

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAKİ
AĞIR METALLERİN KLİNOPTİLOLİT
KULLANILARAK ADSORPSİYONLA GİDERİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çevre Müh. Asude ATEŞ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Vahdettin SEVİNÇ

Şubat 2006

TEŞEKKÜR

Doktora çalıőmam boyunca benden yardımını esirgemeyen, titiz yöneticiliği ile birlikte çalıőmaktan büyük onur duyduğum kıymetli tez danışmanım Sayın Prof. Vahdettin SEVİNÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalıőmama büyük katkıları olan , zor zamanlarımda yardımlarıyla beni destekleyen ve yol gösteren Sayın Prof. Dr. Mirali ALOSMAN'a ve Doç Dr. Murat TEKER'e Őükranlarımı sunarım.

Yine aynı duygularla çalıőmamı titizlikle değerlendiren, yol gösteren, bilgi ve alakalarını esirgemeyerek çalıőmama katkıları bulunan Sayın izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. İ. Ayhan ŐENGİL'e ve Yrd. Doç. Dr. Nevin YALÇIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalıőmalarımda gösterdiği anlayıő ve yardımlarından dolayı Bölüm Başkanım Sayın Prof. Dr. Bülent ŐENGÖRÜR'e ve bölüm çalışma arkadaşlarıma , ayrıca Kimya Bölümü çalıőanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım esnasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, ihtiyacım olduğunda yanımda olan sevgili aileme ve hayatımdaki en değerli varlık olan biricik oğlum Efe'ye teşekkür ederim.

Asude ATEŞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Önceki Çalışmalar.....	2

BÖLÜM 2.

ZEOLİTLER VE KLİNOPTİLOLİT.....	8
2.1. Zeolitler.....	8
2.1.1. Doğal zeolitler.....	12
2.2. Klinoptilolit.....	14
2.2.1. Klinoptilolit cevherinin özellikleri.....	14
2.2.2. Klinoptilolit ile ilgili çalışmalar.....	16
2.2.3. Kristal yapısı ve katyonların yerleşimi.....	18
2.2.4. Termal Özellikleri.....	19
2.3. Zeolitlerin Kullanım alanları.....	20
2.4. Türkiye’de doğal zeolit yatakları.....	29

BÖLÜM 3.

ADSORPSİYON.....	31
------------------	----

3.1. Adsorpsiyon teorisi.....	31
3.2. Adsorpsiyon tipleri.....	32
3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	32
3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	32
3.2.3. Biyolojik adsorpsiyon.....	32
3.2.4. Diğer adsorpsiyon tipleri.....	36
3.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	37
3.4. Adsorplayıcı maddeler.....	37
3.4.1. Adsorpsiyon rejenerasyonu.....	38
3.4.1.1. Kimyasal rejenerasyon.....	38
3.5. Denge Adsorpsiyon modelleri.....	38
3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon izotermi.....	39
3.5.2. Freudlich Adsorpsiyon izotermi.....	40
3.5.3. Brunauer Emmett ve Teller izotermi.....	41
3.5.4. Diğer adsorpsiyon izotermi.....	41
3.6. Kullanılan sistemlerin kinetik parametrelerinin incelenmesi..	43
3.6.1. Adsorpsiyon kinetiği.....	43
3.6.2. Adsorpsiyon termodinamiği.....	45
BÖLÜM 4.	
AĞIR METAL KİRLİLİĞİ.....	47
4.1. Çinko.....	49
4.2. Bakır.....	50
4.3. Kurşun.....	50
4.4. Nikel	51
4.5. Krom ve bileşikleri	52
4.6. Atıksuların ağır metal yönünden kirlenmesi.....	52
4.7. İçme sularının ağır metal yönünden kirlenmesi.....	53
4.8. Ağır metallerin giderilmesinde kullanılan yöntemler.....	54

4.8.1. Çöktürme.....	54
4.8.2. Koagülasyon.....	54
4.8.3. Kompleks yaparak çöktürme	55
4.8.4. Semantasyon.....	55
4.8.5. Elektrolitik olarak geri kazanma.....	55
4.8.6. Elektrodiyaliz.....	56
4.8.7. Solvent ekstraksiyon.....	56
4.8.8. Sıvı membranlar	56
4.8.9. Ters	57
osmoz.....	
4.8.10. Osmozla muamele.....	58
4.8.11. Köpükle ayırma.....	58
4.8.12. İyon değiştirme.....	58
4.8.13. Aktif karbon adsorpsiyonu.....	58
4.8.14. Buharlaştırarak geri kazanma.....	58
BÖLÜM 5.	
OTOMOTİV ATIK SUYUNUN ÖZELLİKLERİ	59
5.1. Tesis bilgileri ve atıksu kaynakları.....	59
5.1.1. Otoyol otobüs boyahanesi.....	59
5.1.2. Otoyol kabin boyahanesi.....	59
5.1.3. Otoyol parça boyahanesi.....	60
5.2. Ağır metallerin klinoptilolit ile giderilmesi.....	62
5.2.1. Borulu Kolon Yöntemi.....	62
5.2.2. Tamburlu Filtreleme Yöntemi.....	64
BÖLÜM 6.	
MATERYAL VE METOD.....	67
6.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	67
6.2. Kullanılan	67
Materyaller.....	
6.2.1. Adsorbent olarak klinoptilolit kullanımı.....	67
6.2.2. Ağır metallerin stok çözeltilerinin hazırlanması.....	68
6.3 . Deneysel Çalışma Yöntemi.....	69

6.3.1. Kolon Düzeneginin Oluşturulması.....	70
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR.....	72
.....	
7.1. Kesikli (Beç) Deneysel Çalışmalar.....	72
7.1.1. Doz değişimi etkisinin incelenmesi	72
7.1.1.1. Bakır doz değişim sonuçları.....	72
7.1.1.2. Kurşun doz değişim sonuçları	74
7.1.1.3. Çinko doz değişim sonuçları.....	76
7.1.1.4. Nikel doz değişim sonuçları.....	78
7.1.1.5. Krom doz değişim sonuçları	80
7.1.2. Karıştırma Süresinin Etkisinin İncelenmesi.....	82
7.1.2.1. Bakır için karıştırma süresinin etkisi.....	83
7.1.2.2. Kurşun için karıştırma süresinin etkisi.....	85
7.1.2.3. Çinko için karıştırma süresinin etkisi.....	87
7.1.2.4. Nikel için karıştırma süresinin etkisi.....	89
7.1.2.5. Krom için karıştırma süresinin etkisi.....	91
7.1.3. pH Etkisinin İncelenmesi.....	93
7.1.3.1. Bakır çözeltilinde pH etkisi.....	93
.....	
7.1.3.2. Kurşun çözeltilinde pH etkisi	95
7.1.3.3. Çinko çözeltilinde pH etkisi	97
7.1.3.4. Nikel çözeltilinde pH etkisi	99
.....	
7.1.3.5. Krom çözeltilinde pH etkisi	101
7.1.4. Derişim ve sıcaklığın etkisi.....	103
7.1.4.1. Bakır çözeltilinde derişim ve sıcaklığın etkisi.....	103
7.1.4.2. Kurşun çözeltilinde derişim ve sıcaklığın etkisi.....	105
7.1.4.3. Çinko çözeltilinde derişim ve sıcaklığın etkisi.....	106
7.1.4.4. Nikel çözeltilinde derişim ve sıcaklığın	

etkisi.....	108
7.1.4.5. Krom çözeltilisinde derişim ve sıcaklığın etkisi.....	109
7.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması.....	111
7.3. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine (Langmuir ve Freundlich) Uygulanması.....	124
7.3.1. Bakır iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması	124
7.3.2. Bakır iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması.....	125
7.3.3. Kurşun iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması.....	126
7.3.4. Kurşun iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması.....	127
7.3.5. Çinko iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması.....	129
7.3.6. Çinko iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması.....	130
7.3.7. Nikel iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması.....	131
7.3.8. Nikel iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması.....	132
7.3.9. Krom iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması.....	133

7.3.10. Krom iyonu adsorpsiyonunda derişim ve sıcaklığın etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması.....	134
7.4. Termodinamik katsayıların hesaplanması.....	136
7.4.1. Freundlich Katsayılarının Hesaplanması.....	138
7.5. Kolon Deney Sonuçları.....	139
7.5.1. Karma Sentetik Numune Çalışmaları.....	139
7.5.2. Otoyol Fabrikasına Ait Arıtma Giriş Numunesiyle Yapılan Çalışmalar.....	143
7.5.3. Rejenerasyon Çalışmaları	149
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	151
KAYNAKLAR.....	155
ÖZGEÇMİŞ.....	162

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A°	: Angstrom
AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
AKM	: Askıda Katı Madde
A.Ş.	: Anonim Şirket
B.E.T	: Brunauer, Emmett ve Teller İzotermi
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
°C	: Santigrad Derece
cm ³	: Santimetre küp
Co	: Başlangıçtaki metal iyon derişimi
C _e	: Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan metal iyon derişimi
dk	: Dakika
g	: Gram
HCl	: Hidroklorik asit
h _k	: Kolon Yüksekliği
K	: Denge sabiti
Kkal	: Kilo kalori
Kg	: Kilo gram
K _L	: Langmuir Adsorpsiyon izoterm sabiti
K _F	: Freundlich Adsorpsiyon izoterm sabiti
k	: Freundlich izotermde konsantrasyona bağlı sabit
k ₁	: Lagergren birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k ₂	: Lagergren ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
K	: Kelvin
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
K.S.N	: Karma Sentetik Numune
L	: Litre

mg	: Miligram
μm	: Mikrometre
meq	: Miliekivalent
m^3	: Metre küp
mm	: Milimetre
M	: Mol
N	: Freundlich izoterminde konsantrasyona bağlı sabit
ΔG^0	: Gibbs Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0	: Adsorpsiyonun Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0	: Adsorpsiyonun Entropi değişimi (kJ/mol K)
T	: Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
r	: Regresyon katsayısı
q_e	: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı
q_t	: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı
Q	: Moleküller tarafından örtülen yüzey kesri
ppm	: miligram / litre
rpm	: Devir / dakika
r_k	: Kolon yarıçapı
SBU	: İkincil Yapı Birimi
t	: Zaman
T	: Karıştırma Süresi
S	: Adsorbentin toplam yüzeyi
%	: Yüzde
x	: Freundlich ve Langmuir denkleminde adsorplanan iyon miktarı
X_m	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili olan sabit
Y_h	: Yatak Yüksekliği
ZSF	: Balık Bio Deneyi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Zeolitlerde 8-10-12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları.	10
Şekil 2.2. Zeolitlerde kanal sistemleri a) Bir yönlü kanal (analsim), b) İki boyutlu kanal(mordenit), c) Birinci tip üç boyutlu kanal (zeolit-A) ve d) İkinci tip üç boyutlu kanal (ofretit).....	11
Şekil 2.3. Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlanması	19
Şekil 2.4. Klinoptilolit birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi.	20
Şekil 2.5. Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı.....	20
Şekil 3.1. Sıvı fazında adsorpsiyon reaksiyonun gösterimi.....	31
Şekil 5.1. Borulu sistemin işleyiş şekli.....	62
Şekil 5.2. Tamburlu filtreleme Yöntemi işleyiş şekli.....	64
Şekil 6.1. Kolon Deney Düzenegi.....	70
Şekil 7.1. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	73
Şekil 7.2. Bakır karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	74
Şekil 7.3. Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	75
Şekil 7.4. Kurşun karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	76
Şekil 7.5. Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	77
Şekil 7.6. Çinko karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	78
Şekil 7.7. Nikel sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent	

dozuna göre verim grafiği.....	79
Şekil 7.8. Nikel karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	80
Şekil 7.9. Krom sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	81
Şekil 7.10. Krom karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği.....	82
Şekil 7.11. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği.....	84
Şekil 7.12. Bakır karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği.	84
Şekil 7.13. Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği....	86
Şekil 7.14. Kurşun karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği.	86
Şekil 7.15. Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği...	88
Şekil 7.16. Çinko karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği...	88
Şekil 7.17. Nikel sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği.....	90
Şekil 7.18. Nikel karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği....	90
Şekil 7.19. Krom sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği.....	92
Şekil 7.20. Krom karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği...	92
Şekil 7.21. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	94
Şekil 7.22. Bakır karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	95
Şekil 7.23. Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	96

Şekil 7.24. Kurşun karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	97
Şekil 7.25. Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	98
Şekil 7.26. Çinko karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	99
Şekil 7.27. Nikel sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	100
Şekil 7.28. Nikel karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	101
Şekil 7.29. Krom sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	102
Şekil 7.30. Krom karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği.....	103
Şekil 7.31. Bakır iyonu adsorpsiyonuna başlangıç değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıkta etkisine bağlı verim grafiği.....	104
Şekil 7.32. Kurşun iyonu adsorpsiyonuna başlangıç değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıkta etkisine bağlı verim grafiği.....	106
Şekil 7.33. Çinko iyonu adsorpsiyonuna başlangıç değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıkta etkisine bağlı verim grafiği.....	107
Şekil 7.34. Nikel iyonu adsorpsiyonuna başlangıç değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıkta etkisine bağlı verim grafiği.....	109
Şekil 7.35. Krom iyonu adsorpsiyonuna başlangıç değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıkta etkisine bağlı verim grafiği.....	110
Şekil 7.36. Cu ⁺² iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği.....	115
Şekil 7.37. Pb ⁺² iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği.....	115
Şekil 7.38. Zn ⁺² iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği.....	116
Şekil 7.39. Ni ⁺² iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği.....	116
Şekil 7.40. Cr için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği.....	117
Şekil 7.41. Cu ⁺² için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği.....	121
Şekil 7.42. Pb ⁺² için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği.....	121
Şekil 7.43. Zn ⁺² için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği.....	122
Şekil 7.44. Ni ⁺² için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği.....	122

Şekil 7.45. Cr için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği.....	123
Şekil 7.46. Bakır iyonu için Langmuir izotermi grafiği.....	125
Şekil 7.47. Bakır iyonu için Freundlich izotermi grafiği.....	126
Şekil 7.48. Kurşun iyonu için Langmuir izotermi grafiği.....	127
Şekil 7.49. Kurşun iyonu için Freundlich izotermi grafiği.....	128
Şekil 7.50. Çinko iyonu için Langmuir izotermi grafiği.....	129
Şekil 7.51. Çinko iyonu için Freundlich izotermi grafiği.....	130
Şekil 7.52. Nikel iyonu için Langmuir izotermi grafiği.....	132
Şekil 7.53. Nikel iyonu için Freundlich izotermi grafiği.....	133
Şekil 7.54. Krom iyonu için Langmuir izotermi grafiği.....	134
Şekil 7.55. Krom iyonu için Freundlich izotermi grafiği.....	135
Şekil 7.56. Kolondan geçirilen karma sentetik numunenin ilk bir saat içinde gösterdiği verim grafiği.....	142
Şekil 7.57. Kolondan geçirilen karma sentetik numunenin iki günlük çalışma periyodunda (16 saat) gösterdiği verim grafiği.....	142
Şekil 7.58. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin ilk bir saat içinde gösterdiği verim grafiği.....	146
Şekil 7.59. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin iki günlük (16 saat) içinde gösterdiği ortalama verim grafiği.....	146
Şekil 7.60. A tipi klinoptilolitin 20 µm den görünümü.....	147
Şekil 7.61. Ağır metalle muamele edilmiş A tipi klinoptilolitin 20µm den görünümü.....	147
Şekil 7.62. A tipi klinoptilolitin 2 µm den görünümü.....	148
Şekil 7.63. Ağır metalle muamele edilmiş A tipi klinoptilolitin 2µm den görünümü.....	148
Şekil 7.64. Rejenerasyon kolonundan geçirilen karma sentetik numunenin 6 saat içinde gösterdiği verim grafiği.....	150

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli.....	9
Tablo 2.2. Zeolitlerin, halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları.....	10
Tablo 2.3. Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi.....	11
Tablo 2.4. Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları.....	13
Tablo 2.5. Zeolit Kullanımlarının Özeti.....	28
Tablo 2.6. Türkiye'deki doğal zeolit yatakları.....	29
Tablo 2.7. Tübitak tarafından klinoptilolit için yapılan elek analizi sonucu	30
Tablo 3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorbsiyon Arasındaki Önemli Farklar	35
Tablo 4.1. Çeşitli Endüstrilerin Atıksularındaki Ağır Metaller (^X İkincil derecede kirletici olan ağır metaller).....	49
Tablo 5.1. Taşıt Fabrikaları Deşarj Standartları.....	60
Tablo 5.2. Otoyol San. A.Ş. Üretim Tesisine ait endüstriyel nitelikli atıksu giriş numunesi analiz sonuçları.....	61
Tablo 7.1. Bakır numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları...	73
Tablo 7.2. Kurşun numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları.	75
Tablo 7.3. Çinko numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları.....	77
Tablo 7.4. Nikel numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları.....	79
Tablo 7.5. Krom numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları.....	81
Tablo 7.6. Bakır numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları.....	83
Tablo 7.7. Kurşun numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları.....	85

Tablo 7.8. Çinko numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları.....	87
Tablo 7.9. Nikel numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları.....	89
Tablo 7.10. Krom numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları.....	91
Tablo 7.11. Bakır numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları.....	94
Tablo 7.12. Kurşun numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları.....	96
Tablo 7.13. Çinko numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları.....	98
Tablo 7.14. Nikel numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları.....	100
Tablo 7.15. Krom numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları.....	102
Tablo 7.16. Bakır iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki etkisi.....	104
Tablo 7.17. Kurşun iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki etkisi.....	105
Tablo 7.18. Çinko iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki etkisi.....	107
Tablo 7.19. Nikel iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki etkisi.....	108
Tablo 7.20. Krom iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki etkisi.....	110
Tablo 7.21. 10 mg/ L Ağır metal konsantrasyonu için Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri (A Tipi Aktivasyon).....	112
Tablo 7.22. 10 mg/ L Ağır metal konsantrasyonu için Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri (B Tipi Aktivasyon)	113
Tablo 7.23. 10 mg/ L Ağır metal konsantrasyonu için Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri (C Tipi Aktivasyon)	114
Tablo 7.24. 10 mg/ L Ağır metal konsantrasyonu için Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri (A Tipi Aktivasyon).....	118
Tablo 7.25. 10 mg/ L Ağır metal konsantrasyonu için Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri (B Tipi Aktivasyon)	119

Tablo 7.26. 10 mg/ L Ağır metal konsantrasyonu için Pseudo 2. derece denklemler kinetik parametreleri (C Tipi Aktivasyon)	120
Tablo 7.27. Bakır iyonu için Langmuir eşitliği değerleri.....	124
Tablo 7.28. Bakır iyonu için Freundlich eşitliği değerleri.....	125
Tablo 7.29. Kurşun iyonu için Langmuir eşitliği değerleri.....	127
Tablo 7.30. Kurşun iyonu için Freundlich eşitliği değerleri.....	128
Tablo 7.31. Çinko iyonu için Langmuir eşitliği değerleri.....	129
Tablo 7.32. Çinko iyonu için Freundlich eşitliği değerleri.....	130
Tablo 7.33. Nikel iyonu için Langmuir eşitliği değerleri.....	131
Tablo 7.34. Nikel iyonu için Freundlich eşitliği değerleri.....	132
Tablo 7.35. Krom iyonu için Langmuir eşitliği değerleri.....	134
Tablo 7.36. Krom iyonu için Freundlich eşitliği değerleri.....	135
Tablo 7.37. Çalışılan beş farklı ağır metal için ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri, Langmuir sabitleri ve regresyon katsayıları.....	137
Tablo 7.38. Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları.....	138
Tablo 7.39. Kolondan geçirilen sentetik numunenin konsantrasyon değerleri ve % verimleri (Co = 10 mg / L)	140
Tablo 7.40. Kolondan geçirilen sentetik ağır metal numunesinin saatlik ortalama % verimi.....	141
Tablo 7.41. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin konsantrasyon değerleri ve % verimleri (Co = Cu ²⁺ : 15,28 , Pb ²⁺ : 9,45 , Zn ²⁺ : 7,69 , Ni ²⁺ : 10,18 ve Toplam Cr : 13,51 mg/ L)	144
Tablo 7.42. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin saatlik ortalama % verim.....	145
Tablo 7.43. Rejenerasyon kolonundan geçirilen Karma Sentetik Numunenin saatlik ortalama % verimi (Co = 10 mg / L).....	149

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Klinoptilolit, Adsorpsiyon izotemleri, Ağır metal giderimi, Otomotiv endüstrisi, Kesikli ve kolon çalışmaları

Bu çalışmada belirlenen beş farklı ağır metal için (Pb, Cu, Ni, Zn, Cr) sentetik çözelti ve Otoyol Otomotiv A.Ş.' ye ait endüstriyel arıtma tesisi giriş suyuyla, kesikli ve kolon olmak üzere iki farklı yöntemle deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorbent olarak Manisa iline bağlı Gördes mevkiinden elde edilen klinoptilolit kullanılarak, ucuz ve kolay bulunur bir ülke kaynağını endüstriyel hale getirmek amaçlanmıştır.

Kesikli deneysel çalışmada adsorpsiyon prosesini etkileyen pH, konsantrasyon, adsorbent dozu, karıştırma süresi, karıştırma hızı, sıcaklık gibi faktörler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Klinoptilolit için üç farklı aktive edilmiş formu kullanılarak otomotiv atıksuyu için kolon deney düzeneğinde çalışılarak en uygun şartlar belirlenmiştir.

Seçilen her metal için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, pseudo 1. derece ve pseudo 2. derece adsorpsiyon hız kinetikleri, ΔG^0 - ΔH^0 - ΔS^0 değerleri ile adsorpsiyon termodinamikleri hesaplanmıştır. Her metal için adsorplama kapasitesi Cu²⁺ için 22,371 mg /g , Pb²⁺ için 28,169 mg /g , Ni²⁺ için 23,866 mg/g, Zn²⁺ için 20,964 mg/ g, Cr⁶⁺ için 5,476 mg/ g olarak hesaplanmıştır.

Kesikli çalışmada elde edilen optimum değerler kolon deneylerinde kullanılmıştır. Kolon deneyinde debi 20 mL/ dk olarak belirlenmiştir. Karma sentetik çözeltiler için en yüksek verim miktarları Cu için % 99,48, Pb için % 98,02, Zn için 95,75, Ni için % 98,81 Cr için % 73 olarak tespit edilmiştir . Otomotiv endüstrisi atıksuyunda ise en yüksek verimler Cu için % 98,51 (0,064 mg / L) , Pb için % 99,80 (0,039 mg / L), Zn için 91,36 (0,608 mg / L), Ni için % 96,32 (0,158 mg / L) , Cr için % 10,22 (10,994 mg / L) olarak tespit edilmiştir

THE RESEARCH ABOUT ADSORPTION OF HEAVY METALS FROM WASTEWATER OF AUTOMOTIVE INDUSTRY BY USING CLINOPTILOLITE

SUMMARY

Key Words: Clinoptilolite, Adsorption isotherms, removal of heavy metals, Automotive industry, Batch and Column experiments

In this study most important five heavy metals (Pb, Cu, Zn, Ni, Cr) about wastewater of automotive industry and their synthetic solutions were investigated by adsorption method and both experiments batch and column were studied. As an adsorbent clinoptilolite that taken from Manisa Gordes was used.

In batch experiments all factors that affected adsorption process such pH, concentration, adsorbent doses, mixing time, mixing speed, and heat were deeply investigated. Three activated forms of clinoptilolite were studied and tried to select the most effective one for the column studies.

Correlation coefficients were calculated by obtaining Freundlich and Langmuir adsorption isotherms for each heavy metal. Moreover adsorption kinetics and thermodynamics were determined from Pseudo first order, second order and ΔG^0 - ΔH^0 - ΔS^0 equations. In batch experiments the adsorption capacity of clinoptilolite for each heavy metals were calculated as Cu^{2+} : 22.371 mg / g, Pb^{2+} : 28.169 mg /g , Ni^{2+} : 23.866 mg/g, Zn^{2+} : 20.964 mg/ g, and Cr^{6+} : 5.476 mg/ g

In column experiments were done by mixed synthetic solution and Otoyol wastewater. Flow rate of solutions selected as 20 mL / sec. Maximum heavy metal removal for mixed synthetic solutions were calculated as Cu : % 99.48, Pb : % 98.02, Zn : % 95.75, Ni : % 98.81, Cr : % 73, maximum heavy metal removal of Otoyol Automotive industry wastewater were calculated as Cu : % 98.51 (0.064 mg / L), Pb : % 99.80 (0.039 mg / L), Zn : %91.36 (0.608 mg / L), Ni :% 96.32 (0.158 mg / L), Cr : % 10.22 (10.994 mg / L)

BÖLÜM 1 . GİRİŞ

Çağımızın en büyük sorunlarından biri çevre kirliliğidir. Gerek endüstriyel gerekse evsel kaynaklı kirleticiler ile doğaya çok yönlü zararlar verilmektedir. Bu kirleticilerin içinde ağır metaller önemli bir yere sahiptir. Ağır metallerin zehirli özellikleri sebebiyle doğaya arıtılmadan verilmesi çok ciddi sorunlar yaratır. Canlı vücuduna alınabilecek çok az miktarları bile zehirlenmelere hatta ölümlere sebep olabilir.

Metal içeren atıksular, kirlenmede taşıdıkları önem ve arıtılma yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar açısından üstünde önemle durulması gereken bir yapı gösterirler. Bu sorunu oluşturan ağır metaller arasında Cu, Ni, Pb, Zn, Cr ilk sıraları almaktadır. Çeşitli endüstrilerin atıksularında bulunabilecek bu ağır metalleri özellikle; metal kaplama, otomotiv ve petrokimya endüstrilerinin atıksuları diğerlerine oranla daha yüksek miktarda ihtiva etmektedirler [1] .

Arıtma sistemlerinde ucuz ve doğal malzemelerin kullanımı her zaman tercih sebebi olmuştur. Bu nedenle çalışmamızda kullandığımız klinoptilolit halen dünyada ve Türkiye 'de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir. Yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve adsorplama kapasite yüksekliği ile birçok alanda çalışma konusu olmuştur.

Bu çalışmanın amacı; Türkiye'in önemli klinoptilolit rezervini oluşturan Manisa Gördes Klinoptilolit'inin otomotiv endüstrisi mevcut arıtma tesislerinde pratikte kullanımına yöneliktir. Laboratuar çalışmalarıyla en uygun sıcaklık, aktivasyon, pH, doz miktarları belirlenerek optimum şartların oluşturulması , bu şartların oluşturulduğu prototip bir kolonda da adsorpsiyon yöntemi kullanılarak ağır metal

gideriminde istenen şartları sağlayıp sağlamadığının araştırılması ve daha önce yapılan çalışmalarla kıyaslanması planlanmıştır.

1.1. Önceki Çalışmalar

Yener J., Kopaç T., Doğu G. ve Doğu T. (2006) yaptıkları çalışmada klinoptilolit ve amberlit üzerine boyar madde (basic yellow 28) adsorpsiyonunu incelemiş, inceleme kinetik parametreler açısından pseudo 1 ve pseudo 2 modelleriyle yapılmıştır. Sonuçta klinoptilolitte daha iyi verim elde edilmiştir [2].

Tehrani R.M.A. ve Salari A.A. (2005) tarafından yapılan yayında İran klinoptilolitinin termogravimetrik analizlerle yüzey alan ve hacimsel özellikleri belirlenmiş ve karbon monoksit ve amonyak giderme kapasiteleri ölçülerek başarılı sonuçlar elde edilmiştir [3].

El-Kamash A.M., Zaki A.A. ve Geleel M.A. (2005) yapılan çalışmada, atık çözeltilerden Zn ve Cd iyonlarının giderilmesinde adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi sentetik A zeolitleriyle yapılmış, kinetik ve termodinamik veriler elde edilmiştir. En uygun adsorpsiyon modelinin Langmuir olduğu belirlenmiş , sıcaklık olarak 298 ve 333 K kullanılmıştır [4].

Kaya A. ve Ören A.H. (2005) yaptıkları yayında sıvı çözelti halindeki Zn iyonlarının bentonit üzerine adsorpsiyonunu çalışmış, farklı pH değerlerinde mekanizmanın nasıl işlediğini incelemiş, Na bentonitin daha iyi verim verdiği ve adsorpsiyon izotermelerinden hem Langmuir'e hem de Freundlich' e uyduğunu saptamıştır [5].

Covarrubias C. ve García R. (2005) yaptıkları çalışmada zeolitlerin kaolin ve mordenit şekillerinde Cr (III) iyon değişimini incelemiş, sentezlenmiş formların Cr gideriminde daha etkili olduğu saptanmıştır [6].

Shahwan T., Zünbül B., Eroğlu A.E. ve Yılmaz S. (2005) yaptıkları çalışmada Zn ve Pb iyonlarının kaolin ve klinoptilolit üzerine adsorpsiyon davranışını derişim ve

karıştırma süreleri açısından incelemiş, adsorbente magnezyum karbonat bağlayarak daha verimli, sonuçlar alındığı tespit edilmiştir [7].

Ören A.H. ve Kaya A. (2005) yaptıkları çalışmada iki farklı zeolit üzerine Zn^{2+} iyonun adsorpsiyon karakteristiklerini etkileyen faktörleri araştırmış, hem Bigadiç hem de Gördes klinoptilolitinde en önemli faktörün pH olduğunu , Gördes klinoptilolitinin iki kat daha fazla verimli olduğunu ve adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Freundlich'e uyum gösterdiğini saptamıştır [8] .

Turan M., Mart U., Yüksel B.ve Çelik M.S.(2005) yaptıkları çalışmada zeolit ve sepiyolit üzerine kurşun adsorpsiyonunu kesikli ve kolon olmak üzere iki çeşitte incelenmiş, giderim verimleri kolon çalışmasında asetik asitle aktive edilmiş formlarda aktive edilmemiş adsorbentlere göre % 40 fazla olduğu tespit edilmiştir [9].

Kowalczyk P. ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolitlerin gözenek yapısı açısından farklılıklarını araştırmıştır. SEM fotoğraflarıyla çalışma gözler önüne serilmiştir [10] .

Faghihion H. ve Bowman R. (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 [11] .

Qi D. ve Shinjun L. (2005) yılında Çin klinoptiloliti ile amonyak giderilmesi üzerine çalışmış, kesikli deneylerinde karşılaşma süresi, pH, konsantrasyon parametreleri değişimli yapılmış, konsantrasyon yükseldikçe amonyak tutma kapasitesi klinoptilolitte artmış, rejenerasyon için NaCl kullanılmıştır [12] .

Türkman A., Aslan Ş. ve Ege İ. (2004) doğal Bigadiç zeoliti kullanarak metal işleme atıksularından Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} giderilmesi konusunda bir çalışma yapmış ve yüksek verimler elde etmiştir. Bigadiç klinoptilolitinin 23 mg Pb^{2+} /g , 24 mg Zn^{2+} /g , 0.6 mg Cd^{2+} /g tuttuğu sonucuna varılmıştır [13].

Erdem E., Karapınar N. ve Donat R. (2004) yaptıkları çalışmada metal endüstrisi atıksularından 100 ppm- 400 ppm aralığındaki konsantrasyonlarda Co, Cu, Zn, Mn giderilmesinde klinoptilolit ile adsorpsiyon incelemiş, sıralama olarak $Co > Cu > Zn > Mn$ şeklinde yüksek metal tutma kabiliyetine sahip olduğunu savunmuştur [14].

Peric J. ve Trgo M., (2004) çalışmalarında klinoptilolit kullanarak Pb, Cu, Zn giderimini farklı adsorpsiyon izotermiyle çalışarak incelemiş, klinoptilolitin Pb ve Cu'ı Zn 'ya göre daha fazla giderdiği tespit edilmiştir [15].

Top A.ve Ülkü S., (2004) yaptıkları çalışmada Na bağlanmış Gördes klinoptilolitini gümüş, çinko ve bakır katyonları ile doyurarak antibakteriyel olarak kullanımı araştırılmış, Pseudomonas ve Escherichia Coli baz olarak alınmış ve en iyi sonuçlar Ag-Na klinoptilolit ile elde edilmiştir [16].

Öztürk H.S., Sözüdoğru Ok S. ve Arcaç S. (2004) yılında yaptıkları yayında evsel atık çamur ilaveli topraklardan klinoptilolit yardımıyla bor eldesi üzerine çalışma yapılmış, klinoptilolit üzerine bor adsorpsiyonu, toprağa ve evsel atık çamuruna göre çok daha fazla olmuştur [17].

Kara M., Yüzer H., Sabah E. ve Çelik M.S. (2003) tarafından yapılan çalışmada sıvı çözeltilerdeki Co' tın sepiyolit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili araştırma sonuçlarına göre termodinamik açıdan fiziksel adsorpsiyon olayının oluştuğuna karar verilmiştir [18].

Abdel-Halim S.H. (2003) tarafından yapılan çalışmada birkaç farklı endüstriden (metal işleme, elektrokaplama) yüksek Pb içeren atıksuda farklı doğal malzemeler kullanılarak verim yüzdeleri hesaplanıp kıyaslanmıştır. En yüksek verim 372 mg/g ile seramik malzemede elde edilmiştir [19].

Alvarez-Ayuso E. ve Garcia-Sanchez A. (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 [20].

Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V. ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada asit ile aktive edilmiş Ukrayna klinoptilolitinin Cd iyonunu tutma kapasitesini adsorpsiyon mekanizmasıyla incelemiş , yaklaşık pH 5.6 seviyelerinde 1 gr aktive edilmiş klinoptilolit için Cd iyonu tutma kapasitesini 7.41 mg olarak bulmuştur [21].

Doula M.ve Ioannou A. (2003) yaptıkları çalışmada kinoptilolit üzerine Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmasında üç farklı elektrolit anyon (KCl , KNO_3 , K_2SO_4) kullanımının etkisini incelemiş, en uygun olanın KNO_3 olduğunu belirlemiştir [22].

Inglezakis V.J., Zorpas A.A ve arkadaşları (2003) yapılan yayında SO_4^{2-} ve HPO_4^{2-} anyonları ile muamele edilmiş klinoptilolit kullanılarak Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} metallerinin giderilmesinin simultane bir çalışması yapılmış, en yüksek giderim Fe iyonunda elde edilmiştir[23].

Beyazıt N., Ergun O.N., ve Peker İ.(2003) doğal zeolit mineralleri kullanarak endüstriyel atıksulardan bazı ağırmetallerin giderilmesini sağlamıştır. Bu çalışmada % 45'lik klinoptilolit içeren zeolitik tüfler ile Samsun'da kurulu bir bakır üretim tesisinin atıksularından Cu^{2+} iyonlarının giderimi incelenmiş ve yüksek verimlerin elde edildiği tespit edilmiştir [24].

Beyazıt N.,Ergun O.N., ve Peker İ.(2003) doğal zeolit mineralleri kullanarak endüstriyel atıksulardan bazı ağırmetallerin giderilmesini sağlamıştır. Bu çalışmada Amasya zeoliti kullanılarak Pb ve Zn ağır metallerinin giderilmesi ve uygun adsorpsiyon izotermleri incelenmiştir [25].

Doula M. ve Ioannou A. (2002) yaptıkları çalışmada klinoptilolit üzerine Cu adsorpsiyonu çalışılırken zeolit yapısındaki Si, Al, Ca, Mg ve Na'un değişimlerini incelemiştir [26].

Inglezakis V.J. ve Loizidou M.D. (2002) tarafından yapılan çalışmada Yunanistan da çıkarılmış klinoptilolit kullanılarak $1 dm^3$ 'ünde 10 meq metal içeren sentetik çözeltilerle batch deneyleri ve kolon deneyleri sonucunda $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$ olduğu saptanmış ve kinetikleri hesaplanmıştır [27].

Sabah E., Çelik M.S. ve Turan M. (2002) tarafından yapılan çalışmada asit ve ısı ile aktifleştirilmiş sepiyolit üzerine katyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir [28].

Xu Y., Nakajima T. ve Ohki A. (2002) tarafından yapılan çalışmada içme sularından arseniğin zeolit üzerine adsorpsiyonu çalışılmış ve yüksek verimler elde edilmiştir [29].

Rengaraj S. ve Moon S. (2002) tarafından yapılan çalışmada iyon değiştirici reçineler yardımıyla su ve atıksulardan Co^{2+} 'ın giderilmesinde adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir [30].

Cincotti A., Lai N., Orro R. ve Cao G.(2001) yılında yaptıkları çalışmada İtalyan klinoptilolitiyle ağır metal ve amonyak giderimini incelemiş, bu incelemeyi hem deneysel hem de modelleme olarak çalışmıştır. Çalışma sonucunda seçilen ağır metallerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu en az amonyak giderimi kadar yüksek çıkmıştır. Çalışmada klinoptilolitin Na formu kullanılmıştır [31].

İnan H. (2001) tarafından yapılan doktora çalışmasında Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak evsel atıksulardan iyon değiştirme yöntemi ile amonyak giderim esasları çalışılmış ve çok iyi sonuçlar elde edilmiştir [32].

Şişmanoğlu T.ve Pura S. (2001) tarafından yapılan çalışmada sıvı nitrofenollerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu incelenmiş farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış, konunun izotermier açısından Freundlich ve Langmuir izotermierine uygun olup olmadığı araştırılmıştır [33].

Panayotova M.I. (2001) tarafından yapılan çalışmada atıksulardan Cu^{+2} 'nin zeolitlere adsorpsiyonu incelenmiş ve kinetik ve termodinamik hesapları yapılmıştır [34].

Ersoy B.(2000) yaptığı doktora tezinde çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarını incelemiş ve modifiye

klinoptilolit ile sıvılardaki iyonlaşmayan organik kirleticilerin tutulmasını incelemiştir [35].

Toprak R. ve Girgin İ. (2000) tarafından aktifleştirilmiş Bigadiç klinoptiloliti ile deri sanayi atıksularından Cr'un giderilmesi konusunda çalışmalar yapılmış, iki farklı aktivasyon için 0,624 mg/g – 0,201 mg/g Cr giderilmesi elde edilmiştir [36].

Araoğuz A.ve Arinel Z. 'in (1992) yaptığı çalışmada adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sepiyolit ile Pb^{2+} ve Hg^{2+} in sulu çözeltilerde tutulması incelenmiştir. Pb^{2+} ile yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda azalma olduğu bulunmuştur. 1000 ppm Pb^{2+} çözeltisi için maksimum adsorpsiyon 20 °C de görülmektedir. Hg^{2+} 'nin dengeye gelme süresi Pb^{2+} ye göre daha uzun zaman almakta ve dengede adsorplanan Pb^{2+} yüzdesi Hg^{2+} ,ye göre daha fazla olduğu görülmektedir [37].

Zamzow M. ve Eichbaum R., (1990-1992) yıllarında zeolitlerle hem ağır metal iyonlarının hem de bazı katyonların giderilmesinde kullanılması konusunda araştırmalar yapmış , katyonların birlikte ağır metal giderimini olumlu etkilediği ve verimlerin iyi olduğu görülmüş, zeolit bu çalışmalarda iyon değiştirici olarak kullanılmıştır [38-39].

İncelenen pek çok yayın, doktora tezi, yüksek lisans tezi sonucunda [40-50] yaptığımız çalışmanın diğerlerinden farkı, beş farklı metalin ve bunların karma çözeltilerinin hem kesikli hem kolon yöntemiyle üç farklı aktive edilmiş formdaki klinoptilolite uygulanması ve bu uygulamanın otomotiv endüstrisine ait giriş atıksu numunelerinde de nasıl verimler elde ettiğinin incelenmesidir. Bu açıdan pek çok çalışmanın birleştirilerek yapılmasının bilimsel olarak farklı bir bakış getireceği düşünülmektedir.

BÖLÜM 2 . ZEOLİTLER VE KLİNOPTİLOLİT

2.1. Zeolitler

"Zeolit" terimi ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından ifade edilmiştir. Zeolit Yunanca'da kaynayan taş anlamındadır. Crönstedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit mineralini ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) ifadesini kullanmıştır [51].

Zeolitler üzerine yapılmış ilk çalışmalar aşağıda sıralanmıştır [52]. 1840 yılında Damour Zeolitin, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu buldu. Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu gösterdi. 1896 yılında Friedel, dehidrate zeolitin alkolleri, Grandjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdiler. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X ışınlarının, minerallerin tesbitinde kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitin (analsim) kristal yapısı belirlendi. 1932 yılında ilk kez Mc Bain tarafından, zeolitler için "moleküler elek" terimi kullanıldı. Böylece 1930' lu yılların ortalarında literatür, zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerini tanımış oldu. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o yıllarda sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında var olduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Daha sonra ilk sentez ve adsorpsiyon çalışması Barrer'in öncülüğünde 1940'lı yıllarda başlamıştır. 1949-1954 yılları arasında Union-

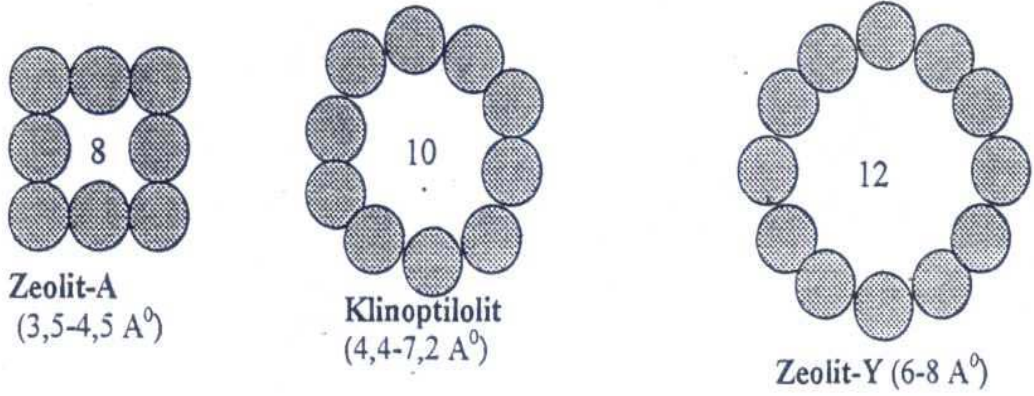
Carbide (USA) firmasının Linde bölümünde R.M.Milton ve D.W.Breck, ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-Y ve zeolit-X olarak bilinen yapay zeolitleri keşfettiler. 1954'te Union-Carbide firması keşfettiği bu sentetik zeolitleri gaz ayırımları ve saflaştırılmasında kullanılabilecek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır.

Tablo 2.1. Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli [53] .

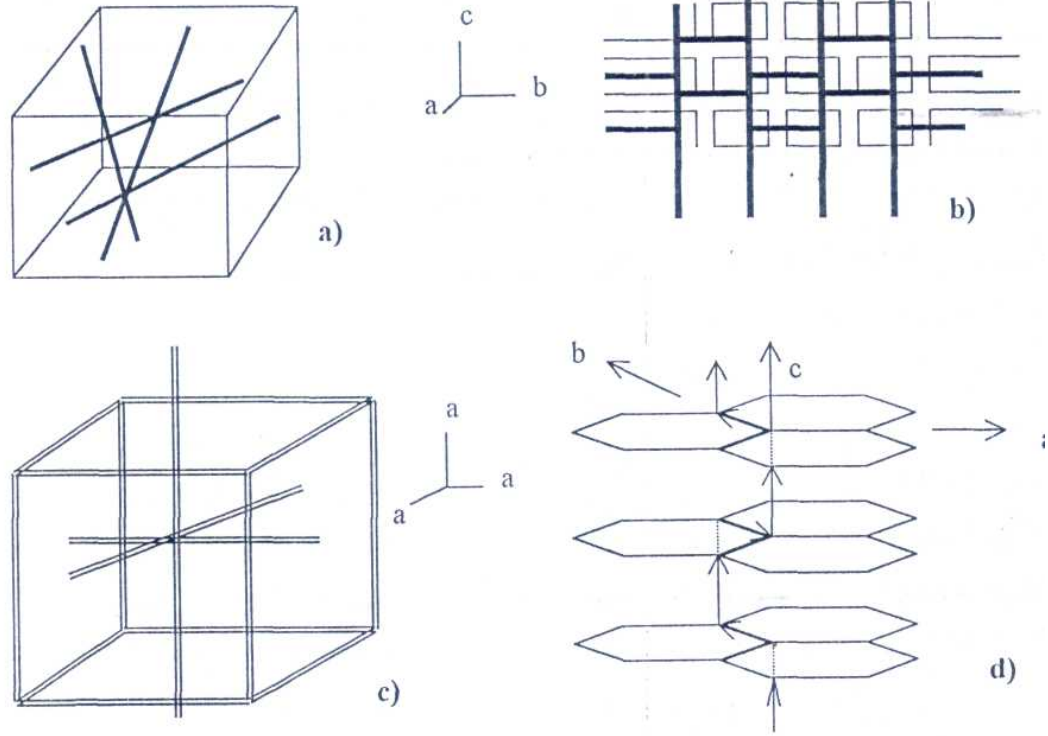
Mineral grubu ve adı	İdeal formülü
A. Üç boyutlu yapıya sahip mineraller	
Analsim	$\text{Na Al Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Şabazit	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Harmotom	$(\text{Ba}, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Levinit	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$
B. Tabakalı yapıda olanlar	
Epistilbit	$\text{BaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Höylendit	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Stilbit	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
C. Fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır)	
Edingtonit	$\text{Ba Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Mezolit	$\text{Ma}_2; \text{Ca}_2 \text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Natrolit	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Skolesit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Tomsonit	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
D. Sınıflandırılmamış mineraller	
Brevviterit	$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}) \text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Fajusit	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Gismondin	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Lömontit	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Ca}, \text{K}_2) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_8 \cdot (4-0.5)\text{H}_2\text{O}$

Tablo 2 .2. Zeolitlerin, halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları [53].

Tetrahedral Sayısı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å)
4	1,6
6	1,8
8	4,3
10	6,3
12	8
18	15



Şekil 2.1. Zeolitlerde 8-10-12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları [52].



Şekil 2.2. Zeolitlerde kanal sistemleri a) Bir yönlü kanal (analsim), b) İki boyutlu kanal(mordenit), c) Birinci tip üç boyutlu kanal (zeolit-A) ve d) İkinci tip üç boyutlu kanal (ofretit) [35].

Tablo 2.3. Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi.

Zeolit	Si/Al	O-O arasındaki ortalama uzaklık (Å°)
Natrolit	1,50	2,73
Edingonit	1,50	2,73
Levinit	1,86	2,70
Şabazit	2,08	2,70
Stilbit	2,48	2,67
Mazzit	2,71	2,68
Höylandit	2,85	2,67
Stellerit	3,50	2,65
Klinoptilolit	4,57	2,65

2.1.1. Doğal zeolitler

2.1.1.1. Oluşumu

Crönsted'in 1756 yılında stilbit mineralini keşfetmesinden itibaren 150 yılı aşkın bir süre boyunca zeolitlerin, doğada sadece bazaltik kayaların çatlak ve oyuklarında varıldığı sanılmıştır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil, aynı zamanda volkanik kökenli sedimanter kayalarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tesbit edilmiştir. Ross analsim içerikli Arizona (USA) göl sedimanlarının, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle oluştuğunu ifade etmiştir. Daha sonra X ışınlarının ince taneli (1-5 µm) sedimanların analizlerinde kullanılmaya başlanmasıyla bir çok zeolit mineralinin sedimanter kayalarda, alkali ortamdaki volkanik kül partiküllerinin diyajenezi sırasında oluştuğu ortaya çıkmıştır. Böylece, önceleri özellikle adsorban ve iyon değiştirici uygulamalar için ticari anlamda pek değer taşımayan şabazit, erionit, klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin ticari açıdan da işletilebilir ve kullanılabilir olduğu ortaya çıkmıştır [53,35].

Zeolitler oluşum bakımından iki ana gruba ayrılabilir ;

Volkanik Zeolitler,

Sedimanter Zeolitler,

Volkanik Zeolitler : Bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitler, mağmatik aktivitenin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. İrlanda'daki antrim bazaltları üzerine yapılan çalışmada zeolit minerallerinin lav tabakasıyla yatay bir zonlanma meydana getirdiği görülmüştür. Buradaki zeolit oluşumu, lav akıntısının uzun mesafelere fişkırdıktan sonra bir yerde toplanıp, sıcaklık oluşumuna izin verecek şekilde yavaş yavaş çökerek belli bir kritik çökme kalınlığına eriştikten sonra meydana gelmektedir. Zeolitleşme, lav ile kısmen sıcaklık veren hidrasyon reaksiyonlarından ve kısmen de yer altı sıcaklığı etkisiyle ısınmış olan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Antrim bazaltlarının

derinliği yaklaşık 800 m' dir ve burada en çok bulunan zeolit minerali şabazitdir. Diğer mineraller filipsit, stilbit ve levinittir.

Sedimanter Zeolitler : Sedimanter kayalarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile değişimi sonucu oluşmuş önemli zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, şabazit, wairakit ve ferrierittir. Sedimanter kayalardan zeolit minerallerinin oluşumu ana kayanın kimyasal bileşimine, yataklanma sırasında ve sonrasındaki suyun kimyasına, jeolojik yaşa, gömülme derinliğine, ortam sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Mesela klinoptilolit gibi yüksek silis içerikli zeolitler yüksek silikalı kayalardan, analsim ve filipsit gibi düşük silika içerikli zeolitler daha çok bazik veya düşük silikalı kayalardan oluşmaktadır. Ayrıca mineral içeriği de pH değerine, tuzluluk oranına, sudaki çözünmüş iyon bileşimine bağlıdır. Mesela pH'nın 7,5-8,1 arasında olduğu deniz suyu ortamlarında silikat camı milyonlarca yıl boyunca altere olamazken, aşırı bazik sodyum karbonatlı göllerde (pH 9,1-9,9) birkaç on bin yıl içerisinde alterasyon gerçekleşmektedir. pH gibi volkanik camların zeolite dönüşümünü etkileyen bir diğer parametre de sudaki tuzluluk oranıdır. Mesela analsim, tuzluluk oranı yüksek sodyum karbonatlı ortamda daha çok oluşurken, klinoptilolit az tuzlu ortamlarda oluşmaktadır.

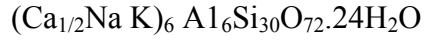
Tablo 2.4 . Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları [35]

Zeolit	Kanal Tipi	En Büyük Kanalın Açıklığı (Å°)	Boşluk Hacmi (%)	İyon Değiştirme Kapasitesi meq/g	En Önemli Uygulama Alanları
Analsim	6'lıHalkalı	2,8 x 3,5	18	2,6	İyon Değiştirici
Klinop.	10'luHalkalı	7,2 x 4,4	34	2,16 – 5,3	İyon Değiştirici, Adsorban
Şabazit	8'li Halkalı	4,1 x 3,7	47	1,4 – 2,8	Adsorban, İyon Değiştirici
Erionit	8'li Halkalı	5,2 x 3,6	35	3 – 4	Adsorban, İyon Değiştirici
Ferriert	10'lu Halkalı	5,4 x 4,2	28	3,2 – 6,2	Adsorban, İyon Değiştirici
Mordenit	12'li Halkalı	7 x 6,7	31	4,4 – 5,5	Adsorban,
Filipsit	8'li Halkalı	2,8 x 4,8	28	1,3 – 2,9	Adsorban, İyon Değiştirici

2.2. Klinoptilolit

2.2.1. Klinoptilolit cevherinin özellikleri

Klinoptilolit, lamel yapılı zeolitler sınıfında gösterilen yüksek silika içerikli bir mineraldir. İkincil yapı birimine göre 7. grupta yer almaktadır. Tipik birim hücre formülü genel olarak aşağıdaki gibi verilir.



Doğal klinoptilolit ve hölandit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir. Bu zeolitlerin X ışını diyagramları hemen hemen birbirinin aynısı olduğundan bu metod ile ayırt edilmeleri imkansızdır. Klinoptilolit silika bakımından hölandite göre daha zengindir, ve sıcaklığa karşı daha fazla dayanıklıdır. Hölandit ısıtıldığında 230°C' de Hölandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte ve 350°C'de tamamen amorflaşmaktadır. Buna karşılık klinoptilolit 700°C'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karşı dayanıklılık deneyleri yapmak gerekmektedir [54] .

Klinoptilolitin kristal yapısı monoklinikdir. Dört, beş ve altı elemanlı dörtyüzlü halkaların oluşturduğu katmanlardan meydana gelir. Katmanlar ac düzlemi üzerindedir ve oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanmıştır. Bu şekilde katmanlar arasında iki boyutlu, kesişen kanallar oluşur. Bu kanallara girişler iki çeşit eliptik pencereler yolu ile olur. Bu pencerelerden bir tanesinin boyutları $7.9 \times 3.5 \text{ \AA}^0$ diğerinin $4.4 \times 3.0 \text{ \AA}^0$ dolayındadır. Klinoptilolit zeolitinin farklı kanal boyutlarına bağlı olarak adsorplama olayında farklı molekül eleme özellikleri gösterir.

Doğal zeolitlerin kanal ve gözeneklerinde bulunabilecek geçişi engelleyen amorf maddeleri asit ile yıkayarak zeoliti aktifleştirmek bazı durumlarda mümkün olmaktadır. Ayrıca aside karşı dayanıklı doğal zeolitler kükürt dioksit, hidrojen sülfür ve karbondioksit gibi gazların tutulmasında ve klor gibi asidik gazların tutulması ve kurutulması uygulamalarında avantajlı duruma sahip olabilirler [35] .

Klinoptilolit'te $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı genellikle 8,5 ila 10,5 arasında değişmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi klinoptilolit 700°C 'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Zeolitlerde silika / alumina oranı arttıkça termal, hidrotermal asit kararlılığının arttığı bilinmektedir. Klinoptilolit silika bakımından zengin bir zeolittir ve asit ile muamelesi sonucunda ilginç adsorpsiyon özellikleri olan molekül elekler üretilebilir. Bir zeolit asitle muame edilmesine rağmen kristal yapısını koruyabilmesi başka açılardan da önem taşır.

Knowlton ve çalışma arkadaşları klinoptilolit gözeneklerinde bulunan üç tip su molekülü tanımlamıştır. Bunlar dış su, zayıf bağlanmış zeolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik su olarak gruplandırılmıştır. Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdaki ısı ile 75°C sıcaklıkta ayrılabilirler. Diğer su molekülleri ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su molekülleri konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir. Sıkı bağlanmış zeolitik su molekülleri kristal yapıyı 271°C sıcaklıkta, zayıf bağlanmış su molekülleri kristal yapıyı 171°C sıcaklıkta terk etmektedir [55].

Klinoptilolit deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazı gözenek suları, ortamda bulunan camı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tip sistemlerde klinoptilolit yanı sıra kil mineralleri, camı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Derinliğin artması ile tuzluluk artacağından farklı mineraller de oluşabilmektedir. Bu tip sistemlerin dikey kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camı malzeme, montmorillonit, klinoptilolit, analsim ve feldspar oluşumuna rastlanır. Klinoptilolit oluşum sistemlerinin en yaygınlarından biri olan deniz dibi birikimlerinde, klinoptilolit, riyolit volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesi sonucu oluşmaktadır [54].

2.2.2. Klinoptilolitle ilgili çalışmalar

Doğal zeolitler arasında iyon değişim özellikleri ile en çok ilgi çeken zeolit klinoptilolittir. Bu ilgi klinoptilolitin, radyoaktif atıksulardan Cs^{137} ve evsel atıksulardan NH_4^+ uzaklaştırılmasında yüksek performans göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Klinoptilolitin bu zellikleri, Ames'in bu zeolit in yüksek Cs^{137} seçiciliğine sahip olduğunu ortaya çıkardığı nc çalışmalarla belirlenmeye başlamıştır. Daha sonra klinoptilolitin evsel atıksulardan amonyum iyonlarını uzaklaştırmadaki başarısı gözlenmiştir. Barrer'in çeşitli alkilamonyum katyonları ile gerçekleştirdiği iyon değişim deneyleri ile Na klinoptilolitin sterik ve iyon eleme özelliklerini ortaya çıkarmıştır. Chelishchev, endüstriyel atıksulardan Pb, Cu, Cd, Zn ve Co gibi metal katyonların giderilmesinde klinoptilolitin iyon değiştirici olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir [56] .

Klinoptilolitin radyoaktif, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılabilirliği çok sayıda araştırmanın konusu olmaya devam etmektedir. Adsorpsiyon zellikleri iyon değiştirici özellikleri kadar ticari önem kazanmamış olan klinoptilolit, gaz akımlarının arıtılmasında, kurutulmasında ve ayrıştırılmasında kullanılma potansiyeline sahiptir. Klinoptilolit ve katyonik formlarının, gaz saflaştırılması ve kurutulmasında, hava ayrıştırılmasında, baca gazlarının temizlenmesinde, kömürün gazlaştırılmasında ve benzeri proseslerde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır [57] .

Çeşitli gaz ve organik buharların bu zeolit üzerindeki adsorpsiyon ve difüzyon özellikleri ile klinoptilolitin gaz kromatografik yöntemlerde kullanımına yönelik özellikleri de çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Klinoptilolitin en az araştırma konusu olmuş özelliği katalitik özelliğidir. Bir çok çalışmada klinoptilolit, alkil aromatik dönüşümünde ve ksilen izomerizasyonunda klinoptilolitin sentetik zeolitlerden daha etkin olduğu öne sürülmüştür,

Klinoptilolit kimyasal ve mineralojik analizi ve bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir [56,57] .

Kimyasal Analiz (%)

SiO ₂	71,9
Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	1,21
K ₂ O.....	4,46
MgO.....	0,83
Na ₂ O.....	0,28
CaO.....	2,54
TiO ₂	0,089
P ₂ O ₅	0,02
Kızdırma Kaybı...	6,20
Toplam.....	99,9

Mineralojik Özellik (%)

Klinoptilolit.....	80-95
Feldspat.....	0-5
Montmorilonit....	0-5
Kuartz.....	0-5
Volkanik cam.....	5-10

Fiziksel Özellikleri

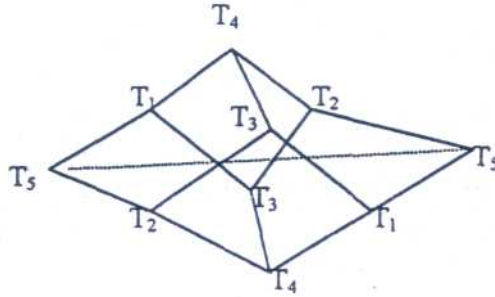
Yığın yoğunluğu.....	850-1000 kg/m ³
Birim hacim ağırlığı.....	1150-2250 kg/m ³
Görünür porozite.....	%39,4- 44,2
Su emme, öğütülmüş.....	%95-135
Termal dayanıklılık.....	700 °C'ye kadar
Yağ emme.....	66- 72 cm ³ yağ/100 g
Beyazlık.....	%77,5-82,5
Aşındırma	20-37
Katyon değişim kapasitesi...	1,4 -1,8 meq/g

2.2.3. Kristal yapısı ve katyonların yerleşimi

Breck 'e göre klinoptilolitin birim hücre formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$, Gottardi ve Galli 'ye göre ise $(\text{Na},\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}].20\text{H}_2\text{O}$ 'dur. İki formül arasındaki fark yapıdaki su molekülü miktarından kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit 7 gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil bir doğal zeolit mineralidir. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar Ca, K ve Mg'dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olur [53].

Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34 olup Si/Al oranı ise 2,7-5,3 arasındadır [58] . Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali bünyeye negatif bir yük

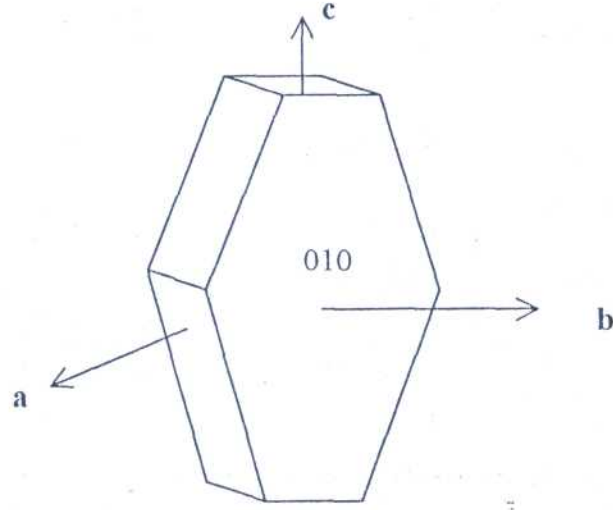
kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir.



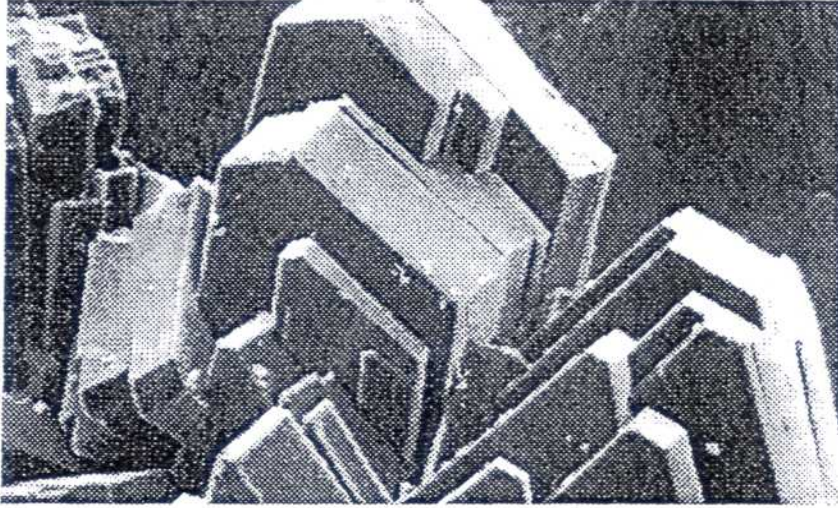
Şekil 2.3. Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı [59]

2.2.4. Termal özellikleri

Klinoptilolit bünyesindeki su içeriği maksimum %27'ye kadar çıkmakta olup ,bu su molekülleri yapıda üç tipte bulunmaktadır. Birinci tip su molekülleri tane yüzeylerindeki yüzey sularıdır ki bunlar 75°C civarında ortamdan uzaklaşmaktadır. Diğerleri ise zayıf bağlı zeolitik su ve sıkı bağlı zeolitik su molekülleridir. Zayıf bağlı zeolitik su molekülleri onlu halkalı A kanalındaki M1 konumunda yer alan Na iyonuna bağlı su molekülleridir ve 171°C civarında yapıdan uzaklaşır. Kuvvetli bağlı olanların büyük bir kısmı 271 °C civarında yapıdan uzaklaşmaktadır [59] .



Şekil 2.4. Klinoptilolit birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi



Şekil 2.5. Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı [35] .

2.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca kullanım alanları olan iyon değişikliği yapabilme, adsorbsiyon ve

buna bağlı elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanan alanlar 5 bölümde toplanabilir:

Tarım ve Hayvancılık

Kirlilik Kontrolü

Enerji

Madencilik ve Metalurji

Diğer Kullanım Alanları

Tarım ve Hayvancılık:Zeolitli tüfler gübrelere kötü kokusunun giderilmesi, içeriğinin kontrol edilmesi ve asitli volkanik toprakların pH'ının yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Gübreleme ve toprak hazırlanması:Doğal zeolitler yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek anonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorbladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme vesertleşmeyi de önlemektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantarhastalıklarının da önüne geçtiği belirlenmiştir [60]

Tarımsal mücadele: Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve adsorblama kapasitelerinin yüksekliğindolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır .

Besicilik: Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir.

Organik atıkların muamelesi : Bu alanda kullanılan doğal zeolitler, dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkıların oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır [17] .

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

Kirlilik Kontrolü : Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır [61] .

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 zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır. Bu konuda pek çok yayın yapılmıştır.

Atıksuların temizlenmesi :Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atıksularında 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. Atıksularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örn. Pb^{++}), zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da çoğu şehir ve endüstriyel atıksuları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir [13,19,20,32,39,47].

Toprak kirliliğinin kontrolü : Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp, aynı zamanda besin zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan Sr^{90} miktarının büyük ölçüde azaldığı da saptanmıştır .

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

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

Enerji : Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, petrol ve kömür yanında, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sırasında doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır.

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

Güneş enerjisi : Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerden güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

Madencilik ve Metalurji : Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerden ortaya çıkan atıksular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca metalurji sanayinde CaCO₃ ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında giderilebilmektedir.

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

İnşaat sektörü:

Puzzolan çimento ve beton: Zeolitik tüf yatakları birçok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima

yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşma sürecinde açığa çıkan kirecin nötürleşmesini sağlayabilmektedir [62] .

Hafif agrega: Perlit ve diğer volkanik camlar gibi, doğal zeolitler de genişmeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek

olup, genleştirilmiş hafif agreta üretilmektedir.

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

Sağlık sektörü : Doğal zeolitler sağlık alanında çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolitin florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Klinoptilolitler Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır.

Deterjan sektörü: Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu nedenle katkı maddesi olarak sentetik zeolitler fosfatların yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir.

Petrol ürünleri üretimi: Burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte, petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile

bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Doğal gazlardan, su ve CO₂, mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

Oksijen üretimi: Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına, yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken, kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortamlara oksijence zengin hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görünmektedir [77].

Çöp depolama alanları: Düzenli çöp depolama alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için çoğunlukla, geçirgenliği az olan killer kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeniyle sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar betonit türü killerle klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmasının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığını hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit, sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak filtre görevi görmektedir [49].

Doğal gazların saflaştırılması : Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlardan CO₂'nin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Amonyum arındırması : Klinoptilolitlerin amonyum, NH₄⁺ iyonlarına karşı büyük seçiciliği ve yüksek amonyum değişim kapasitesi nedeniyle atıksuların amonyumdan arındırılmasında kullanılmaları önemlidir. Şehir ve endüstri atıksularını temizleme tesislerinde hızlı filtre olarak kullanılan kuvars kumu yerine

Klinoptilolitli tuf kumu önerilmiş ve bu tür kum filtresinin sudan Fe, Al, bakteri ve diğer kirleticileri hızlı kuvars filtrelerinden daha etkili olarak temizlediği kaydedilmiştir. Bundan başka yine bu özelliklerinden dolayı Klinoptilolit kullanımı tarım alanında büyük potansiyele sahiptir. Klinoptilolitli tüfler toprağa N ve K temin eden yavaş gübre verici olarak değerlendirilmektedir. Klinoptilolit NH_4^+ 'e karşı seçici olduğundan topraktaki NH_4^+ ün akarak gitmesini önler. Zeolit kanalları içindeki amonyum, nitratlaştırıcı bakterilere kapalı olmasından dolayı oksitlenerek azot okside dönüşmez, böylece amonyum kaybı önlenir. Ayrıca kanallar amonyum haznesi gibi davranır ve amonyum zehirlenmesi azalır [12,32] .

Na' ca zengin zeolitler ile toprağın düzenlenmesinde iyi sonuç alınamayacağı, çünkü serbest kalan fazlaca miktarda Na^+ iyonlarının zehirleyici veya ozmotik problemler çıkaracağı belirtilmiştir. Buna karşın K' ca zengin klinoptilolitlerin yavaş K veren gübre gibi davrandığı bildirilmiştir.

Klinoptilolitlerin Ca^{+2} veya K^+ ile ön işlem yapıldıktan sonra kullanılmaları ile daha iyi sonuç elde edilmektedir. Ayrıca balıkların yaşadığı kapalı ya da dolaşımli su tanklarında dışkıların ve yem artıklarının ayrışması ile amonyum azotu ortaya çıkar ki bu madde balıklar için zararlıdır ve ölüme yol açmaktadır. Bu gibi durumlarda balık yetiştirilen havuzlarda su düzenleyicisi olarak klinoptilolit kullanılmaktadır.

Şehir ve sanayi atıksularının yanısıra, sulama ve sel suları nehir ve gölleri kirletmektedir. Bu kirlenmede en önemli yeri hayvan dışkıları ve azotlu gübreler oynamaktadır. Bu durumu önlemek için özellikle Japonya' da, hem doğal, hem de suni gübreler tarım alanlarında öğütülmüş klinoptilolit ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Böylece, bir taraftan azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilmekte, diğer taraftan da gübre kullanımında tasarruf sağlanmaktadır.

Oksijen ayırma : Oksijen ayırma işlemi ile havanın ayrılması ve demir-çelik endüstrisinde ikincil eritme mümkün olmaktadır. Bu amaçla mordenit türü zeolitler kullanılmak suretiyle % 90 saflıkta oksijen üretilmektedir [46] .

Demir ya da çelik yapım işlemleri sırasında bir ton pik demir üretimi için yaklaşık iki ton demir cevheri kullanılırken yaklaşık dört ton hava kullanılmaktadır. Ayrıca durgun gölet ve nehirlerin oksijenlenerek temizlenmesinde, balık üreten havuzlara oksijen sağlanmasında ve nihayet hava kirliliğinin azaltılmasında da zeolitler kullanılmaktadır. Ayrıca yüzme havuzlarında filtre malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

Zeolitlerin kullanım alanları Tablo 2.5 'te özetlenmiştir.

Tablo 2.5. Zeolit kullanımlarının özeti

Adsorpsiyon Alanları	Kataliz Alanları
Eleme özelliğine dayanan ayrımlar	Hidrokarbon dönüştürme
Seçiciliğe dayanan ayrımlar	Alkilleme
Karışımların ayrılması	Kraking
Kurutma	Hidrokraking
Soğutucular	İzomerizasyon
Kriyosorpsiyon dehidrojenasyon	Hidrojenasyon
İyon Değişimi Alanları	Şekil Seçici Refonlar
NH ₄ ⁺ giderimi	Dehidrasyon
Metal ayrımları, su arıtımı	Organik kataliz
Radyoizotop giderme ve depolama	Anorganik reaksiyonlar
Deterjan katkısı	H ₂ S yükseltgenmesi
Su kültürü NH ₄ ⁺ giderme	NO ₂ indirgenmesi
İyon değiştirici gübre yapımı	CO ₂ yükseltgenmesi
Hayvan beslenmesi	

2.4. Türkiye'de Doğal Zeolit Yatakları

Ülkemiz yataklarındaki zeolit türleri ve rezerv miktarı: Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. Tablo 2.6'da Türkiye'de tespit edilmiş olan doğal zeolit yatakları ve türleri verilmiştir. Türkiye'de detaylı rezerv etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tesbit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları tesbit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir.

Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [63].

Tablo 2.6. Türkiye'deki doğal zeolit yatakları [63]

Yöre	Zeolit türü
Balıkesir- Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
Gediz-Hisarçık	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapodokya bölgesi (Tuzköy-kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit, Erionit
Polatlı, Mülk, oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan,Çayırhan,Beypazarı,	Analsim
Bahçelik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim

Çalışmamızda kullanılan klinoptilolit Rota Madencilik firmasından temin edilmiştir. Manisa Gördes de kurulmuş olan fabrikanın yıllık 48000 ton üretim kapasitesi bulunmaktadır.

Kullanılan klinoptilolit TUBİTAK'ta yaptırılan analizleri sonucundan yüzey alanları:

Saf su ile aktive edilmiş klinoptilolit:97,28 m²/g

HCl ile aktive edilmiş klinoptilolit:11,15 m²/g

NaCl ile aktive edilmiş klinoptilolit:38,63 m²/g

olarak bulunmuştur. Yapılan elek analizi sonucu ise şöyledir:

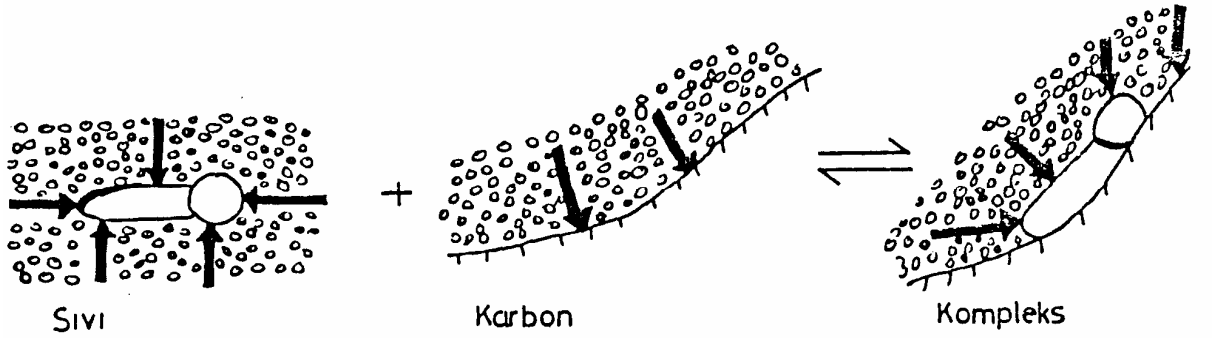
Tablo 2.7. TUBİTAK tarafından yapılan elek analizi sonucu

1,18 mm	0,85 mm	0,60 mm	0,50 mm	0,355 mm	0,212 mm	Toplama kabı	Toplam
% 3,0	%10,0	% 51,0	% 26,0	% 5,0	% 2,0	% 3,0	% 100

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişiminin artmasıdır. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan” (adsorbat), yüzeyinde tutulan maddeye de “adsorban” (adsorbent) denir. Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı- katı adsorpsiyonudur. Çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorbat ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Polar olmayan moleküllerdeki meyil ara yüzeylere doğrudur, bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve tutucu yüzey ıslanır [64] .



Şekil 3.1. Sıvı fazında adsorpsiyon reaksiyonun gösterimi

3.2. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması farklı yöntemlerle gerçekleştirilmektedir [65] .

3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Değişik gazlar ve maddelerin aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına ve sıvılaşmalarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlüdür, çünkü enerji ihtiyacı azdır. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalır.

3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olup gerçek bir reaksiyon oluşmaktadır. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol' dür. Kemisorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler, çevre mühendisliğinde çok önemli değildir [64] .

3.2.3. Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Atıksudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atıksu proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fiziko-kimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Daha önceki çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun

sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmiştir. Tutuklanmış mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi “biyosorbsiyon” olarak tanımlanmıştır.

Son yıllarda önem kazanan biyosorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyosorpsiyon, mikroorganizma tutuklanmış inert madde ile hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmesidir. İntert maddeye mikroorganizmanın tutuklanması, adsorpsiyonu hızlandırır ve işlemin sürekliliğini sağlar. Biyosorpsiyonda, inert maddeler tampon ve depo görevlerini üstlenirler; zehirli maddeyi adsorplama esnasında tutuklanmış mikroorganizmayı korurken, zehirli maddenin biyodegradasyonu için ortam sağlamaktadırlar[66] .

Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon) için mikroorganizma tutuklanmış özel katılar adsorbent, çözülmüş maddeler adsorbat olarak kullanılabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre düşük aktivasyon geçerlidir, bunun yanı sıra biyosorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusun da yeterli çalışma yapılmamıştır. Biyosorpsiyon, yüzey alanına bağlı biyokimyasal mekanizmaların açıklanması açısından çok önemlidir [67].

Genel olarak fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkları izah edecek olursak :

-Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler (Van der Walls) etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Halbuki kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron" alış verişi veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşmakta ve bu bağ fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır.

-Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup aynı ortam sıcaklığında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmez bir reaksiyondur.

-Fiziksel adsorpsiyon adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde serbest olarak hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda adsorbat molekülleri katı yüzeyi ile belirli noktalarda reaksiyona girerek kimyasal bir bağ oluştururlar [68].

-Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den büyüktür. Bu değerler kesin olmayıp fiziksel adsorpsiyonda, özellikle dar gözenekli adsorbanların olduğu durumlarda adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha fazla olabilir. Yine kimyasal adsorpsiyonda oluşan adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha yüksek veya daha düşük değerlerde de olabilir.

-Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. Müteakip tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilir.

-Kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon gerekebilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon için böyle bir durum söz konusu değildir.

Katı yüzeyinde bir adsorpsiyon işlemi difüzyon kinetiğine göre gerçekleşmektedir. Difüzyon (moleküllerin veya iyonların sabit sıcaklık ve sabit basınçta kimyasal potansiyellerinin büyük olduğu yerden küçük olduğu yere doğru yayılımı) işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir Bunlar;

Yüzey difüzyonu: Adsorban (katı) ve adsorbatın (sıvı fazdaki

moleküller)bulunduğu bir sıvı sisteminde katı bir taneciğin etrafı, içerisinde adsorbat moleküllerinin bulunduğu durgun bir sıvı tabaka ile çevrili olup sıvı fazdaki moleküller taneciğin dış yüzey alanına doğru difuzlenerek kütle transferini gerçekleştirirler.

İç bölgelere difüzyon: Katı tanenin dış yüzey alanına gelen bir adsorbat molekülü, sahip olduğu molekül çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağlı olarak yüzeydeki açık gözeneklerin içerisine veya doğrudan tanelerin iç kısmındaki gözeneklere doğru difuzlenerek kütle transferini gerçekleştirirler. Gözenekli katılardaki difüzyon hızı genellikle yapıdaki gözenek ağı ile kontrol edilir [66].

Tablo 3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorbsiyon Arasındaki Önemli Farklar

Parametre	Fiziksel adsorbsiyon	Kimyasal Adsorbsiyon
Adsorbant	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorbsiyon ısısı	Düşük	Yüksek (reaksiyon ısısına uygun)
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (düşük E)	Aktif olmayan, düşük E Aktif olan, yüksek E
Geri dönüşüm hızı (desorbsiyon)	Yüksekçe geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve merkez alanının tayini için

3.2.4. Diğer adsorpsiyon tipleri

Zeolitler (iyon değiştiriciler) içinde, su moleküllerinin tutulması X ışınları ile incelendiği zaman bunların rastgele kimyasal değer bağları ile bağlanmadığı anlaşılmıştır. Dehidratasyon suyun ayrılması ile boş kalan yerler başka moleküller tarafından doldurulur. Bu yüzden suyu alınmış zeolitler iyi adsorplayıcıdırlar. Bu madde su buharını kolayca alabilir, metil ve etil alkol, benzen, eter ve aseton buharlarını ise adsorplayamaz. Bu tip adsorpsiyonu diğerlerinden farkedirmek için J.W.Mc.Bain tarafından “persorksiyon” terimi önerilmiştir. Bu maddeler gerçek katı çözeltilerden farklıdırlar. Örneğin, suyu uçurulmuş zeolit tarafından CO₂ adsorblandığı zaman yaklaşık olarak 13 kcal’ lik bir ısı açığa çıkar ki bu kömür ve silikajel üzerindeki adsorbsiyon değerleri olan 7-8 kcal. ile karşılaştırılırsa bu fark açıkça görülür.

Buraya kadar yüksüz moleküllerin adsorpsiyonu incelendi; fakat tek bir iyon da adsorplanabilir kuvvetli dissosiyeye olan maddelerin adsorpsiyonu apolar (yüksüz moleküller) adsorpsiyon kadar basit değildir, bu tür adsorpsiyona “polar adsorpsiyon” denir. Polar adsorpsiyonda genellikle denge çabuk kurulur fakat adsorplanan madde miktarı kapiler aktif maddelere nazaran çok küçüktür. Adsorplanan iyonlar apolar adsorpsiyona nazaran daha kuvvetli bağlandıklarından saf çözücü ile muamele edilerek olay tersine çevrilemez. Bir adsorplayıcı yalnız bir çeşit iyonu adsorbe edebilir, fakat böyle bir adsorpsiyon çabuk durur, örneğin bir yüzeyde sadece Ca²⁺ iyonları adsorbe edilirse, yüzey pozitif olarak yüklenir ve yüzeye gelen pozitif iyonlara itme kuvveti ile karşı koyar. Ca²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu ancak yüzeyi terk eden başka bir pozitif yüklü iyon bulunursa devam eder. Bu tip adsorpsiyona “iyon değişimi” denir. İyon değişimi yapan adsorplayıcılar yüzeylerine bağlanmış bir iyon ve bunun yakınında yükünü nötralleştirecek zıt yüklü bir iyon içerirler. İyon değişiminde bu zıt yüklü iyon diğer bir iyonla yer değiştirir. Tabiatta büyük iyon değişimi gösteren maddelerin başlıcaları zeolit, killi mineraller ve topraktır [64] .

3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Aktif karbonun adsorpsiyonunun karakteristikleri ağır metal iyon şekline ve değerliklerine, ortamın pH değerine ve kompleks teşkil eden maddelerin adsorplama ortamında bulunup bulunmamasına bağlıdır. [70]

Adsorpsiyon işleminde etkili olan kriterler şunlardır:

- Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir değişken olup adsorpsiyonun da tipini karakterize eder.
- Ortamın pH değeri : Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler [71] .
- Adsorbentın parçacık boyutu : Parçacık boyutunun azalması ile adsorplanma kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.
- Adsorbentın yüzey alanı: Adsorbentın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbentın yüzeyi genişledikçe adsorplanan miktar da artar.
- Başlangıç adsorbat derişimi: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorbat derişimi ile orantılıdır.

3.4. Adsorplayıcı Maddeler (Adsorbent)

Su ve atıksu arıtımında farklı adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fuller toprağı, reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddelerdir. Ayrıca son yıllarda mavi—yeşil algler, çeşitli bitkiler; su sümbülü, çürüyen selvi yaprakları, kahve, çay artıkları ile çeşit killer kadmiyum, kurşun, nikel, cıva, bakır, krom, çinko, gümüş gibi ağır metallerin arıtımı için kullanılmıştır [64] .

3.4.1. Adsorbent rejenerasyonu

Adsorbent yüzeyinde daha çok molekül adsorplandıkça yüzeyde adsorpsiyon için uygun daha az yer kalır, yani zamanla adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbente adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine “rejenerasyon” denir.

3.4.2.1. Kimyasal rejenerasyon

Bu proses, tükenmiş adsorbentin birçok kez çeşitli kimyasal çözeltilerle yıkanması yolu ile yapılmaktadır ve adsorbenti filtreden uzaklaştırmadan gerçekleştirilebilir. Bir kimyasal rejenerasyon işleminde uygulanan başlıca kademeler şunlardır [68]:

- a. % 1 - 2 lik HCl ile 1 saat yıkama,
- b. % 10'luk NaOH ile 1 saat yıkama,
- c. % 10'luk alkol ile 3- 4 saat yıkama,
- d. 120- 140 saat buhar ile muamele

Bu teknikte buna benzer işlemler özellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu yöntem içme suyu arıtım tesisleri için uygun değildir.

Rejenere edilirken her defasında % 5- 10 luk bir kayba uğrar. Adsorbentin aktif hale getirilmesi için gereken süre malzemeye göre farklılık göstermektedir.

3.5. Denge Adsorpsiyon Modelleri

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanır. Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından madde miktarı ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir. Bir adsorpsiyon izoterminin deneysel tayininde başlangıçtaki çözünmüş madde derişimi belirli hacimde adsorplanan miktar olarak tanımlanır. Seçilen sıcaklıkta sistem dengeye geldiğinde sıvı fazdaki çözünmüş madde derişimi tayin edilir. Derişim değişimi adsorplanan çözünmüş maddenin molar olarak hesabında kullanılır. Denge verilerine göre genel olarak kullanılan adsorpsiyon izotermi şunlardır:

3.5.1. Langmuir adsorbsiyon izotermi

Bu izoterm, Irving Langmuir(1918) tarafından bazı varsayımlar yapılarak geliştirilmiştir [65].

- a. Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka(mono moleküler) üzerinde gerçekleşir.
- b. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- c. Adsorpsiyon hızı, sıvının derişimi ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
- d. Adsorbantın bütün yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip kabul edilir, aslında yüzeyde bazı alanlar aktif olup ortalama aktivite kullanılır.
- e. Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
- f. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildirler, bu durumda teori genelleştirilebilir.

Adsorbantın toplam yüzeyi S, herhangi bir anda moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Q ile gösterilirse serbest yüzey (1-Q)S olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı derişimi ile orantılıdır. Böylelikle moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı çözelti derişimi ve serbest yüzey ile orantılı olur. Adsorpsiyon dengesinde adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olmalıdır. Eğer çözeltinin derişimi C, adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı katsayıları k_1 ve k_2 şeklinde ifade edilecek olursa dt zamanında;

$$k_1 c (1-\theta) S dk - k_2 \theta S dt$$

$$\theta = \frac{k_1 C}{k_2 + k_1 C} = \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

olur. Burada $K_L = k_1 / k_2$ adsorbentın birim kütlesi tarafından adsorblanan madde miktarı örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$Q_E = k\theta = \frac{kK_L C}{1 + K_L C}$$

$$Q_E = \frac{Q_{ML} C}{1 + K_L C}$$

Burada; $Q_{ML} = k \cdot K_L$ dir. Aşağıdaki eşitlik Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğidir, K_L VE Q_{ML} incelenen sisteme ait sabitler olup deneysel olarak tayin edilirler. Eşitlik şöyle yazılabilir:

$$\frac{C_E}{Q_E} = \frac{C_E}{(X/M)} = \frac{1}{Q_{ML}} + \left(\frac{K_L}{Q_{ML}} \right) C_E$$

Q_{ML} ve K_L sabitleri, C_E ' ye karşı C_E/Q_E grafiğindeki doğrunun ordinatı kestiği nokta ve eğimden bulunur. Langmuir adsorpsiyon izotermi çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon verilerine daha çok uyum sağlamaktadır.

3.5.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken daha sonra adsorbant yüzeyinin doymasıyla daha yavaş artış göstermektedir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich izotermi denilen aşağıdaki eşitlik önerilmiştir:

$$Q_E = K C_E^{1/n}$$

Burada, K ve n Freundlich adsorpsiyon sabitleridir.

$$\log Q_E = \log K + n \log C_E$$

Eşitlikten yararlanılarak çizilen $\log Q$ karşı $\log C_E$ grafiğinden sabitler tayin edilebilir.

3.5.3. Brunauer, Emmett ve Teller izotermi (B.E.T)

B.E.T. adsorpsiyon modelinde ise, ilk adsorplanan molekülün üzerinde farklı moleküler tabakaların oluştuğu kabul edilmektedir [65] . Her bir adsorplanan tabaka Langmuir modeline benzer. Bu izoterm aşağıdaki varsayımlar yapılarak türetilmiştir:

a. Adsorbentin yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce multimoleküler tabaka oluşmaktadır.

b. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri denge durumdadır.

c. Tek tabakadaki(Q_E) değeri, C sıvıdaki doygunluk derişimi, B çözünmüş madde ve adsorbent arasındaki etkileşme enerjisine bağlı bir sabit olarak ifade edilirse, B.E.T. izotermi

eşitliği;

$$Q_E = \frac{BC_E(X/M)^0}{(C_S - C_E)(B)(C_E/C_S)}$$

şeklinde yazılabilir.

3.5.4. Diğer adsorpsiyon izotermi

Bunlar genellikle Langmuir izotermi eşitliğinden türetilmişlerdir:

a. Clausius-Clapeyron eşitliği sadece yüzeyde adsorplanan bileşik ve gazın oluşturduğu ikili faz sistemine uygulanabilmektedir.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_o = \frac{\Delta H_o}{T(V - Va)}$$

Burada ki V sırasıyla yüzeyde ve gazda adsorplanan bileşiklerin birim mol hacmidir. V değerleri için ideal gaz kanunu göz önüne alınarak

$$\left[\frac{d(np)}{dT}\right]_a = \frac{\Delta Ha}{Rg.T^2}$$

şekline dönüştürülebilir.

b. Temkin izotermi, artan sıcaklık ile adsorpsiyon ısısının lineer azalması göz önünde bulundurularak Langmuir izoterminden türetilmiştir.

$$\theta_E = K_1 \ln k_2 C_E$$

Burada, K_1 ve k_2 verilen sıcaklıktaki sabitlerdir.

c. Düzeltilmiş (Modifiye) Langmuir ve Freundlich izotermi, ağır metallerin aktif karbonla adsorpsiyonunda; ortamın pH değerinin, adsorbant dozunun ve başlangıç adsorbat derişiminin etkili olduğu belirtilerek Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinden türetilmiştir.

Modifiye edilmiş Langmuir izotermi;

$$Q_E = \frac{[K_{LO} \exp(-a_L \beta)] [Q_L o \beta^{M_L}] C_E}{1 + K_{LO} \exp(-a_L \beta)}$$

ve modifiye edilmiş Freundlich izotermi;

$$Q_E = K_{FO} \beta^{M_F} (C_E)^{M_{FO}} \exp(-a_F \beta)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu bağıntılarda ki; C karbon miktarının çözeltideki ilk adsorbat miktarına oranını, K_{FO} , M_F , M_{FO} ve a_F modifiye edilmiş Freundlich izoterm katsayılarını, K_{LO} , M_L , Q_{LO} ve a_L ise modifiye edilmiş Langmuir izoterm sabitlerini göstermektedir.

3.6. Kullanılan Sistemlerin Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi

Atıksu arıtım sistemlerinin tasarımını yapabilmek için sisteme ait kinetik parametrelerin bilinmesi gerekir. Adsorpsiyon reaksiyonunun oluşmasını sıra ile kontrol eden ve adsorplama hızlarını açıklayan adsorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyon etkinliğini belirleyen önemli karakteristiklerden biridir [70,72] .

3.6.1. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır :

a- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport- çözelti yığnında yayınım*). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

b- Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*film mass transfer/boundary layer diffusion-kütle aktarımı/ sınır katmanı yayınımı*).

c- Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*intraparticle diffusion-tanecik içinde yayınım*).

d- En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır [72] . Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir

karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz .

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır :

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log [(q_e - q) / q_e] = - [(k_{1,ad} \cdot t) / 2.303]$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$t / q = [1 / (k_{2,ad} \cdot q_{eq}^2)] + (1 / q_e) \cdot t$$

İkinci derece hız eşitliği:

$$1 / (q_e - q_t) = 1 / q_e + kt$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için [64].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

denkleminde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir . Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için,

$$K_c = C_a / C_e$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur .

$$\Delta G^0 = - R T \ln K_c$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'ı ve kesişim noktası da ΔS^0 'i verecektir .

$$\ln K_c = [(\Delta S^0 - \Delta H^0) / R] \times (1/ T)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi değişimi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı / çözeltili arayüzeyindeki rastlantısallığın artışıını göstermektedir [65] .

BÖLÜM 4. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ

Ağır metal kirliliği, çevre kirlenmesi içinde önemli bir yere sahiptir. Günümüzde sıkça kullanılan ağır metaller tehlikeli özellikleri nedeniyle diğer kirliliklerin içinde hemen göze çarpmaktadır.

Gelişen teknoloji ile birlikte diğer metal hammaddeler gibi ağır metal kullanımı da artış göstermiştir. Bu artışla beraber, ağır metal atıklarının çevreye zarar vermeden nasıl bertaraf edilmesi gerektiği sorunu ortaya çıkmıştır. Sorun diyoruz çünkü; ağır metallerin diğer metallere göre değişik bir yapı arz etmesi onları farklı kılmaktadır. Ağır metaller canlıların yaşamı için potansiyel bir tehlikeye sahiptir. Çok az miktarlarda bile zehirlenmelere hatta ölümlere varan sonuçlara neden olabilir [73] .

Ağır metal kirliliğinin en önemli kaynağı endüstrilerdir. Endüstrilerde çeşitli yerlerde kullanılan metallerin kullanılamaz hale geldikten sonra alıcı ortama deşarjı sırasında doğal hayat büyük bir riske sokulmaktadır. Ortama verilen derişimlere ve vücutlarının hassaslığına bağılı olarak alıcı ortamda bulunan canlılar menfi yönde etkileneceklerdir. Daha önce birçok örneğı yaşandığı gibi ani ölümlere rastlanabilir ya da bünyelerinde ağır metal biriktiren canlılardan besin zinciri yoluyla diğer canlılara (insan gibi) geçmesi şeklinde büyük sorunlarla karşılaşılabilir.

Endüstri kaynaklı kirleticilerin dışında, tarımda kullanılan gübreleri de kirleticiler olarak gösterebiliriz. Toprağın verimini arttırmak isteyen toprak sahibi aynı zamanda arazide ağır metal birikimine neden olabilmektedir. Toprakta biriken ağır metaller bitkilerde zehirli etki gösterebilmektedir. Bunun dışında yağmurla yıkanarak serbest hale geçebilmekte ve yer altı sularına karışarak ayrıca bir tehlike bütünlüğüne neden olabilmektedirler.

Diğer bir ağır metal kirliliği kaynağı ise taşıt emisyonlarındaki potansiyeldir. Her yıl çok büyük miktarlarda ağır metal egzoz gazlarıyla atmosfere bırakılmakta ve kirliliğe neden olmaktadır. İnsan vücudunda tehlikeli hastalıklara neden olmakla beraber, toprağa ve bitkilere zehirli etki gösterebilirler.

Buraya kadar toplayacak olursak, ağır metaller toprakta, sulara ve atmosferde büyük bir kirlilik oluşturabilecek özelliktedirler. Doğal dengelerin bozulmaması için bu kirliliğin önüne geçilmesi gerekmektedir.

Ağır metallerin fizyolojik ve zehirli etkileri, genellikle onların serbest iyonlar halinde olmalarından kaynaklanmaktadır. Zehir etkisine sahip olan ağır metaller kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ön plana çıkmaktadır [74] .

Ağır metallerin meydana getirdiği bazı sağlık problemleri şunlardır; Kan hücrelerinde, sinir sisteminde, böbreklerde, embriyoda ve akciğerde olumsuz zehirli etkileri vardır. Ağır metaller, kirletmiş olduğu suların kendiliğinden temizlenmesini önlediği gibi tarımsal açıdan da sulamada bazı sınırlamalar getirmektedir. Bu zararlı etkileri göz önüne alındığında ağır metal iyonlarının bulunduğu ortamlardan uzaklaştırılmaları önem kazanmaktadır.

Tablo 4.1. Çeşitli endüstrilerin atıksularındaki ağır metaller (^X İkincil kirletici olan ağır metaller) [73]

	Krom	Bakır	Nikel	Demir	Çinko	Kalay	Kurşun	Kadmiyum	Alüminyum	Cıva	Kobalt
Alüminyum									X ^X		
Otomotiv	X	X	X	X	X ^X	X ^X	X ^X	X ^X			
Azotlu gübre	X				X						
Fosforlu Gübre				X ^X					X ^X		
Cam	X ^X	X ^X		X ^X	X ^X	X ^X					
Çimento	X ^X				X ^X						
Deri	X										
Metal	X	X	X	X	X	X	X	X			
Petrol Rafineri	X	X ^X		X ^X	X ^X		X ^X				
Plastik Sentetik Madde					X ^X						
Kağıt	X										
Termik enerji	X ^X	X ^X		X ^X	X ^X						
Çelik	X			X	X	X					
Tekstil	X										
Şarap	X	X			X		X	X			
Boya	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Asbest	X ^X				X ^X						

4.1.Çinko

Günümüzde çinko; alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması nedeniyle çinko, endüstride temel girdisi ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanıldığı gibi bazı alaşımların da üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektro pozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir çelik ürünlerinin kimyasal aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Çinkonun başlıca kullanım alanları;

- Korozyon önleme
- Kaplamlar
- Metal alaşımları
- Plastiklerdir.

Çinko atıkların başlıca kaynağı elektrolitik kaplama banyolarıdır. Bu banyoların çoğunluğu çinko siyanür içeren bazik çözeltilerdir. Bu banyolardan ortaya çıkan

atıksuda çinko genellikle çinko siyanür $Zn(C_2N)_2$ ve çinko ferrosiyanür $Zn_2Fe(CN)_6$ halinde bulunur. pH genellikle 9'un üzerindedir. Boya ve pigment üretiminde 0,2-10 mg/L' ye kadar çinko içeren atıksular olabilir[75].

4.2. Bakır

Bakır, elektrik ve ısıyı iyi ileten metallere biri olduğu için bu alanda çoğunlukla çıplak, emaye, izole teller, telefon ve elektrik kabloları, boru, çubuk, döküm ürünleri olarak kullanılmaktadır. Renginin güzelliği nedeniyle süs eşyası olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [43] .

Elektrik kabloları, oto radyatörleri, elektrolitik kaplama, bakır ve pirinç üretim fabrikaları, alet, edavat imalatları atıklardaki bakırın kaynağıdır. Bakırın çinko ile yapmış olduğu alaşımlara genel olarak pirinç denir. Pirinç, en yaygın kullanılan bir bakır alaşımı olup, levha, şerit boru ve pres döküm ürünleri şeklinde geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Bakır, sedimanlarda, özellikle anaerobik ortamlarda sülfürü halinde bulunmaktadır. Mikroorganizmalarda bakır birikimi bilinmektedir. İstanbul Haliç'inin yüzey sularının genel olarak bakır içeriği 0,02-07 ppm aralığındadır. Sedimanlarda bu oran daha da büyüktür.

4.3. Kurşun

Kurşun kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Kurşun ve ürünlerinin kullanım alanlarını aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür [75].

-Karayolu taşıtları ve makine imalat sanayisi; akümülatör ve otomobil, çeşitli cihaz üretiminde,

-İnşaat; kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında,

-Harp sanayisi; mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,

-Haberleşme sanayisi; kabloların kaplanması,

- Ambalaj sanayisi; paket mühürü kurunu, muhtelif ambalaj malzemesi imalatında,
- Kimya sanayisi; kurşun oksit, kurşun kromat, toz kurşun gresi, kurşun boroasilikat retiminde,
- Diğer kullanım alanları; aside dayanaklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, anot olarak ve av saçması yapımında kullanılmaktadır [74] .

Kurşun porselen ve seramik sanayisinde sır yapımında da kullanılır. Sır, kilden yapılmış bir eşya üzerinde ince bir tabaka halinde cam kaplamasıdır. Seramik sanayisinde kullanılan sırların temel maddesi silisyum dioksittir. Silisyum dioksit sır formülasyonuna konan diğer oksitlerle yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek karışık silikatları (camları) meydana getirir. Sır formülasyonuna konan oksitler arasında, kurşun oksit de bulunur. Yapılan alımalar kurşun oksidin sıra verdiği düzgünlük, parlaklık ve dayanıklılığı hiçbir oksidin veremediğini göstermiştir.

4.4. Nikel

Nikel, metal işleme ve kaplama endüstrisinden atıksulara geçer. Nikel kaplama banyoları genellikle sülfat-borat ve klorürlü asidik zltilelerle sülfonat, klorür ve fluoroborat içeren nikelli zltilerdir.

Karadeniz derin deniz sedimanlarında Orta ve Doğu Karadenizde bulunan sedimanlarda nikel ortalamaları yüksektir. Sedimanlarda V, Ni ve Cu'ın aralarındaki ilişkiler olumludur.

4.5. Krom Ve Bileşikleri

Metal alaşımlarında, metal kaplamalarında, elektrik dirençlerinde, Krom kapsamlı paslanmaz çeliklerde, otomotiv ve cihaz aksesuarlarında koruyucu olarak, nükleer araştırmalarda, anorganik pigmentlerin bileşimlerinde kullanılırlar.

Deri endüstrisi atıksularında Cr (III) ve Cr (VI) tuzları halinde bulunur. Cr(III) daha az zehirli özelliktedir, kloroplastın yapısını onarıcı özelliğe sahip olduğundan bitkilerin büyümelerinde pozitif etki yapar [42] .

4.6. Atıksuların Ağır Metaller Yönünden Kirlenmesi

Günümüzde birçok endüstride ağır metallerin yaygın olarak kullanıldığı daha önce belirtilmişti. Bu nedenden dolayı atıksulardaki ağır metal kinlilikleri çoğunlukla endüstriyel kaynaklıdır. Evsel atıksular da belli miktarlarda ağır metal içerebilir ama bu değer endüstriyel atıksular ile kıyaslandığında ihmal edilebilecek düzeydedir.

Ağır metalleri hammadde olarak kullanan metal kaplama, otomotiv, boya vb. endüstriler diğerlerine göre daha fazla önem kazanmaktadır. Bu endüstrilerde gerek sızıntı yoluyla gerekse bir daha kullanılamaz hale gelmesi nedenleriyle yüksek derişimlerde ağır metal içeren atıksular oluşmaktadır. Bu atıksularda eser miktarlarda ağır metal bulunması bile deşarj noktalarında canlı yaşamını tehlikeye sokabilir. Sudaki var olan ekosistemin bozulmasına neden olmakla beraber kısa ve uzun vadelere, canlılar için büyük sorunlar yaratırlar. Ağır metal kirliliği bir organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı olmayan seyrelme veya çökme olmadıkça çok boyutlara ulaşabilen bir niteliktedir. Bu nedenle atıksu kaynağında kısmen veya tamamen arıtım yoluyla ağır metallerin canlı ortamdan uzak tutulması gerekmektedir [74,78,] .

4.7. İçme Sularının Ağır Metal Yönünden Kirlenmesi

İçme suyu olarak kullanılan sulara ağır metal karışması özellikle insan hayatı yönünden çok önemlidir. Ağır metalin zehirli özelliğine bağlı olarak insan vücudunda Uzun dönemler boyunca birikim yapabilir veya etkisini zehirlenme, felç vb. belirtilerle gösterebilir. İçme sularında görülen ağır metal kirliliğinin başlıca nedenleri olarak; ağır metal içeren atıksuların bu sulara karışmasını, tarımda atıksuların sulama suyu olarak kullanılmasını ve ağır metal içerikli gübrelerin kullanılmasını gösterilebiliriz.

İçme suları genel olarak içmek, yemek yapmak gibi hayati işlevlerin devam ettirilmesi için kullanılır. Ağır metallerin de canlı hayatı için çok tehlikeli olması nedeniyle içme sularına getirilen standartlarda ağır metallerin hiç bulunmaması veya çok az miktarda bulunmasına izin verilebilir.

Bunlardan başka taban sularında ve denizlerimizde de ağır metal kirliliklerine rastlanmaktadır. Toprakta sulama, gübreleme gibi nedenlerden dolayı biriken ağır metaller bağlı durumdan serbest hale geçtiklerinde, hareket edebilmekte (taşınabilmekte, yıkanabilmekte vs.) ve böylece taban sularına ulaşabilmektedirler. Diğer bir taraftan toprağın yapısına bağlı olarak ağır metal içeren kayalardan çözünüp, parçalanma yollarıyla taban sularındaki ağır metal derişimi artabilir. Çöp depolama tesisleri civarında ise toprağın yapısına bağlı olarak sızıntı sularıyla yer altı suları kirlenmelerine rastlanmaktadır. Ağır metal yönünden kirli taban suyu akiferler veya kuyular vasıtasıyla diğer bölgelere taşınabilir [29].

Ağır metal yönünden kirli olan akarsular veya direkt atıksularını denizlere deşarj eden endüstriler vasıtasıyla denizlerimiz de ağır metal yönünden kirlenebilmektedir. Özellikle denizlerde seyrelme nedeniyle kısa dönemde herhangi bir tehlike görünmemektedir. Ama uzun dönem olarak düşünüldüğünde ve midye gibi bünyelerinde hiçbir zehirli etkilenme göstermeden ağır metal ihtiva edebilen canlılardaki ağır metallerin besin zinciri vasıtasıyla insan vücuduna geçebilmesi kirliliğin ciddiye alınmasını gerektirmektedir

4.8.Ağır Metallerin Giderilmesinde Kullanılan Yöntemler

4.8.1. Çöktürme

Çöktürme sürekli veya yarı sürekli olabilir. Yarı sürekli çöktürme az miktardaki atıksuların veya değişken karakterli akımların olması durumunda uygun olmaktadır. Büyük veya oldukça üniform olan atıksuların arıtma işlemlerinde ise sürekli sistem tercih edilmektedir. Metaller farklı pH değerlerinde çökerlerse optimum pH seçilerek birkaç ağır metal ihtiva eden atıksu bu metallerden arındırılabilir. Eğer ortamda kompleks yapıcı madde varsa, bu durumda çökelme engellenebilir. Bunun için organiklerle kompleks yapmış ağır metallerin ilk önce bu kompleks yapıdan kurtulmaları veya serbest hale getirilmeleri gerekir. Serbest hale gelen metal daha sonra çöktürme ile atıksudan kolaylıkla ayrılabilir. Bu kompleks yapıyı bozmak için mevcut metotlar arasından daha çok klor ve ozonla muamele tercih edilmektedir. pH ayarlanması neticesinde oluşacak çökelti, genellikle sedimentasyon yolu ile sıvı fazdan ayrılır. Bununla beraber küçük boyutlu katılan atıksudan ayırabilmek için filtrasyon gerekebilir. Böyle durumlarda polielektrolitler kullanılarak çökelme hızı önemli derecede artırılabilir [74].

4.8.2. Koagülasyon

Kireç, demir(III) klorür, alüminyum sülfat yalnız veya birlikte çöktürücü koagülant olarak su arıtma işlemlerinde kullanılır. Bu koagülantların tipik uygulama dozajları; demir(III)klorür için 40 mg Fe kireç için 415 mg/L, alum için 220 mg/L 'dir.

4.8.3. Kompleks yaparak çöktürme

Ağır metaller poliasitler ile suda çözünebilir kompleksler oluştururlar. ilavesi durumunda ise suda çözünmeyen komplekslere dönüşürler. Metaller kompleks çökeleğin asitleri ile liç edilmesi suretiyle geri kazanılır. Bu ekstraksiyon esnasında polimer kayıpları genellikle minimum olurken, poliasit ve polibaz de yeniden kullanılabilir [75].

4.8.4. Semantasyon

Çözünmüş metal ihtiva eden çözelti, çok aktif bir metal ile temasta olduğu çözünmüş metal iyonları elektrokimyasal olarak aktif metal üzerinde metalik hale indirgenirken; buna karşılık çok aktif olan metalin eşdeğer kısmı da iyon halinde çözeltilmeye geçer. Metaller arasındaki elektromotor kuvveti ne kadar büyük ise, sulu fazdaki semantasyon işlemi o kadar hızlı yürür ve az aktif olan metal çok saf bir halde elde edilir. Bakır, cıva ve gümüş bu teknik ile atıksulardan geri kazanılan başlıca metallerdir. Büyük ölçekli atıksuların arıtımında işlemi çok uzun zaman gerektiği için, semantasyon işlemi avantajlı olmaktan çıkmaktadır [74].

4.8.5. Elektrolitik olarak geri kazanma

Elektrolitik prosesler, yüksek derişimde metal ihtiva eden atıksuların tasfiye işlemlerinde yaygın olarak kullanılmasına karşılık; bilhassa, düz elektrotlar ile yapılan geleneksel elektroliz ile çok düşük verim elde edildiğinden dolayı seyreltik atıksuların arıtılma işlemlerinde kullanılmaları pek uygun bulunmaz. Çünkü seyreltik sulu çözeltilerin çok yüksek elektrik direncine sahip olmaları nedeniyle bu yöntemle arıtılmaları çok pahalıya mal olmaktadır.

4.8.6. Elektrodializ

Elektrodializ işleminden yüksek verim elde etmek için, anahtar görevi gören anyon veya katyon seçici membranın çok ince olması gerekir. Bu proseste, besleme membranı bir tarafındaki bölmeye alınır ve uygun bir doğru akan voltajı tesiri ile anyonların veya katyonların membran içerisinden diğer taraftaki bölmeye göç etmesi sağlanır. Böylece anyon seçici membran ile katyonların, katyon seçici membran ile de anyonların membran içerisinden geçişleri engellenerek atıksu istemeyen katyonlardan veya anyonlardan temizlenir. Bu yöntem tuzlu sulardan içilebilir su elde edilmesindeki uygulaması ile tanınır [74].

4.8.7. Solvent ekstraksiyon

Metallerin ekstraksiyonu esnasında sulu çözelti önce ağır metal iyonları ile tercihli olarak birleşen organik reaktif ile temas ettirilir; daha sonra ağır metal-organik bileşiği organik fazda çözünebilen şekline dönüştürülür. Solvent formülasyonu su ile karışmadığı için fazlar temas işleminden sonra kolaylıkla ayrılabilir. Bundan sonra metal organik fazdan sıyrılır ve geleneksel metotlarla geri kazanılabileceği suda çözülebilir formuna konsantre edilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen solvent ekstraksiyonu, kimyasal proses endüstrilerinin temel birim işlemlerinden biridir. Buna karşılık, ancak 1960'lı yıllardan sonra atıksuların arıtma işlemlerinde kabul görmeye başlamıştır [75].

4.8.8. Sıvı membranlar

Sıvı membranlar pek çok hususta solvent ekstraksiyonuna benzemesine karşılık, ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek kademedeki birleştirdiği için solvent ekstraksiyonundan farklı olup ayrılacak kirleticiler yağ fazında yeterince çözünmüyorsa, transfer işlemini kolaylaştırmak için uygun bir iyon taşıyıcı veya ekstraktant da ihtiva etmektedir. Bu prosesin ağır metaller, NH_4 ve birçok organik bileşiğin atıksulardan giderilmesinde başarılı olduğu kabul edilmektedir.

4.8.9. Ters osmoz

Ters osmoz, yüksek basınç ve yarı geçirgen membran vasıtası ile kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırıldığı bir proses olarak tanımlanabilir. Bu proses esasen bir konsantrasyon tekniği olup, daha çok konsantrenin yeniden kullanılacağı durumlarda tercih edilmelidir

4.8.10. Ozonla muamele

Ozonlama ile çözünebilen metal-organik kompleksler, fenoller, siyanürler ve yüzey aktif maddeler de kolaylıkla bozunurlar. Ozonla muamele, su ve atıksu arıtma işlemleri için en geçerli tekniklerden biri olarak kabul edilir. Petrol rafinerileri,

fotoğrafçılık ve elektrolitik kaplama işlemlerinden gelen deşarjlar; ozonlama ile başarılı bir şekilde arıtılan atıksulardan sadece birkaçıdır.

4.8.11. Köpikle ayırma (Flotasyon)

Köpikle ayırma prosesleri, köpikle fraksiyonlama, iyon flotasyonu, çökelme flotasyonu ve mikroflotasyon olmak üzere birkaç kategoriye ayrılabilir. İyon flotasyonunda, ayrılacak iyonlar ile hemen hemen stokiyometrik oranda yüzey aktif madde kullanılır. Yüzey aktif madde, metal iyonları ile birleşerek suyu sevmeyen kolloidler oluşturur ve onları gaz-sıvı ara yüzeyinde bir araya getirir. Son yıllarda bu prosesler evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılma işlemlerinde de çok kullanılmaya başlamıştır [74].

4.8.12. İyon değiştirme

Bu işlemde çözelti bir reçine yatağından geçirilirken, ya katyonlar ya da anyonlar seçici olarak ayrılır. İyon değiştirme geleneksel metotların başarılı olamadığını atıksuların, bilhassa seyreltik atıksuların arıtılma işlemlerinde uygulanabilir. Bu yöntem ile, hem ağır metaller mükemmel bir şekilde arıtılır hem de arıtılan suyun kalitesi çok yüksek olur [61] .

4.8.13. Aktif karbon adsorpsiyonu

Aktif karbon adsorpsiyonu çözülmüş organiklerin ayrılması için kullanılan tekniklerin en popüler olanlarındanıdır. Tanecikli karbon yapı tercih edilmesine karşılık; hem tanecikli, hem de toz hali ile de kullanılabilir. Aktif çamur sistemlerinde (havalandırma havuzlarında) toz halindeki aktif karbonun kullanılmasından sonra, petrokimya, tekstil ve diğer atıksuların arıtılma işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaya başlandı.

Aktif karbonun , biyolojik arıtma işlemleri sırasında ağır metalleri gidermesi, KOİ ve BOİ değerlerini iyileştirmesi gibi üstünlükleri de vardır. Metal ayırma işlemlerinde kullanılan aktif karbon, kostik ile desorpsiyon, ısıl yenileme, asit ile yıkama vb. tekniklerle yenilenebilmektedir [43] .

4.8.14. Buharlaştırarak geri kazanma

Evaporatif geri kazanma, kaplama endüstrilerinden gelen kirliliklerin kontrolü için düşünülmüş iyi bir tekniktir. Kaplama banyolarının hemen her tipi için başarı ile uygulanmasına karşılık, atık ısısının kullanılabilirdiği durumlarda çok daha çekici olmaktadır.

BÖLÜM 5 . OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ÖZELLİKLERİ

5.1. Tesis Bilgileri ve Atıksu Kaynakları

Otoyol otomotiv Fabrikası Sakarya iline bağlı Adapazarı Merkezinde bulunan Arifiye sınırları içinde yer almaktadır. Tesiste üretim bir veya iki vardiya bazı bölümlerde iki veya üç vardiya şeklinde olup günde 12 saat kesikli olarak gerçekleşmekte ve fabrikada 1400 kişi çalışmaktadır. Fabrika kamyon, kamyonet minibüs, midibüs, ağır kamyon olmak üzere yılda 12200 araç üretmektedir. Fabrika 24 kısımdan ibaret olup atıksuların çoğunlukla geldiği yerler otobüs kabin ve parça boyahaneleridir.

5.1.1. Otoyol otobüs boyahanesi

Karkas astarda profil kısmı astarlanan otobüsün sacı zımparalanır. Buradan ziftleme kabinine giderek alt tabanı ziftlenir ve tiner temizleme kabinine giderek otobüs tiner ile temizlenir. Tiner ile temizlenen otobüse macun çekilir ve macunlanan kısmın zımparası yapılır. Zımparadan çıkan otobüs astarlanır. Astarlanmış olan araç kurutulur ve araç boyanır. Fırında kurutulma işlemi de tamamlandıktan flaro işlemi yapılarak fırında kurutulur ve boyama işlemi tamamlanır.

5.1. 2. Otoyol kabin boyahanesi

Parça hazırlamadan gelen kabinler fosfat işlemi için kabin fosfat ünitesine gelir. Burada fosfatlama işleminden kabinin ön macun ve astar işlemi yapılır ve astar kurutulur. Macunu çekilen kabinlerin astarı zımparalanır. Mastik çekildikten sonra ses yalıtımı için taban pastilleri yerleştirilir ve kabin altına PVC atılır. Bu işlemler tamamlandıktan sonra kabinler tinerle temizlenir. Silinip kurutulduktan sonra kabinler boyanır ve boyaları fırında kurutulur.

5.1. 3. Otoyol parça boyahanesi

Askılara asılan parçalar ön temizlik, yağ alma, durulama ve pasivasyon işleminden geçip fırında kurutulur. Parçalara astar ve boya atıldıktan sonra fırında kuruma işleminden geçirilir ve bu parçalar kullanılmak üzere hatlara yollanır.

Tablo: 5.1. Taşıt Fabrikaları Deşarj Standartları [79].

Parametreler	Birim	Türkiye SKKY Limiti	İtalya Standartları	Almanya Standartları
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	400	160	400
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	80	80	--
Yağ ve Gres	mg/L	20	5	--
Nitrit Azotu (NO ₂ -N)	mg/L	5	0,6	5
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	mg/L	100	15	30
Serbest Siyanür	mg/L	0,05	(Toplam) 0,5	0,5
Toplam Krom	mg/L	0,5	2,2	0,5
Krom (Cr ⁺⁶)	mg/L	0,05	0,2	0,1
Nikel (Ni)	mg/L	1	2	0,5
Kadmiyum (Cd)	mg/L	0,05	0,02	0,1
Demir (Fe)	mg/L	3	2	3
Alüminyum (Al)	mg/L	3	1	3
Kurşun (Pb)	mg/L	0,3	0,2	0,5
Bakır (Cu)	mg/L	0,3	0,1	0,5
Çinko (Zn)	mg/L	2	0,5	2
Civa (Hg)	mg/L	0,005	0,005	0,05
Florür (F)	mg/L	5	+6	--
Balık Bio Deneyi (ZSF)	mg/L	8	--	--
pH	mg/L	6-9	5,5-9,8	8,5-9

Tablo: 5.2. Otoyol San. A.Ş. Üretim Tesisine ait endüstriyel nitelikli atıksu giriş numunesi analiz sonuçları

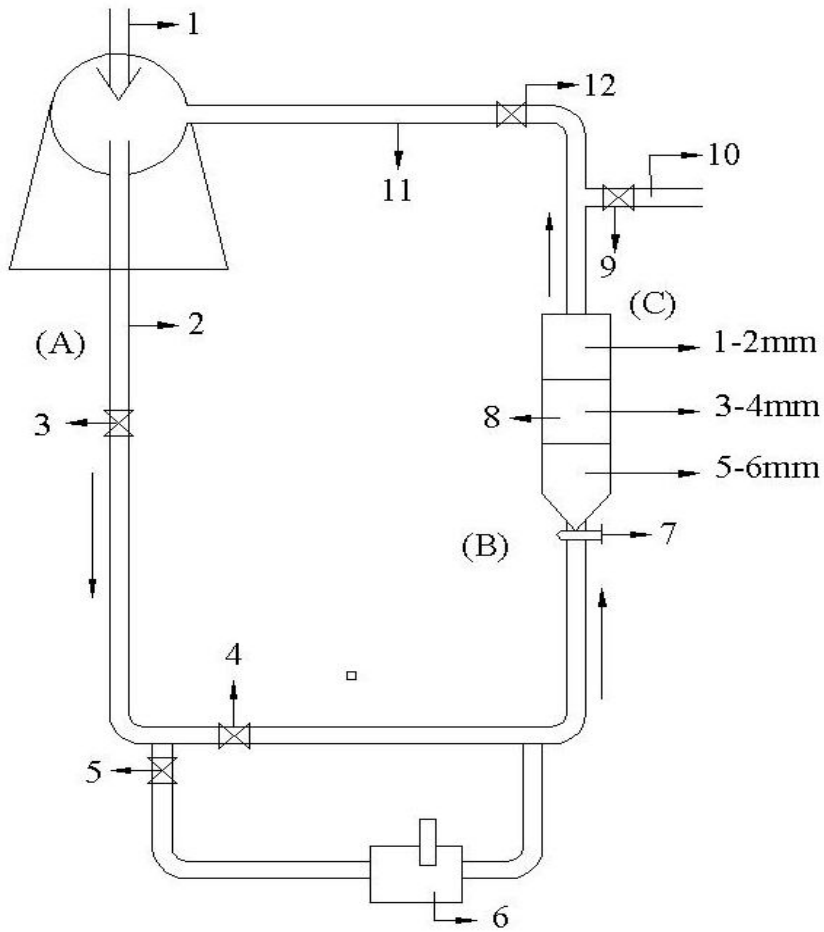
Parametreler	Endüstriyel Arıtma Tesisi Giriş Değerleri
KOİ, mg /L, (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	478
BOİ ₅ , mg/L, (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı)	150
AKM, mg/L, (Askıdaki katı madde)	92
Yağ ve Gres, mg/L	20
Amonyum Azotu (NH ₄ -N), mg/L	0,12
Nitrit Azotu (NO ₂ -N), mg/L	0,14
Sebest Siyanür (CN ⁻), mg/L	0,10
T.Krom, mg/L	13,51
Nikel (Ni ²⁺), mg/L	10,18
Kadmiyum (Cd ²⁺), mg/L	13,45
Demir (Fe ³⁺), mg/L	18,2
Aluminyum (Al ³⁺), mg/L	0,01
Kurşun (Pb ²⁺), mg/L	9,45
Bakır (Cu ²⁺), mg/L	15,28
Çinko (Zn ²⁺), mg/L	7,69
Civa (Hg ²⁺), mg/L	0,004
Florür (F ⁻), mg/L	1,50
Balık Biyodeneyi (ZSF)	2
pH	7,25

5.2. Ağır Metallerin Klinoptilolit ile Giderilmesi

Alternatif yöntem olarak projelendirilmiş iki farklı sistem düşünülmüştür [60] .

- a- Borulu Kolon Yöntemi
- b- Tanburlu filtreleme yöntemi

5.2.1. Borulu kolon yöntemi



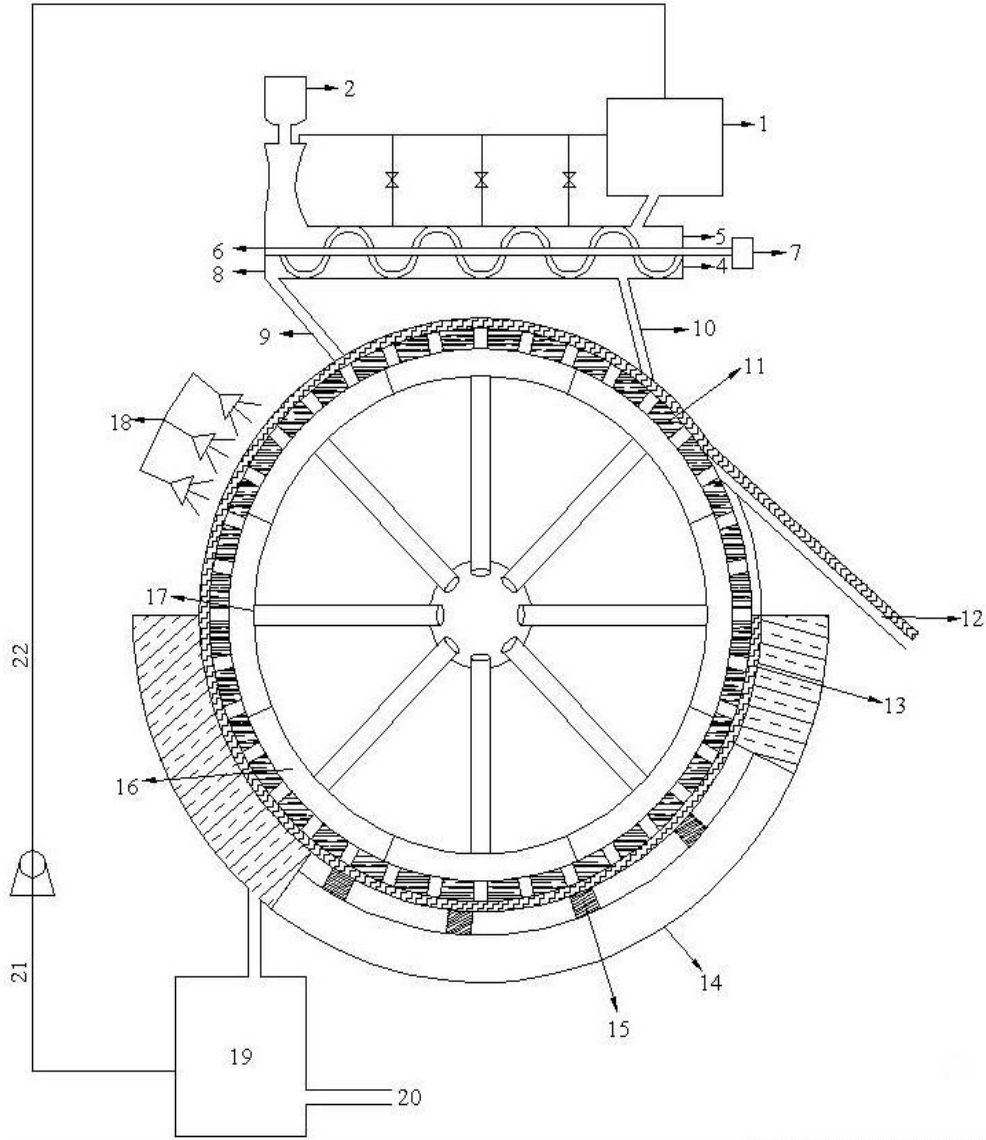
Şekil 5.1. Borulu sistemin işleyiş şekli

Şeklin açıklaması :

- 1- Ağır metalli atıksu kaynağı
- 2- Atıksu iletim borusu
- 3-4-5 Kontrol muslukları
- 6- Kompresör
- 7- Kolona giriş kapağı
- 8- Klinoptilolit ile doldurulmuş kolon
- 9- Kontrol musluğu
- 10- Temiz su çıkışı
- 11-12 Geri devir borusu ve kontrol musluğu

Bu yöntemde atıksu kaynağından boruya verilen atıksu (A) istikametinde boruya yönelecektir. (A) yönüne bir musluk konularak suyun geçişi kontrol edilmektedir. Boru üstüne konan kompresörün amacı zeolit kolon filtresinin görevini gerçekleştiremediği zamanlarda hava basıp filtrenin gözeneklerinin açılmasını sağlamak ayrıca suyu basınçla basıp zeolit tabakasından geçişini sağlamak açısından konulmuştur. Kolondan önce konan musluklardan rejenerasyon için gereken kimyasallarında verilmesi planlanmıştır. 4 numaralı musluk suyun kendi basıncıyla zeolit tabakasına ulaşacağı durumlarda açılır, yeterli olmadığı durumlarda 4 kapatılarak 5 numaralı musluk açılır ve suyun kompresörden geçişi sağlanır. Kolon üç katmanlı farklı büyüklükteki tane yapılarına göre tasarlanmıştır. Kolon çıkışı istenen verim yakalandıysa 9. musluk açılarak temiz su çıkışı sağlanır, çıkış verimi yeterli görülmezse 12. musluk açılarak atıksuyun tekrar sisteme geri döngüsü sağlanır. Bu sistemin dezavantajı kesikli olmasıdır. Çünkü bir süre sonra doyumluğa ulaşan zeolit kolonunun değiştirilmesi gerekecektir.

5.2.2 Tamburlu filtreleme yöntemi



Şekil 5.2. Tamburlu filtreleme Yöntemi işleyiş şekli

Şeklin açıklanması:

- 1- Atıksu deposu
- 2- Klinoptilolit deposu
- 3- Atıksu dağılım noktası
- 4- Tekne
- 5- Helezon çarkı
- 6- Mil
- 7- Motor
- 8- İnce ızgara
- 9- Temiz su çıkış borusu
- 10- Klinoptilolit çıkış borusu
- 11- Davul deliği
- 12- Bıçak
- 13- Filtreleme kumaşı
- 14- 15 Tekne ve çalkalayan karıştırıcı
- 16- Oda ve hücre
- 17- Vakum borusu
- 18- Yıkama suyunu püskürten düzenek
- 19- Çıkış suyu deposu
- 20- Temizlenmiş su çıkışı
- 21- Pompa
- 22- Geri devir borusu

Bu çalışmada tamburlu filtreleme yöntemi ağır metal içeren atıksuda ağır metallerin giderilmesi prosesi olarak ele alınmıştır. Bu metoda adsorbent olarak tane büyüklüğü 2-4 mm olan klinoptilolit kullanılmıştır. Atıksu deposundan gelen su farklı noktalardan helezona verilmiş, eş zamanlı olarak klinoptilolit zeolit giriş borusu aracılığıyla helezona aktarılmıştır. Helezon hızı 8 devir/ dk. olarak seçilmiş, eğimi ise 15^0 olarak ayarlanmıştır. Böylece helezon sisteminde atıksu ile zeolitin zıt yönlerden birbirleriyle karşılaşması sağlanmıştır. Uygun karışma süresi sonunda çıkış borularından karışım ayrılır. Temizlenmiş su çıkış

borusu ağızına ince ızgara yerleştirilmiştir. Bunun amacı su ile karışım halinde olan zeolit tanelerini ayırmaktır. Temizlenmiş su buradan tamburlu filtreye aktarılır. Bu filtre saat yönünde dairesel olarak hareket etmektedir. Filtreden geçen temizlenmiş su , vakum pompalarıyla toplanır ve çıkış su deposuna iletilir. Çıkış suyu deposunda kontrol edilen temizlenmiş su istenilen çıkış şartlarını sağlıyorsa uygun bir şekilde deşarj edilir. Eğer istenilen şartları sağlamıyorsa geri besleme borusuyla tekrar atıksu deposuna iletilir. Geri besleme borusunun üzerine suyun basınçla atıksu deposuna ulaşmasını sağlamak amacıyla bir pompa yerleştirilmiştir. Zeolit ise zeolit çıkış borusu aracılığıyla filtre kumaşının üzerine iletilir. Eğer gerekli olursa zeolit oda ve hücrede toplanarak kontrolü yapılır. Adsorplama özelliğini kaybeden zeolit bıçak aracılığıyla dışarı verilir, uygun formdaki zeolitin tekne yardımıyla tekrar sisteme girişi sağlanır. Yıkama suyu püskürten düzenek gerekli zamanlarda zeolite su- asit- kimyasallarla yıkama yapılmasını sağlamaktadır. Sistem sürekli dir, bunu kolaylaştıran da helezonlu iletici mekanizmadır [76].

BÖLÜM 6 . MATERYAL VE METOD

6.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda ağır metal analizleri SHİMADSU 929 Model Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile gerçekleştirilmiş ve tüm analizler standart metodlara göre yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar kesikli yöntem ve kolon yöntemi olarak iki kısımdan oluşmaktadır.

Kesikli çalışmalarda jar testi; hız kontrollü Nüve marka , hızı 100-1500 rpm olan manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiş, hız kontrolü manuel olarak sağlanmıştır.

Diğer kullanılan laboratuvar malzemeleri:

Hassas terazi, pH metre, desikatör, etüv, cam malzemeler(beher, mezür,pipet,erlen, balon joje)olarak sayılabilir.

Kullanılan tüm kimyasal malzemeler Merck firmasından temin edilmiştir.

6.2. Kullanılan Materyaller

6.2.1. Adsorban olarak klinoptilolit kullanımı

Manisa Gördes yöresinden çıkarılan ve Rota Madencilik firmasından elde edilen tanecik boyutu TUBİTAK 'da ölçtürülmüş zeolit türü olan klinoptilolit kullanılmıştır. Klinoptilolit Türkiye 'de bulunması kolay ve ucuz; ayrıca doğal olduğundan dolayı adsorbent malzeme olarak seçilmiş ve uygulamaya konulmuştur. Klinoptilolit olduğu gibi kullanılmamış, üç farklı aktivasyon yapılarak farkedirilmiş , kıyaslanarak en uygun aktivasyon yöntemi bulunmaya çalışılmıştır

[40] . Yapılan aktivasyonlar sonucu klinoptilolitler A tipi, B tipi ve C tipi olarak adlandırılmıştır.

A Tipi Aktivasyon : Doğal halindeki klinoptilolit bu formda bir gün boyunca saf su ile yıkanarak temizlenmiş, 105 °C' de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş ve sonra 24 saat desikatörde tutularak nemi uçurulmuştur. Bu formda yeterli olacak miktarda stoklanmıştır.

B Tipi Aktivasyon: B tipi aktivasyonda klinoptilolit saf su ile yıkanmış , 1 mol hazırlanmış HCl asit ile muamele edilerek kurutma işlemine geçirilmiştir. Kurutma 105 °C de etüvde 24 saat boyunca gerçekleştirilmiş daha sonra desikatörde 24 saat nemi uçurulmuştur.

C Tipi Aktivasyon: C tipi aktivasyonda klinoptilolit saf su ile yıkanmış , 3 mol hazırlanmış NaCl ile muamele edilerek Na-klinoptilolit oluşturulmuş, kurutma işlemine geçilmiştir. Kurutma 105 °C de etüvde 24 saat boyunca gerçekleştirilmiş daha sonra desikatörde 24 saat nemi uçurulmuştur.

6.2.2. Ağır metallerin stok çözeltilerinin hazırlanması

Bakır (II) stok çözeltisi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan bakır(II) iyonu, derişimi stokiometrik olarak 1000 mg/ L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Stok çözelti, standart bakır (II) iyonu çözeltileri ve çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jöjelerde saklanmıştır

Nikel stok çözeltisi $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan nikel iyonu, derişimi stokiometrik olarak 1000 mg/ L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Stok çözelti, standart nikel iyon çözeltileri ve çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jöjelerde saklanmıştır

Çinko (II) stok çözeltisi $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan çinko (II) iyonu, derişimi stokiometrik olarak 1000 mg/ L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Stok çözelti, standart çinko (II) iyonu çözeltileri ve çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jöjelerde saklanmıştır

Kurşun (II) stok çözeltisi $Pb(NO_3)_2$ 'den kurşun (II) iyonu, derişimi stokiometrik olarak 1000 mg/ L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Stok çözelti, standart kurşun (II) iyonu çözeltileri ve çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jöjelerde saklanmıştır

Krom stok çözeltisi $K_2Cr_2O_7$ 'dan krom (IV) iyonu, derişimi stokiometrik olarak 1000 mg/ L olacak şekilde 1000 ml'lik hazırlanmıştır. Stok çözelti, standart krom iyonu çözeltileri ve çalışma çözeltileri kullanılmak üzere kapaklı balon jöjelerde saklanmıştır

Karma sentetik numune (K.S.N.): Hazırlanan tüm sentetik ağır metal çözeltilerinin her birinden 10 mg/ L derişiminde alınarak, otomotiv endüstrisi atıksuyuna benzer ,beş farklı metal içeren sentetik çözelti hazırlanmış ve deneylerde uygulanmıştır.

6.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Kesikli ve kolon tekniğı ile yapılan çalışmalarda ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden doz değışimleri, pH değışimleri, karıştırma süreleri, konsantrasyon değışimleri, sıcaklık etkisi gibi faktörleri incelemek üzere ağır metal iyonlarının standart çözeltilerinden kullanılacak derişimlerde numuneler hazırlanmıştır. Klinoptilolit ile metal iyonları içeren çözeltiler her durumda 250 ml'lik beherlerde ve 100 rpm hızda karıştırılmıştır . Diğer tüm şartlar değıştirilerek en uygun durum tespit edilmeye çalışılmıştır. Giderilen katyon derişimleri çözeltide kalan katyon analizleriyle ortaya çıkan farktan belirlenmiştir. Deney sonuçları AAS ile analiz edilerek tespit edilmiştir. Standart çözeltilerin yanı sıra kullanılacak atıksu numunesine benzerlik taşınması nedeniyle karma sentetik numune çalışması da yapılmıştır.

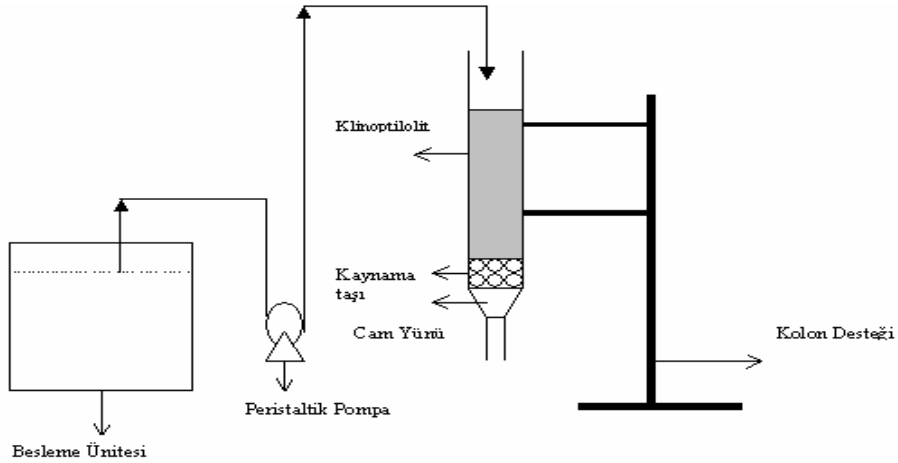
Klinoptilolitinin içeriğı ve tane büyüklüğü TÜBİTAK'ta yaptırılan analizler sonucunda elde edilmiştir ve bu sonuçlar Tablo 2.7'de verilmiştir.

Standart çözeltilerle yapılan konsantrasyon ve sıcaklıkla ilgili deneysel çalışmaların sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Bu eşitliklerin ışığında izoterm sabitleri ve termodinamik sabitler hesaplanmıştır.

Standart çözeltilerle yapılan yoğun kesikli çalışmalarının gösterdiği en verimli parametreler kolon deneylerinde uygulanmış, burada elde edilen sonuçlar verim grafikleri olarak gösterilmiştir.

6.3.1 Kolon Düzeneginin Oluşturulması

Kolon deneylerinde Şekil:6.1’de şematik olarak verilen deney düzenegi kullanılmıştır. Kolon deney düzenegine ait özellikler aşağıda verilmiştir. Klinoptilolit örnekleri cam kolon içerisinde cam yünü ve cam kaynama taşları ile desteklenmiş, temas süresine bağlı akış hızları cam kolonun çıkışında bulunan muslukla kontrol edilmiştir.



Şekil 6.1. Kolon deney düzenegi

Deney Kolonuna Ait Özellikler:

Yükseklik: 55 cm

Çap: 2,5 cm

Yatak yüksekliği: 25 cm

Yatak malzemesi : A tipi klinoptilolit

Kolon malzemesi : Cam

Pompa Türü: Peristaltik Pompa Masterflex 100

Kolon sabit yataklı olup numunelerin kolona 5 L'lik besleme kabından peristaltik bir pompa ile yukarıdan aşağıya akışı sağlanmıştır. Sürekli akışın sağlandığı kolondan numuneler ilk 8 saat için her 10 dk.' da bir , 8. saatten sonra her saat başı numuneler alınarak deneysel veri topluluğu oluşturulmuştur. Toplanan her bir numunenin AAS ile metal analizleri yapılarak Ce değerleri hesaplanmıştır. Kolon deneylerinde öncelikle incelenen beş metali de içeren karma sentetik numune , daha sonra ise Otoyol fabrikasına ait giriş suyu numunesi ile deneyler yapılmış. Deney sonuçlarına göre verim grafikleri oluşturularak kıyaslanmıştır. Düzenek çiftli çalışmalara uygun olması açısından çift kolon olarak yaptırılmıştır. Kolon çalışmasında atıksu debisinin akış hızının ayarlanması açısından peristaltik pompa kullanılmış, hız ayarı elle olarak yapılmıştır. Tıkanmalara sebep olmaması için Otoyol fabrikası atıksuyu önışlemeden geçirilmiştir. Otomotiv sektörü uygulamasında daha doğru değerlere ulaşılması açısından çalışmamızda ilk önce küçük kolon uygulaması uygun görülmüş ve çalışmalar kurulan düzenekte yapılmıştır. Otoyol fabrikası ile yapılan görüşmeler sonunda elde edilen deneysel veriler ışığında büyük kolon çalışması planlanmaktadır.

BÖLÜM 7 . SONUÇLAR

7.1. Kesikli (Beç) Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan standart çözeltilerde; klinoptilolit ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna nasıl etki ettiğini görmek üzere doz değişimleri, pH değişimleri, karıştırma süreleri, derişim değişimleri, sıcaklığın etkisi gibi faktörler incelenmiş ve en iyi verim veren sağlayan değerler kolon deneylerinde yararlanmak üzere belirlenmiştir.

7.1.1. Doz değişimi etkisinin incelenmesi

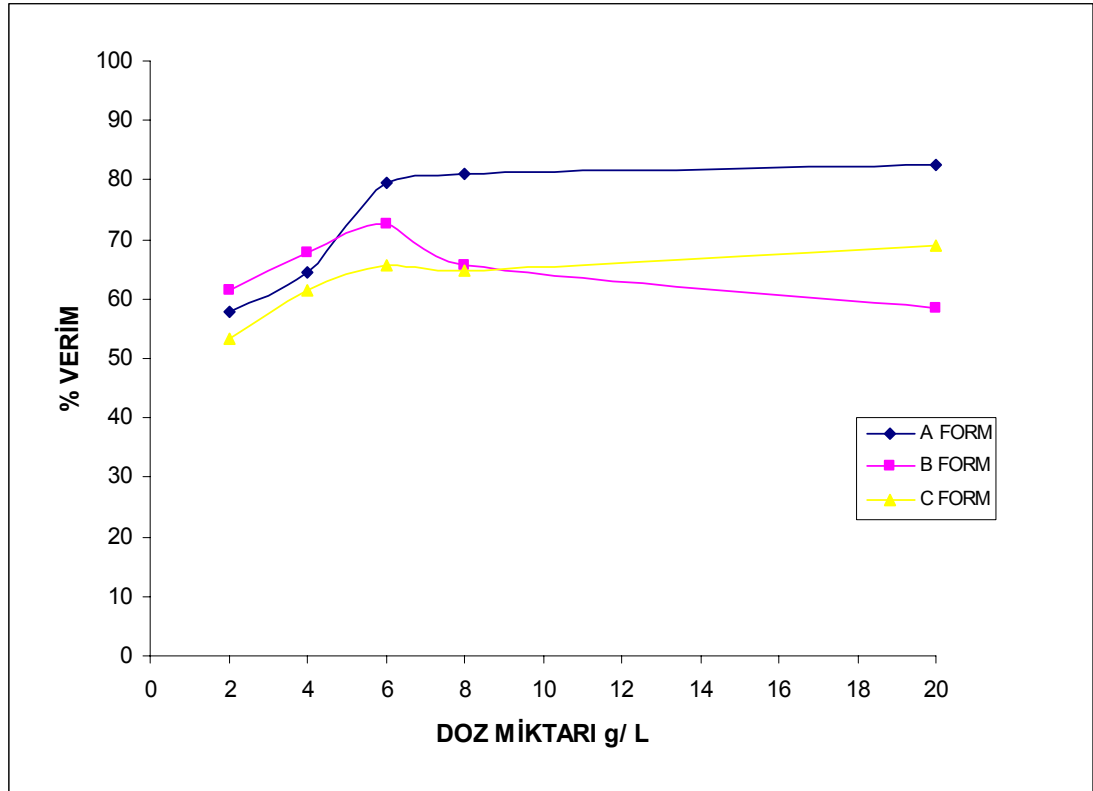
Seçilen ve otomotiv endüstrisi atıksularında problem oluşturan beş farklı ağır metalin farklı dozlarda kesikli deneyleri yapılmış, doz deneylerinde otomotiv atıksuyunda genelde bulunma miktarı olarak derişim 10 mg/L olacak şekilde belirlenmiştir.

7.1.1.1. Bakır doz değişim sonuçları

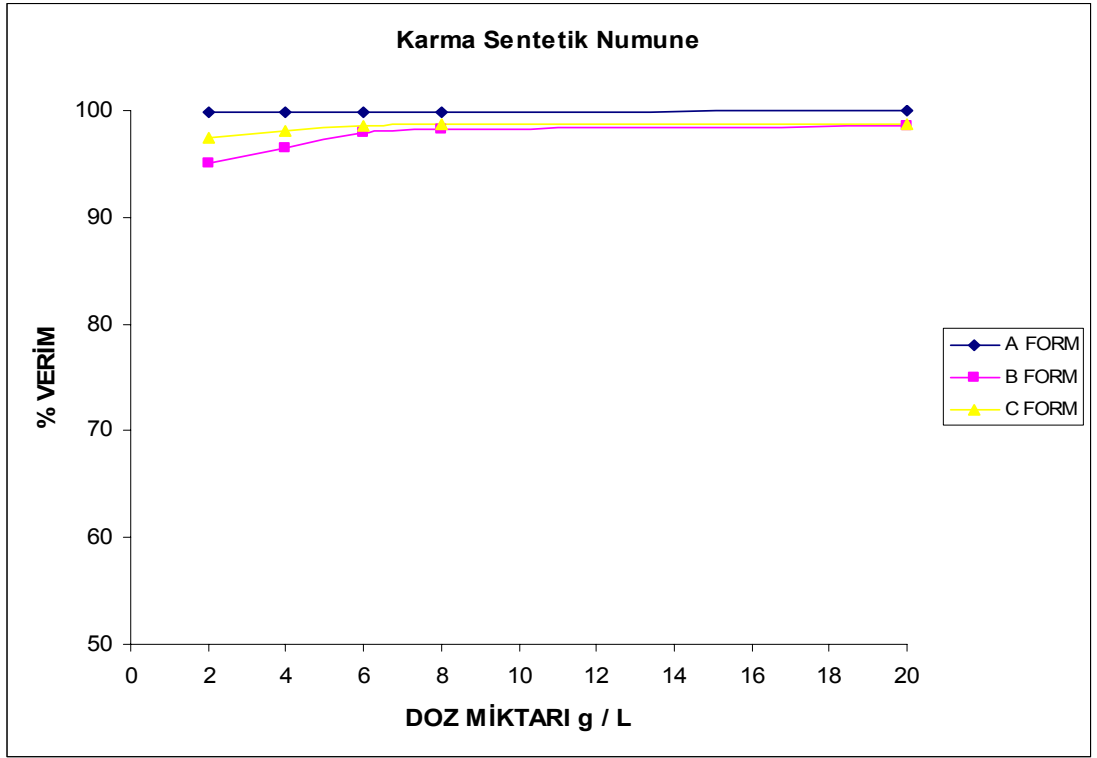
Bakır(II) iyonunun adsorpsiyonuna doz değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg/L, pH 7, klinoptilolit dozu 250 mL için 0,5-1-1,5-2-5 g olmak üzere belirlenmiş, 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 45 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.1.'de verilmiştir.

Tablo 7.1. Bakır numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları

A TİPİ AKTİVASYON	Doz (g/250 mL)	Sentetik numune mg/L	Giderim verimi%	K.S.N mg/L	Giderim Verimi %
	0,5	4,21	57,9	0,01	99,9
	1	3,54	64,6	0,01	99,9
	1,5	2,05	79,5	0,009	99,91
	2	1,89	81,1	0,008	99,92
	5	1,75	82,5	0,007	99,93
B TİPİ AKTİVASYON	0,5	3,87	61,3	0,49	95,1
	1	3,23	67,7	0,35	96,5
	1,5	2,74	72,6	0,20	98
	2	3,44	65,6	0,18	98,2
	5	4,16	58,4	0,15	98,5
C TİPİ AKTİVASYON	0,5	4,67	53,3	0,25	97,5
	1	3,87	61,3	0,19	98,1
	1,5	3,42	65,8	0,14	98,6
	2	3,51	64,9	0,12	98,8
	5	3,11	68,9	0,13	98,7



Şekil 7.1. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozununa göre verim grafiği



Şekil 7.2. Bakır karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği

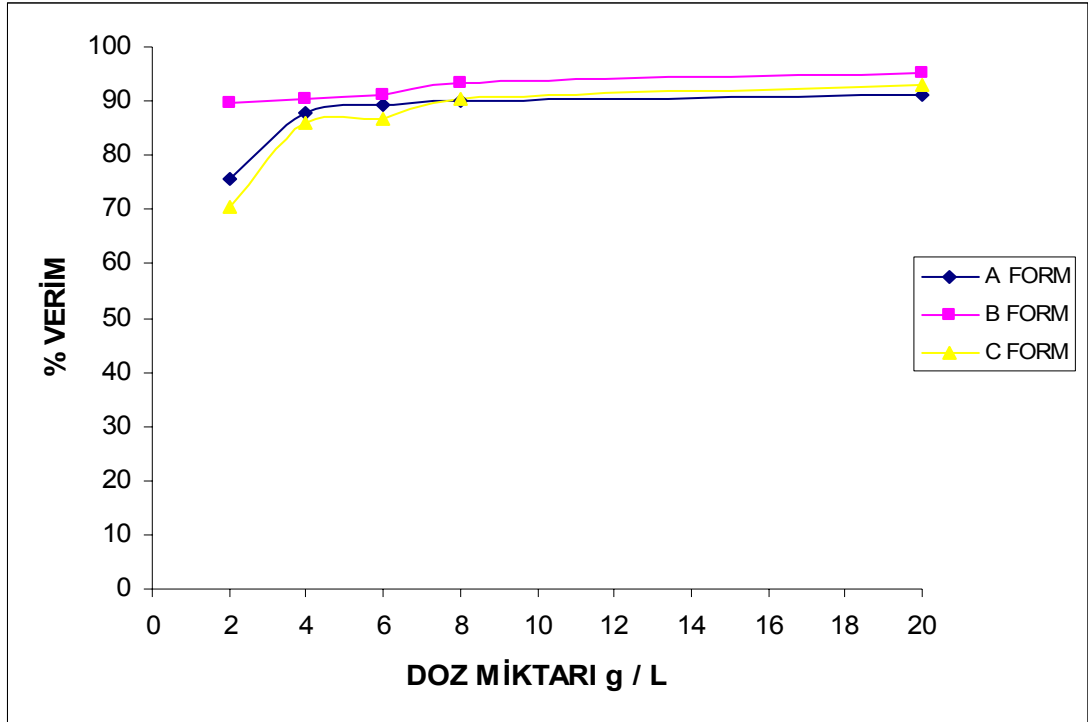
Grafiklerden de görüldüğü üzere en uygun doz oranının 6 g/L olduğu sonucuna varılmış ve diğer analizlerde doz miktarı olarak bu değere karar verilmiştir. Verim olarak A tipi aktive edilmiş klinoptilolit en uygun seçim olduğuna karar verilmiştir.

7.1.1.2. Kurşun doz değişim sonuçları

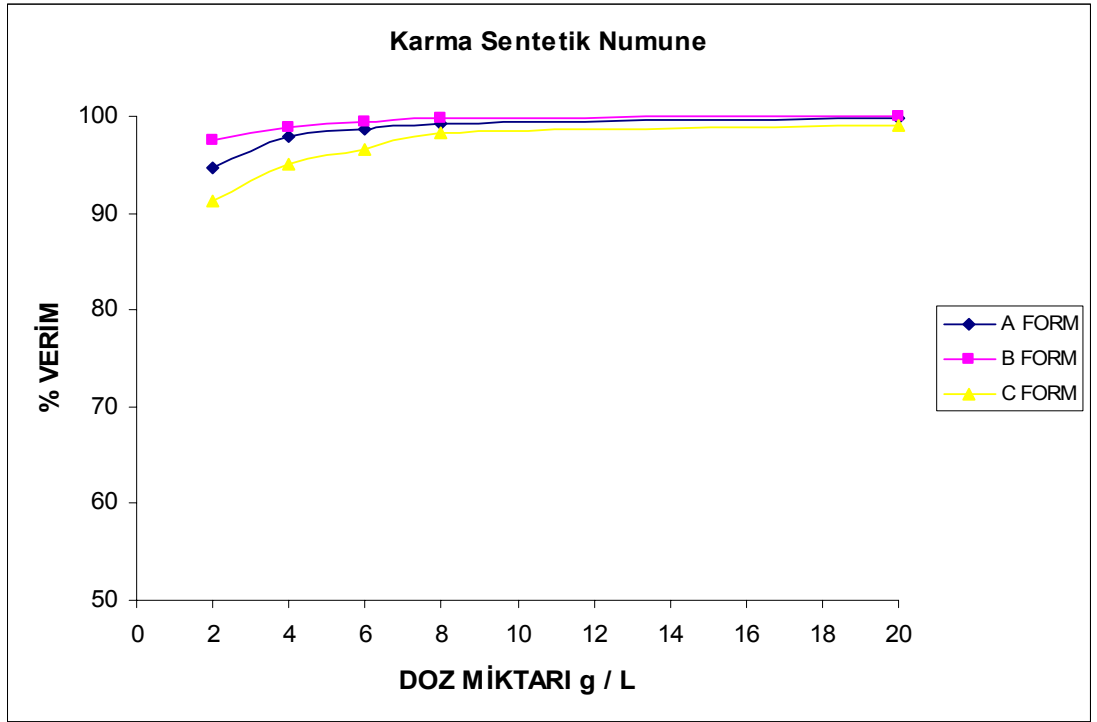
Kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonuna doz değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg/L, pH :7, klinoptilolit dozu 250 mL için 0,5-1-1,5-2-5 g olmak üzere belirlenmiş, 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 45 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.2.'de verilmiştir.

Tablo 7.2. Kurşun numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları

A TİPİ AKTİVASYON	Doz (g/250 mL)	Sentetik numune mg/L	Giderim verimi%	K.S.N mg/L	Giderim Verimi %
	0,5	2,45	75,5	0,54	94,6
	1	1,22	87,8	0,21	97,9
	1,5	1,07	89,3	0,14	98,6
	2	0,98	90,2	0,08	99,2
	5	0,87	91,3	0,01	99,9
B TİPİ AKTİVASYON	0,5	1,04	89,6	0,24	97,6
	1	0,95	90,5	0,12	98,8
	1,5	0,89	91,1	0,06	99,4
	2	0,65	93,5	0,01	99,9
	5	0,49	95,1	0,001	99,99
C TİPİ AKTİVASYON	0,5	2,97	70,3	0,87	91,3
	1	1,39	86,1	0,49	95,1
	1,5	1,31	86,9	0,34	96,6
	2	0,95	90,5	0,18	98,2
	5	0,69	93,1	0,09	99,1



Şekil 7.3. Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği



Şekil 7.4. Kurşun karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği

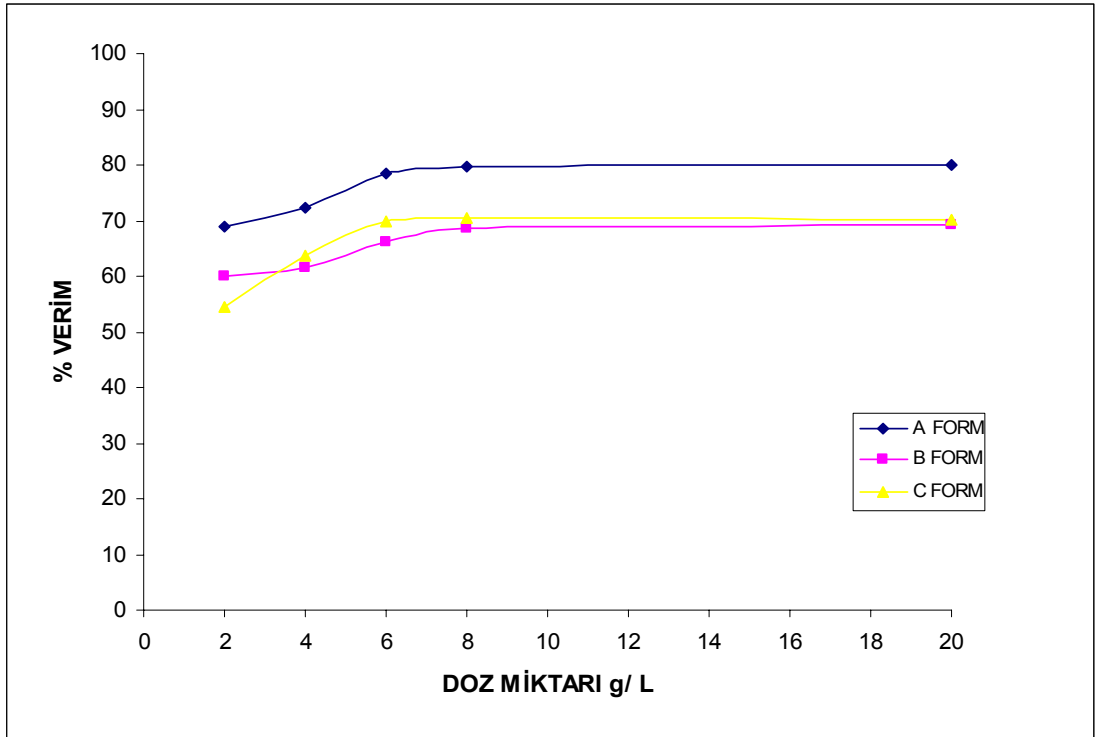
Grafiklerden de anlaşılacağı gibi klinoptilolit kurşun giderimi konusunda çok etkilidir ve doz miktarları arttıkça verim artmaktadır bu nedenle uygun doz kararına diğer parametreler ve diğer ağır metallerin durumlarına göre karar verilebilir. Yinede yaklaşık olarak 6 g / L için uygunluk kabul edilebilir. Verim olarak B tipi aktive edilmiş klinoptilolit en uygun seçim olduğu görülmekle birlikte diğer aktivasyon türlerinde verim giderimi yüksek olduğundan diğer analiz sonuçlarına göre optimumlar belirlenecektir.

7.1.1.3. Çinko doz değişim sonuçları

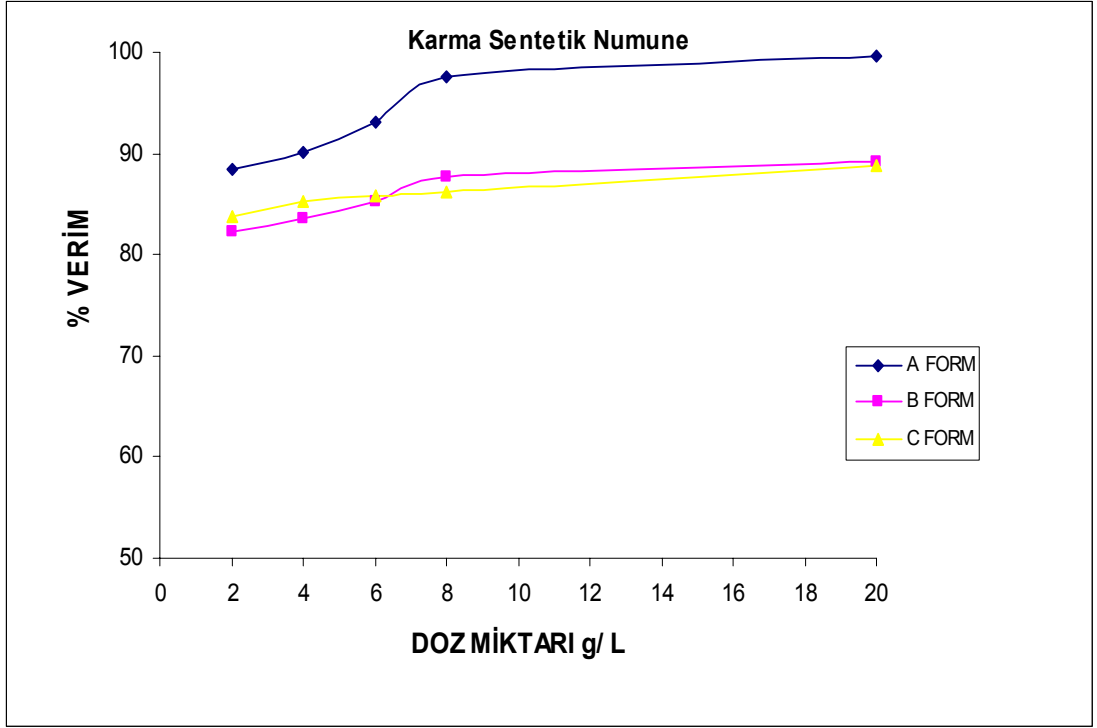
Çinko (II) iyonunun adsorpsiyonuna doz değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, pH : 7, klinoptilolit dozu 250 mL için 0,5-1-1,5-2-5 g olmak üzere belirlenmiş, 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 45 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.3.'de verilmiştir.

Tablo 7 3. Çinko numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları

A TİPİ AKTİVASYON	Doz (g/250 mL)	Sentetik numune mg / L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	0,5	3,11	68,9	1,16	88,4
	1	2,76	72,4	0,98	90,2
	1,5	2,14	78,6	0,69	93,1
	2	2,04	79,6	0,25	97,5
	5	1,99	80,1	0,04	99,6
B TİPİ AKTİVASYON	0,5	4,01	59,9	1,78	82,2
	1	3,86	61,4	1,64	83,6
	1,5	3,37	66,3	1,47	85,3
	2	3,14	68,6	1,23	87,7
	5	3,08	69,2	1,09	89,1
C TİPİ AKTİVASYON	0,5	4,55	54,5	1,63	83,7
	1	3,62	63,8	1,48	85,2
	1,5	3,01	69,9	1,41	85,9
	2	2,96	70,4	1,38	86,2
	5	2,99	70,1	1,12	88,8



Şekil 7.5. Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği



Şekil 7.6. Çinko karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği

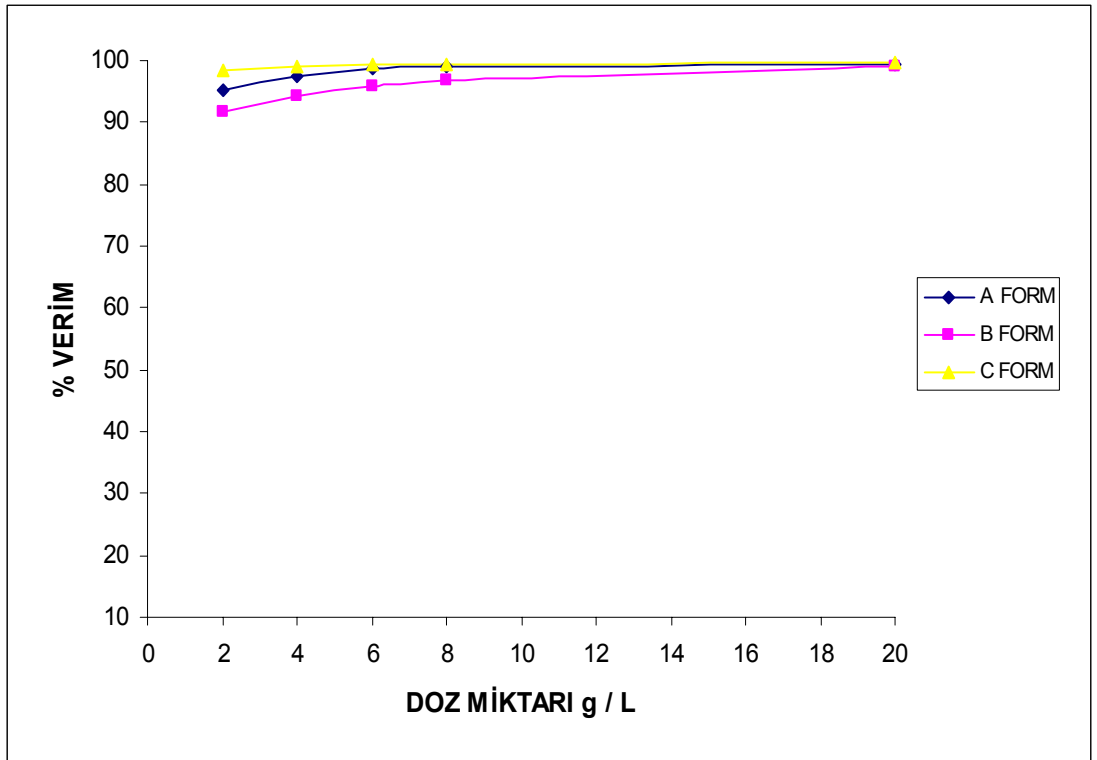
Grafiklerden de görüldüğü üzere çinko için en uygun doz oranının 6- 8 g/L olduğu sonucuna varılmış ve diğer ağır metallerdeki doz miktarlarına göre son karar varılacaktır. Verim olarak A tipi aktive edilmiş klinoptilolit diğerlerine göre daha iyi verim sağladığı görülerek, en uygun seçim olduğuna karar verilmiştir.

7.1.1.4. Nikel doz değişim sonuçları

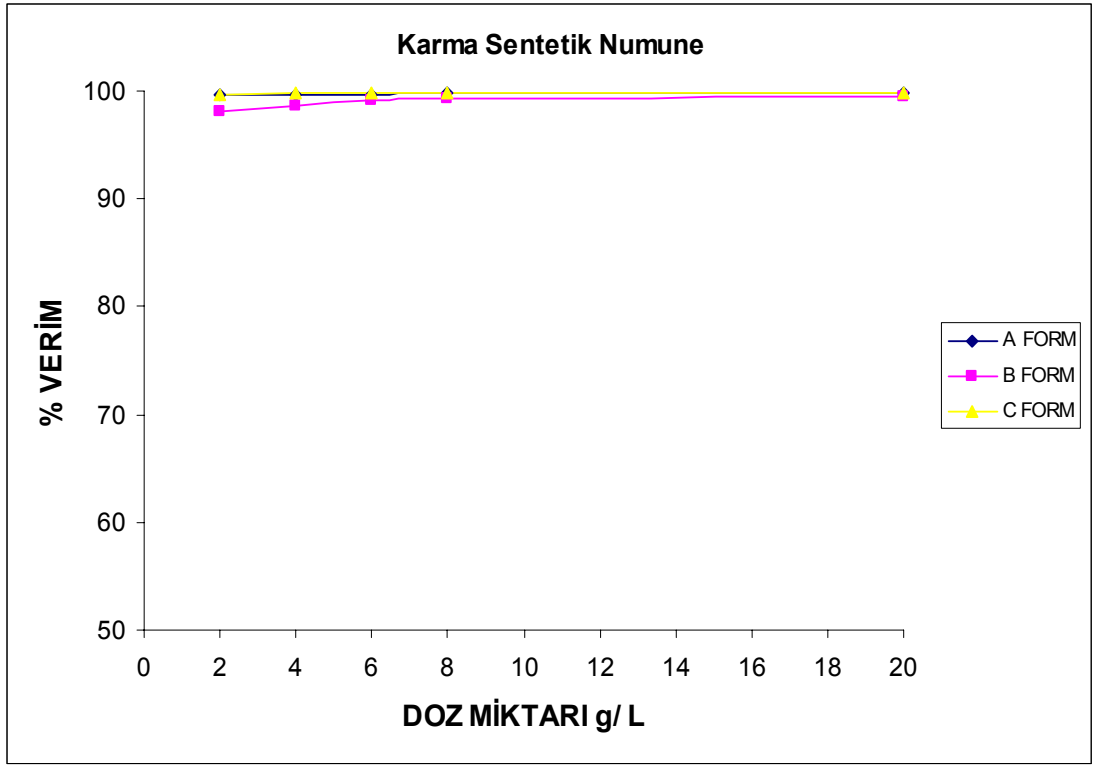
Nikel iyonunun adsorpsiyonuna doz değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L , pH :7, klinoptilolit dozu 250 mL için 0,5-1-1,5-2-5 g olmak üzere belirlenmiş, 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 45 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.4.' de verilmiştir.

Tablo 7.4. Nikel numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları

A TİPİ AKTİVASYON	Doz (g/250 mL)	Sentetik numune mg / L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	0,5	0,48	95,2	0,04	99,6
	1	0,26	97,4	0,04	99,6
	1,5	0,14	98,6	0,04	99,6
	2	0,08	99,2	0,02	99,8
	5	0,07	99,3	0,01	99,9
B TİPİ AKTİVASYON	0,5	0,83	91,7	0,19	98,1
	1	0,59	94,1	0,14	98,6
	1,5	0,41	95,9	0,09	99,1
	2	0,32	96,8	0,07	99,3
	5	0,11	98,9	0,05	99,5
C TİPİ AKTİVASYON	0,5	0,16	98,4	0,04	99,6
	1	0,09	99,1	0,02	99,8
	1,5	0,06	99,4	0,02	99,8
	2	0,05	99,5	0,01	99,9
	5	0,04	99,6	0,01	99,9



Şekil 7.7. Nikel sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği



Şekil 7.8. Nikel karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği

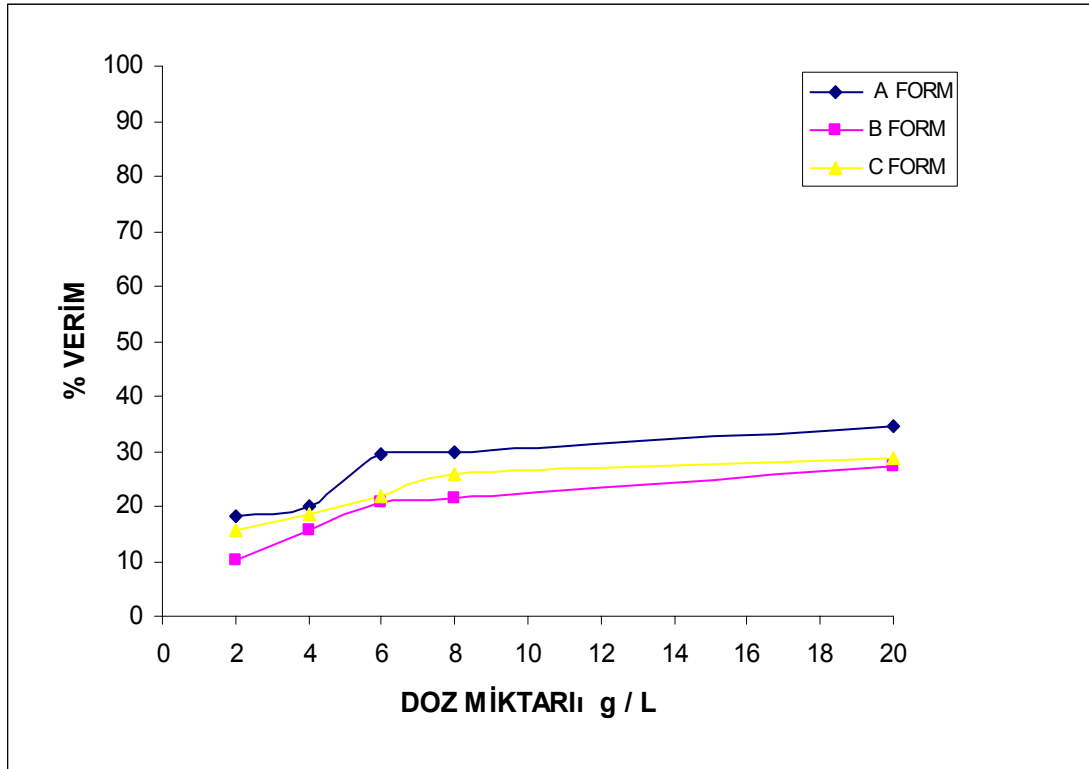
Grafiklerden de anlaşılacağı gibi nikel giderimin de çok iyi verim sonuçları elde edilmiştir. En düşük miktar ve her aktivasyon türünde verim yüksek olduğundan kolonda kullanılacak optimum dozların belirlenmesinde diğer ağır metallerin gösterdikleri performans etkili olacaktır.

7.1.1.5. Krom doz değişim sonuçları

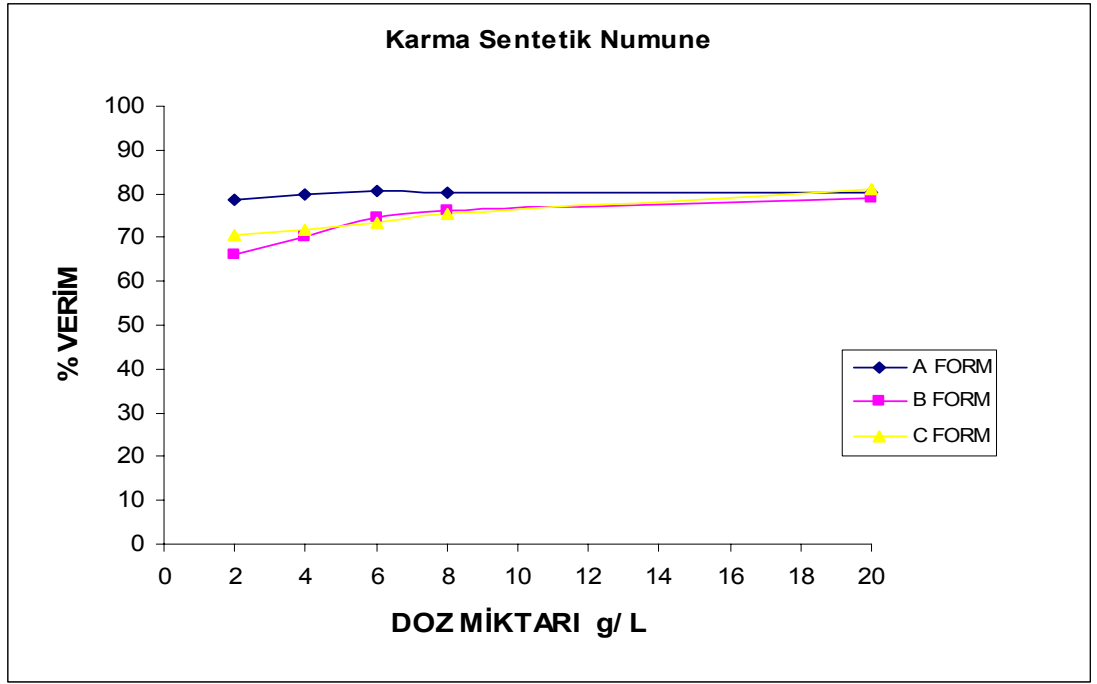
Krom iyonunun adsorpsiyonuna doz değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg/L, pH: 7, klinoptilolit dozu 250 mL için 0,5-1-1,5-2-5 g olmak üzere belirlenmiş, 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 45 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.5.' de verilmiştir.

Tablo 7.5. Krom numunelerinin doz değişimlerine göre analiz sonuçları

A TİPİ AKTİVASYON	Doz (g/250 mL)	Sentetik numune mg / L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	0,5	8,19	18,1	2,14	78,6
	1	7,99	20,1	2,03	79,7
	1,5	7,04	29,6	1,92	80,8
	2	7,02	29,8	1,98	80,2
	5	6,55	34,5	1,99	80,1
B TİPİ AKTİVASYON	0,5	8,97	10,3	3,38	66,2
	1	8,45	15,5	2,97	70,3
	1,5	7,91	20,9	2,53	74,7
	2	7,84	21,6	2,39	76,1
	5	7,29	27,1	2,08	79,2
C TİPİ AKTİVASYON	0,5	8,45	15,5	2,93	70,7
	1	8,16	18,4	2,81	71,9
	1,5	7,82	21,8	2,67	73,3
	2	7,41	25,9	2,44	75,6
	5	7,13	28,7	1,89	81,1



Şekil 7.9. Krom sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği



Şekil 7.10. Krom karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbent dozuna göre verim grafiği

Grafiklerden görüldüğü üzere klinoptilolitın giderim verimi açısından en az verime sahip ağır metal kromdur. En iyi durumlarda bile krom giderim verimi % 35 'leri aşmamaktadır. Buna istinaden A tipi klinoptilolit aktivesi diğerlerine oranla daha iyi giderim yapmaktadır. Seçimler 6 g/L ve A tipi aktive edilmiş klinoptilolit üzerine yoğunlaşmaktadır.

7.1.2. Karıştırma Süresinin Etkisinin İncelenmesi

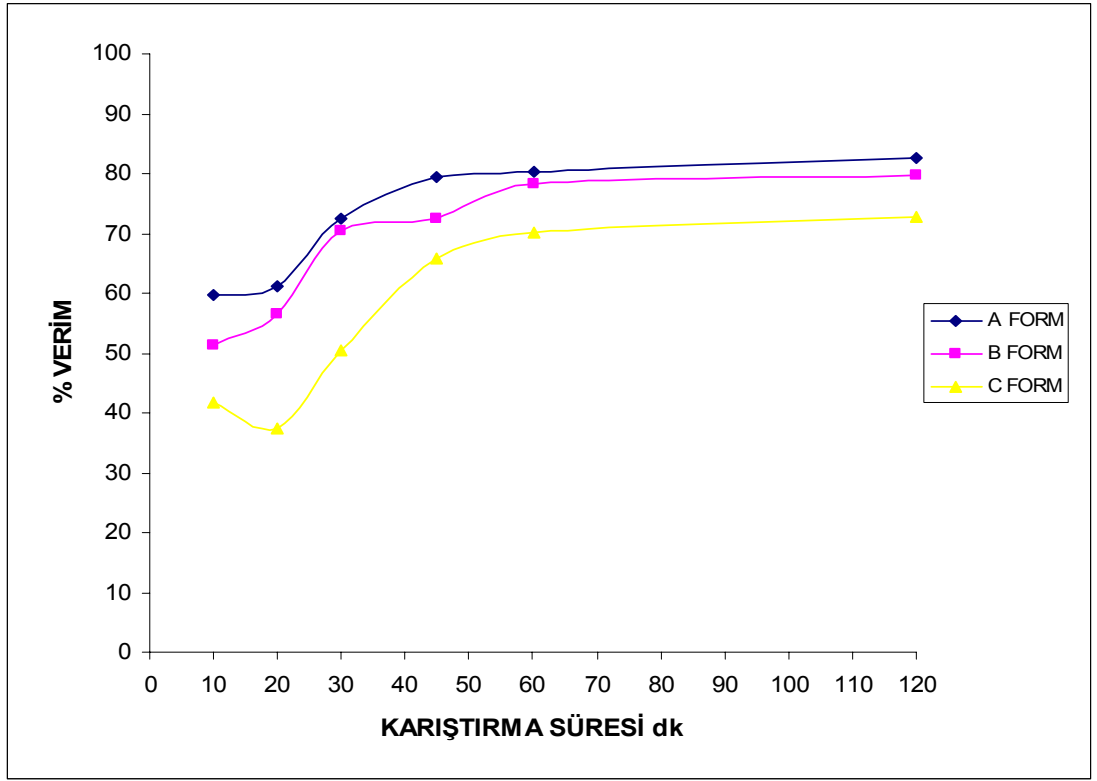
Karıştırma süresinin etkisinin incelenmesi için 10 dakikadan başlamak üzere 10- 20- 30- 45- 60- 120 dakika olarak farklı karıştırma süreleri göz önüne alınmış ve verimi nasıl etkilediği incelenmiştir.

7.1.2.1. Bakır için karıştırma süresinin etkisi

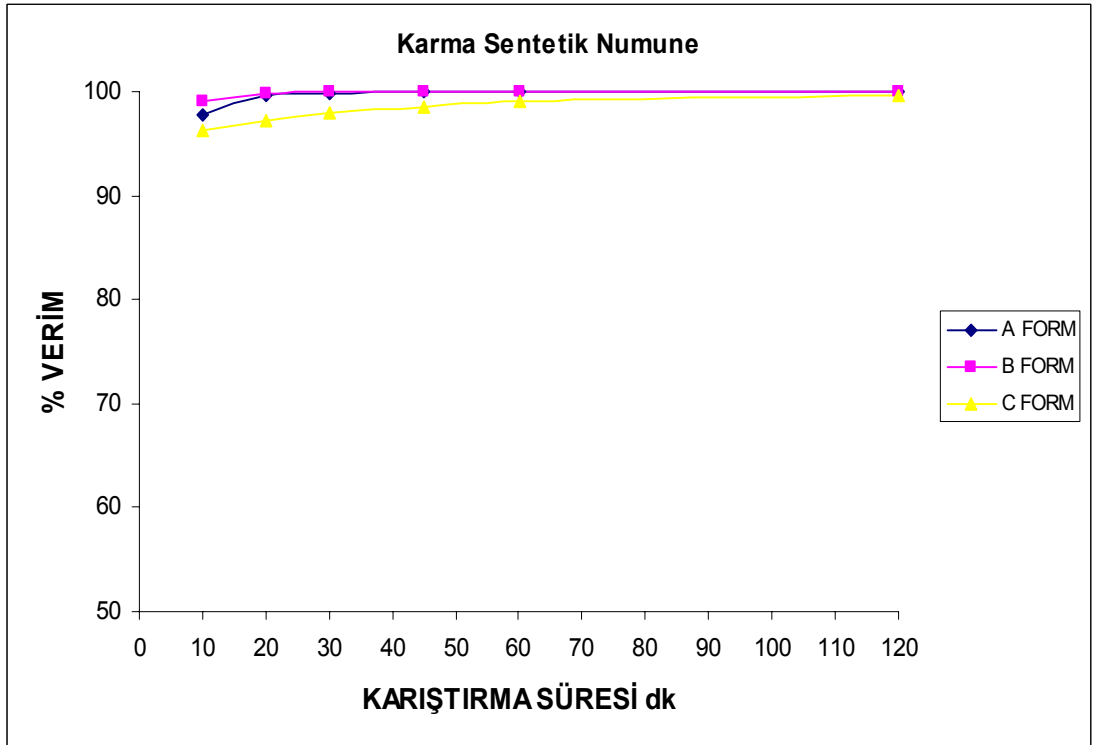
Bakır(II) iyonunun adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, pH : 7, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 10-20-30-45-60-120 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.6.' da verilmiştir.

Tablo 7.6. Bakır numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları

A Tipi Aktivasyon	Karıştırma Süresi(dk)	Sentetik numune mg / L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	10	4,04	59,6	0,22	97,8
	20	3,87	61,3	0,03	99,7
	30	2,75	72,5	0,01	99,9
	45	2,05	79,5	0,009	99,91
	60	1,98	80,2	0,001	99,99
	120	1,75	82,5	0,001	99,99
B Tipi Aktivasyon					
	10	4,88	51,2	0,1	99
	20	4,36	56,4	0,01	99,9
	30	2,95	70,5	0,008	99,92
	45	2,74	72,6	0,005	99,95
	60	2,18	78,2	0,001	99,99
	120	2,02	79,8	0,001	99,99
C Tipi Aktivasyon					
	10	5,82	41,8	0,38	96,2
	20	6,25	37,5	0,28	97,2
	30	4,97	50,3	0,21	97,9
	45	3,42	65,8	0,14	98,6
	60	2,98	70,2	0,09	99,1
	120	2,73	72,7	0,04	99,6



Şekil 7.11. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.12. Bakır karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

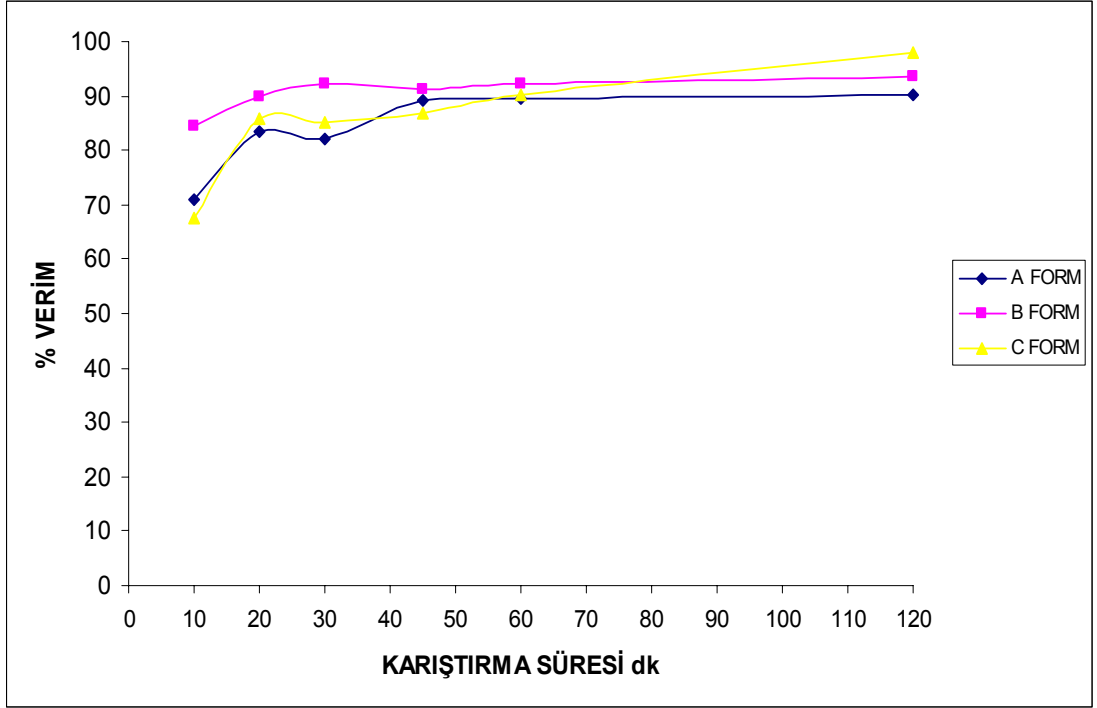
Grafiklere bağılı olarak karıştırma süresi açısından verimler incelendiğinde bakır numuneleri 30 dakikadan sonra bir yükselişe geçmekte ve genellikle 45-60 . dakikalarda maksimum seviyelere ulaşmakta ve yaklaşık bu seviyeleri küçük azalmalarla 120 dakikaya taşımaktadır. Karma numunede ise verim ilk 10. dakikadan itibaren % 100'lere yaklaşan bir tavır sergilemektedir. Ama yine de Şekil 7.11.'deki grafik göz önüne alınarak en iyi karıştırma süresinin 45 dakika olduğu söylenebilir. A tipi aktive edilmiş klinoptilolit diğer aktivasyon tiplerindeki verime yakın olmasına rağmen en iyi performansı gösterdiği söylenebilir.

7.1.2.2. Kurşun için karıştırma süresinin etkisi

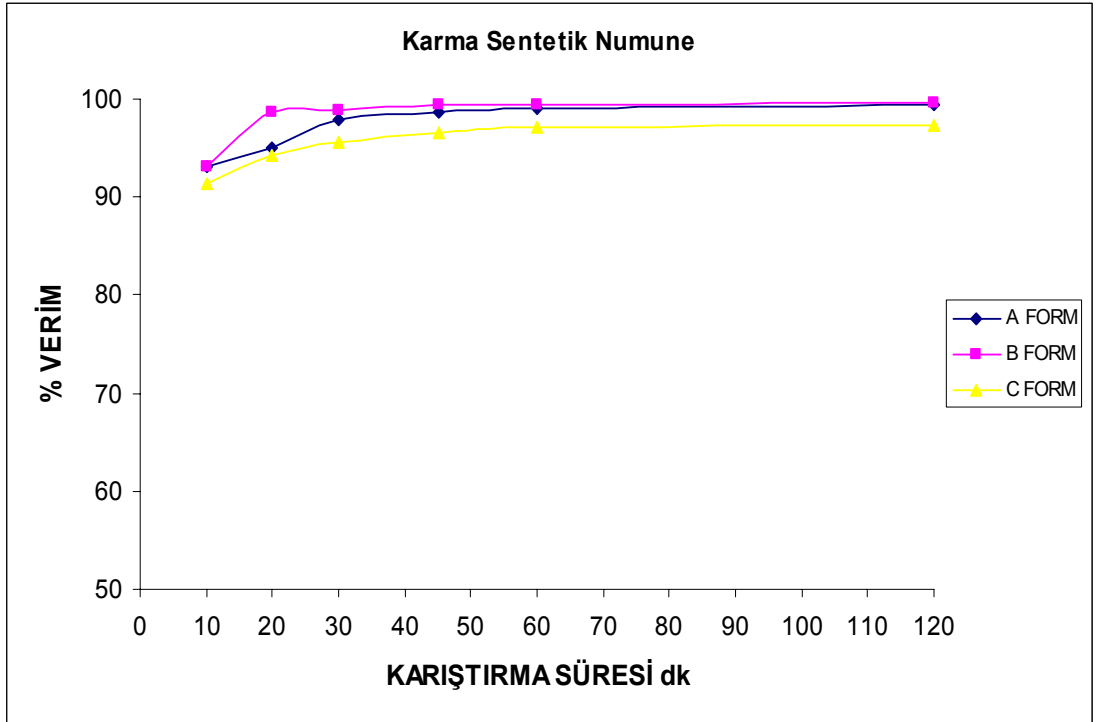
Kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, pH : 7, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 10-20-30-45-60-120 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.7.' de verilmiştir.

Tablo 7.7. Kurşun numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları

A Tipi Aktivasyon	Karıştırma Süresi(dk)	Sentetik numune mg /L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	10	2,91	70,9	0,69	93,1
	20	1,65	83,5	0,49	95,1
	30	1,78	82,2	0,21	97,9
	45	1,07	89,3	0,14	98,6
	60	1,06	89,4	0,09	99,1
	120	0,99	90,1	0,06	99,4
B Tipi Aktivasyon					
	10	1,54	84,6	0,69	93,1
	20	1,03	89,7	0,13	98,7
	30	0,79	92,1	0,11	98,9
	45	0,89	91,1	0,06	99,4
	60	0,77	92,3	0,05	99,5
	120	0,65	93,5	0,04	99,6
C Tipi Aktivasyon					
	10	3,24	67,6	0,87	91,3
	20	1,41	85,9	0,58	94,2
	30	1,48	85,2	0,45	95,5
	45	1,31	86,9	0,34	96,6
	60	0,97	90,3	0,29	97,1
	120	0,21	97,9	0,27	97,3



Şekil 7.13. Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.14. Kurşun karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

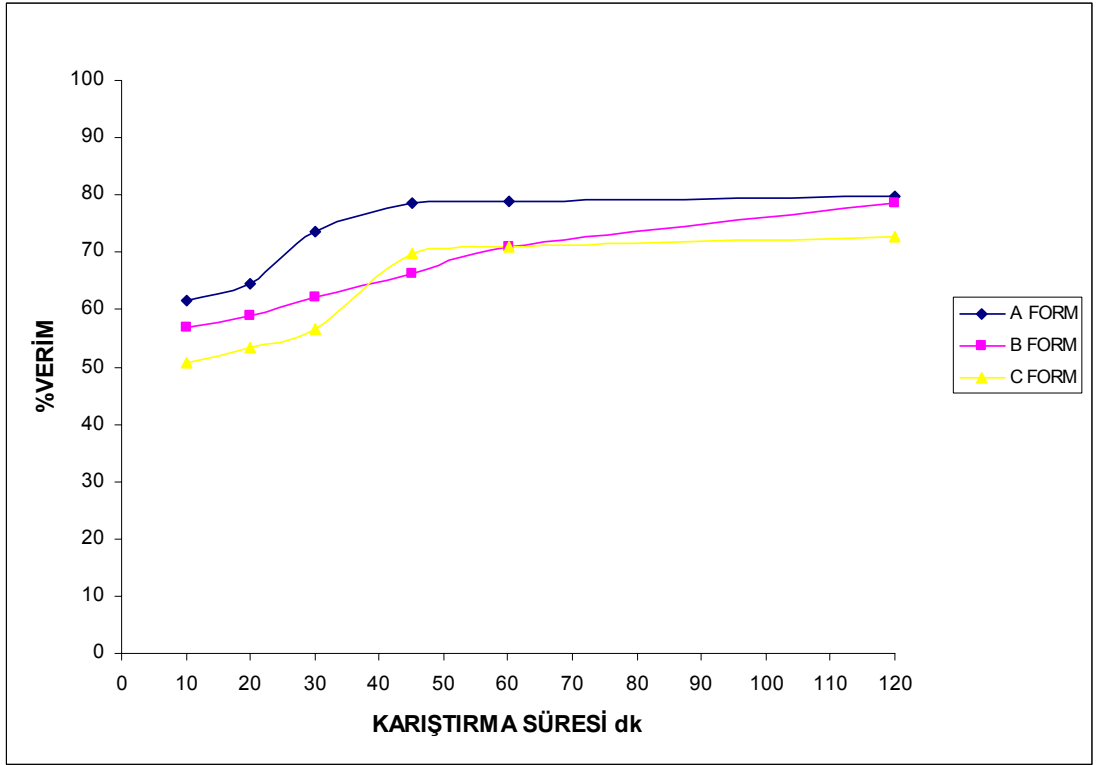
Grafiklere bağı olarak karıştırma süresi açısından verimler incelendiğinde kurşun numuneleri 30 dakikadan sonra bir yükselişe geçmekte ve genellikle 45-60 . dakikalarda maksimum seviyelere ulaşmakta ve yaklaşık bu seviyeleri küçük yükselmelerle 120 dakikaya taşımaktadır. Karma numunede ise verim ilk 10. dakikadan itibaren % 90 ları geçen bir tavır sergilemektedir. Ama yinede Şekil 7.13.'deki grafik göz önüne alınarak en iyi karıştırma süresinin 45 dakika olduğu söylenebilir. B tipi aktive edilmiş klinoptilolitin diğer aktivasyon tiplerindeki verime yakın olmasına rağmen en iyi performansı gösterdiği söylenebilir

7.1.2.3. Çinko için karıştırma süresinin etkisi

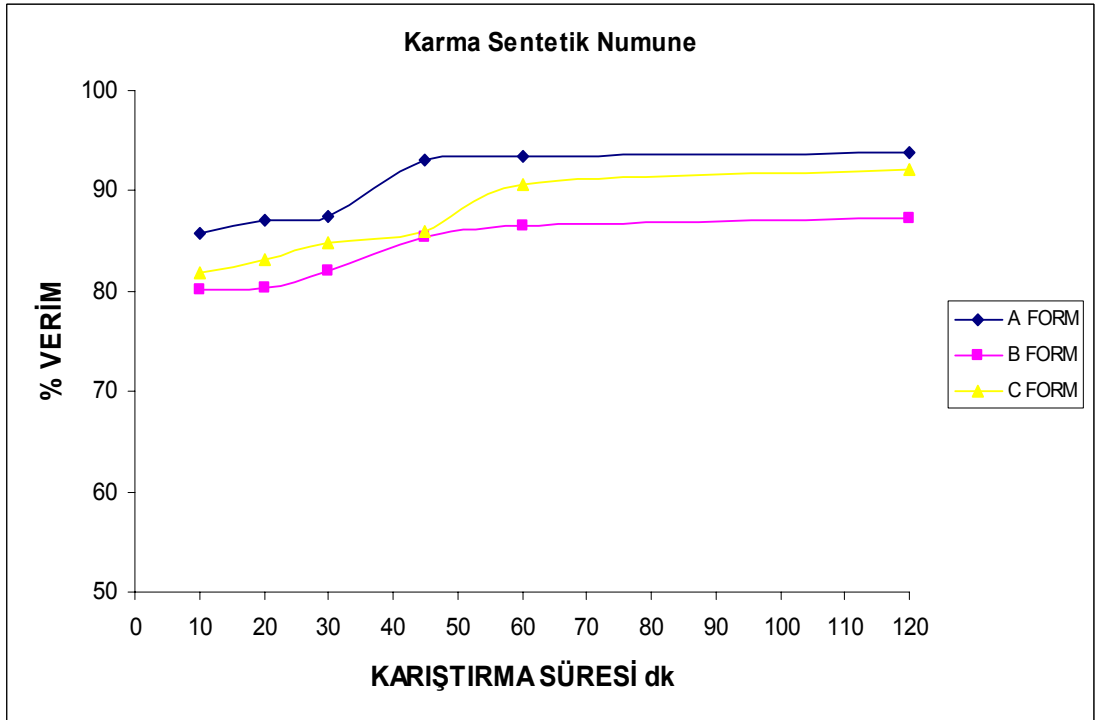
Çinko iyonunun adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, pH : 7, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 10-20-30-45-60-120 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6.8.' de verilmiştir.

Tablo 7.8. Çinko numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları

A Tipi Aktivasyon	Karıştırma Süresi(dk)	Sentetik numune mg / L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	10	3,84	61,6	1,42	85,8
	20	3,54	64,6	1,29	87,1
	30	2,65	73,5	1,25	87,5
	45	2,14	78,6	0,69	93,1
	60	2,11	78,9	0,65	93,5
	120	2,01	79,9	0,62	93,8
B Tipi Aktivasyon					
	10	4,31	56,9	1,99	80,1
	20	4,11	58,9	1,96	80,4
	30	3,78	62,2	1,79	82,1
	45	3,37	66,3	1,47	85,3
	60	2,91	70,9	1,35	86,5
	120	2,14	78,6	1,28	87,2
C Tipi Aktivasyon					
	10	4,93	50,7	1,82	81,8
	20	4,65	53,5	1,68	83,2
	30	4,33	56,7	1,52	84,8
	45	3,01	69,9	1,41	85,9
	60	2,91	70,9	0,94	90,6
	120	2,72	72,8	0,78	92,2



Şekil 7.15. Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.16. Çinko karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

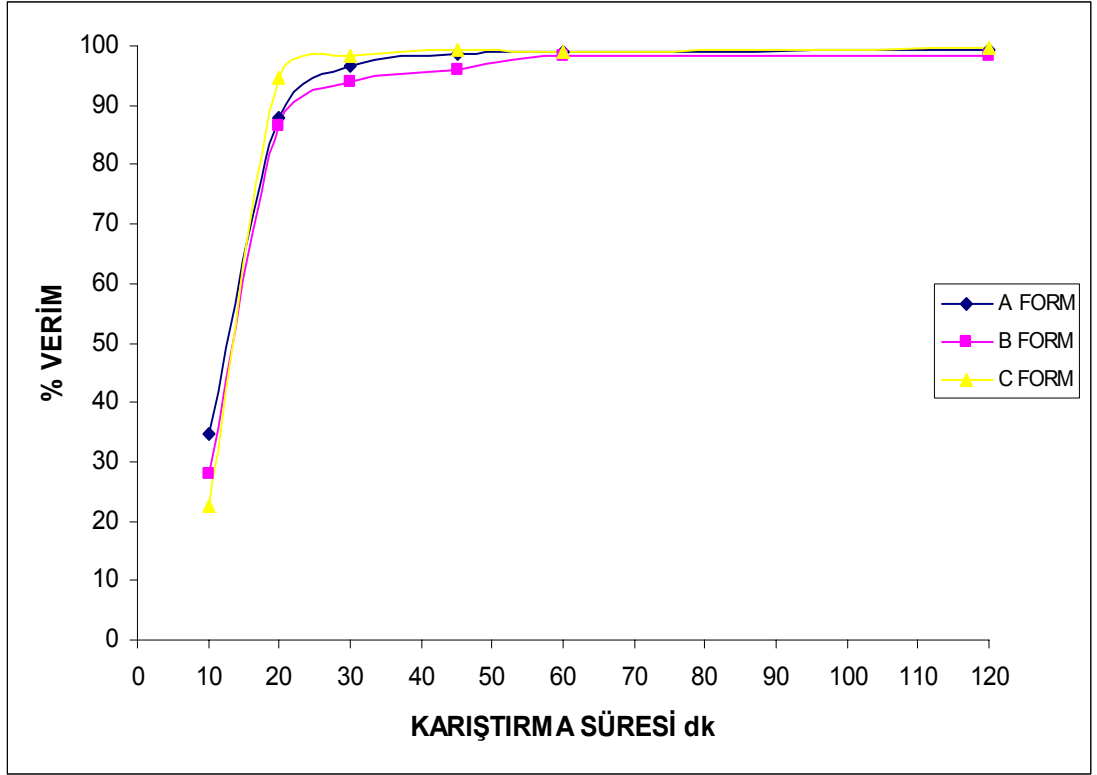
Grafiklere bağılı olarak karıştırma süresi açısından verimler incelendiğinde çinko numuneleri ilk 10 dakikadan sonra minimum % 50 lik verimle başlayıp ortalama bir yükselme hızıyla 45-60 . dakikalarda maksimum(% 65-80) seviyelerine ulaşmakta ve yaklaşık bu seviyeleri küçük yükselmelerle 120 dakikaya taşımaktadır. Karma numunede ise verim ilk 10 dakikadan itibaren % 80 değerlerinde başlamakta ve % 94 e kadar ulaşan bir tutum sergilemektedir. A tipi aktive edilmiş klinoptilolit diğer aktivasyon tiplerindeki verime göre en iyi performansı gösterdiği belirlenmiştir.

7.1.2.4. Nikel için karıştırma süresinin etkisi

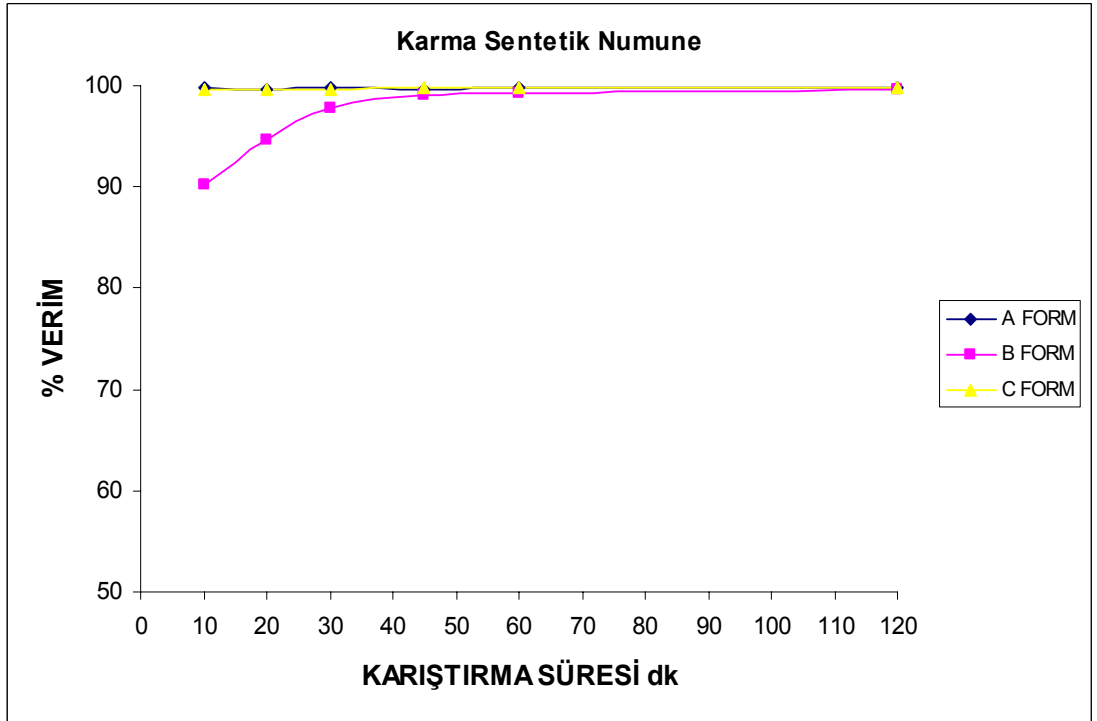
Nikel iyonunun adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, pH :7, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 10-20-30-45-60-120 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.9.' da verilmiştir.

Tablo 7.9. Nikel numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları

A Tipi Aktivasyon	Karıştırma Süresi(dk)	Sentetik numune mg / L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	10	6,53	34,7	0,02	99,8
	20	1,21	87,9	0,03	99,7
	30	0,34	96,6	0,02	99,8
	45	0,14	98,6	0,04	99,6
	60	0,09	99,1	0,01	99,9
	120	0,08	99,2	0,01	99,9
B Tipi Aktivasyon					
	10	7,21	27,9	0,98	90,2
	20	1,35	86,5	0,54	94,6
	30	0,61	93,9	0,23	97,7
	45	0,41	95,9	0,09	99,1
	60	0,17	98,3	0,07	99,3
	120	0,16	98,4	0,03	99,7
C Tipi Aktivasyon					
	10	7,73	22,7	0,03	99,7
	20	0,54	94,6	0,03	99,7
	30	0,16	98,4	0,03	99,7
	45	0,06	99,4	0,02	99,8
	60	0,09	99,1	0,01	99,9
	120	0,05	99,5	0,01	99,9



Şekil 7.17. Nikel sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.18. Nikel karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

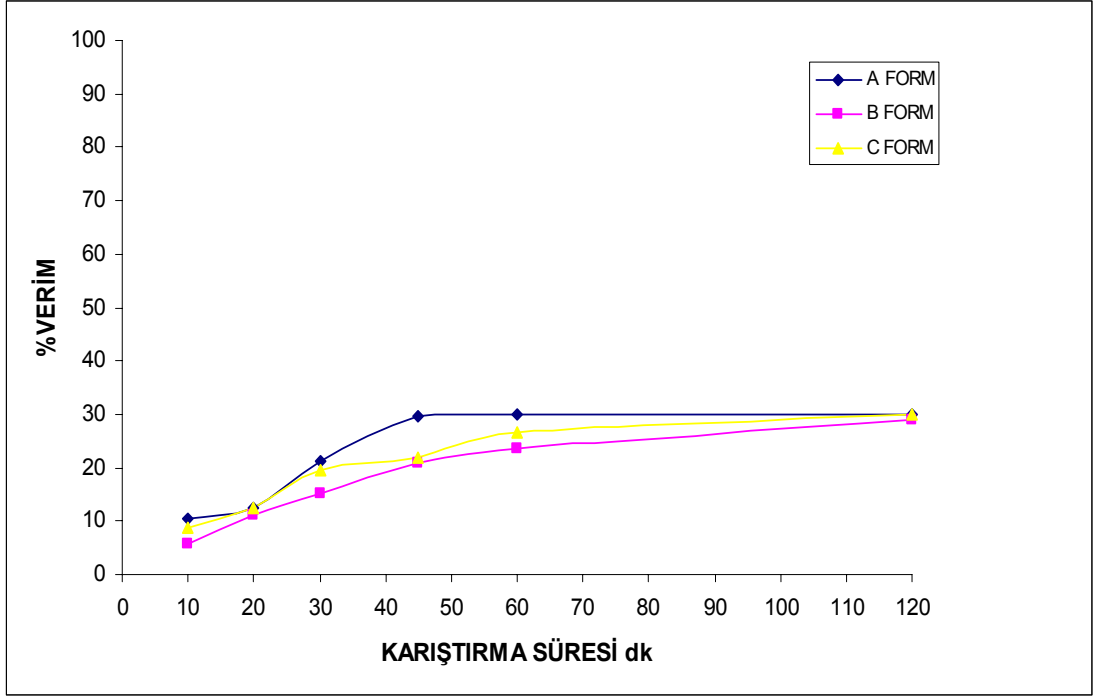
Grafiklere bağı olarak karıştırma süresi açısından verimler incelendiğinde nikel numuneleri 20. dakikadan sonra sıçrama yapan yüksek giderim verimi elde edildiği 30. dakikalarla en üst değerlere yaklaşıldığı (% 95-98) ve diğer karıştırma sürelerinde bu yüksek verimin korunduğu görülmüştür. Nikel adsorpsiyonunda çok iyi performans gösteren klinoptilolit karma numunede ise verim ilk 10 dakikadan itibaren % 90 değerlerinde başlamakta ve % 99,9 a kadar ulaşan bir tutum sergiler. Tüm aktivasyon tiplerinin geçerli olabileceği nikel açısından uygun görülen aktive edilmiş form için diğer analiz sonuçlarına göre karar verilecektir.

7.1.2.5. Krom için karıştırma süresinin etkisi

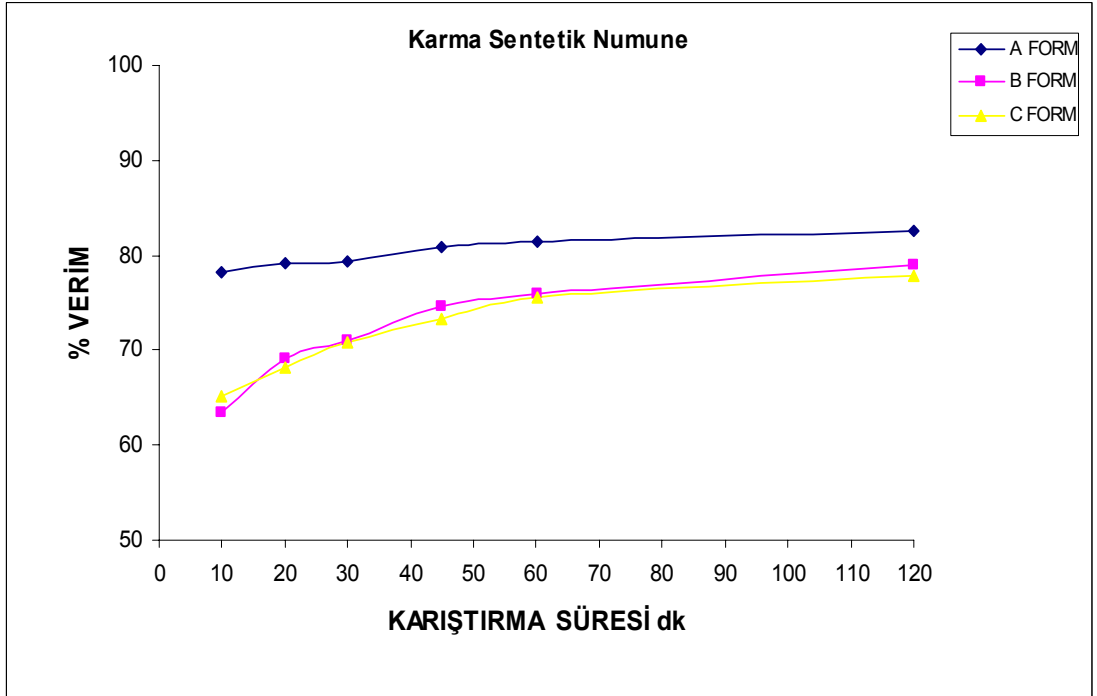
Krom iyonunun adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, pH : 7, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda 10-20-30-45-60-120 dakika karıştırma yapılarak deney sonuçları elde edilmiştir. Deney sonunda kahverengi cam şişelere alınan örnekler asitlendirilmiş ve AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.10.' da verilmiştir.

Tablo 7.10. Krom numunelerinin karıştırma süresi değişimine göre analiz sonuçları

A Tipi Aktivasyon	Karıştırma Süresi(dk)	Sentetik numune mg / L	Giderim verimi%	K.S.N mg / L	Giderim Verimi %
	10	8,96	10,4	2,18	78,2
	20	8,74	12,6	2,08	79,2
	30	7,87	21,3	2,07	79,3
	45	7,04	29,6	1,92	80,8
	60	7,45	25,5	1,85	81,5
	120	6,99	30,1	1,75	82,5
B Tipi Aktivasyon					
	10	9,43	5,7	3,65	63,5
	20	8,88	11,2	3,08	69,2
	30	8,49	15,1	2,89	71,1
	45	7,91	20,9	2,53	74,7
	60	7,65	23,5	2,41	75,9
	120	7,12	28,8	2,11	78,9
C Tipi Aktivasyon					
	10	9,11	8,9	3,49	65,1
	20	8,76	12,4	3,18	68,2
	30	8,05	19,5	2,91	70,9
	45	7,82	21,8	2,67	73,3
	60	7,33	26,7	2,44	75,6
	120	6,99	30,1	2,21	77,9



Şekil 7.19. Krom sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.20. Krom karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre karıştırma süresine bağlı olarak verim grafiği

Grafiklere bağı olarak karıştırma süresi açısından verimler incelendiğinde krom numunelerinin karıştırma süreleri değişse de yinede beş farklı ağır metal arasında en kötü performansı gösteren ağır metal olduğu görülmektedir. Buna rağmen 45. dakikadan sonra olabilecek en iyi performansın yakalandığı uygulamanın en fazla süresi olan 120 dakikada ise verim ancak % 30'ları bulmaktadır. Karma numunelerin davranışları incelendiğinde; bu numunelerin tekil sentetik numunelere göre çok iyi verim verdikleri, % 60'larda başlayan verimlerin % 80'lere kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Ama yinede Şekil 7.19'daki grafik göz önüne alınarak en iyi karıştırma süresinin 45 dakika olduğu söylenebilir. Tüm aktivasyon tipleri incelendiğinde en uygun aktivasyon tipinin A tipi olduğu söylenebilir.

7.1.3. pH Etkisinin İncelenmesi

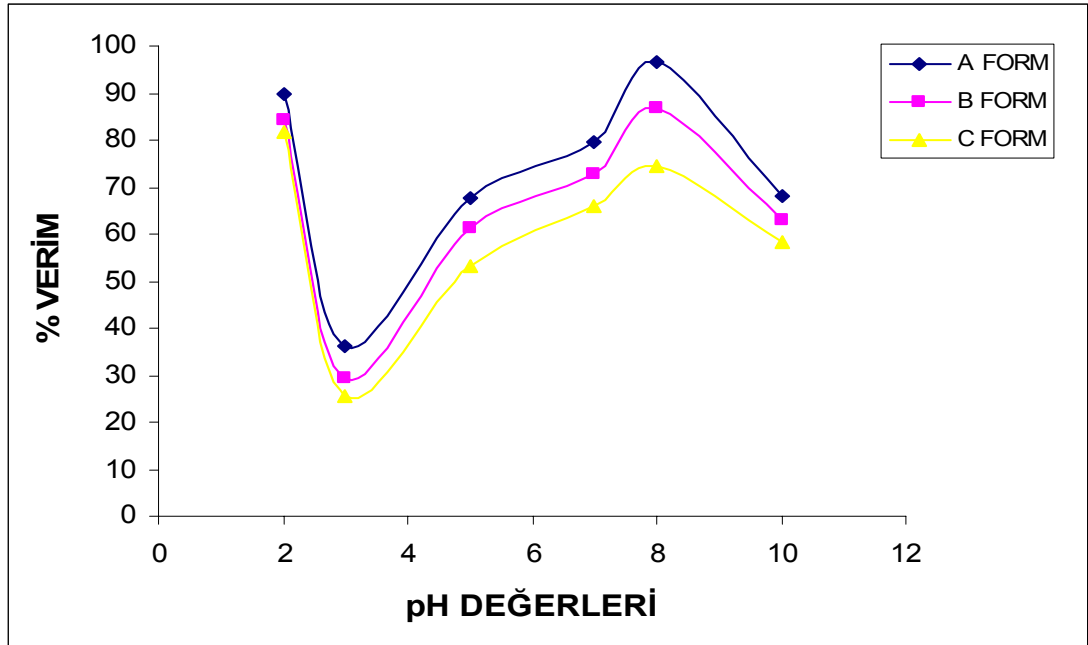
pH farkının etkisinin incelenmesi için pH değerleri 2,3,5,7,8,10 olmak üzere belirlenmiş ve verimi nasıl etkilediği incelenmiştir.

7.1.3.1. Bakır çözeltisinde pH etkisi

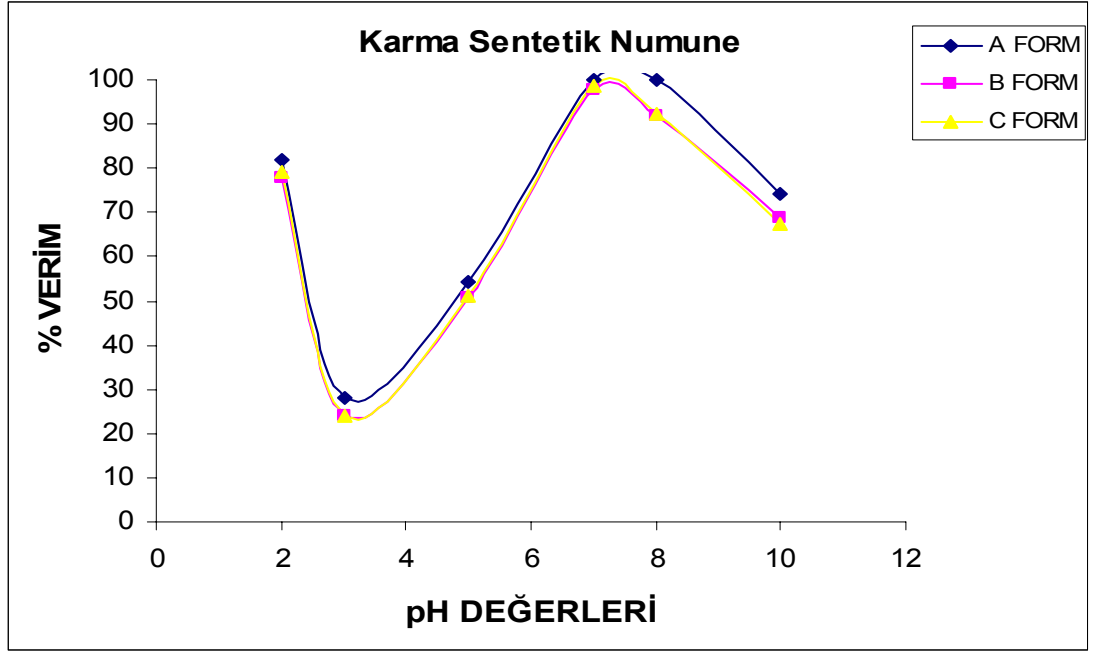
Bakır iyonunun adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde, pH değerleri 2-3-5-7-8-10 olmak üzere deneyler yapılarak sonuçları AAS ve deney sonuçları Tablo 7.11.' de verilmiştir.

Tablo 7.11. Bakır numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları

A tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	1,02	89,8	1,83	81,7
	3	6,37	36,3	7,19	28,1
	5	3,24	67,6	4,58	54,2
	7	2,05	79,5	0,009	99,91
	8	0,34	96,6	0,005	99,95
	10	3,21	67,9	2,58	74,2
B tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	1,56	84,4	2,21	77,9
	3	7,05	29,5	7,62	23,8
	5	3,87	61,3	4,91	50,9
	7	2,74	72,6	0,21	97,9
	8	1,32	86,8	0,83	91,7
	10	3,69	63,1	3,14	68,6
C tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	1,83	81,7	2,09	79,1
	3	7,44	25,6	7,58	24,2
	5	4,67	53,3	4,88	51,2
	7	3,42	65,8	0,14	98,6
	8	2,56	74,4	0,77	92,3
	10	4,15	58,5	3,28	67,2



Şekil 7.21. Bakır sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.22. Bakır karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

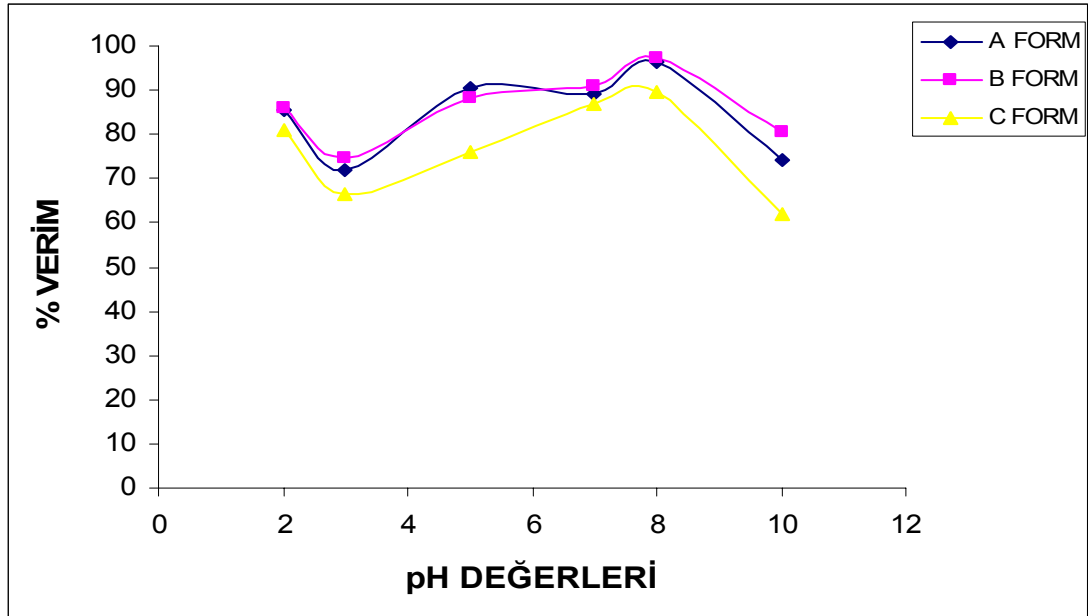
Grafiklerden görüldüğü gibi verim açısından en iyi performans pH 7-8 aralığında ve genellikle A tipi aktivasyon formunda elde edilmiştir.

7.1.3.2. Kurşun çözeltisinde pH etkisi

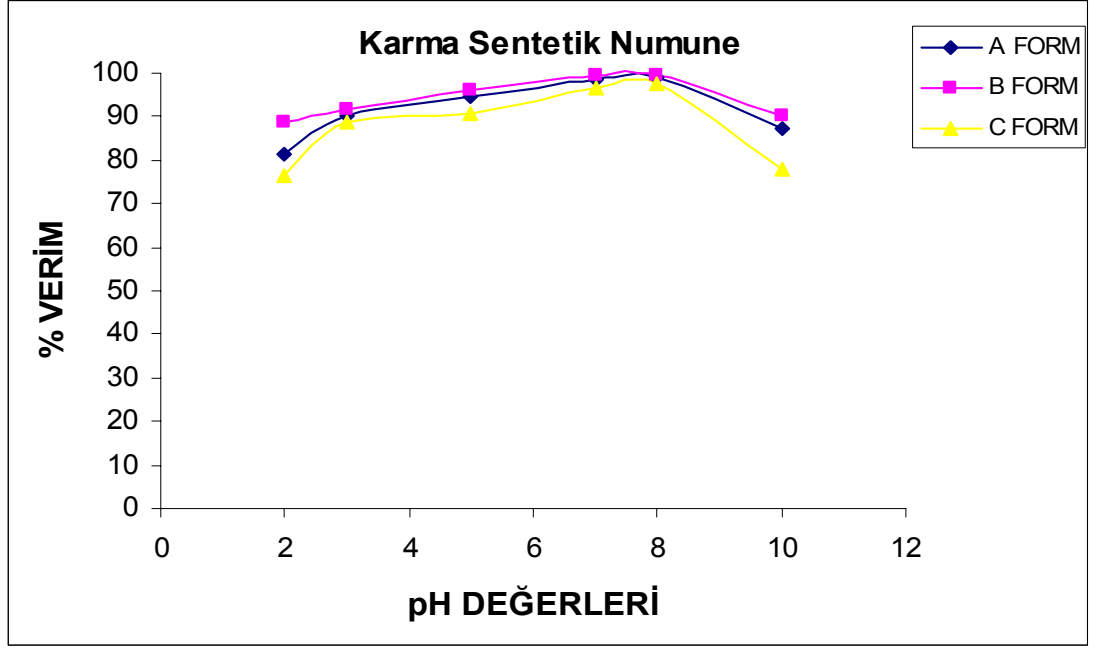
Kurşun iyonunun adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L , klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde, pH değerleri 2-3-5-7-8-10 olmak üzere deneyler yapılarak sonuçları AAS ve deney sonuçları Tablo 7.12.' de verilmiştir.

Tablo 7.12. Kurşun numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları

A tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	1,47	85,3	1,86	81,4
	3	2,82	71,8	0,99	90,1
	5	0,96	90,4	0,55	94,5
	7	1,07	89,3	0,14	98,6
	8	0,38	96,2	0,08	99,2
	10	2,59	74,1	1,25	87,5
B tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	1,39	86,1	1,12	88,8
	3	2,55	74,5	0,84	91,6
	5	1,16	88,4	0,41	95,9
	7	0,89	91,1	0,06	99,4
	8	0,26	97,4	0,05	99,5
	10	1,93	80,7	0,98	90,2
C tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	1,92	80,8	2,36	76,4
	3	3,34	66,6	1,14	88,6
	5	2,41	75,9	0,93	90,7
	7	1,31	86,9	0,34	96,6
	8	1,05	89,5	0,26	97,4
	10	3,82	61,8	2,19	78,1



Şekil 7.23. Kurşun sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.24. Kurşun karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

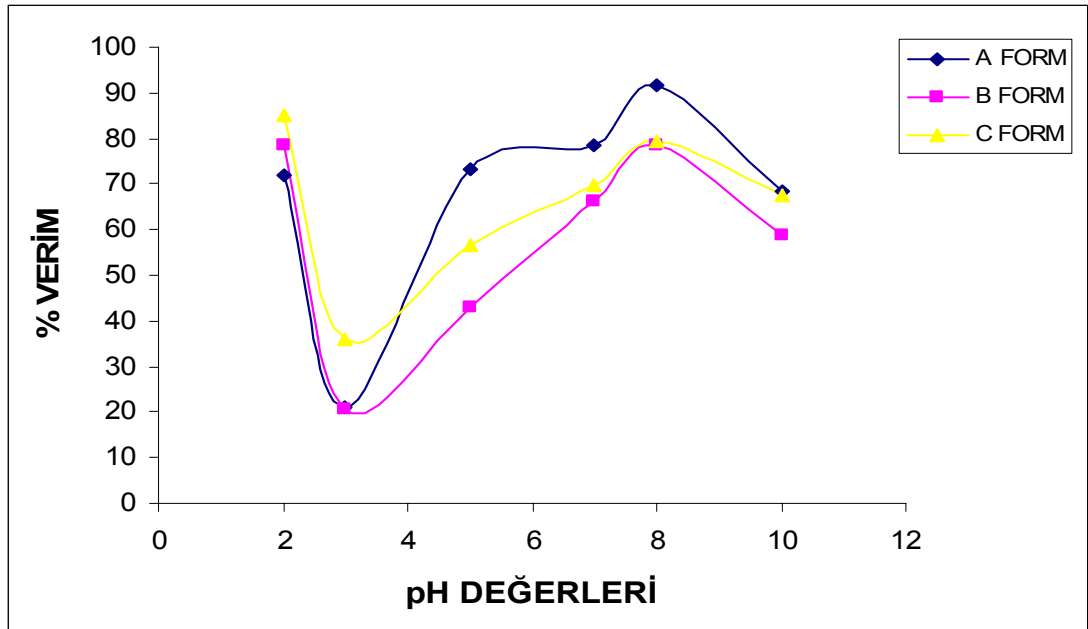
Kurşun numunelerinde yaklaşık tüm pH değerlerinde yüksek verimler elde edilmesine rağmen en uygun değerlerin pH 7-8 aralığı olduğu belirlenmiştir. Klinoptilolit aktivasyonunda uygunluğuna bakıldığında tüm aktivasyon formlarının birbirine yakın verimler verdiği fakat en iyi verimin B tipi aktivasyonda olduğu görülmüştür.

7.1.3.3. Çinko çözeltisinde pH farkının etkisi

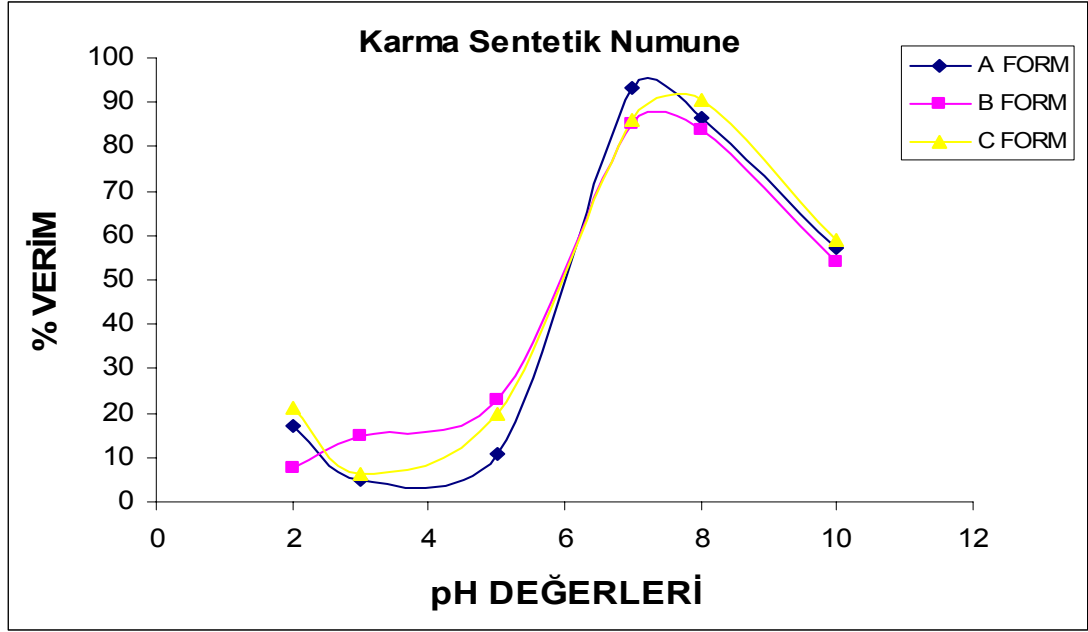
Çinko iyonunun adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde , pH değerleri 2-3-5-7-8-10 olmak üzere deneyler yapılarak sonuçları AAS ve deney sonuçları Tablo 7.13.' de verilmiştir.

Tablo 7.13. Çinko numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları

A tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	2,79	72,1	8,31	16,9
	3	7,88	21,2	9,51	4,9
	5	2,69	73,1	8,94	10,6
	7	2,14	78,6	0,69	93,1
	8	0,85	91,5	1,33	86,7
	10	3,17	68,3	4,26	57,4
B tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	2,13	78,7	9,24	7,6
	3	7,92	20,8	8,52	14,8
	5	5,69	43,1	7,69	23,1
	7	3,37	66,3	1,47	85,3
	8	2,17	78,3	1,61	83,9
	10	4,11	58,9	4,58	54,2
C tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	1,47	85,3	7,89	21,1
	3	6,42	35,8	9,35	6,5
	5	4,33	56,7	8,04	19,6
	7	3,01	69,9	1,41	85,9
	8	2,05	79,5	0,96	90,4
	10	3,25	67,5	4,11	58,9



Şekil 7.25. Çinko sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.26. Çinko karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

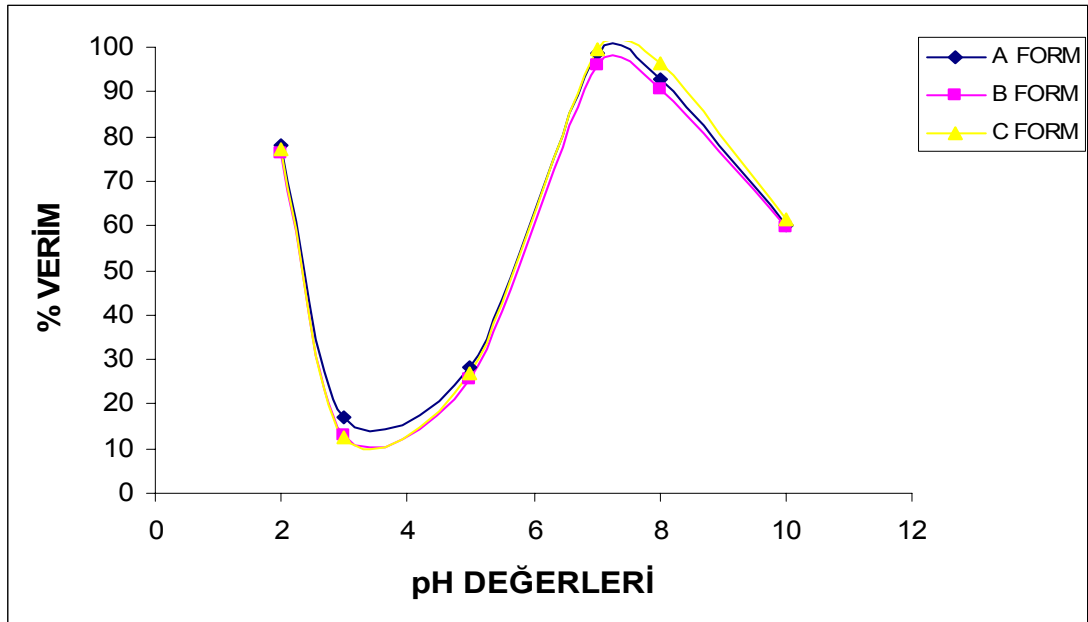
Çinko numunelerinde en yüksek verimi veren pH değerinin 7-8 olduğu, en uygun aktivasyon formunun ise A tipi aktivasyon formu olduğu görülmektedir.

7.1.3.4. Nikel çözeltisinde pH farkının etkisi

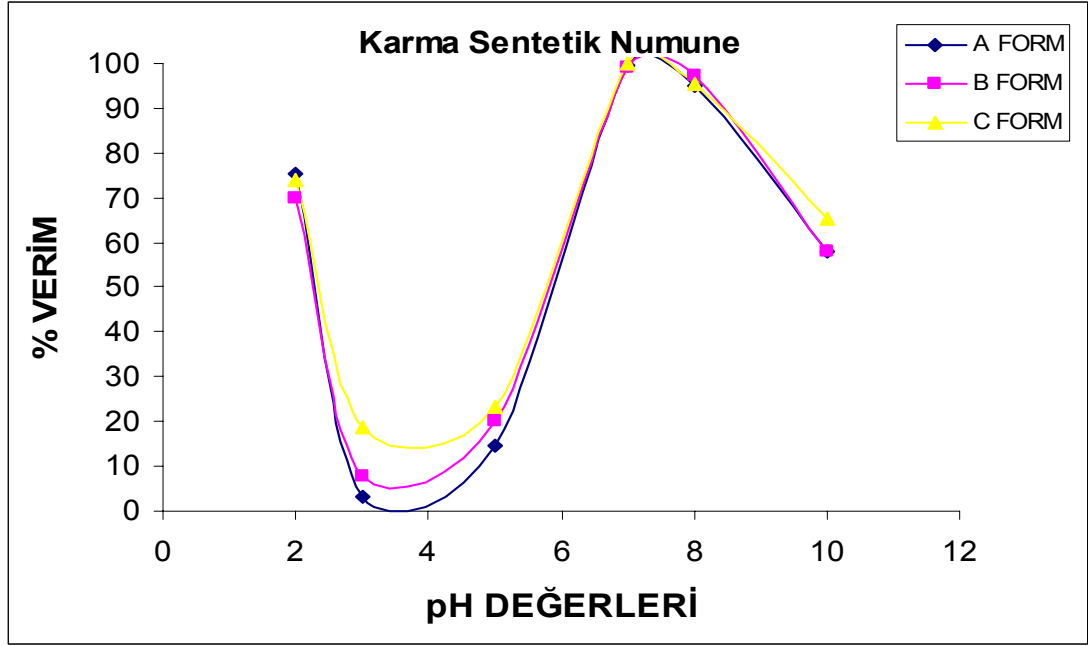
Nikel iyonunun adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L , klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde, pH değerleri 2-3-5-7-8-10 olmak üzere deneyler yapılarak sonuçları AAS ve deney sonuçları Tablo 7.14.' de verilmiştir.

Tablo 7.14. Nikel numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları

A tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	2,21	77,9	2,48	75,2
	3	8,28	17,2	9,68	3,2
	5	7,16	28,4	8,53	14,7
	7	0,14	98,6	0,04	99,6
	8	0,71	92,9	0,52	94,8
	10	3,99	60,1	4,21	57,9
B tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	2,39	76,1	3,01	69,9
	3	8,69	13,1	9,23	7,7
	5	7,45	25,5	7,99	20,1
	7	0,41	95,9	0,09	99,1
	8	0,93	90,7	0,29	97,1
	10	4,02	59,8	4,22	57,8
C tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	2,28	77,2	2,58	74,2
	3	8,75	12,5	8,11	18,9
	5	7,33	26,7	7,66	23,4
	7	0,06	99,4	0,02	99,8
	8	0,36	96,4	0,44	95,6
	10	3,87	61,3	3,49	65,1



Şekil 7.27. Nikel sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.28. Nikel karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

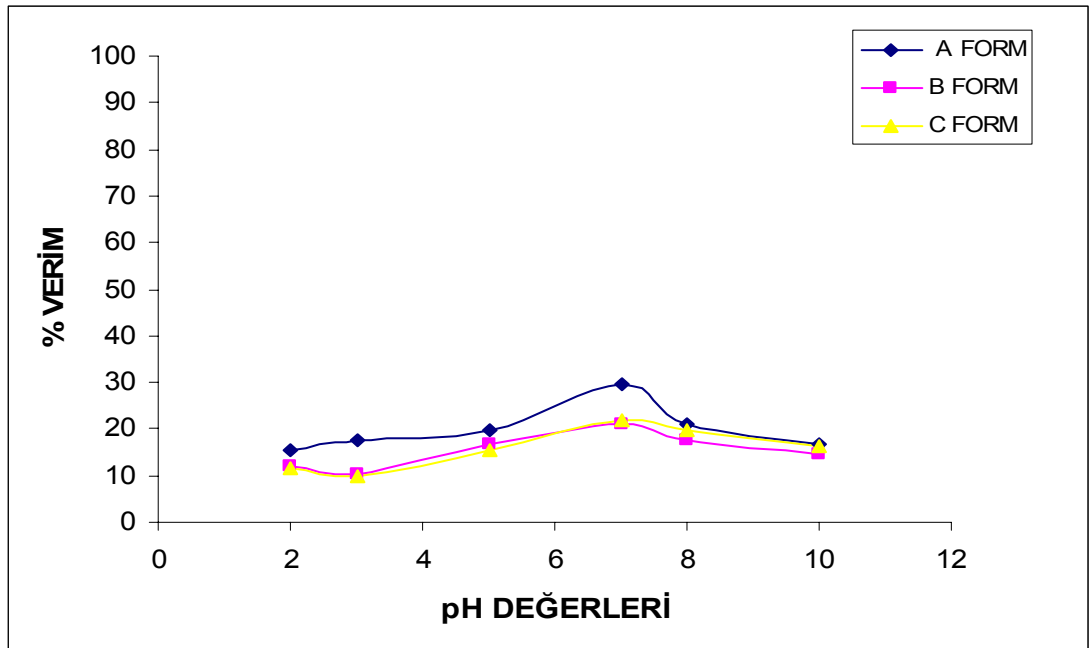
Grafiklere bağlı olarak en yüksek verim veren pH aralığı 7-8 olduğu görülmektedir. En uygun aktivasyon tipine bakıldığında her üç formunda yakın verimler verdiği görülmektedir; fakat bir seçim yapıldığında en uygun seçeneğin A tipi aktivasyon olduğuna karar verilmiştir.

7.1.3.5. Krom çözeltilisinde pH farkının etkisi

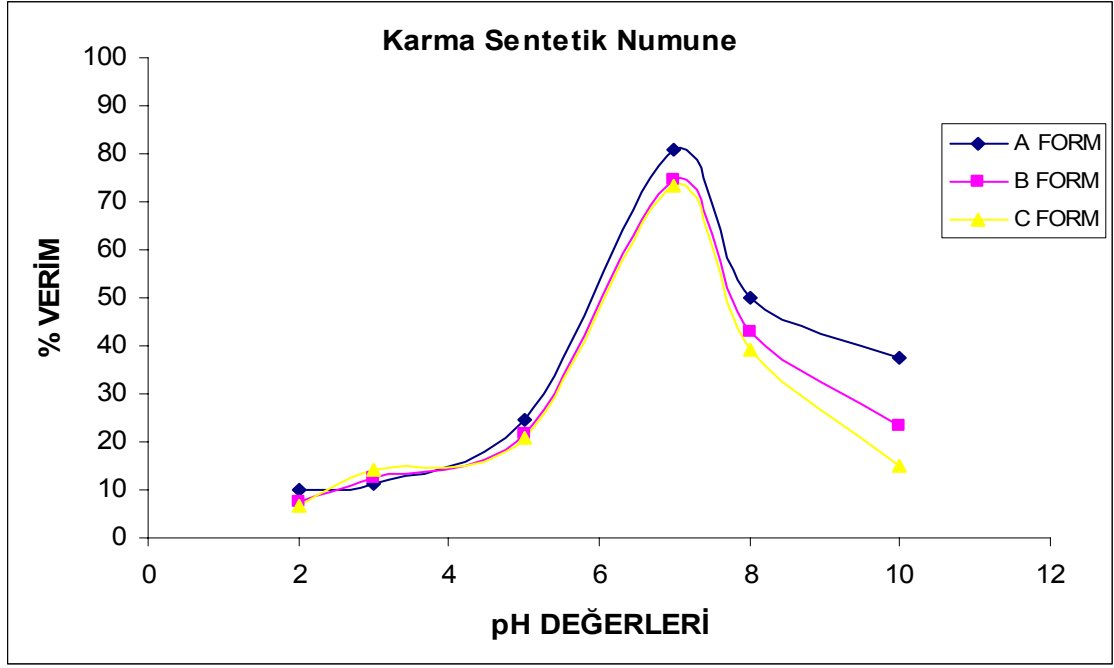
Krom iyonunun adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisini incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/L için üç farklı aktivasyon türünde , 293 K sıcaklıkta ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde , pH değerleri 2-3-5-7-8-10 olmak üzere deneyler yapılarak sonuçları AAS ve deney sonuçları Tablo 7.15.' de verilmiştir.

Tablo 7.15. Krom numunelerinin pH değişimine göre analiz sonuçları

A tipi aktivasyon	pH	Sentetik numune mg / L	% Giderim verimi	K.S.N mg / L	% Giderim verimi
	2	8,47	15,3	9,02	9,8
	3	8,25	17,5	8,89	11,1
	5	8,02	19,8	7,54	24,6
	7	7,04	29,6	1,92	80,8
	8	7,89	21,1	5,02	49,8
	10	8,33	16,7	6,27	37,3
B tipi aktivasyon	2	8,79	12,1	9,27	7,3
	3	8,95	10,5	8,75	12,5
	5	8,33	16,7	7,83	21,7
	7	7,91	20,9	2,53	74,7
	8	8,22	17,8	5,71	42,9
	10	8,55	14,5	7,68	23,2
C tipi aktivasyon	2	8,86	11,4	9,35	6,5
	3	9,03	9,7	8,59	14,1
	5	8,47	15,3	7,91	20,9
	7	7,82	21,8	2,67	73,3
	8	8,01	19,9	6,08	39,2
	10	8,38	16,2	8,49	15,1



Şekil 7.29. Krom sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği



Şekil 7.30. Krom karma sentetik numunelerinin üç farklı aktive edilen adsorbente göre pH değerlerine bağlı olarak verim grafiği

Grafiklere bakıldığında en düşük verim veren metal olan kromda en uygun pH değerinin 7 olduğu ve en uygun aktivasyon formunun A tipi aktivasyon olduğu görülmektedir.

7.1.4. Derişim ve sıcaklık etkisinin incelenmesi

Derişim farkının incelenmesi açısından 5-10-15-25-50-100-150 mg/L derişim değerlerinde çalışılmış ve sıcaklık farkının incelenmesi açısından iki farklı sıcaklıkta (293 K ve 313 K) çalışmalar yapılmıştır.

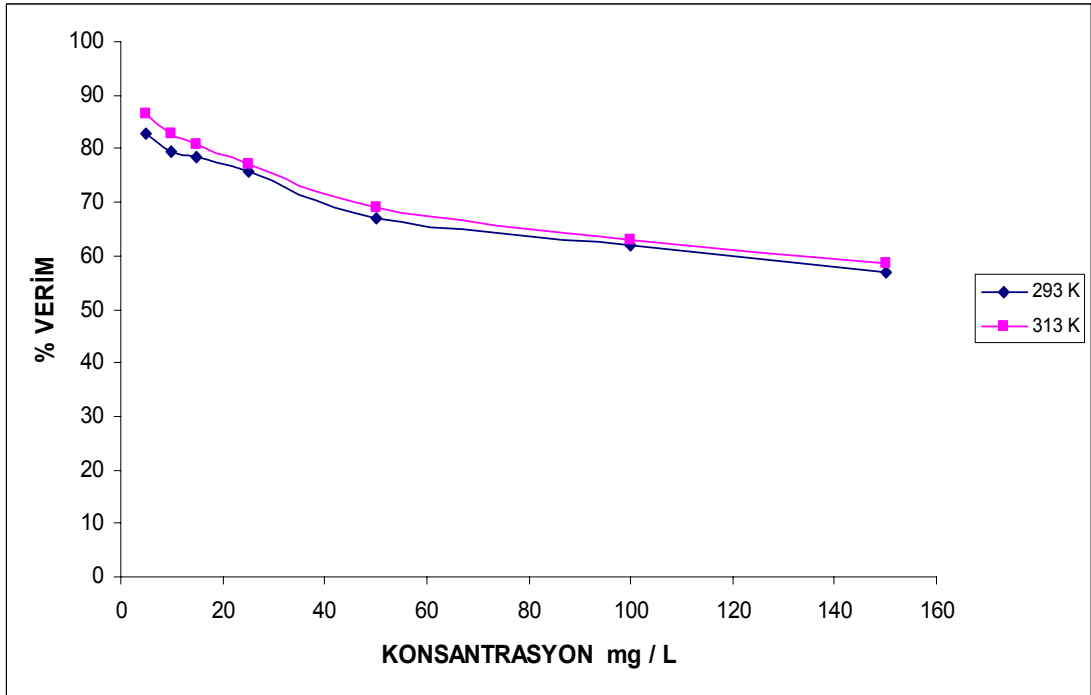
7.1.4.1. Bakır çözeltilisinde derişim ve sıcaklığın etkisi

Bakır iyonunun adsorpsiyonuna derişim ve sıcaklık farkının yarattığı etkiyi incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/ L için en uygun aktivasyon formu olan A tipi aktivasyonda ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma hızında, pH değerleri 7

olmak üzere; deneyler yapılarak sonuçları AAS ile değerlendirilmiştir ve deney sonuçları Tablo 7.16.' da verilmiştir.

Tablo 7.16. Bakır iyonu başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi

Co mg/ L	Ce mg/ L 293 K	Ce mg/ L 313 K	%Giderim verimi 293 K	%Giderim verimi 313 K	Adsorplanan miktar mgCu/g klinoptilolit 293 K	Adsorplanan miktar mgCu/g klinoptilolit 313 K
5	0,864	0,668	82,720	86,640	0,689	0,722
10	2,054	1,701	79,460	82,990	1,324	1,383
15	3,219	2,891	78,541	80,727	1,963	2,018
25	6,049	5,752	75,804	76,992	3,158	3,208
50	16,484	15,443	67,032	69,114	5,586	5,759
100	37,935	36,912	62,065	63,088	10,344	10,514
150	64,722	61,953	56,852	58,698	14,213	14,674



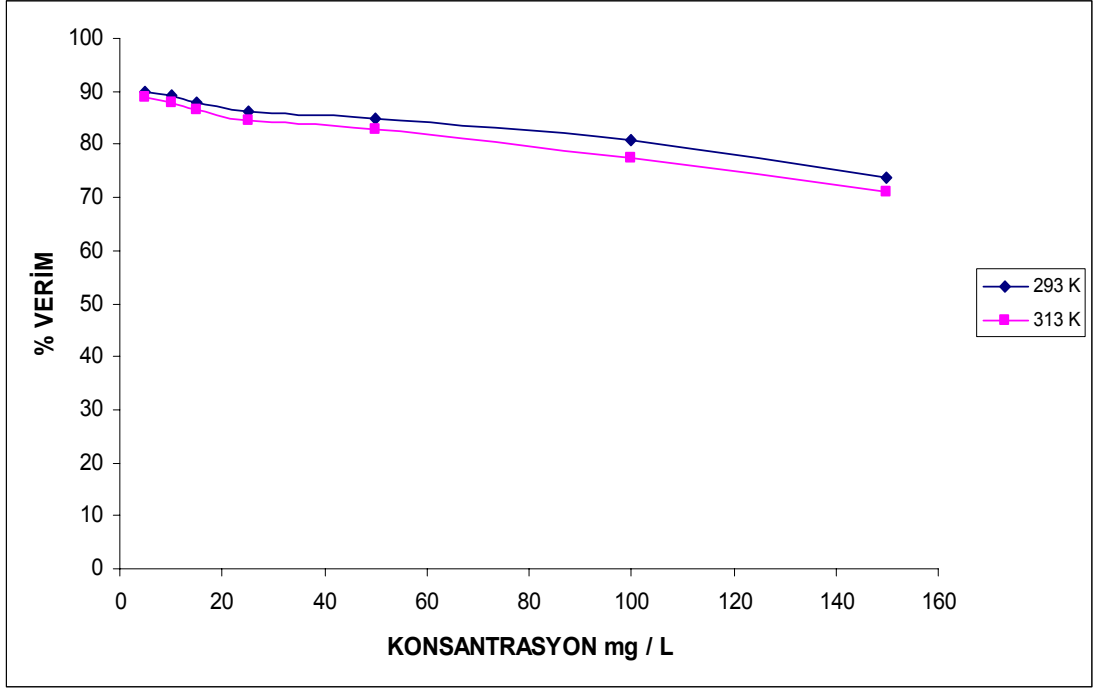
Şekil 7.31. Bakır iyonu için başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verim grafiği

7.1.4.2. Kurşun çözeltisinde derişim ve sıcaklığın etkisi

Kurşun iyonunun adsorpsiyonuna derişim ve sıcaklık farkının yarattığı etkiyi incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6g /L , en uygun aktivasyon formu olan A tipi aktivasyonda ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde, pH değerleri 7 olmak üzere; deneyler yapılarak sonuçları AAS ile değerlendirilmiştir ve deney sonuçları Tablo 7.17.' de verilmiştir.

Tablo 7.17. Kurşun iyonu başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi

Co mg/ L	Ce mg/ L 293 K	Ce mg/ L 313 K	%Giderim verimi 293 K	%Giderim verimi 313 K	Adsorplanan miktar mg Pb /g klinoptilolit 293 K	Adsorplanan miktar mgPb/g klinoptilolit 313 K
5	0,513	0,562	89,740	88,760	0,748	0,739
10	1,075	1,215	89,250	87,850	1,487	1,464
15	1,815	2,032	87,900	86,453	2,197	2,161
25	3,411	3,856	86,356	84,576	3,598	3,524
50	7,658	8,578	84,684	82,844	7,057	6,903
100	19,039	22,603	80,961	77,397	13,493	12,899
150	39,204	43,369	73,864	71,087	18,466	17,772



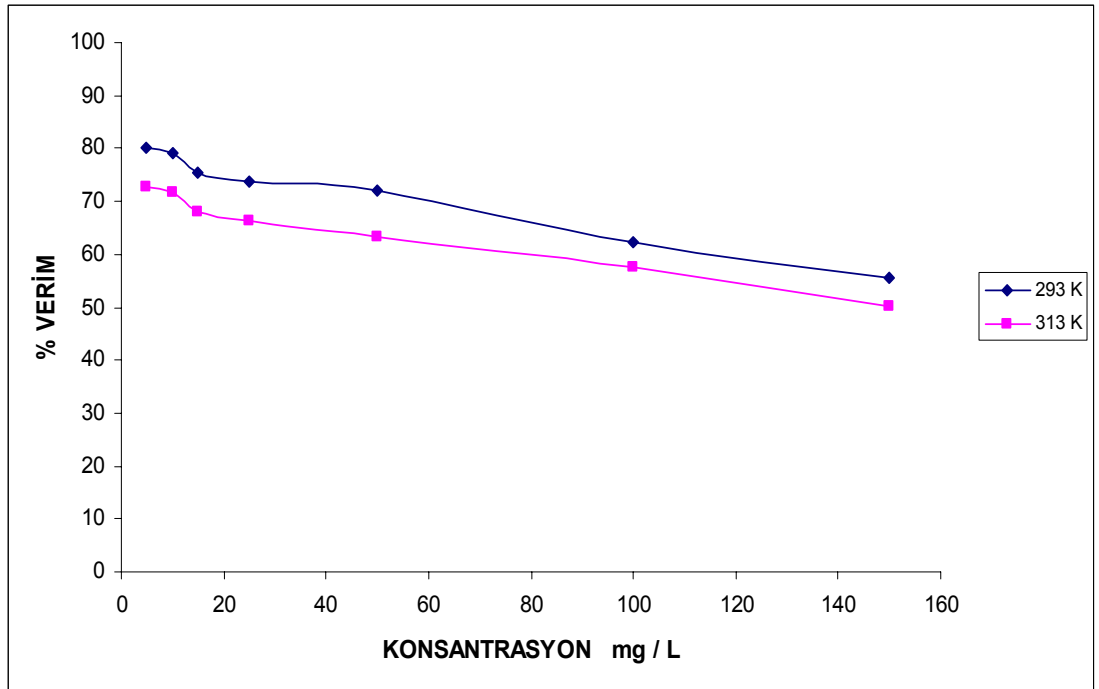
Şekil 7.32. Kurşun iyonu için başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verim grafiği

7.1.4.3. Çinko çözeltilisinde derişim ve sıcaklığın etkisi

Çinko iyonunun adsorpsiyonuna derişim ve sıcaklık farkının yarattığı etkiyi incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/ L , en uygun aktivasyon formu olan A tipi aktivasyonda ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde, pH değerleri 7 olmak üzere; deneyler yapılarak sonuçları AAS ile değerlendirilmiştir ve deney sonuçları Tablo 7.18.' de verilmiştir.

Tablo 7.18. Çinko iyonu başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi

Co mg/ L	Ce mg/ L 293 K	Ce mg/ L 313 K	%Giderim verimi 293 K	%Giderim verimi 313 K	Adsorplanan miktar mgZn/g klinoptilolit 293 K	Adsorplanan miktar mgZn/g klinoptilolit 313 K
5	0,986	1,360	80,280	72,800	0,669	0,606
10	2,104	2,820	78,960	71,800	1,316	1,196
15	3,678	4,790	75,480	68,067	1,887	1,701
25	6,550	8,377	73,800	66,492	3,075	2,770
50	13,979	18,370	72,042	63,260	6,003	5,272
100	37,694	42,520	62,306	57,480	10,384	9,580
150	66,615	74,600	55,590	50,267	13,897	12,567



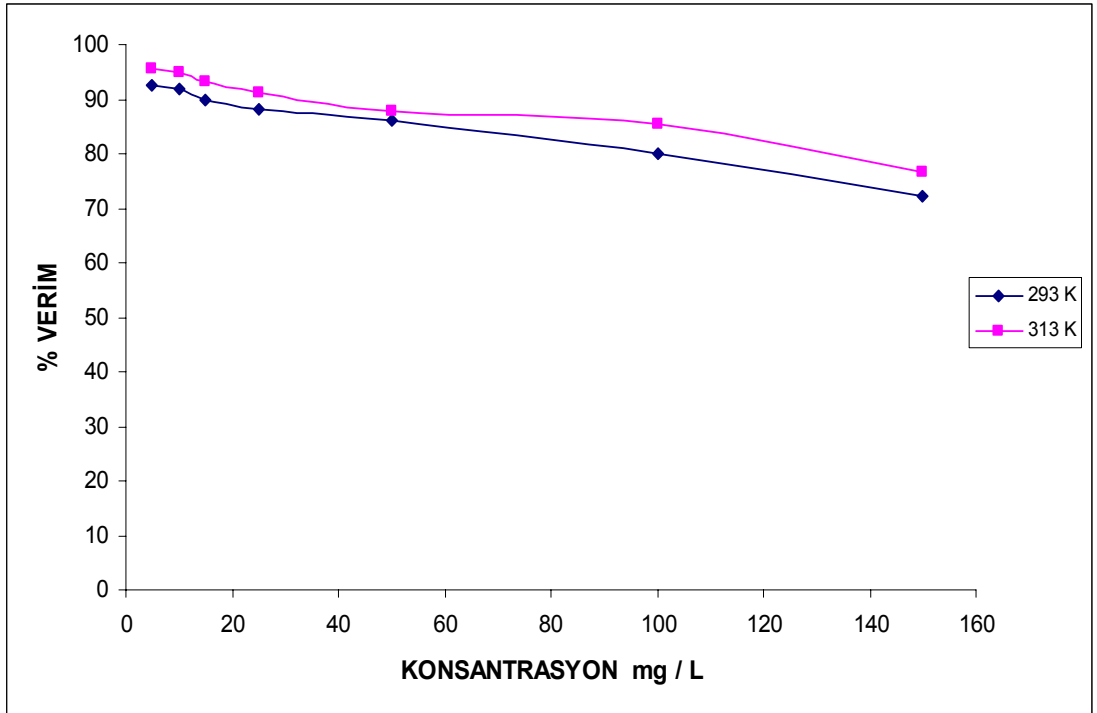
Şekil 7.33. Çinko iyonu için başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verim grafiği

7.1.4.4. Nikel çözeltilisinde derişim ve sıcaklığın etkisi

Nikel iyonunun adsorpsiyonuna derişim ve sıcaklık farkının yarattığı etkiyi incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/ L , en uygun aktivasyon formu olan A tipi aktivasyonda ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde, pH değerleri 7 olmak üzere; deneyler yapılarak sonuçları AAS ile değerlendirilmiştir ve deney sonuçları Tablo 7.19.' da verilmiştir.

Tablo 7.19. Nikel iyonu başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi

Co mg/ L	Ce mg/ L 293 K	Ce mg/ L 313 K	%Giderim verimi 293 K	%Giderim verimi 313 K	Adsorplanan miktar mgNi/g klinoptilolit 293 K	Adsorplanan miktar mgNi/g klinoptilolit 313 K
5	0,367	0,220	92,660	95,600	0,772	0,796
10	0,823	0,506	91,770	94,940	1,529	1,582
15	1,515	1,023	89,900	93,180	2,247	2,329
25	2,959	2,218	88,164	91,128	3,673	3,797
50	6,875	6,135	86,250	87,730	7,187	7,311
100	19,950	14,654	80,050	85,346	13,341	14,224
150	41,878	34,994	72,081	76,671	18,020	19,167



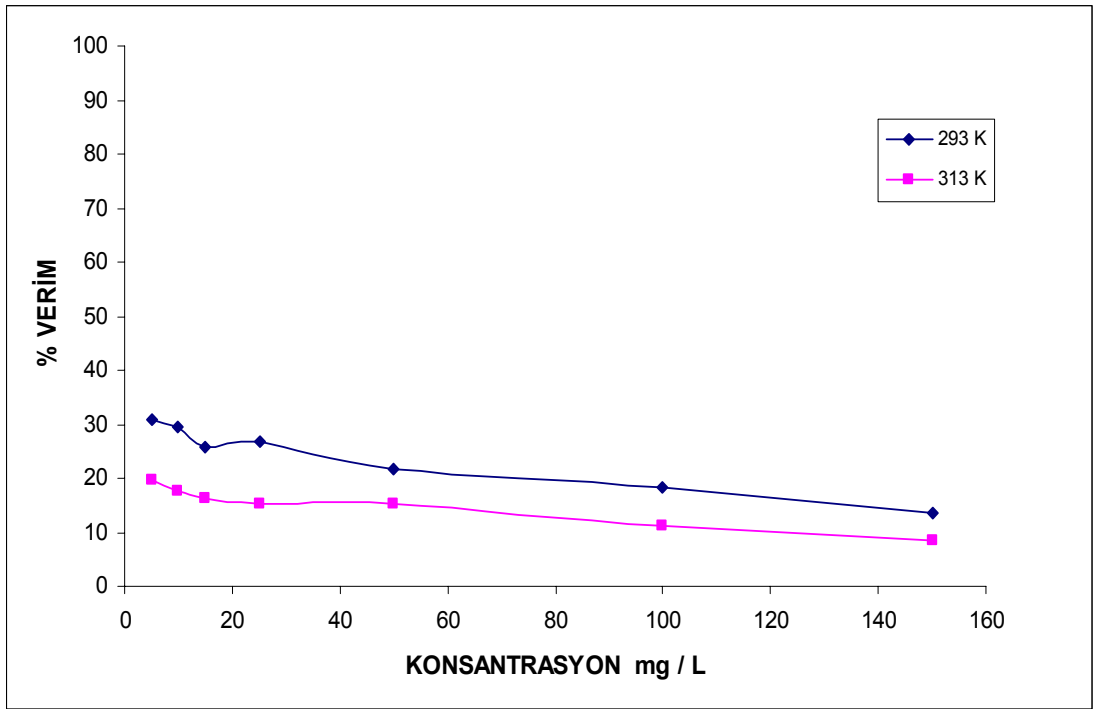
Şekil 7.34. Nikel iyonu için başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verim grafiği

7.1.4.5. Krom çözeltisinde derişim ve sıcaklığın etkisi

Krom iyonunun adsorpsiyonuna derişim ve sıcaklık farkının yarattığı etkiyi incelemek üzere derişim 10 mg / L, klinoptilolit dozu doz sonuçlarına göre tespit edilen en olumlu doz olarak seçilmiş 6 g/ L , en uygun aktivasyon formu olan A tipi aktivasyonda ve 100 rpm hızda , 45 dakika karıştırma süresinde, pH değerleri 7 olmak üzere; deneyler yapılarak sonuçları AAS ile değerlendirilmiştir ve deney sonuçları Tablo 7.20.' de verilmiştir.

Tablo 7.20. Krom iyonu başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verimi

Co mg/ L	Ce mg/ L 293 K	Ce mg/ L 313 K	%Giderim verimi 293 K	%Giderim verimi 313 K	Adsorplanan miktar mgCr /g klinoptilolit 293 K	Adsorplanan miktar mgCr/g klinoptilolit313 K
5	3,450	4,015	31,000	19,700	0,258	0,164
10	7,044	8,240	29,560	17,600	0,493	0,293
15	11,130	12,541	25,800	16,393	0,645	0,410
25	18,320	21,180	26,720	15,280	1,113	0,637
50	39,230	42,360	21,540	15,280	1,795	1,273
100	81,680	88,980	18,320	11,020	3,053	1,837
150	129,500	137,300	13,667	8,467	3,417	2,1167



Şekil 7.35. Krom iyonu için başlangıç derişimi değişiminin 293 K ve 313 K sıcaklıktaki adsorpsiyon verim grafiği

7.2. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Yapılan deneysel çalışmada kinetik parametrelerin hesaplanabilmesi için Pseudo 1. Derece Denklemi kinetik parametreleri ve Pseudo 2. derece kinetik parametreleri hesaplanmış ve kıyaslama yapılarak hangisine uygunluk gösterdiği saptanmaya çalışılmıştır. Yapılan çalışma, her aktivasyon türünde uygulanmış ve böylece uygun aktivasyon formu görülmeye çalışılmıştır.

Adsorpsiyon mekanizması incelenirken yapılan literatür çalışmaları sonucunda genelde kinetik parametrelerin Pseudo 1. , Pseudo 2. ve Lagergen eşitliklerinden faydalanılarak yapıldığından, seçimimiz ilk iki kinetiğin incelenmesi şeklindedir.

Aşağıdaki Tablo 7.21-23 de kesikli çalışmada incelenen beş farklı ağır metalin zamana bağlı Pseudo 1. derece denklemine bağlı kinetik parametrelerinin hesapları gösterilmiştir.

Tablo 7.21. 10 mg/ L Ağır metal derişimi için Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri
(A Tipi Aktivasyon)

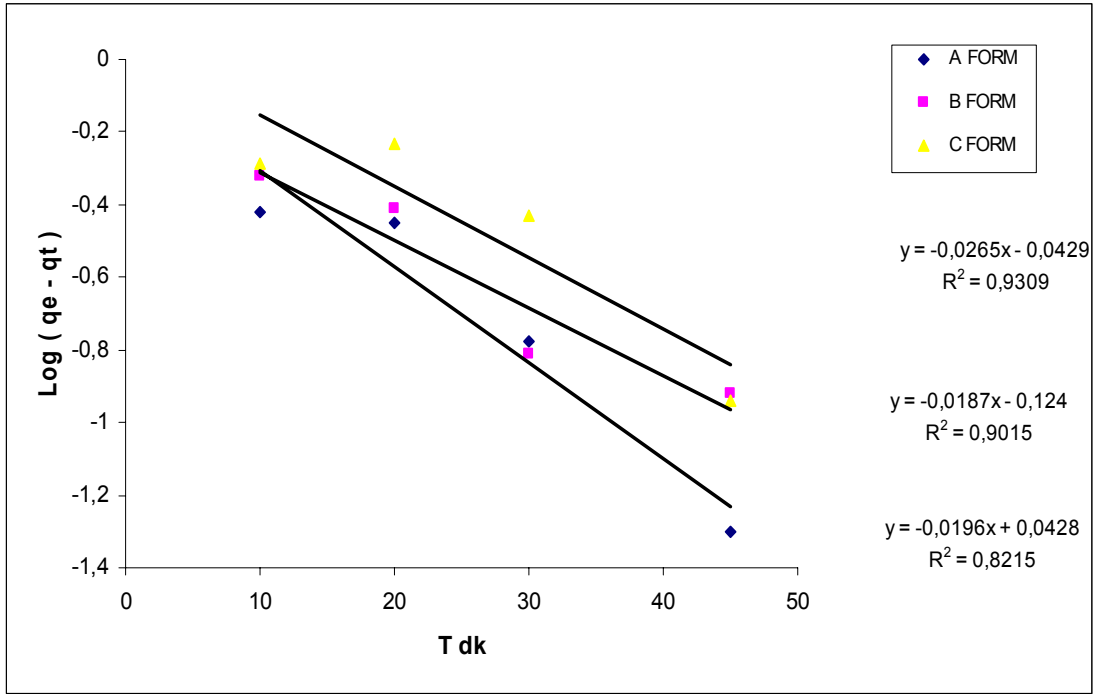
AĞIR METAL CİNSLERİ	t (dk)	q _t (mg / g)	q _e (mg / g)	q _e - q _t	Log(q _e -q _t)	R ²	k ₁ (1/ dk)
Cu ²⁺	10	0,993	1,375	0,381	-0,418	0,93	0,0265
	20	1,021	1,375	0,353	-0,451	0,93	0,0265
	30	1,208	1,375	0,166	-0,778	0,93	0,0265
	45	1,325	1,375	0,05	-1,301	0,93	0,0265
	60	1,336	1,375	0,038	-1,416	0,93	0,0265
Pb ²⁺	10	1,181	1,501	0,32	-0,494	0,89	0,0311
	20	1,391	1,501	0,109	-0,961	0,89	0,0311
	30	1,37	1,501	0,131	-0,882	0,89	0,0311
	45	1,488	1,501	0,012	-1,897	0,89	0,0311
	60	1,49	1,501	0,011	-1,958	0,89	0,0311
Zn ²⁺	10	1,026	1,331	0,305	-0,515	0,94	0,0292
	20	1,076	1,331	0,254	-0,594	0,94	0,0292
	30	1,225	1,331	0,106	-0,974	0,94	0,0292
	45	1,31	1,331	0,021	-1,677	0,94	0,0292
	60	1,315	1,331	0,016	-1,795	0,94	0,0292
Ni ²⁺	10	0,578	1,653	1,075	0,031	0,99	0,0563
	20	1,465	1,653	0,188	-0,725	0,99	0,0563
	30	1,61	1,653	0,043	-1,366	0,99	0,0563
	45	1,643	1,653	0,009	-2,014	0,99	0,0563
	60	1,651	1,653	0,001	-2,875	0,99	0,0563
Cr ⁶⁺	10	0,173	0,501	0,328	-0,483	0,93	0,047
	20	0,21	0,501	0,291	-0,536	0,93	0,047
	30	0,355	0,501	0,146	-0,835	0,93	0,047
	45	0,493	0,501	0,007	-2,115	0,93	0,047
	60	0,498	0,501	0,002	-2,574	0,93	0,047

Tablo 7.22. 10 mg/ L Ağır metal derişimi için Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri
(B Tipi Aktivasyon)

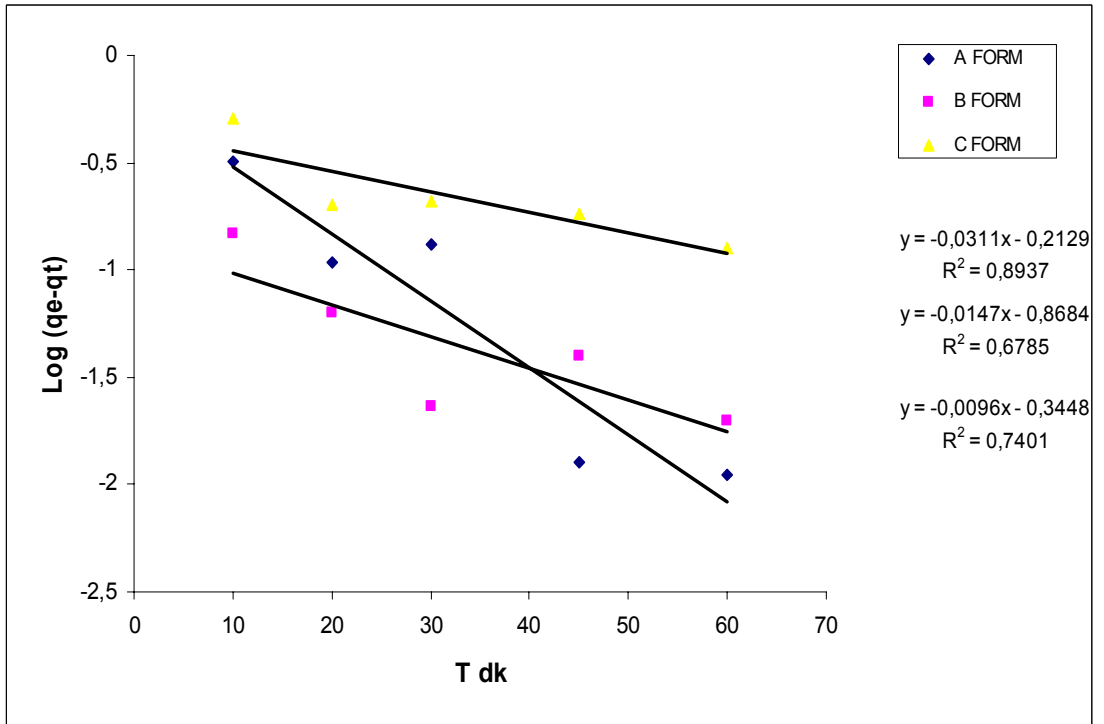
AĞIR METAL CİNSLERİ	t (dk)	q _t (mg / g)	q _e (mg / g)	q _e - q _t	Log(q _e -q _t)	R ²	k ₁ (1/ dk)
Cu ²⁺	10	0,853	1,33	0,476	-0,321	0,9	0,0187
	20	0,94	1,33	0,39	-0,408	0,9	0,0187
	30	1,175	1,33	0,155	-0,809	0,9	0,0187
	45	1,21	1,33	0,12	-0,920	0,9	0,0187
	60	1,303	1,33	0,026	-1,574	0,9	0,0187
Pb ²⁺	10	1,41	1,558	0,148	-0,828	0,67	0,0147
	20	1,495	1,558	0,063	-1,200	0,67	0,0147
	30	1,535	1,558	0,023	-1,638	0,67	0,0147
	45	1,518	1,558	0,039	-1,401	0,67	0,0147
	60	1,538	1,558	0,019	-1,706	0,67	0,0147
Zn ²⁺	10	0,948	1,31	0,361	-0,441	0,9	0,0243
	20	0,981	1,31	0,328	-0,483	0,9	0,0243
	30	1,036	1,31	0,273	-0,563	0,9	0,0243
	45	1,105	1,31	0,205	-0,688	0,9	0,0243
	60	1,181	1,31	0,128	-0,891	0,9	0,0243
Ni ²⁺	10	0,465	1,64	1,175	0,070	0,93	0,0511
	20	1,441	1,64	0,198	-0,702	0,93	0,0511
	30	1,565	1,64	0,075	-1,124	0,93	0,0511
	45	1,598	1,64	0,041	-1,380	0,93	0,0511
	60	1,638	1,64	0,001	-2,778	0,93	0,0511
Cr ⁶⁺	10	0,095	0,48	0,385	-0,414	0,99	0,0131
	20	0,186	0,48	0,293	-0,532	0,99	0,0131
	30	0,251	0,48	0,228	-0,641	0,99	0,0131
	45	0,348	0,48	0,131	-0,880	0,99	0,0131
	60	0,391	0,48	0,088	-1,053	0,99	0,0131

Tablo 7.23. 10 mg/ L Ağır metal derişimi için Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri
(C Tipi Aktivasyon)

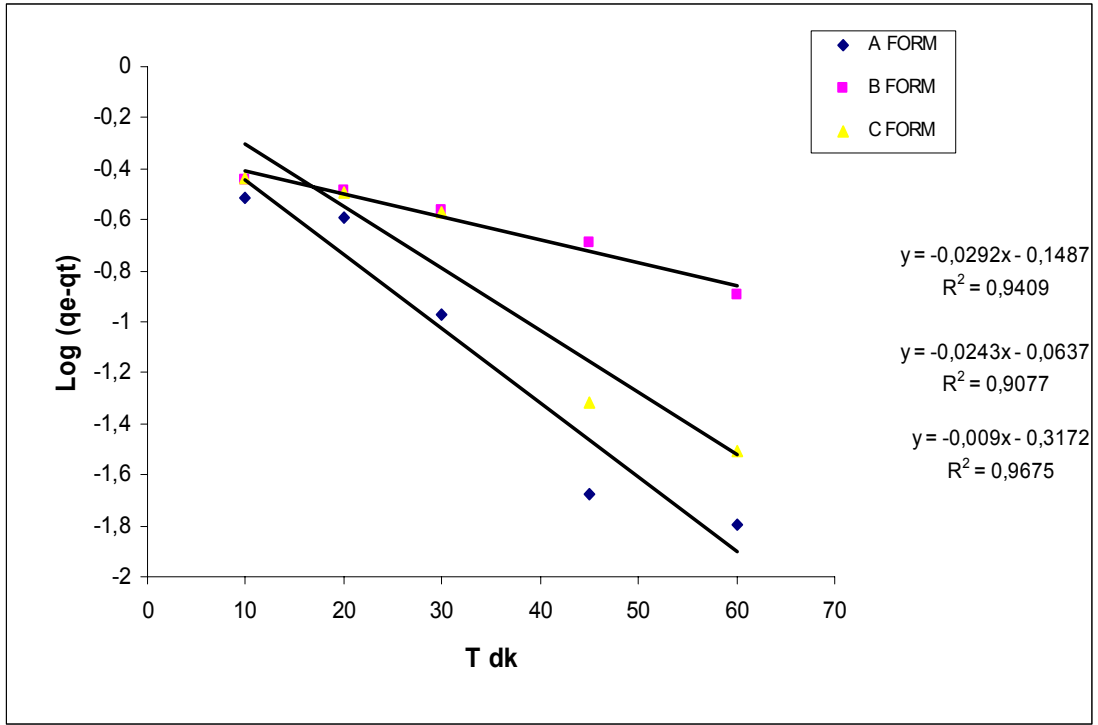
AĞIR METAL CİNSLERİ	t (dk)	q _t (mg / g)	q _e (mg / g)	q _e - q _t	Log (q _e -q _t)	R ²	k ₁ (1/ dk)
Cu ²⁺	10	0,696	1,211	0,515	-0,288	0,82	0,0196
	20	0,625	1,211	0,586	-0,232	0,82	0,0196
	30	0,838	1,211	0,372	-0,428	0,82	0,0196
	45	1,096	1,211	0,114	-0,941	0,82	0,0196
	60	1,17	1,211	0,041	-1,387	0,82	0,0196
Pb ²⁺	10	1,126	1,631	0,505	-0,296	0,74	0,0096
	20	1,431	1,631	0,199	-0,700	0,74	0,0096
	30	1,42	1,631	0,211	-0,675	0,74	0,0096
	45	1,448	1,631	0,182	-0,738	0,74	0,0096
	60	1,505	1,631	0,126	-0,899	0,74	0,0096
Zn ²⁺	10	0,845	1,213	0,368	-0,433	0,96	0,009
	20	0,891	1,213	0,321	-0,493	0,96	0,009
	30	0,945	1,213	0,268	-0,571	0,96	0,009
	45	1,165	1,213	0,048	-1,318	0,96	0,009
	60	1,181	1,213	0,031	-1,503	0,96	0,009
Ni ²⁺	10	0,378	1,658	1,28	0,107	0,72	0,0487
	20	1,576	1,658	0,081	-1,089	0,72	0,0487
	30	1,64	1,658	0,018	-1,744	0,72	0,0487
	45	1,656	1,658	0,001	-2,875	0,72	0,0487
	60	1,651	1,658	0,006	-2,198	0,72	0,0487
Cr ⁶⁺	10	0,148	0,501	0,353	-0,451	0,95	0,0156
	20	0,206	0,501	0,294	-0,531	0,95	0,0156
	30	0,325	0,501	0,176	-0,754	0,95	0,0156
	45	0,363	0,501	0,137	-0,861	0,95	0,0156
	60	0,445	0,501	0,056	-1,251	0,95	0,0156



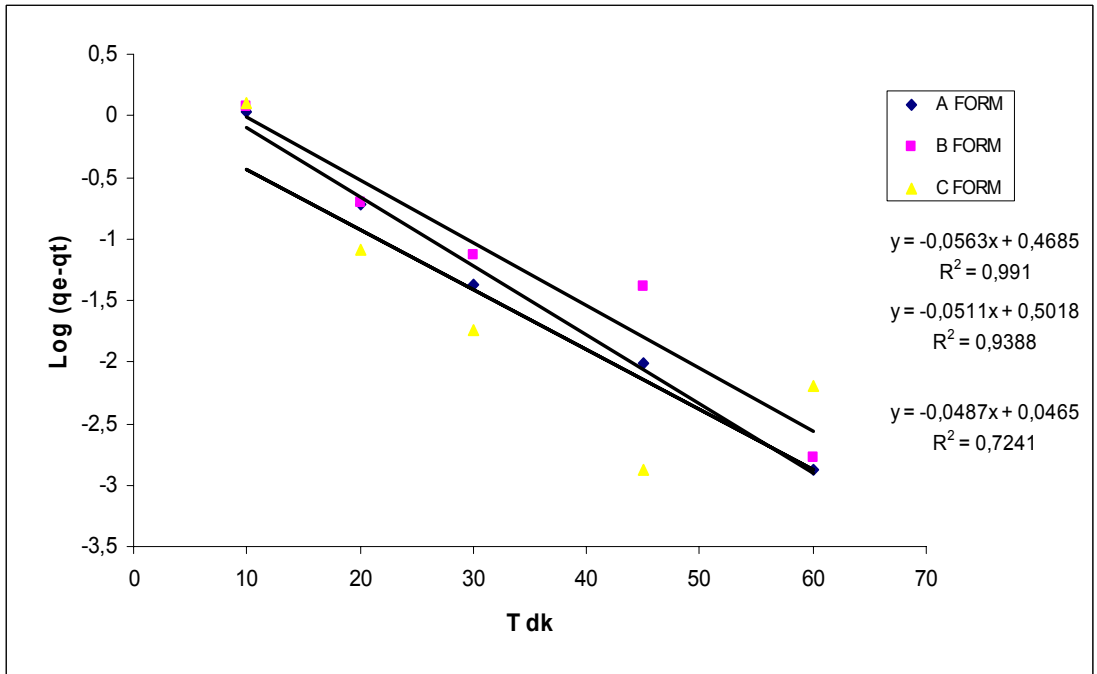
Şekil 7.36. Cu²⁺ iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği



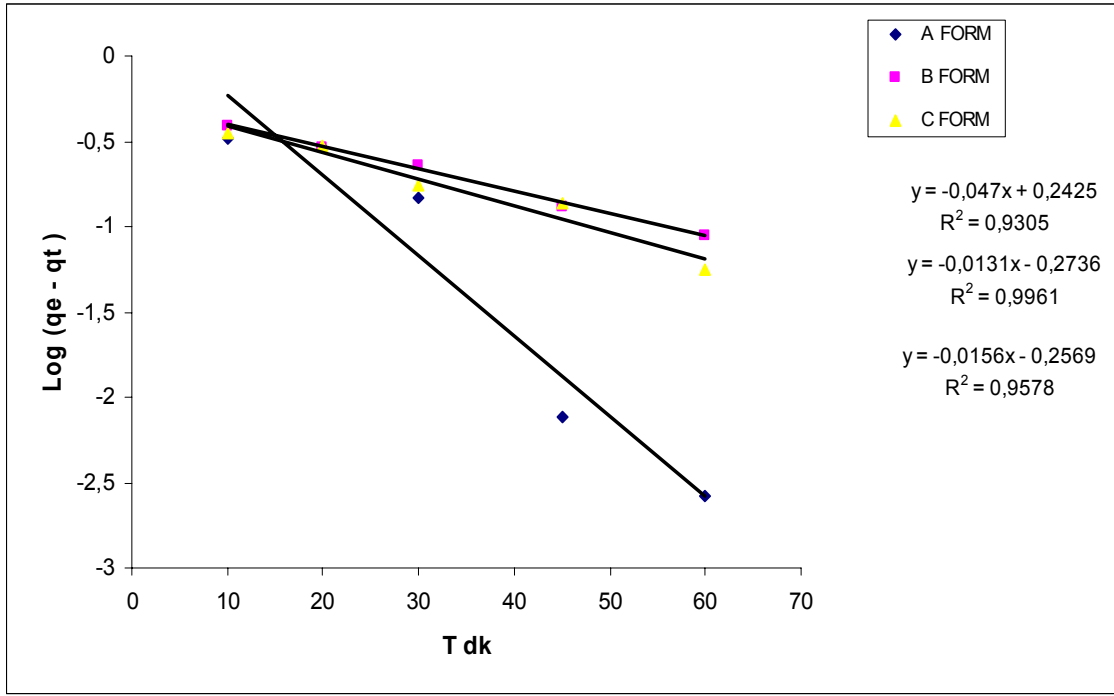
Şekil 7.37. Pb²⁺ iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği



Şekil 7.38. Zn²⁺ iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği



Şekil 7.39. Ni²⁺ iyonu için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği



Şekil 7.40. Cr⁶⁺ için Pseudo 1. Derece Hız Grafiği

Aşağıdaki Tablo 6.24-26 da kesikli çalışmada incelenen beş farklı ağır metalin zamana bağlı Pseudo 2. derece denklemine bağlı kinetik parametrelerinin hesapları gösterilmiştir.

Tablo 7.24. 10 mg/ L Ağır metal derişimi için Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri
(A Tipi Aktivasyon)

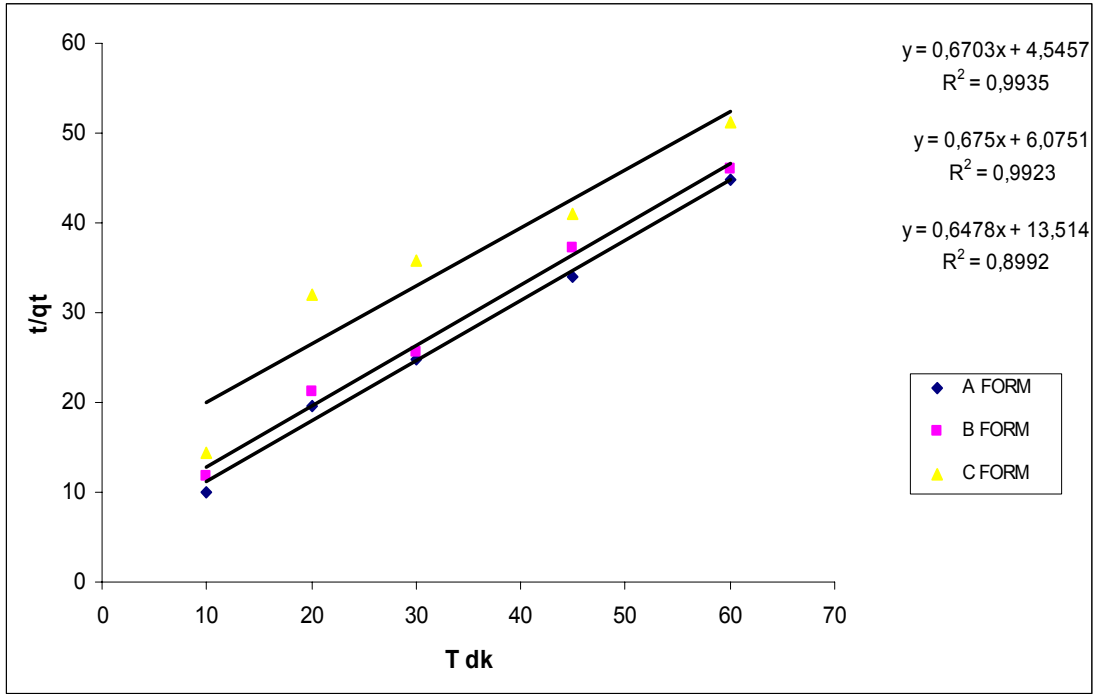
AĞIR METAL CİNSLERİ	t (dk)	q _t (mg / g)	q _e (mg / g)	t/q _t	R ²	k ₂ (g/mg.dk)
Cu ²⁺	10	0,993	1,375	10,067	0,99	0,670
	20	1,021	1,375	19,575	0,99	0,670
	30	1,208	1,375	24,827	0,99	0,670
	45	1,325	1,375	33,962	0,99	0,670
	60	1,336	1,375	44,887	0,99	0,670
Pb ²⁺	10	1,181	1,501	8,462	0,99	0,634
	20	1,391	1,501	14,371	0,99	0,634
	30	1,37	1,501	21,897	0,99	0,634
	45	1,488	1,501	30,235	0,99	0,634
	60	1,49	1,501	40,268	0,99	0,634
Zn ²⁺	10	1,026	1,331	9,740	0,99	0,699
	20	1,076	1,331	18,575	0,99	0,699
	30	1,225	1,331	24,489	0,99	0,699
	45	1,31	1,331	34,351	0,99	0,699
	60	1,315	1,331	45,627	0,99	0,699
Ni ²⁺	10	0,578	1,653	17,291	0,84	0,429
	20	1,465	1,653	13,651	0,84	0,429
	30	1,61	1,653	18,633	0,84	0,429
	45	1,643	1,653	27,383	0,84	0,429
	60	1,651	1,653	36,326	0,84	0,429
Cr ⁶⁺	10	0,173	0,501	57,692	0,72	0,966
	20	0,21	0,501	95,238	0,72	0,966
	30	0,355	0,501	84,507	0,72	0,966
	45	0,493	0,501	91,216	0,72	0,966
	60	0,498	0,501	120,401	0,72	0,966

Tablo 7.25. 10 mg/ L Ağır metal derişimi için Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri
(B Tipi Aktivasyon)

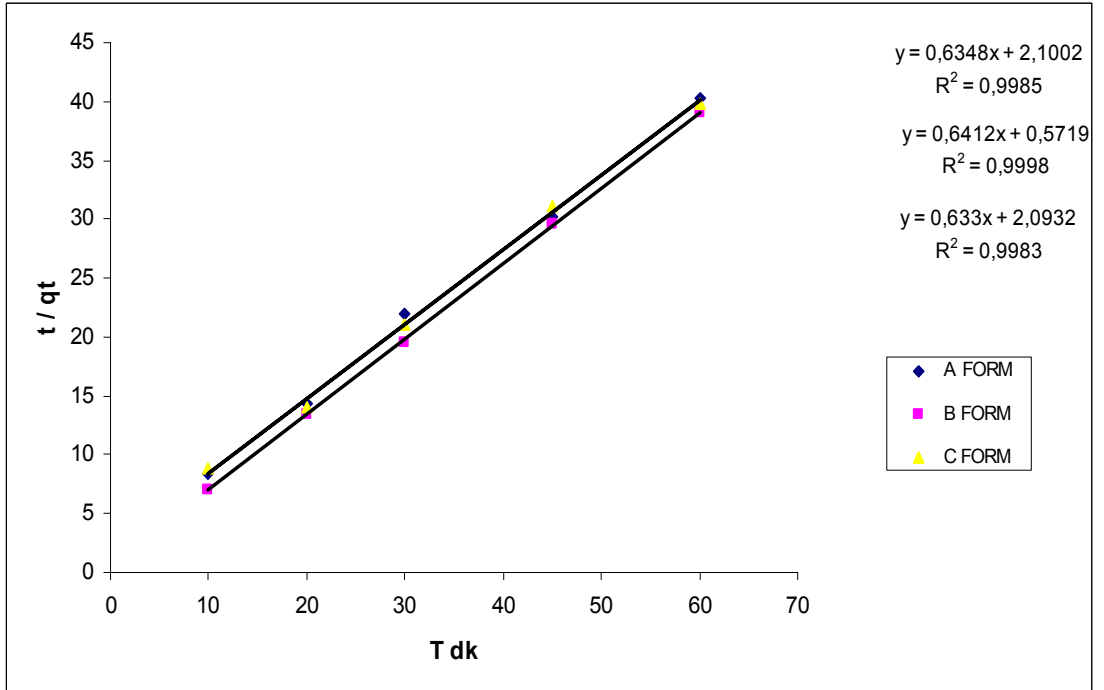
AĞIR METAL CİNSLERİ	t (dk)	q _t (mg / g)	q _e (mg / g)	t / q _t	R ²	k ₂ (g/mg.dk)
Cu ²⁺	10	0,853	1,33	11,718	0,99	0,675
	20	0,94	1,33	21,276	0,99	0,675
	30	1,175	1,33	25,531	0,99	0,675
	45	1,21	1,33	37,190	0,99	0,675
	60	1,303	1,33	46,035	0,99	0,675
Pb ²⁺	10	1,41	1,558	7,092	0,99	0,641
	20	1,495	1,558	13,377	0,99	0,641
	30	1,535	1,558	19,543	0,99	0,641
	45	1,518	1,558	29,637	0,99	0,641
	60	1,538	1,558	39,003	0,99	0,641
Zn ²⁺	10	0,948	1,31	10,544	0,99	0,800
	20	0,981	1,31	20,373	0,99	0,800
	30	1,036	1,31	28,938	0,99	0,800
	45	1,105	1,31	40,723	0,99	0,800
	60	1,181	1,31	50,775	0,99	0,800
Ni ²⁺	10	0,465	1,64	21,505	0,72	0,376
	20	1,441	1,64	13,872	0,72	0,376
	30	1,565	1,64	19,169	0,72	0,376
	45	1,598	1,64	28,154	0,72	0,376
	60	1,638	1,64	36,622	0,72	0,376
Cr ⁶⁺	10	0,095	0,48	105,263	0,95	0,958
	20	0,186	0,48	107,142	0,95	0,958
	30	0,251	0,48	119,205	0,95	0,958
	45	0,348	0,48	129,186	0,95	0,958
	60	0,391	0,48	153,191	0,95	0,958

Tablo 7.26. 10 mg/ L Ağır metal derişimi için Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri
(C Tipi Aktivasyon)

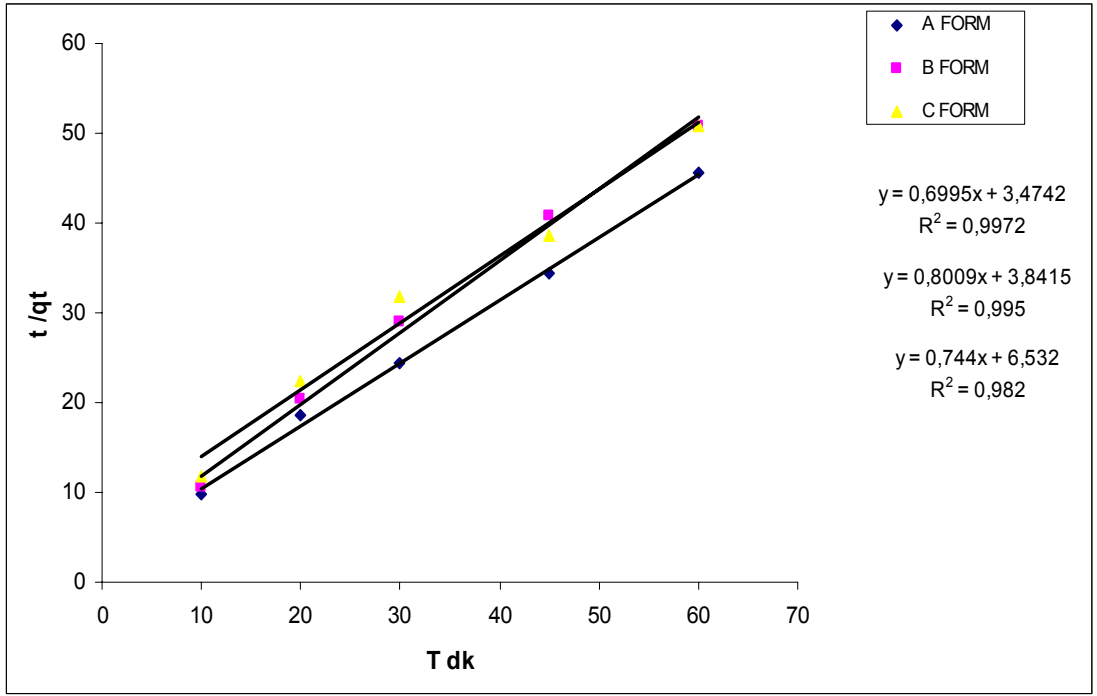
AĞIR METAL CİNSLERİ	t (dk)	q _t (mg / g)	q _e (mg / g)	t / q _t	R ²	k ₂ (g/mg.dk)
Cu ²⁺	10	0,696	1,211	14,354	0,89	0,647
	20	0,625	1,211	32	0,89	0,647
	30	0,838	1,211	35,785	0,89	0,647
	45	1,096	1,211	41,033	0,89	0,647
	60	1,17	1,211	51,282	0,89	0,647
Pb ²⁺	10	1,126	1,631	8,875	0,99	0,633
	20	1,431	1,631	13,969	0,99	0,633
	30	1,42	1,631	21,126	0,99	0,633
	45	1,448	1,631	31,070	0,99	0,633
	60	1,505	1,631	39,867	0,99	0,633
Zn ²⁺	10	0,845	1,213	11,834	0,98	0,744
	20	0,891	1,213	22,429	0,98	0,744
	30	0,945	1,213	31,746	0,98	0,744
	45	1,165	1,213	38,626	0,98	0,744
	60	1,181	1,213	50,775	0,98	0,744
Ni ²⁺	10	0,378	1,658	26,431	0,44	0,303
	20	1,576	1,658	12,684	0,44	0,303
	30	1,64	1,658	18,292	0,44	0,303
	45	1,656	1,658	27,162	0,44	0,303
	60	1,651	1,658	36,326	0,44	0,303
Cr ⁶⁺	10	0,148	0,501	67,415	0,92	1,291
	20	0,206	0,501	96,774	0,92	1,291
	30	0,325	0,501	92,307	0,92	1,291
	45	0,363	0,501	123,853	0,92	1,291
	60	0,445	0,501	134,831	0,92	1,291



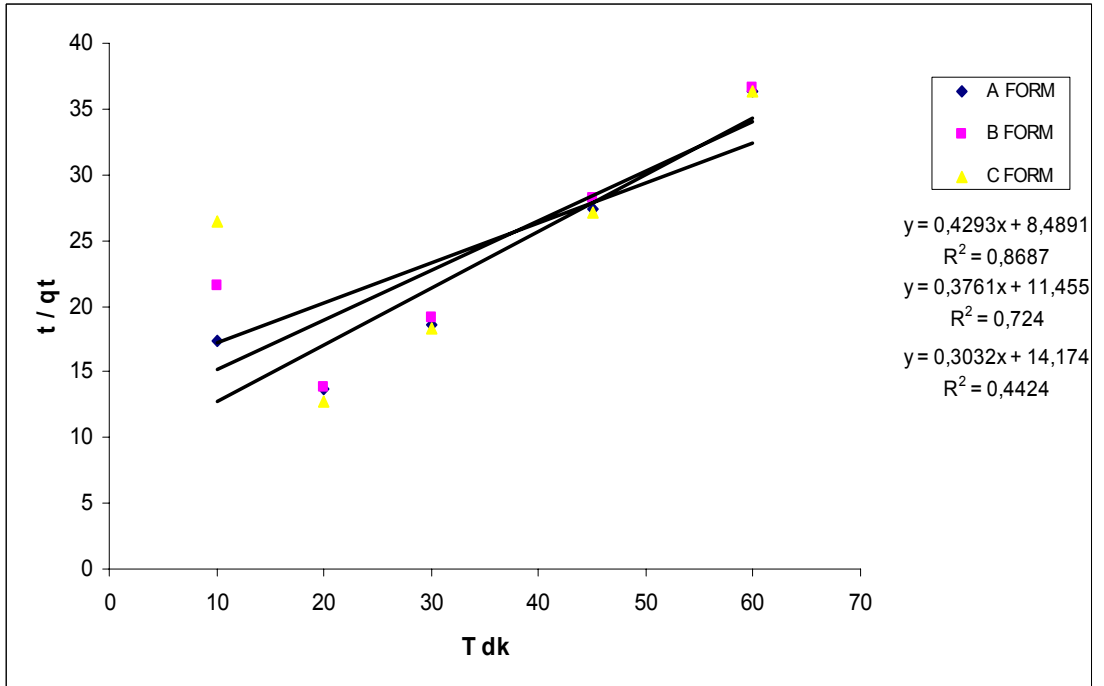
Şekil 7.41. Cu²⁺ için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği



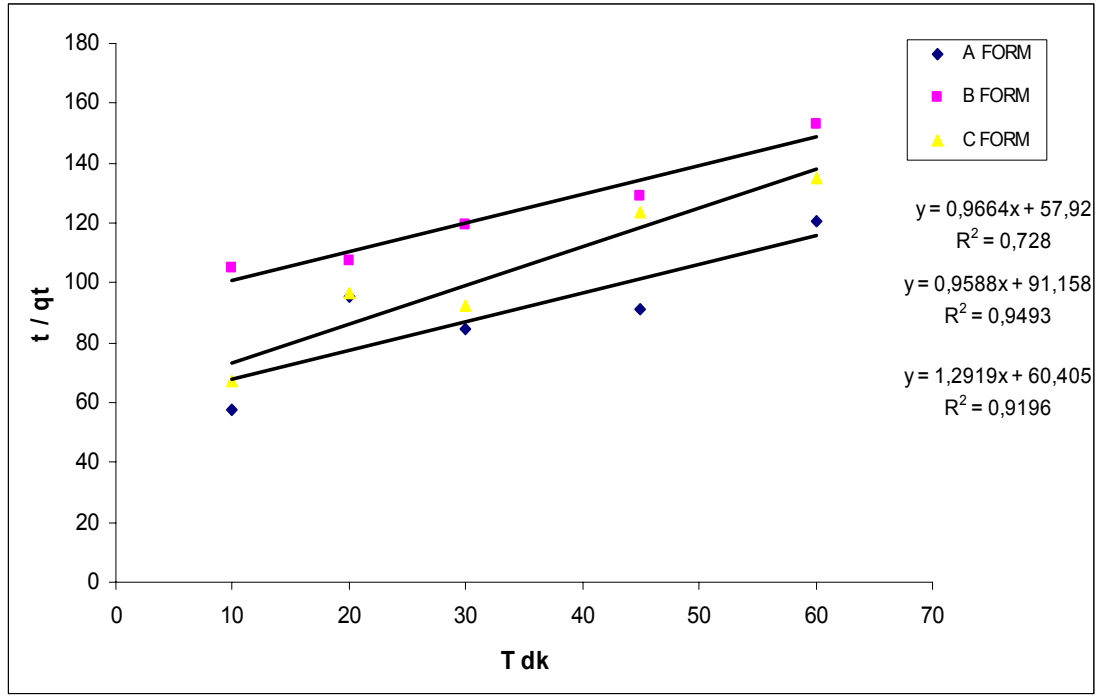
Şekil 7.42. Pb²⁺ için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği



Şekil 7.43. Zn²⁺ için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği



Şekil 7.44. Ni²⁺ için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği



Şekil 7.45. Cr⁶⁺ için Pseudo 2. Derece Hız Grafiği

Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece kinetik parametreleri ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- 1- Cu²⁺ iyonu için yapılan çalışmalar sonucu en uygun kinetik parametrelerin A tipi Aktivasyon klinoptiloliti ile Pseudo 2. derece de olduğu belirlenmiştir. Regrasyon katsayısı 0,993 olarak hesaplanmıştır.
- 2- Pb²⁺ iyonu için yapılan çalışmalar sonucu en uygun kinetik parametrelerin yaklaşık tüm aktivasyon formundaki klinoptilolitte (seçim A tipinden yanadır.) Pseudo 2. derece de olduğu belirlenmiştir. Regrasyon katsayısı 0,998 olarak hesaplanmıştır.
- 3- Zn²⁺ iyonu için yapılan çalışmalar sonucu en uygun kinetik parametrelerin yaklaşık tüm aktivasyon formundaki klinoptilolitte (seçim A tipinden yanadır.) Pseudo 2. derece de olduğu belirlenmiştir. Regrasyon katsayısı 0,997 olarak hesaplanmıştır.
- 4- Ni²⁺ iyonu için yapılan çalışmalar sonucu en uygun kinetik parametrelerin A tipi Aktivasyon klinoptiloliti ile Pseudo 1. derece de olduğu belirlenmiştir. Regrasyon katsayısı 0,991 olarak hesaplanmıştır.

- 5- Cr^{6+} için yapılan çalışmalar sonucu en uygun kinetik parametrelerin B tipi aktivasyon yapılmış klinoptilolit ile Pseudo 1. derecede olduğu belirlenmiştir. Regrasyon katsayısı 0,996 olarak hesaplanmıştır.

7.3. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine (Langmuir ve Freundlich) Uygulanması

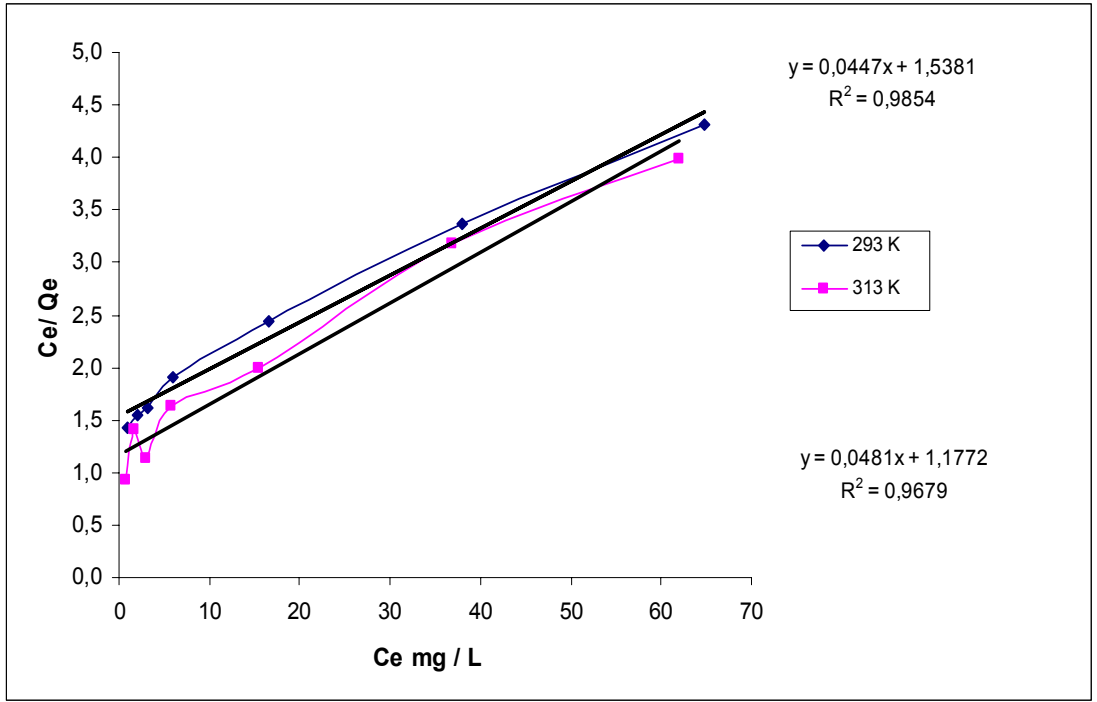
7.3.1. Bakır iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Bakır çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo: 7.27. oluşturulmuş ve Langmuir eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.46.' da verilmiştir.

$$(C_e/Q_e = 1 / K_L \cdot X_m + C_e / X_m)$$

Tablo 7.27. Bakır iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Ce mg / L 313 K	Qe 293 K	Qe 313 K	Ce / Qe 293 K	Ce / Qe 313 K
5	0,864	0,668	0,673	0,722	1,433	0,925
10	2,054	1,701	1,324	1,350	1,551	1,408
15	3,219	2,891	1,969	2,102	1,619	1,138
25	6,049	5,752	3,159	3,275	1,915	1,634
50	16,484	15,443	5,919	6,260	2,447	1,988
100	37,935	36,912	10,678	10,898	3,365	3,176
150	64,722	61,953	14,546	15,008	4,312	3,995



Şekil 7.46. Bakır iyonu için Langmuir izotermi grafiği

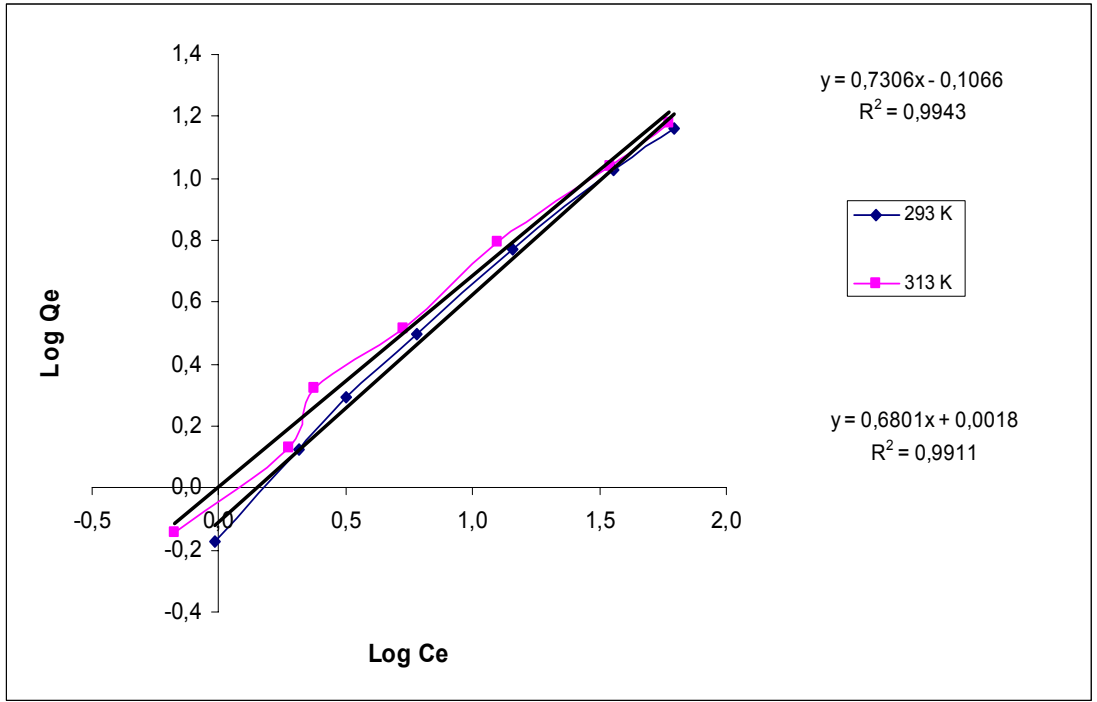
7.3.2. Bakır iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Bakır çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Freundlich eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.28. oluşturulmuş ve Freundlich eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.47.' de verilmiştir.

$$(\log Q_e = \log k + n \log C_e)$$

Tablo 7.28. Bakır iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Ce 313 K mg / L	Qe 293 K	Qe 313 K	Log Ce 293 K	Log Ce 313 K	Log Qe 293 K	Log Qe 313 K
5	0,864	0,668	0,673	0,722	-0,016	-0,175	-0,172	-0,141
10	2,054	1,701	1,324	1,350	0,313	0,279	0,122	0,130
15	3,219	2,891	1,969	2,102	0,504	0,379	0,294	0,323
25	6,049	5,752	3,159	3,275	0,782	0,729	0,499	0,515
50	16,484	15,443	5,919	6,260	1,161	1,095	0,772	0,797
100	37,935	36,912	10,678	10,898	1,556	1,539	1,028	1,037
150	64,722	61,953	14,546	15,008	1,797	1,778	1,163	1,176



Şekil 7.47. Bakır iyonu için Freundlich izotermi grafiği

Şekil 7.46 ve 7.47 de görüldüğü üzere hesaplanan korelasyon katsayılarına göre bakır iyonu için Langmuir izoterm katsayısı 0,98 , Freundlich izotermi katsayısı 0,99 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonunun her iki izotermle de uygunluk gösterdiği fakat Freundlich izotermine daha yakın olduğu saptanmıştır.

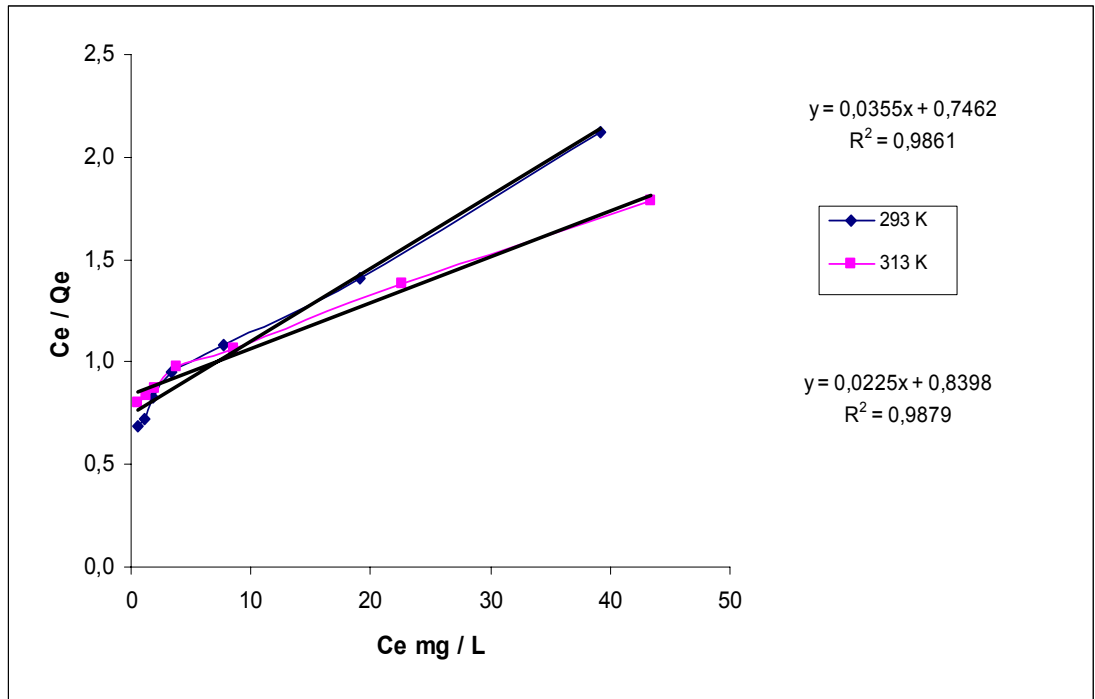
7.3.3. Kurşun iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Kurşun çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.29. oluşturulmuş ve Langmuir eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.48.' de verilmiştir.

$$(Ce/Qe = 1 / K_L \cdot X_m + Ce / X_m)$$

Tablo 7.29. Kurşun iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Ce mg / L 313 K	Qe 293 K	Qe 313 K	Ce / Qe 293 K	Ce / Qe 313 K
5	0,513	0,562	0,748	0,699	0,686	0,804
10	1,075	1,215	1,488	1,452	0,723	0,837
15	1,815	2,032	2,198	2,335	0,826	0,870
25	3,411	3,856	3,598	3,934	0,948	0,980
50	7,658	8,578	7,057	8,070	1,085	1,063
100	19,039	22,603	13,494	16,316	1,411	1,385
150	39,204	43,369	18,466	24,272	2,123	1,787



Şekil 7.48. Kurşun iyonu için Langmuir izotermi grafiği

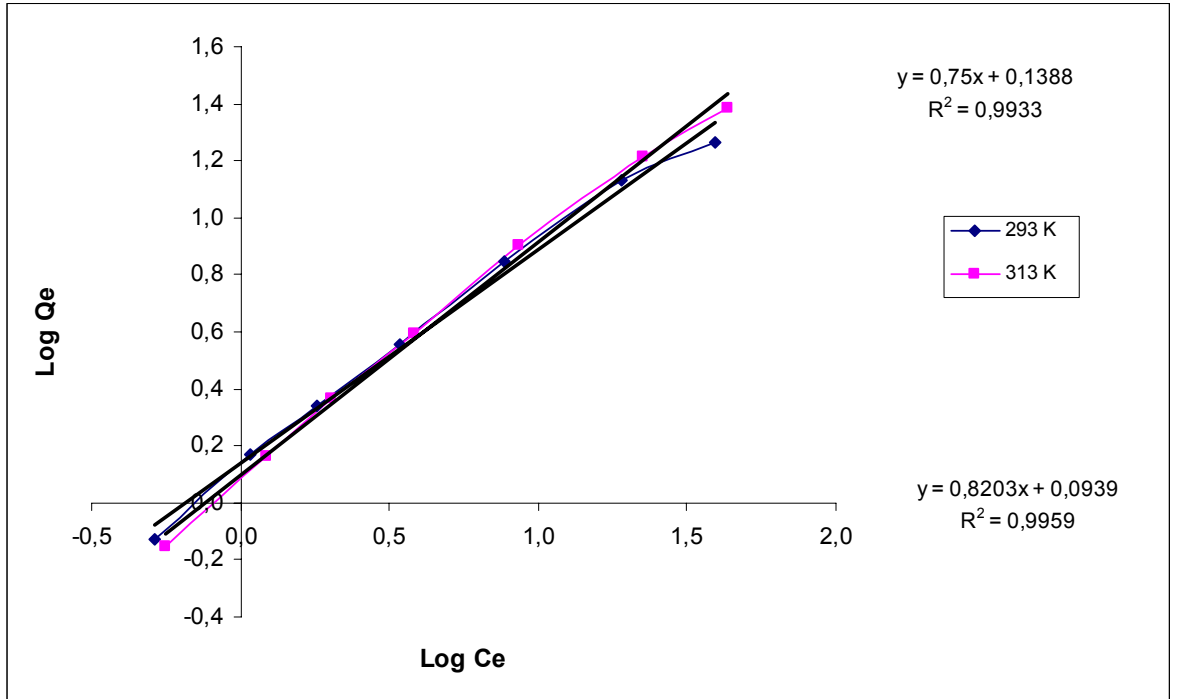
6.3.4. Kurşun iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Kurşun çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Freundlich eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.30. oluşturulmuş ve Freundlich eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.49.' da verilmiştir.

$$(\log Q_e = \log k + n \log C_e)$$

Tablo 7.30. Kurşun iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Ce 313 K mg / L	Qe 293 K	Qe 313 K	Log Ce 293 K	Log Ce 313 K	Log Qe 293 K	Log Qe 313 K
5	0,513	0,562	0,748	0,699	-0,290	-0,250	-0,126	-0,156
10	1,075	1,215	1,488	1,452	0,031	0,085	0,172	0,162
15	1,815	2,032	2,198	2,335	0,259	0,308	0,342	0,368
25	3,411	3,856	3,598	3,934	0,533	0,586	0,556	0,595
50	7,658	8,578	7,057	8,070	0,884	0,933	0,849	0,907
100	19,039	22,603	13,494	16,316	1,280	1,354	1,130	1,213
150	39,204	43,369	18,466	24,272	1,593	1,637	1,266	1,385



Şekil 7.49. Kurşun iyonu için Freundlich izotermi grafiği

Şekil 7.48. ve 7.49.' da görüldüğü üzere hesaplanan korelasyon katsayılarına göre kurşun iyonu için Langmuir izoterm katsayısı 0,98 , Freundlich izotermi katsayısı 0,99 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonunun her iki izotermle de uygunluk gösterdiği saptanmıştır.

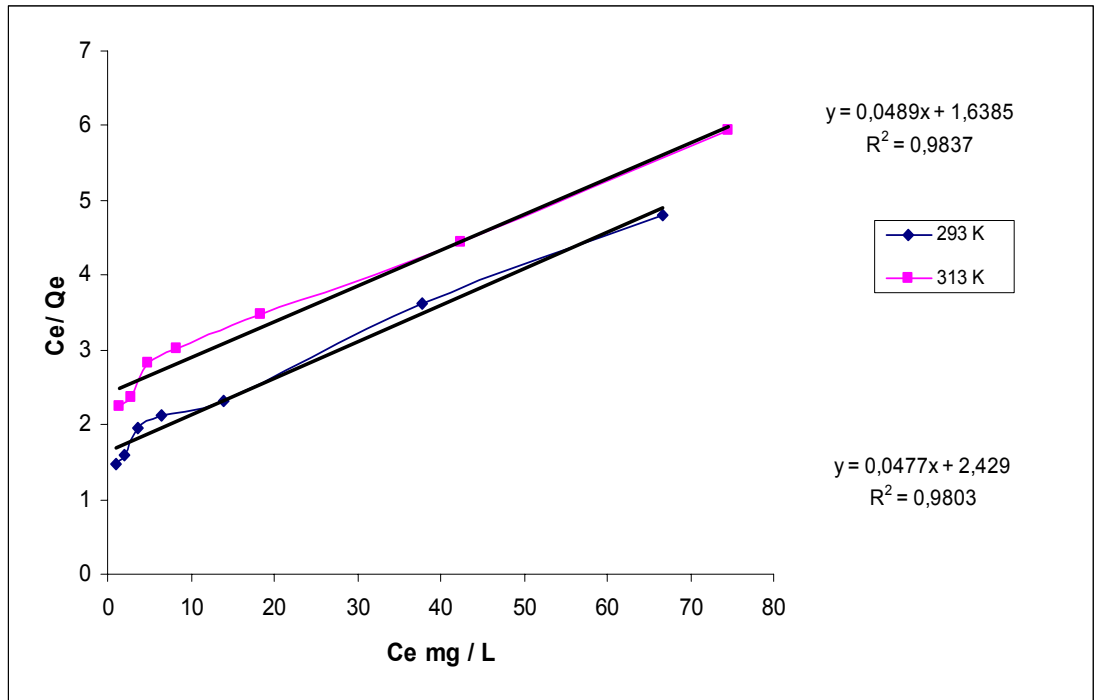
7.3.5. Çinko iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Çinko çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.31. oluşturulmuş ve Langmuir eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.50.'de verilmiştir.

$$(C_e/Q_e = 1 / K_L \cdot X_m + C_e / X_m)$$

Tablo 7.31. Çinko iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Ce mg / L 313 K	Qe 293 K	Qe 313 K	Ce / Qe 293 K	Ce / Qe 313 K
5	0,986	1,360	0,669	0,607	1,474	2,242
10	2,104	2,820	1,316	1,197	1,599	2,357
15	3,678	4,790	1,887	1,702	1,949	2,815
25	6,550	8,377	3,075	2,771	2,130	3,024
50	13,979	18,370	6,004	5,272	2,328	3,485
100	37,694	42,520	10,384	9,580	3,630	4,438
150	66,615	74,600	13,898	12,567	4,793	5,936



Şekil 7.50. Çinko iyonu için Langmuir izotermi grafiği

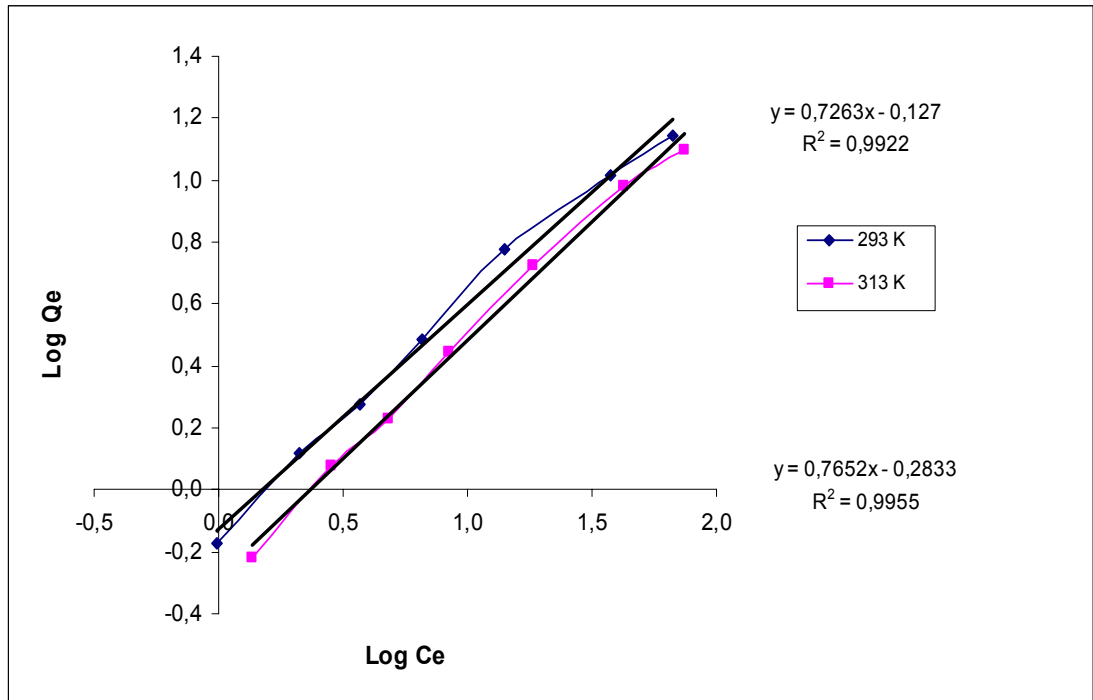
7.3.6. Çinko iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Çinko çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Freundlich eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.32. oluşturulmuş ve Freundlich eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.51.' de verilmiştir.

$$(\log Q_e = \log k + n \log C_e)$$

Tablo 7.32. Çinko iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Ce 313 K mg / L	Qe 293 K	Qe 313 K	Log Ce 293 K	Log Ce 313 K	Log Qe 293 K	Log Qe 313 K
5	0,986	1,360	0,669	0,607	-0,006	0,134	-0,175	-0,217
10	2,104	2,820	1,316	1,197	0,323	0,450	0,119	0,078
15	3,678	4,790	1,887	1,702	0,566	0,680	0,276	0,231
25	6,550	8,377	3,075	2,771	0,816	0,923	0,488	0,443
50	13,979	18,370	6,004	5,272	1,145	1,264	0,778	0,722
100	37,694	42,520	10,384	9,580	1,576	1,629	1,016	0,981
150	66,615	74,600	13,898	12,567	1,824	1,873	1,143	1,099



Şekil 7.51.Çinko iyonu için Freundlich izotermi grafiği

Şekil 7.50. ve 7.51.' de görüldüğü üzere hesaplanan korelasyon katsayılarına göre çinko iyonu için Langmuir izoterm katsayısı 0,98 , Freundlich izotermi katsayısı 0,99 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonunun her iki izotermle de uygunluk gösterdiği saptanmıştır.

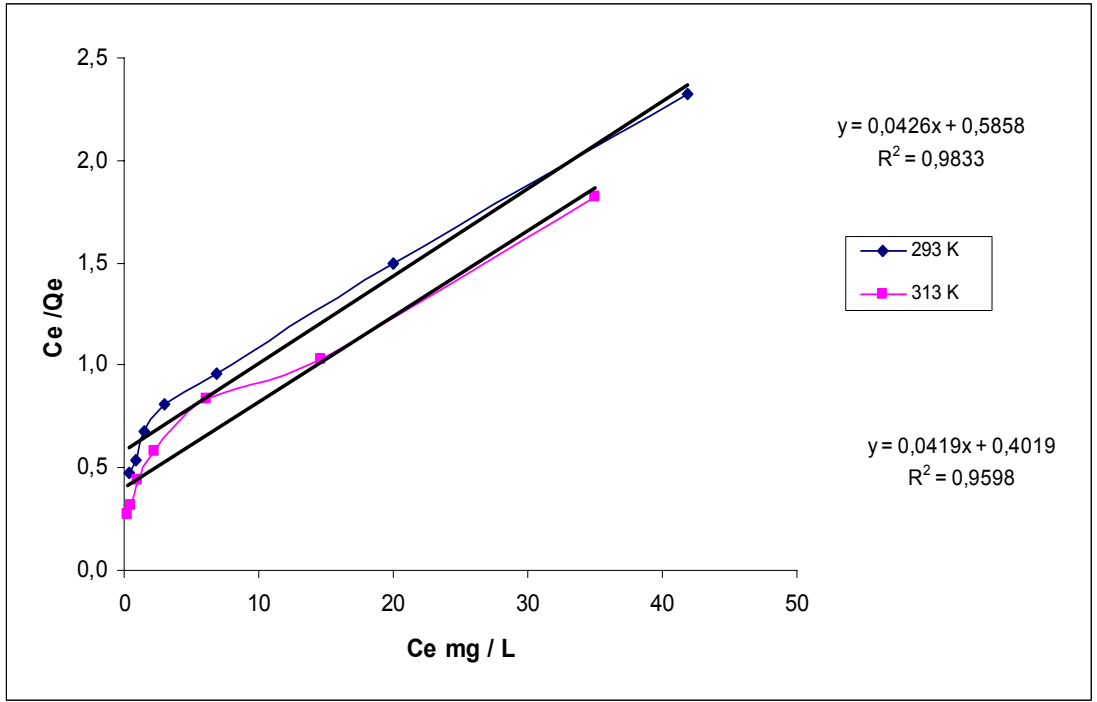
7.3.7. Nikel iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Nikel çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.33. oluşturulmuş ve Langmuir eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.52.' de verilmiştir.

$$(C_e/Q_e = 1 / K_L \cdot X_m + C_e / X_m)$$

Tablo 7.33. Nikel iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Ce mg / L 313 K	Qe 293 K	Qe 313 K	Ce / Qe 293 K	Ce / Qe 313 K
5	0,367	0,220	0,772	0,797	0,475	0,276
10	0,823	0,506	1,530	1,582	0,538	0,320
15	1,515	1,023	2,248	2,330	0,674	0,439
25	2,959	2,218	3,674	3,797	0,805	0,584
50	6,875	6,135	7,188	7,311	0,957	0,839
100	19,950	14,654	13,342	14,224	1,495	1,030
150	41,878	34,994	18,020	19,168	2,324	1,826



Şekil 7.52. Nikel iyonu için Langmuir izotermi grafiği

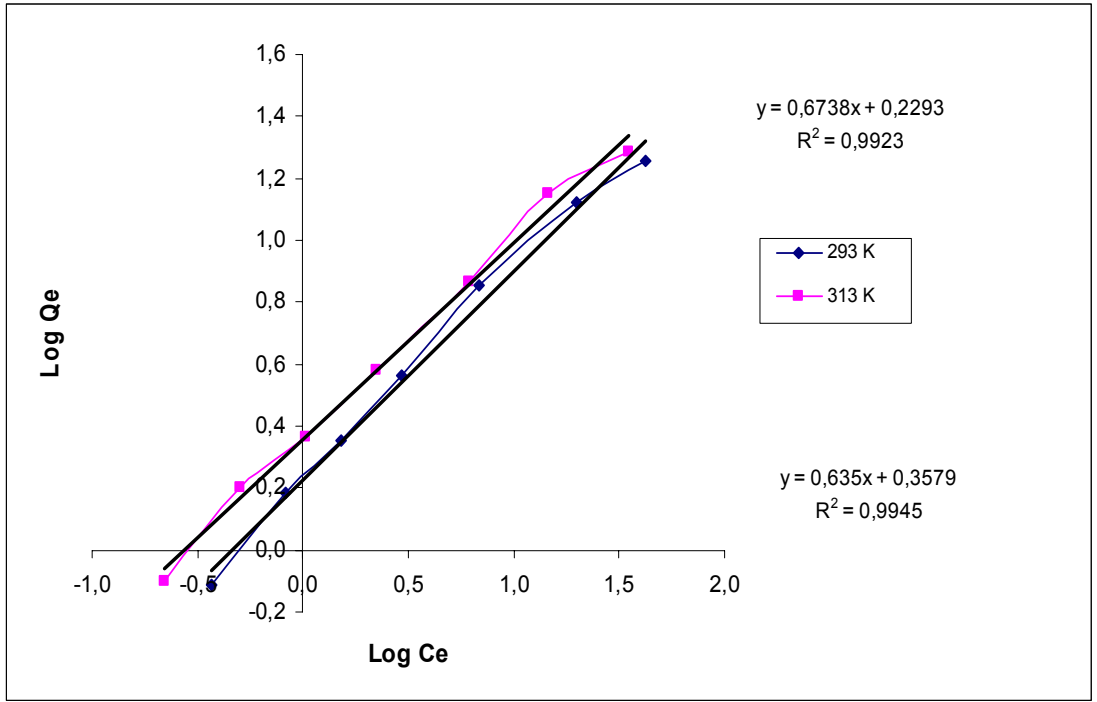
7.3.8. Nikel iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Nikel çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Freundlich eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.34. oluşturulmuş ve Freundlich eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.53.' de verilmiştir.

$$(\log Q_e = \log k + n \log C_e)$$

Tablo 7.34. Nikel iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Ce 313 K mg / L	Qe 293 K	Qe 313 K	Log Ce 293 K	Log Ce 313 K	Log Qe 293 K	Log Qe 313 K
5	0,367	0,220	0,772	0,797	-0,435	-0,658	-0,112	-0,099
10	0,823	0,506	1,530	1,582	-0,085	-0,296	0,185	0,199
15	1,515	1,023	2,248	2,330	0,180	0,010	0,352	0,367
25	2,959	2,218	3,674	3,797	0,471	0,346	0,565	0,579
50	6,875	6,135	7,188	7,311	0,837	0,788	0,857	0,864
100	19,950	14,654	13,342	14,224	1,300	1,166	1,125	1,153
150	41,878	34,994	18,020	19,168	1,622	1,544	1,256	1,283



Şekil 7.53. Nikel iyonu için Freundlich izotermi grafiği

Şekil 7.52. ve 7.53.' de görüldüğü üzere hesaplanan korelasyon katsayılarına göre nikel iyonu için Langmuir izoterm katsayısı 0,98 , Freundlich izotermi katsayısı 0,99 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonunun her iki izotermle de uygunluk gösterdiği saptanmıştır.

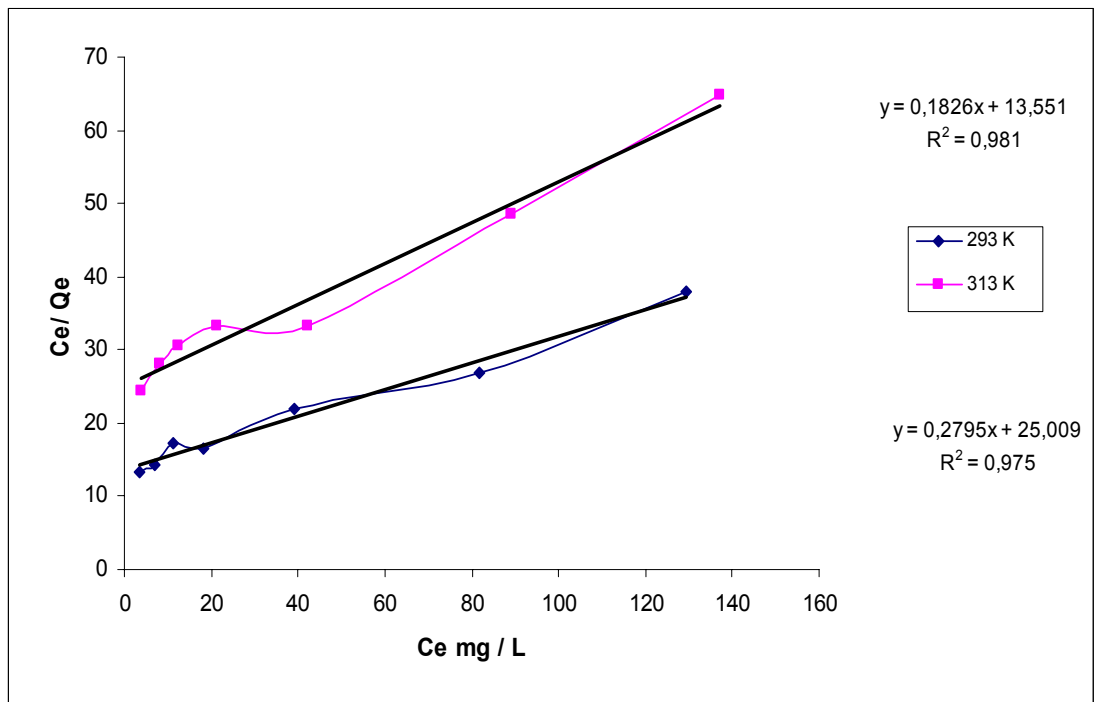
7.3.9. Krom iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Langmuir İzoterm eşitliğine uygulanması

Krom çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.35. oluşturulmuş ve Langmuir eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.54.' de verilmiştir.

$$(Ce/Qe = 1 / K_L \cdot X_m + Ce / X_m)$$

Tablo 7.35. Krom iyonu için Langmuir eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce mg / L 293 K	Ce mg / L 313 K	Qe 293 K	Qe 313 K	Ce / Qe 293 K	Ce / Qe 313 K
5	3,450	4,015	0,258	0,164	13,355	24,457
10	7,044	8,240	0,493	0,293	14,298	28,091
15	11,130	12,541	0,645	0,410	17,256	30,600
25	18,320	21,180	1,113	0,637	16,455	33,267
50	39,230	42,360	1,795	1,273	21,855	33,267
100	81,680	88,980	3,053	1,837	26,751	48,446
150	129,500	137,300	3,417	2,117	37,902	64,866



Şekil 7.54. Krom iyonu için Langmuir izotermi grafiği

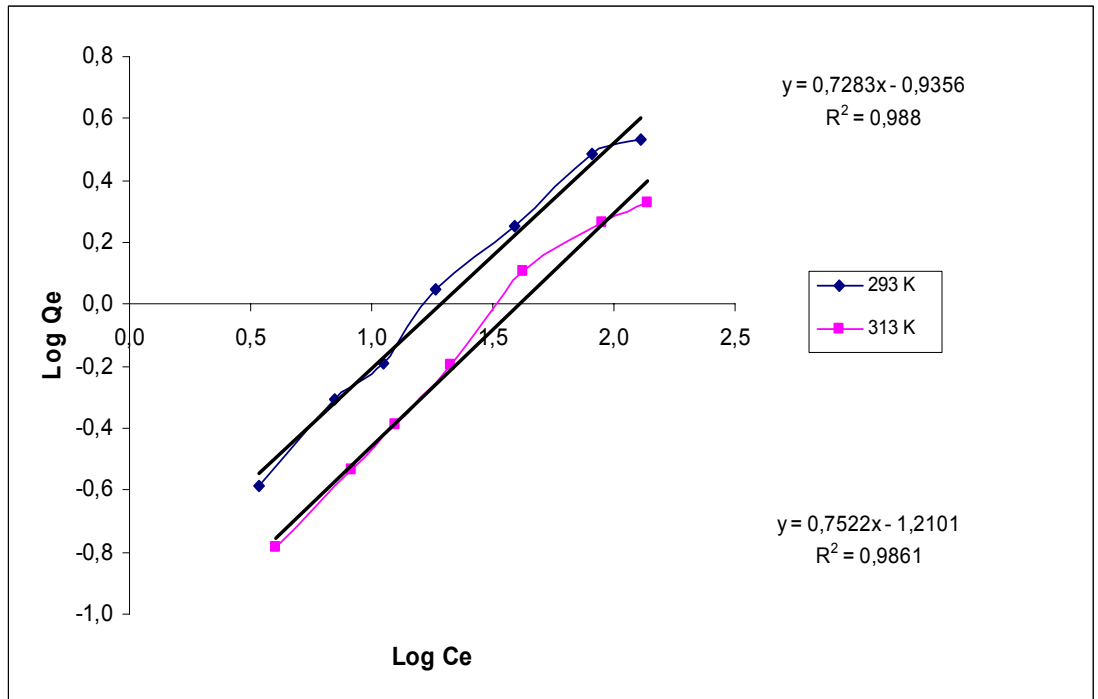
7.2.11. Krom iyonu adsorpsiyonunda Derişim ve sıcaklık etkisi sonuçlarının Freundlich İzoterm eşitliğine uygulanması

Krom çözeltilisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Freundlich eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 7.36. oluşturulmuş ve Freundlich eşitliğine bağlı grafik Şekil 7.55.' de verilmiştir.

$$(\log Q_e = \log k + n \log C_e)$$

Tablo 7.36. Krom iyonu için Freundlich eşitliği değerleri

Co mg / L	Ce 293 K mg / L	Ce 313 K mg / L	Qe 293 K	Qe 313 K	Log Ce 293 K	Log Ce 313 K	Log Qe 293 K	Log Qe 313 K
5	3,450	4,015	0,258	0,164	0,538	0,604	-0,588	-0,785
10	7,044	8,240	0,493	0,293	0,848	0,916	-0,307	-0,533
15	11,130	12,541	0,645	0,410	1,046	1,098	-0,190	-0,387
25	18,320	21,180	1,113	0,637	1,263	1,326	0,047	-0,196
50	39,230	42,360	1,795	1,273	1,594	1,627	0,254	0,105
100	81,680	88,980	3,053	1,837	1,912	1,949	0,485	0,264
150	129,500	137,300	3,417	2,117	2,112	2,138	0,534	0,326



Şekil 7.55. Krom iyonu için Freundlich izotermi grafiği

Şekil 7.54. ve 7.55.' de görüldüğü üzere hesaplanan korelasyon katsayılarına göre krom iyonu için Langmuir izoterm katsayısı 0,98 , Freundlich izotermi katsayısı 0,98 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonunun her iki izotermle de uygunluk gösterdiği saptanmıştır.

7.4. Termodinamik katsayıların hesaplanması

Öncelikle termodinamik katsayıların hesaplanması için tüm incelenen ağır metallerin Langmuir izoterminden Langmuir sabitleri hesaplandı. Her bir metal için yapılan çalışmada bu sabitler yardımıyla

$$\Delta G^0 = - R T \ln K$$

eşitliğiyle 293 ve 313 K deki serbest enerjisi hesaplandı. Yine Clasius- Clapeyron denklemi ile

$$[\ln K_2/K_1 = - \Delta H^0 / R (1 / T_2 - 1 / T_1)]$$

ile ΔH^0 hesaplandı. 293 ve 313 K deki entropiler

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

eşitliğinden yararlanarak sıcaklıkla adsorpsiyonun entropi değişimi hesaplandı. Langmuir sabitleri , ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri Tablo 7.37.' de verildi.

Tablo 7.37. Çalışılan beş farklı ağır metal için ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri, Langmuir sabitleri ve regresyon katsayıları

Hesaplanan Değerler		Bakır	Kurşun	Nikel	Çinko	Krom
X_m (mg/g)	293 K	22,371	28,169	23,474	20,449	5,476
	313 K	20,790	44,444	23,866	20,964	3,577
K (L/mg)	293 K	0,0290	0,0475	0,0727	0,0298	0,0134
	313 K	0,0400	0,0267	0,1042	0,0196	0,0111
ΔG^0 (kJ/mol)	293 K	- 18,334	- 22,395	- 20,373	- 18,436	- 15,947
	313 K	- 20,423	- 22,426	- 22,703	- 18,607	- 16,546
ΔS^0 (J / molK)	293 K	104,358	- 0,625	116,260	8,395	162,200
	313 K	104,361	- 0,487	116,270	8,403	153,700
r	293 K	0,9926	0,9969	0,9916	0,9918	0,9904
	313 K	0,9838	0,9979	0,9796	0,9901	0,9874
ΔH^0 (kJ/mol)		12,242	- 22,578	13,692	- 15,976	31,579

Değerlendirme:

- Her bir metal için sıcaklığın etkisi incelendiğinde Cu ve Ni için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi de artmış, bu da adsorpsiyonun endotermik (sıcaklık alan) olduğunu göstermektedir. Pb, Zn, Cr için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi azalmış , bu da adsorpsiyonun ekzotermik (sıcaklık veren) olduğunu göstermektedir.
- Langmuir izotermine ait max. adsorpsiyon kapasiteleri Cu^{2+} için 22,371 mg / g, Pb^{2+} için 28,169 mg / g , Ni^{2+} için 23,866 mg/g, Zn^{2+} için 20,964 mg/ g, Cr^{6+} için 5,476 mg/ g olarak hesaplanmıştır.

- Standart serbest enerjideki değişimin (ΔG^0) negatif çıkması yöntemin uygulanabilirliğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Tüm metaller için ΔG^0 değeri negatif çıkmıştır.
- ΔS^0 değerinin pozitif çıktığı metaller için kullanılan klinoptilolite olan eğilimini yansıtmaktadır. Değerler incelenirse Cu hariç tüm diğer metallerin klinoptiloliti uygun kabul ettiği fakat Cu için diğer parametrelere de bakıldığında Cu için olan adsorpsiyon veriminin gayet iyi olduğu görölmektedir.
- ΔH değerleri incelendiğinde tüm ağır metaller için sonuçların 40 kJ/mol sınırının altında olduğu, bu nedenle adsorpsiyon türünün fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılması gerektiği tespit edilmiştir.

7.4.1. Freundlich Katsayılarının Hesaplanması

Her bir ağır metal için çizilen Freundlich grafikleri incelenerek eğim ve kesim noktaları hesaplanarak aşığıdaki Tablo 7.38 oluşturulmuştur.

Tablo 7.38. Freundlich sabitleri ve regresyon katsayıları

Adsorbat		Bakır	Kurşun	Nikel	Çinko	Krom
n	293 K	0,7300	0,7500	0,6738	0,7263	0,7283
	313 K	0,6800	0,8200	0,6350	0,7652	0,7522
k	293 K	-0,1060	0,1388	0,2293	-0,1270	-0,9356
	313 K	0,0018	0,0939	0,3579	-0,2833	- 1,2101
r	293 K	0,9971	0,9966	0,9961	0,9960	0,9939
	313 K	0,9955	0,9979	0,9972	0,9977	0,9930

Freundlich ile ilgili sabitler incelendiğinde k değeriyle ağır metallerle klinoptilolit arasında oluşan afiniteyle ilgili bir ilişki söz konusu olduğuna karar verilmiştir. Çünkü en çok adsorplanan metallerin sıralamasıyla, k değerlerinin seçicilik sıralaması benzerdir. Buna göre ilgi $Ni > Pb > Cu > Zn > Cr$ sıralamasıdır.

n değerinin ise yzey doğunluk değeriyle ilişkili olduğu dūřunlmektedir. r katsayısında yakalanan 0,99 regrasyon katsayısı ise beklenen bir sonuğtur. nkū sıvı zeltelerde adsorpsiyon mekanizması en fazla Freundlich izotermine uygunluk gōstermektedir. Literatūr bilgileri de bunu onaylamaktadır. Langmuir ' e olan 0,98' lik regrasyon katsayısı ise diğer parametrelerin hesaplanmasıyla ilgili ışık tutmaktadır. Bu nedenle hem Langmuir ' e hem de Freundlich e uyması istenen ideal bir şarttır. Ve bize incelediğimiz olayın bir Fiziksel Adsorpsiyon olduğunu gōstermektedir.

7.5. Kolon Deney Sonuçları

Kolon dūzeneđinde yapılan çalışmalar iki farklı tūr numune uygulamasıyla yapılmıştır. Kolonda ilk ōnce karma sentetik numune çalışmaları yapılmış daha sonra otoyol fabrikasına ait giriş suyunda denemeler yapılmıştır. Kolon denemelerinde kesikli deneyler sonucunda belirlenen pH, kinoptilolit miktarı, aktivasyon tūrū, optimum bekleme sūresine gōre, belirlenen zaman aralıklarında numune alınarak en iyi giderim verimine ulaşılan zaman ve kolon rejenerasyonuna ne zaman ihtiyaç duyulacağı ile ilgili belirlemeler yapılmaya çalışılmıştır.

7.5.1. Karma sentetik numune alışmaları

Kesikli deney çalışmaları sonunda klinoptilolit miktarı 6 gr/ L , pH aralığı 7-8 , aktivasyon tūrū A tipi aktivasyon, çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı (20⁰C), derişim 10 mg / L, bekleme sūresi 45 dk olarak tespit edilmiş ve bu değerlere uygunluk açısından, hazırlanan kolona karma (Cu,Pb,Ni,Zn,Cr) ağır metal sentetik numunesi için A tipi aktive edilmiş adsorbent doldurulmuş hazırlanan numunenin pH değeri 7-8 aralığında çalışılmış , peristaltik pompa ile debi ayarı manuel olarak yapılmış ve doğunluk noktasına kadar deneme çalışmalarına devam edilmiştir. Yaklaşık olarak debi 20 mL / dk olarak tespit edilmiştir. Deney verileri oluştururken kolonun gerçek hayata uygulamasında gūnde 8 saat çalıştırılacağı dūřunūlerek(fabrikalarda çalışma sūresi olarak) veri setleri 8 saatlik oluşturulmuştur. Her bir saatlik zaman zarfında her 10 dakika da bir numune alınarak ōlm verileri oluşturulmuştur.

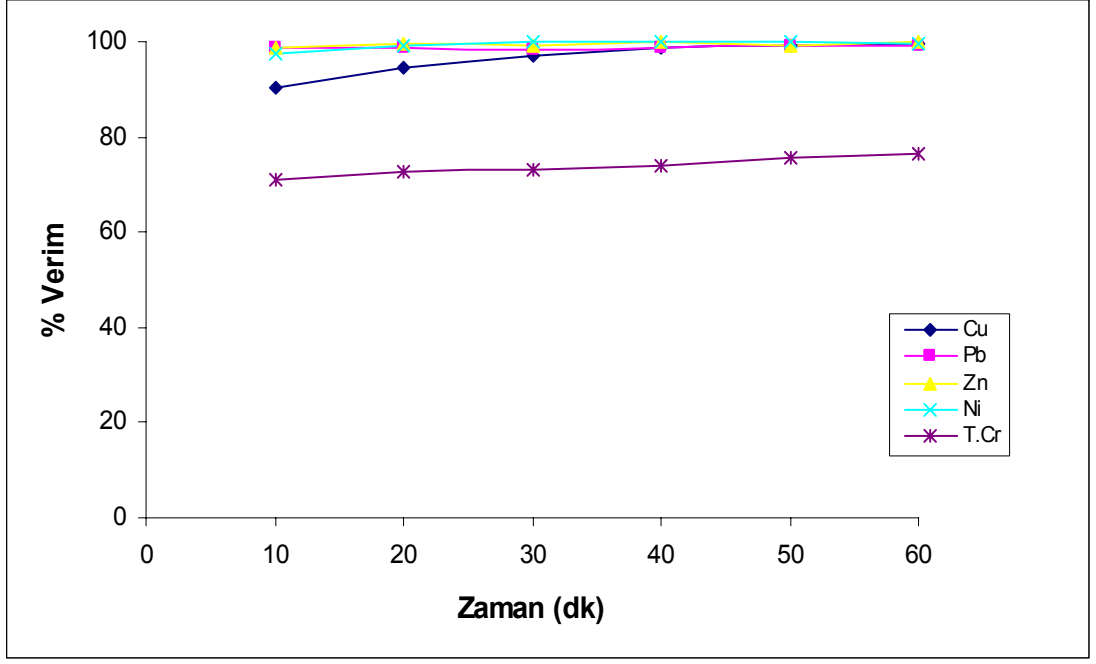
Tablo 7.39. Kolondan geçirilen sentetik numunenin derişim değerleri ve % verimleri (Co = 10 mg / L)

Numune Grubu	Numune alınma zamanı	C _e (Cu)	C _e (Pb)	C _e (Zn)	C _e (Ni)	C _e (Cr)	% Verim Cu	% Verim Pb	% Verim Zn	% Verim Ni	% Verim Cr
1. GRUP	10.dk	0,982	0,108	0,119	0,262	2,897	90,18	98,92	98,81	97,38	71,03
	20.dk	0,544	0,142	0,039	0,072	2,745	94,56	98,58	99,61	99,28	72,55
	30.dk	0,281	0,154	0,098	0,021	2,691	97,19	98,46	99,02	99,79	73,09
	40.dk	0,146	0,131	0,021	0,003	2,59	98,54	98,69	99,79	99,97	74,1
	50.dk	0,097	0,085	0,087	0,006	2,441	99,03	99,15	99,13	99,94	75,59
	60.dk	0,059	0,079	0,014	0,035	2,36	99,41	99,21	99,86	99,65	76,4
2. GRUP	10.dk	0,785	0,174	0,085	0,011	3,429	92,15	98,26	99,15	99,89	65,71
	20.dk	0,467	0,152	0,063	0,007	3,287	95,33	98,48	99,37	99,93	67,13
	30.dk	0,359	0,112	0,015	0,035	3,155	96,41	98,88	99,85	99,65	68,45
	40.dk	0,211	0,175	0,071	0,039	3,096	97,89	98,25	99,29	99,61	69,04
	50.dk	0,165	0,176	0,042	0,025	3,048	98,35	98,24	99,58	99,75	69,52
	60.dk	0,077	0,207	0,038	0,076	2,999	99,23	97,93	99,62	99,24	70,01
3. GRUP	10.dk	0,615	0,147	0,046	0,061	4,852	93,85	98,53	99,54	99,39	51,48
	20.dk	0,482	0,129	0,058	0,072	4,569	95,18	98,71	99,42	99,28	54,31
	30.dk	0,214	0,118	0,055	0,077	4,631	97,86	98,82	99,45	99,23	53,69
	40.dk	0,139	0,054	0,051	0,081	4,429	98,61	99,46	99,49	99,19	55,71
	50.dk	0,091	0,037	0,039	0,065	4,181	99,09	99,63	99,61	99,35	58,19
	60.dk	0,088	0,045	0,047	0,034	4,324	99,12	99,55	99,53	99,66	56,76
4. GRUP	10.dk	0,102	0,361	0,547	0,147	5,987	98,98	96,39	94,53	98,53	40,13
	20.dk	0,086	0,254	0,423	0,125	6,014	99,14	97,46	95,77	98,75	39,86
	30.dk	0,045	0,201	0,356	0,114	5,587	99,55	97,99	96,44	98,86	44,13
	40.dk	0,032	0,168	0,404	0,106	5,961	99,68	98,32	95,96	98,94	40,39
	50.dk	0,028	0,12	0,391	0,117	6,16	99,72	98,8	96,09	98,83	38,4
	60.dk	0,019	0,081	0,425	0,103	6,357	99,81	99,19	95,75	98,97	36,43
5. GRUP	10.dk	1,128	0,675	0,841	0,258	8,887	88,72	93,25	91,59	97,42	11,13
	20.dk	0,971	0,541	0,769	0,269	8,645	90,29	94,59	92,31	97,31	13,55
	30.dk	0,875	0,329	0,666	0,274	8,254	91,25	96,71	93,34	97,26	17,46
	40.dk	0,644	0,278	0,596	0,278	8,301	93,56	97,22	94,04	97,22	16,99
	50.dk	0,594	0,303	0,603	0,299	8,145	94,06	96,97	93,97	97,01	18,55
	60.dk	0,433	0,419	0,642	0,285	8,065	95,67	95,81	93,58	97,15	19,35
6. GRUP	10.dk	1,58	0,921	1,239	0,589	9,102	84,2	90,79	87,61	94,11	8,98
	20.dk	1,34	0,844	1,148	0,487	9,254	86,6	91,56	88,52	95,13	7,46
	30.dk	1,003	0,769	1,136	0,512	8,965	89,97	92,31	88,64	94,88	10,35
	40.dk	0,973	0,906	1,398	0,569	9,117	90,27	90,94	86,02	94,31	8,83
	50.dk	0,899	0,745	1,554	0,547	9,164	91,01	92,55	84,46	94,53	8,36
	60.dk	0,842	0,963	1,889	0,533	9,347	91,58	90,37	81,11	94,67	6,53
7. GRUP	10.dk	2,781	1,231	2,491	0,872	9,941	72,19	87,69	75,09	91,28	0,59
	20.dk	2,569	1,056	2,157	0,744	10	74,31	89,44	78,43	92,56	0
	30.dk	1,973	1,197	2,361	0,801	10	80,27	88,03	76,39	91,99	0
	40.dk	1,821	1,287	1,987	0,845	10	81,79	87,13	80,13	91,55	0
	50.dk	2,345	1,369	2,478	0,792	10	76,55	86,31	75,22	92,08	0
	60.dk	3,572	1,128	2,497	0,788	10	64,28	88,72	75,03	92,12	0
8. GRUP	10.dk	3,213	1,238	2,547	0,963	10	57,87	75,13	56,1	90,37	0
	20.dk	3,104	1,356	2,604	0,902	10	59,96	74,31	57,69	90,98	0
	30.dk	3,145	1,657	2,687	0,948	10	61,74	78,58	48,87	90,52	0
	40.dk	3,201	1,712	2,874	1,023	10	51,01	71,31	48,53	89,77	0
	50.dk	3,212	1,733	2,896	0,991	10	49,86	79,86	48,39	90,09	0
	60.dk	3,004	1,999	3,012	1,045	10	50,3	80,01	43,06	89,55	0

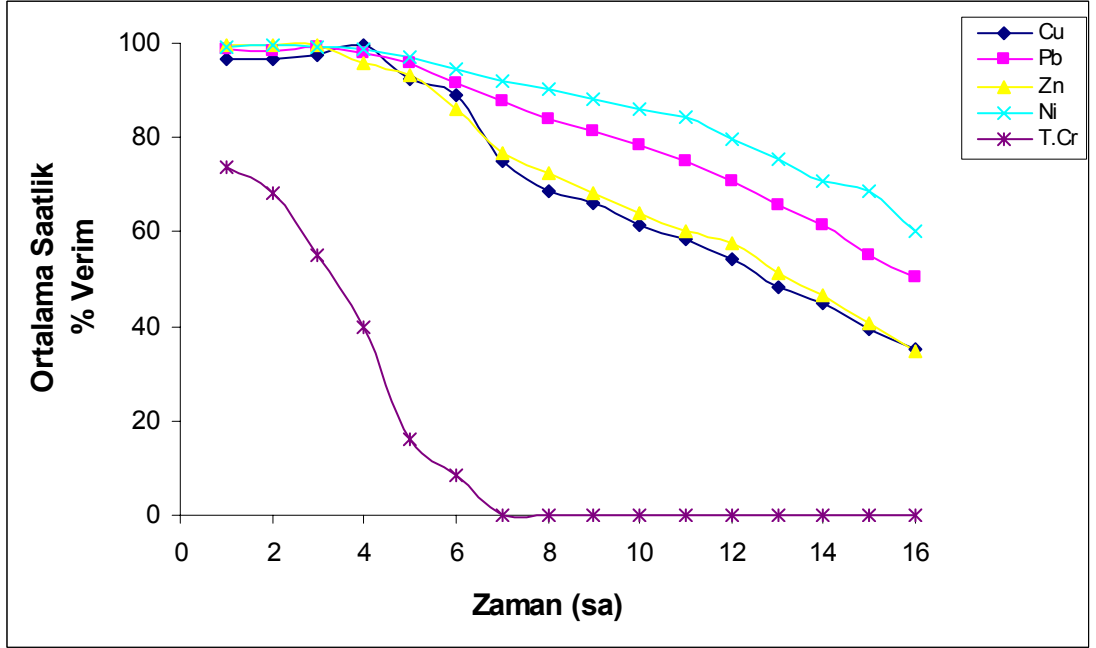
Tablo 7.40. Kolondan geçirilen sentetik ağır metal numunesinin saatlik ortalama % verimi

Numune Temas Zamanı	Ortalama % Verim Cu (saatlik)	Ortalama % Verim Pb (saatlik)	Ortalama % Verim Zn (saatlik)	Ortalama % Verim Ni (saatlik)	Ortalama % Verim Cr (saatlik)
1. saat	96,48	98,83	99,37	99,33	73,79
2. saat	96,56	98,34	99,47	99,67	68,31
3. saat	97,29	99,11	99,50	99,35	55,02
4. saat	99,48	98,02	95,75	98,81	39,89
5. saat	92,25	95,75	93,13	97,22	16,17
6. saat	88,93	91,42	86,06	94,60	8,41
7. saat	74,89	87,88	76,71	91,93	0,00
8. saat	68,53	83,84	72,33	90,21	0,00
9. saat	66,10	81,36	68,21	88,25	0,00
10. saat	61,32	78,55	63,88	86,01	0,00
11. saat	58,54	74,99	60,25	84,32	0,00
12. saat	54,33	70,60	57,49	79,80	0,00
13. saat	48,25	65,75	51,13	75,60	0,00
14. saat	44,85	61,34	46,50	70,89	0,00
15. saat	39,38	55,26	40,69	68,75	0,00
16. saat	35,10	50,45	34,56	60,34	0,00

Kolon çalışmasına 16. saatten sonrada $C_o = C_e$ oluncaya kadar deneylere devam edilmiştir. Tam doygunluk değerine karma sentetik numunede Cu ve Zn için 21. saat sonunda , Pb için 25. saatin sonunda, Ni içinse 27. saatin sonunda varılmıştır. Cr için Tablo 7.40'da görüldüğü üzere 6. saatte doygunluğa ulaşılmıştır.



Şekil 7.56. Kolondan geçirilen karma sentetik numunenin ilk bir saat içinde gösterdiği verim grafiği



Şekil 7.57. Kolondan geçirilen karma sentetik numunenin iki günlük çalışma periyodunda (16 saat) gösterdiği verim grafiği

7.5.2. Otoyol Fabrikasına ait arıtma giriş numunesiyle yapılan çalışmalar

Otoyol Fabrikasından alınan giriş suyu numunesiyle çalışma yapmadan önce numunenin toplam analizleri yapılmış ve kolona olumsuz etki yapmaması için önişlemeden geçirilerek (süzülerek) deneye hazırlanmıştır. Deneyler sonucunda çalışmanın bazını oluşturan beş ağır metalin derişim değerleri sırasıyla Cu^{2+} : 15,28 , Pb^{2+} : 9,45 , Zn^{2+} : 7,69 , Ni^{2+} : 10,18 ve Toplam Cr : 13,51 mg/ L olarak tespit edilmiştir. Atıksuyun pH değeri 7,28 olduğundan bir ön çalışma yapılmamıştır. Kolon deney çalışması oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kolon düzeneğine A tipi aktive edilmiş adsorbent doldurulmuş ,atıksuyun debi ayarı manuel olarak yapılmış ve doyunluk noktasına kadar deneme çalışmalarına devam edilmiştir. Yaklaşık olarak debi 20 mL / dk olarak tespit edilmiştir. Deney verileri oluşturulurken kolonun gerçek hayata uygulamasında günde 8 saat çalıştırılacağı düşünülerek veri setleri 8 saatlik yapılmıştır. İlk 8 saat için saatlik zaman zarfında her 10 dakika da bir numune alınarak ölçüm verileri oluşturulmuştur. 8. saatten sonra ölçümler saat bazında devam etmiştir.

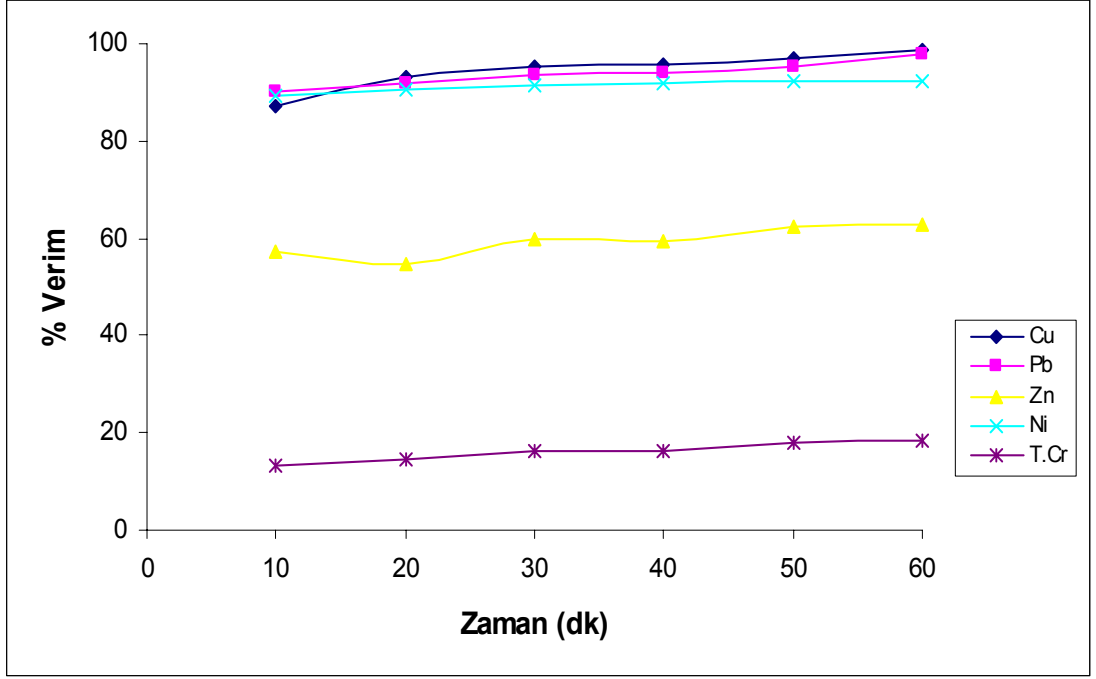
Tablo 7.41. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin derişim değerleri ve % verimleri
(Co = Cu⁺² : 15.28 , Pb⁺² : 9.45 , Zn⁺² : 7.69 , Ni : 10.18 ve Cr : 13.51 mg/ L)

Numune Grubu	Numune alınma zamanı	C _e (Cu)	C _e (Pb)	C _e (Zn)	C _e (Ni)	C _e (Cr)	% Verim Cu	% Verim Pb	% Verim Zn	% Verim Ni	% Verim Cr
1. GRUP	10.dk	1,882	0,961	3,281	1,077	11,697	87,09	89,98	57,32	89,23	13,34
	20.dk	0,944	0,776	3,492	0,948	11,564	93,18	91,94	54,57	90,52	14,33
	30.dk	0,641	0,631	3,087	0,855	11,324	95,15	93,48	59,84	91,45	16,10
	40.dk	0,532	0,582	3,134	0,801	11,287	95,86	94,00	59,23	91,99	16,38
	50.dk	0,369	0,447	2,893	0,749	11,101	96,92	95,43	62,36	92,51	17,75
	60.dk	0,102	0,207	2,85	0,755	11,009	98,66	97,98	62,92	92,45	18,43
2. GRUP	10.dk	0,098	0,201	2,556	0,683	10,954	98,68	98,04	66,74	93,17	18,84
	20.dk	0,085	0,178	2,748	0,613	10,369	98,77	98,28	64,25	93,87	23,17
	30.dk	0,077	0,167	2,547	0,555	10,217	98,82	98,40	66,86	94,45	24,29
	40.dk	0,069	0,148	2,054	0,546	10,008	98,87	98,60	73,27	94,54	25,84
	50.dk	0,063	0,142	1,758	0,521	9,756	98,91	98,66	77,12	94,79	27,71
	60.dk	0,061	0,134	1,702	0,433	9,884	98,92	98,75	77,84	95,67	26,76
3. GRUP	10.dk	0,059	0,121	1,698	0,419	10,313	98,94	98,89	77,90	95,81	23,58
	20.dk	0,055	0,121	1,66	0,339	10,412	98,96	98,89	78,39	96,61	22,85
	30.dk	0,052	0,114	1,566	0,264	10,555	98,98	98,96	79,61	97,36	21,79
	40.dk	0,051	0,098	1,543	0,227	10,631	98,99	99,13	79,91	97,73	21,23
	50.dk	0,061	0,083	1,512	0,214	10,724	98,92	99,29	80,31	97,86	20,54
	60.dk	0,063	0,074	1,324	0,209	10,923	98,91	99,39	82,76	97,91	19,07
4. GRUP	10.dk	0,064	0,071	1,259	0,185	10,994	98,90	99,42	83,60	98,15	18,54
	20.dk	0,066	0,062	1,13	0,177	11,025	98,89	99,51	85,28	98,23	18,32
	30.dk	0,065	0,045	1,081	0,163	11,036	98,90	99,69	85,92	98,37	18,23
	40.dk	0,066	0,042	0,944	0,158	11,044	98,89	99,72	87,70	98,42	18,17
	50.dk	0,064	0,041	0,765	0,222	11,125	98,90	99,74	90,03	97,78	17,58
	60.dk	0,071	0,039	0,801	0,268	11,278	98,86	99,76	89,56	97,32	16,44
5. GRUP	10.dk	0,102	0,025	0,608	0,315	11,369	98,66	99,91	92,07	96,85	15,77
	20.dk	0,121	0,021	0,616	0,324	11,879	98,53	99,95	91,96	96,76	12,00
	30.dk	0,123	0,019	0,597	0,336	12,145	98,52	99,97	92,21	96,64	10,03
	40.dk	0,135	0,045	0,667	0,333	12,134	98,44	99,69	91,30	96,67	10,11
	50.dk	0,133	0,047	0,705	0,378	12,365	98,46	99,67	90,81	96,22	8,40
	60.dk	0,138	0,055	0,779	0,521	12,821	98,42	99,59	89,84	94,79	5,02
6. GRUP	10.dk	0,144	0,058	0,808	0,779	12,945	98,38	99,56	89,47	92,21	4,11
	20.dk	0,145	0,061	0,856	0,793	13,001	98,38	99,52	88,84	92,07	3,69
	30.dk	0,149	0,068	0,879	0,813	13,214	98,35	99,45	88,54	91,87	2,12
	40.dk	0,148	0,087	0,954	0,849	13,257	98,36	99,25	87,57	91,51	1,80
	50.dk	0,155	0,091	0,966	0,887	13,444	98,31	99,21	87,41	91,13	0,41
	60.dk	0,151	0,099	0,978	0,901	13,452	98,34	99,12	87,26	90,99	0,36
7. GRUP	10.dk	0,287	0,099	0,991	0,927	13,5	97,45	99,12	87,09	90,73	0,00
	20.dk	0,361	0,102	1,028	0,998	13,5	96,97	99,09	86,61	90,02	0,00
	30.dk	0,401	0,111	1,046	1,023	13,5	96,71	98,99	86,37	89,77	0,00
	40.dk	0,447	0,133	1,104	1,114	13,5	96,41	98,76	85,62	88,86	0,00
	50.dk	0,498	0,175	1,119	1,247	13,5	96,08	98,32	85,42	87,53	0,00
	60.dk	0,521	0,18	1,239	1,358	13,5	95,93	98,26	83,86	86,42	0,00
8. GRUP	10.dk	0,644	0,197	1,583	1,497	13,5	95,13	98,08	79,39	85,03	0,00
	20.dk	0,688	0,221	1,697	1,602	13,5	94,85	97,83	77,91	83,98	0,00
	30.dk	0,755	0,239	1,788	2,301	13,5	94,41	97,64	76,73	76,99	0,00
	40.dk	0,877	0,289	1,909	2,647	13,5	93,62	97,11	75,15	73,53	0,00
	50.dk	0,956	0,314	2,014	2,999	13,5	93,11	96,84	73,79	70,01	0,00
	60.dk	1,577	0,478	2,316	3,857	13,5	89,07	95,10	69,86	61,43	0,00

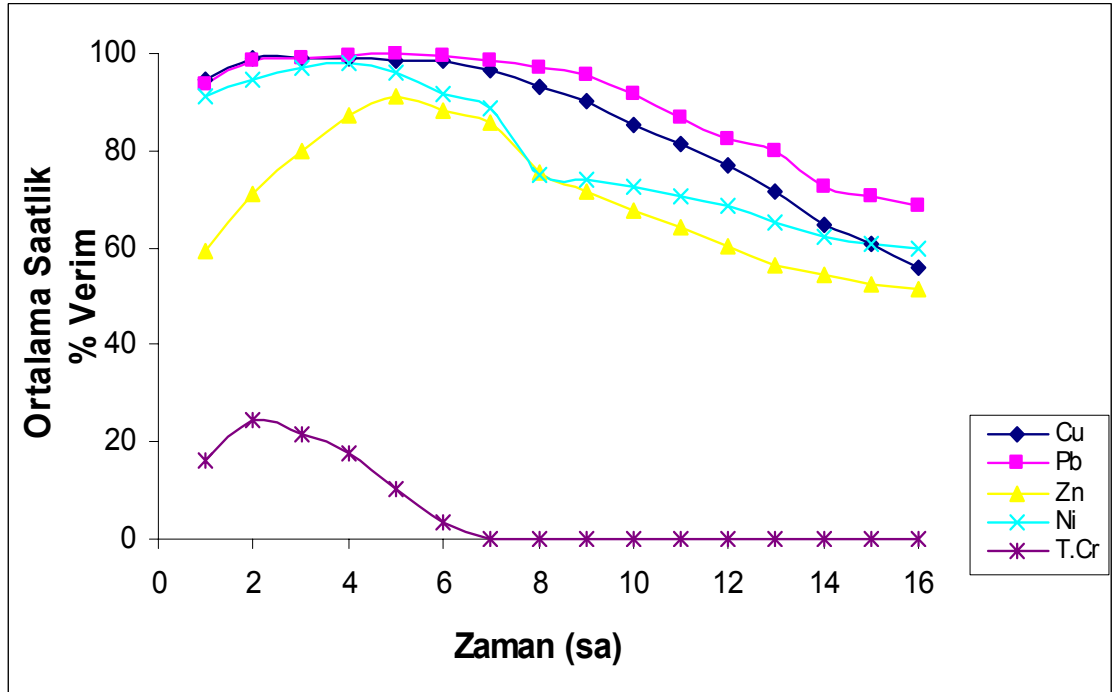
Tablo 7.42. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin saatlik ortalama % verimi

Numune Temas Zamani	Ortalama % Verim Cu (saatlik)	Ortalama % Verim Pb (saatlik)	Ortalama % Verim Zn (saatlik)	Ortalama % Verim Ni (saatlik)	Ortalama % Verim Cr(saatlik)
1. saat	94,48	93,80	59,37	91,36	16,06
2. saat	98,83	98,46	71,01	94,42	24,43
3. saat	98,95	99,09	79,81	97,21	21,51
4. saat	98,89	99,64	87,01	98,05	17,88
5. saat	98,51	99,80	91,36	96,32	10,22
6. saat	98,35	99,35	88,18	91,63	3,35
7. saat	96,60	98,76	85,83	88,89	0,00
8. saat	93,36	97,10	75,47	75,16	0,00
9. saat	90,24	95,60	71,59	74,25	0,00
10. saat	85,50	91,48	67,75	72,58	0,00
11. saat	81,44	86,90	64,32	70,60	0,00
12. saat	76,94	82,50	60,25	68,42	0,00
13. saat	71,53	79,90	56,40	65,37	0,00
14. saat	64,69	72,39	54,47	62,34	0,00
15. saat	60,87	70,45	52,30	60,89	0,00
16. saat	55,67	68,50	51,56	59,90	0,00

Kolon çalışmasına 16. saatten sonra da devam edilmiş ve $C_o = C_e$ oluncaya kadar deneyler sürdürülmüştür. Tam doygunluk değerlerine, Otoyol Fabrikası Giriş suyunda Cu için 25.saat, Pb için 28. saat sonunda , Zn ve Ni içinse 24. saatin sonunda varılmıştır. Cr içinse Tablo 7.42.' de görüldüğü üzere 6. saatte doygunluğa ulaşılmıştır.

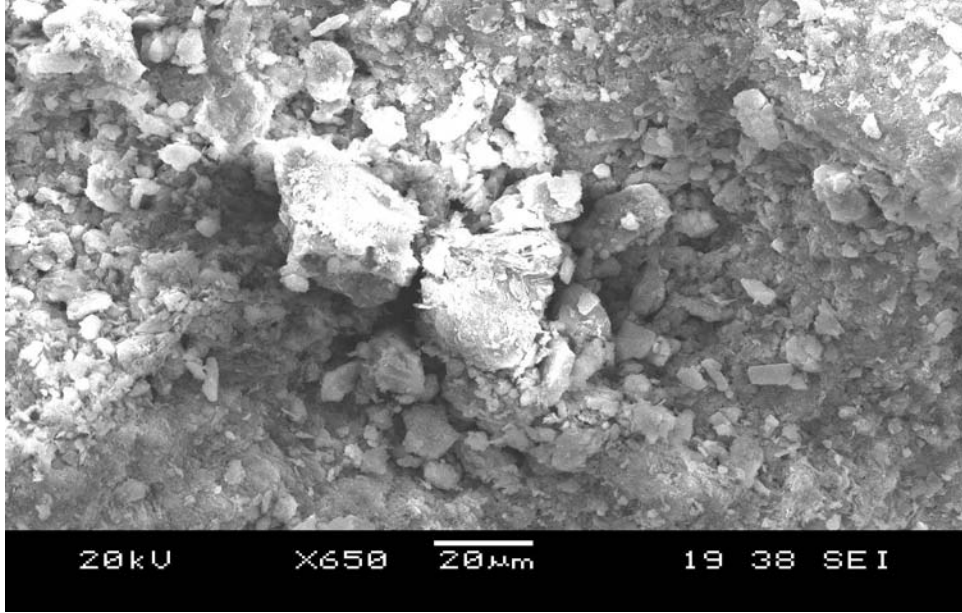


Şekil 7.58. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin ilk bir saat içinde gösterdiği verim grafiği

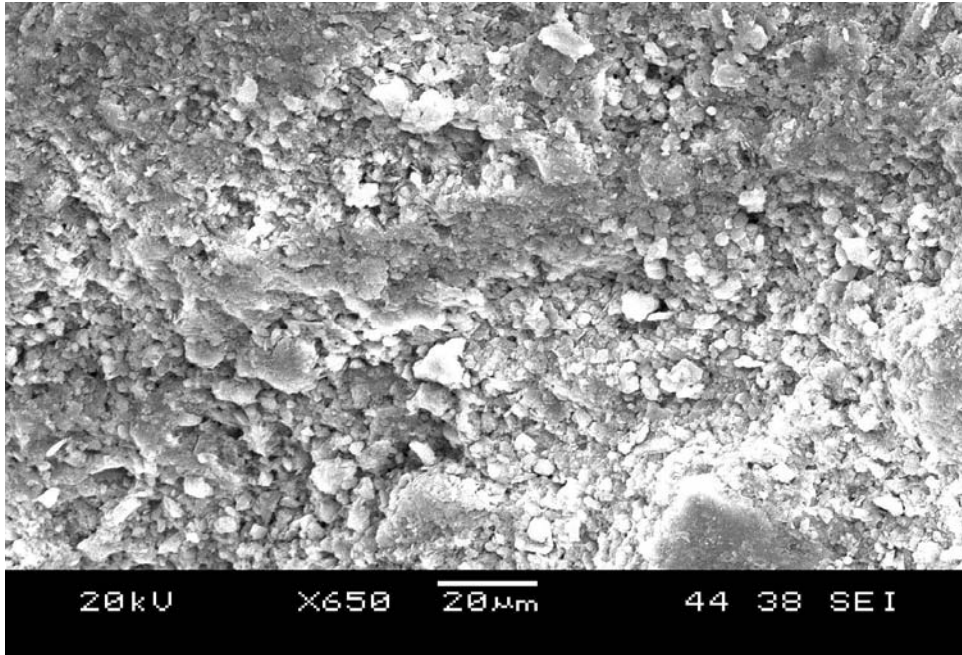


Şekil 7.59. Kolondan geçirilen Otoyol Giriş Numunesinin iki günlük (16 saat) içinde gösterdiği ortalama verim grafiği

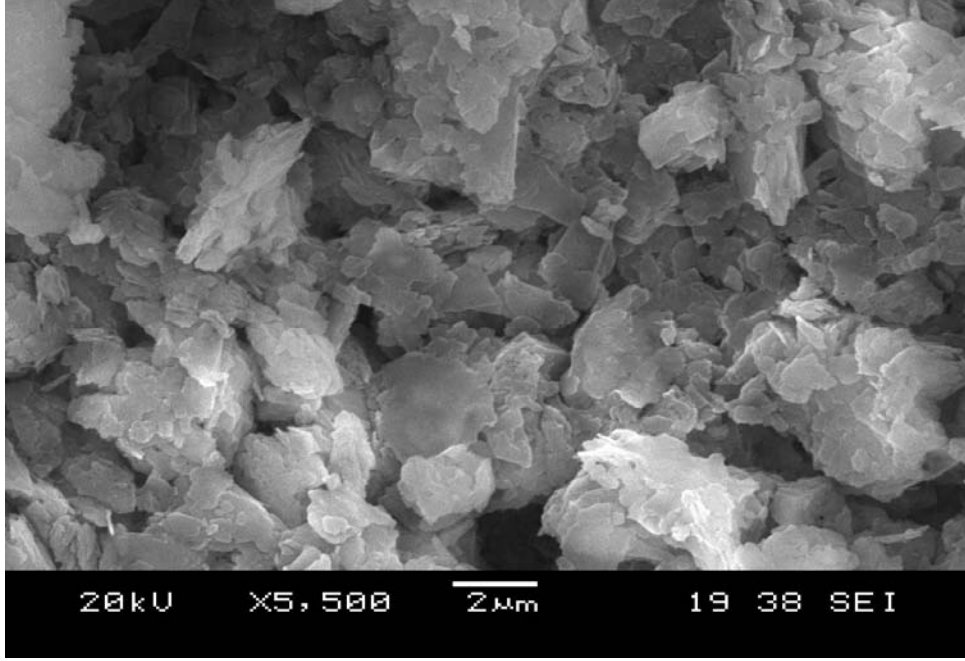
Yapılan kolon çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçların görsel olarak da kabul görmesi açısından kolonda kullanılan A tipi aktive edilmiş klinoptilolit in ağır metalden geçirilmeden önce ve sonraki durumlarının SEM fotoğrafları alınmıştır.



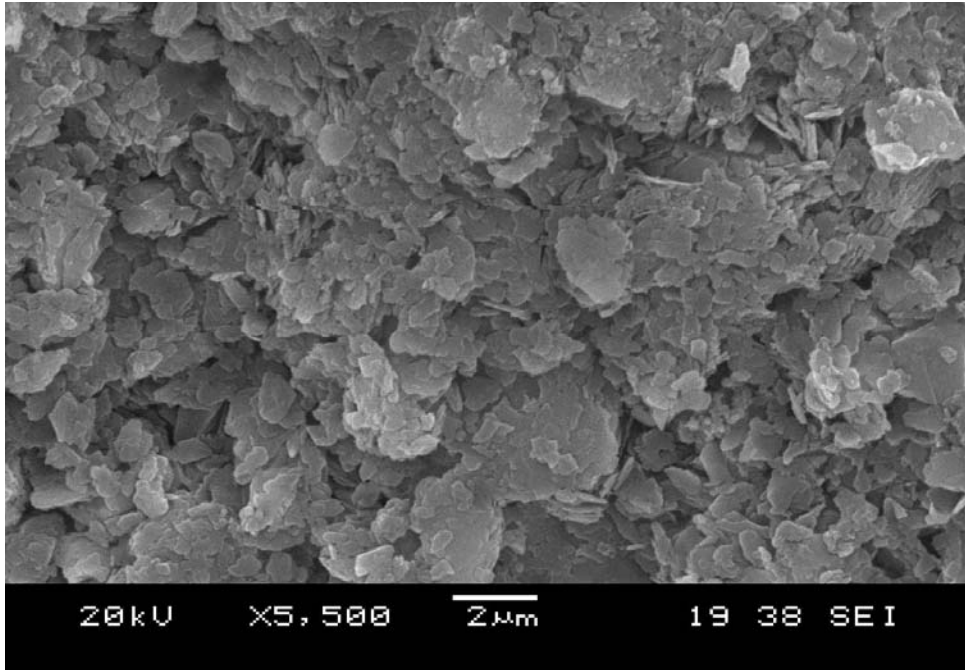
şekil 7.60. A tipi klinoptilolit in 20 μm den görünümü



şekil 7.61. Ağır metalle muamele edilmiş A tipi klinoptilolit in 20μm den görünümü



Şekil 7.62. A tipi klinoptilolitin 2 μm den görünümü



Şekil 7.63. Ağır metalle muamele edilmiş A tipi klinoptilolitin 2 μm den görünümü

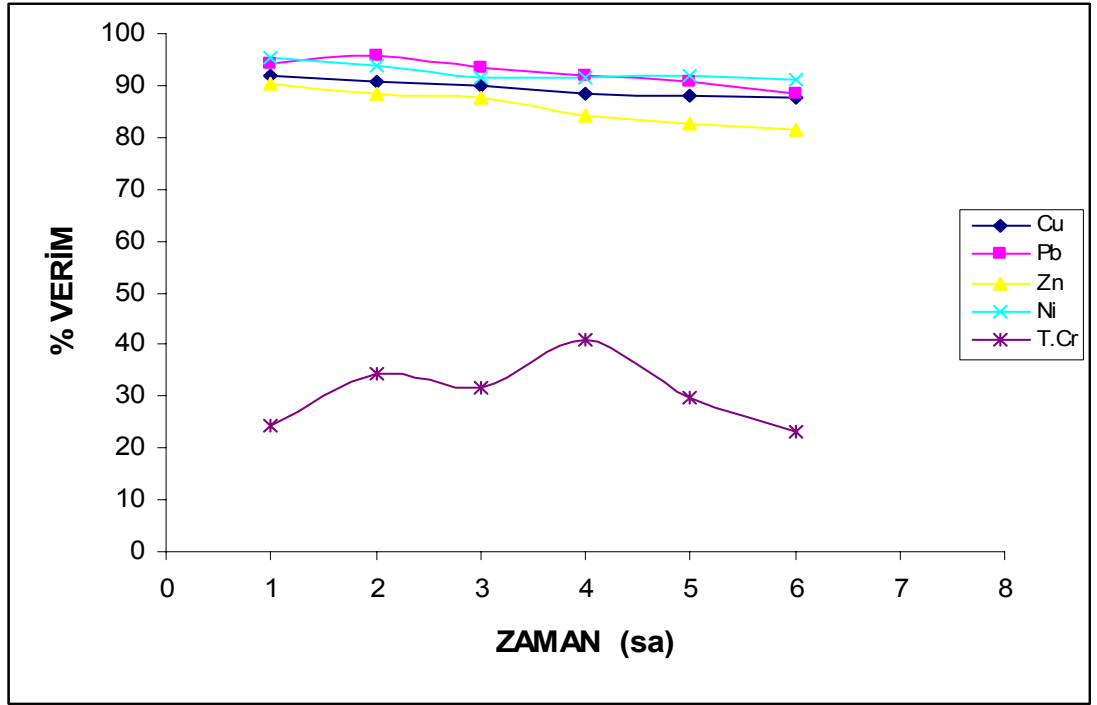
7. 5. 3. Rejenerasyon çalışmaları

Rejenerasyon yapmak istediğimiz kolon için asit ya da NaCl seçimi yapmak için aktivasyon çalışmaları göz önüne alınarak ve Zamzow ve Murphy (1992) tarafından klinoptilolitlerin rejenerasyonunda önerilen deneysel şartlar dikkate alınarak rejenerasyon şartları oluşturulmuştur. Rejenerasyon da bir iyon değiştirme prosesi olarak düşünülürse klinoptilolit açısından ya H^+ iyonları ya da Na^+ iyonlarının değişimi söz konusudur. Elimizdeki verilere ve literatür bilgilerine göre materyalimize NaCl ile rejenerasyon daha uygun bulunmuştur. 0.5 M lık NaCl çözeltisi hazırlanmış, kolon yüzeyinde olduğu belirli derişimdaki ağır metaller kolon yıkama çözeltisine geçinceye kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Rejenerasyon işleminden sonra klinoptilolit, Cl^- iyonları giderilene kadar saf su ile yıkanmış ve yeniden kullanılırsa verimde ne kadar azalma olacağı tespit edilmeye çalışılmıştır.

Yeniden kullanma amacıyla rejeneredilen klinoptilolit tekrar kolona konulmuş ve diğer deney şartlarına bağlı kalınarak 6 saat boyunca karma sentetik numune geçirilmiştir. Her saat başı alınan numunelerin deney sonuçları ve % verimleri Tablo 7.43.' de verilmiştir.

Tablo 7.43. Rejenerasyon kolonundan geçirilen Karma Sentetik Numunenin saatlik ortalama % verimi ($C_0 = 10 \text{ mg / L}$)

Numune alınma zamanı	C_e (Cu)	C_e (Pb)	C_e (Zn)	C_e (Ni)	C_e (Cr)	% Verim Cu	% Verim Pb	% Verim Zn	% Verim Ni	% Verim Cr
1.saat	0,802	0,565	0,978	0,482	7,562	91,98	94,35	90,22	95,18	24,38
2.saat	0,941	0,416	1,177	0,634	6,549	90,59	95,84	88,23	93,66	34,51
3.saat	1,023	0,647	1,245	0,853	6,852	89,77	93,53	87,55	91,47	31,48
4.saat	1,157	0,795	1,568	0,865	5,925	88,43	92,05	84,32	91,35	40,75
5.saat	1,189	0,941	1,75	0,796	7,024	88,11	90,59	82,5	92,04	29,76
6.saat	1,245	1,142	1,846	0,901	7,675	87,55	88,58	81,54	90,99	23,25



Şekil 7.64. Rejenerasyon kolonundan geçirilen karma sentetik numunenin 6 saat içinde gösterdiği verim grafiği

Rejenerasyon kolonundan geçirilen karma sentetik numunenin her bir ağır metal için giderim verimleri , rejenerasyondan önceki kolon deney sonuçlarıyla kıyaslanırsa yaklaşık olarak ne kadar verim düşmesi oluşacağı görülebilir. Buna göre verimler arasında oluşan en büyük verim farkları saat bazında değilde oluşan en büyük fark açısından kıyaslanırsa toplam 6 saatlik süre zarfında Cu için % 12, Pb için % 11, Zn için % 18, Ni için % 9, Cr için % 49 gibi rejenerasyon sonrası verim kayıpları mevcuttur.

Bu sonuçlar dikkate alınarak Cr hariç diğer metaller için yaklaşık olarak her 10 rejenerasyon sonunda klinoptilolit kolonunda değişim yapılabileceği sonucu ortaya konulabilir. Ayrıca daha ayrıntılı analizler yapılarak bu konuda çalışmalara devam edilecektir.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Manisa Gördes klinoptilolitinin farklı aktivasyon formlarında sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasıyla giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Giderim verimini etkileyen farklı parametrelerle otomotiv endüstrisine nasıl uygulanabileceği incelenmiştir.

Çalışma, kesikli ve kolon deneyleri olmak üzere iki aşamalı yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda :

Kesikli çalışmada 2-20 g/L aralığında değişen üç farklı aktivasyon formundaki klinoptilolit doz miktarları için 10-120 dk zaman aralığında, değişen pH değerlerinde ve iki farklı sıcaklıkta elde edilen ağır metal giderme verimleri incelenmiştir. Neticede optimum adsorbent dozunun 6 g/ L olduğu tespit edilmiştir. Optimum pH değeri incelenen literatür çalışmalarının benzeri olarak 7-8 aralığında bulunmuştur. Karıştırma süresinin en uygun değeri olan 45 dk temas süresi olarak kolon deneyleri için kabul edilmiş uygun sıcaklığın 293 K, aktivasyon çalışmalarında en iyi verim veren klinoptilolit formunun, A tipi aktivasyon olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri kullanılmıştır. Klinoptilolit ile Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+6} gideriminin her iki izoterme de uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Langmuir izotermine her bir ağır metalin 0,98 'lik regrasyon katsayısı ile uyduğu, Freundlich izotermine ise Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} metallerinin 0,99 'luk korelasyon katsayısı ile , Cr^{6+} ise regrasyon katsayısı değerinin 0,98 olduğu tespit edilmiştir. Freundlich için bulunan r katsayısında yakalanan 0.99 beklenen bir sonuçtur. Çünkü sıvı çözeltilerde adsorpsiyon mekanizması en fazla Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir. Literatür bilgileri de bunu onaylamaktadır. Langmuir ' e olan 0,98 lik regrasyon

katsayısı ise Freundlich izotermiyle açıklanamayan (tek tabakalı adsorpsiyonda) konulara açıklık getirmek için gerekmektedir. Adsorpsiyon olayının termodinamik açıdan nasıl bir yol izlediğini Langmuir sabitleri anlatmaktadır. Böylece çalışmamızda metal iyonlarının gideriminin fiziksel adsorpsiyon olduğu bu sebeple iyon değiştirme olayıyla iç içe girmiş bir mekanizmanın söz konusu olduğu belirlenmiştir.

Langmuir izotermine ait max. adsorpsiyon kapasiteleri Cu^{2+} için 22,371 mg / g, Pb^{2+} için 28,169 mg / g , Ni^{2+} için 23,866 mg/g, Zn^{2+} için 20,964 mg/ g, Cr^{6+} için 5,476 mg/ g olarak hesaplanmıştır. Kesikli çalışmalarda ağır metallerin klinoptilolite bağlı seçicilikleri; $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr}$ olarak belirlenmiş, kolon deneyleri sonuçlarına göre ise seçicilik; $\text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr}$ olarak sıralanmış, Ni ile Pb arasındaki yer değiştirme nedeninin Otoyol Fabrikası giriş suyunda Ni derişiminin Pb derişiminden yüksek olmasına bağlanmıştır.

Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanması ile ilgili yapılan çalışmalarda Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece kinetikleri incelenmiş, k_1, k_2 ve korelasyon katsayıları hesaplanarak hangisine uyum sağladığı belirlenmiştir. Pseudo 1 ve 2 içinde en uygun aktivasyon formu A tipi klinoptilolit bulunmuş, Pseudo 1 için, Ni ve Cr ağır metallerinin 0,99 değeriyle uyum sağladığı, Pb, Cu, Zn ağır metallerinin ise Pseudo 2. derece kinetiklere 0,99 oranıyla uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Langmuir izotermi verilerine göre hesaplanan termodinamik parametreleri adsorpsiyon entalpisi (ΔH), adsorpsiyon entropisi (ΔS), ve standart serbest enerji değişimi (ΔG) hesaplanarak tablo halinde verilmiş, bu sonuçlara göre ΔG tüm ağır metaller için (–) değerler göstermiştir. Bu durum yöntemin uygulanabilirliğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. (ΔS) Değerleri ise çalışılan ağır metallerin klinoptilolite adsorpsiyon açısından yatkınlığını göstermektedir. Hem ΔG değerleri hem de Freundlich katsayısı olan k değeri metallerin adsorpsiyon açısından bağlanma sıralamasına uyduğunu göstermekte ve adsorpsiyonun lehine kendiliğinden oluşumunu belirtmektedir.

Kesikli alışmalar sonucunda belirlenen optimum değerlere göre kolon alışması Őekillendirilmiř, Şartlar oluşturulmuştur. Kolon cam malzemedен 2,5 cm çapında, 55 cm yüksekliğinde , yatak yüksekliği 25 cm olarak yapılmış, A tipi aktive edilmiş klinoptilolit adsorbent olarak doldurulmuş, klinoptilolit yatağı cam yn ve cam kaynama taşlarıyla desteklenmiştir. Peristaltik pompayla manuel olarak ayarlanarak yaklaşık 20 mL / dk bir debiyle numune kolondan geçirilmiştir. Kolon deneylerinde iki farklı numune kullanılmıştır. Kesikli çalışmada kullanılan karma sentetik numune ve endüstriyel uygulama olarak Otoyol Fabrikasına ait giriş suyu numunesinden faydalanılmıştır. Karma sentetik numunede Co değeri 10 mg / L olarak belirlenmiş, ilk bir saat sonunda kolondan çıkış suyunda yapılan deneyler sonunda çıkış değerleri Cu için 0,059 , Pb için 0,079, Zn için 0,014, Ni için 0,035, Cr için 2,36 mg / L olmuştur. Kolon alışması 8 saatlik periyodlar halinde yapılmıştır. 16. saatin sonunda gerekli bilgilere ulaşılmış , fakat $C_e = C_o$ oluncaya kadar deneylere devam edilmiştir. En iyi verimler 4. saat sonunda Cu için % 99,48, Pb için % 98,02, Zn için 95,75, Ni için % 98,81 ,Cr için % 73 olarak tespit edilmiştir. 16. saat sonunda karma sentetik numune için elde edilen yüzde giderim verimleri ise yaklaşık olarak Cu için % 35,10, Pb için % 50,45, Zn için 34,56, Ni için % 60,34 olmuştur. Cr ise 6. saatten sonra verim göstermemiştir.

Kolon çalışmasının ikinci aşamasında derişim değerleri Cu^{2+} : 15,28 , Pb^{2+} : 9,45 , Zn^{2+} : 7,69 , Ni^{2+} : 10,18 ve Toplam Cr : 13,51 mg/ L olan Otoyol Fabrikasına ait giriş suyu numunesi kullanılmış, ilk bir saat sonunda kolondan çıkış suyunda yapılan deneyler sonunda çıkış değerleri Cu için 0,102 , Pb için 0,207, Zn için 2,85, Ni için 0,755 , Cr için 11,009 mg / L olmuştur. Kolon alışması 8 saatlik periyodlar halinde yapılmıştır. 16. saatin sonunda adsorpsiyonun Őeklini görecek gerekli bilgilere ulaşılmış , fakat $C_e = C_o$ oluncaya kadar deneylere devam edilmiştir. En iyi verimler 5. saat sonunda Cu için % 98,51 (0,064 mg / L), Pb için % 99,80 (0,039 mg / L), Zn için 91,36 (0,608 mg / L), Ni için % 96,32 (0,158 mg / L), Cr için % 10,22 (10,994 mg / L) olarak tespit edilmiştir. 16. saat sonunda Otoyol Fabrikasına ait giriş suyu numunesi için elde edilen yüzde giderim verimleri ise yaklaşık olarak Cu için % 55,67, Pb için % 68,50, Zn için 51,56, Ni için % 59,90 olmuştur. Cr ise 7. saatten sonra verim göstermemiştir. Her iki çalışmada da yaklaşık tüm metaller 25. saatin sonunda $C_e = C_o$ olarak doğunluğa ulaşmıştır.

İki numune arasında görülen en büyük fark Otoyol numunesinin ilk bir saatte daha düşük verimle çalışırken tüm zaman periyoduna bakıldığında daha uzun süre ve giderim yüzdesiyle verim vermesidir. Sentetik numune ise ilk bir saatte daha yüksek verim gösterirken, 16 saatlik süre zarfında ve sonunda daha düşük verim vermiştir. Çalışmamız açısından ilk 8 saatlik periyod daha büyük önem taşıdığından, endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği hem olumlu hem de uygulanabilirliği açısından sevindiricidir.

Rejenerasyon kolonundan geçirilen karma sentetik numunenin her bir ağır metal için giderim verimleri , rejenerasyondan önceki kolon deney sonuçlarıyla kıyaslanırsa yaklaşık olarak (her metal için max.) Cu için % 12, Pb için % 11, Zn için % 18, Ni için % 9, Cr için % 49 gibi rejenerasyon sonrası verim kayıpları mevcuttur. Bu sonuçlar dikkate alınarak Cr hariç diğer metaller için yaklaşık olarak her 10 rejenerasyon sonunda klinoptilolit kolonunda değişim yapılabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır.

DeneySEL çalışmaların olumlu çıkması nedeniyle çalışılan otomotiv endüstrisi atıksuyunda büyük kolon çalışması ve buna paralel olarak bazı arıtma problemlerine çözüm getirilmesi projelendirilmektedir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, memleketimizde çok fazla miktarda olan ve maliyet açısından çok ekonomik olan Gördes Klinoptilolit'inin Cu, Pb, Zn ,Ni ve Cr ağır metalleri için iyi bir adsorbent olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca otomotiv endüstrisi atıksularında arıtma sistemlerinin bir aşaması olarak farklı şekillerde kullanılabileceği saptanmıştır. Çalışılmayan parametreler üzerinde deneyler yapılarak, klinoptilolit farklı şekillerde aktive edilerek, kolon çalışmasında farklı debiler ve daha ayrıntılı rejenerasyon çalışmaları yapılarak farklı sonuçlar elde edilebilir. Ayrıca ağır metal derişimleri daha yüksek olan endüstrilerde daha iyi verimlerin alınabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] PETRUS P., WARCHOL J., “ Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems” Water Research, 39, 819-830, (2005)
- [2] YENER J., KOPAÇ T. , “ Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite” Journal of colloid and interface science, 294 , 255-264, (2006)
- [3] TEHRANİ R.M.A., SALARI A.A., “ The study of dehumidifying of carbon monoxide and ammonia adsorption by Iranian natural clinoptilolite zeolite” Applied surface science, 252, 866-870, (2005)
- [4] EL-KAMASH A.M., ZAKI A.A., GELEEL M.A., “ Modelling batch kinetics and thermodynamic of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A” Journal of Hazardous Materials , (B), 127, 211-220, (2005)
- [5] KAYA A., ÖREN A.H., “ Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite” Journal of Hazardous Materials , 125, 183-189, (2005)
- [6] COVARRUBIAS C., GARCÍA R., “ Cr(III) Exchange on zeolites obtained from kaoline and natural mordenite” Microporous and mesoporous materials , 88 , 220-231, (2005)
- [7] SHAHWAN T., ZÜN BÜL B., EROĞLU A.E., YILMAZ S. “ Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite” Applied clay science, 30, 209-218, (2005)
- [8] ÖREN A.H., KAYA A., “ Factors effecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites” Journal of Hazardous Materials ,125, 7-13, (2005)
- [9] TURAN M., MART U., YÜKSEL B., ÇELİK M.S., “ Lead removal in fixed- bed columns by zeolite and sepiolite” Chemosphere , 60, 1487-1492 ,(2005)

- [10] KOWALCZYK P., “ Porous structure of natural and modified clinoptilolites” *Journal of colloid and interface science*, 299, 1-9 , (2005)
- [11] FAGHIHION H., BOWMAN R., “ Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations”, *Water Research*, 39, 1099-1104, (2005)
- [12] QI D., SHINJUN L., “ Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite” , *Separation and Purification Technology*, 44, 229-234, (2005)
- [13] TÜRKMAN A., ASLAN Ş., EGE İ. “ Treatment of Metal Containing Wastewaters by Natural Zeolites”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 574-579, (2004)
- [14] ERDEM E. , KARAPINAR N., DONAT R., “ The removal of heavy metal cations by natural zeolites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314, (2004)
- [15] PERIĆ J., TRGO M., “ Removal of zinc,copper and lead by natural zeolite, A comparison of adsorption isotherms”, *Water Research*, 38, 1893-1899, (2004)
- [16] TOP A., ÜLKÜ S., “ Silver,zinc and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity” *Applied Clay Science*, 27, 13-19, (2004)
- [17] ÖZTÜRK H.S., SÖZÜDOĞRU OK S., ARCAK S., “ Leaching of boron through sewage sludge amended soil: the role of clinoptilolite” *Biosource Technology* , 95, 11-14, (2004)
- [18] KARA M., YÜZER H., SABAH E., ÇELİK M.S. “ Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite” *Water Research* , 37 , 224-232, (2003)
- [19] ABDEL-HALIM S.H., “ Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials” *Water Research, Technical Note*, 37,1678-1683, (2003)
- [20] ALVAREZ-AYUSO E. , “ Purification of metal electroplating waste waters using zeolites” *Water Research*, 37, 4855-4862 , (2003)
- [21] VASYLECHKO V.O., GRYSCHOUK G.V., “ Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite” *Microporous and mesoporous materials* , 60 , 183-196, (2003)

- [22] DOULA M., IOANNOU A., “ The effect of electrolyte anion on Cu adsorption- desorption by clinoptilolite” Microporous and mesoporous materials , 58, 115-130, (2003)
- [23] INGLEZAKIS V.J., ZORPAS A.A., “ Simultaneous removal of metals Cu^{+2} , Fe^{+3} , and Cr^{+3} with anions SO_4^{-2} and HPO_4^{-2} using clinoptilolite” Microporous and mesoporous materials , 61 , 167-171, (2003)
- [24] BEYAZIT N., ERGUN O.N., PEKER İ. “ Cu (II) removal from aqueous solution using Doğantepe zeolites” International journal of environment and pollution (IJEP) , 19, 150-159, (2003)
- [25] BEYAZIT N., ERGUN O.N., PEKER İ., “ Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey” International journal of environment and pollution (IJEP) , 19, 160-170, (2003)
- [26] DOULA M., IOANNOU A., DIMIRKOU A., “ Copper adsorption and Si,Al,Mg and Na release from clinoptilolite” Journal of colloid and interface science, 245, 237-250, (2002)
- [27] INGLEZAKIS V.J., “Equilibrium and kinetic ion Exchange studies of Pb^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} and Cu^{+2} on natural clinoptilolite” Water Research, 36, 2784-2792, (2002)
- [28] SABAH E., TURAN M., ÇELİK M.S., “ Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid-and heat – activated sepiolites” Water Research , 36 ,3957-3964, (2002)
- [29] XU Y., NAKAJIMA T. , OHKI A., “ Adsorption and removal of arsenic from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite” , Journal of Hazardous Materials, 2833, 1-13, (2002)
- [30] RENGARAJ S. “ Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion Exchange resins” Water Research, 36, 1783-1793 , (2002)
- [31] CINCOTTI A., LAI N., ORRU R., CAO G., “ Sardinian natural clinoptilolite for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling” Chemical Engineering Journal, 84, 275-282, (2001)
- [32] İNAN H. , “ Atıksulardan iyon değişimi ile amonyak ve amonyak piklerinin giderim esasları ve Bigadiç klinoptilolitinin kullanımı” Doktora Tezi, İTÜ , İstanbul, (2001)
- [33] ŞİŞMANOĞLU T., PURA S., “ Adsorption of aqueous nitrophenols on clinoptilolite” Colloids and Surfaces, 180, 1-6, (2001)

- [34] PANYOTOVA M.I. “ Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite” Waste Management, 21, 671- 676 , (2001)
- [35] ERSOY B., “ Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması” Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, (2000)
- [36] GİRĞİN İ., TOPRAK R., “ Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayi atık sularından kromun giderilmesi” Turk J. Engin. Environ. Sci., 24, 343-351, (2000)
- [37] AROĞUZ A., ARİNEL Z., “ Pb (II) ve Hg (II)’ nin sepiyolit üzerinde Adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerde tutulması” Marmara University Publications, 158, 3,(1992)
- [38] ZAMZOW M., MURPHY E.J., “ Removal of metal cations from wastewater using zeolites”, Separation science and technology, 27, 1969- 1984, (1992)
- [39] ZAMZOW M., EICHBAUM R., “ Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites”, Separation science and technology, 25, 1555-1569, (1990)
- [40] BEYAZIT N., “Atıksularda ağır metal kirliliğinin doğal zeolit ile gideriminin araştırılması” Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, (2001)
- [41] BANAT F.A. , “ Adsorption of phenol by bentonite” Environmental Pollution , 107, 391 – 398, (2000)
- [42] GENEL Y., “ Bazı kil mineralleri üzerine krom, kurşun ve kobalt iyonlarının adsorpsiyonu ” Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, (1999)
- [43] TEKER, M., SALTABAS, O., IMAMOĞLU, M., "Adsorption of cobalt by activated carbon from the rice hulls" J ENVIRON SCI HEAL A 32 , 2077-2086, (1997)
- [44] İNEL O. , ALBAYRAK F., AŞKIN A., “ Cu and Pb adsorption on some bentonitic clays”, TUBITAK Turk J. Chemistry, 22 , 243-252, (1998)
- [45] KARA. M., “ Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması” Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, (1999)
- [46] KARACA H., “ Zn ve Li Zeolitlerde havanın oksijenle zenginleştirilmesi”, Sakarya Üni., Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, (1998)

- [47] KULEYİN A., “ Doğal Klinoptilolitler ile sızıntı suyu ve atık sudan ağır metal ve amonyak giderim veriminin incelenmesi”, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi , Samsun, (1999)
- [48] KURAMA H., “ Doğal zeolit ile atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması” Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir ,(1994)
- [49] PINAR A., “ Çöp deponi alanlarında oluşan sızıntı sularında bulunan amonyumun doğal zeolitle arıtımının araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, (2002)
- [50] YÜCEKUTLU A.Y., “ Atıksulardaki çinkonun dolgulu kolonlarda adsorpsiyonu” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, (1999)
- [51] GOTTARDI G., GALLI E., “ Natural Zeolites” , Springer – Verlag yayınları, Berlin, (1985)
- [52] FLANIGEN M., “ Zeolite and Molecular Sieves an Historical Perspective”, Elsevier Yayınları, 13-35, Amsterdam, (1991)
- [53] BRECK D.W., “ Zeolite Molecular Sieves ” John Wiley yayınları, 771, New York, (1974)
- [54] GOTTARDI G., “ Minerology and Crystal Chemistry of Zeolites, Occurrence, Properties, Use” Ed L.B. Sand and F.A.Mumpton, Pergamon Press, 31-44, (1978)
- [55] TSITSISHVILI G.V., ANDRONIKASHVILI T.G., “ Natural Zeolites” , Ellis Harwood Ltd. Ed. Williams P.A.Yayınları, 290 , (1992)
- [56] AMES L.L. “ The Cation sieve properties of Clinoptilolite” , The American Mineralogist, 45, 689-700, (1960)
- [57] YÖRÜKOĞLU E., “ Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, (1997)
- [58] MUMPTON F.A., “ Natural zeolites: A new Industrial Mineral Commodity Occurrence, Properties, Use” Ed L.B. Sand and F.A.Mumpton, Pergamon Press, 3-27, (1978)
- [59] MORTIER W.J., PEARCE J.R., “ Thermal stability of the Heulandite type framework: crystal structure of the calcium / ammonium form dehydrate at 483 K”, Am. Min., 66, 309-314, (1981)
- [60] ALOSMAN M.S., “ Fosforlu gübre üretiminden oluşan atık sulardan ağır metallerin mordenitle uzaklaştırılması” , Patent SSCB, No: 1216173; 05099/02, (1991)

- [61] ORHUN Ö., “ Zeolitlerde İyon Değişimi” , Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, (1997)
- [62] ZENG N. , “ Applications of natural zeolite to construction and bulding materials in China” , Construction and bulding materials, 19, 579-584, (2005)
- [63] ÇETİNEL G., ESENLİ F., BAŞ H., “ Zeolit” , M.T.A. Genel Müdürlüğü, Maden etüdleri Dairesi Özel Arşivi, 165-185, (1999)
- [64] KOBYA M., “ Adsorpsiyon Prosesleri” , Gebze İleri teknoloji Enstitüsü yayınları, 5-6, (2000)
- [65] DUONG D.D., “ Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics” Series on chemical engineering, Imperial College Pres Yayınları, (1998)
- [66] VOLESKY B., “ Biosorption of Heavy metals” , CRC Pres Yayınları ,1-2, 1-44, Boston, (2002)
- [67] GÜL A., EROĞLU D., ONGUN A.R., “Comparison of the use of zeolite and perlite as substratefor crisp-head lettuce” Scientia Horticulturæ , 106 , 464-471, (2005)
- [68] SAWYER,C.N., MCCARTY P.L. ,“Chemistry For Environmental Engineering”, 3rd Ed., McGraw Hill, Inc. Yayınları, 519, Singapur, (1978)
- [69] TÜNAY, O. ,KABDAŞLI, I. , “Fiziksel Kimya” , 1. baskı, I.T.Ü. Yayınları, 168, İstanbul, (1996)
- [70] NAMASIVAYAM C., PERIASAMY K., “ Process development for removal and recovery of Cd from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies”, Ind.Eng. Chemistry Res., 33, 317-320, (1994)
- [71] GÜL R., “ Adsorplanan madde miktarı ile pH arasındaki ilişki”, İTÜ 3.End. Kirlenme Sempozyumu, 101-107, (1992)
- [72] HO Y.S., MCKAY G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, Process Biochem., 34, 451-465, (1999)
- [73] ŞENGÜL F., “ Endüstriyel atıksuların özellikleri ve arıtılması” D.E.Ü.Yayınları, İzmir, (1991)
- [74] GÜLKAYA, S. ,ÜNAL, A. “Ağır metaller ve çevreye etkileri”, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, (2001)
- [75] PETRUCCI R.H. “ General Chemistry” , Fifth Edition, New York , (1985)

- [76] ALOSMAN M.S., “ Endüstriyel atıksulardan Sb, Sn, Cu, Hg ,Vd elementlerinin klinoptilolit ve mordenitle ayrılması” Ekoloji dergisi, 2, 19-26, (1988)
- [77] FALAMAKI C., “ N₂ and O₂ adsorption properties of an Iranian clinoptilolite-rich tuff in the original and pre-exchanged forms” Colloids and Surfaces (A), 246, 31-37, (2004)
- [78] KESRAOUI-OUKI S., KAVANNAGH M., “ Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents” Waste management and research, 15, 383-394, (1997)
- [79] “ Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği” ,Türk Çevre Mevzuatı, T.Ç.V. Yayınları , 827, Ankara, (1999)

ÖZGEÇMİŞ

Asude ATEŞ , 1975 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve liseyi Adapazarı'nda okudu. 1993 yılında Sakarya Anadolu Lisesinden mezun olarak aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1997 yılında bölümünden başarı ile mezun oldu. 1998 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 1998 Aralık ayında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojisi Anabilim dalına Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2000 Yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Halen araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.