı uzaklaştırmışlardır. Metal adsorpsiyonu üzerinde pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve adsorbent miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluk göstermiştir.

Acar ve Malkoç (2004) kayın ağacından elde ettikleri talaş tozunu kullanarak, çalkalama yöntemiyle sulu çözeltilerden Cr (VI)' yı uzaklaştırmışlardır. Optimum temas süresi 80 dakika iken maksimum tutulma pH 1'de gözlenmiştir. Cr (VI)' nın başlangıç derişiminin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Adsorpsiyon sonuçları, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygunluk göstermiştir.

Argun ve ark. (2006) Cr(VI), Ni (II) ve Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında HCl ile modifiye edilmiş meşe talaşını kullanmışlar ve bu sorpsiyona pH, sorbent dozu, çalkalama hızı, temas süresi ve konsantrasyonun etkisini araştırmışlar ve ikinci mertebeden reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. Sorpsiyonun Langmuir ve D-R adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunu, normal şartlar altında reaksiyonun endotermik olduğunu, maksimum verimin Cu (II) için pH 4 'te %93, Ni (II) için pH 8 de %82 ve Cr (VI) için pH 3 te %84 olduğunu tespit etmişlerdir.

Demirbaş ve arkadaşları (2002) Ni (II) 'nin sulu çözeltiden adsorpsiyon ile uzaklaştırılması için adsorbent olarak fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile çalışmışlardır. Çalışmada Ni (II) giderme yöntemi olarak adsorpsiyon tercih edilmiştir. Yapılan çalışmada değişken metal başlangıç konsantrasyonlarında, karıştırma hızlarında, sıcaklık ve partikül boyutlarında çalışılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için temas süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. Deney verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri kullanılarak analiz edilmiştir. Aktif karbon üzerinde nikel adsorpsiyonunda en iyi sonuçlar Langmuir izotermi ile elde edilmiştir. Termodinamik veriler nikelin adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Donat ve arkadaşları (2005) sulu çözeltiden doğal bentonit ile Pb (II) ve Ni (II) 'in adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Deneylerde partikül boyutu, bentonit miktarı, pH, metal konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık değerlerindeki değişimlerin adsorpsiyon üzerindeki etkisine bakılmıştır. Adsorpsiyon numuneleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkovich izotermleri ile değerlendirilmiştir. Aynı zamanda sıcaklığın etkisi ile Pb (II) ve Ni (II) 'in bentonit üzerinde adsorpsiyonunda termodinamik parametreler de (ΔH, ΔS, ΔG) hesaplanmıştır. Adsorpsiyonların

endotermik reakiyon oldukları bulunmuştur. Sonuç olarak doğal bentonitin Pb (II) ve Ni(II)'in sulu çözeltilerde adsorpsiyonu için uygun adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Hasar tarafından yapılan çalışmada (2002), badem kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde sulu çözeltiden Ni (II)' in adsorpsiyonu incelenmiştir. Sulu çözeltiden aktif karbon ile nikelin adsorpsiyonu; pH, badem kabuğunun karbonizasyon sıcaklığı, metal iyonunu başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve adsorbent konsantrasyonu gibi bir çok farklı şartlar altında incelenmiştir. Optimum şartlar; pH 5, karbonizasyon sıcaklığı 700 ^{o}C, 50 dakika temas süresi 5 g/L 'lik adsorbent konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L ve adsorbent konsantrasyonunun 5 g/L olduğu durumda Ni (II) %97,8 uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışmada en iyi veriler Langmuir İzotermi ile alınmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Adsorban

Deneysel çalışmalarda bir zeolit türü olan şabazit adsorbent olarak kullanılmıştır. .Şabazit, " Kulu (Konya) ve Haymana (Ankara) Bölgesindeki Zeolit Oluşumların Minerolojik, Jeokimyasal ve Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması" adlı 109Y301 proje numaralı TUBİTAK projesinden temin edilmiştir. Şabazitin minerolojik özellikleri ve tabakalı yapısı, yüzey şeklini, yüzey alanını ve saflığını belirlemek amacıyla yapılan SEM, DTA-TG vb. analizler ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır**.**

Adsorbanın ICP-MS ve EAS (Inductibal Couple Plazma–Mass Spectrometri) ile ana oksit ve iz element, ateşte kayıp, Leco analizi ile de toplam C ve S analizleri Acme (Kanada) Laboratuvarında yaptırılmıştır.

X-RD çözümleme yönteminin uygulanması için çekim sırasındaki aletsel koşullar şu şekildedir;

Anot	: Cu (Cu Kα, λ: 1.5418 Aº)
Filtre	: Ni
Gerilim	: 40 kV
Akım	: 40 mA
Goniyometre Hızı	: 2º / dak
Kağıt Hızı	: 2,5 cm/dak
Duyarlık	: 1.10^3
Zaman Sabiti	: 1 sn
Yarıklar	: 1º-0.1 mm-1º

X-ışınları difraksiyon çalışmaları yönlenmemiş numuneler üzerinde yapılmıştır. Çekimler Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde, Rigaku (D/MAX 2200 PC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları çekimleri ile elde edilen difraktogramlardan, minerallerin tanımlamaları JCPDS (1993) kartlarından yararlanılarak yapılmıştır (Şekil 3.1)

Minerallerin taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemelerinde kristal boyut, şekil ve birbirleri ile ilişkileri-dönüşümleri incelenmiştir. Altın kaplanmış numuneler üzerinde gerçekleştirilen incelemeler sırasında yarı-nicel element analizleri (EDS)

yapılmıştır. Görüntü incelemeleri ve element analizleri Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi'nde LEO 1430 EVO VP model SEM cihazında yapılmıştır (Şekil 3.2)

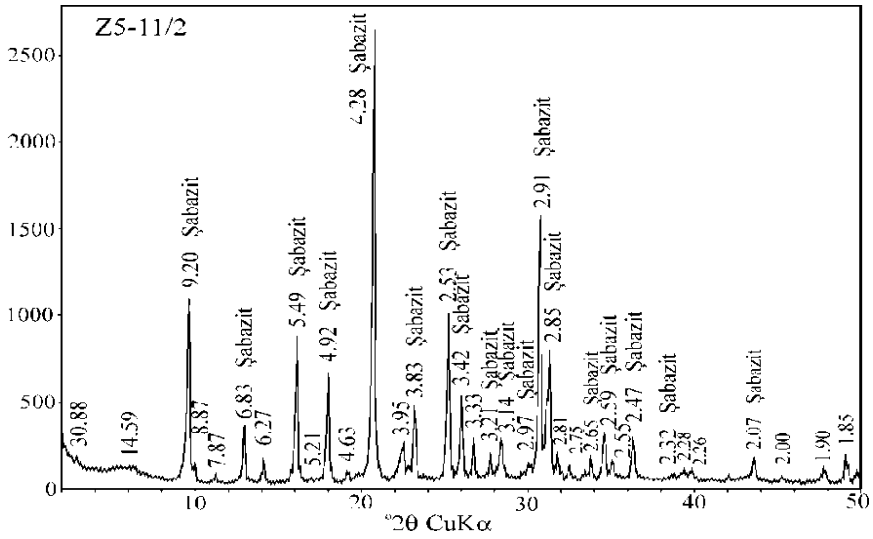
Zeolit minerallerince zengin numunelerde yüzey alanı, por boyutları ve por hacmi azot absorbsiyon tekniği kullanılarak Micromeritics marka Gemini VII 2390 V1.03 model, bilgisayar donanımlı cihaz ile –198^{o}C deki sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m^2/g olarak yüzey alanları belirlenmiştir. Numuneler 300 ^{o}C sıcaklıkta gaz işlemine tabi tutulmuş ve azot gazı 77K de absorbsiyon desorbsiyon yapılmıştır. Yüzey alanı ölçüm hassasiyeti minimum 0.01 m^2/g dir. Sonuçlar bilgisayar monitöründen tekli ve çoklu nokta BET ve Langmuir yüzey alanı, gözenek boyutu, dağılımı ve hacmi belirlenmiştir. Ayrıca BJH adsorbsiyon ve desorbsiyon ortalama yüzey alanı ile gözenek hacmi ve boyutu ölçülmüştür.

Zeolitin yapısındaki suyun türü, içeriğinin ve ısısal duyarlılıkları/özelliklerinin belirlenmesi için DTA ve TGA analizleri yapılmıştır (Şekil 3.4). Zeolit minerallerinin söz konusu ısısal davranışlarının belirlenmesinde SII Exstar 600 TG/DTA 6300 cihazı kullanılmıştır. 10 mg numune 10°C/dak da 40ml/dak hava buharı altında 1000 ^{o}C' a kadar ısıtılmıştır. Zeolit minerallerinin (özellikle klinoptilolit) su toleransı (hidrofobi) özelliği ise 150 ^{o}C üzerindeki ağırlık kaybının toplam ağırlık kaybına oranından hesaplanmıştır.

İnceleme alanında safa yakın zeolit minerali içeren numuneler üzerinde FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. IR analizleri Fourier Transform IR (FTIR) spektrometresi (Perkin Elmer 1600) kullanılarak yapılmış ve spektrumlar dalga boyları 400-4000/cm arasında alınmış ve KBr pellet tekniği kullanılmıştır. 1/200 oranında zeolite KBr katılarak hazırlanan pelletler üzerine 8 ton/cm^2 basınç uygulanmıştır.

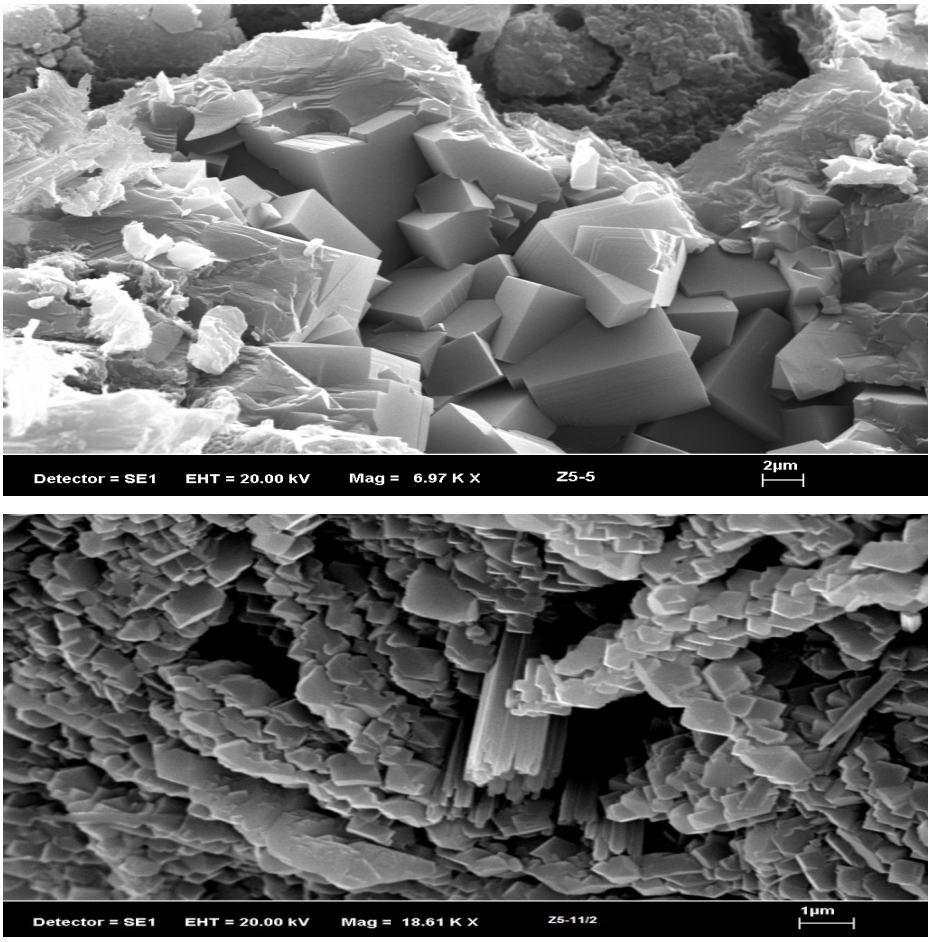
Katyon değiştirme kapasitesinin tayini FOSS marka azot tayin cihazı kullanılarak Kjeldahl azot distilasyon prosedürüne göre Necmettein Erbakan Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları İncelemesinde Z5-11/2 numunesinin safa yakın şabazitten oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Safa yakın şabazit içeren mineralin X-ışınları difraktogramı.

3.1.1. SEM Analizi



Şekil 3.2. Şabazit kristallerinin görünümü.

SEM incelemesinde şabazitin kristal boyu 0.2-10 µm arasında değiştiği, kübiğimsi, düzgün gelişmiş romboederleri şeklinde morfolojiye sahip olduğu belirgin olarak izlenmiştir (Şekil 3.2). Şabazit kristalleri bazen kristal yığışımları/kümelenmeleri şeklinde gözeneklerde, bazen de klinoptilolit ve eriyonitle birlikte ve bunların çevresinde gözlenmiştir. Şabazit kristallerinde iyi gelişmiş ikizlenmeler de yaygındır. Bazı şabazit kristallerinin yüzeylerinin özellikle önemli bileşen minerallerle birlikte bulunduğunda yüzeylerinin aşınmış, çözünme benzeri izler gösterdiği ve bloksu yapı sergiledikleri belirlenmiştir.

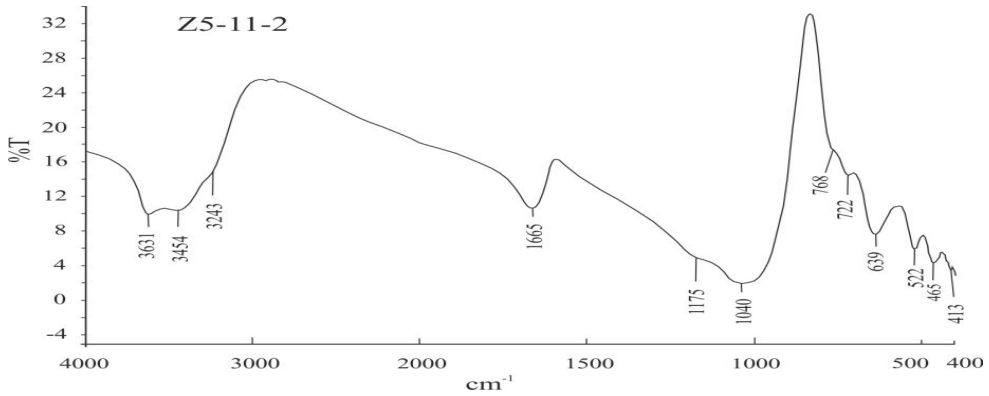
3.1.2. Kimyasal Analiz

Tüm kaya kimyasal analiz sonuçlarında da SiO_2 içeriği literatürde verilen şabazit içerikten yüksek Al_2O_3 ise düşüktür (Dickinson ve Grapes, 1997; Passaglia ve Sheppard, 2001). Kimyasal analiz sonuçlarına göre şabazitlerin alkali element içerikleri (K+Na) toprak alkali element içeriklerinden yüksek bulunmuştur. Ayrıca K içeriği sodyumdan yüksektir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1.Şabazit mineralinin kimyasal analizi

Elem.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Cr_2O_3	LOI	Toplam	Ba	
Z5-11/2	57.40	13.60	0.60	3.40	1.30	2.00	1.10	0.10	0.00	<0.01	<0.002	20.3	99.8	831	
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Cu	Co
26.7	47.5	4.5	14	2.2	0.3	1.7	0.3	1.2	0.2	0.5	0.1	0.5	0.1	2.3	2.9

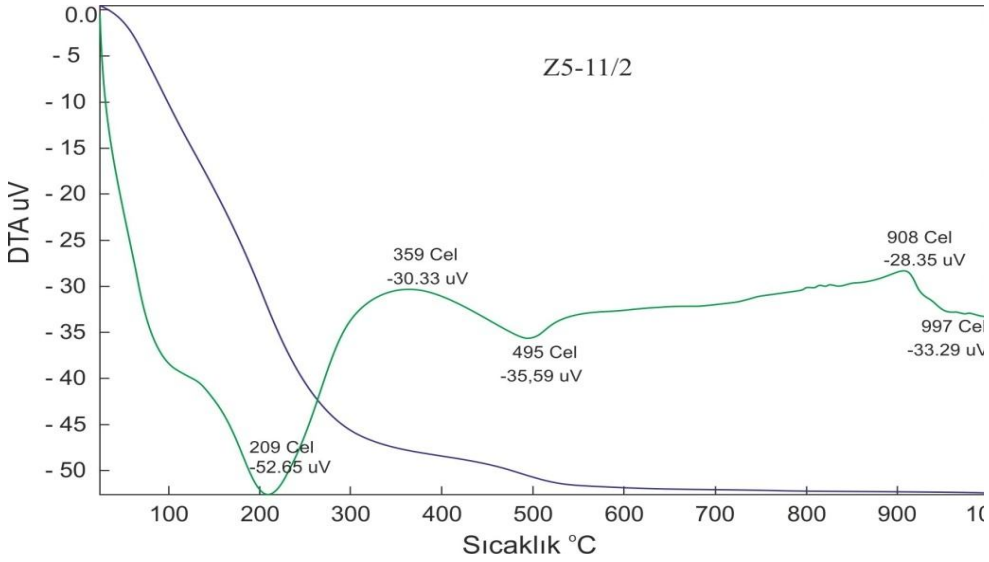
Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	Zr	Y	Pb	Zn	Ni	As
1.2	7.6	3.6	10.6	24.3	799.1	1.8	37.8	1.6	15	80.1	5.4	33.4	26	7.9	2.6



Şekil 3.3. Safa yakın şabazit numunesinin (Z5-11/2) IR spektrumları

570-635/cm arasındaki şiddetli bantlar yapısal birimlerin 6-üyeli halkalarına karşılık gelmektedir ve şabazitte bu bantlar karakteristik yerlerinde gözlenmiştir. 722/cm de gözlenen bant ise 4-üyeli halka yapısını gösterirken, yine 465/cm de gözlenen bant ta halka bant olarak davranma sonucu oluşmuştur (Şekil 3.4) (Breck, 1974).

Numune	**Yüzey suyu <100**	**Zayıf bağlı su (A) 100-200**	**Kuvvetli bağlı su (B) 200-400**	**400-700**	**800-1000**	**A/B**	**Toplam Zeolitik Su Kaybı (%)**	**Ateş Kaybı**	**Hidrofobi**
Z5-11/2	4.80	7.03	8.05	1.59	0.27	0.87	21.74	20.30	0.32



Şekil 3.4. Şabazitçe zengin numunelerin DTA-TG grafikleri.

3.1.3. Yüzey Alanı

Çizelge 3.2.Şabazit mineralinin yüzey alanı analizi

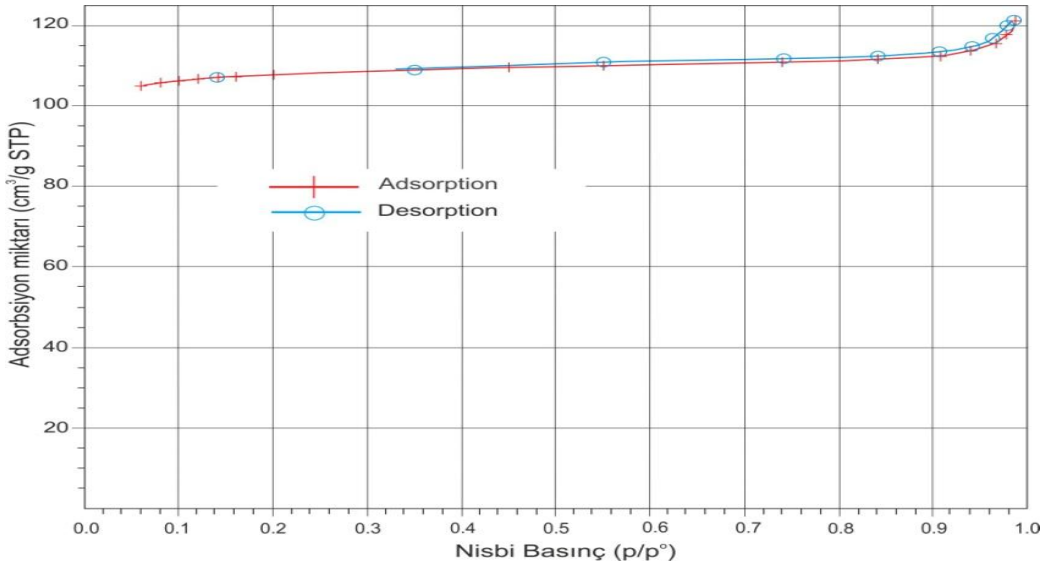
Parametre / Numune No	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Langmuir Yüzey Alanı (m^2/g)	Mikro Gözenek Alanı (m^2/g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm^3/g)				Ortalama Gözenek Boyutu nm (BET ile 4V/A)	
				Tekli Nokta		Toplam BJH		Ads.	Des.
				Ads.	Des.	Ads.	Des.		
Z5-11/2	322.80	475.63	285.96	0.187	0.188	0.031	0.031	2.31	2.33

Şabazitce zengin örneklerde analsim ve klinoptilolitce zengin örnekler kısmen benzer izoterm elde edilmekle birlikte adsorbsiyon-desorbsiyon başlangıç-bitiş noktaları ve izotermin eğiminde oldukça bariz farklılıklar gözlenmiştir (Şekil 3.5). Numunenin p/p^o değeri 0.06-0.98 arasındadır ve bu nispi basınç oranı çok tabakalı bir yapıyı, daha düzeli faz geçişlerinin geliştiğini gösterir. İzotermde $p/p^o \cong 0.36$ da gözlenen desopsiyon ayrımı analsim ve klinoptilolitten oldukça farklıdır, adsorbsiyon-desorbsiyon eğrileri genelde birbirini örter konumdadır, bu ise gerilim direncinin daha düşük olduğunu gösterir. Adsorpsiyon ve desorbsiyon izotermleri çakışmıştır. Bu durum adsorpsiyonun fiziksel ve tersinir olduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri arasında önemli olacak genişlikte histerezislerin bulunmaması çok az da olsa incelenen katılarda yer alan mezo gözeneklerin dolma ve boşalma davranışlarının benzer olduğunu ve mezo gözeneklerin ideal silindir şekline yakın olduğu belirtebilir.

Desorbsiyon- absorbsiyonun farklı gelişimini gösteren histeriz eğrisi belirgin olarak gelişmemesi mezo gözeneklerde bir kılcal katılaşmanın olmadığını belirtir. Çok zayıf olarak gelişen histeris eğrisi H4 türü histeris eğrisine kısmen benzerdir ve malzemenin düzensiz, lamel şekilli gözenek yapılarını ve yarık ve kama şekilli gözeneklerinin oldukça az olduğunu gösterir. Numunenin absorbsiyon–desorbsiyonu 112-113 cm^3/g civarında başlamış ve 122 cm^3/g civarında tamamlanarak analsim ve klinoptilolitten oldukça yüksek adsorbsiyon-deropbsiyon izotermleri elde edilmiştir. Başlangıç izotermin eğrisinin diz şeklinde olmaması, eğiminin oldukça düşük olması da malzemede tek tabakalı yapının olmamasını, çok sayıda çoklu tabakanın varlığını göstermektedir.

3.1.4. KDK analizi

İncelenen numunelerden şabazitce zengin olan tüflerde 168.92-277.78 meq/g arasında değişen KDK ölçülmüştür. Torraca vd. (1998) Na^+ un Pb^+, $NH4^+$, K^+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} ile değişimini incelemiş ve 2.75 meq/g KDK ölçmüştür. Bu araştırmada iyon seçiciliğinin $NH^{4+} > K^+ > Pb^+ > Na^+$ olduğu tespit edilmiştir. Bu değer incelen şabazit numunelerinde bulunan kapasite değerleri ile uyumludur.



Şekil 3.5. Şabazitce zengin numunenin (Z5-11/2) 77 K de azot adsorbsiyon/desorbsiyon izotermi.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Cr (VI) ve Ni (II) 'nin derişimini belirlemek amacıyla GBC marka HG393AA MODEL Atomik absorpsiyon Spektrometresi kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri, ZHWY-200B INCUBATOR SHAKER marka çalkalamalı inkübatörde yapıldı. pH analizleri için HACH HQ40d MULTI marka pH metre kullanıldı. Tartım işlemleri SARTORIUS TE214S marka analitik terazi kullanılarak yapıldı. Bunun yanında BINDER marka etüv ve VELP Scientifica AREX marka mannyetik ısıtıcı - karıştırıcı kullanıldı. Deneyde kullanılan tüm pipet ve balon jojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adsorpsiyon deneyleri için laboratuar ortamında ağır metal içeren sentetik atık sular hazırlandı.Cr (VI) çözeltisi hazırlamak için $K_2Cr_2O_7$ (Merck), Ni (II) çözeltisi hazırlamak için $NiCl_2.6H_2O$ (Merck) kullanılmıştır. 0.1 N NaOH (Merck) ve 0.1 N HCl (Merck) çözeltileri pH ayarlanmasında kullanıldı.

3.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Cr (VI) metallerini ölçmek için 1000 mg/L stok çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak farklı derişimlerde çözeltiler hazırlandı. 1000 mg/L Cr (VI) çözeltisi için $K_2Cr_2O_7$, Ni (II) çözeltisi için ise $NiCl_26H_2O$ kullanıldı. Derişimleri 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L olan çözeltiler 1000 mg/L'lik stok çözeltilerden gerekli oranlarda seyreltme yapılarak hazırlandı. Cr (VI) ve Ni (II) için 100 mL numune örneği kullanıldı. pH ayarlamaları için 0.1 NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanıldı.

3.5. Deneysel Çalışmalar

3.5.1. Adsorban miktarının Adsorpsiyona etkisi

Her bir metal için 1000 mg/L'lik stok çözeltiden seyreltme yoluyla 100 mg/L'lik çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden 100' er mL alınarak erlenlere eklendi ve üzerlerine 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,5; 2; 3 g tartılan adsorban ilave edilerek adsorban miktarının etkisi incelendi

3.5.2. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

100 mg/L Cr (VI) ve Ni (II) çözeltileri hazırlanarak sırasıyla 2 g ve 1,5 g adsorban ilave edilerek deneyler yapıldı. pH değerleri 2; 2,5; 3; 4; 5; 7; 8,9,10,11 olacak şekilde ayarlandı ve çalkalamalı inkübatörde 25 ^oC 'de 3 saat boyunca karıştırıldı. Belirlenen süre sonunda çıkarılan numuneler filtereden geçirildi ve çözeltide kalan Cr (VI) ve Ni (II) değerleri belirlendi.

3.5.3. Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisini belirlemek için; 100 mg/L Cr (VI) ve Ni (II) çözeltileri hazırlanarak sırasıyla 2 g ve 1,5 adsorban ilave edilerek Cr (VI) için pH 3, Ni (II) için pH 8'de, 120 dakika karıştırma süresinde ve 100; 150; 200; 250; 300; 350 ve 400 rpm karıştırma hızında olacak şekilde optimizasyon belirleme işlemleri yapıldı. Deney sonunda numuneler filtreden kağıdından süzülerek geçirildi ve çözeltide kalan metal derişimleri belirlendi

3.5.4. Sıcaklığın Adsorbsiyona Etkisi

Sıcaklık deneyleri için; 100mg/L Cr (VI) ve Ni (II) çözeltileri hazırlanarak sırasıyla 2 ve 1,5 g adsorban ilave edildikten sonra deneyler yapıldı. 25, 35, 45 ^{o}C sıcaklıklarda 200 rpm karıştırma hızında 120 dakika karıştırıldı. Deney sonunda adsorban metal çözeltisi karışımları filtre kağıdından süzülerek ayrıldı ve çözeltide kalan metal derişimleri belirlendi.

3.5.5. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Temas süresinin adsorpsiyona etkisini incelemek için hazırlanan 100 mg/L Cr (VI) ve Ni (II) çözeltilerine sırasıyla 2 g ve 1,5 g adsorban ilave edildi. Belli zaman aralıklarında (15; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240) oda sıcaklığında 200 rpm hızında karıştırıldı ve deney sonunda numune filtreden süzülerek metal içerikleri ölçüldü.

3.5.6. Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

1000 mg/L 'lik Cr (VI) ve Ni (II) stok metal çözeltisinden saf su ile seyreltmeler yapılarak her bir metal için 10; 25; 50; 75; 100; 150; 200; 250; 300 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu farklı çözeltilerden 100 mL ve Cr (VI) için 2 g, Ni (II) için 1,5 g adsorban alınarak oda sıcaklığında, 200 rpm hızında 120 dakika karıştırıldı. Deney sonunda adsorban-metal karışımı filtreden süzüldü ve metal derişimleri ölçüldü.

3.6. İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar

Bu çalışma kapsamında 25, 35, 45 ^{o}C, sıcaklık aralığında elde edilen optimum değerlere Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır. İzoterm sabitleri grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplandı.Termodinamik parametreler belirlendi ve deney mekanizması hakkında bilgi edinildi. Ayrıca bu çalışma kapsamında Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo - First Order) Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo -Second Order) Kinetik Model ve partikül içi difüzyon modeli araştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

.

4.1. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin incelenmesi

Adsorban miktarının birim adsorban (şabazit) ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) ve Ni (II) iyon miktarına etkisi; 100 mg/L başlangıç metal derişimlerinde 120 dakika temas süresinde, oda sıcaklığında, Cr (VI) iyonu için pH 6,3'de Ni (II) iyonu için pH 6,8'de ve adsorban miktarı 2-30 g/L aralığında incelendi (Şekil 4.1, Şekil 4.2). Şekiller incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmakta, bir plato değerine ulaşmaktadır. Bu değerden sonra adsorban miktarının etkisi adsorpsiyonu etkilememektedir. Cr (VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20 g/L şabazitte 4,59 mg/g, giderim verimi % 72, Ni (II)için 15 g/L şabazitte 3,71 mg/g, giderim verimi % 68 olarak bulundu.

Yapılan literatür çalışmalarında şabazit ile Cr (VI) ve Ni (II) giderimi üzerine adsorpsiyon ile yapılan çalışma bulunmamaktadır.Şabazit dışındaki zeolitler ve zeolit olmayan adsorbanların Cr (VI) ve Ni(II) giderimi üzerine adsorbsiyon kapasiteleri ve giderim yüzdeleri araştırılmıştır.

Kocaaba ve ark. (2007) tarafından Biga-Çanakkele'den elde edilen doğal bir zeolit olan klinoptilolit ile Ni (II) giderimi üzerine yapılan çalışmada 100 ml numune hacmi ve 80 dakika karıştırma süresinde farklı adsorban dozları (0.2-2 g) ile yapılan çalışmada adsorban dozunun artması ile Ni (II)' nin giderim yüzdesi artmıştır.Adsorban miktarı arttıkça adsorban yüzeyinde değişebilir adsorpsiyon bölgeleri artar.Optimum metal adsorpsiyon giderim yüzdesi 0,8 gr adsorban dozunda Ni (II) için % 81.6 olarak bulunmuştur (Kocaoba ve ark., 2007)

Noroozifar ve ark. (2008) tarafından modifie edilmiş zeolit ile Cr(VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada modifiye zeolit miktarının artması ile Cr (VI) adsorpsiyonu artmıştır.20 g/L adsorban dozunda, 0,1 mmol/L çözelti konsantrasyonunda 2 saat temas süresinde giderim verimi % 93 bulunmuştur (Noroozifar ve ark., 2008).

Silva ve ark. (2012) fojasit zeolitle (NAY) yaptıkları Cr (VI) adsorpsiyonu çalışmasında pH 4, 100 mg/L Cr (VI) içeren çözeltide adsorban dozu 1-5 g/L arsında değişen miktarlarda artması ile Cr (VI) gideriminde önemli bir artış gerçekleşmiştir. Deneysel çalışmalarda maksimum giderim verimi 5 g/L adsorban dozunda % 100'e kadar bir giderim gerçekleşmiştir (Silva ve ark., 2012)

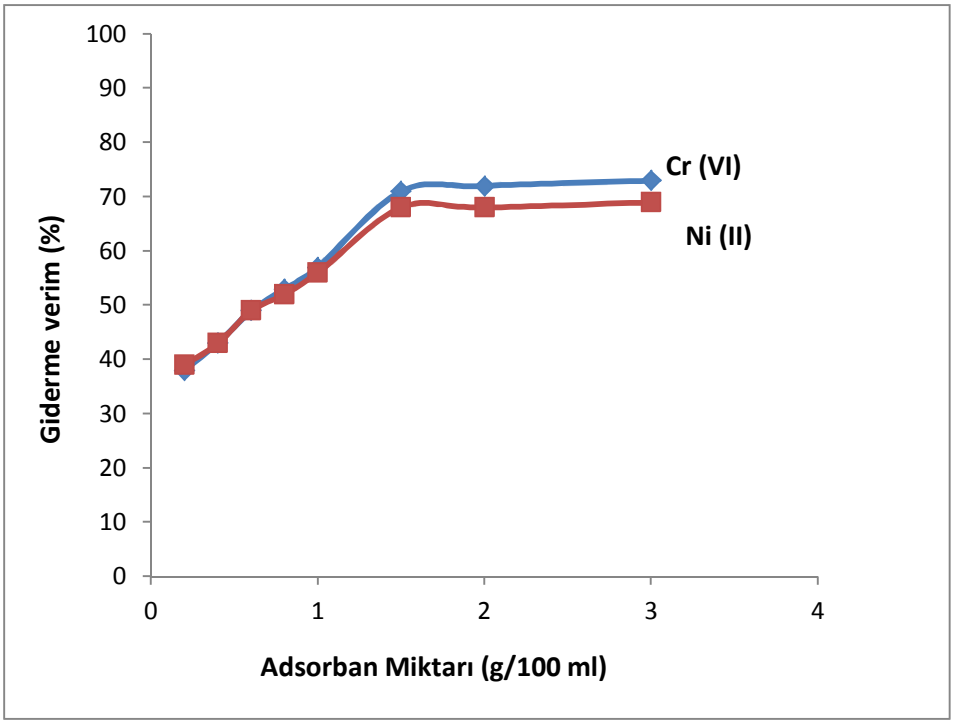
Babel ve Kurniawan (2003), modifiye edilmiş hindistan cevizi kabuğu kömürünün miktarının artması ile Cr (VI) giderim veriminin arttığını ve optimum değerde adsorpsiyon da her hangi bir değişimin olmadığını gözlemişlerdir. 20 mg/L krom konsantrasyonunda, nitrik asit ile işlem görmüş hindistan cevizi kabuğu kömürü miktarının 1,5 -12.0 g/L arasında artması ile Cr (VI) giderim verimi önemli bir şekilde %50-%85 arasında artmıştır. Bunun sebebi çözelti içerisindeki adsorban dozunun daha da artması metal iyonları için adsorbanın yüzeyinde bulunan değişebilir bölgelerinin de artması ile açıklanabilir.

Malkoç ve Nuhoğlu (2005), çay atığının nikel giderimi üzerine adsorban miktarının etkisini 5.0-15 g/L arasında incelemişlerdir. Adsorban miktarının 5-15 g/L arasında artması ile Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonuda %49.5-79.5 arasında artmıştır. Adsorban miktarının artması adsorban yüzeyinde ile Ni (II)iyonu ile kompleks oluşturan bağlayıcı bölgelerde artmaktadır.Bununla birlikte Ni (II) alımı adsorpsiyon yüzdesi ile ters bir yönelim göstermektedir. Adsorban miktarının 5-15 g/L arasında artması ile birim adsorban başına adsorplanan Ni (II) miktarı 19,08-10,6 arasında azalmaktadır.

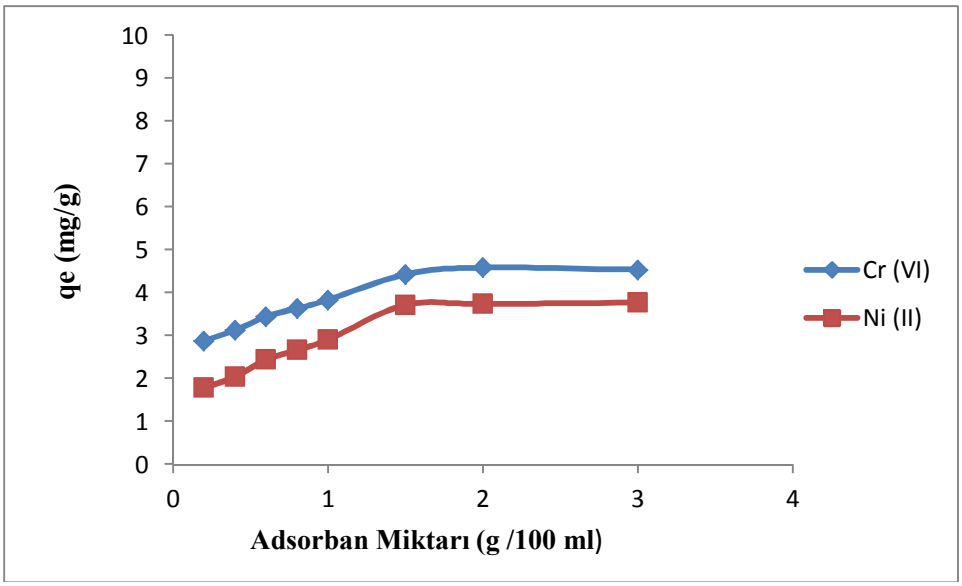
Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için, adsorpsiyonun verimi, spesifik yüzey alanı arttıkça artmaktadır. Adsorbanın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı yapıda olması istenmektedir. Adsorban miktarının artması yüzey alanını arttıracağından birim adsorban kütlesi başına adsorplanan metal miktarı artmaktadır. Bunun yanında adsorban kütlesinde adsorplanan metal iyonu miktarları azalmaktadır

4.2. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

pH değişiminin; Cr (VI) ve Ni (II) iyonlarının birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) ve Ni (II) miktarına etkisi 100 mg/L başlangıç kirletici konsantrasyonunda, 120 dakika temas süresinde, oda sıcaklığında, 200 rpm karıştırma hızında ve pH 3-11 aralığında araştırıldı (Şekil 5.13,Şekil 5.14). Cr (VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 3.0'de 6,3 mg/g, giderim verimi %78, Ni (II)için pH 8'de 5,05 mg/g giderim verimi %76 olarak bulundu. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 'den görüldüğü üzere Cr (VI) ve Ni (II) iyonlarının gideriminin pH değişiminden çok fazla etkilendiği görüldü.



Şekil 4.1 Adsorban miktarının etkisi; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm,Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için pH:6,3;6,8, T:298 K,Temas Süresi :2 sa)



Şekil 4.2 Adsorban miktarının etkisi; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm,Co:100 mg/L,Cr (VI) ve Ni (II) için pH:6,3;6,8, T:298 K,Temas Süresi :2 sa)

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH en önemli çevresel faktörlerden biridir. Çözeltinin pH değeri adsorbanın yüzey alanını etkilemesinin yanında, ağır metallerin adsorplanabilmesi, hidroliz, organik ve inorganik ligandlarla komplex oluşturma, redox reaksiyonları, çökelme gibi ağır metallerin çözelti kimyasını da güçlü bir şekilde etkiler (Levya -Ramos ve ark., 2008).

Kocaoba ve ark.,(2007) klinoptilolit kullanılarak Ni (II) giderimi üzerine pH'etkisini çalışmışlardır.pH 1-10 arasında çalışılmıştır. Yapılan çalışmada pH 2' de giderim sabit kalmıştır.Daha yüksek pH değerlerinde giderim hızlı bir şekilde artmıştır.Maksimum adsorpsiyon yüzdesi pH 10 'da % 91,9 olarak bulunmuştur. Çalışma için seçilen optimum pH 6 olarak seçilmiştir.Giderim verimi ise %86,5 olarak tespit edilmiştir. Genellikle, yapılan çalışmalarda pH arttıkça ağır metallerin giderim yüzdeleride artmaktadır.

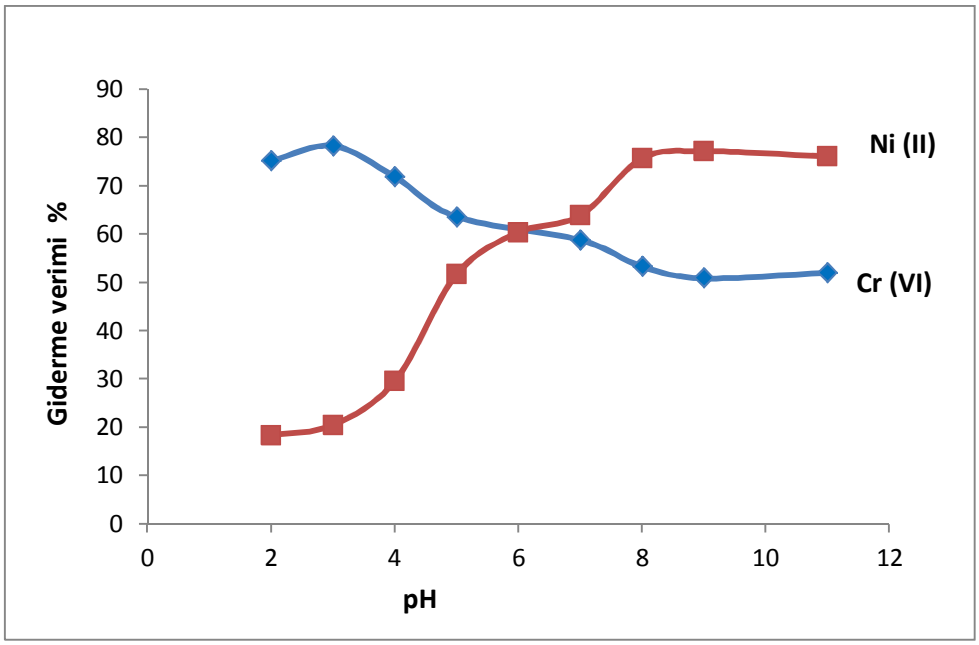
Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit kullanılarak Cr (VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada maksimum adsorbsiyon kapasitesi pH 6 da elde edilmiştir.pH 6-10 arasında artması giderimi 18 kat azaltırken pH 6-4 arasında azalırken giderim verimide 2,7 kat azalmıştır. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit kullanılarak Cr (VI) giderimi üzerine Çözelti pHının çok önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır.Bu durum, çözeltideki Cr (VI) anyonları ile modifife zeolit yüzeyindeki yüklerin elektrostatik etkileşimleri ile açıklanabilir (Levya -Ramos ve ark., 2008).

Garg ve arkadaşları (2004), odun talaşı ile Cr (VI) giderimi üzerine pH'ın etkisini incelemişler ve pH 2-10 aralığında yaptıkları çalışmada pH 3.0 değerinin üzerinde adsorpsiyonun azaldığını gözlemişler.

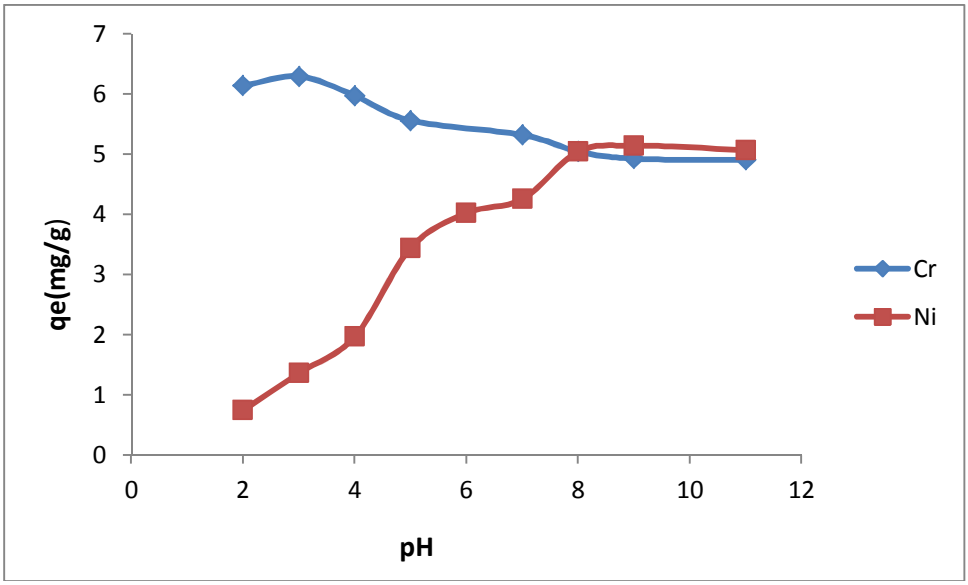
Argun ve ark. (2006) modifiye meşe ağacı talaş tozu ile Cr (VI) ve Ni (II) giderimi üzerine pH'ın etkisini incelemişlerdir ve Cr (VI) için pH 3 'te %93 maksimum giderimine, Ni (II) için pH 8 de % 82 maksimum giderimine ulaşmışlardır.

Ni (II) iyonları için düşük pH'larda düşük adsorpsiyon verimine sahip olmasının nedeni ortamda yüksek oranda bulunan hidrojen iyonlarının metallerle rekabete girmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca düşük pH değerlerinde yüksek proton konsantrasyonundan dolayı metal bağlama bölgelerinde bir protonasyon meydan gelir ve sonuçta negatif yüklü bağlanma bölgeleri azaldığından dolayı metal giderimi azalır ve inhibe olur.

Düşük pH değerlerinde gözlenen daha iyi adsorpsiyonun nedenlerinden biri; bu pH değerlerinde negatif yüklü dikromat iyonlarının difüzyonuna engel olmaya çalışan negatif yüklü hidroksil iyonlarının nötralize eden H+ iyonlarının sayısının çoğunluğundan olabilir.



Şekil 4.3 pH'ın etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm,Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2 g,1,5 g,T:298 K,Temas Süresi :2 sa)



Şekil 4.4 pH 'ın etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm,Co:100 mg/L,Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu: 2 g, 1,5 g, T:298 K,Temas Süresi :2 sa)

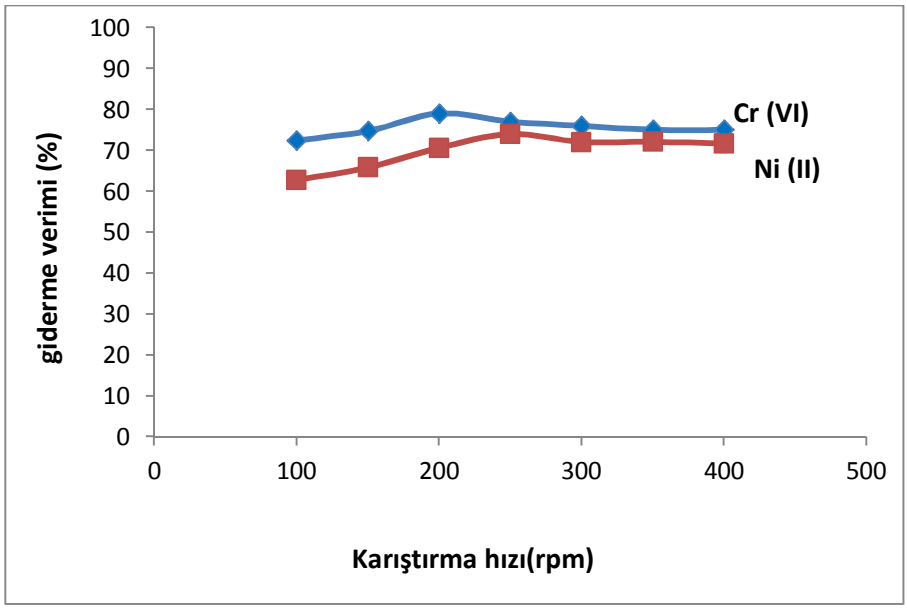
4.3. Karıştırma Hızının Adsorpsiyona Etkisi

Cr (VI) ve Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine karıştırma hızının etkisini belirlemek için 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda oda sıcaklığında 120 dakika temas süresinde ve karıştırma hızı 100-400 rpm aralığında olacak şekilde farklı karıştırma hızlarında deneyler yürütüldü.Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 'da Cr (VI) ve Ni (II) için birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Cr (VI) ve Ni (II) kirletici miktarına etkisi ve giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.5'de karıştırma süresinin artması ile Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü. Cr (VI) için giderim verimi 200 rpm den sonra sabit kaldığı görüldü. Ni (II) için ise 250 rpm den sonra giderim verimi sabitlenmiştir. Cr (VI) için maksimum adsorban kapasitesi 200 rpm de 6,2 mg/g, giderim verimi %79, Ni (II) için maksimum adsorban kapasitesi 250 rpm'de 5,02 ve giderim verimi %75 'dir. Şekillerden de görüldüğü üzere çalkalama hızının metal giderimine pek fazla etkisi olmamakla birlikte 200-250 rpm çalkalama hızında daha etkili olduğu söylenebilir.

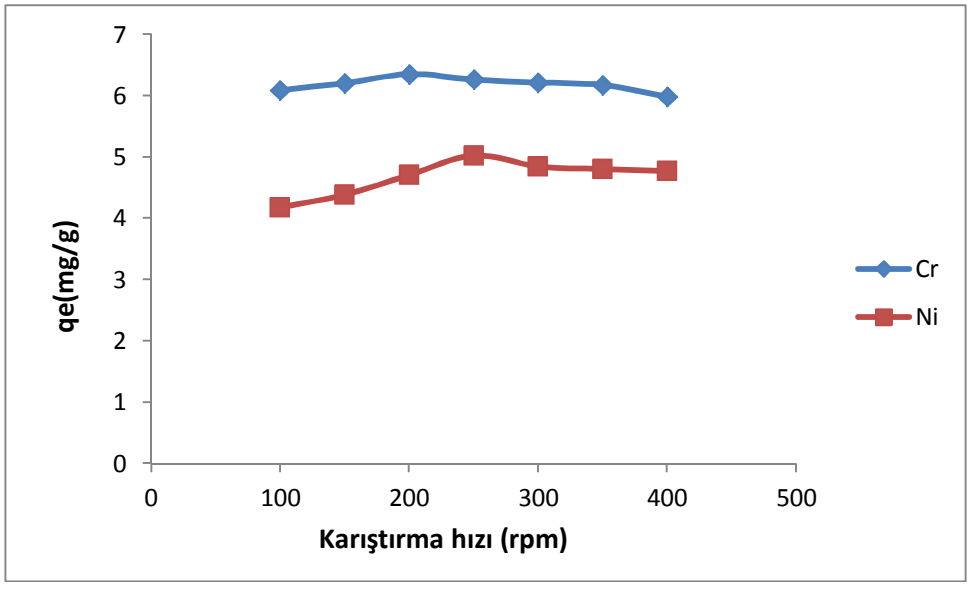
Optimum karıştırma hızı temel olarak çözelti içerisindeki adsorbanların adsorplama bölgeleri ile metal iyonları arasındaki etkileşimleri arttırmak amacıyla gereklidir.Ayrıca karıştırmanın enerji harcaması ve adsorpsiyon verimini etkilemesinden dolayı atık su arıtımında kullanılan optimum hızın belirlenmesi önemlidir.

Kocaoba ve ark. (2007) klinoptilolit kullanılarak Ni (II) giderimi üzerine karıştırma hızının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon verimi de yavaşça artmaktadır.Oda sıcaklığında, 80 dakik karıştırma süresinde , 50-250 rpm arasında yapılan çalışmada Ni (II) için optimum karıştırma hızı 180 rpm olarak belirlenmiştir.Çalışma sonunda giderim verimi % 72.5 olarak belirlenmiştir.

Mukesh ve Singh (2009), Ni (II) giderimine karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla pH 4'te 100 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 180-480 rpm karıştırma hızında olacak şekilde deneyler yürütmüşlerdir. Karıştırma hızı 180-480 rpm arasında artması adsorpsiyon kapasitesini 7,89mg/g'dan 8,59 mg/g'a yükseltmiştir. Karıştırma hızı 180-480 rpm arasında arttığı zaman nikel giderimi de %78,9-%85,9 arasında arttığını tespit etmişlerdir.



Şekil 4.5 Karıştırma Hızının Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Temas Süresi :2 sa)



Şekil 4.6 Karıştırma Hızının Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Co:100 mg/L,T:298 K, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Temas Süresi :2 sa)

4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Cr (VI) ve Ni (II) için; sıcaklığın birim adsorban ağrlığı başına adsorplanan Cr (VI) ve Ni (II) metal iyonlarına etkisini belirlemek için 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, pH değerleri Cr (VI) ve Ni (II) için sırasıyla 3.0, 8.0, temas süresi 120 dakika, ve adsorban miktarı Cr (VI) ve Ni (II) için 2 g, 1,5 g olacak şekilde 25,35,45 ^{o}C sıcaklıklarda deneyler yürütüldü. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de adsorbsiyon kapasitesi ve giderim verimleri gösterildi. Cr (VI) için maksimum adsorban kapasitesi 25 ^{o}C' de 6,25 mg/g, giderim verimi %78, Ni (II) için maksimum adsorban kapasitesi 25 ^{o}C' de 5,01 mg/g ve giderim verimi %74 'dir. Şekillerden de görüldüğü üzere sıcaklığın metal giderimine pek fazla etkisi olmadığı gözlendi.

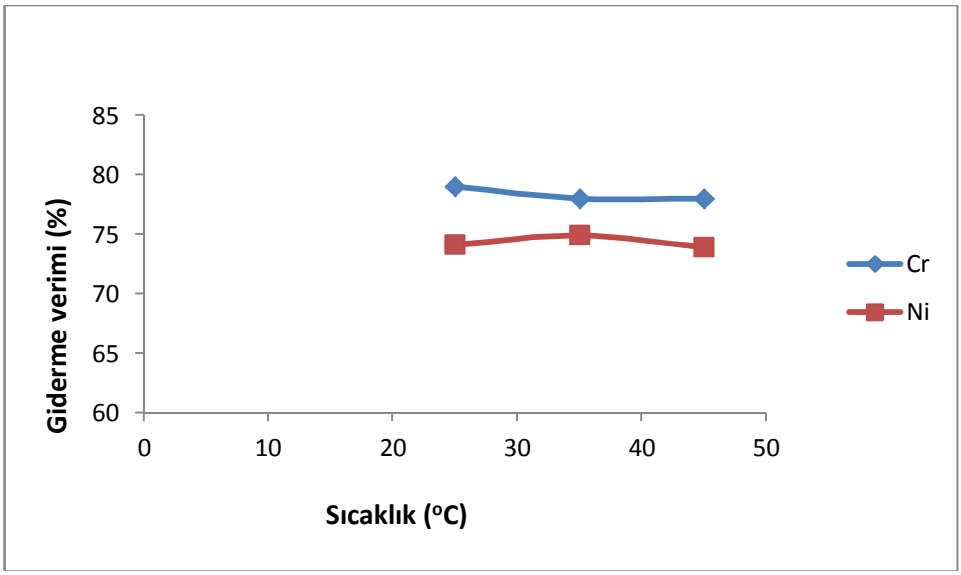
Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit kullanılarak Cr (VI) giderimi üzerine 15-25 $^{\circ}$C de çalışmalar yapılmıştır.Sıcaklığın 15-25 $^{\circ}$C arasında artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.Çünkü Cr (VI)'nın adsorpsiyonu ekzotermiktir.Adsorpsiyon kapasitesi %73.8 bulunmuştur (Levya -Ramos ve ark., 2008).

Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın etkisi de incelenmiştir ve yüksek sıcaklıklarda metallerin daha etkin olarak giderildiği görülmüştür. Çünkü yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını aktive eder. (Alyüz ve Veli, 2005).

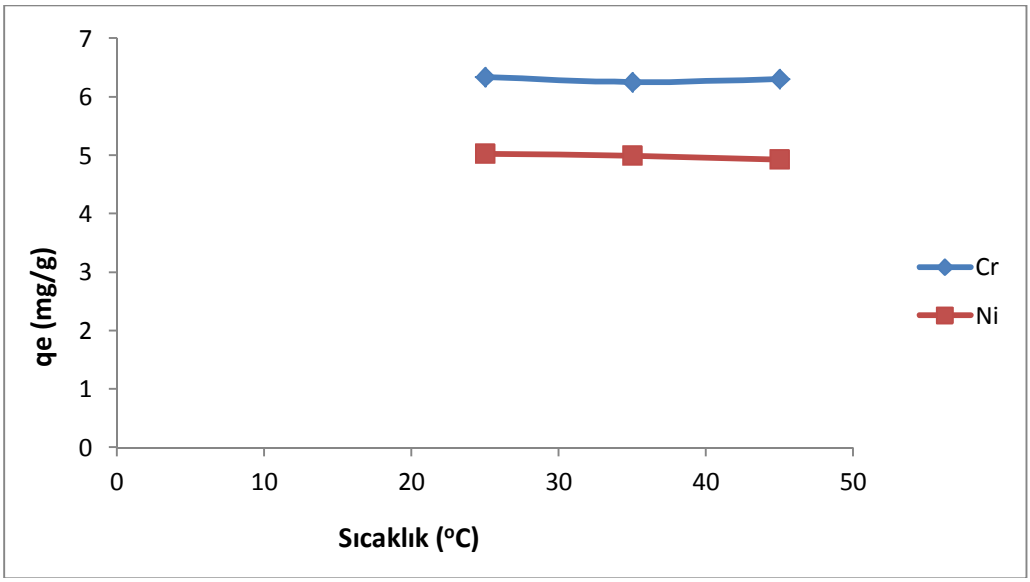
Ceviz ağacı talaşı ile Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonunda sıcaklığın artması adsorbanın adsorplama kapasitesini arttırmaktadır. 25 ^{o}C' de 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Cr (VI) iyonu %83,98 giderilirken, 40 ^{o}C'de %97,40 giderim elde edilmiştir.

Cruz ve ark., (2003), sıcaklık artışının adsorban üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısını arttırdığı ve daha çok bölgeyi aktif hale getirdiği söylemektedir.

Sıcaklık arttıkça adsorbanın adsorplama kapasitesindeki azalma adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olduğunu gösterir.Bu da sıcaklığın artışı ile adsorbanın yapısının değiştiğini yada adsorpsiyonun daha az olduğunu gösterir.Fiziksek adsorpsiyonda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon miktarı azalmaktadır (Deniz, 2010).



Şekil 4.7 Sıcaklığın Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine Etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm,Temas Süresi :2 sa)



Şekil 4.8 Sıcaklığın Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine Etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm,Temas Süresi :2 sa

4.5. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine temas süresinin etkisini belirlemek için Cr (VI) ve Ni (II) için sırasıyla ; pH 3.0 ve 8.0, sıcaklık, 25^{o}C ve 20 ^{o}C ve adsorban miktarı 2g ve 1,5 g olacak şekilde temas süresi 15-240 dakika aralığında değiştirilerek deneyler yürütüldü.Şekil 4.9 ve 4.10 'da Cr (VI) ve Ni (II) için temas süresinin birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan kirletici miktarına ve giderim verimine etkisi gösterildi. Cr (VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 120 dakikada 6,41 mg/g, giderim verim %(79), Ni (II) için 120 dakikada 5,04 mg/g giderim verimi % 75 olarak bulundu.

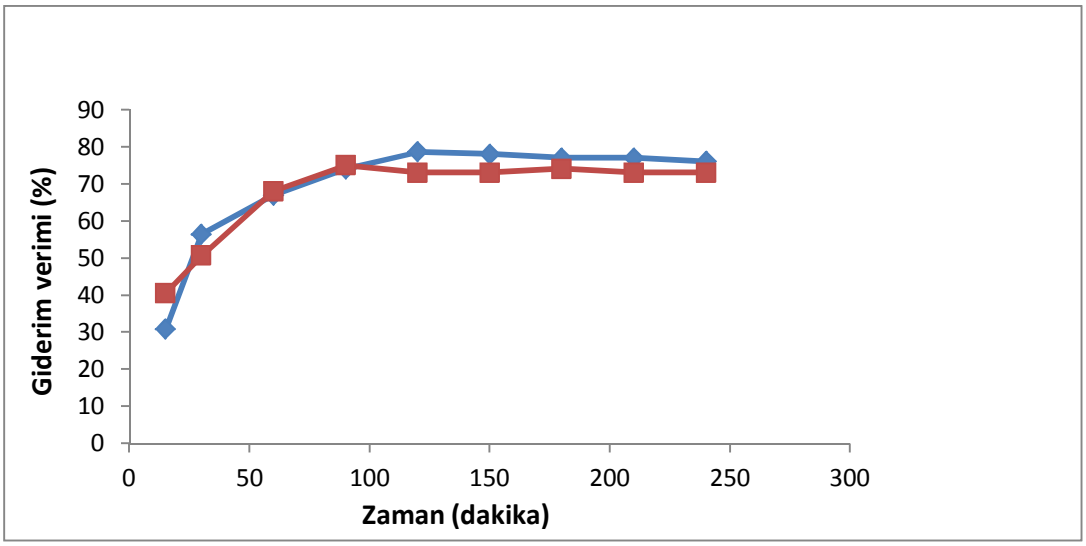
Zeng ve ark., (2010) tarafından hexadecylpyridinium bromide ile modifiye edilen doğal zeolitle Cr (VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada temas süresinin etkisini belirlemek için yapılan çalışmada 1 saat içerisinde hızlı bir giderim gerçekleştiği ve 4 saat sonunda bu artışın devam ettiği sonucuna varmışlardır.50 mg/L konsantrasyon, pH5 çalışma koşullarında yapılan çalışmada 4 saatin sonunda 2 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. (Zeng ve ark., 2010)

Rad ve ark. (2014) tarafından zeolit kullanılarak Ni (II) giderimi üzerine yapılan çalışmada temas süresinin etkisi üzerinde çalışma yapmışlardır.20 mg/L ve pH çalışma koşullarında yapılan çalışmada 30 dakika içinde giderim verimi üzerinde önemli bir artış gerçekleşmiş,60 dakika sonunda dengeye ulaşılmıştır.Adsorpsiyon kapasitesi 71.1 mg/g olarak bulunmuştur.

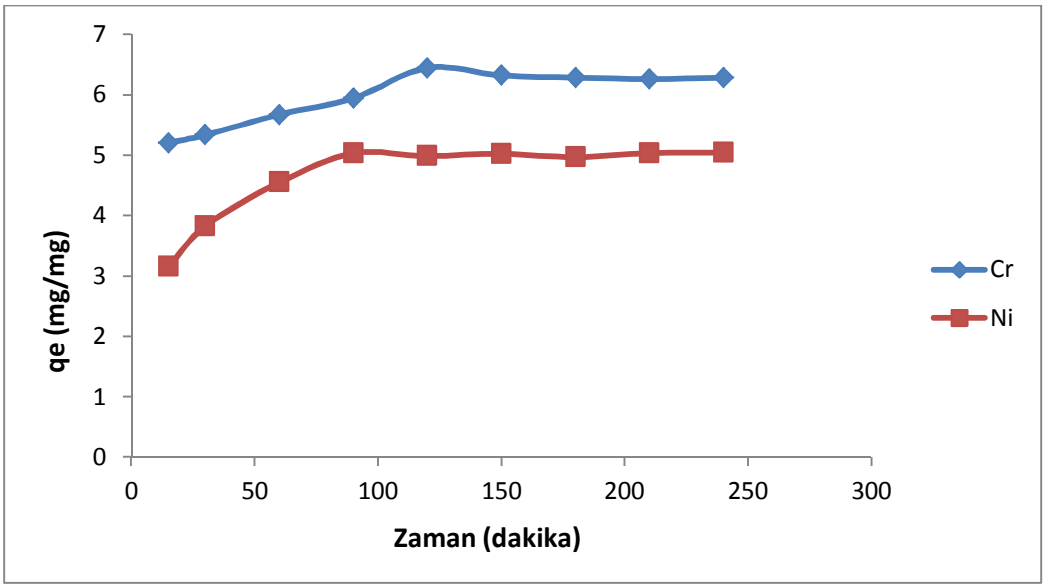
H.Ucun ve ark., (2002), Pinus sylvestris ile Cr (VI) nın biyosorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisini çalışmışlar ve yaptıkları çalışmada biyosorpsiyonun iki aşamada gerçekleştiğini görmüşler. İlk aşamada metal alımının hızlı bir şekilde ilk 30 dakika içinde olduğunu görmüşler ve bundan sonraki sürede metal alımı çok yavaşlamış toplam deney süresi 2 saat sürmüştür.Bu süreden sonra temas süresindeki artış biyorpsiyonu etkilememiştir.

Bansal ve ark. (2009) pirinç çeltiği ile Ni (II)' in adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, temas süresinin 10-180 dakika aralığında artması sonucunda adsorpsiyonunda %30,3-51,8 artış gözlemişlerdir. Maksimum giderim verimine 2 saat içinde ulaşmışlar ve bundan sonra adsorpsiyonda herhangi bir artış gözlenmemiştir.

Bu durum şu şekilde açıklanabilir; başlangıçta adsorpsiyonun geçekleşebileceği mevcut yüzey alanı fazla iken, belli bir süre geçtikten sonra yüzey alanı kirletici ile dolar ve adsorplanabilecek yüzey alanı tükenir. Bu saatten sonra çözelti içerisindeki kirleticiler ile adsorban arasında bir itme kuvveti oluşur ve giderim gerçekleşmez.



Şekil 4.9 Temas Süresinin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine Etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298 K)



Şekil 4.10 Temas Süresinin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Co:100 mg/L, Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298 K

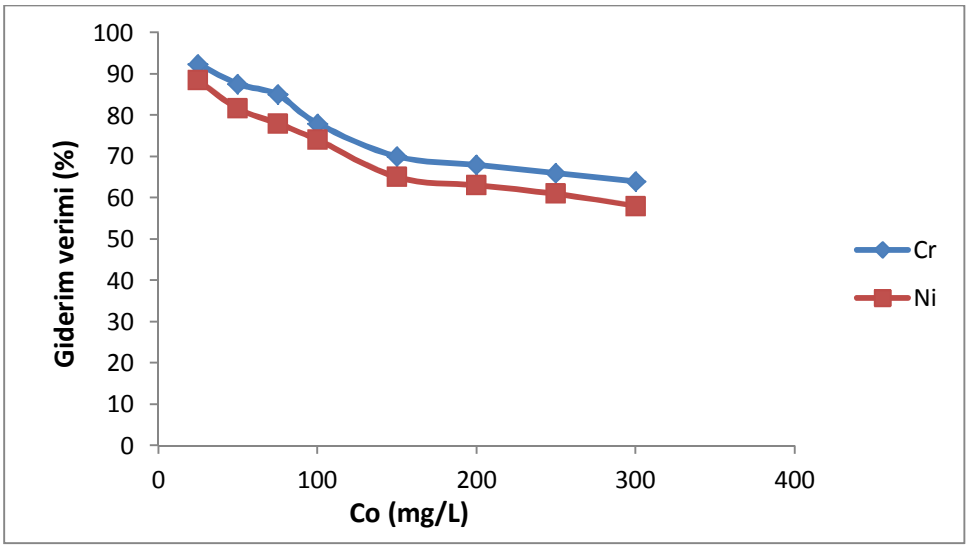
4.6. Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç Cr (VI) ve Ni (II) derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için Cr (VI) ve Ni (II) için sırasıyla; pH 3.0 ve 8.0, temas süresi 120 dakika, sıcaklık 25 ^{o}C, adsorban miktarı 2g, 1,5 g olacak şekilde başlangıç kirletici derişimi 25-300 mg/L aralığında deneyler yürütüldü. Deney sonuçları Şekil 4.11 ve 4.12 de verildi. Şekiller incelendiğinde başlangıç kirletici konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü. Şekil 4.11 da Cr (VI) ve Ni (II) nin giderim verimlerine bakıldığında 25 mg/L başlangıç derişiminde sırasıyla % 92, % 88 giderim verimi sağlanırken 300 mg/L kirletici derişiminde giderim verimi Cr (VI) ve Ni (II) için %64 ve % 58 'ye düşmüştür. Şekil 4.12 'de ise 25 mg/L başlangıç derişiminde Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 3,83 mg/g, 1,96 mg/g dır. 300 mg/L kirletici derişiminde Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 10,61 mg/g ve 9,14 mg/g olduğu görülmüştür..

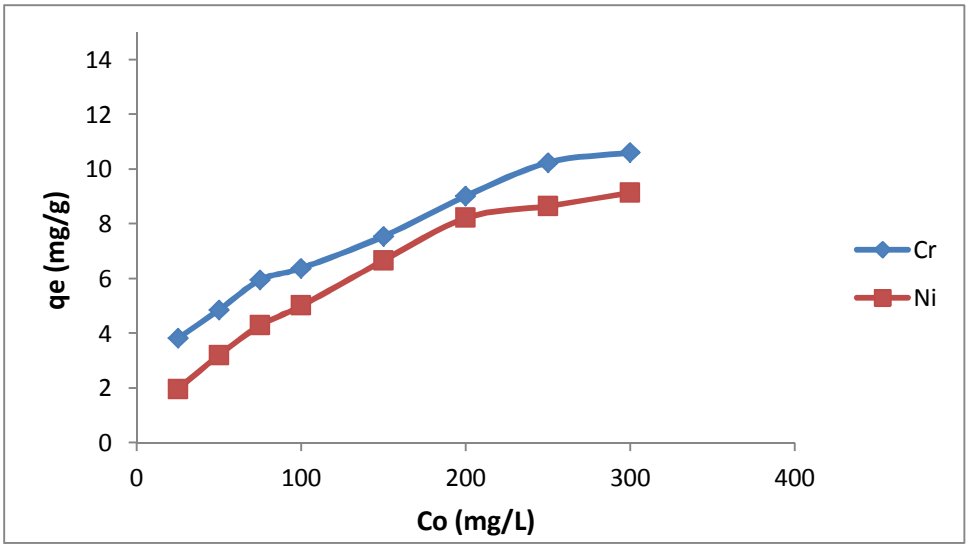
Kocaoba ve ark.,(2007) klinoptilolit kullanılarak Ni (II) giderimi üzerine başlangıç Ni (II) konsantrasyonunu etkisini incelemişlerdir.150 rpm karıştırma hızı 20 $^{\circ}$C sabit deney koşullarında gerçekleştirilen çalışmada 1-100 mg /L arasında değişen girş kosantrasyonlarında çalışılmıştır.Çalışma sonunda farklı Ni (II) konsantrasyonu arttıkça metal adsorpsiyon kapasitesi artmış ve belli bir süre sonunda dengeye ulaşılmıştır.

Samarghandi ve ark. (2011) modifiye çoban püskülünün Ni (II) giderimi üzerine giriş konsantrasyonlarının etkisini incelemişlerdir. Nikelin giderim verimi sulu çözeltideki Ni (II) 'nin giriş konsantrasyonundan önemli bir şekilde etkilenmektedir. Nikel konsantrasyonun 20-100 mg/L arasında artması ile giderim verimi %98-%13 arasında azalmıştır.

Genellikle giriş metal konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.Giriş konsantrasyonunun artması adsorpsiyon ortamı ile adsorban arasında kütle transfer direncini kırmak için itici bir güç sağlar.



Şekil 4.11 Başlangıç Metal derişimin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) giderim verimi üzerine etkisi (Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu:2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II) için karıştırma hızı :200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298 K,Cr (VI) ve Ni (II) için temas süresi:2 saat)



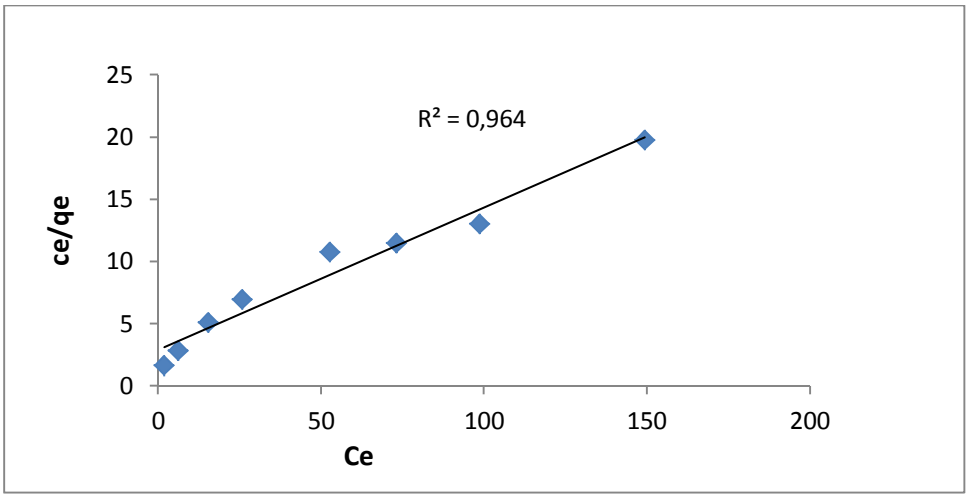
Şekil 4.12 Başlangıç Metal derişimin Etkisi ; Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Cr (VI) ve Ni (II) için adsorban dozu: 2g,1,5 g, Cr (VI) ve Ni (II) için pH: 3.0, 8.0, Cr (VI) ve Ni (II)için karıştırma hızı :200,250 rpm, Cr (VI) ve Ni (II) için sıcaklık:298 K,Cr (VI) ve Ni (II) için temas süresi:2 saat)

4.7. Adsorpsiyon İzotermleri

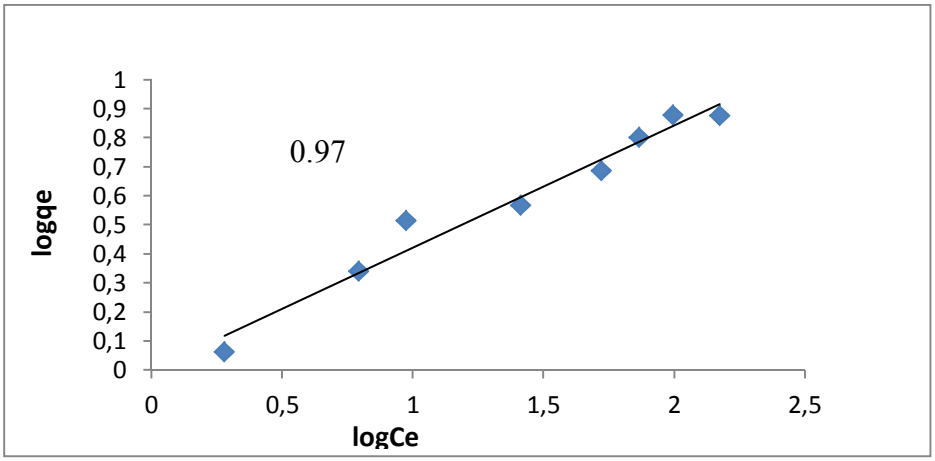
Cr (VI) ve Ni (II) iyonları için adsorpsiyon izoterminin belirlenmesinde; 25,35 ,45 ^{o}C 'de farklı başlangıç konsantrasyonlarında Cr (VI) ve Ni (II) çözeltileri için elde edilen qe ve Ce denge konsantrasyonları Langmuir,Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerine uyumu incelendi. Deney sonuçları grafiksel olarak gösterildi. Grafiklerden yararlanılarak adsorpsiyon izoterm sabitleri bulundu.

Çizelge 4.1 Cr (VI) ve Ni (II) için Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm sabitleri

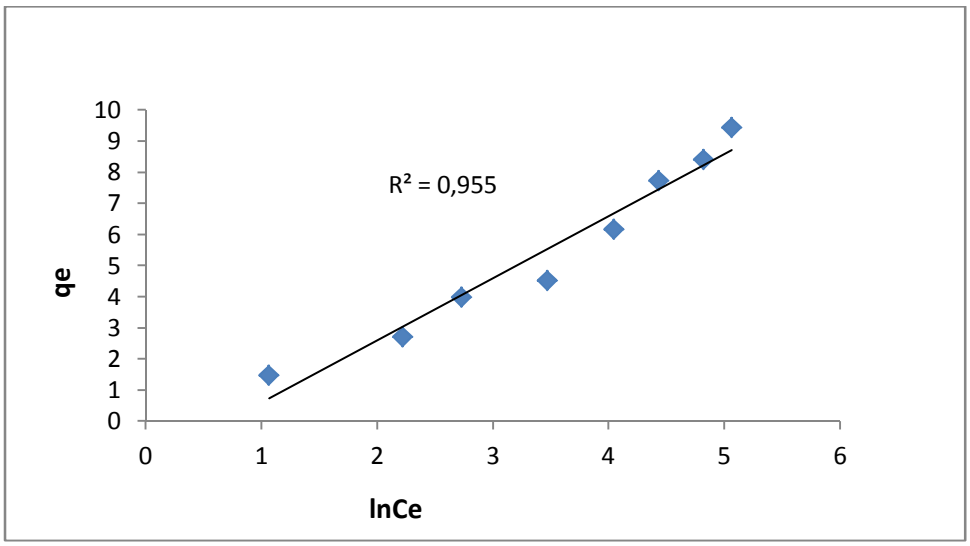
İzoterm Modeller	Cr (VI)			Ni (II)		
	298 K	**308 K**	**318 K**	**298 K**	**308 K**	**318 K**
Langmuir						
qm	8.74	8.55	8,59	9.58	10.71	10,83
b	0.04	0.039	0.034	0.04	0.033	0.0343
R^2	0.964	0.958	0.975	0.977	0.962	0.959
R_L	0.36	0.43	0.41	0.24	0.3	0.29
Freundlich						
Kf	1	0.96	0.366	1	0.89	0.91
n	2.37	1.96	2.31	2.28	1.89	1.93
R^2	0.97	0.96	0.94	0.985	0.98	0.97
Temkin						
KT	1.99	1.93	1.94	2.0	1.51	2.04
at	0.2	0.25	0.27	0.17	0.15	0.16
R^2	0.95	0.96	0.96	0.95	0.92	0.90



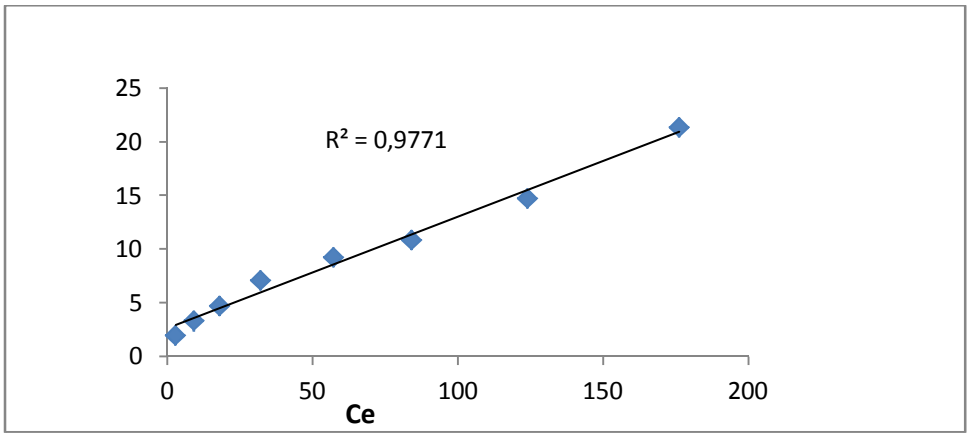
Şekil 4.13. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Langmuir İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm,25 °C, 120 dakika)



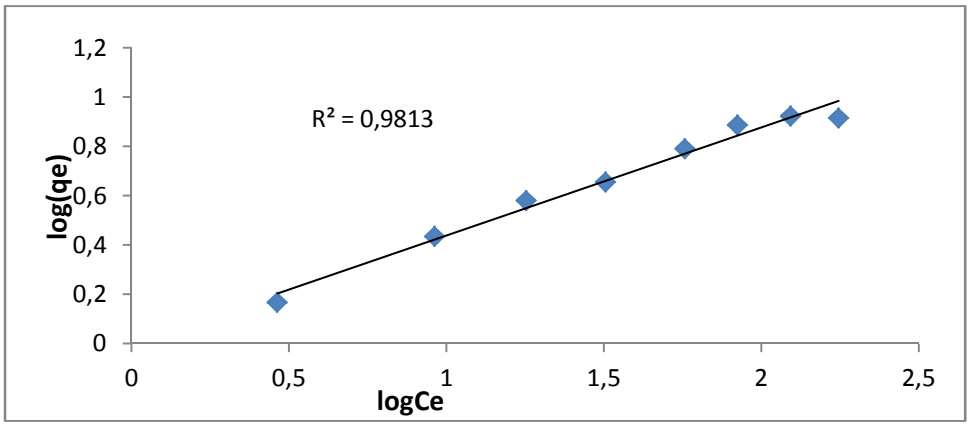
Şekil 4.14. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Freundlich İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm,25 °C, 120 dakika)



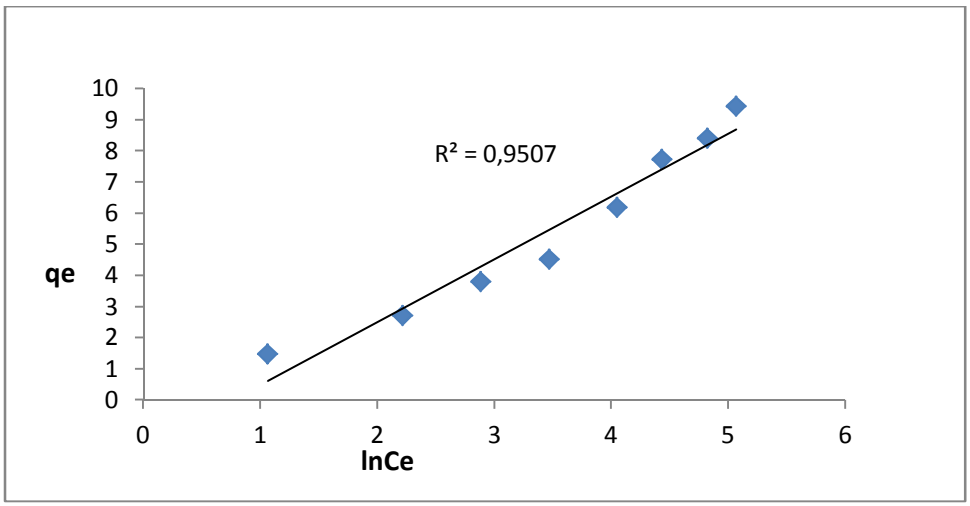
Şekil 4.15. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Temkin İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm,25 °C, 120 dakika)



Şekil 4.16. Şabazit ile Ni (II) giderimine ait Langmuir İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm,25 °C, 90 dakika)



Şekil 4.17. Şabazit ile Ni (II)giderimine ait Freundlich İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 1,5 g, pH: 8.0, 250 rpm,25 °C, 90 dakika)



Şekil 4.18. Şabazit ile Ni (II)giderimine ait Temkin İzotermi (Deney koşulları; adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm,25 °C, 90 dakika)

İzoterm seçimi için;izoterm sabitleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.3) regrasyon katsayısının (R^2) daha büyük olmasından dolayı çalışılan sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarında Cr (VI) ve Ni (II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterminin en uygun model olduğu görüldü. Freundlich izoterminde K_f değeri adsorpsiyon kapasitesini n değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunu verir. n>1 değeri adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu gösterir. n'nin değeri sıfıra ne kadar yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Bu çalışmada n>1 olduğu gözlenmiştir. n'in 1'den büyük olması şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) 'yi etkin olarak adsorplayabildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.2 'de literatürdeki farklı adsorban maddelerle yapılan çalışmalar adsorplanma kapasiteleri karşılaştırmak amacıyla verildi.

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir.Bunun içinde olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir.Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi belirlenir.Kinetik,adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Burton ve Stensel, 2004)

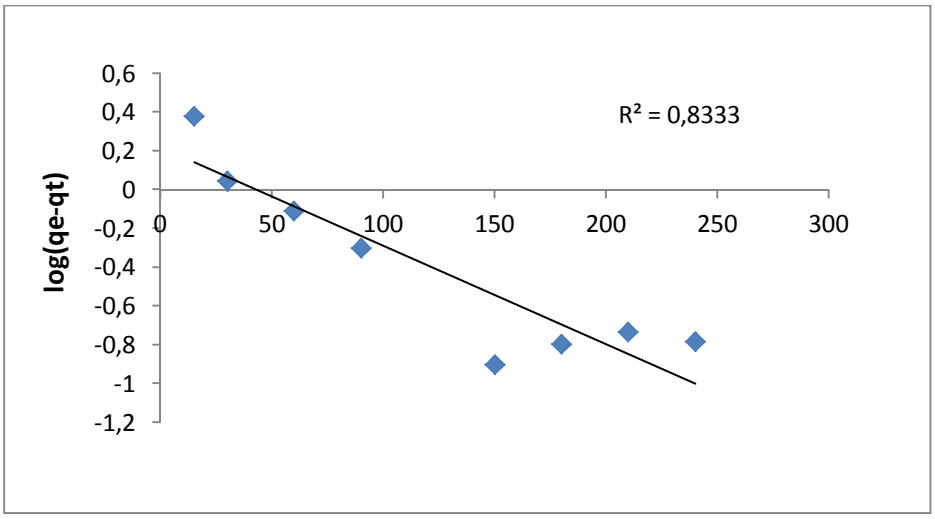
Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uyumluluk korelasyon çarpanlarının (R^2) 1'e yakın yada eşit olup olmamamsı ile değerlendirilir.Nispeten yüksek değerler (R^2) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir.Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımı ile değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon derecesi belirlenir.

Adsorpsiyon kinetikleri sulu çözelti içerisinde çözünmüş maddenin adsorban madde tarafından tutunma hızını belirten adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklar. Deneysel olarak elde edilen veriler lineer olarak çözümlenip Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo - First Order) Kinetik Model (Denklem 3.5), Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo -Second Order) Kinetik Model(Denklem3.6), partikül içi difüzyon modeline (Denklem 3.7) uyumu incelendi. Deney sonuçları 4.18-4.24'de grafiksel olarak gösterildi. Grafiklerden yararlanılarak reaksiyon hızı ile ilgili kinetik sabitler bulundu.(Çizelge 4.3)

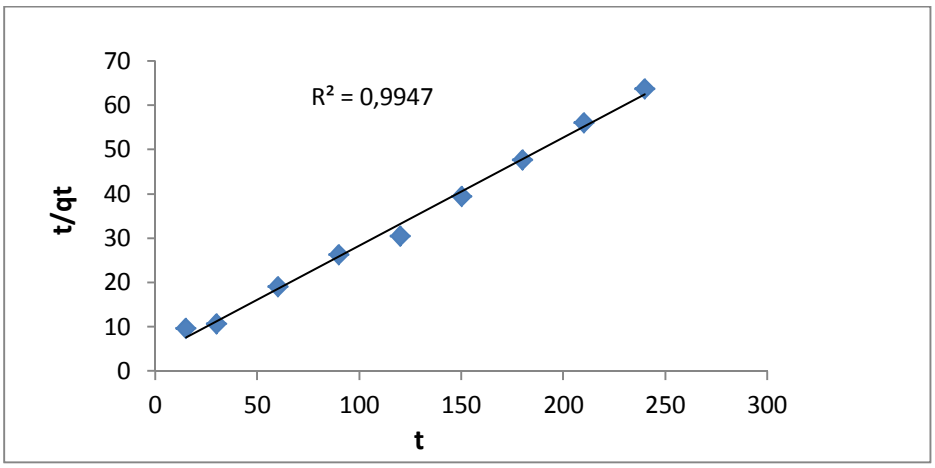
Şabazitin Cr (VI) ve Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu için verilen 1.dereceden yalancı kinetik, 2.dereceden yalancı kinetik ve partikül içi değerlerine bakıldığında (Çizelge 4.3), R^2 değerleri, 2.derece reaksiyon kinetiğinde 1'e daha yakın çıktığı ve bu nedenle yalancı 2.dereceden kinetik modeline daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Bunun yanında hesaplanan qe değerleri ile deneysel qe değerlerinin yalancı 2.derece kinetik modelinde birbirine daha yakın çıktığı görüldü.Cr (VI) iyonu için R^2 değeri 0,99 ve qe deneysel veriler 6.03 mg/g iken hesap değeri5.94 mg/g 'dir. Ni (II) iyonu için ise R^2 değeri 0,99 ve qe deneysel değer 5.02 mg/g iken qe hesap değeri 5,11 mg/g'dir.

Çizelge 4.3. Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon kinetik sabitleri

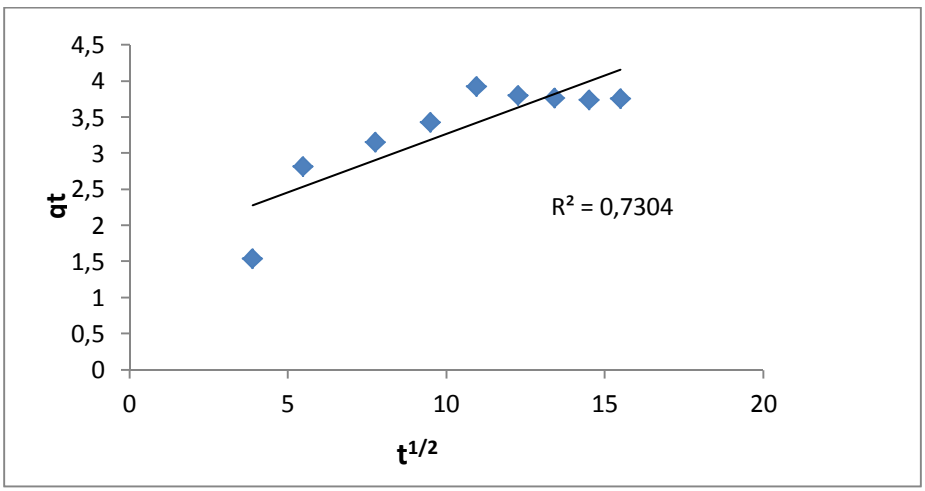
Metaller	qe deneysel	Yalancı(Pseudo) birinci dereceden kinetik modeli			Yalancı(Pseudo) ikinci dereceden kinetik modeli			Partikül içi Difüzyon modeli		
		K_1	qe hesap	R^2	K_2	qe hesap	R^2	kint	C	R^2
Cr (VI)	6,03	0,002	3,91	0,85	0,01	5,94	0,99	0,16	1,65	0,73
Ni (II)	5,02	0,015	1,66	0,68	0,1	5,11	0,99	0,18	2,44	0,83



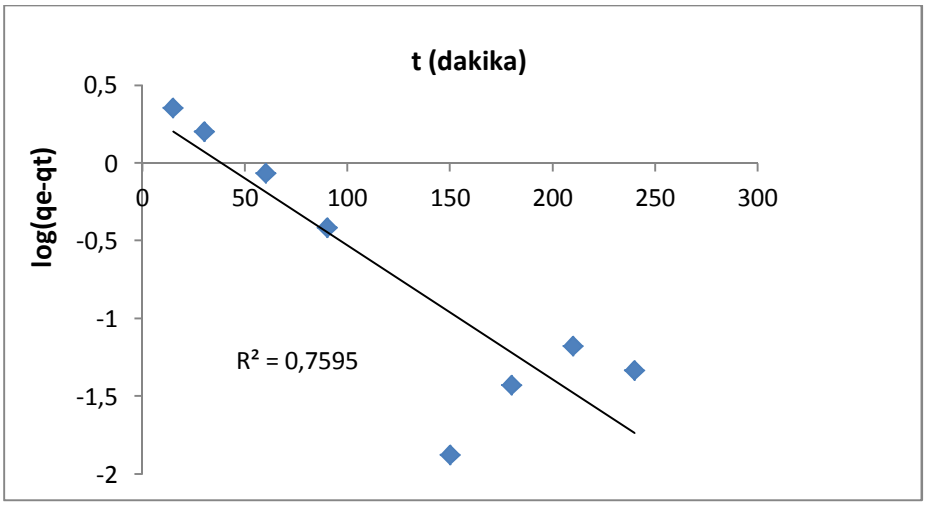
Şekil 4.19. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Yalancı birinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C)



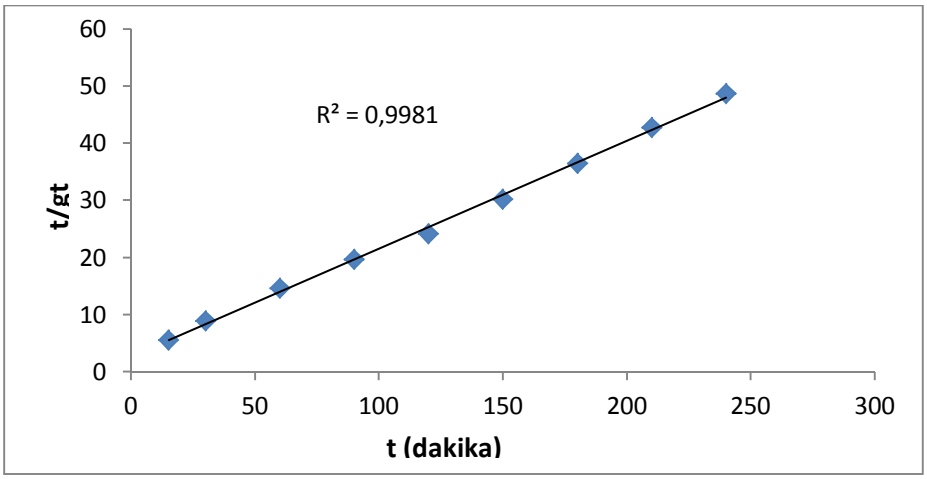
Şekil 4.20. Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait Yalancı ikinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2 g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C)



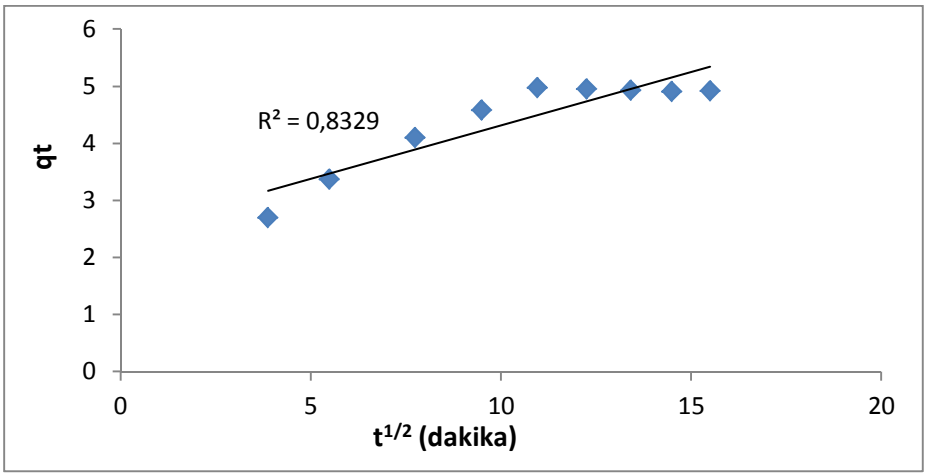
Şekil 4.21 . Şabazit ile Cr (VI) giderimine ait partikül içi difüzyon modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2 g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C)



Şekil 4.22 .Şabazit ile Ni (II) giderimine ait Yalancı birinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C)



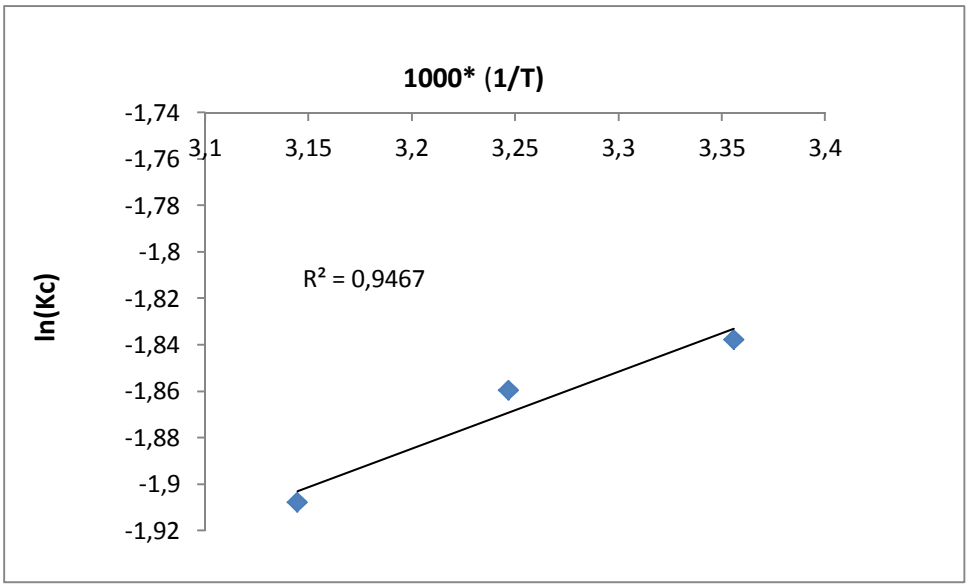
Şekil 4.23. Şabazit ile Ni (II)giderimine ait Yalancı ikinci derece kinetik modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C)



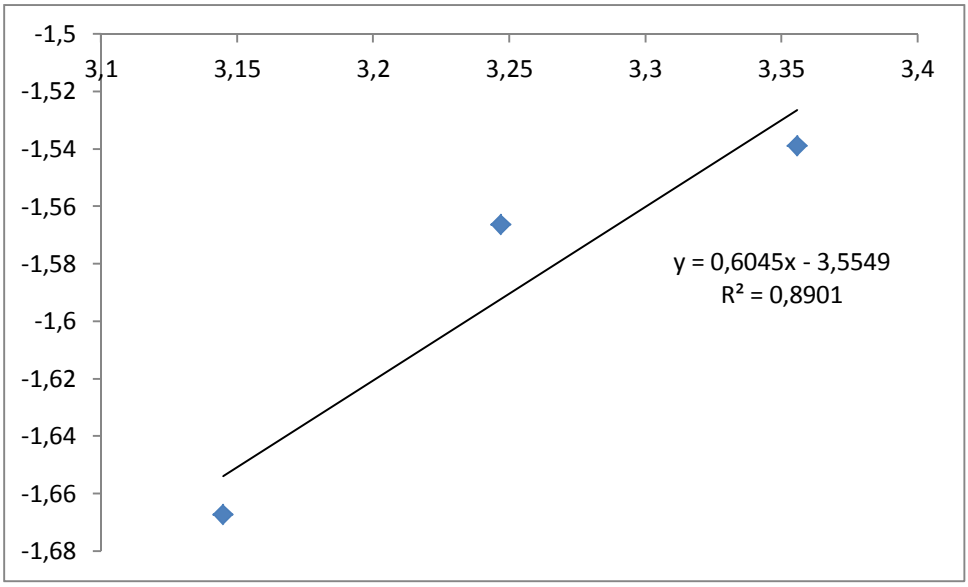
Şekil 4.24. Şabazit ile Ni (II)giderimine ait partikül içi difüzyon modeli (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C)

4.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin,özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.(Etci,2008)



Şekil 4.25 . Cr (VI) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler için lnKc-1/T grafiği (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 2 g, pH: 3.0, 200 rpm, 25 ^{o}C)



Şekil 4.26. Ni (II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler için lnKc-1/T grafiği (Deney koşulları; Co:100 mg/L, adsorban dozu: 1,5g, pH: 8.0, 250 rpm, 25 ^{o}C)

ΔG^o serbest enerji değişimi tepkimenin kendiliğinden olma eğilimine sahip olmadığını belirler.Serbest enerji değişimi negatif olan tepkimeler kendiliğinden, pozitif işaretli olan tepkimelerin tersi kendiliğinden yürürken, sıfır olan tepkimeler denge konumundadır (Demirbaş,2004; Sarıkaya,2000). Yapılan çalışmada ise Cr (VI) ve Ni (II) iyonlarının şabazit üzerindeki adsorpsiyonları için ΔG^o değerleri negatif çıkmıştır**.** ΔG^o negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.4 Cr (VI) ve Ni (II) için adsorpsiyon kinetik sabitleri

	Cr^{+6}			Ni (II)		
Sıcaklık	ΔG^o	ΔH^o	ΔS^o	ΔG^o	ΔH^o	ΔS^o
298 °K	-4,54	-2,75	-24,47	-8,8	-5,02	-29,95
308 °K	-7,53			-9,2		
318°K	-7,77			-9,51		

ΔH^o ve ΔG^o termodinamik parametreleri, adsorpsiyon mekanizması hakkında da bilgi vermektedir.Yapılan çalışmalarda ΔH^o değeri 84 kJ mol^{-1} den küçükse olay fizisorpsiyon, 84 kJ mol^{-1} den büyükse olay kemosorpsiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü ifade edilmektedir.ΔG^o değerinin -20 ve 0 kJ mol^{-1} arasında olması fizisorpsiyon ;-80 ve -400 kJ mol^{-1} arasında olması kemosorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.(Jaycock ve Parfitt 1981,). Sonuçlar göstermiştir ki şabazit; herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanıldığında sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde etkin bir adsorban olarak kullanılabilir. Deney sonuçları göstermiştirki, deneyimiz fiziksel adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürümektedir. Ayrıca deneyimiz kendiliğinden gerçekleşmekmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi verilebilir.

1. Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1 de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Çalışma sonunda elde edilen optimum değerler

Adsorbent	Optimum koşullar					
		Adsorbent Miktarı(g)	pH	Karıştırma Hızı(rpm)	Temas Süresi(dakika)	Sıcaklık (^oC)
Şabazit	Cr+6	2	3	200	120	25
	Ni (II)	1,5	8	250	90	25

2. Bu çalışmada adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmakta ve belli bir miktardan sonra sabit değere ulaşmaktadır. Bunun sebebi çözelti içerisindeki adsorban dozunun daha da artması metal iyonları için adsorbanın yüzeyinde bulunan değişebilir bölgelerinin de artması ile açıklanabilir.

3. Metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH değişiminin sonuçları incelendiğinde Cr (VI) için pH 3'te maksimum kapasite elde edilmiş ve pH artışı ile kapasite azalmaktadır.Krom sulu çözeltilerde pH'a bağlı olarak değişik formlarda bulunabilir.pH 3'te $HCrO_4^-$ iyonu baskındır.Cr (VI) için düşük pH değerinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmesinin sebebi negatif yüklü dikromat iyonlarının difüzyonuna engel olmaya çalışan negatif yüklü hidroksil iyonlarını nötralize eden H+ iyonlarının çoğunluğu olduğu düşünülmektedir.Ni (II)metal iyonu için ise pH artışı ile giderim kapasitesi artmış belli bir değerden sonra sabit değere ulşamıştır.

4.Sıcaklık ve karıştırma hızı değişimlerinin metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi incelendiğinde metal giderimine pek fazla etkisinin olmadığı görüldü.

5.Cr (VI) ve Ni (II) Metal iyonlarının adsorpsiyon ile giderimine zaman değişiminin etkisi incelendiğinde zamanla her iki metal için giderim artmakta belli bir süreden sonra sabit bir giderim verimi elde edilmiştir.Bu durum şu şekilde açıklanabilir.Zamanla adsorbsiyonun yüzey alanı kirletici ile dolarak adsorplayacağı maksimum değere ulaşır ve süreden sonra yüzeyde metalin tutunacağı yüzey kalmayacağı için kirletici ile adsorban arasında bir itme kuvveti oluşur ve giderim gerçekleşmez.

6. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm çalışmalarında elde dilen sabitler ve regresyon katsayıları incelendiğinde adsorpsiyon işleminde Freundlich izoterminin daha uygun olduğu görülmüştür.Langmuir ve Temkin izotermler içinde yüksek R^2 değerleri elde edilmişir.

7. Kinetik çalışmalar incelendiğinde R^2 değerleri yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde 1'e daha yakın olduğu ve hesaplanan qe değerleri ile deneysel qe değerlerinin 2.derece kinetik modelinde birbirine daha yakın olduğu görüldü.

8.Termodinamik çalışmalar incelendiğinde ΔG^o değerleri negatif çıkmıştır buda adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. ΔH^o ve ΔS^o değerleri incelendiğinde ΔH^o 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değeri ise endotermik bir olay olduğunu göstermektedir. ΔS^o'in negatif değeri ise adsorban-sıvı faz ara yüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS^o'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını işaret etmektedir.

5.2 Öneriler

Ağır metallerin zehirleyici özellikleri ekosistemdeki tüm canlıları tehdit etmektedir.Bu elementleri eser miktarda da olsa içeren sular çeşitli faaliyetlerle besin zincirine girmekte ve zincirin ilk halkalarından itibaren küçük miktarlarda dahi, zincirin üst halkalarında yer alan canlılar özellikle insanlar için tehdit edici bir etki potansiyeline sahip olmaktadır. Bu nedenle bu atık suların ağır metal içeriklerinin, çevreye verilmeden önce çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Şabazitin fiziksel ve kimyasal maddelerle modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin arttırılacağı tahmin edilmektedir.Bu amaçla yapılan farklı modifiye metodları şabazitin metal giderme kapasitesini artıracak ve adsorban olarak kullanılabilirliğine bilimsel katkı yapacaktır.

Sonuç olarak insan yaşamı için hayati öneme sahip sudan ağır metal gideriminde ucuz etkin, bol bulunabilen doğal nitelikli bir mineral olan Şabazitin kullanılabileceği deneysel çalışmalarla ortaya konulmuştur.Ülkemizde dünyada ikinci önemli rezerve sahip şabazit sahasının bulunması nedeni ile buradan çıkan şabazitin ağır metal kirliliği gideriminde adsorban madde olarak kullanılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Acar,F.N., Malkoç E., 2004, The removal of chromium (VI) FROM aqueous solutions by Fagus orientalis, *Bioresource Technology,* 94, 13-15.

Akikol, İ., 2005, Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi,Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,İstanbul, 4-6

Aksu,Z., 2005, Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants; A review,*Process Chemistry,* 40,997-1026.

Al-Asheh, S., Banat ,, F., Al-Rousan, D., 2003,Beneficial Reuse of Chicken Feathers of Heavy Metals From Wastewater, *Journal of Cleaner Production* ,, 11, 321-326.

Alloway ,, B.J., 1995, Heavy Metals in Soils,Second Edition ,, Blackie Academic &Professional,*Chapman and Hall*, 366s.

Alyüz, B., Veli, S., 2005, Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi,* 3, 94-105.

Anonim, 1980,Metal Kaplama Sanayi Atık Suları ,, D.S.İ Genel Müdürlüğü Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, Ankara, 4-13.

Anonim,2006, http://en.wikipedia.org/wiki/Chromium,[Ziyaret Tarihi:05.02.2014]

Anonim,2014, http://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm, Hollanda, [Ziyaret Tarihi:15.01.2014

Anonymous, 2013 http://www.webelements.com/nickel/,[Ziyaret Tarihi:12.12.2013].

Argun, M.E., 2007 ,, Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*Konya, 3-7.

Argun., M.E.A., Dursun, Ş., Özdemir C., Karataş, M., 2006, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust:Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials,* 141, 77-85.

Ateş, A., 2006, Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla İderilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 8-29.

Avcı, A.Ö., 2008, Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltiden Krom (VI) Giderimi,Yüksek Lisans Tezi,*Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 32-35

Babel, S., Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contamined water: a rewiev, *Journal of Hazardous Materials,* 97, 219-243.

Bilgin, A., Balkaya N., 2003, Atık sudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı, *Ekoloji Dergisi*, 12 (47), 1-4.

Bilgin, A., Balkaya, N., 2003, Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, *Çev.Kor.,* Cilt:12, 47, 1-4.

Bingöl,A.,Keskinler ,, B., Ucun,H.,Bayhan, Y.K.,Çakıcı, A.,2003, Modifiye edilmiş maya kullanılarak kromat anyonlarının biyosorpsiyonu, *IV.Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu ,,* Kocaeli, 418-422.

Bozkan, H., 2012, Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 14-19.

Bradl ,, H.B.,2005,Heavy Meatals in the Environment:Origin,İnteraction and Remediation,*Elsevier Academic Press,*269 s.

Breck,D.W.,1984,Zeolite molecular sieves,Structure and Chemistry, 10,392-409

Calace, N., Nardi,E.,Petronio,B.M., Tosti,G.,2003, Metal Ion Removal From Water by Sorption on Paper Mill Sludge,*Cehemosphere*, 51 (9), 797-803.

Carvalho, W.A.,Vignado, C., Fontana, J., 2008, Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 1240-1247.

Celeya, R.J., Noriega, J.A., Yeomans,J.H., Ortega, L.J., Ruiz- Manriquez, A., 2000, Biosorption of Zn (II) by Thiobacillus ferrooxidans, *Bioprocess Engineering,* 22, 539-542.

Cheung C.W., Porter J.F., Mckay G., 2001, Sorption Kinetic Analysis for the Removal of Cadmium Ions from Effluents using Bone Char, *Water Research*, 35, 605-612.

Corbitt, R.A., 1999, Sandart Hand Book of Environmental Engineering Second Edition,*McGraw Hill*, 109-110.

Çelik, A., Demirbaş, A., 2005, Removal of heavy metal ions from aqeous solution via adsorption onto modified lignin from pulping wastes, *Energy Sources*, 27 (12), 1167-1177.

Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel, S., Şencam, S., 2002, Removal of Ni (II) From Aqueous Solution by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Equilibrium Studies, *Bioresource Technology,* 84,291-293.

Deniz,C., 2010, Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Sivas, 32-43

Denkhaus,E.,2002, Nickel Essentiality,Toxicity and Carcinogenenicity,*Critical Reviews in Oncology Hematology* ,, 42, 35-36.

Dikmen, A.U., 2008, Zeolitlerin Kullanılması:Klinoptilolitin Çinko,Kurşun ve Kadmiyum için iyon Değişim Kapasitesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü,* Ankara,1-8.

Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E., Cetisli, H., 2005, Thermodynamics of Pb (II) and Ni (II) adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science ,* 286, 43-52.

DPT, 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu, DPT, Ankara.

Edebali ,, S., 2010, Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon ve Sorpsiyon -Mikrofiltrasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması,Doktora Tezi,*Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 3-20.

Ekmekyapar, Z., 2009, Doğal ve İşleme Tabi Tutulmuş Adsorbentler ile Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi,Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Erzurum, 28-35.

Etci, Ö., 2008, Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi,* Gebze.

Ferguson, J.E.,1990, The Heavy Elements, *Pergamon Press*,Oxford,New York,534-547

Freedman, B., 1995, Enviromental Ecology ,, *The Ecological Effects of Pollution ,, Disturbance and Other Stresses,Academic Press,* 62-70*,* 606.s

Goswami, S., Ghosh, U.C., 2005, Studies on adsorption behaviour of Cr (VI) onto synthetic hydrous stannic oxide ,*Water SA,* 31, 597-602.

Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., 2012, Zeolitler ve Kullanım Alanları, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi,* 2, 63-68.

Güler, Ç.,Çobanoğlu, Z., Kimyasallar ve Çevre ,, 1997,Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi,50,Ankara,9-24.

Gürbüz,A.A., 2007, "Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi",Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-5.

Harish,Sundaramoorthy,S.,Kumar,D.,Vaijapurkar,S.G.,2008, A new chlorophycean nickel hyperaccumulator, *Bioresource Technology* ,, 99, 3930-3934.

Hasar, H., 2003, Adsorption of nickel (II) from aqueous solition onto activated carbon prepared from almond husk, *Journal of Hazardous Materials,* 97, 49-57.

Ho, Y.S.,Wang, C.C., 2004, Pseudo-Isotherms For The Sorption of Cadmium Ions Onto Tree Fern, *Proeess Bioehem*, 39, 759-763.

İleri, R., 2000, Çevre Biyoteknolojisi, Sakarya Üniversitesi, Çevre Müh.Bölümü,Değşiim Yayınları, Adapazarı, 651.

İleri, S.,1978, Zeolitler, Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri Enstitüsü Yayını, Ankara,40-44

İzmirlioğlu,A.,Devlet Planlama Teşkilatı,2001,Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu,Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu,*DPT,640,Ankara ,,* 29-38.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004, Metallerin Çevresel Etkileri-I. Metalurji Dergisi, 136, 47-53.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2009, Metallerin Çevresel Etkileri-I, 136.Sayı, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf [Ziyaret Tarihi: 12 Kasım 2013]

Karakaya,N., 1994, Doğal Zeolitler,*Konya,81-89*

Kayacan, S., 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara.

Kızılkaya, B., 2011, Balık Kemikleri Kullanılarak Sulu Ortamdan Ağır metallerin Giderimi, Doktora Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Çanakkale, 16-20.

Kimbrough ,, D.E., Cohen,Y., Winer, A.M., Creelman,L., Mabuni, C.A., 1999, Critical Assessment of Chromium in Environment,Critical Reviews in Enviromental Science and Tecnology, 29 (1), 1-46.

Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T., Ayok, T., 2001, Doğal Zeolitler ve Kullanım Alanları,*TÜBİTAK Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Yayını,5.*

Kocaoba , S., Orhan, Y., Akyüz ,T., 2007 ,Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Desalination,* 214, 1-10.

Kogel,J.E.,2006,Industrial minerals and rocks; commodities, markets, and uses, *Metallurgy and Exploration ,,* Littleton, Colo, Society for Mining, 1548.

Kurniawan,T., 2006, Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals,*Chemical Engineering Journal* ,, 118, 83-98.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2006, Ankara-Bala Akvirançarsak K.Şabazit (Chabazite) Sahası, *MTA, Ankara.*

Markert, B., 1993, Plants As Biomonitors: Indicators For Heavy Metals in the Terrestrial Environment, Vch Publishers Ltd., Germany, 644.

Burton,L.F., Stensel, H.D., 2004, Wastewater Engineering,Metcalf &Eddy, Inc.,Fourt Edition, *California,*1818.

Mıng, D.V., Mumpton, F.A., 1989, Zeolites in soil in dixon, WI. *Madison*, 872-874.

Mohan, D., Pitman Jr.Charles, U., 2006, Activated Carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water,*Journal of Hazardous Materials,* 137 (2) 762-811.

Mohanty K., Jha M., Meikap B. C., Biswas M.N., 2003. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chlorid. *Chemical Engineering Science*, 60, 3049-3059.

Nakatsuka, A., Okada, H., Fujiwara, K., Nakayama, N., Mizota, T., 2007, Crystallographic configurations of water molecules and exchangeable cations in a hydrated natural CHA-zeolite (chabazite), *Microp. and Mesop.Mater.,* 102.188-195.

Noroozifar, M., Khorasangi -Motlagh, M.,Gorgij, M.N., Naderpour, H.R., 2008, Adsorption behavior of Cr (VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N,N,N,N',N',N'- hexamethyl-1,9-nonanediammonium dibromide reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 566-571.

Ouki, S.K., Kavannagh, M., 1999, Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites, *Water Science & Technology,*39,115-122.

Özaşık-Üçer, A., 2002, Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asitin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Samsun.

Özçelik, H., 2011, Şabazit ve Klinoptilolitten Köpük Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir, 29- 32.

Öztekin, T.B.,2009, Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, 2-4.

Pastircakova ,, K., 2004, Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials, *Energy Edu.Sci.Technol.*, 13, 97-104.

Paul, J.C.H., 1999, Characterization of Copolymers by Gradient Polymer Elution Chromatography, *Technische Universiteit Eindhoven, Proefschrift,* ISBN 90-386-0970-1. Cools- Eindhoven.

Rad, L.R., Momeni, A., Ghazani, B.F., Irani,M., Mahmoudi,M.,Noghreh,B., 2014, Removal of Ni (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrrous adsorbent,*Chemical Engineering Journal,*256,119-127.

Rengaraj,S., Yeon, Kyeong-Ho., Moon,Seung-Hyeon.,Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins,*Journal of Hazardous Materials*,87,273-287.

Sabah E., Çelik, M.S., 2006, Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit İle Uzaklaştırılması *Kibited*, 1 (1), 55-72.

Sand, L.B.,Mumpton, F., 1976,Natural Zeolites ;occurrence,properties,use,*International Conference on the Occurence ,, Properties and Use of Natural Zeolites,*Pergamon Press,Tuscon,Arizona,June.

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya,1.Baskı,Gazi Büro Kitabevi, *Ankara*

Sawyer, C. N., McCarty, P.L., 1978, Chemistry for Enviromental Engineering,3rd. Ed., McGraw Hill Inc., *Singapore*, 519.

Selvaraj, K., Manonmani, S., Pattabhi, S., 2004, Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, Bioresource Technology, 89, 207-211.

Selvi, K., Pattabhi,S.,Kadirvelu,K., 2001, Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution By Adsorpsiton onto Activated Carbon, *Bioresource Tecnology*, 80,87-89.

Siegel ,, F.R., 2002, Enviromental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals, *Verlag Berlin Heidelberg*, 12, 2-20.

Silva, B., Figueiredo,H., Quintelas, C., Neves, I.C., Tavares,T., 2012, Improved biosorption for Cr(VI) reduction and removal by Arthrobacter viscosus using zeolite, *International Biodeterioration & Biodegradation,* 74, 116-123.

Stasinakis, A., S., Thomaidis, N., S., Mamais, D., Karivali, M., Lekkas, T., D., 2003, Chromium species behaviour in the activated sludge process, *Chemosphere,* 1059-1067

Şahan, T., 2008, Atık sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu, Doktora Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*Van,1-7.

Şahin, M.B., 2007 ,Orta Anadolu'da Belirlenen Önemli Bir Şabazit Oluşumu ve Mineralojik Özellikleri, *MTA Dergisi*, 135, 31-44.

Tekir O., 2006, Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya,1-5.

Townsend, R.P., 1980, Properties and applications of zeolites, *Chemical Society,* 33.

Tsitsishvili,G.V., Andronikashivili,T.G.,1992, Natural Zeolites, Ellis Hanvood Ltd. (Erd.Williams,P.A.), 290

Türkman, A., Aslan, Ş., Ege. İ., 2001, Doğal zeolitlerle atık sulardan kurşun giderimi, *DEÜ Müh.Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3 (2), 13-19.

Uslu, G., Ekiz, H.İ.,Özer A.,Özer D., 1995, Rhizopus arrhizus'un üremesine kurşun(II) iyonunun etkisi,*Çevre Sempozyumu*,Erzurum,139-146

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Seraols, J., 2004, Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research,* 38, 992-1002.

Wase, J., Forster, C. 1997, Biosorbents for Metal Ions, *Taylor & Francis Ltd., UK,* 238 s.

Weber, W.J., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley & Sons Inc, USA, 640.

Yetiş, Ü., Dölek, A., Dilek, F.B., Özcengiz, G., 2000,The removal of Pb(II) by *Phanerochaeta chrysosporium,Water Research, 34 (16),*4090-4100.

Yıldırım, G., 2010, Yüksek Fırın Cüruflarının Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Giderilmesinde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen BİIimleri Enstitüsüi,* Ankara.

Yılmaz, N., 2007, Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*Sivas.

Yörükoğulları, E., 1997,Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi Yyınları, 988.*

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., 2000, The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorbtion-Removal of Copper, *Journal of Hazardous Materials, 80, 33-42.*

Zema M., Tarantino, S.C., Montagna, G., 2008, Hydration /dehydration and cation migration processes at high at temperature in zeolite chabazite, Chemical Materials., 20, 5876-5887.

Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., Park, J., 2010, Adsorption of Cr (VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites,*Microporous and Mesoporous Materials,* 130, 83-91.

Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., 1998, Removal of lead from aqueous solution by non-living Rhizopus nigricans ,, *Water Research*, 32,1437-1444.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hamza AYSAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Gercüş-1988
Telefon : 05347983358
Faks :
e-mail : haysan@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**19 Mayıs lisesi(Süper Lise), Toroslar,Mersin**	**2006**
Üniversite	:	**Cumhuriyet Üniversitesi**	**2011**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi**	**-**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012-2013	**Bartın Üniversitesi**	**Araştırma Görevlisi**
2013-	**Selçuk Üniversitesi**	**Araştırma Görevlisi**

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Serpil Edebali, Celalettin Özdemir,Mustafa E.Martı,Muhammed Kamil ÖDEN,Hamza AYSAN,M.Emin YILDIRIM, "A Natural Zeolite for the removal of Methyl Blue from aqueous media: Equilibrium and Kinetics, ICOEST'2013, June 18-21, 2013, Nevşehir, Turkey. (Oral Presentation)

Mustafa E.Martı, Serpil Edebali, Muhammed Kamil ÖDEN, Celalettin Özdemir, Hamza AYSAN, M.Emin YILDIRIM, "Biosorbtion of Synthetic Dyes from Their Aqueous Solution by Olive Pomace :Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", ICOEST'2013, June 18-21, 2013, Nevşehir, Turkey. (Oral Presentation)

M.E. Martı, C. Özdemir, , M.C.Karakaya,S.Edebali H.Aysan, M.E.Yıldırım "A natural zeolite adsorbent", International Conference on Enviromental Science and Tecnology, ICOEST'2013, June 18-21, 2013, Nevşehir, Turkey. (Oral Presentation)

Hamza AYSAN,Celalettin ÖZDEMİR "Removal of Organic Pollutants by Using Ultrasound Tecnology :A Review", 7th International Symposıum on Ecology and Enviromental Problems, ISEEP'2013, December 18-21, 2013, Antalya, Turkey. (Oral Presentation)