

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

**ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN KAYNAKLANAN
NİKEL'İN KLİNOPTİLOLİT KULLANIMI İLE
GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Çiğdem ÖZER

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Asude ATEŞ

Ağustos 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN KAYNAKLANAN
NİKEL'İN KLİNOPTİLOLİT KULLANIMI İLE
GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Çiğdem ÖZER

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 02 / 08 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç.Dr. Asude ATEŞ Prof. Dr. Recep İLERİ Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA
Jüri Başkanı Jüri Üyesi Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca danıőmanlıęımı yürüten, fikir ve desteğini esirgemeyen, uzun ve zahmetli deneysel çalışmalar için gerekli laboratuvar imkanlarının sağlanmasında, çalışmanın yürütüldüğü laboratuvar cihazlarının temininde her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr ASUDE ATEŞ' e çok teşekkür ediyorum.

Tüm tez çalışmaları esnasında yanımda olan, laboratuvar çalışmaları ve tez yazım aőamalarında benden yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Arő. Gör. BÜŐRA SUROğLU' na çok teşekkür ediyorum.

Bugüne kadar her türlü maddi, manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan çok değerli aileme minnettarım ve sonsuz teőekkürü borç bilirim.

Ayrıca çalıőmalarım süresince, daima moral desteği veren tüm yakınlarıma kucak dolusu sevgiler....

Çiğdem Özer

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xii
SUMMARY.....	xiii

BÖLÜM 1.

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

BÖLÜM 2.

AĞIR METALLER	7
2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri.....	7
2.2. Ağır Metallerin Kaynakları ve Çevrimi.....	9
2.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği.....	13
2.3.1. Arıtılmış atık suların sulamada kullanılması	13
2.3.2. Atık suların ağır metal yönünden kirlenmesi.....	14
2.3.3. İçme sularının ağır metal yönünden kirlenmesi.....	16
2.4. Sulardaki Ağır Metallerin İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri	18
2.4.1. Türkiye açısından değerlendirme.....	22

BÖLÜM 3.

ATIK SULARDAN AĞIR METAL GİDERME TEKNOLOJİLERİ.....	24
3.1. Koagülasyon, Çöktürme ve Kompleks Yapararak Çöktürme.....	24
3.2. Solvent Ekstraksiyonu	25

3.3. Sıvı Membranlar	26
3.4. Ters Ozmos	26
3.5. Şarjlı Membran Ultrafiltrasyon.....	27
3.6. Aktif Karbon Adsorbsiyonu	27
3.7. İyon Değişirme	27
3.8. Elektrodializ.....	27
3.9. Elektrolitik Geri Kazanma	28
3.10. Evaporatif Geri Kazanma	28
3.11. Sementasyon	28
BÖLÜM 4.	
NİKEL METALİ	30
4.1. Nikelin Kaynakları ve Kullanımı.....	31
4.1.1. Kaynaklar.....	32
4.1.2. Kullanım	32
4.2. Periyodik Tabloya Göre Nikelin Atomik ve Temel Özellikleri	33
4.3. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	34
4.4. Nikel Reaksiyonları	36
4.5. Nikelin Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri	37
4.6. Nikelin Canlı Metabolizma Üzerine Etkileri	38
4.7. Etkileşimleri.....	39
4.8. Sonuç	40
BÖLÜM 5.	
ADSORPSİYON	43
5.1. Giriş	43
5.2. Adsorpsiyon İzotermi	44
5.3. Atık Su Arıtımında Adsorpsiyonun Önemi	48
5.4. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon	49
5.5. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	50

BÖLÜM 6.

DOĞAL MİNERALLERDEN ZEOLİT	52
6.1. Zeolitlerin Yapısı, Sınıflandırılması ve Adlandırılması	55
6.2. Zeolitin Kullanım Alanları.....	60
6.2.1. Tarım ve hayvancılık	60
6.2.2. Kirlilik kontrolü	62
6.3. Zeolitlerde Adsorbsiyon	64

BÖLÜM 7.

MATERYAL VE METOD.....	67
7.1. Numune Alınan Tesis Hakkında Genel Bilgi	67
7.1.1. Metal kaplama endüstrisi	68
7.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	70
7.3. Adsorban Olarak Klinoptilolit Kullanımı	71
7.4. Deneysel Çalışma Yöntemi	71

BÖLÜM 8.

BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	72
8.1. Nikel Numunelerinin Doz ve Karıştırma Sürelerinin Değişim Sonuçları	72
8.2. Nikel Gideriminde Konsantrasyon ve Isı Etkisinin İncelenmesi.....	80
8.3. Nikel İyonu Adsorpsiyonunda Konsantrasyon ve Isı Etkisi Sonuçlarının Langmuir İzoterm Eşitliğine Uygulanması.....	85
8.4. Nikel İyonu Adsorpsiyonunda Konsantrasyon ve Isı Etkisi Sonuçlarının Freundlich İzoterm Eşitliğine Uygulanması	86
8.5. Metal Kaplama Endüstrisine Ait Arıtma Giriş Numunesiyle Yapılan Çalışmalar	87
8.6. Atık Su Numunesi ile Yapılan Deney Sonuçlarının Langmuir ve Freundlich İzoterm Eşitliklerine Uygulanması.....	88

BÖLÜM 9.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 91

KAYNAKLAR 93

ÖZGEÇMİŞ 95

SİMGELER LİSTESİ

A^0	:Angstrom
0C	:Santigrat Derece
cm^3	:Santimetre küp
C_0	:Başlangıçtaki metal iyon konsantrasyonu
C_E	:Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonu
D_k	:Dakika
G	:Gram
K	:Denge Sabiti
K_{kal}	:Kilo kalori
K_g	:Kilogram
K_L	:Langmuir Adsorpsiyon izoterm sabiti
K_F	:Freundlich Adsorpsiyon izoterm sabiti
K	:Freundlich izotermde konsantrasyona bağlı sabit
K	:Kelvin
L	:Litre
Mg	:Miligram
μm	:Mikrometre
m	:Metre
meq	:Miliekivalent
m^3	:Metre küp
mm	:Milimetre
M	:Mol
N	:Freundlich izotermde konsantrasyona bağlı sabit
ΔG^0	:Gibbs Serbest enerji değişimi (kJ / mol)
ΔH^0	:Adsorpsiyonun Entalpi değişimi (kJ / mol)
ΔS^0	:Adsorpsiyonunun Entropi değişimi (kJ / mol K)
T	:Mutlak sıcaklık (K)

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
Sn	:Saniye
S	:saat
T	:zaman
t	:Karıştırma Süresi
S	:Adsorbenti toplam yüzeyi
%	:Yüzde
x	:Feeundlich ve Langmuir denkleminde adsorplanan iyon miktarı
X_m	:Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili olan sabit
AAS	:Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
AKM	:Askıda Katı Madde
A.Ş.	:Anonim Şirket
B.E.T	:Brunauer, Emmett ve Teller İzotermi
BOİ	:Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
HCl	:Hidroklorik Asit
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 5.1.	Freundlich İzotermi.....	45
Şekil 5.2.	Langmuir İzotermi	46
Şekil 6.1.	Bazı Zeolit Yapıları	52
Şekil 6.2.	Silisyumla koordine edilmiş olan oksijen tetrahedrali.	55
Şekil 6.3.	Zeolit A'nın kristal yapısı	56
Şekil 8.1.	1 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu -verim grafiği.....	75
Şekil 8.2.	5 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu -verim grafiği.....	76
Şekil 8.3.	10 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu -verim grafiği.....	76
Şekil 8.4.	20 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu -verim grafiği.....	77
Şekil 8.5.	50 mg/L'lik çözelti için adsorbent dozu -verim grafiği.....	77
Şekil 8.6.	1 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi -verim grafiği.....	78
Şekil 8.7.	5 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi -verim grafiği.....	78
Şekil 8.8.	10 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi -verim grafiği.....	79
Şekil 8.9.	20 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi -verim grafiği.....	79
Şekil 8.10.	50 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi -verim grafiği.....	80
Şekil 8.11.	1 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi-verim grafiği (45 ± 2 ° C).....	82
Şekil 8.12.	5 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi- verim grafiği (45± 2 ° C).....	82
Şekil 8.13.	10 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi-verim grafiği (45± 2 ° C).....	83
Şekil 8.14.	20 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi-verim grafiği (45± 2 ° C).....	83
Şekil 8.15.	50 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi-verim grafiği (45± 2 ° C).....	84
Şekil 8.16.	Konsantrasyon – verim grafiği (45± 2 ° C).....	84
Şekil 8.17.	25±2 ° C ve 45±2 ° C sıcaklıkları için Qe- Ce grafiği.....	85
Şekil 8.18.	Nikel iyonu için Langmuir izotermi grafiği.....	86
Şekil 8.19.	Nikel iyonu için Freundlich izotermi grafiği	87
Şekil 8.20.	Metal kaplama endüstrisinden alınan numunenin giriş konsantrasyonuna bağlı verim grafiği.....	88
Şekil 8.21.	Atık su numunesi için Qe-Ce grafiği	89

Şekil 8.22. Atıksu numunesine ait Langmuir izoterm grafiği	89
Şekil 8.23. Atıksu numunesine ait Freundlich izoterm grafiği	90

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	1968 yılı dünya ağır metal tüketimi	8
Tablo 2.2.	Çeşitli endüstrilere ait ağır metal konsantrasyonları	11
Tablo 2.3.	Çeşitli endüstriyel atık suların kirlilik parametreleri	11
Tablo 2.5.	Atık su parametrelerin deşarjında öngörülen üst sınır değerleri	15
Tablo 2.6.	İçme suyunda bulunan metal iyonu konsantrasyonları	17
Tablo 2.7.	Elementlerin zehirlilik hallerine göre sınıflandırılması	18
Tablo 2.8.	Eser elementlerin önemi ve etkileri	19
Tablo 2.9.	Metallerin canlılar tarafından alınabilirlikleri	21
Tablo 6.1.	Farklı Zeolit Türleri	53
Tablo 6.3.	Silikat Yapılarda Oksijenle Katyonların Koordinasyonu	56
Tablo 6.4.	Zeolit Minerallerinin İlk Sınıflandırılması	59
Tablo 7.1.	Atölyelerde yapılan kaplama türleri	69
Tablo 7.2.	Aylık kompozit numunelerden bakılan nikel değerleri	71
Tablo 8.1.	Nikel numunelerinin doz ve karıştırma süresi değişimlerine göre analiz Sonuçları	72
Tablo 8.2.	Nikel gideriminde konsantrasyon ve ısı deneyleri analiz sonuçları (45± 2 ° C)	81
Tablo 8.3.	Nikel iyonu için Langmuir izotermi eşitliği değerleri	85
Tablo 8.4.	Nikel iyonu için Freundlich izotermi eşitliği değerleri	86
Tablo 8.5.	Metal kaplama endüstrisinden alınan numunenin analiz sonuçları	88
Tablo 8.6.	Atıksu numunesi için Langmuir ve Freundlich izotermi eşitlik değerleri	89

ÖZET

Anahtar Kelimeler : Metal kaplama endüstrisi, Nikel, Klinoptilolit, izoterm, giderim

Bu çalışmada Ni ağır metali için sentetik çözelti ve metal kaplama endüstrisine ait arıtma tesisi giriş suyuyla kesikli deney çalışmaları gerçekleştirilmiş, adsorbent olarak Manisa iline bağlı Gördes mevkiinden elde edilen klinoptilolit kullanılarak ucuz ve kolay bulunur bir ülke kaynağını endüstriyel hale getirmek amaçlanmıştır.

Kesikli deneysel çalışmalarda adsorpsiyon prosesini etkileyen konsantrasyon, adsorbent dozu, karıştırma hızı, sıcaklık gibi faktörler ayrıntılı olarak incelenmiş, metal kaplama endüstrisi atıksuyu için çalışılacak en uygun şartlar belirlenmiştir.

25±2 °C 'de yapılan deneysel çalışmalarda 8 gr/L adsorbent dozu ile 50 mg/L konsantrasyonda 50 dakikalık karıştırma sonucu en iyi verim olan % 81,59 a ulaşılmıştır.

45±2 °C 'de de optimum şartlarla kesikli deney çalışmaları yapılarak sonuçların Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmıştır

Zeolit ile nikel gideriminin 25±2 °C sıcaklığında her iki izoterme de uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Fakat 45±2 °C sıcaklığında nikel giderimi Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uygunluk göstermiştir. 45°C sıcaklığındaki nikel gideriminin Freundlich izotermindeki korelasyon katsayısı %97'dir. 25 °C için izotermilerin korelasyon katsayıları Langmuir için %99, Freundlich için %94 olarak tespit edilmiştir.

REMOVAL OF NICKEL THAT RESULTS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER BY USING KLILOPTILOLITE

SUMMARY

Keywords : Metal covering industry, Nickel, Klinoptilolite, isotherms, to remove.

In this study Ni, as a heavy metal about wastewater of metal covering industry and it's synthetic solutions were studied by adsorption method and batch experiments.

In batch experiments all factors that affected its adsorption process such concentration, adsorbent doses, mixing time and heat were deeply investigated. Optimum conditions for wastewater of metal covering industry were determined.

In experimental studies that performed at 25 ± 2 °C, with 8gr/L adsorbent doses, Ni at concentration of 50 mg/L and at the end of 50 minute mixing time were reached 81,59 as a best yield.

Also at 45 ± 2 °C batch experiment studies in optimum conditions were studied and results were investigated if they were suitable for Langmuir and Freundlich isotherms or not.

It was determined that removal of nickel by using zeolit was suitable for both Freundlich and Langmuir isotherms at 25 ± 2 °C. But at 45 ± 2 °C Freundlich isotherm was more suitable than Langmuir isotherm for this adsorption study. Freundlich isotherm coefficient at 45 ± 2 °C was 0,97. Coefficients for Langmuir and Freundlich isotherms were found respectively 0,99 and 0,94

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 atık sular, 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 atık sularında bulunabilecek bu ağır metalleri özellikle; metal kaplama, otomotiv ve petrokimya endüstrilerinin atık suları diğerlerine oranla daha yüksek miktarda ihtiva etmektedirler.

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

Bu çalışmanın amacı; zeolitin metal kaplama endüstrisi mevcut arıtma tesislerinde pratikte kullanımına yöneliktir. Laboratuvar çalışmalarıyla en uygun sıcaklık, karıştırma hızı, pH, doz miktarları belirlenerek optimum şartların oluşturulması, bu şartların oluşturulduğu değerlerde de adsorpsiyon yöntemi kullanılarak ağır metal gideriminde istenen şartları sağlayıp sağlamadığının araştırılması ve daha önce yapılan çalışmalarla kıyaslanması planlanmıştır.

1.1. Önceki Çalışmalar

Umesh K. Garg, M.P. Kaur, V.K. Garg, Dhiarj Sud [2007] tarafından yapılan bu çalışmada, yarı sulu çözeltilerden tarımsal biyolojik kütle atığı olan şeker kamışı posası kullanılarak nikel giderimi üzerinde adsorban dozu, pH ve karıştırma süresinin etkisi araştırılmıştır. Kesikli deney çalışmaları adsorpsiyon denge değerini ortaya çıkarmıştır. Üç parametrenin nikel giderimi üzerindeki etkisinde yüzey tepki yöntemi (RSM) yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Yüzey tepki yöntemi (RSM) içindeki yüzey merkezli ana bileşik deneysel taslaklar Desion Expert Version 6.0.10 tarafından doymuş (maximum) tepki yüzey değeri kadar iyi deneyler tasarlamak için kullanılmıştır. 50 mg/L değerindeki sulu çözeltilerden maximum nikel giderimi için en uygun şartlar sıralandığı gibidir.

Adsorban dozu ; 1500 mg/L

Karıştırma hızı ; (150 rpm)

pH;7,52

Bu durum kararlılık kat sayısının daha yüksek değeri ile kanıtlanmıştır ($r^2=0,9873$) [1].

Serpil Çetin, Erol Pehlivan [2006] tarafından yapılan bu çalışmanın amacı, uçucu kül ve aktive edilmiş karbonun sulu çözeltilerden $[Ni(II)]$ nikel ve $[Zn(II)]$ çinko giderimi için yeteneklerinin karşılaştırılmasıdır. Temas süresi, pH ve giriş metal konsantrasyonlarının ve adsorban miktarının, adsorpsiyon sürecine etkileri 20 ± 2 °C'de çalışılmıştır. Kesikli kinetik çalışmalar her iki adsorban üzerinde $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ 'nin adsorpsiyonu için denge zamanının 1saat olması gerektiğini göstermiştir. Maximum metal giderimi $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ için çözeltilere bağlı olarak pH = 4.0'de elde edilmiştir. Bu metallerin konsantrasyonlarındaki herhangi bir artışla, $Ni(II)$ ve $Zn(II)$ adsorpsiyonu her iki adsorban üzerinde azalmıştır. Adsorban olarak uçucu külün etkinliği, kalsiyum (CaO) içeriği artırılarak geliştirilmiştir. Adsorpsiyon verileri 30-80 arasındaki pH değerlerinde çözeltilerde 25 ± 2 mg/L $Ni(II)$ konsantrasyonu ve 30 ± 2 mg/L $Zn(II)$ konsantrasyonu kullanılarak, Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin lineer formlarıyla ilişkilendirilmiştir. Uçucu külün, aktive edilmiş karbon kadar etkili bir metal adsorban, olduğu bulunmuştur [2].

Munther Issa Kandah ve Jean-Luc Meunier [2006] tarafından yapılan bu çalışmada çok tabakalı karbon nanotüpleri (MWCNTs), kimyasal buhar ayrıştırılması ile asetilen gaz kullanılarak Ferrocene katalizötörünün varlığında 800 °C' de üretilmiştir ve yoğun nitrik asit ile 150 °C'de oksitlendirilmiştir. CNTs, TEM, Boehm titrasyonu, N₂ BET ve katyon değişim kapasitesi teknolojileri tarafından tanımlanmıştır. Sulu çözeltilerden nikel iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, oksitlenmiş CNTs yüzeyi üzerinde, üretilen CNTs ile karşılaştırıldığında önemli derecede artış göstermiştir. Üretildiği gibi kullanılan ve oksitlenmiş CNTs, lerin her ikisi için Ni⁺² uzaklaştırılma adsopsiyonu üzerinde, adsorpsiyon zamanı, çözelti pH, ve giriş nikel iyonu konsantrasyonu etkileri, ısı odasında araştırılmıştır. Freundlich Langmuir izotermelerinin her ikisinde deneysel verilerle çok iyi eşleşmiştir. Langmuir modeline göre maximum nikel iyonu adsorpsiyonun üretilen ve oksitlenmemiş CNTs için sırasıyla 18.083 ve 49.261 mg/g olduğu belirlenmiştir. Sonuçlarımız CNTs, in, dengeye ulaşma için kısa adsorpsiyon zamanına ihtiyaç duyması kadar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sebebiyle de etkili bir Ni⁺² adsorbantı olarak kullanılabileceğini göstermiştir [3].

Xue-Song Wang, Juan Huang, Huai –Qiong, Hu, Jing Wang Yong Qin [2006] tarafından yapılan bu çalışmada sulu çözeltilerden Na-mordenit (yaygın bir zeolit minerali) kullanılarak Ni(II) iyonlarının giderim potansiyeli baştan sona araştırılmıştır. Konu ile ilgili parametreler olan çözelti pH'ı adsorbent dozu, iyonik şiddet, ve sıcaklığın nikel (II) nin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sorpsiyon verisi Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich ve Dubinin-Rodushkevich (D-R) izotermelerini izlemiştir. Maximum sorpsiyon kapasitesi pH 6'da, giriş konsantrasyonu 40mg/L iken ve 20 °C sıcaklıkta 5,324 mg/L olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler, standart serbest enerji entalpi ve entropi içindeki vizkozite değişiklikleride değerlendirilmiş ve sonuçlar sorpsiyon prosesinin kendiliğinden olan ve endotermik nitelikte olduğunu göstermiştir. Prosesin sorpsiyon dinamiği araştırılmış ve adsorpsiyonun oran sabiti, partikül içinde bulunan difzyon oran sabiti hesaplanmıştır [4].

A.M El- Kamash, A.A Zaki, M. Abed El Geleel [2005] tarafından yapılan çalışmada sentetik Zeolit A kullanılarak sıvı çözeltilerdeki çinko ve kadmiyum ayrımı

araştırılmıştır. Deneysel çözünür konsantrasyon işlevinde ve derecesinde yapılmıştır (298-333 K). Deneysel oran verilerini test etmek ve tutunma sürecinin kontrol mekanizmasını incelemek için birçok kinetik model kullanılmıştır. Etkili difüzyon katsayısı, enerji aktivasyonu ve aktivasyonun entropisi gibi bir çok parametreler değerlendirilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak eşitlik sorpsiyon verileri analiz edilmiştir. Freundlich ve D-R izoterm ifadelerinin yapılan model teste, Langmuir modele göre yapılan deneysel eşitlik verilerinin daha fazla uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Bu işlemlerde yapılan tüm serbest enerji değerleri sorpsiyonun iyon değişim türünde olduğu görülmüştür. Sonuçlara göre; sentetik zeolit A endüstriyel ve radyoaktif atık sularındaki çinko ve kadmiyum ayırımında etkili bir iyon değişim materyali olarak kullanılabilir [5].

Ayşen Türkman, Şükrün Arslan, İlknur Ege [2004] tarafından yapılan bu çalışmada, sentetik ve atık sularındaki ağır metallerin ayrılması doğal zeolit olan klinoptilolit kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan aktive edilmiş ve edilmemiş olan zeolitler ezilmiş ve ölçütleri 1.0 ve 2.0 mm. Arası olarak öğütülmüşlerdir. İyon değişimi çalışmaları, çeşitli karışım zamanı, hız ve Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 'nin değişik konsantrasyonları için yumuşatma deneyleri olarak yapılmıştır. Gördes ve Bigadiç zeolitleri Cd^{2+} ve Ni^{2+} 'nin ayrılması için kullanılmıştır. Onların etkinlikleri değişik alanlardaki doğal zeolitlerle karşılaştırılmıştır. Cd^{2+} , Bigadiç zeoliti kullanılarak etkili şekilde ayrılmışsa da, Gördes zeoliti kullanılarak yumuşatma testlerinde 90 dk'lık temas süresi için % 46 oranında ayırma etkisi görülmüştür. Kurşun, çinko, maden süreçli ham atık suyundan Pb^{2+} , Cd^{2+} , ve Zn^{2+} 'nin ayrılması için kolon çalışmaları uygulanmıştır. Klinoptilolit belirtilen sıraya göre Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} için % 100, % 98 ve % 96 oranında ayırma etkinliği göstermiştir. Bigadiç klinoptiloliti için dış adsorpsiyon kapasitesi 23 mg Pb^{2+} /g, 24 mg Zn^{2+} /g ve 0.6 mg Cd^{2+} /g kadardır [6].

V.O. Vasylechko, G.V Gryshchouk, Yu.B.Kuz'ma, V.P. Zakordonskiy, L.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, M.B. Kalytavs'ka [2003] tarafından yapılan çalışmada dinamik durumlar içinde sıvı kadmiyum çözümleri asit modifiyeli Ukrayna Transcarpathion klinoptiloliti ile karşılaştırılarak adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Çıkan sonuca göre: klinoptilolit H formun adsorpsiyon kapasitesi

doğaya ve modifikasyon sürecindeki asitin klinoptilolit durumuna göre asit konsantrasyonuna bağlıdır. Kadmiyum adsorpsiyonunun en etkili şekli 24 saat boyunca HCl nin 1 molü ile hazırlanmış klinoptilolite bağlıdır. Kadmiyum konsantrasyonu için gerekli optimum klinoptilolitin H formudur. Optimum durumlar altında dinamik adsorpsiyon kapasitesi 7,41 mg kadmiyumdur. Bu değerler 1 g asit modifiyeli klinoptilolit için geçerlidir. (zeolitin diametresi 0,20–0,30 mm ye eşdeğerdir, kadmiyum akış değeri 500 mg/ml konsantrasyonda adsorbe olduğunda 3 ml/ dk; pH= 5,6 ya eşdeğerdir) Asit modifiyeli klinoptilolit içinde kadmiyum konsantrasyonu araştırılmış, sonuç olarak da potasyum tuzlarının çözünürlüğünün diğer yapılmış çalışmaların hepsinden daha iyi sonuç verdiği vurgulanmıştır. Bu çözünürlükteki kadmiyum çözeltisinin % 88–92 çözünürlüğe ulaştığı görülmüştür [7].

E. Alvarez- Ayuso, A. Garcia-Sanchez, X. Querol [2003] tarafından yapılan çalışmada doğal (klinoptilolit) ve sentetik (NaP1) zeolitlerin sopsiyon davranışı Cr (III), Zn (II) , Cu (II) göz önünde bulundurularak çalışılmıştır. Çalışmanın amacı, metal sonlu atık suların arınması için uygulamalarının incelenmesidir. 10 ila 200 mg/l 'lik solüsyonlar ve 2,5 -10 g/l 'lik katı/likit metal konsantrasyonları kullanılarak yığın metodu uygulanmıştır. Bütün sorpsiyon süreçlerini tanımlamada Langmuir modelinin kullanıma uygun olduğu saptanmıştır. Böylece, her bir metal için gereken tutma mekanizması olan metal sorpsiyon aralıklarının oluşmasına imkân sağlanmış sentetik zeolit, doğal zeolitten 10 kat daha fazla sorpsiyon kapasitesi göstermektedir. Bu yüzden sentetik zeolit, metal atıksu arındırma sürecinde kullanıma daha elverişlidir. Bu mineral, elektroliz ile kaplanmış atık su arıtmasında kullanıldığında benzer yüksek sorpsiyon kapasite değerleri göstermektedir [8].

S. H Abel- Halim, A.M.A. Shehata, M.F El- Shahat [2002] tarafından yapılan çalışmada hayvan kemiği tozu, aktif karbon ve seramik gibi bazı doğal materyallerin, kurşun için, adsorpsiyon kapasitesi konusu çalışılmıştır. V /M oranı 500 ml/g olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon süreci kontakt zamanı, pH ve kurşun çözeltisinin konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerce etkilenmiştir. Kurşunun hızlılık yüzdesi kemik tozu, aktif karbon, bitki tozu ve ticari karbonda denge durumuna sırasıyla 15, 30, 45 ve 120 dakikada ulaşır. Ph değeri arttırılarak kurşundaki hızlılık yüzdesi arttı.

Farklı doğal materyaller kullanılarak elde edilen kurşun- nitrat solüsyonun belirli bir konsantrasyondan sürekli pH da hızlilik oranı (% adsorpsiyon) sırasıyla şöyledir: kemik tozu >aktif karbon> bitki tozu> ticari toz. Farklı doğal materyaller kullanılarak elde edilen nitrat solüsyonundan adsorbe edilen kurşun kapasitesi pH değeri yükseltilerek arttırıldı. Sentetik ve endüstriyel atık örnekleri farklı doğal materyaller kullanılarak incelendi.(sabit zaman 3 saat, pH= 4) Kurşunun ayrılma yüzdesi kemik tozunda % 100, aktif karbonda % 90, bitki tozunda %80 ve ticari karbonda % 50 'dir. Seramikte kurşun ayrılması gerçekleşmemiştir. Bu muhtemelen seramiği oluşturan öğelerdeki yüksek kurşun yüzdesinden kaynaklanmaktadır. (372 mg/g) [9].

S. Rengaraj, Seung-Hyeon Moon [2001] tarafından yapılan çalışmada iyon değişim kapasitelerinin değişimi, IRN77 ve SKN1, farklı koşullar altında sulu çözeltilerdeki kobalt ayrıştırması için başlangıç solüsyonu pH olarak ve başlangıç metal – iyon konsantrasi ve zaman ilintili çalışılmıştır. Çalışmadaki denge verileri hem Langmuir hem de Freundlich adsorbasyon izotermine uygunluk göstermiştir. Bu reçineler üzerindeki Co (II) adsorbasyonu tersine çevrilen kinetikler olarak ilk sırada yerlerini alırlar. Bu iyon değişim reçinelerindeki Co (II) nin film difüzyonu ana oran limit aşaması olarak gösterilmiştir. Çalışmalar göstermiştir ki bu değişim reçineleri Co (II) sıvı çözeltilerden ayrıştırılmasında kullanılabilecek etkili bir adsorbasyon materyali olmasıdır [10].

BÖLÜM 2. AĞIR METALLER

2.1. Ağır Metallerin Genel Özellikleri

“Ağır metaller” terimi, atom yoğunluğu 6gr/cm^3 'den daha yoğun metal ve metalloidlerin oluşturduğu gruba verilen genel bir addır. Çok açık bir ifadesi olmasa da Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn gibi genellikle kirlilik ve toksisite problemleriyle tanınan elementleri kapsar. Bu gruptaki elementlere çok kullanılmamakla birlikte bir alternatif olarak (kurumsal olarak daha kabul edilebilir) “iz metaller” de denir. Organik kirleticilere benzemeyen ağır metaller doğada kaya formunda ve mineral cevheri olarak bulunurlar. Bu yüzden toprakta, sedimentte, suda ve yaşayan organizmalardaki bu elementlerin yoğunluğu normal bir aralıktadır. Kirlilik, normal zemin seviyelerinin, izafi olarak, metallerin anormal yoğunluklarını yükseltir. Bu yüzden, metalin varlığı kirliliğin eksik bir delilidir ve izafi yoğunluk tümüyle önemlidir.

Atmosferdeki aerosollardan ve su içine direkt deşarj çıkışından ayrı olarak, ağır metallerin yoğunluğu, karasal, akuatik ve deniz organizmalarının (örneğin biyoaktiviteleri) varlığı; zeminde ve sedimentlerde meydana gelen kaya formundaki metallerin çözünürlüğü, adsorpsiyonu ve çökmesiyle oluşan reaksiyonlara bağlı olarak ifade edilir. Metallerin adsorpsiyon miktarı, ilgili metalin özelliklerine (yarıçap, hidrasyon derecesi ve oksijenle koordinasyonu); fiziko-kimyasal çevresine (pH ve redoks durumu); adsorbantın doğasına (sürekli ve pH'a bağlı değişiklik, kompleks yapılı bağlar); diğer metallerin varlığına ve bunların yoğunluğuna ve etraftaki akışkanların çözünür bağlarına bağlıdır.

Metaller ve bileşikleri çeşitli insan aktivitelerinin bir sonucu olarak çevreye bağlı olup, hem inorganik hem de organiklerdir. Birçok metal hayat için zorunludur ve sadece biotanın bu metallerle teması aşırı olduğunda toksik olurlar.

Ağır metaller kimyasal özelliklerinde büyük farklılıklar gösterse de elektronikte, makinelerde ve günlük yaşamdaki eşyalarda tıpkı “ileri teknolojik” uygulamalar gibi oldukça fazla kullanılırlar. Sonuç olarak, bunlar, doğal jeokimyasal süreçler gibi antropojenik kaynakların geniş bir tarafından çevreye ulaşmaya çalışırlar.

Dünyada ağır metallere bağlı en eski çevre kirliliği yaratan olay, Romalılar gibi antik toplumların Cu, Hg ve Pb’yi işlemesi, eritmesi ve kullanmasıdır [11].

1968 yılına ait Dünya genelinde yıllık ağır metal tüketimi ton cinsinden Tablo 2.1.’de verilmiştir.

Tablo 2.1. 1968 yılı dünya ağır metal tüketimi [12]

Metal	Tüketim x 1000 (ton/yıl)
Fe	400.000
Mn	9.200
Cu	6.400
Zn	4.600
Pb	3.500
Cr	1.700
Ni	493
Sn	232
Cd	15
Hg	10

Yüzeysel sularda var olan bütün ağır metaller; koloidal, partiküler ve çözünmüş fazda bulunurlar. Ancak çözünmüş konsantrasyonlar genel olarak düşüktür.

Koloidal ve partiküler haldeki metaller;

1. Hidroksitler, oksitler, silikatlar ve sülfidler veya
2. Kil, silika veya organik maddede adsorbe edilmiş olarak bulunurlar

Çözünebilir formlar genellikle iyonlar veya iyonlaşmamış organometalik şelat (bağlayıcı) kompleksler halinde bulunabilirler. Yüzeysel sularda iz elementlerin çözünübilirliği çoğunlukla su pH'ına, metalin adsorplayabileceği bağlayıcıların tip ve konsantrasyonu, mineral bileşiklerin oksidasyon durumu ve sistemin redoks çevresine bağlıdır.

Doğal sularda metallerin davranışı substrat sediment kompozisyonu, askıda sediment kompozisyonu ve su kimyasının bir fonksiyonudur. Örneğin; ince kum ve siltten oluşan sedimentler kuvars, feldspat ve karbonatça zengin sedimentten daha yüksek metal adsorbe ederler. Sistemin su kimyasını, metallerin sedimentlere adsorpsiyonu ve sedimentlerden desorpsiyon oranı kontrol eder. Adsorpsiyon su sütunundan metali uzaklaştırır ve metali substrata biriktirir. Desorpsiyon geri döngünün yer alabileceği su sütununa metali döndürür eğer su içinde tuzluluk artarsa, redoks potansiyeli veya pH azalırca metaller, sedimentlerden ayrılarak, desorpsiyon gerçekleşmiş olur. Şu şekilde açıklanabilir:

- a. Tuzluluk Artışı : Artan tuz konsantrasyonları anyon ve katyonların bağlanma derecelerini arttıracığından geride kalan metaller suya atılacaktır.
- b. Redoks Potansiyel Azalışı : Oksijen olmadığı şartlarda görülen azalan bir redoks potansiyeli metal komplekslerinin kompozisyonunu değiştirecek ve su içine metal iyonları bırakacaktır.
- c. pH Azalımı: Düşük bir pH bağlayıcı yerler için metal ve hidrojen iyonları arasında yarışı arttırır. pH'daki azalım aynı zamanda su sütununa serbest metal iyonları salarak metal-karbonat komplekslerini çözebilir.

2.2. Ağır Metallerin Kaynakları ve Çevrimi

Genel olarak ağır metal kaynakları doğal ve antropojenik kaynaklar olarak iki grupta incelenebilir. Doğal kaynaklar; magmatik ve metamorfolojik kayaçların fiziksel ve kimyasal bozunması ile bazen havaya ve sedimentlere ağır metal vermeleri sonucunda oluşurlar. Antropojenik kaynaklar ise; çeşitli endüstriyel nokta kaynakları, günümüz ve eski maden aktiviteleri, dökümhaneler, trafik vb. olaylar

oluşturur. Sularda metal kirliliğinin başlıca kaynakları; jeolojik yıkanma, maden yatakları, sanayi atıkları, evsel atıklar, tarımsal faaliyetler ve atmosferdir.

Jeolojik yıkanma; yağmur suları ile zemindeki maddelerin yüzeyden geçerek yüzey alanına ve yeraltı suyuna karışması olarak ifade edilebilir. Ayrıca jeotermal sularla etkileşen metaller de suların kirlenmesine yol açar. Madencilik faaliyetleri sonucu madenlerin direkt olarak suyla teması veya maden yataklarının kenarlarına yığılan atık madenlerin yağışlarla yıkanarak sulara taşınması şeklinde görülen kirlenme ekosistemin olumsuz yönde etkilenmesine ve bazı canlı türlerinin yok olmasına sebep olmaktadır. Maden operasyonlarından kaynaklanan Fe, Mn, Zn, Cu, Ni ve Co gibi yüksek seviyede metaller içeren düşük pH'lı yüzey akışları şeklinde meydana gelmektedir.

Yüzeysel suların kirlenmesine, diğer kirleticilerden daha yüksek oranda ağır metal içeren endüstriyel atık sular sebep olurlar. Adsorpsiyon, hidroliz ve atılma nedeniyle serbest metal iyonlarının küçük bir kısmı suda çözülmüş olarak kalırlar. Mikroorganizmalar, biyolojik döngüye giren bu elementlerin toksit organik ve inorganik bileşiklerini ağır metallere dönüştürür [11].

Çeşitli sanayi kuruluşlarında ağır metal konsantrasyonları Tablo 2.2.'deki gibidir :

Tablo 2.2. Çeşitli endüstrilere ait ağır metal konsantrasyonları [12]

Endüstri	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd
Süt	150	150	70	460	11
Yağ	220	210	280	3890	6
Balık ürün	240	230	140	1590	14
Ekmek	150	330	430	280	2
Çeş.Gıda	650	150	110	1100	6
Bira	4120	60	40	470	5
Meşrubat	2040	180	220	2990	3
Dondurma	2700	50	110	780	31
Tekstil boy.	37	820	250	500	30
Kürk İşleme	7040	20140	740	1730	115
Ç.Kimyasal	160	280	100	800	27
Ç.Yıkama	1700	1220	100	1750	134

Tablo 2.3.'de ise, sanayi kuruluşlarına göre atık sularda bulunan kirlilik parametreleri verilmiştir.

Tablo 2.3. Çeşitli endüstriyel atık suların kirlilik parametreleri [12]

Parametreler	ENDÜSTRİ SEKTÖRLERİ																				
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	R	S	T	U	V
Renk			*	*	*		*														
AKM	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Yağ ve gres	*	*	*	*								*	*	*	*	*	*	*		*	*
BOİ		*	*	*	*	*			*		*	*	*		*	*	*	*	*		*
Amonyak azotu		*	*			*	*	*	*				*	*		*					*
Fosfor	*	*		*	*	*	*		*	*	*			*		*	*				
Krom		*						*		*	*		*		*	*		*	*	*	*
Siyanür		*													*	*	*			*	
Bakır		*							*						*	*		*			
Nikel		*													*						
Demir		*							*	*					*	*			*	*	
Çinko		*						*	*	*					*	*	*		*	*	

Tablo 2.3. (Devam) Çeşitli endüstriyel atık suların kirlilik parametreleri [12]

Parametreler	ENDÜSTRİ SEKTÖRLERİ																				
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	R	S	T	U	V
Fenoller	*	*														*	*	*		*	*
KOİ		*			*	*	*			*	*	*	*		*	*	*	*			*
Klorürler		*					*	*				*				*				*	
Nitratlar								*		*							*				
Sülfatlar		*						*	*	*						*	*			*	
Kalay		*								*										*	
Kurşun		*														*	*				
Kadmiyum		*														*					
Top.Ask.Katı	*	*	*	*	*	*		*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Alkalinite			*								*		*								*
Sıcaklık			*	*	*		*				*	*	*			*					*
Toksik organik			*	*									*				*				*
Serbest klor	*																			*	
Florür	*																				
pH	*		*	*	*	*	*				*	*	*	*		*	*	*	*	*	*
Alüminyum	*								*												
Toplam koliform			*	*	*	*									*			*			
Mangan								*	*												
Civa								*	*						*	*		*		*	

- A: Alüminyum
B: Otomotiv
C: Şeker
D: Meşrubat
E: Sebze ve meyve
F: Hayvancılık
G: Süt
H: Azotlu gübre
I: Fosforlu gübre
J: Cam
K: Çimento
L: Değirmencilik
M: Deri
N: Et
O: Metal
P: Petrol
R: Plastik sentetik madde
S: Kağıt
T: Termik enerji
U: Çelik
V: Tekstil

2.3.Sularda Ağır Metal Kirliliği

Çağımızda ağır metallerle kirlenmiş sulara geçmiş yıllara göre daha sık rastlanmaktadır. Bunun sebebi olarak, ilerleyen teknolojiyle beraber endüstrilerde ağır metal kullanımının yaygınlaşması, hatta vazgeçilmez bir duruma gelmesi gösterilebilir. Kullanımın bu kadar artmasıyla beraber endüstrilerin deşarj ettikleri atık sulardaki ağır metal derişiminde de büyük bir artış olmuştur. Arıtmadan geçmeyen veya yeterli arıtıma tabi tutulmayan atık sular; hayvanlar, bitki toplulukları ve insan hayatı için büyük, potansiyel bir tehlike haline gelmiştir. Bu kirliliğin önüne geçilebilmesi için endüstri atık suların da deşarj edilen ağır metal oranlarına çeşitli kısıtlamalar getirilmiştir.

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki atık sularda bulunan ağır metal iyonları, deşarj sonrası yapılan toplu arıtmalarda mikroorganizmalar üzerine inhibisyon etkisi yapabilmektedir. Bu da yapılan arıtımın yerine etki etmekte, sorunlara neden olmaktadır.

Sulardaki ağır metal kirliliği endüstri kaynaklıdır. Bu bölümde; endüstrilerin atık sularını akarsu, göl ya da denizlere deşarjıyla oluşan kirlilikten, bu suların tarım alanlarının sulanması için kullanılması ile yer altı sularının kirlenmesine kadar birçok konu üzerinde durulmuştur [13].

2.3.1. Arıtılmış atık suların sulamada kullanılması

Atık suların araziye verilmeye veya sulamaya uygun olup olmadığını belirlemek için incelenmesi gereken en önemli parametreler şunlardır;

- Suyun içindeki çözülmüş maddelerin toplam konsantrasyonu ve elektriksel iletkenlik,
- Sodyum iyonu konsantrasyonu ve sodyum iyonu konsantrasyonunun diğer katyonlara oranı,
- Bor, ağır metal ve toksik olabilecek diğer maddelerin konsantrasyonu,
- Bazı şartlarda Ca^{++} ve Mg^{++} iyonlarının toplam konsantrasyonu,

e. Toplam katı madde, organik madde yükü ve yağ gres gibi yüzen maddelerin miktarı,

f. Patojen organizmaların miktarı.

Atık suyun içindeki çözülmüş tuzlar, bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler yörenin iklim şartlarına toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak ortamda birikebilir, bitkiler tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Bu nedenle, arıtılmış atık suların arazide kullanılması ve bertarafı söz konusu ise, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametreler açısından öngörülen sınır değerlere uygunluğunun yanı sıra, bölgenin toprak özellikleri de dikkate alınır.

Sulama sularındaki çözülmüş tuzların toplam konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik (EC) değeri yardımıyla kolaylıkla belirlenebilir. Toplam tuz konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik arasındaki oran katsayısı (M), deneysel çalışmalar sonucunda bir kere belirlendikten sonra sürekli kullanılabilir. Bu katsayı 25⁰C'deki iletkenlikler (mikromho) ve tuz konsantrasyonları (mg/l) ile ifade edildiğinde 0.6-0.7 arasında bir değer alır.

Sulamada kullanılan arıtılmış sudaki sodyumun sulanan toprakta tutulması sodyum adsorpsiyon oranı (SAR) ile tanımlanır. SAR oranı, suyun sodyum (veya benzeri alkaliler) açısından zararlılığının bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır.

Sodyum adsorpsiyon oranı aşağıdaki eşitlikle belirlenir;

$$SAR = Na^+ / ((Ca^{++} + Mg^{++}) / 2)^{1/2}$$

Burada Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ milieşdeğer gram (Meq/t) cinsinden su içi konsantrasyonlarıdır.

2.3.2. Atık suların ağır metal yönünden kirlenmesi

Günümüzde birçok endüstride ağır metallerin yaygın olarak kullanıldığı daha önce belirtilmişti. Bu nedenden dolayı atık sulardaki ağır metal kirlilikleri

çoğunlukla endüstriyel kaynaklıdır. Evsel atık sularda belli miktarlarda ağır metal içerebilir ama bu değer endüstriyel atık sular 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 konsantrasyonlarda ağır metal içeren atık sular oluşmaktadır. Bu atık sularda eser miktarlarda ağır metal bulunması bile deşarj noktalarında canlı yaşamını tehlikeye sokabilir (Bkz. Tablo 2.5.). Sudaki var olan ekosistemin bozulmasına neden olmakla beraber kısa ve uzun vadelerde, 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 atık su kaynağında kısmen veya tamamen arıtım yoluyla ağır metallerin canlı ortamdaki uzak tutulması gerekmektedir [13].

Tablo 2.5. Atık su parametrelerin deşarjında öngörülen üst sınır değerleri [14]

Parametreler	2 saatlik kompozit atık su örneğinde izin verilebilir üst değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	800 mg/lt
Askıda Katı Madde (AKM)	350 mg/lt
Toplam Azot (TN)	75 mg/lt
Toplam Fosfor (TP)	10 mg/lt
Yağ ve Gres	100 mg/lt
pH	6-9
Sıcaklık (⁰ C)	40
Anyonik Yüzey Aktif Maddeler (Deterjan)	Biyolojik olarak parçalanması TSE'ye göre uygun olmayan maddelerin boşaltımı yasaktır
Arsenik (As)	3 mg/lt

Tablo 2.5. (Devam) Atık su parametrelerin deşarjında öngörölen üst sınır değerleri [14]

Antimon (Sb)	3 mg/lt
Kalay (Sn)	5 mg/lt
Bor (B)	3 mg/lt
Kadmiyum (Cd)	2 mg/lt
Toplam Krom (Cr)	5 mg/lt
Bakır (Cu)	3 mg/lt
Kurşun (Pb)	3 mg/lt
Nikel (Ni)	5 mg/lt
Çinko (Zn)	5 mg/lt
Civa (Hg)	0.2 mg/lt
Gümüş (Ag)	5 mg/lt
Toplam Siyanür (CN)	10 mg/lt
Fenol	10 mg/lt
Toplam Sülfür	2 mg/lt
Sülfat (SO ₄)	1000 mg/lt
Demir (Fe)	10 mg/lt
Florür (F)	15 mg/lt
Alüminyum (Al)	10 mg/lt

2.3.3. İçme sularının ağır metal yönünden kirlenmesi

İçme suyu olarak kullanılan sulara ağır metal karışması özellikle insan hayatı yönünden çok önemlidir. Ağır metalin toksik özelliğine bağlı olarak insan vücudunda uzun dönemler boyunca birikim yapabilir veya etkisini zehirlenme, felç vb. belirtilerle gösterebilir. İçme sularında görölen ağır metal kirliliğinin başlıca nedeni olarak; ağır metal içeren atık suların bu sulara karışmasını, tarımda; atık suların sulama suyu olarak kullanılmasını ve ağır metal içerkli gübrelerin kullanılmasını gösterebiliriz.

İçme suyu genel olarak içmek, yemek yapmak gibi hayati işlevlerin devam ettirilmesi için kullanılır. Ağır metallerinde canlı hayatı için çok tehlikeli olması

nedeniyle içme sularına getirilen standartlarda ağır metal konsantrasyonunun 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 ulaşabilmektedir. Diğer bir taraftan toprağın yapısına bağlı olarak ağır metal içeren kayalardan erime, parçalanma yollarıyla taban sularındaki ağır metal konsantrasyonları artabilir. Çöp depolama tesisleri civarında ise toprağın yapısına bağlı olarak sızıntı sularıyla yer altı suları kirlenmelerine rastlanmaktadır. Ağır metal yönünden kirli taban suyu akiferler ve kuyular vasıtasıyla diğer bölgelere taşınabilir.

Ağır metal yönünden kirli olan akarsular veya direkt atık sularını denizlere deşarj eden endüstriler vasıtasıyla denizlerimiz de ağır metal yönünden kirlenebilmektedir. Özellikle denizlerde konsantrasyonların seyrelmesi nedeniyle kısa dönemde herhangi bir tehlike görünmemektedir. Ama uzun dönem olarak düşünüldüğünde ve midye gibi bünyelerinde hiçbir toksik etkilenme göstermeden ağır metal ihtiva edebilen canlılardaki ağır metallerin besin zinciri vasıtasıyla insan vücuduna geçebilmesi kirliliğin ciddiye alınmasını gerektirmektedir [13].

Tablo 2.6.'de içme suyunda bulunan metal konsantrasyonlarının izin verilen maksimum değerler mg/lt cinsinden verilmiştir.

Tablo 2.6. İçme suyunda bulunan metal iyonu konsantrasyonları [15]

Bileşen	Max. Değer (mg/lt)
Pb	0,5
Se	0,01
As	0,05
Cr	0,05
Hg	0,01

Tablo 2.6.(Devam) İçme suyunda bulunan metal iyonu konsantrasyonları [15]

Cd	0,01
Cu	1,0
Zn	5,0
Fe	0,3
Mn	0,1
Ni	0,5
Al	2,0

2.4. Sulardaki Ağır Metallerin İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri

Bitkiler ve hayvanlar mikro besin olarak bazı metallere ihtiyaç duyarlar. Bununla beraber bazı metallerin katı formları küçük miktarda olmasına rağmen toksik olabilirler. (Bkz. Tablo 2.4.). Böylece insan ve hayvan sağlığını riskli duruma getirirler. Çevrede metallerin etkileri bitki ve hayvanlar tarafından alınabilir formda oluşmalarına son derece bağlıdır. Örneğin; kurşun sediment parçaları üzerinde adsorbe edilir ve böylece Cd iyonları direkt olarak sudan adsorbe edilirken geniş oranda kurşun adsorblanamaz. Bir organizmanın bir metali alımı atma kabiliyetinden daha büyüktür, bu nedenle metal birikecektir [811].

Tablo 2.7. Elementlerin zehirlilik hallerine göre sınıflandırılması [12]

Kritik olmayan		Zehirli fakat çok az çözünür			Çok zehirli fakat nispeten bulunur		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Ti
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pd
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N	-	-	Re	Ba	-	Pt	-

Akuatik organizmalar çevredeki ağır metallerden olumsuz bir şekilde etkilenirler. Toksikite yüzeysel su sistemlerindeki sediment kompozisyonu ve su kimyasının bir fonksiyonudur.

Doğal sulardaki yüksek metal seviyeleri akuatik organizmalarda genel olarak aşağıdaki öldürücü etkilere sebep olabilir:

- 1- Dokularda morfolojik ve dokusal değişimler
- 2- Büyüme ve gelişim azalımı gibi psikolojide değişimler, dolaşımda değişimler
- 3- Enzim aktivitesi gibi biyokimyada ve kan kimyasında değişimler
- 4- Davranış değişikliği
- 5- Çoğalmada değişiklikler

Tablo 2.8. 'de ise eser elementlerin önemi ve etkileri belirtilmiştir.

Tablo 2.8. Eser elementlerin önemi ve etkileri [11]

Element	Etkileri ve Önemi
As	Toksik, muhtemelen kanserojen
Be	Akut ve kronik zehirlenme, muhtemelen kanserojen
B	Bazı bitkiler için zehirli
Cd	Zn ile biyokimyasal yer değiştirme, yüksek kan basıncı, böbrek harabiyeti, sulu ortam canlılarına toksik
Cr	Glikoz tolerans faktörü için
Cu	Temel element, bitkilere ve yosunlara kısmen zehirli
Fe	Temel element, çok zehirli değil, malzemelere zarar verir
Pb	Zehirlenmeler, kansızlık, sinir sistemine harabiyet
Mn	Hayvanlardan çok bitkiler için zehirli, malzemedede leke yapar
Hg	Akut ve kronik toksik etki
Mg	Hayvanlara muhtemelen toksik, bitkiler için temel element
Se	Düşük düzeylerde temel element, yüksek düzeylerde toksik, muhtemelen kanserojen
Ag	Deride mavi gri renklenme
Zn	Metal enzimlerinin temel elementleri, yaraların iyileşmesinde yardımcı, yüksek düzeylerde bitkilere toksik.

Birçok organizma dokularındaki metal konsantrasyonlarını düzenleyebilirler. Balık ve kabuklu hayvanlar bünyelerinde bulunan aşırı miktardaki Cu ve Fe gibi gerekli metalleri dışarı atabilirken, bazıları ise düşük de olsa Hg ve Cd gibi gerekli olmayan metalleri atabilirler.

Araştırmalar, akuatik bitki ve yumuşakçaların metal almasını başarı ile düzenleyemediklerini göstermiştir. Böylece yumuşakçalar, kirli çevrelerde metal birikiminden zarar görmektedirler. Haliç sistemlerde yumuşakçalar genellikle şüpheli kirlilik alanlarında biyoizleyici organizma olarak hizmet ederler.

Aşırı metal alım oranı, organizma ve metale göre değişmektedir. Fitoplankton ve zooplankton genellikle elverişli metallere çabucak uyum sağlar. Balık ve omurgasızların metalleri adsorplama kabiliyetleri metalin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine bağlıdır. Akuatik organizmalarda Hg dışında bazı küçük metal biobirikimi gözlenir.

Metaller akuatik organizma sistemlerine 3 ana yolla girerler.

- a. Solunum yüzeyi ile adsorbe edilen serbest metal iyonları kan akışına hızlı bir şekilde geçerler.
- b. Vücut yüzeyinde adsorbe edilen serbest metal iyonları pasif olarak kan akışına difüze edilirler.
- c. Yiyecek ve partiküller üzerine adsorbe edilen metaller su ile alınan serbest iyonlar kadar iyi alınabilirler.

Ağır metaller özellikle birikebilecekleri organlarda etkilidir. Örneğin; Cd böbreklerde, Hg karaciğerde ve Pb iskelette birikir. Birikim organizmanın yaşamı boyunca devam edebilir ve kronik toksisitenin ana nedenidir. Organik kirlenmelerin tersine metaller, protein dokularında ve yağlardan çok kemikte birikirler. Hayvanlardan alınan ölçümlerin bir çoğu depolama organlarında yapılır. Tablo 2.9.'de bazı Pb, Cd ve Hg' nin canlılar üzerindeki alınabilirliği ve yarı ömürleri belirtilmiştir.

Bütün canlılarda metil civa için bu değer 52–93 gün, inorganik civa için 40 gündür. Tablo 2.9.'te görüldüğü gibi bu üç ağır metalin ömürlerine bakıldığında buldukları ortamdan çok uzun zaman periyodu sonunda atılabilecekleri fark edilmektedir.

Tablo 2.9. Metallerin canlılar tarafından alınabilirlikleri [11]

Metal	Canlılar	Metalin Alınabilirlik Oranı	Yarı Ömür
Kurşun	Memeliler	%5-10 bağırsak ile %30-50 solungaç ile	40gün (hassas doku) 20 gün (kemik)
Kadmiyum	Balıklar Memeliler	% 1 bağırsak ile %0.01 solungaç ile % 1-7 bağırsak ile % 10-50 karaciğer ile % 7-50 solungaç ile	10-30 yıl (böbrek)
Civa	Balık Memeliler	Kimyasal forma, su sıcaklığı ve sertliğine bağlıdır. > %95 bağırsak ile organik civa > % 15 inorganik civa için	323 gün (yiyecek) 45-61 gün (su) 500-1000 gün(fok b.)

Toprağın ve suyun asidifikasyonu bütün metallerde değil ama birçok metal üzerinde temel bir etkiye sahiptir. Cd, Pb ve Zn asidite arttığında çok değişken bir hale gelebilir. O zaman toprak profili üzerinde daha fazla hareket edebilir ve su kanallarına daha kolay ulaşabilir.

Metallerin bitki ve hayvanlar tarafından kolayca alınabilen formu Cd, Pb ve Zn nin 2 değerlikli iyonlarıdır. Asidifikasyon bu iyonların oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Civa ise bu iyonlardan biraz daha farklı davranır. Topraktaki

organik materyale çok kuvvetli yapışır ve toprak asitleştiğinde fazla değişken hale gelmez. Asidik çevre civayı topraktaki humusa ve suya kuvvetli yapışacak hale getirmesi gibi ters olaylar da bazen gerçekleşebilir.

Bazı metaller için (özellikle civa) toprak ve hava önemli bir kaynaktır. Gerçekte toprak ve su kaynaklı civa emisyonu antropojenik kaynaklı civa emisyonu ile aynı şiddette olabilir [11].

2.4.1. Türkiye açısından değerlendirme

Toprağın, doğal ve içme suyu kaynaklarının bazı ağır metaller açısından kirlenmesinde kanalizasyon suyu arıtma ünitelerinin sıvı ve katı atıkları son derece önemlidir. Bu tip maddelerin dolaysız olarak tarım arazilerine veya su kaynaklarına boşaltılması ya da bir içme suyu hattının yakınından geçmesi hem toprakta hem de doğal ya da içme sularında ağır metal kirlenmesine neden olmaktadır. Bunların en tehlikelisi de içme sularının söz konusu atıklardan etkilenmesidir. Zira içme suları için mikrobiyolojik olarak kirlenme potansiyeline sahip olan organik atık bileşikler genellikle inorganik iyonlarla bulunmaktadır. Bu bileşiklere örnek olarak çözülebilir basit karbonhidratlar, protein ve diğer azotlu bileşikler ile fosforlu ve kükürtlü bileşikler verilebilir. Söz konusu olan maddenin doğal tatlı su ortamlarına bulaşması ayrıca ötrofikasyona neden olmaktadır.

Kanalizasyon atıklarının yapısı da mevsime ve yere göre büyük farklılıklar göstermektedir. Bu atıkların kimyasal bileşimi kanalizasyona ulaşan atıkların kaynaklandığı endüstri cinsi ile yerleşim yeri özelliklerine bağlıdır. Örneğin; Çorlu ve Düzce civarında yoğunlaşan deri sanayinin atık sularında bulunan toplam krom miktarı, işletmeye bağlı olarak ortalama 120 ile 140 ppm düzeyinde değişirken, kükürt miktarı ortalama olarak 25 ile 66 ppm arasında seyretmektedir. Aynı şekilde aynı alanlardan alınan deri sanayinin atık suları üzerinde yapılan analizlerde, BOİ değerlerinin 2200–2600, KOİ değerlerinin ise 3600- 4200 mg/l düzeylerinde bulunduğu belirlenmiştir. Aynı değerler atık arıtmanın çıkışında ise sırayla 92 ve 620 mg/1 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi, BOİ değerinde önemli azalma sağlandığı halde, aynı başarı KOİ değerinde elde

edilmemiştir. Atık arıtmadan geçen atık sularındaki KOİ standardının çıkış değeri yüksek olduğundan, genelde standartlara uymamaktadır. Birçok ülkede bu standart değer 200-250 mg/l olarak belirlenmiştir.

Ağır metaller ve iz elementlerinin sulama sularındaki miktarı da tarımsal verimlilik ve kalitenin sağlanmasında olumsuz etkiler doğurabilmektedir. Bilindiği gibi, bu elementlerden bazıları bitkiler için iz düzeyde mutlak gerekli elementler olmasına karşın, yüksek derişimde toksik etkiler göstererek bitkisel gelişmeyi olumsuz olarak etkilemektedir. Killi topraklarda tolere edilebilir miktarlar genellikle kumlu topraklardan daha yüksektir. Çünkü söz konusu olan topraklarda ağır metallere ilişkin olan sorptif kuvvetler ile organo metalik yeni bileşiklerin yoğunlukları daha fazladır. Atık sularındaki ağır metal etkisini aynı şekilde oransal olarak daha kolay bir şekilde tolere edebilen diğer bir toprak grubu, organik topraklardır.

Atık sularda organik ve mineralize edilebilir bileşiklerin bulunması, içme ve doğal su kaynaklarının tersine genellikle toprakta olumsuz bir etki bırakmadığı gibi, özellikle organik madde düzeyi düşük olan tarım topraklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini geliştirmektedir. Ancak bu koşulun sağlanması için atık sudaki ağır metal düzeyinin düşük olması gerekmektedir.

Ülkemizdeki birçok doğal su kaynağı, başta endüstri olmak üzere büyük yerleşim yerleri kanalizasyon atıkları ile ileri derecede kirlilik yansıtmaktadır. Başta İzmit körfezi olmak üzere Marmara, Trakya, Doğu Akdeniz, Orta ve Kuzey Ege' deki birçok kıyı şeridi ve iç sular sorumsuz şekilde kirletilmişlerdir. Trakya bölgesindeki Ergene Nehri bu nehrin kollarında bazı kirlilik parametrelerinin araştırıldığı bazı tarama çalışmalarında Çerkezköy – Çorlu Muratlı- Babaeski hattında bulunan sanayi kuruluşları ile yerleşim yerlerinin etkisi ile evsel ve endüstriyel olarak Ergene Nehri gün geçtikçe daha da kirlenmektedir. Ancak yeteri yoğunlukta olmasa bile, bazı sanayi tesislerinin örnek gösterilecek düzeyde atık arıtma ünitelerine sahip olduğu da bilinmektedir [13].

BÖLÜM 3. ATIK SULARDAN AĞIR METAL GİDERME TEKNOLOJİLERİ

Bakır, çinko, krom, kadmiyum, nikel, civa, kurşun ve gümüş atık su içindeki başlıca ağır metallerdir. Ağır metallerin başlıca giderim metotları aşağıda verilmiştir;

1. Koagülasyon, çöktürme, kompleks yaparak çöktürme
2. Solvent ekstraksiyonu
3. Sıvı membranlar
4. Ters ozmos
5. Şarjlı membran ultrafiltrasyonu
6. Aktif karbon adsorbsiyonu
7. İyon değiştirme
8. Elektrodializ
9. Çeşitli adsorbentler
10. İleri arıtma
11. Çeşitli arıtma metotları
12. Evaporatif geri kazanma
13. Flotasyon
14. Sementasyon
15. Elektrolitik geri kazanma
16. Ozonla muamele

3.1. Koagülasyon, Çöktürme ve Kompleks Yapararak Çöktürme

Koagülasyon, su ortamındaki çok küçük askıdaki ve yerçekimi ile çökemeyen (kolloid) parçacıkların taşıdıkları elektriksel yükten dolayı oluşmuş, durağan hallerinin, çeşitli yollarla bozularak birbirleriyle temas haline geçmeleri sonucu, daha kolayca çökebilen büyük kümeler haline getirilmeleri olayıdır. Çöktürme,

atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde kullanılan en yaygın metottur. Koagülasyon, Fe_3Cl , alum yalnız veya birlikte çöktürücü olarak su arıtma işlemlerinde kullanılır.

Metaller farklı pH değerlerinde çöktüklerinden dolayı optimum pH seçilerek birkaç ağır metal ihtiva eden atık su bu metallere arındırılabilir. Eğer ortamda kompleks yapıcı maddeler bulunuyorsa çökelmeye olumsuz yönde etki eder. Organiklerle kompleks yapan ağır metallerin bu yapıdan kurtarılması veya serbest hale getirilmeleri gerekir. Böylelikle çökeltme ile atık sudan kolaylıkla arındırılır. Kompleks yapının bozulmasında ozonlama ve klorlama metotları yaygın olarak kullanılır.

Çökeltme sürekli veya yarı sürekli olabilir. Yarı sürekli çökeltme az miktarda atık suların veya değişken karakterdeki suların olması durumunda uygun olmaktadır. Büyük veya üniform atık suların arıtma işlemlerinde ise sürekli sistem tercih edilmektedir. Ph ayarlaması ile oluşan çökelti sedimantasyon ile sıvı fazdan ayrılır. Küçük boyutlu katıları atık sudan ayırabilmek için filtrasyon gerekebilir. Bu durumlarda da polielektrolitler kullanılarak çökeltme hızı önemli derecede artabilir.

Oluşan çamurun suyu çamur kurutma yataklarında bir kısmı da santrifüjleme veya filtrasyon ile giderilmektedir. Çamurdan ağır metallerin geri kazanılması ekonomik olmaması nedeniyle pek tercih edilmez.

Ağır metaller poli asitler ile suda çözünebilen kompleksler oluştururlar. Polibazın ilavesi ile suda çözünmeyen komplekslere dönüşürler. Metaller kompleks çökeleğin mineral asitleri ile liç edilmesi suretiyle geri kazanılır.

3.2. Solvent Ekstraksiyonu

Kimyasal proses endüstrilerinin temel birim işlemlerindedir. Metallerin ekstraksiyonu esnasında sulu çözelti önce ağır metal iyonları ile tercihli olarak bileşen organik reaktif ile temas ettirilir. Metal- organik bileşiği suda çözülebilen

şekline dönüştürülür. Solvent formülasyonu su ile karışmadığı için fazlar temas işleminden sonra kolayca ayrılabilir. Bundan sonra metal organik fazdan sıyrılır ve geri kazanılabileceği formuna konsantre edilir. Kullanılan solvent çok kez taşıyıcı solvent ve taşıyıcı solventte çözünmüş ekstrattan ibarettir. Ekstratların bir kısmı çok vizkoz olduğu için taşıyıcı solvent ile vizkozitelerinin düşürülmesi kaçınılmaz olmaktadır. Bazen modifier denilen üçüncü bir komponent katılarak tuz çökmesinin veya üçüncü bir fazın engellenmesi de gerekebilir.

3.3. Sıvı Membranlar

Esasen su ile karışmayan emülsiyonlar olup, hidrokarbon solvent, yüzey aktif madde ve aditif madde ve aktif karışımdan meydana gelen yağ fazı olarak da değerlendirilebilirler.

Sıvı membranlar pek çok hususta solvent ekstraksiyonuna benzemesine karşılık ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek kademede birleştirdiği için solvent ekstraksiyonundan farklı olmaktadır. Eğer ayrılacak kirleticiler yağ fazında yeterince çözünmüyorsa, transfer işlemini kolaylaştırmak için uygun bir iyon taşıyıcı veya ekstraktan ilave etmek gerekir. Bu prosesin, ağır metaller, amonyum ve birçok organik bileşiğin atık sulardan giderilmesinde başarılı olduğu kabul edilmektedir.

3.4. Ters Ozmos

Yüksek basınç ve yarı geçirgen membran vasıtası ile kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırıldığı bir proses olarak tanımlanabilir. Ters ozmos ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok kesin bir fark bulunmaz. Ultrafiltrasyon atıkları şekil ve boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters ozmos ise çözelti etkileşim sonucu verimliliğin belirlendiği fizikokimyasal bir proses olarak değerlendirilebilir.

3.5. Şarjlı Membran Ultrafiltrasyon

Şarjlı membran ultrafiltrasyonda, yüksek su geçişi sağlayan ve ağır metalleri mükemmel bir şekilde geri iten negatif yüklü membranlar kullanılır. Ağır metallerin veya iyonik katıların ayrılması, metaller veya iyonik membran üzerindeki sabit şarj grupları tarafından itilmesi esasına dayanır. Asitli madencilik, kağıt endüstrisi, elektrolitik kaplama suları gibi sentetik çözeltilerin sözü edilen kirleticilerden kurtarılmasında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

3.6. Aktif Karbon Adsorbsiyonu

Çözülmüş organiklerin ayrılması için kullanılan tekniklerin en popüler olanlarından. Tanecikli karbon yapı tercih edilmesine karşılık, hem tanecikli hem de toz hali ile kullanılabilir. Aktif çamur sistemlerinde (havalandırma havuzlarında) toz halindeki aktif karbonun kullanılmasından sonra, petrokimya, tekstil ve diğer atık suların arıtılma işlemlerinde de kullanılmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda ağır metallerin giderilmesi, KOİ, BOİ değerlerinin iyileştirilmesi gibi işlemlerde de kullanılır. Kullanıldıktan sonra yenilenebilmektedir.

3.7. İyon Değişirme

Bu işlemde çözelti bir reçine yatağından geçirilirken ya katyonlar ya da anyonlar seçici olarak ayrılırlar. İyon değişirme geleneksel metotların başarılı olamadığı atık suların ve seyreltik atık suların arıtılma işlemlerinde uygulanabilir. Kirlenmeyi önlemek, membran ömrünü uzatmak için bir ölçüde ön arıtma yapmak gerekir. Bu yöntem ile hem ağır metaller mükemmel bir şekilde giderilir hem de arıtılan suyun kalitesi çok yüksek olur.

3.8. Elektrodializ

Bir membran porsesi olup elektrik alanı etkisi ile iyonik kirleticileri konsantre etmesine veya gidermesine karşılık daha çok tuzlu sulardan içme suyu elde

edilmesindeki uygulaması ile tanınır. Elektrodializ işlemlerinden yüksek verim elde etmek için, anahtar görevi gören anyon veya katyon seçici membranın çok ince olması gerekir. Bu proseste , besleme membranın bir tarafındaki bölmeye alınır ve uygun bir doğru akım voltajı tesiri ile anyonların veya katyonların membran içerisinden diğer taraftaki bölmeye göç etmesi sağlanır. Böylece anyon seçici membran ile de anyonların membran içerisinden geçişleri engellenerek atık su istenmeyen katyonlardan veya anyonlardan temizlenir.

3.9. Elektrolitik Geri Kazanma

Elektrolitik geri kazanma teknikleri atık suların arıtılma işlemlerinde en çok istifade edilen tekniklerden biridir. Bu teknik ile siyanür yok edilir, krom indirgenir ve metaller çok saf bir şekilde geri kazanılır. Elektrolitik prosesler yüksek konsantrasyonda metal ihtiva eden atık suların arıtılma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmasına karşılık; düz elektrotlar ile yapılan geleneksel elektrolizle çok düşük verim elde edilmesinden dolayı seyreltik atık suların arıtılmasında kullanımları pek yaygın değildir. Çünkü; seyreltik sulu çözeltilerin pek çok yüksek elektrik düzeyine sahip olmaları nedeniyle bu yöntemle arıtılmaları çok pahalıya mal olmaktadır. Elektrolitik proseslerden, hem pek çok metal kirletici içeren kaplamacılık ve asitli maden işletme atık sularının arıtılmasında, hem de fotoğrafçılık işlemlerinden gelen atık sulardan gümüşün geri kazanılmasında da istifade edilir.

3.10. Evaporatif Geri Kazanma

Kaplama endüstrilerinden gelen kirliliklerin kontrolü için düşünülmüş iyi bir yöntemdir. Kaplama banyolarının hemen her tipi için başarı ile uygulanmasına karşılık, atık ısının kullanılabilirdiği durumlarda daha çekici olmaktadır.

3.11. Sementasyon

Sementasyon kısaca kimyasal olarak yer değiştirme veya bir metalin diğer bir metalin yerine geçmesi olarak değerlendirilebilir. Bakır, civa ve gümüş bu teknik

ile atık sulardan geri kazanılan başlıca metallerdir. Sementasyon sadece metallerin ayrılması için değil Cr^{+6} ün Cr^{+3} e indirgenmesi için de uygulanır.

Çözünmüş metal ihtiva eden çözelti çok aktif bir metal ile temasta olduğu zaman, çözünmüş metal iyonları elektrokimyasal olarak aktif metal üzerinde metalik hale indirgenirken; buna karşılık çok aktif olan metalin bir kısmı da iyon halinde çözeltiliye geçer. Metaller arasındaki elektromotor kuvveti (E.M.K.) ne kadar büyük ise, sulu fazdaki sementasyon işlemi o kadar hızlı yürür ve az aktif olan metal çok saf halde elde edilir [16].

BÖLÜM 4. NİKEL METALİ

Avrupa'da nikel Avrupa Komisyonu Tehlikeli Maddeler Yönergesi'nde yer almaktadır ve zehirliliği, direnci ve biyokümülyasyonla (biyolojik biriktirme) ilgisi gereği Avrupa Toplulukları Konseyi tarafından denetlenmektedir. Kanada'da nikel ve bileşikleri Kanada Çevresel Koruma Kanunu bünyesinde Öncelikli Maddeler Listesinde bulunmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü nikel bileşiklerini Grup 1'e (kanserojenler), metalik nikeli Grup 2B'ye (muhtemel kanserojenler) sınıflandırmaktadır. Amerika Çevresel Koruma Ajansı nikel rafineri tozlarını ve nikel yarı sülfatını Grup A kanserojenlerine, nikel oksit ve nikel halojenlerinden elde edilen tozları Sınıf W bileşiklerine sınıflandırır. Bunlar ciğerde kısmen işlevsizlik yaratan ve ciğerden atılması haftalar süren bileşiklerdir. Nikel ve bileşikleri Amerika Çevresel Koruma Ajansı'nın Temiz Su – Atık Su Kılavuzunda demir, çelik, ametal ve akülerin üretim sürecinde, kereste üretim sürecinde, elektro kaplama, cevher ve mineral madenciliği, döşeme ve çatı malzemeleri, boya ve mürekkep formüllerinde, porselen sırlama (cilalama) ve kimyasallar, zambak, ağaç ve karbon kullanan, işleyen ya da üreten endüstrilerde kullanılması gereği yer almaktadır.

Nikele biyosferde çoğu zaman rastlanır. Doğal yollarla ya da insan kaynaklı doğaya dahil olmuş olan nikel, kimyasal ve fiziksel süreçlerle ve yaşayan organizmaların biyolojik taşıma mekanizmaları tarafından sistemler içinde devir daim etmektedir. Nikel, çeşitli mikroorganizma türleri, bitkiler, tavuk, inek, keçi, domuz, fare ve koyun gibi çeşitli omurgalı türlerin normal gelişimi için gereklidir.

Nikelin ve tuzların kimyasal ve fiziksel formları yaşamsal yararlanımı ve zehirliliği oldukça etkilemektedir. İnsanlarda ve diğer memelilerde nikel içeren tozlar, nikel yarı sülfatı, nikel oksit ve özellikle nikel karbonil akut zatürre, merkezi sinir sistemi bozuklukları, deri iltihabı gibi cilt problemleri ve akciğer

kanseri ve genizde çürümelere sebep olmaktadır. Nikel karbonil, maruz kaldıktan sonraki 3-13 gün içerisinde insanlar ve hayvanlar için tamamen öldürücüdür. Hayatta kalanlar da iyileşme süreci çok uzundur. Akciğer ve gırtlak kanserlerinden ölenlerin çok büyük bir kısmı genellikle hava yoluyla nikel maruz kalan nikel rafineri işçileridir. Bir nikel rafinerisinde genel nüfusa oranla işçilerde akciğer kanserinin 150 kat arttığı görülmüştür. Rusya nikel hidrometalurji rafinerisindeki kadın işçilerde bir referans grubuyla kıyaslandığında beklenmedik ve ürkütücü sıklıkta kürtaj ve nikel maruz kalan annelerden doğan çocuklarda kalp, kas ve iskelet sistemi yapı bozukluklarında dikkat çeken bir artış görülmüştür. Nikel aynı zamanda nikel içerikli mücevher, bozuk para, çanak çömlek ve protez kullanımı içeren endüstriyel ve diğer maruziyetlerin bir sonucu olarak insanlarda kronik deri iltihabının da esas nedenidir [17].

4.1. Nikelin Kaynakları ve Kullanımı

Amerika'da yılda yaklaşık 250.000 insan işyerlerinde inorganik nikel maruz kalmaktadır. Bu grup madencilik, rafinericilik, maden tasfiyesi, elektro kaplama ve paslanmaz çelik, nikel alaşımları, kuyumculuk, boya, katalizör, seramik, dezenfektan, vernik, mıknaş, pil, mürekkep ve vakum tüpleri üreten iş yerlerinde çalışan işçileri kapsar. Bu tip işlerle ilgili olmayan kişilerde de yiyecek-içecek sindirimi ve özellikle mücevher, bozuk para gibi nikel içeren ürünlerle temas yoluyla nikel ve nikel bileşiklerine maruz kalırlar. Besinler işleme tabi tutulurken paslanmaz çelikten yapılan besin işleme araç gereçlerindeki nikel barındıran alaşımlardan süzülmesi, unun preslenmesi, yağı hidrojenize etmek için nikel katalizörlerin kullanılması ve yetişmekte olan ürünlerde nikel içerikli mantar öldürücü ilaçları kullanılması, gıdalarda zaten var olan nikel ilaveler yapılmasına sebep olur. Metal madenciliği atıkları, rafineri ve tasfiye faaliyetleri, bu faaliyetlerde fosil yakıtların yakılması, nikel kaplama, alaşım üretimi, topraktaki tortuların ve lağım sularının arıtılması gibi işlemlerle doğa nikel maruz kalır [17].

4.1.1. Kaynaklar

Dünyadaki nikelin %90'ından fazlası Kanada'da ve Eski Sovyetler Birliği'nde yeraltından çıkarılan bir nikel-sülfat mineral olan pentlandinden ($(FeNi)_9S_8$) elde edilmektedir.

Dünyadaki toplam nikel üretiminin 1900'den 2002'ye kadar 7.500 tondan 2 milyon tona çıktığı görülür. 1980'de Amerika'da nikel madencilik üretimi 14.500 tonla dünyadakinin %1,8'i idi. 1986'da Amerika'nın nikel üretimindeki liderliği sona erdi. Artıklardan elde edilen ikincil nikel endüstriyel uygulamalar için ana kaynak oldu. 1988'de Amerika 186.000 ton nikel ithal etti; Kanada toplam nikelin %58'ini Norveç ise %14'ünü sağladı. 1990'da Kanada 196.606 ton nikel üretti. Toplam üretimin %63 kadarı en çok Amerika'ya (%56) olmak üzere ihraç edildi.

Hava yoluyla sağlanan nikelin doğal kaynakları arazi tozu, deniz tuzu, volkanlar, orman yangınları, bitki örtüsü sızıntılarıdır ve atmosferik nikel yükünün %16'sını oluşturur. İnsan kaynaklı atmosferik nikel - toplam atmosferik nikelin %84'ünü oluşturur – nikel filizi madenciliği, tasfiyesi ve rafineri faaliyetleri; fosilli yakıtların ısınma güç ve motorlu araçlarda yakılması/kullanılması; lağım tortularının yakılması; nikel kimyasalları üretimi; elektro kaplama; nikel-kadmiyum pil üretimi; taşpamuğu madenciliği ve preslenmesi; çimento üretimi gibi aktiviteler sonucu ortaya çıkar [17].

4.1.2. Kullanım

Üretilen metalik nikelin çoğu paslanmaz çelik ve paslanmaya, yüksek sıcaklığa direnebilen nikel alaşımlarının üretiminde kullanılır. Bu alaşımlar gemi yapımında, jet tribünleri ve ısı elementlerinde, kriojenik tesisatlarda, mıknatıs, bozuk para, kaynak tabancaları, elektrotlar, mutfak eşyaları, elektronik eşyalar ve cerrahi cihazlarda kullanılırlar. Diğer nikel alaşımlar elektro kaplama, akü üretimi, mürekkep, vernik, pigment, kataliz ve seramiklerde kullanılır. Bazı nikel bileşikler, nikel kaplama (nikel sülfat, nikel amonyum sülfat, nikel klorid, nikel flübarat, nikel sülfamat), nikel-kadmiyum akülerde (nikel hidroksit, nikel florid,

nikel nitrat), rafinerilerdeki inceltme/saflaştırma işlemlerinde (nikel karbonil), paslanmaz çelik ve çelik alaşımlarının üretiminde (nikel oksit), elektronik bileşiklerde (nikel karbonat), tekstil endüstrisinde kullanılan boya sabitleştiricilerinde (nikel asetat), katalist ve laboratuvar ilaçlarında (nikel asetat, nikel hidroksit, nikel nitrat, nikel karbonat, nikel monosülfid, nikelosen) kullanıldıkları için tercih edilmektedir ve nikel yarı sülfid gibi bazıları da istenmeyen zehirli yan ürünlerdir.

Sülfat, klorid ve bromidi içeren çoğu nikel tozu 1800'lerin ortalarından sonlarına kadar baş ağrısı, ishal ve epilepsiyi (sara) tedavi etmek için ilaçlarda ve antiseptiklerde kullanıldı. Nikel bileşiklerinin tedavilerdeki kullanımını bu tuzların kronik ve kuvvetli zehirlilikleri hayvanların kullanıldığı deneylerde ispatlandıktan sonra sona ermiştir. Bazı nikel tuzlar kullanımları düzenleyici mercilerce onaylanmamasına rağmen bitkilerde hastalıklara neden olan bakterilerle savaşmak için mantar öldürücü ilaçların içine katılmaktadır [17].

4.2. Periyodik Tabloya Göre Nikelin Atomik ve Temel Özellikleri

- Atom Numarası : 28
- Grup : 10
- Periyot : 4
- Seri : Geçiş Metalleri
- Atomik Yarıçap : 1.62 Å
- Atomik Hacim : 6.59 cm³/mol
- Kovalent Yarıçap : 1.15 Å
- Kesit Alanı : 4.54 barns ± 0.1
- Kristal Yapısı : Kübik merkezli Yüzey
- Elektron Konfigürasyonu : 1s² 2s² p⁶ 3s² p⁶ d⁸ 4s²
- Her Enerji seviyesindeki Elektronlar : 2, 8, 16, 2
- İyonik Yarıçap : 0.69 Å
- Doldurulan Orbital : 3d⁸
- Elektron Sayıları : 28
- Nötron sayıları : 31

-Proton Sayıları : 28

-Valans Elektronları : $3d^8 4s^2$ [17]

4.3. Nikelin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Nikel ilk kez 1751 yılında yalıtıldı ve 1804'te nispeten saf bir metal hazırlandı. Doğada nikel birincil olarak oksit ve sülfat filizleri şeklinde bulunur. Yüksek elektriksel ve termal (ısısal) iletkenliğe sahiptir ve -20°C ile $+30^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında paslanmaya karşı dirençlidir. Nikel aynı zamanda karbonil nikel tozu ya da C.I.No.77775 olarak da bilinir. CAS numarası 7440-02-0'dır. Metalik nikel sert, parlak, gümüşü beyaz bir metaldir, özgül ağırlığı 8,9'dur, erime noktası 1455°C , kaynama noktası 2732°C 'dir. Suda ve amonyum hidroksitte çözünmez, inceltmiş (sulandırılmış) nitrik asite çözülür, hidroklorik ve sülfirik asitte yarı çözünürdür. Atom ağırlığı 58,71'dir. Nikel 5 kararlı izotopun bileşiğidir. Ni-58 (%68,3), -60 (%26,1), -61 (%1,1), -62 (%3,6) ve -64 (%0,9). Yedi tane de kararsız izotopu belirlenmiştir: ^{56}Ni (yarı ömürlü 6 gün), ^{57}Ni (36 saat), ^{59}Ni (80.000 yıl), ^{63}Ni (92 yıl), ^{65}Ni (2,5 saat), ^{66}Ni (55 saat) ve ^{67}Ni (50 saniye). Radionikel -59 (^{59}Ni) ve ^{63}Ni ticari olarak kullanılmaktadır. 0 ve +2 oksidasyon durumlarına ilave olarak -2, +1, +3 ve +4 olarak da var olabilmektedir.

Nikel, yağmur suyunda partiküller halinde birincil dip kaya materyallerinin çözülmesi ve ikincil toprak seviyeleri yoluyla olmak üzere üç şekilde yüzey sularına karışır. Akuatik (suyla ilgili) sistemlerde nikel, kil parçaları, organik maddeler ve diğer maddeler tarafından emilen ya da onlarla iş birliği yapan çözülebilir tuzlar şeklinde belirir. İki değerli iyon, i 5 ve 9 pH değerlerindeki doğal sularda octahedral, hexahydrat iyonu $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$ şeklinde beliren baskın bir formdur. Nikel klorid hexahydrat ve nikel sülfat hexahydrat, 2.400-2.500 g/L değerlerindeki sularda fazlasıyla çözünebilirlerdir. Suda daha az çözünebilir nikel bileşikleri nikel nitrat (45 g/L), nikel hidroksit (0,13 g/L) ve nikel karbonat (0,09 g/L) içerir. Nikel OH^- , SO_4^{2-} ve HCO_3^- ile sağlam çözünebilir karışımlar oluşturur; oysa ki bu türler, yüzey suyundaki ve dip suyundaki Ni^{+2} ile kıyaslandıklarında ikinci derece (küçük) değerlere sahiptirler. Nikelin arı su ve deniz suyundaki durumu, pH, pE ve iyonik dirençten ve emilme durumunda katı yüzeylerin

elverişliliğinden etkilenmektedir. Oksijensiz koşullarda tipik olarak derin dip sularında nikel sülfatın çökmesi nikel yoğunluğunu düşük tutar.

Alkalic topraklarda toprak solüsyonunun ana bileşenleri Ni^{+2} ve $NiHPO_4$ 'dür. Atmosferik nikel en çok 2 μm çapında küçük solunabilir partiküller biçiminde bulunur.

Nikel karbonil nikel karbon monoksitle etkileşime girdiğinde oluşan renksiz bir uçucudur. $43^{\circ}C$ 'de kaynar ve $50^{\circ}C$ 'nin üzerinde ayrışır. Bu bileşik, havada kararsız bir bileşiktir ve 30 dakikadan sonra genelde ölçülemez. Saf molekülü akciğerler tarafından emilir ve suda çözünmez, fakat çoğu inorganik çözeltilerde çözülmektedir. Nikelin biyolojik maddelerdeki ve sudaki keşfi için kullanılan analitik metotlar, çeşitli tayfölçer, ışıkölçer, kromatografik, kutupölçer ve voltametrik prosedürleri içerir. Modellerin ön arıtma, sökme, genişletme işlemlerine tabi tutulduğu hassas prosedürler, sıvılarda 0,7-1,0 ng/L, havada 0,01-0,2 $\mu g/m^3$, çoğu biyolojik maddede 1-100 ng/kg ve saçta 12 $\mu g/kg$ değerlerini vermiştir [17].

Fiziksel Özellikleri

- Yoğunluğu : 8.908 g/mL
- Erime Noktası : $1455^{\circ}C$ (1728 K)
- Kaynama Noktası : $2913^{\circ}C$ (3186 K)
- Molar Hacmi : 6.59 ml/mol
- Mineral Sertliği : 4,0
- Isı İletkenliği (300 K) : $0.907 W cm^{-1} K^{-1}$
- Özgül Isı : $0.440 J g^{-1} K^{-1}$
- Buharlaşma Entalpisi : $378 kJ mol^{-1}$
- Atomlaşma Entalpisi : $431 kJ mol^{-1}$

Kimyasal Özellikleri

- Elektronik Konfigürasyonu : $[Ar].3d^8.4s^2$
- Kabuk Yapısı : 2.8.16.2

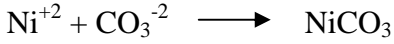
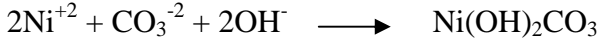
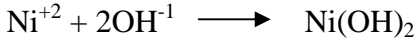
-Elektron İlgisi : 112 kJmol^{-1}

-Elektronegatiflik : 1.91 (Pauling birimine göre)

1.94 (Sanderson elektronegatifliğine göre)

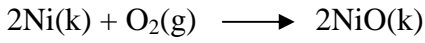
-Atomik Yarıçapı : 135 pm (149 pm hesaplama ile)

4.4. Nikel Reaksiyonları



-Hava ile reaksiyonu

Nikel metali normal koşullar altında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel(II) oksit oluşturur.

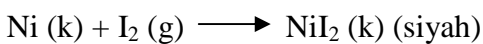
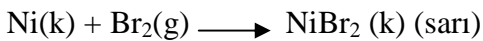
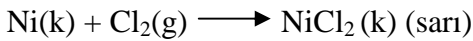


-Su ile reaksiyonu

Nikel metali normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

-Halojenler ile reaksiyonu

Nikel metali flor gazı ile çok yavaş reaksiyon verir. Bu nedenle de flor gazını korumak için hazırlanan kapların yapımında kullanılır.



-Asit ile reaksiyonu

Seyreltik sülfürik asit ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Ni(II) çözeltisi oluşturur. Ni(II) iyonu aslında $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halindedir.



-Baz ile reaksiyonu

Nikel metali sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyon vermez [15].

4.5. Nikelin Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri

Nikel başka oksitlenme durumları mevcut olduğu halde normalde 0 ve +2 oksitlenme durumunda belirir. Doğal sularda Ni^{+2} , $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$ formundaki kimyasal türlerde baskındır. Alkalin topraklarda toprak çözeltisinin ana bileşenleri Ni^{+2} ve $\text{Ni}(\text{OH})^+$ asidik topraklarda ana çözelti türleri Ni^{+2} , NiSO_4 ve NiHPO_4 'tür.

Nikel çok sayıda organik ve inorganik bileşiklerle etkileşir. Bu etkileşimlerin bazıları katkılı ya da sinerjik ters etkiler yapar. Nikelin bileşiklerinin zehirleyici ve kanserojen etkisi DNA'ya ve proteinlere verdiği oksitlenme şeklindeki zarar ve hücrelerin antioksitlenme-savunma mekanizmasını engellemesi şeklindedir. Çoğu otorite, albümin insan ve hayvanlarda nikeli taşıyan ana protein olduğu ve nikelin nikeloplazmin (nikel içerikli bir alfa-makroglubin) ve nikel-histidin bileşiğine benzeyen ultra süzücü damıtık bir serum maddesinde de bulunduğu konusunda hemfikirdirler. Nikelin emilimi soluma ve sindirme yoluyla vücuda alınan miktarlar ve nikelin kimyasal ve fiziksel formları tarafından yönetilmektedir. Memeliler ağız yoluyla nikeli vücutlarına aldıklarında çeşitli çözülebilir nikel bileşiklerine uzun ya da kısa süreli maruz kalmaları sonucu nikel temel olarak böbreklerde bulunur; önemli miktarda nikel, karaciğer, kalp, akciğer ve yağlarda da görülür. Nikel aynı zamanda plesental duvara da yapışmaktadır, nikel maruz kalan annelerdeki ceninlerde yüksek nikel seviyeleri göze çarpmaktadır. Solunan nikel karbonil; akciğer, beyin, böbrek, karaciğer ve adrenaline yüksek nikel yoğunluğuyla sonuçlanır. Kan, plazma, serum ve idrardaki nikel yoğunluğu, nikel maruz kalmanın sonuçlarını gözler önüne sermektedir.

4.6. Nikelin Canlı Metabolizma Üzerine Etkileri

Memelilerin kanında emilmiş nikel küçük karışımlar şeklinde serbest hidratlı Ni^{+2} iyonları halinde protein kompleksleri biçiminde ve kan hücrelerine yapışmış olarak bulunmaktadır. Nikelin bu dört bileşik arasındaki dağılımı, türler arasında çok çeşitlilik gösteren serum albüminin metal bağlılığı özelliklerine göre değişmektedir. Nikelin, albümin, nikel ve L-histidin üçlüsünden oluşan bir karışım vasıtasıyla nikelin albüminden histidine taşınması yaygın biçimde görülen bir taşıma modelidir. Bu durumda düşük moleküler ağırlıktaki L-histidin nikel kompleksi biyolojik zarlarla kesişebilir. Memelilerin hücrelerinde nikel, DNA metabolizmasını bozarak ve lif kopmalarına sebep olarak nükleus ve nükleolus'da birikir. Nikel histidin karışımının gözlemlenen redoks özellikleri nikelin zehirliliğini ve kanserojenliğini artırır yöndedir.

Nikel zehirlenmesinin en önemli şekli, nikel karbonilin solunmasından kaynaklanmaktadır. Havadaki nikel karbonilin yarı ömürlü direnci yaklaşık 30 dakikadır. Nikel karbonil, lipidlerdeki çözülebilirliği nedeniyle metabolik değişime uğramadan hücre zarlarından geçebilir ve nikel karbonilin bu hücrelerde işleyebilme özelliği uç noktadaki zehirliliğini de açıklamaktadır. Dokularda nikel karbonil, karbonmonoksit ve Ni^{0} 'ı serbest bırakarak ayrışır sonra hücre içi oksidasyon sistemlerince Ni^{+2} 'ye oksitlenir. Nikel idrarla salgılanır, karbonmonoksit hemoglobine yapışır ve hemen akciğere doğru salgılanır. Nikel karbonil, muhtemelen kromatin ve DNA'ya tarafından bağlanarak ve bu şekilde enzim sentezinin RNA bağımlı endüksiyonunun baskısına sebep olarak, RNA polimeraz hareketini önleyerek, DNA bağımlı RNA sentezi hareketini engeller. Nikel karbonil zehirlenmesinde akciğer hedef organdır. İnsanların nikel maruz kalmaları, akciğerde yaralar, kanama, ödem, alveol hücrelerinde düzen bozuklukları, bronş epitelyumunda bozukluklar ve akciğer fibrosizi şeklinde sonlanır. Akciğer dokusunun nikel karbonile tepkisi hızlıdır. Çatlaklar oluşturan önlemler maruziyetin ilk saatinde gelişebilir ve 5 gün içinde ölüme sebep olabilir.

4.7. Etkileşimleri

Minerallerde nikel, iyonik yarıçaplarındaki ve elektronegatifliklerindeki benzerlikler nedeniyle demir, kobalt ve magnezyumla yarışır. Hücre düzeyinde nikel, kalsiyum, demir, çinko, magnezyum ve manganezin enzim fonksiyonlarıyla etkileşir. Nikelin DNA'ya tutunmasını kalsiyum, bakır, magnezium, manganez ve çinko tuzları sağlar. Hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalar arasında nikel en az 13 gerekli elementle etkileşir. Bunlar: kalsiyum, kromyum, kobalt, bakır, iyodin, demir, magnezyum, manganez, molibdenyum, fosfor, potasyum, sodyum ve çinkodur. Nikel bu 13 elementin tümüyle yavaş etkileştiği gibi kalsiyum, kobalt, demir ve çinkoyla hızlı etkileşir. Bu ilişkilerin ölçümleri, nikel bazlı mineral etkileşimlerle bu etkileşimlerin hangi koşullar altında yetersizliğe veya zehirliliğe sebep olduğunu açıklamamıza yardımcı olabilir. Nikel tuzları içeren arsenik, kadmiyum, bakır, kromyum, civa, çinko gibi metal karışımları, yunuslar ve balıklar için özel bileşenlerde öngörüldüğünden daha zehirlidir. Nikel içerikli kimyasalların zincirleme hareketleri ekolojik zehirlilik olarak uygun su kalitesi ölçütleri doğrultusunda değerlendirilmektedir.

Hücrede nikel, magnezyumla etkileşir. Magnezyum tedavisi, muhtemelen nikelin DNA'ya tutunmasını engellemek yoluyla, nikel zehirliliğini düşürür. Manganez de nikelin DNA'ya tutunmasını engeller ve nikelin bazı organlarca biriktirilmesini de engeller. Manganez tozu farelerde iki bileşiğin eş zamanlı adale içi enjeksiyonunu takip eden, indirgenmiş yarı sülfid-nikel kanserojenitesini engeller. Nikel-manganez karışımlar da, farelerde alveoller makrofagozun hücre zehirlenmesinin gelişiminde katkısı yoktur. Nikel bileşikleri, ultraviyole radyasyonun, X-ışınlarının ve cisplatin, trans-platin ve mitomisin C gibi sitokastik dağıtıcıların hücre ve gen zehirliliklerini artırır. Nikel çinkoyla kombinasyon durumundaki su alglerinin zehirlenmesine de nerdeyse etkisizdir. Çinkoyla yapılan tedavi, muhtemelen nikelin DNA'ya ve proteinlere tutulmasını engelleyerek nikel zehirliliğini azaltır. "Spiral parmak alanı" olarak bilinen DNA bağı proteinlerinin çinko bağı bölgeleri, metal zehirlenmesi için olası moleküler hedeflerdir. İyonik nikelin, $2n^{+2}$ 'ye benzer bir iyonik yarı çapı vardır ve değiştirilmesi mümkündür. Bu tip bir değişim, (yer değiştirme) serbest

radikallerin müdahalesiyle, nikel kaynaklı geni bozar. Bu da DNA'nın yarılmaya (çatlamasına), DNA çapraz bağların oluşmasına ve mitoz bozukluğuna sebep olur.

4.8. Sonuç

Nikel havada, toprakta, suda, besinlerde ve ev araç-gereçlerinde bulunur; sindirme, soluma ve deri tarafından emilmesi yoluyla nikel maruz kalınır. Son araştırmalara göre doğal kaynaklar yoluyla 28.100 ton, insan aktiviteleri yoluyla 99.800 ton nikel her yıl, havaya bırakılmaktadır. Atmosferde nikel, çoğunlukla partikül halinde bulunur. Doğal sularda en baskın türü, $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$ formundaki Ni^{+2} 'dir. Alkali topraklarda toprak çözeltisinin ana bileşenleri Ni^{+2} ve $\text{Ni}(\text{OH})^+$ 'dır; asidik topraklarda ana çözelti türleri Ni^{+2} , NiSO_4 ve NiHPO_4 ' tür.

Nikel, belirli bitki ve hayvan türlerinde, sağlığın sürdürülebilmesi için gerekli bir mikrobeyicidir. Besinlerden mahrum kalınarak ortaya çıkan eksikliği, pek çok kuş ve memeli türünde deneysel olarak azaltılmıştır. Fare ve tavuklarda nikel eksikliğini engellemek için, besinlerin en az 50 $\mu\text{g Ni/kg}$ oranında olması gerekirken inek ve keçiler için bu oran, işkembe bakterisinin yüksek kullanılmasıyla orantılı olarak 100 $\mu\text{g Ni/kg}$ 'dır. Nikel eksikliği, insanlarla ilgili toplumsal bir sağlık sorunu değildir. Çünkü ağız yoluyla alınan günlük nikel, eksiklik etkilerini önlemek için yeterlidir.

Antropojenik aktivitelerden kaynaklanan nikel kirliliği, metal madenciliği, tasfiyeciliği ve rafinericiliği faaliyetlerinden; fosilli yakıtların kullanılmasından; nikel kaplama ve alaşım üretiminden; tortu ve kanalizasyonlarca toprakların tahrip edilmesindedir. Yaşayan organizmalardaki ve abiyatik (yaşamsal olmayan) maddelerdeki nikel yoğunluğu, nikel tasfiye ve rafineri bölgeleri, nikel-kadmiyum akü alanları, lağım boşaltım alanları ve kömür külü imha bölgelerinin yakınlarında yüksektir.

Kuşları büyüme ve yaşama süreleri boyunca nikelin ters etkilerinden korumak için, besinleri 200 mg Ni/kg 'dan az olmalı, bu oran yaşlı kuşlar için 800 mg Ni/L

den az olmalıdır. Kuş dokularındaki nikel yoğunlukları, böbreklerde 10 mg/kg DW, karaciğerde 3 mg/kg DW 'yi aşarsa ters etkiler görülmektedir.

Nikelin laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerindeki zehir etkisi, solunum, kalp, damar, sindirim, kas- iskelet, karaciğer, böbrek, deri, oküler (gözle ilgili), bağışıklık, gelişim, sinir ve üreme sistemleriyle ilgili bulunmuştur. Memelilerdeki nikel zehirliliği, nikelin kimyasal formu, maruziyetin dozu ve kimyasal formu ile alakalıdır. Memelilerin nikelle solunum ve derisel yolla maruz kalmaları, ağızdan nikel almalarından daha ciddidir. İnsan ve diğer memelileri, solunum etkilerinden korumak için tasfiye edilen hava kalitesi kriterleri, metalik nikel ve çözülebilir nikel bileşikleri için 1.0 mg/m³ 'den az hava için 0.01, nikel karbonil için 0.7 mg/m³ hava için 0.005 'tir. Test edilen bazı memelilerde, besin yoluyla alınan nikel sonucu normal gelişme ve yaşamsal yeterlilik ve 500- 2500 mg Ni/kg 'lık arasındaki besinlerle beslendiklerinde düşük gelişme ve yaşamsal yeterlilik görülmüştür. Hassas türlerin besin ve içme suyu yoluyla alacakları önerilen nikel kriterleri 2-443 µg Ni/kg BW (çözünebilir nikel bileşikleri için), 1.0 mg Ni/kg FW besin, 350 µg Ni/L içme suyu. İnsan dokusunda bulunabilir nikel yoğunluğu 4.6 µg/L serum, 11,9 µg/L plazma, 100-129 µg/L idrar şeklindedir. Vahşi memelilerle ilgili bu tip bilgiler kesinleştirilmemiştir.

Nikelin bazı formları sadece solunum yoluyla alındığında kanserojen özellik içermektedir. Nikel bileşiklerinin kanserojen etkisi, DNA 'da ve proteinlerde nikel yollu oksitlenme ve hücrel anti oksidant savunmanın engellenmesi şeklindedir. Bazı nikel bileşikleri çeşitli sistemlerde değişkendir fakat izlerin çoğu ya inandırıcılıktan uzak ya da negatiftir. Memelilerde nikel karbonil dışındaki hiçbir nikel bileşiği, solunum ve sindirim yollarıyla biyokimyasal bozukluk etkilerine sebep olmaz. Vücuda giren nikel karbonil yoğunluğu, akciğer, beyin, böbrek, karaciğer ve adrenalinde daha yükselmiş olarak karşımıza çıkmaktadır. Nikel karbonil, nikelin en zararlı formudur.

Bunların yanında nikel, nikel karbonile maruz kalma ve maruziyete yönelik etkileri minimuma indirme ya da büyüme süreci dışındaki bitkiler, hayvanlar ve

Çevresel düzeyde yaşayan insanların sağlığını aniden tehdit edebilecek bir metal değildir [17].

BÖLÜM 5. ADSORPSİYON

5.1. Giriş

Bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantrasyon olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorptan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır [18].

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır.

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür.

5.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermiler Freundlich ve Langmuir denklemleridir.

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm³)

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

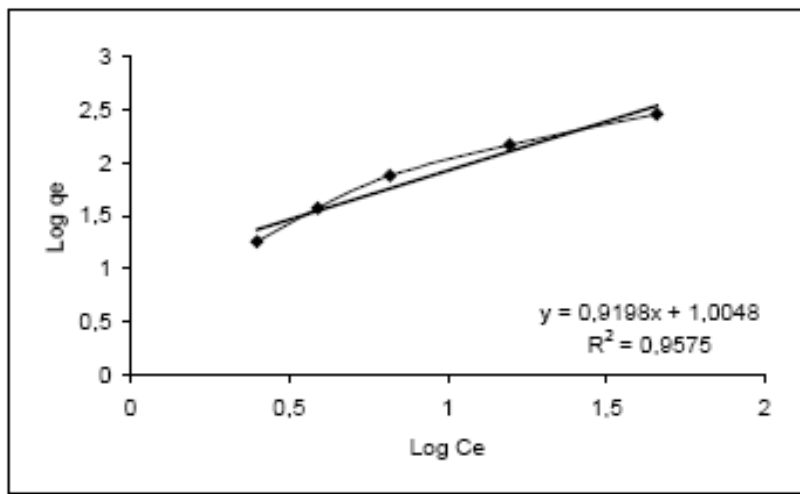
K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesini.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

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

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

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur (Şekil 8.1). Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir [18].



Şekil 5.1. Freundlich İzotermi [18]

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan bir çok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermin iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır.

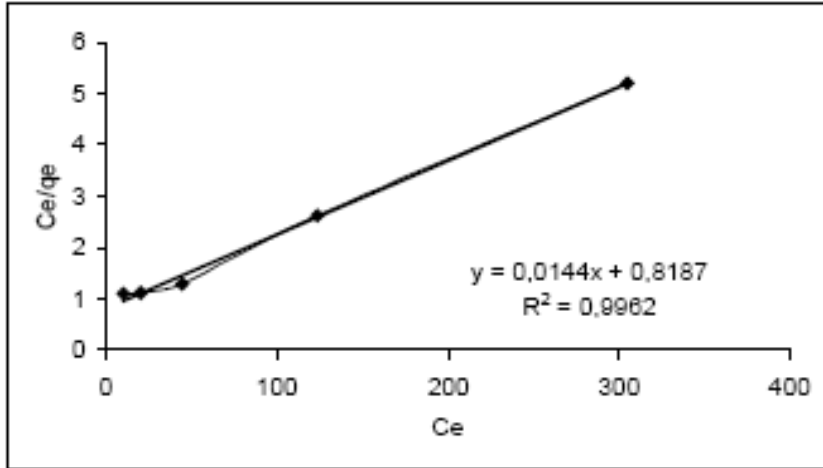
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad , \quad q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad , \quad q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3)

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

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (dm^3/g).

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (dm^3/mg).



Şekil 5.2. Langmuir İzotermi [18]

Q_{\max} (K_L/a_L) tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg/L). C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun

eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir (Şekil 8.2). Burada Q_{max} değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder .

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

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

b (a_L): Langmuir sabiti

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi [18]

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir:

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.

-Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.

-Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.

-Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

5.3. Atık su Arıtımında Adsorpsiyonun Önemi

Su ve atık sularda, erimiş halde bulunan ve biyolojik çürüme olasılığı az çeşitli kokulu, doğal ve yapay organik hidrokarbonlu maddeler, adsorban ve adsorplanan arasındaki elektrostatik ve yüzey aktif güçlerin sayesinde adsorbanın ara yüzeyinde birikmektedirler. Adsorban madde olarak en yaygın kullanılan madde aktif karbondur. Toz veya granül halde, kesikli veya sürekli dinamik sistemlerde aktif karbon yüze tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlanmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında çözülmüş halde tat ve kokuya sebep veren klorlu hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve atık su

arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır.

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı (tat ve koku giderimi için), sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir [16].

5.4. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon

Bir çözeltide çözülmüş maddenin adsorpsiyonu yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelir. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyonda yüzey gerilimini azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazladır. Bu durumda adsorpsiyon olur.

Yüzey gerilimini arttıran cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonu sıvı içindekinden daha fazladır. Bu durumda desorpsiyon olur.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyonda şu özellikler görülür.

1. Adsorplanan madde miktarı, çözünen maddenin konsantrasyonuna bağlıdır.
2. Adsorpsiyon iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon durumunda tek yönlü olur.
3. Bir madde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetli adsorplanır. Adsorplanmış madde kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir cisim tarafından adsorban yüzeyinden alınabilir.

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer yanını negatif yükleyerek yük ayırması oluşturur. Eğer fazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözeltide ise bir çok yapıda çift tabaka oluşturabilir. Katı yüzeyin pozitif yüklendiğini varsayarak, elektrolit çözelti negatif yüke sahip olur.

Çözelti içinde iyonlarla solid yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder.

Eğer negatif iyonlar, pozitif solid üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamışsa çift tabaka tamamıyla difüzenir. Eğer negatif iyonların hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon yaklaşık bir molekül çapı uzaklığında yerleştirilir [19].

5.5. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Toz halindeki bir katı adsorban ile çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplanan madde miktarı çözeltinin pH sına, sıcaklığına, çözeltinin birim hacmindeki adsorbanın miktarına, karıştırma süresine ve çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Çözeltinin pH sının artmasıyla adsorplanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunun nedeni çözeltideki adsorbat iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının veya moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorbat iyonları kompleks iyonlara dönüşmektedir ve adsorban yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek yeni oluşan iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır.

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorplanan endotermik olduğunda sıcaklığın artması, adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorbatın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

Çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbanın yüzeyinin adsorbat molekülleriyle doymasından sonra konsantrasyon artması adsorpsiyonu yavaş yavaş artırır.

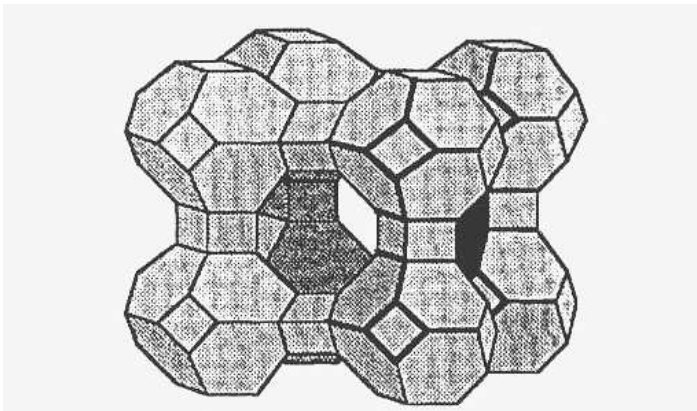
Çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla adsorplanan madde miktarı artmaktadır.

Karıştırma adsorbat ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur.

Karıştırmaya devam etmekle adsorban artmaz. Adsorpsiyon dengesi adsorbatın ve adsorbanın türüne bağlıdır [19].

BÖLÜM 6. DOĞAL MİNERALLERDEN ZEOLİT

Zeolitlerin tabiatı ile ilgili olarak 1974 de Breck tarafından verilen tanım şu şekildedir; “zeolitler özellikle sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum gibi I. ve II. grup elementlerin kristalin ve hidrate aluminosilikatlarıdır. Yapısal olarak zeolitler tüm oksijenlerin ortaklaşa kullanılmasıyla birbirine bağlanan AlO_4 ve SiO_4 tetrahedrallerin sonsuza kadar uzanan 3 boyutlu şebekelerinin kafes yapısına sahip aluminosilikatlarıdır. Zeolitler $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ ampirik formülü ile gösterilirler. Bu oksit formülünde, AlO_4 tetrahedralleri, sadece SiO_4 tetrahedrallerine bağlandığından , x genellikle 2'ye eşit veya daha büyüktür ve n ise katyonun değerliğidir. Kafes, katyon ve su molekülleriyle işgal edilen birbirine bağlı boşluklar ve kanallar içerir”. Bu tanımları tasvir etmek için, şekil 6.1 zeolit A kafesinin bir kısmını göstermektedir. Su molekülleri ve katyonlar gösterilmemiştir. Zeolit A'da ki kanal yapısı, 8 adetten ibaret halkalı pencereler olarak adlandırılan daha küçük açıklıklarla bağlanan büyük boşluklardan inşa edilmiştir. Zeolit gözenek sistemine geçiş genellikle yaklaşık 0,5 ila 1 nm olan açıklık çapıyla hükmedilir.



Şekil 6.1. Zeolit A'nın kristal yapısı [20].

Zeolit kafesi inşa eden kesik tetrahedrallerin kübik düzeni çizilmiştir. Zeolit A'nın daha detaylı bir şekli için şekil 6.2'ye bk.

Zeolitin tarihi, 1756 da Cronsted tarafından stilbite'in keşfiyle ve "kaynayan taş" anlamına gelen zeolit ismiyle başlar. Tabiattaki zeolitler, kapalı alkali ve tuzlu göl sistemlerindeki volkanik sedimentlerde, çözeltiler ve bazaltik lav akımları arasındaki tepkimelerden ileri gelen kaplıca veya hidrotermal aktiviteden oluşur. Genel katyonlara sahip doğal zeolitlerin listesi Tablo 6.1' de verilmiştir. Tablo 6.1' deki zeolitler, işlenebilir özelliktedir. Doğal zeolitlerin ticari hale gelişi, ilk olarak 1957 de başlamıştır. O tarihe kadar sentetik zeolit veya zeolit A gibi moleküler-elekler kullanılmaktaydı. Zeolit araştırmalarının tarihi, Mumpton tarafından anlatılmaktadır.

Tablo 6.1. Farklı Zeolit Türleri [20]

Zeolite	Genel Katyonlar	Kayanın oluştuğu jeolojik devir	Bolluğu
Analcime	Na	Quat.- Karbon	Bol
Chabazite	Na, K, Ca	Quat.-Miosen	Genel
Clinoptilolite	Na, K, Ca	Quat.-Karbon	Bol
Epistilbite	Ca	Miosen	Nadir
Erionite	K, Na, Ca	Quat Eoc.	Genel
Faujasite*	Ca, Na	Quaternary	Nadir
Ferrierite	K, Na, Mg	Miosen	Nadir
Garronite	Ca, Na	Miosen	Nadir
Gismondine	Ca, Na, K	Quat.-Karbon	Nadir
Gonnardite	Na, Ca	Quat.-Miosen	Nadir
Harmatome	Ba	Neogene	Nadir
Heulandite	Ca, Na	Pliocene- Karbon	Bol
Laumonite	Ca	Pliocene- Devon.	Bol
Levynite	Ca	Pliocene	Nadir
Mesolite	Ca, Na	Neogene	Nadir

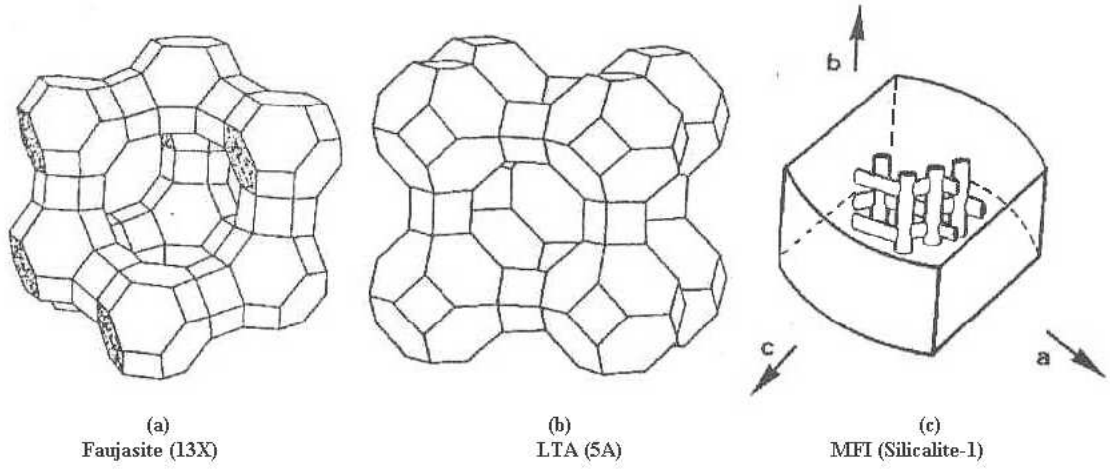
Tablo 6.1. (Devam) Farklı Zeolit Türleri

Natrolite	Na	Quat.-Perm.	Genel
Phillipsite	K, Na, Ca	Quat.- Karbon	Bol
Scolecite	Ca	Miosen- Perm.	Nadir
Stilbite	Ca, Na	Quat.- Jura.	Genel
Thomsonite	Ca, Na	Quat.- Jura.	Genel
Wairakite	Ca	Quat.- Cret.	Genel
Yugawaralite	Ca	Miosen	Nadir

*
sentetik zeolit X, faujasite' in tipidir.

Doğal ve sentetik zeolitler, sorbent (dehidrasyon), normal parafin hidrokarbonların ayrılması ve geri kazanılması, hidrokarbon tepkimeleri için katalizör olarak, radyoaktif atık çözeltilerinden radyoaktif iyonların geri kazanımı vs için kullanılmaktadır. Zeolitlerin kraking katalizörleri olarak kullanılmaları 1962 de başlamış ve mevcut durumda kurulu kapasitenin yaklaşık %95 kadarı (günde 4 milyon varil petrolden daha fazlası) zeolit katalizörler olarak kullanılmaktadır. İşletme masraflarındaki yıllık tasarruf 250 milyon \$' dan fazladır.

Tablo-6.1 de verilen zeolitler hidrofilik olup, Breck tarafından verilen tanım, alüminyumca zengin zeolitlere uymaktadır. Bununla beraber, 1972'de zeolit ZSM-5'in sentezi ile ilgili bir patent yayınlanmıştır. Bu zeolit ilk hidrofobik zeolit sentezi olması açısından büyük bir gelişmeyi sunmaktaydı. Mordenite gibi diğer zeolitler, kafesteki alüminyumun liç edilmesiyle hidrofobik yapılabilir. Alüminyumca fakir ZSM-5 ve bunun silicalite benzerinin sentezi, bu sentetik ve hidrofobik zeolitlerin özel özelliklerini açıklayan bazı yayınlara yol açmıştır. Bu yayınlar hem kataliz hem de sorpsiyon özellikleriyle ilgilidir. ZSM-5 ve Silicalite'in kendine has özelliklerinin düşük alüminyum içerikleriyle ilgili olup, (zeolitlerin genel formülündeki x'in değerinin, burada 2 den çok daha fazladır) kanalların düz ve engelsiz olduğu çok geçmeden anlaşıldı (Şekil 6.2). Breck'in tanımına göre zeolit olmayan, silicalite daha ziyade bir moleküler elek olup, alkol-su karışımlarının ayrılmasında da özel bir ilgiye mahzar olmuştur.



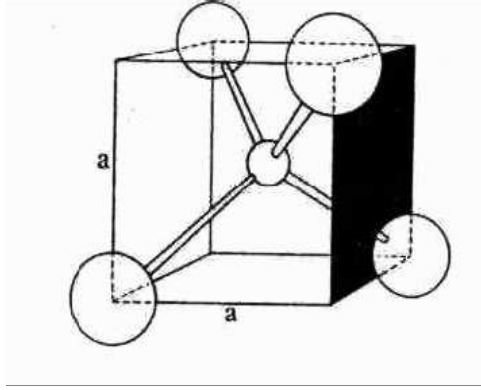
Şekil 6.2. Bazı Zeolit Yapıları [20]

ZSM-5 ve Silicalite'in sentezi, zeolitler ve zeolit esaslı prosesler için yeni uygulamalara yol açmıştır. Zeolit teknolojisindeki en son gelişme, alüminofosfat esaslı moleküler eleklerin sentezidir. Bu moleküler elekler hidrofobik zeolitler gibi ayırma biliminde olduğu kadar, katalizde de yeni imkanlar sunmaktadır. Zeolit teknolojisi ile ilgili olarak Dwyer ve diğer araştırmacıların seri makaleleri, konu hakkında anlaşılabilir bir veri sağlamaktadır.

6.1. Zeolitlerin Yapısı, Sınıflandırılması ve Adlandırılması

Zeolitlerin özelliklerinin çoğu yapı esasına göre yorumlanabilir ve bu sebeple kafes yapı tipiyle sınıflandırılabilir. Silikat yapıların mevcut kavramları Pauling tarafından geliştirildiği gibi kompleks iyonik kristallerin yapılarına hükmeden prensiplere dayanır. Temel birim dört oksijenli tetrahedral koordinasyonundaki Si^{4+} gibi küçük bir katyondan ibaret tetrahedral bir komplekstir

(Pauling'in ilk kuralı) (Şekil 6.3). Al^{3+} iyonu genellikle silikatlardaki oksijenle oktahedral olduğu kadar tetrahedral olarak da koordine olur. Bu alüminosilikatların yapı ve bileşimleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.



Şekil 6.3. Silisyumla koordine edilmiş olan oksijen tetrahedrali. İzole edilmiş komplekste toplam yük -4'tür. Tetrahaldaki yerin Al^{3+} ile işgali toplam yükün -5 olmasını sağlar [20].

Kimyasal bileşimdeki önemli değişmeler, Tablo 6.3' de gösterildiği gibi, Pauling'in elektrovalens kurallarıyla müsaade edildiği üzere, tetrahedral ve oktahedral yerlerdeki katyonların yer değiştirmesinden kaynaklanır.

Tablo 6.3. Silikat Yapılarda Oksijenle Katyonların Koordinasyonu [20]

İyon	Yarıçap (Å)	Yarıçap Oranı	Koordinasyon Sayısı	Bağ Kuvveti
B	3+ 0.20	0.20	3, 4	1 veya 3/4
Be ²⁺	0.31	0.25	4	1/2
Li ⁺	0.60	0.34	4	1/4
Si ⁴⁺	0.41	0.37	4, 6	1
P	5+ 0.34	0.34	4, 6	5/4 veya 5/6
Al ³⁺	0.50	0.41	4, 5,	3/4 veya 1/2
Ge ⁴⁺	0.44	0.43	4, 6	1 veya 2/3
Ga ³⁺	0.62	0.46	4, 6	3/4 veya 1/2
Mg	2+ 0.65	0.47	6	1/3
Na ⁺	0.95	0.54	6, 8	1/6 veya 1/8
Ca ²⁺	0.99	0.67	7, 8, 9	1/4

Tablo 6.3. (Devam) Silikat Yapılarda Oksijenle Katyonların Koordinasyonu[25]

K	+ 1.33	0.75	6, 7, 8, 9, 10, 12	1/9
NH ₄ ⁺	1.50	0.85	9, 12	1/9 veya 1/12
a: Ref(11)				
b: Altı çizgili olanlar genel koordinasyon sayılarını göstermektedir.				

Alüminosilikatların farklı tipleri, tetrahedrallerin uzayda bir, iki veya üç boyutta farklı bağlanmasından ve boşlukta yer değiştiren diğer iyon tiplerinden kaynaklanır. Bazı yapılarda, tetrahedrallar lifli iğne benzeri kristallerle sonuçlanan sonsuz zincirler oluşturacak şekilde bağlanırlar. Diğer yapılarda tetrahedrallar, mika minerallerindeki gibi tabaka halinde bağlanırlar. Benzer düzenlemeler, oksijenlerle altı koordinasyondaki alüminyum, demir veya magnezyum iyonlarından ibaret olan iki levha tipinin mevcut olduğu kil minerallerinde bulunur. Bu tabaka veya levhalar üç boyutlu kararlılığa sahip olamaz ve tabakalar, su, diğer moleküller veya iyonlar ile ayrılmaya zorlandığında genişleyebilirler.

Zeolitin (Analcime) kristal yapısının ilk analizi 1930 yılında Taylor tarafından yapılmıştır. Aynı yıl Pauling, sodalit, scapolite ve cancrinite'in ilgili kafes yapıları kadar, natrolite için kafes yapısını önermiştir. Zeolitlerin diğer moleküler bileşenlerinin, dehidrasyon, rehidrasyon ve adsorpsiyonu ile ilgili davranışının yorumlanması bu ilk yapı sonuçlarına dayanmaktadır. Bu süre içinde üç zeolitik kafes tipi düşünülmüştür.

- 1- Üniform bağa sahip üç boyutlu kafes yapılar.
- 2- Birbirine zayıfça bağlı alüminasilikat levhalara sahip Lamelar tip yapılar.
- 3- Zayıf olarak çapraz bağlı alüminasilikat zincir birimlerine sahip life benzer yapılar.

Hiçbir zeolit gerçek anlamda tabakalı veya lifli bir yapıya sahip değildir. İlk sınıflandırmaya ait liste Tablo 6.4'de verilmektedir. Bu zeolitlerin bazıları uygun olarak sınıflandırılmamıştır.

Zeolitler gibi kompleks ve sentetik alüminosilikatların karakterizasyonu ve teşhisi, kimyasal adlandırmanın açıklayıcı sisteminin yokluğu engel teşkil eder. Birim hücre bileşimine dayanan kompleks bileşikler adlandırmak için IUPAC kurallarına uygun bir sistem kullanılabilir. $\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 'nun birim hücre içeriğine sahip analcime minerali IUPAC2'ye göre, sodyum -16-alümino-32-silikat-16-su olarak adlandırılır. Jadeite, $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$ sodyum 4-alümino-8-silikat olarak adlandırılır. Her iki mineralde anhidrit oksit mol oranları cinsinden aynı bileşime sahip olmalıdır. Adlandırmada aşağıdaki pratikler uygulanabilir.

1. Sentetik zeolit, örneğin, zeolit A, zeolit K-G, vs gibi orijinal araştırmacı tarafından verilen harflerle gösterilir.

2. Bu harfler sentez edildiği şekildeki zeoliti gösterir. Bu suretle zeolit A, $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$ sisteminde hazırlandığı gibi, sentetik zeolit $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ 'yu gösterir. Bu formül tipik bileşimlere ait olup, "tip A", "tip X", vs gibi terimler kullanılır.

3. Bazı hallerde çeşitli araştırmacılar sentetik bir zeoliti ilgili mineralin (örneğin "sentetik analcime", "sentetik mordenite" vs gibi) adıyla adlandırmıştır. Sentetik zeolitin minerale yapısal olarak bağlılığı sebebiyle "analcime tipi", "mordenite tipi" adı tercih edilir. Zeolitin Si/Al oranı, Si ve Al dağılımı, katyon tipi bilgisi ışığında, eşitlik geçerli olmayıp sadece benzerlik geçerlidir.

4. Bazı karışıklıklar kaçınılmazdır. Na-B sentetik analcime tipi bir zeolite aittir ve Na-D bir mordenite tipi göstermektedir. D harfi Chabazite tipi için kullanılmaktadır. Özetle bir sentetik zeolitten daha fazlasını adlandırmak için bir harfin yerine daha fazla harf gereklidir.

5. Sentetik zeolit, Al ve Si'dan başka tetrahedral atomlar (P, Ga, Ge) içerirse, problem oluşmaktadır. P sembolü önek olarak kullanılır. P-L, kafeste ana fosfor süstitüsü içerir. Zeolit L yi göstermek için kullanılır. $\text{K}_{21}[(\text{AlO}_2)_{34}(\text{SiO}_2)_{25}(\text{PO}_2)_{13}] \cdot 42 \text{H}_2\text{O}$

6. Kafes bileşiminde değişebilen sentetik bir zeolite ait olan durumlarda özel bir bileşimi göstermek gerektiğinde Si/Al oranı, birim hücre içeriği vs ile yerine getirilebilir.

7. Union Carbide şirketi, alkil amonyum bazları içeren sistemlerden hazırlanan bir sentetik zeoliti adlandırmak için “N” in kullanılmasını kabul etmiştir. “N-A”, A tipi kafese sahip olan sentetik tetrametilamonyum zeolite aittir.

8. Sentetik bir zeolitin farklı bir katyonik şekli iyon değiştirme ile hazırlandığında, örneğin zeolit A ile değiştirilen Ca iyonu ise kısaca $Ca^{ex}A$ veya CaA olarak gösterilir. Ca-A ise tamamen farklı bir zeolittir.

9. Aşıkarak olarak, ana zeolitin iyon değiştirilmesi, alüminyumun giderilmesi, katyon giderilmesi ve dikkatli bir şekilde belirlenmelidir.

Tablo 6.4. Zeolit Minerallerinin İlk Sınıflandırılması [23]

Adı	Bileşim İdeal Formülü	H ₂ O için Mevcut İnterstitial Hacim (cc/gDehidrate zeolit)
A. Üç boyutlu kafes yapılar		
Analcime	NaAlSi ₂ O ₆ .H ₂ O	0,089
Chabazite	(Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .6 H ₂ O	0,290
Gmelinite	(Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .6 H ₂ O	0,270
Harmatome	(Ba,K ₂)Al ₂ Si ₅ O ₁₄ .5 H ₂ O	0,180
Levynite	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .5 H ₂ O	0,230
(Ca,Na ₂ ,K ₂)Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .6,7 H ₂ O		0,150
B. Lamelar Yapılar- Zayıfça bağlı alüminasilikat levhalar		
Epistilbite	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ .5 H ₂ O	0,190
Heulandite	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ .5 H ₂ O	0,210
Stilbite	(Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .6 H ₂ O	0,220
C. Lifli Yapılar - Zayıf olarak çapraz bağlı zincirler		
Edingtonite	BaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .3 H ₂ O	0,150
Mesolite	(Na ₂ ,Ca)Al ₆ Si ₉ O ₃₀ .8 H ₂ O	0,150
Natrolite	H ₂ O	0,110
Scolecite	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .2 H ₂ O	0,160
Thomsonite	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .3 H ₂ O	0,160
(Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₂ O ₈ .2,5 H ₂ O		
D. Sınıflandırılmayan		
Brewsterite	(Sr,Ca,Ba)Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5 H ₂ O	0,170
Faujasite	H ₂ O	0,330
Gismondine	(Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₅ O ₁₄ .10 H ₂ O	0,280
Laomontite	H ₂ O	0,170
Phillipsite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ .4 H ₂ O	0,200
	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ .4 H ₂ O	
	(Ca,K ₂)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .(4-1/2) H ₂ O	

6.2. Zeolitin 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 yararlanılan alanlar 5 bölümde toplanabilir:

- Tarım ve Hayvancılık
- Kirlilik Kontrolü
- Enerji
- Madencilik ve Metalürji
- Diğer Kullanım Alanları

6.2.1. Tarım ve hayvancılık

Zeolitli tüfler gübrelerin kötü kokusunu giderilmesi, içeriğini kontrol edilmesi ve asit 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 amonyum 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 ve sertleşmeyi de önlemektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantari hastalıkların da önüne geçtiği belirlenmiştir.

Tarımsal Mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve adsorblama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

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 Sr⁹⁰ miktarının büyük ölçüde azaldığı da saptanmıştır.

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.

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.

6.2.2. Kirlilik kontrolü

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

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.

Atık Suların Temizlenmesi

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

Baca Gazlarının Temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂, SO₂ 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, geliştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm³ ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 gr. olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

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.

Çöp Deponi Alanları

Düzenli çöp deponi alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için çoğunlukla, geçirgenliği az olan killeri kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeniyle sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar betonit türü killeri klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının 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 [21].

6.3.Zeolitlerde Adsorbsiyon

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri daha önce de bahsedildiği gibi, bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikro pencerelerle birleştirilerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak anılan bu su, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır ve bu olay, diğer bazı su minerallerinin aksine, zeolitlerin önemli bir kesiminde kristal yapıda önemli bir değişikliğe neden olmaz.

Genellikle 350-400 ° C ' de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda oluşturduğu boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitler, diğer mikro gözenekli yüzey soğuruculardan (silika jel, aktif karbon, ve alümina gibi) farklı olarak homojen bir mikro pencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu nedenle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. Si/ Al oranı ve katyon bileşimi, kristal yapının anyonik niteliğini ve elektrostatik alan oluşumunu da belirlemektedir. Örneğin, Ca ile doyurulmuş sentetik zeolit-A' nın etkin pencere çapı 4.5 angstron civarındadır. Pentan ve oktan gibi uzun eksenleri 4.3 angstron mertebesindeki normal hidrokarbonlar bu zeolit tarafından kolaylıkla tutulur. Buna karşın, iso-pentan ve bunun gibi uzun eksenleri 5.0 angstron civarında olan zincir yapılı hidrokarbonlar ise bu mineral tarafından adsorblanmaz.

Zeolitler yüksek sıcaklıklarda, adsorblanmış suyu yapısında bulundurabilir. Bu bakımdan zeolitler yüksek sıcaklıkta gaz akımlarının kurutulmasında kullanılır. Zeolitler H₂O, CO₂ ve H₂S gibi polar mükülleri, polar olmayan moleküllere tercih ederler. Bu özellikleriyle tabii gazların CO₂ ve benzeri safsızlıklardan temizlenmesinde doğal zeolitlerden yararlanılır.

Bir gaz veya sıvı ile temas eden zeolitin gözenekleri, bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay diğer adsorbentlerden farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmı basınçlarında bile mümkündür. Bu açıdan zeolitler, çok az miktarda su buharı içeren gaz sistemlerinin temizlenmesinde oldukça etkin olan adsorplayıcılarıdır.

Adsorpsiyonda özellikle önemli olan faktörler parçacık özelliği, kristal boyut ve kristalin yığılma derecesidir. Bu özellikler ise parçacık içindeki difüzyon hızını ve kütle transferini etkilemektedir.

Kırılmış ve elenmiş zeolitler çeşitli amaçlar için kullanılır. Parçacıkların poroziteleri ve yığılma dereceleri de adsorpsiyon ve desorpsiyon hızını büyük oranda etkiler.

Zeolitlerde adsorplama olayı bir yüze tutuma olarak değil bir boşluğu doldurma olayı olarak düşünülebilir. Çünkü zeolit kristalinin dış yüzüne tutunan molekül miktarı kristal yapısı içindeki gözenekleri dolduran molekül miktarının yaklaşık yüzde biri kadardır.

Zeolitlerde, adsorpsiyona dayalı ayırma işlemi zeolitin gözenek boyutuna ve zeolit yüzeyinin seçiciliğine dayanır. Ayırma işlemi genel olarak ya ısıl salınım veya basınç salınım çevrimiyle gerçekleştirilir. Her iki işlemde adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla azalma, basınçla artma temel ilkesine dayanır. Basınç salınım çevriminde izotermal koşullarda basınçtaki bir artış adsorbentün yükünü artırır. Desorpsiyon çevriminde basınçtaki bir azalma adsorbentün yüklenmesini azaltır. Isıl salınım çevriminde, sıcaklığın değişmesi adsorpsiyonun alçak sıcaklıklarda meydana gelmesine neden olur. Desorpsiyon ise sıcaklığın artışından etkilenir. Basınç salınım adsorpsiyon işlemi birçok ticari uygulama alanı bulmuştur.

Bu uygulama alanları: Havanın kurutulması, rafineri atığı gazlardan hidrojen elde edilmesi, metan gazından karbondioksit arıtılması ile havadan azot ve oksijen elde edilmesi olarak sayılabilir. Adsorplanan moleküllerin desorpsiyonunda yaygın

olarak kullanılan yöntemler, yine yukarıda sözü edilen ısı ve basınç yöntemleri olup bunlar değişik adlar alabilirler.

Adsorpsiyon işleminin ekonomisine etki eden faktörler, sistemin karmaşıklığı ve adsorbent fiyatı ile tekrar kullanılabilirliği gibi parametrelerdir. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir. Bunlar arıtma ve ayırma işlemleridir [21].

BÖLÜM 7. MATERYAL VE METOD

7.1.Numune Alınan Tesis Hakkında Genel Bilgi

Endüstri proseslerinde metal ve kimyasal kullanımın artmasıyla çıkış sularında ciddi çevre problemlerine neden olan büyük miktarda ağır metaller meydana gelmektedir. Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan metaller atık sularla, kirletici emisyonlarla çevreye yayılmakta ve doğada birikime uğramaktadır.Havada,suda ve toprakta sürekli bir çevrim halinde bulunan ve canlılara toksik etkileri olan metaller,su kirleticileri arasında da önemli yer tutmaktadır.Madencilikte ve mineral proseslerinde büyük hacimlerde toksik atık su oluşmaktadır.Böylece; endüstri atık sularından ağır metallerin giderilmesi ve geri kazanılması sosyal ve ekonomik açıdan giderek artan bir önem taşımaktadır.

Endüstriyel atık sularda buluna kurşun, bakır nikel, kadmiyum, demir gibi çeşitli istenmeyen zehirli ağır metaller pek çok alanı kirletmektedir. Pek çok ülkede,standartlara göre atık sulardaki ağır metal seviyeleri kontrol edilmeli ve kabul edilebilir değere azaltılmalıdır.Ağır metaller,suda yaşayan organizmalara zehirli ve zararlı etkilerinin yanı sıra besin zinciri boyunca birikmekte ve insan sağlığını etkiliye bilmektedir.

Ağır metaller, hem önemli hem de etkili maddelerdir. Bu elementlerin çoğu,insanlar farkında olmadan gizlice vücuda girer(su,gıda zinciri vb. yolu ile) ve orada nispeten uzun zaman kalırlar ve ciddi hastalıklara yol açarlar.Atık sularda mevcut ağır metal iyonu suda yaşayan canlılara ve besin zinciri ile insan sağlığı üzerine toksik etki yaparlar.Ağır metallerden biri olan bakır,çeşitli alanlarda kullanılan bir materyal olduğu için bu elementin oluşturduğu kirliliğin pek çok kaynağı mevcuttur.Bakır;yiyeceklerde,deniz kabuklarında,mantar ve ciğerlerde kirletici

olarak bulunabilmektedir.Kısacası,bakır materyalinin proseslerinde ve paketlemelerde kullanılması ürünleri kirletebilir.Bakır,büyük ve fazla dozlarda zararlı olabilen ve hatta öldürücü etkilere sahiptir.İnsan vücudu için temel bir öge olmasına rağmen tüm ağır metaller gibi zehirlidir.Ayrıca,bakır kanserojen olabileceği ileri sürülmektedir.

7.1.1. Metal kaplama endüstrisi

Metal kaplama sanayi sitesi 190 adet 300- 600 m² lik kaplama atölyeleri 66.000 m² alan üzerinde ve 7 paralel blok halinde inşa edilmiştir. Her blok önünde 0,6mx0,5mx0,5m boyutlarında beton kimyasal kanalı bulunmaktadır.

Atölyelerde yapılan kaplama neticesinde oluşan kimyasal atık sular karakteri itibariyle asitli, siyanürlü ve kromlu olarak ayrı ayrı pvc boruları yardımı ile kimyasal beton kanal içerisinde arıtma ünitesine taşınmaktadır.

Cu, Ni, Cr, Sn, Zn, Au, Ag kaplam metalleri demir, zamak, ve pvc üzerine belli bir kalınlıkta elektroliz yoluyla kaplama yapılmaktadır.

Atölyelerin ne tür kaplama yaptıklarına ilişkin Tablo 7.1 de verilmiştir. [22]

Tablo 7.1. Atölyelerde yapılan kaplama türleri [22]

Atölye	Cu	Ni	Cr	Sn	Zn	Au	Ag
1					+		
2							+
3					+		
4		+		+	+		+
5	+	+	+				
6					+		
7		+					
8		+	+				
9			+				
10		+	+				
11					+		
12							+
13	+	+				+	
14	+	+		+			
15		+					
16	+	+	+				
17	+	+		+			
18		+	+				
19	+	+	+	+			
20							+
21		+		+			+
22					+		
23						+	+
24	+	+	+		+		
25	+	+					
26	+	+	+				
27							
28			+				
29	+	+	+				
30			+				
31					+		
32	+	+					
33					+		
34	+	+		+			
35		+				+	
36					+		
37	+	+					
38	+	+	+			+	+
39		+	+				
40					+		
41		+	+				
42	+	+					
43		+					
44	+	+					
45	+						
46		+	+				
47		+	+				
48		+					
49							
50	+	+					

Tablo 7.2. Aylık kompozit numunelerden bakılan nikel değerleri [22]

Yıl	Ay	Ni(mg/lt)	Yıl	Ay	Ni(mg/lt)
2004	Mart	487,5	2006	Ocak	74,2
	Nisan	364,4		Şubat	177,2
	Mayıs	593,6		Mart	331,5
	Haziran	522		Nisan	454
	Temmuz	153,92		Mayıs	310,5
	Ağustos	331,6		Haziran	267,6
	Eylül	223,2		Temmuz	403,2
	Ekim	152,4		Ağustos	253
	Kasım	333		Eylül	222
	Aralık	120		Ekim	264,8
2005	Ocak	195,9		Kasım	237
	Şubat	208		Aralık	248,2
	Mart	319,6	2007	Ocak	147,6
	Nisan	376,4		Şubat	148,8
	Mayıs	292		Mart	192,3
	Haziran	697			
	Temmuz	849,6			
	Ağustos	962			
	Eylül	434			
	Ekim	341,2			
	Kasım	43,5			
	Aralık	142,4			

7.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda nikel analizi atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Karışımlar için hızı 50 devir / dk olan manyetik ve ısıtıcılı

karıştırıcı kullanılmıştır. Çalışmalarımızda ayrıca, Jar test cihazı, hassas terazi, pH metre, cam malzemeler (beher, mezür, pipet, erlen, balon joje) kullanılmıştır.

7.3. Adsorban Olarak Klinoptilolit Kullanımı

Ülkemizde Balıkesir- Bigadiç yöresinde yaklaşık 500 milyon ton rezerve sahip önemli bir doğal zeolit potansiyeli bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı daha önce, doğal halde ve aktive edilmesini takiben çeşitli amaçlarla kullanılabilirliği araştırılmış olan bu malzemenin atıksulardaki nikeli adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma kapasitesinin araştırılmasıdır.

7.4. Deneysel Çalışma Yöntemi

237,71 g/mol Merck markalı $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 4,048 gram hassas terazide tartılmıştır. 1 litre saf su içinde çözünerek 1000 mg/L lik Ni çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltiden sırayla 1, 5, 10, 20, 50 ml alınarak 1000 ml ye saf su ile tamamlanmış, böylelikle 1, 5, 10, 20, 50 mg/L lik Ni çözeltileri elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda nikel ağır metalinin iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden doz değişimleri, karıştırma süreleri, konsantrasyon değişimleri, sıcaklık etkisi faktörlerini incelemek üzere kullanılacak derişimlerde numuneler hazırlanmıştır. Zeolit ile metal iyonu içeren çözeltiler her durumda 250 ml'lik beherlerde ve 50 devir / dk hızında karıştırılmıştır. Diğer tüm şartlar değiştirilerek en uygun durum tespit edilmeye çalışılmıştır. Giderilen katyon derişimleri çözeltide kalan katyon analizleri ile ortaya çıkan farktan belirlenmiştir. Deney sonuçları AAS ile analiz edilerek tespit edilmiştir ve verim grafikleri çizilmiştir. Standart çözeltilerle yapılan konsantrasyon ve sıcaklıkla ilgili deneysel çalışmaların sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Standart çözeltilerle yapılan deney çalışmalarının gösterdiği en verimli parametreler atık su numunesine uygulanmış, burada elde edilen sonuçlar verim grafikleri olarak gösterilmiştir.

BÖLÜM 8. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

8.1. Nikel Numunelerinin Doz ve Karıştırma Sürelerinin Değişim Sonuçları

Nikel iyonunun adsorpsiyonuna doz değişiminin ve karıştırma süresinin etkisini incelemek üzere ilk olarak 1 mg/L lik Ni çözeltisinden 250 şer ml lik 5 adet behere ölçülerek alınmıştır. Hassas terazide kuru ağırlığı 0,1 - 0,2 - 0,5 -1 ve 2 gr olan saf suda yıkanmış zeolit tartılarak içinde nikel çözeltisi olan beherlere ilave edilmiştir.

Zeolitlerin ilave edildiği 250 şer ml lik Ni çözeltisi içeren 5 adet beher, jar test cihazı yardımıyla, 50 devir/dk sabit karıştırma hızında, oda sıcaklığında sırayla 5, 10, 20, 30, 50 dk.'lık sürelerde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra 30 dk bekletilen çözeltiler etiketlenmiş cam şişelere alınmıştır.

Aynı işlemler oda sıcaklığında 5, 10, 20 ve 50 mg/L'lik Ni çözeltileri için sırasıyla tekrarlanmış ve çözeltiler cam şişelere alınmıştır. Yapılan çok sayıda deney sonucunda elde edilen numuneler atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde ölçülmüştür. Ve sonuçlar Tablo 8.1 'de verilmiştir.

Tablo 8.1. Nikel numunelerinin doz ve karıştırma süresi değişimlerine göre analiz sonuçları

No	Co (mg/L)	Doz (gr/250 ml)	t (dk.)	Ce (mg/L)	Verim (%)
1	1	0,1	5	0,9048	9,52
2	1	0,2	5	0,8268	17,32
3	1	0,5	5	0,9857	1,43
4	1	1	5	0,985	1,5
5	1	2	5	0,973	2,7
6	1	0,1	10	0,9741	2,59
7	1	0,2	10	0,9438	5,62
8	1	0,5	10	0,9712	2,88

Tablo 8.1. (devam) Nikel numunelerinin doz ve karıştırma süresi değişimlerine göre analiz sonuçları

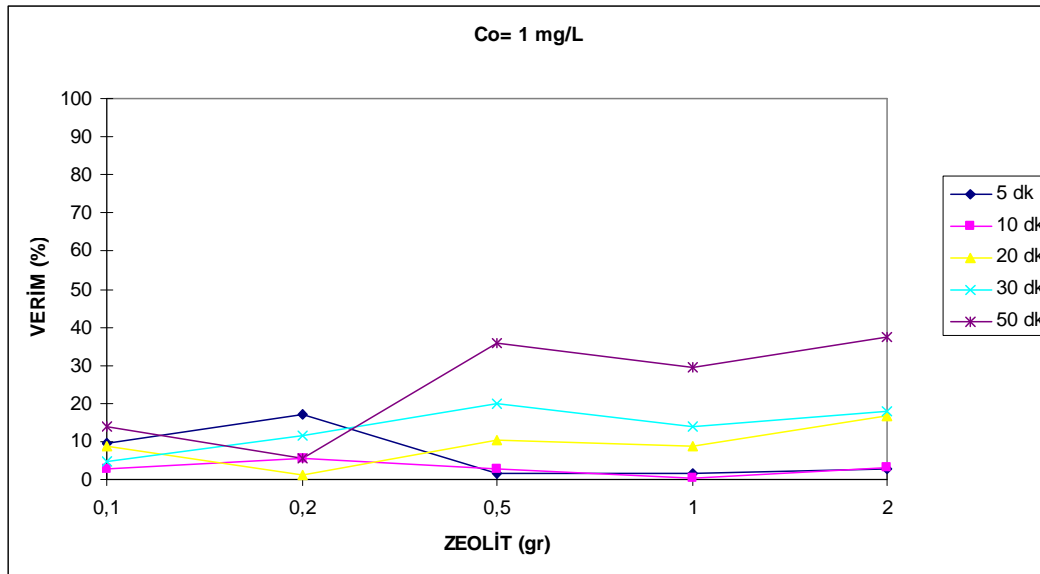
No	Co (mg/L)	Doz (gr/250 ml)	t (dk.)	Ce (mg/L)	Verim (%)
9	1	1	10	0,9958	0,42
10	1	2	10	0,9698	3,02
11	1	0,1	20	0,912	8,8
12	1	0,2	20	0,99	1
13	1	0,5	20	0,895	10,5
14	1	1	20	0,913	8,7
15	1	2	20	0,834	16,6
16	1	0,1	30	0,9524	4,76
17	1	0,2	30	0,8831	11,69
18	1	0,5	30	0,7994	20,06
19	1	1	30	0,8615	13,85
20	1	2	30	0,8225	17,75
21	1	0,1	50	0,8615	13,85
22	1	0,2	50	0,9438	5,62
23	1	0,5	50	0,6419	35,81
24	1	1	50	0,704	29,6
25	1	2	50	0,6261	37,39
26	5	0,1	5	4,2466	15,068
27	5	0,2	5	4,2062	15,876
28	5	0,5	5	4,2452	15,096
29	5	1	5	4,1947	16,106
30	5	2	5	4,0069	19,862
31	5	0,1	10	4,0878	18,244
32	5	0,2	10	4,1629	16,742
33	5	0,5	10	4,0401	19,198
34	5	1	10	4,0315	19,37
35	5	2	10	3,7672	24,656
36	5	0,1	20	4,1369	17,262
37	5	0,2	20	4,0892	18,216
38	5	0,5	20	3,8221	23,558
39	5	1	20	3,6964	26,072
40	5	2	20	3,6256	27,488
41	5	0,1	30	4,0271	19,458
42	5	0,2	30	3,9304	21,392
43	5	0,5	30	3,7051	25,898
44	5	1	30	3,1707	36,586
45	5	2	30	3,0494	39,012
46	5	0,1	50	4,0069	19,862
47	5	0,2	50	3,9636	20,728
48	5	0,5	50	3,4191	31,618
49	5	1	50	3,1274	37,452
50	5	2	50	2,7692	44,616
51	10	0,1	5	6,5083	34,917
52	10	0,2	5	6,5371	34,629
53	10	0,5	5	6,488	35,12
54	10	1	5	6,3696	36,304

Tablo 8.1. (devam) Nikel numunelerinin doz ve karıştırma süresi değişimlerine göre analiz sonuçları

No	Co (mg/L)	Doz (gr/250 ml)	t (dk.)	Ce (mg/L)	Verim (%)
55	10	2	5	6,3017	36,983
56	10	0,1	10	6,5444	34,556
57	10	0,2	10	6,3884	36,116
58	10	0,5	10	6,2266	37,734
59	10	1	10	6,1068	38,932
60	10	2	10	5,9392	40,608
61	10	0,1	20	6,3768	36,232
62	10	0,2	20	6,1746	38,254
63	10	0,5	20	5,9912	40,088
64	10	1	20	5,7573	42,427
65	10	2	20	5,4525	45,475
66	10	0,1	30	6,2237	37,763
67	10	0,2	30	6,101	38,99
68	10	0,5	30	5,7659	42,341
69	10	1	30	5,3038	46,962
70	10	2	30	5,2128	47,872
71	10	0,1	50	5,9494	40,506
72	10	0,2	50	5,8584	41,416
73	10	0,5	50	5,5666	44,334
74	10	1	50	5,2085	47,915
75	10	2	50	4,5673	54,327
76	20	0,1	5	8,5489	57,2555
77	20	0,2	5	8,4839	57,5805
78	20	0,5	5	8,3222	58,389
79	20	1	5	8,3323	58,3385
80	20	2	5	8,0795	59,6025
81	20	0,1	10	8,3568	58,216
82	20	0,2	10	8,2456	58,772
83	20	0,5	10	8,2442	58,779
84	20	1	10	8,068	59,66
85	20	2	10	7,847	60,765
86	20	0,1	20	8,1647	59,1765
87	20	0,2	20	8,1387	59,3065
88	20	0,5	20	7,964	60,18
89	20	1	20	7,3444	63,278
90	20	2	20	7,4123	62,9385
91	20	0,1	30	8,0377	59,8115
92	20	0,2	30	7,9322	60,339
93	20	0,5	30	7,8124	60,938
94	20	1	30	7,5741	62,1295
95	20	2	30	6,8837	65,5815
96	20	0,1	50	7,9149	60,4255
97	20	0,2	50	7,7633	61,1835
98	20	0,5	50	7,5755	62,1225
99	20	1	50	7,4051	62,9745
100	20	2	50	6,9718	65,141

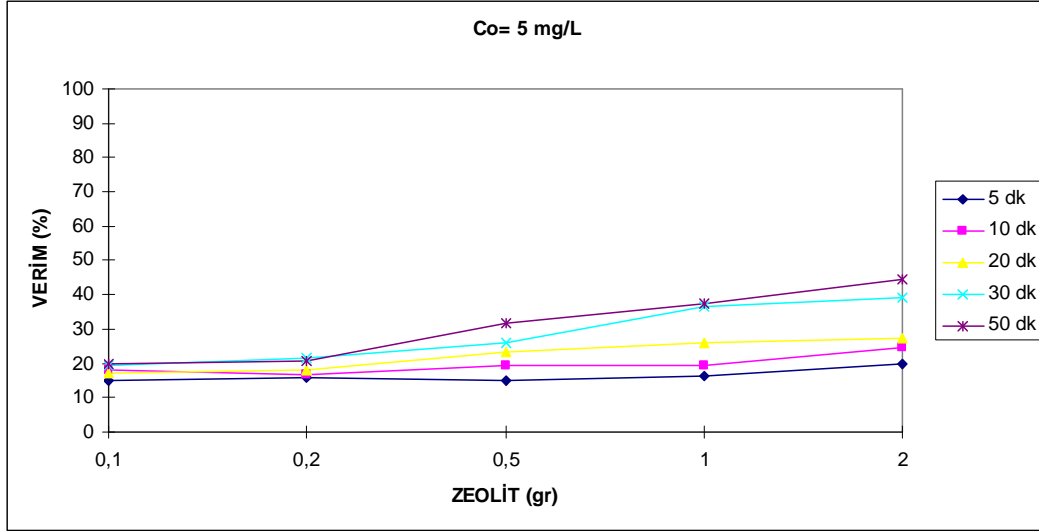
Tablo 8.1. (devam) Nikel numunelerinin doz ve karıştırma süresi değişimlerine göre analiz sonuçları

No	Co (mg/L)	Doz (gr/250 ml)	t (dk.)	Ce (mg/L)	Verim (%)
101	50	0,1	5	11,1715	77,657
102	50	0,2	5	11,1629	77,6742
103	50	0,5	5	11,1658	77,6684
104	50	1	5	11,0632	77,8736
105	50	2	5	10,266	79,468
106	50	0,1	10	10,4162	79,1676
107	50	0,2	10	10,2299	79,5402
108	50	0,5	10	10,0797	79,8406
109	50	1	10	10,0234	79,9532
110	50	2	10	9,9007	80,1986
111	50	0,1	20	10,1635	79,673
112	50	0,2	20	10,0509	79,8982
113	50	0,5	20	9,8328	80,3344
114	50	1	20	9,8443	80,3114
115	50	2	20	9,6176	80,7648
116	50	0,1	30	9,9267	80,1466
117	50	0,2	30	9,9079	80,1842
118	50	0,5	30	9,723	80,554
119	50	1	30	9,9599	80,0802
120	50	2	30	9,723	80,554
121	50	0,1	50	10,0898	79,8204
122	50	0,2	50	9,6999	80,6002
123	50	0,5	50	9,7158	80,5684
124	50	1	50	9,5714	80,8572
125	50	2	50	9,2031	81,5938



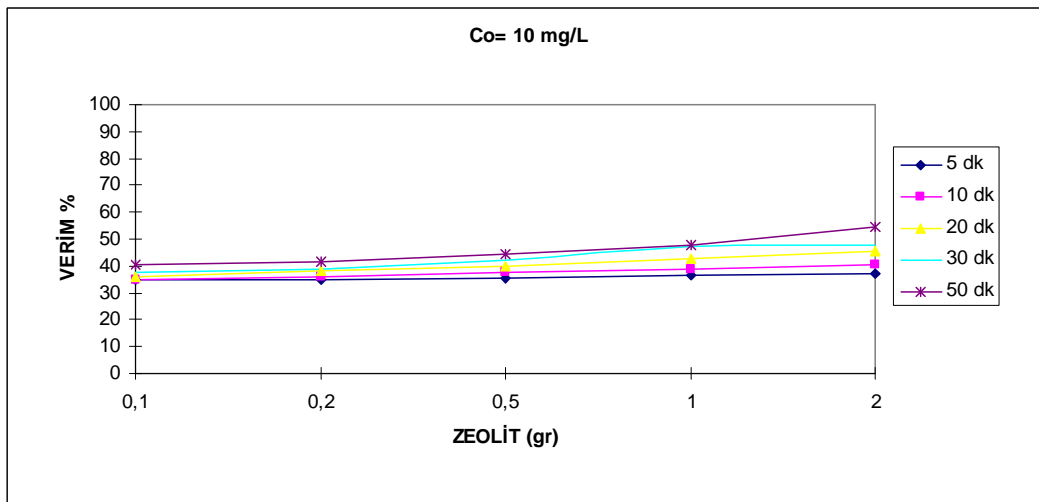
Şekil 8.1. 1 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu - verim grafiği

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 1 mg/L çözelti için verimdeki en iyi artış 0,2-0,5 gr/ 250 ml adsorbent dozları arasında görülmüştür. 0,1- 0,5 gr/ 250 ml arasında verimde düzensizlikler gözlenmiş, en iyi verime 2 gr/ 250 ml adsorbent dozunda ulaşılmıştır.(% 37,39)



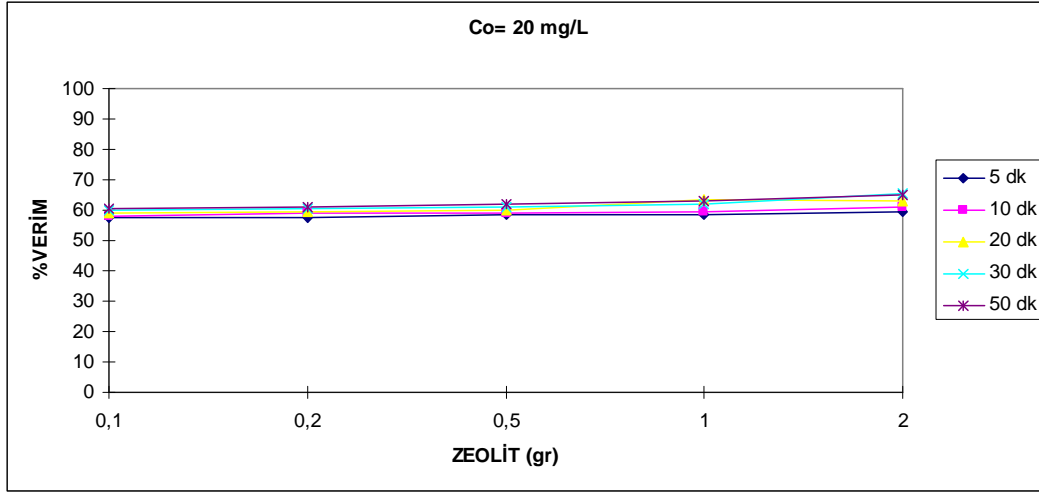
Şekil 8.2. 5 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu - verim grafiği

5 mg/L çözelti için verim yükselmesi 0,5 gr da % 30 a yaklaşan değerlerle başlamış, en iyi verim seviyesine 2 gr/250 ml'de %44,6 değeri ile ulaşılmıştır.

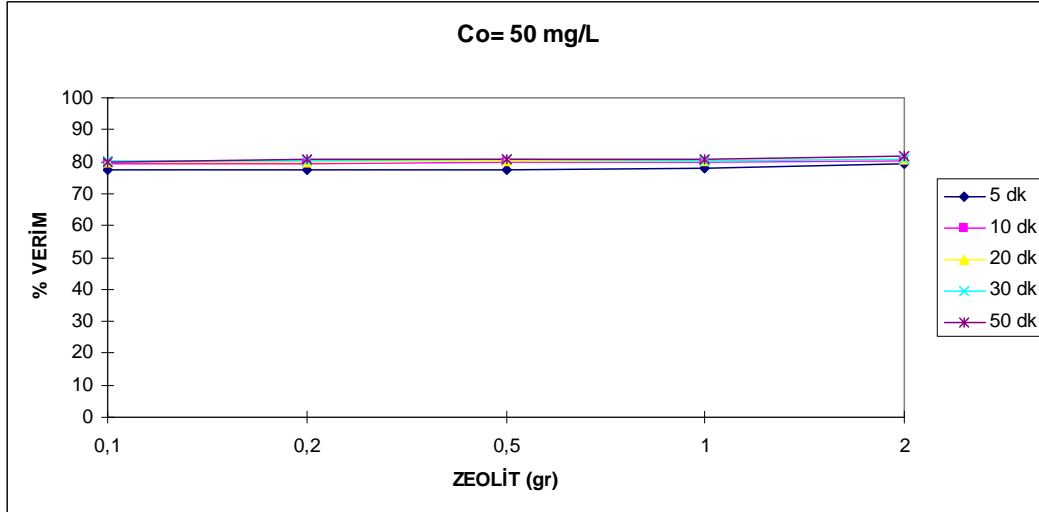


Şekil 8.3. 10 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu - verim grafiği

10 mg/L 'lik çözelti ile yapılan deneylerden elde edilen verim değerleri adsorbent dozu 0,1-1 gr/ 250 ml aralığında iken ciddi bir artış göstermemiş, en iyi verime 2 gr/ 250 ml adsorbent dozunda ulaşılmıştır. (%54,32)



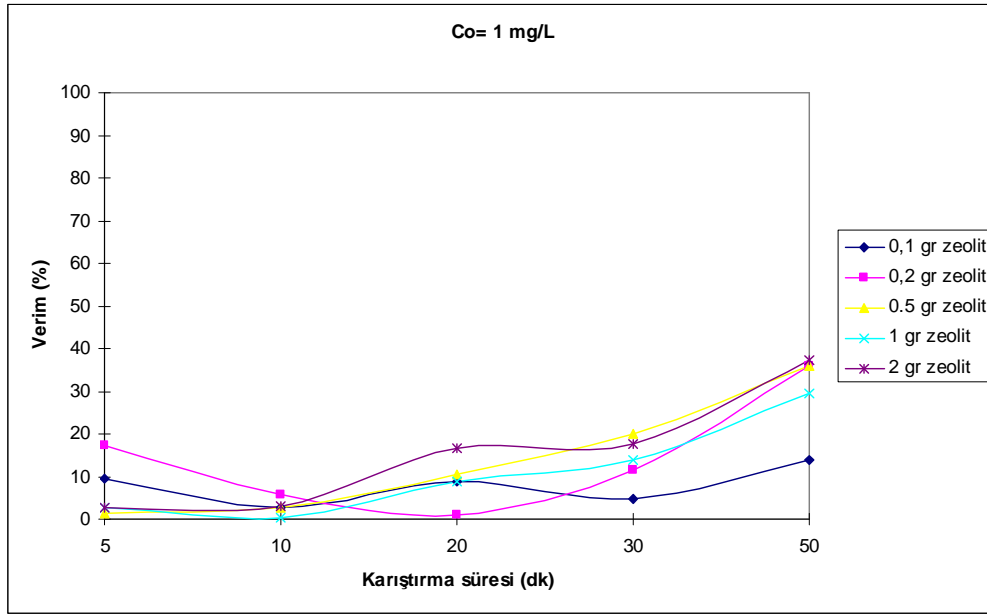
Şekil 8.4. 20 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu - verim grafiği



Şekil 8.5. 50 mg/L' lik çözelti için adsorbent dozu - verim grafiği

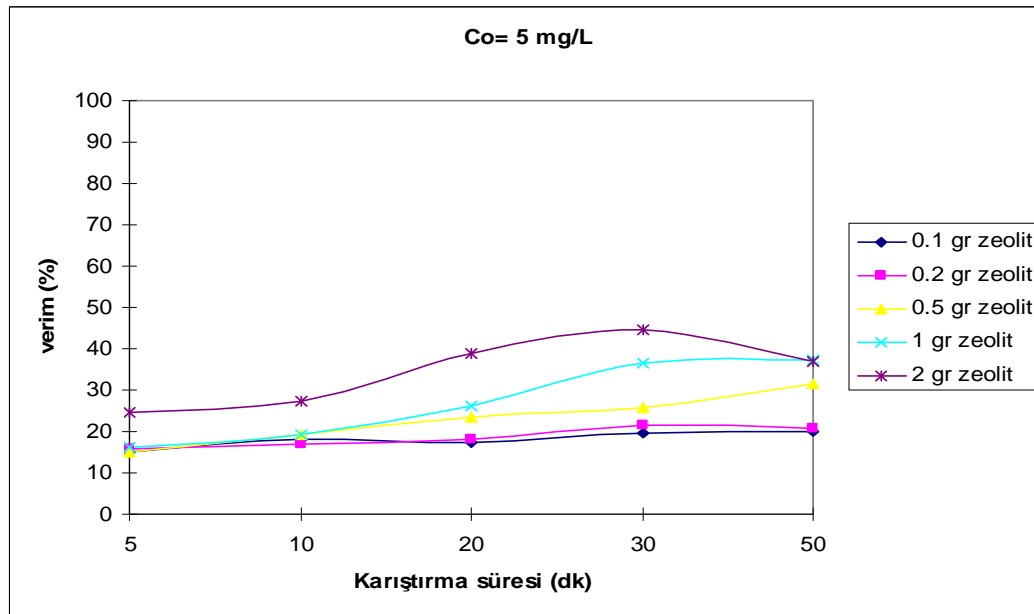
Şekil 8.4 ve 8.5 den de görüldüğü gibi 20 mg/ L ve 50 mg/ L derişimindeki çözeltilerle yapılan deneyler sonucu elde edilen verim değerleri kendi içlerinde birbirine çok yakındır. En iyi verim değerleri 20 mg/ L için % 61,14 ve 50 mg L için

% 81,59 dur. Her iki çözelti için de en iyi verim 2 gr/ 250 ml adsorbent dozunda elde edilmiştir.



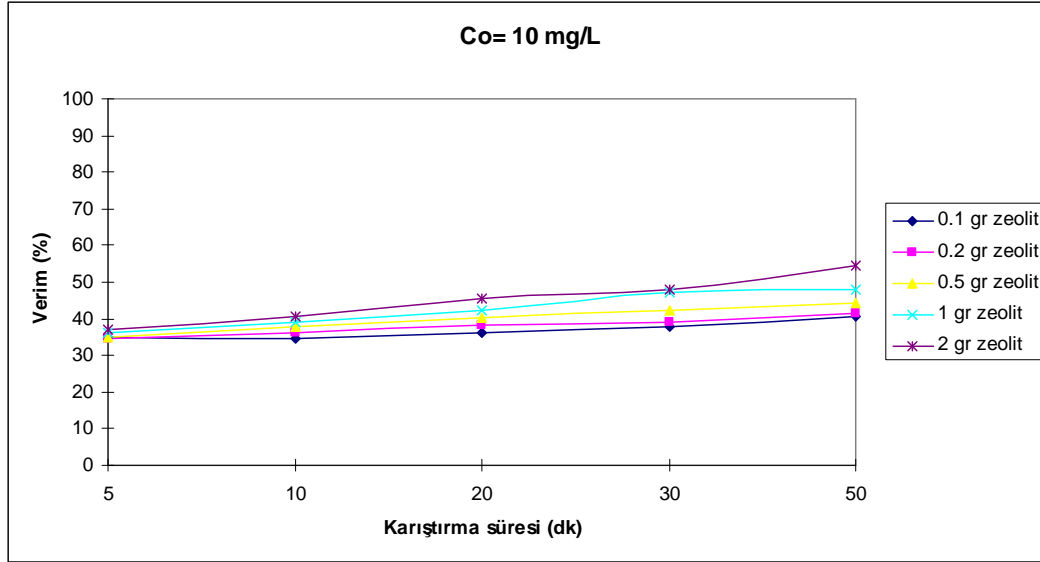
Şekil 8.6. 1 mg/L 'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği

Şekil 8.6 da 1mg /L 'lik çözeltide her adsorban dozu için en iyi verim değerine 50 dk karıştırma süresi sonunda ulaşılmıştır.



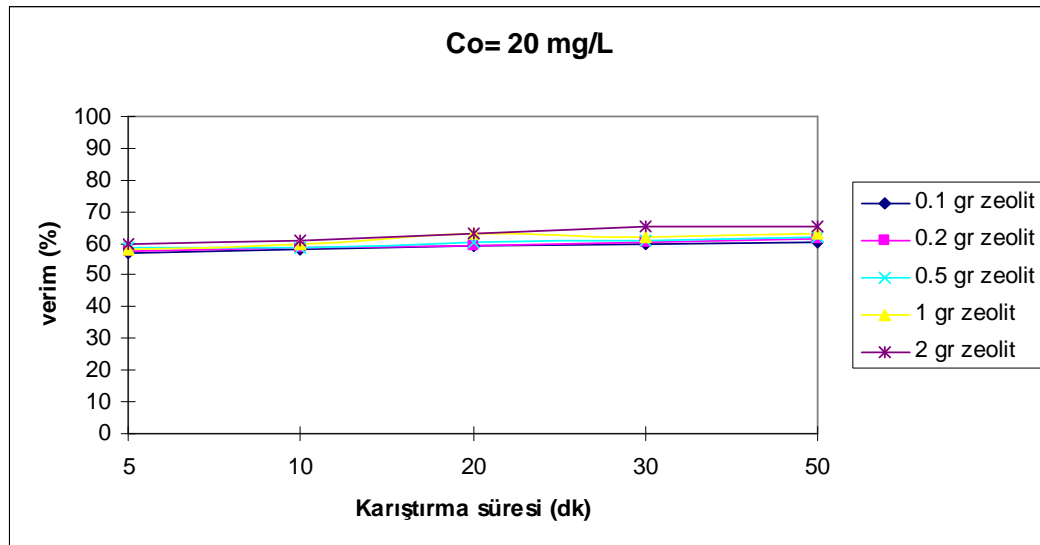
Şekil 8.7. 5 mg/L 'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği

Şekil 8.7' den de anlaşılacağı gibi 5 mg/L'lik çözeltide en iyi verim değerine (% 44,6) 30 dk lık karıştırma süresi sonunda, 2 gr/ 250 ml adsorbent dozunda ulaşılmıştır.



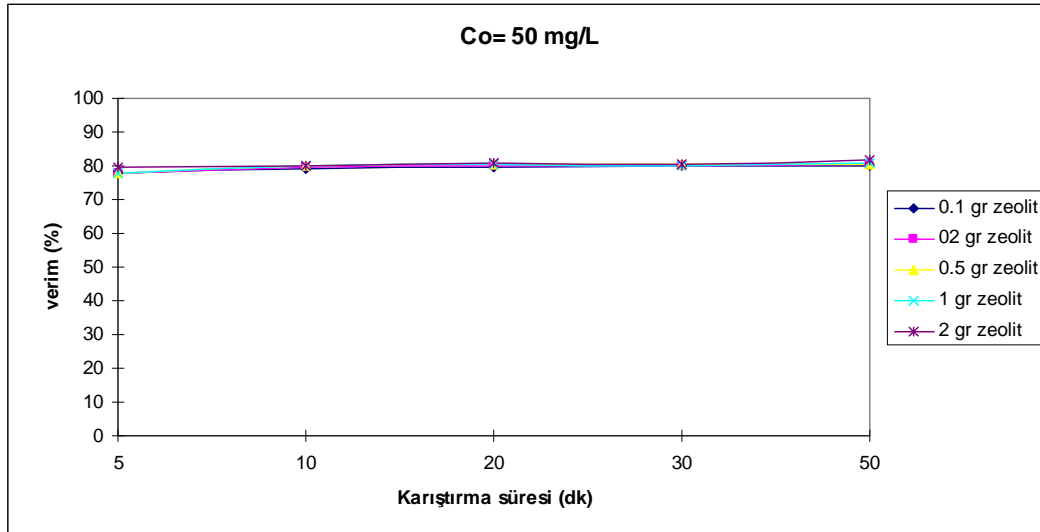
Şekil 8.8. 10 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği

10 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki çözelti ile yapılan deneylerde elde edilen en iyi verim 50 dk karıştırma süresiyle alınmıştır. (Şekil 8.8)



Şekil 8.9. 20 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği

Şekil 8.9 ve 8.10 u incelediğimizde her iki başlangıç konsantrasyonunda da karıştırma süresi artışıyla beraber çok ciddi bir verim artışı olmamıştır. Özellikle Şekil 8. 10' da adsorbent dozuna bağlı olarak da verimde büyük değişiklikler olmamıştır. Fakat sonuçta her iki grafikte de görüldüğü gibi en iyi verimler yine 50 dk'lık karıştırma süresi ile elde edilmiştir.



Şekil 8.10. 50 mg/L 'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği

Analiz sonuçlarından, çizilen karşılaştırmalı grafiklerden ve yapılan verim hesaplamalarından nikel adsorpsiyonunda oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) adsorbent dozu olarak 2 gr/ 250 ml, karıştırma süresi olarak 50 dakika, konsantrasyon olarak 50 mg/L'nin çalışılan aralıklarda en iyi verim veren değerler olduğu görülmüştür. Bu sebeple bundan sonraki deneylerde bulunan bu değerler kullanılmıştır.

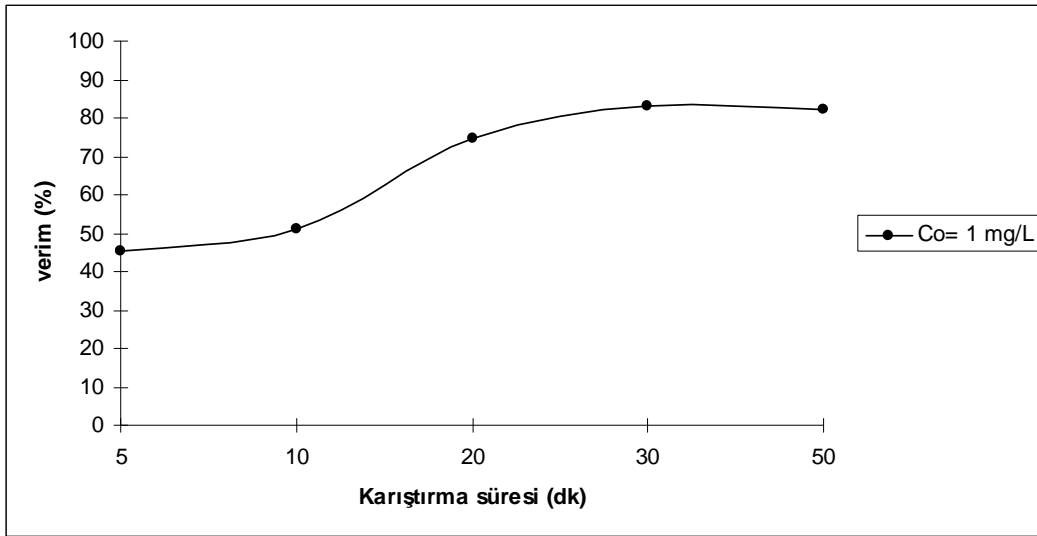
8.2. Nikel Gideriminde Konsantrasyon ve Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

Konsantrasyon ve sıcaklık değişiminin incelenmesi açısından 1, 5, 10, 20 ve 50 mg/L derişimlerinde standart çözeltilerin 250' şer ml'lerine 2 gr zeolit ilave edilerek ısıtıcılı karıştırıcıda 45 ± 2 °C'de 5, 10, 20, 30 ve 50 dakika karıştırılmıştır. Deney numuneleri atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde ölçülmüş ve Tablo 8.2' deki değerler bulunmuştur.

Tablo 8.2. Nikel gideriminde konsantrasyon ve ısı deneyleri analiz sonuçları ($45 \pm 2^\circ \text{C}$)

No	Co (mg/L)	t (dk)	Ce (mg/L)	Verim (%)
1	1	5	0,546	45,430
2	1	10	0,487	51,310
3	1	20	0,254	74,600
4	1	30	0,167	83,310
5	1	50	0,178	82,220
6	5	5	3,731	25,384
7	5	10	2,725	45,500
8	5	20	1,756	64,876
9	5	30	1,484	70,320
10	5	50	1,131	77,374
11	10	5	7,162	28,382
12	10	10	5,054	49,456
13	10	20	4,996	50,044
14	10	30	4,044	59,557
15	10	50	2,747	72,533
16	20	5	13,040	34,801
17	20	10	10,517	47,417
18	20	20	10,965	45,174
19	20	30	6,419	67,903
20	20	50	9,071	54,645
21	50	5	19,595	60,810
22	50	10	19,390	61,219
23	50	20	18,165	63,671
24	50	30	18,204	63,592
25	50	50	18,102	63,797

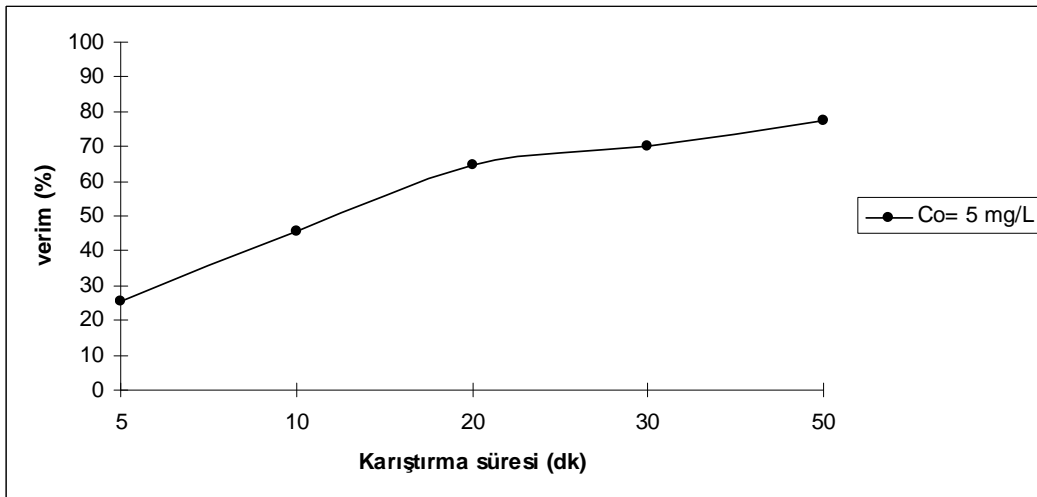
Elde edilen bu sonuçlara göre karıştırma süresi ve verim arasındaki tekli grafikler (Şekil 8.11, 8.12, 8.13, 8.14 ve 8.15), konsantrasyonlar ile verim arasında ise çoklu bir grafik (Şekil 8.16) çizilmiştir.



Şekil 8.11. 1 mg/L'lik çözelti için karıştırma süresi -verim grafiği (45 ± 2 ° C)

Deneysel çalışmalarda 1 mg/L konsantrasyon için 45 ± 2 °C de farklı karıştırma sürelerinin etkisi incelendiğinde 20 dk karıştırma süresinde % 74,6 verim hesaplanmış, 50 dk' da ise %82,2 ile en iyi verimin elde edildiği tespit edilmiştir.

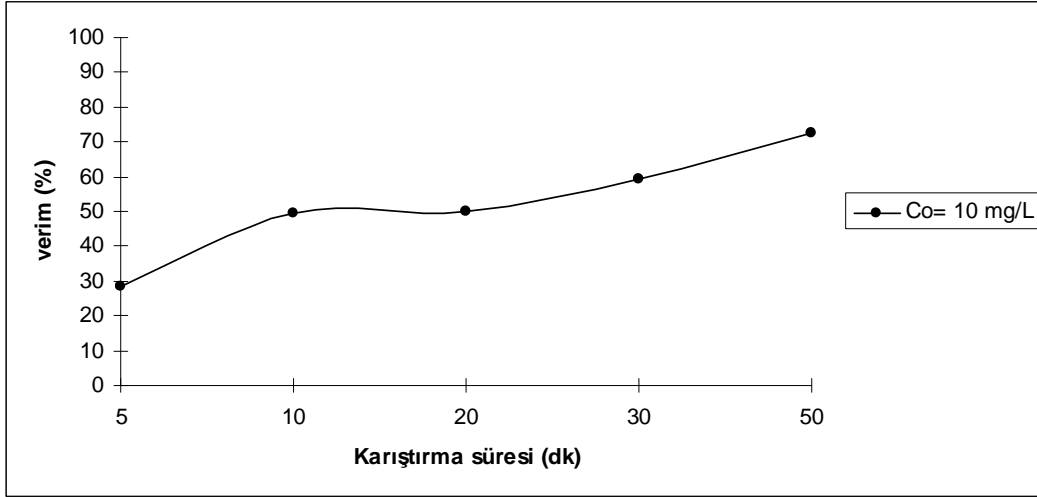
(Şekil 8.11)



Şekil 8.12. 5 mg/L 'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği (45 ± 2 ° C)

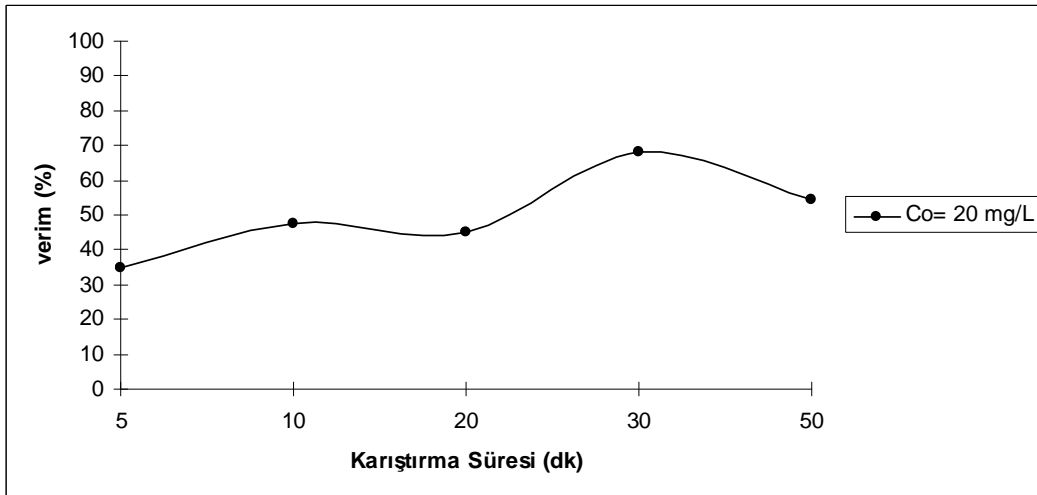
Aynı sıcaklıkta 5 mg/L' lik çözelti için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla Şekil 8.12 elde edilmiştir. 5 ve 20. dakikalar arasında verimde hızlı bir artış

görülmüş, verim %25 seviyesinden % 64 e kadar yükselmiştir. En iyi verime ise % 77,37 ile 50 dakikada ulaşılmıştır.



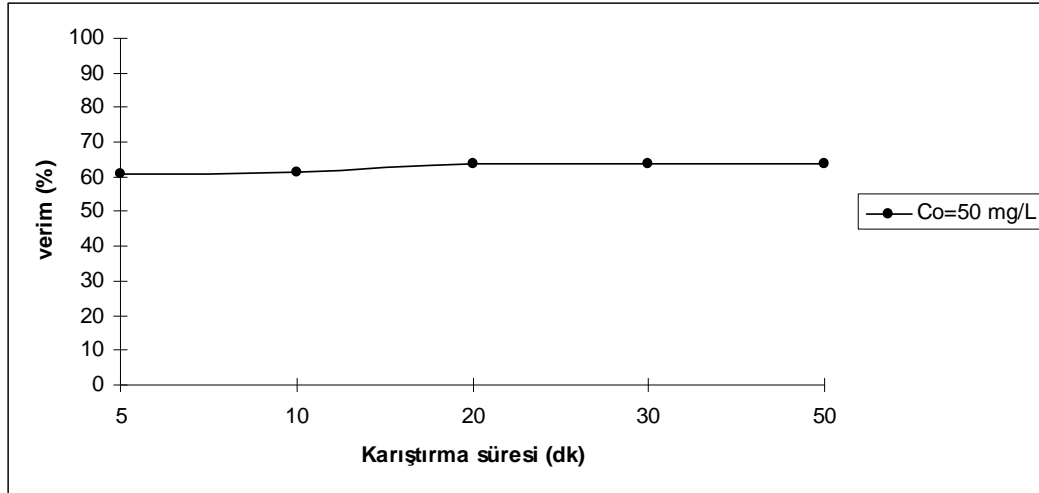
Şekil 8.13. 10 mg/L 'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği (45± 2 ° C)

Şekil 8.12 ve 8.13 incelendiğinde verim grafiklerinin benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Fakat 10 mg/L için verimdeki en iyi artış 20. ve 50. dakikalar arasında görülmüş, en iyi verime de 50 dk'lık karıştırma süresi sonunda (% 72,53) ulaşılmıştır.



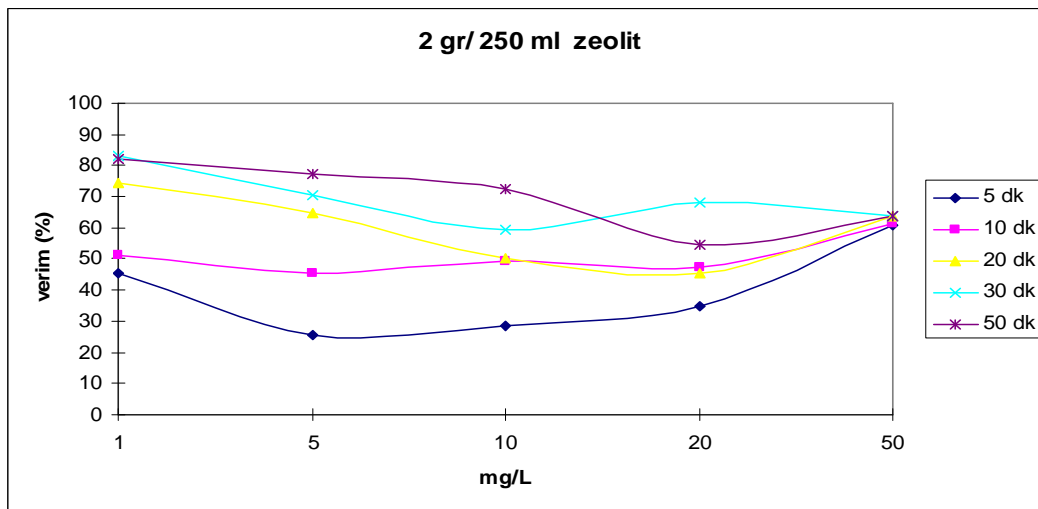
Şekil 8.14. 20 mg/L 'lik çözelti için karıştırma süresi - verim grafiği (45± 2 ° C)

Şekil 8.14'ten de anlaşılacağı gibi 20 mg/L de diğer konsantrasyonlardan farklı olarak en iyi verim değeri olan % 67,90'a 30 dakikalık karıştırma süresinde varılmıştır.



Şekil 8.15. 50 mg/L 'lik çözelti için karıştırma süresi -verim grafiği (45± 2 ° C)

50 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile yapılan ısıtmalı deneylerin analiz sonuçlarından Şekil 8.15 elde edilmiştir. Görüldüğü gibi verimde karıştırma süresine bağlı olarak ciddi bir salınım olmamış fakat yine de en iyi verim olan % 63,79 değerine 50 dk lık karıştırma süresinde varılmıştır.



Şekil 8.16. Konsantrasyon - verim grafiği (45± 2 ° C)

Şekil 8.16 da ise 45 ± 2 °C’ de çalışılmış tüm konsantrasyonlar ve tüm karıştırma süreleri için 2 gr / 250 ml sabit adsorbent dozunda verimi karşılaştırabileceğimiz özet bir grafik oluşturulmuştur. Bu grafikten de görebileceğimiz gibi farklı salınımlar olmasına rağmen genel olarak en iyi verim değerleri 50 dakikalık karıştırma sürelerinde ve 50 mg/L konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

8.3. Nikel İyonu Adsorpsiyonunda Konsantrasyon ve Sıcaklık Etkisi Sonuçlarının Langmuir İzoterm Eşitliğine Uygulanması

Nikel çözeltisi ile yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 8.3 oluşturulmuş ve Langmuir eşitliğine bağlı grafik Şekil 8.18 ‘de verilmiştir.

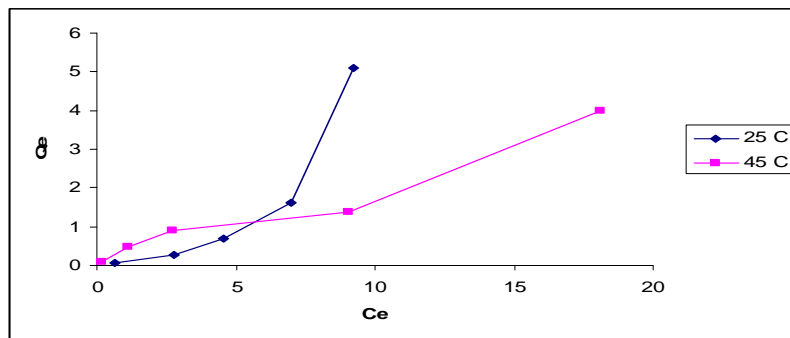
$$M = 8 \text{ gr/L}$$

$$Q_e = (C_o - C_e) / M$$

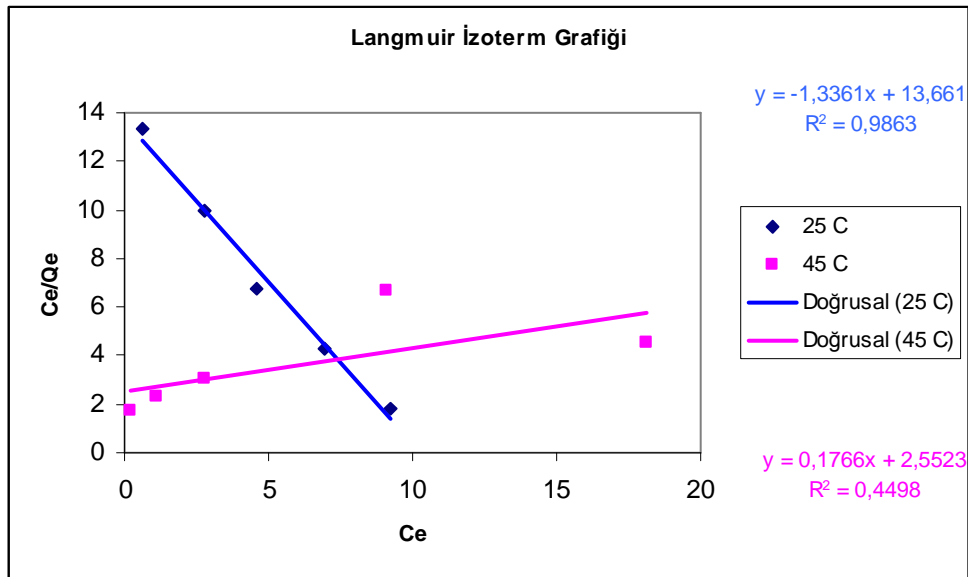
$$(C_e / Q_e = 1 / K_L \cdot X_m + C_e / X_m)$$

Tablo 8.3. 3 Nikel iyonu için Langmuir izotermi eşitliği değerleri

C _o mg/L	C _e mg/L 25± 2 ° C	C _e mg/L 45± 2 ° C	Q _e 25± 2 ° C	Q _e 45± 2 ° C	C _e /Q _e 25± 2 ° C	C _e /Q _e 45± 2 ° C
1	0,626	0,178	0,047	0,103	13,319	1,730
5	2,769	1,131	0,279	0,484	9,925	2,339
10	4,567	2,747	0,679	0,907	6,726	3,029
20	6,972	9,071	1,629	1,366	4,281	6,640
50	9,203	18,102	5,100	3,987	1,805	4,540



Şekil 8.17. 25 ± 2 °C ve 45 ± 2 °C sıcaklıkları için Qe- Ce grafiği



Şekil 8.18. Nikel iyonu için Langmuir izotermi grafiği

Şekil 8.18 üzerinde hesaplanan korelasyon katsayılarının da gösterdiği gibi yapılan adsorpsiyon çalışması oda sıcaklığında (25 ± 2 ° C) Langmuir İzotermine uyum göstermiştir.

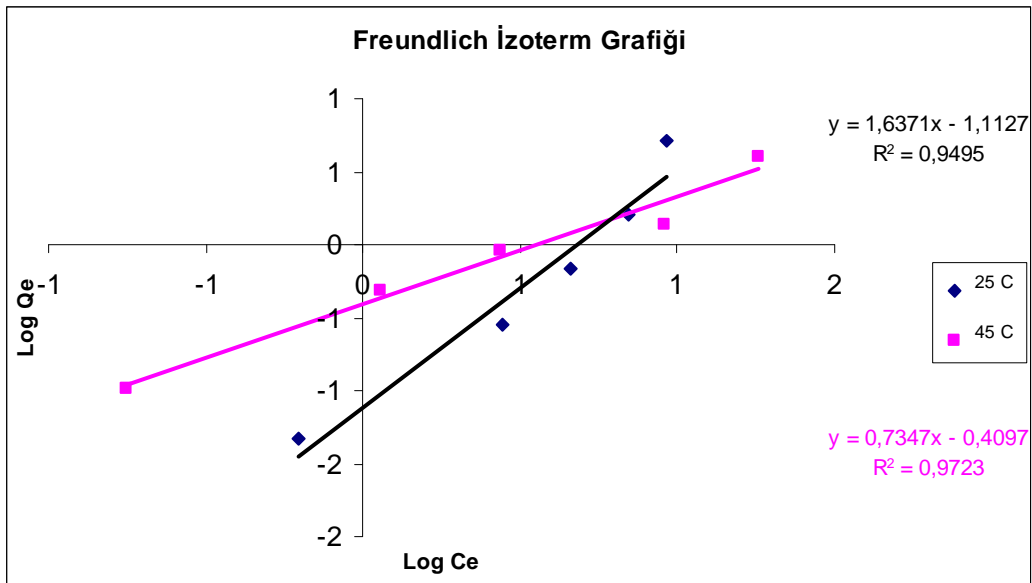
8.4. Nikel İyonu Adsorpsiyonunda Konsantrasyon ve Sıcaklık Etkisi Sonuçlarının Freundlich İzoterm Eşitliğine Uygulanması

Nikel çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Freundlich eşitliğine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 8. 4. oluşturulmuş ve Freundlich eşitliğine bağlı grafik Şekil 8.19.'da verilmiştir.

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

Tablo 8. 4. Nikel iyonu için Freundlich izotermi eşitliği değerleri

Co mg/L	Ce mg/L 25 ± 2 ° C	Ce mg/L 45 ± 2 ° C	Qe 25 ± 2 ° C	Qe 45 ± 2 ° C	Log Ce 25 ± 2 ° C	Log Ce 45 ± 2 ° C	Log Qe 25 ± 2 ° C	Log Qe 45 ± 2 ° C
1	0,626	0,178	0,047	0,103	-0,203	-0,750	-1,330	-0,988
5	2,769	1,131	0,279	0,484	0,442	0,054	-0,555	-0,316
10	4,567	2,747	0,679	0,907	0,660	0,439	-0,168	-0,043
20	6,972	9,071	1,629	1,366	0,843	0,958	0,212	0,135
50	9,203	18,102	5,100	3,987	0,964	1,258	0,708	0,601



Şekil 8.19. Nikel iyonu için Freundlich izotermi grafiği

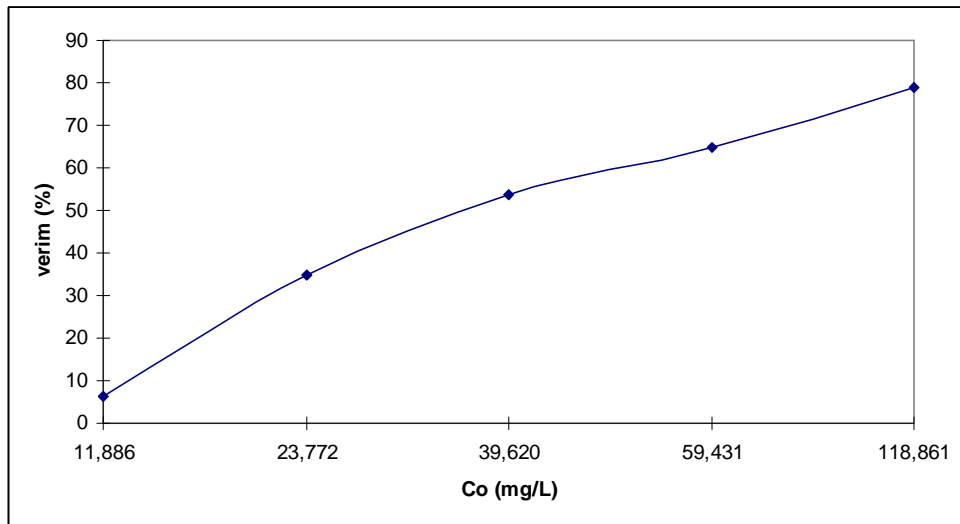
Freundlich izotermi eşitliklerinden hesaplanan değerlerle Şekil 8.19 oluşturulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı gibi Freundlich izotermine göre her iki sıcaklık için korelasyon katsayıları 0,94- 0,97 aralığında olup 1'e yakın durum sergilemiştir. Bu uyum da yapılan adsorpsiyon çalışmasının tek tabakalı olduğunu göstermiştir.

8.5. Metal Kaplama Endüstrisine Ait Arıtma Giriş Numunesiyle Yapılan Çalışmalar

Metal kaplama endüstrisinden alınan numune 1/10, 1/5, 1/3, 1/2 ve 1/1 oranlarında seyreltilmiş, elde edilen çözeltilerin 250 ml 'sinde, daha önceki deneylerden elde edilen adsorbanın optimum dozu (8g/L) eklenerek ısıtıcılı karıştırıcıda 45 ± 2 °C sıcaklıkta 5, 10, 20, 30 ve 50 dakikalık sürelerde karıştırma yapılmıştır. Sentetik çözeltilerle yapılan 45 ± 2 °C 'de ısıtmalı deneylerde elde edilen sonuçlar Langmuir İzotermine Freundlich İzotermine olduğu kadar uyum göstermemiştir. Bu durumun gerçek atıksu üzerinde ne gibi bir değişim göstereceğinin belirlenebilmesi için yine 45 ± 2 °C 'de çalışılmıştır. Karıştırılan numuneler cam şişelere alınıp AAS cihazında ölçümleri yapılmıştır. Bulunan değerler Tablo 8.5' de verilmiştir.

Tablo 8.5. Metal kaplama endüstrisinden alınan numunenin analiz sonuçları

Numune	t (dk)	Zeolit dozu (g/250mL)	Co mg/ L	Ce mg/L	Verim (%)
1/10 seyreltilmiş numune	50 dak	2 gr	11,886	11,157	6,137
1/5 seyreltilmiş numune	50 dak	2 gr	23,772	15,515	34,734
1/3 seyreltilmiş numune	50 dak	2 gr	39,620	18,369	53,636
1/2 seyreltilmiş numune	50 dak	2 gr	59,431	20,954	64,743
1/1 seyreltilmemiş numune	50 dak	2 gr	118,861	24,918	79,036



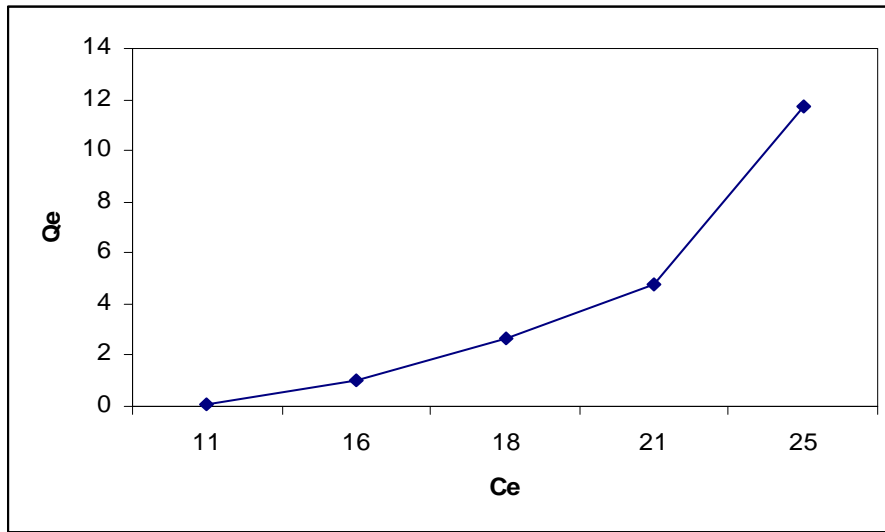
Şekil 8.20. Metal kaplama endüstrisinden alınan numunenin giriş konsantrasyonuna bağlı verim grafiği

8.6. Atık su Numunesi ile Yapılan Deney Sonuçlarının Langmuir ve Freundlich İzoterm Eşitliklerine Uygulanması

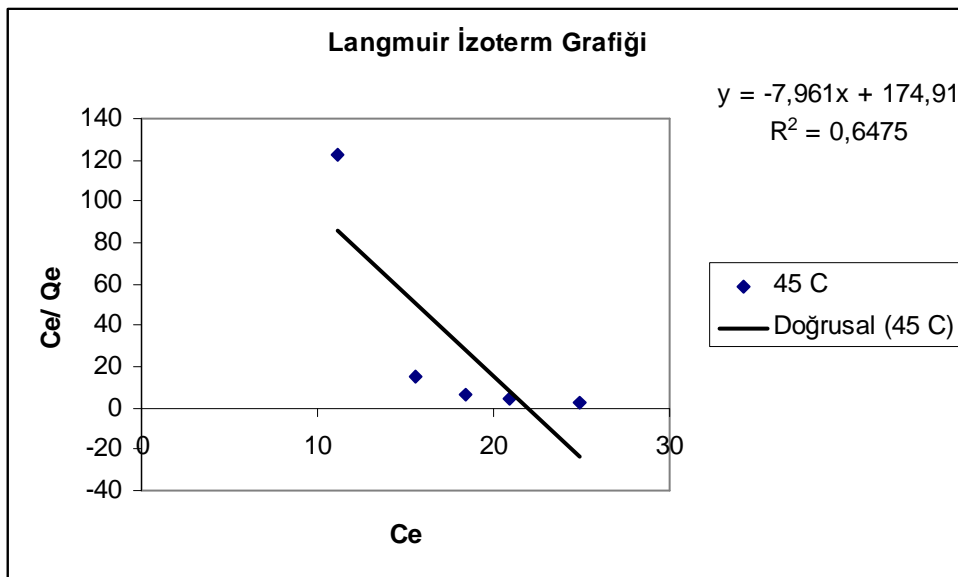
Atık su numunesi ile 45 ± 2 °C 'de yapılan deney sonuçlarına göre yapılan Langmuir ve Freundlich eşitliklerine bağlı çalışmalar sonucu Tablo 8.6. oluşturulmuş ve bu eşitliklere bağlı grafikler çizilmiştir.

Tablo 8.6. Atıksu numunesi için Langmuir ve Freundlich izotermi eşitlik değerleri

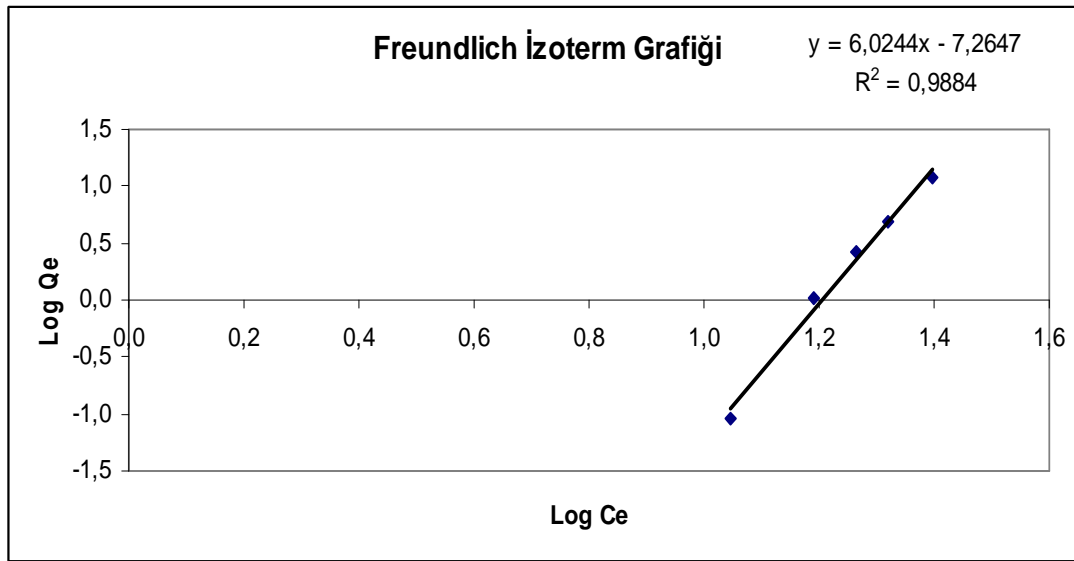
Co mg/ L	Ce mg/L	Qe	Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
11,886	11,157	0,091	122,366	1,048	-1,041
23,772	15,515	1,032	15,032	1,191	0,014
39,620	18,369	2,656	6,915	1,264	0,424
59,431	20,954	4,810	4,352	1,321	0,682
118,861	24,918	11,743	2,122	1,397	1,070



Şekil 8.21. Atık su numunesi için Qe-Ce grafiği



Şekil 8.22. Atıksu numunesine ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 8.23. Atıksu numunesine ait Freundlich izoterm grafiği

Atıksu numunesine ait Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri çizilmiş ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.(Şekil 8.22. ve 8.23.) Langmuir izotermi için sentetik çözeltilerle aynı sıcaklıkta (45 ± 2 °C) yapılan deneyler sonucu hesaplanan korelasyon katsayısı yaklaşık 0,45 iken gerçek atıksu için yaklaşık 0,65 bulunmuştur. Freundlich izotermi için sentetik numunelere ait korelasyon katsayısı 0,97 iken gerçek atıksu numunesi için değer 0,98 dir.

BÖLÜM 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Manisa Gördes klinoptilolitinin sulu çözeltilerden Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasıyla giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Giderim verimini etkileyen farklı parametrelerle metal kaplama endüstrisine nasıl uygulanabileceği incelenmiştir.

Kesikli çalışmada 0,4- 8 g/L aralığında değişen klinoptilolit doz miktarları için 5-50 dk zaman aralığında, sabit pH değerlerinde ve iki farklı sıcaklıkta elde edilen ağır metal giderme verimleri incelenmiştir. Neticede en iyi verim veren adsorbent dozunun 8 g/ L olduğu tespit edilmiştir. Karıştırma süresinin en uygun değeri olan 50 dk temas süresi olarak kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri kullanılmıştır. Daha sonra yapılacak olan termodinamik ve kinetik çalışmalarına taban oluşturmak amacı ile iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Zeolit ile nikel gideriminin 25 ± 2 °C sıcaklığında her iki izoterme de uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Fakat 45 ± 2 °C sıcaklığında nikel giderimi Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uygunluk göstermiştir. 45 ± 2 °C sıcaklığındaki nikel gideriminin Freundlich izotermindeki korelasyon katsayısı 0,97'dir. 25 ± 2 °C için izotermelerin korelasyon katsayıları Langmuir için 0,99, Freundlich için 0,94 olarak tespit edilmiştir.

Daha sonra metal kaplama endüstrisinden alınan atık su numunesi üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Atık su analiz sonuçlarına göre yapılan verim hesapları sentetik numuneler ile karşılaştırılmıştır. Gerçek atık suda giderme veriminin azaldığı görülmüştür. Atık su numunesine ait Freundlich ve Langmuir izotermeleri için korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Langmuir izotermi için sentetik çözeltilerle aynı sıcaklıkta (45 ± 2 °C) yapılan deneyler sonucu hesaplanan korelasyon

katsayısı yaklaşık 0,45 iken gerçek atık su için yaklaşık 0,65 bulunmuştur. Freundlich izotermi için sentetik numunelere ait korelasyon katsayısı 0,97 iken gerçek atık su numunesi için değer 0,98 dir. Sonuç olarak atık su numunesi her iki izoterme de çalışılan sentetik numunelere oranla daha çok uyum göstermiştir.

Genel olarak yapılan tüm adsorpsiyon çalışmasının Freundlich izotermine uyum gösterdiği sonucuna varılmıştır. Literatür bilgilerinde de klinoptilolit ile ağır metal giderimi çalışmalarında Freundlich izotermi Langmuir izotermine oranla daha fazla uyum göstermiş nikel için 0,99'un üzerinde korelasyon katsayıları hesaplanmıştır[24]. Bu açıdan elde edilen sonuçlar literatür ile de doğrulanmıştır. Diğer yandan literatürde Ni metalinin giderimi için uçucu kül ve aktif karbon ile de adsorpsiyon çalışmaları da yapılmıştır. Hesaplanan korelasyon katsayıları aktif karbon için Freundlich izoterminde 0,92, Langmuir izotermine 0,97'dir. Uçucu kül içinse Freundlich izotermine 0,99, Langmuir izotermine 0,98'dir [2].

KAYNAKLAR

- [1] GARG U. K. , KAUR M.P., GARG V.K. D.S.,“Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach“Bioresource Technology (2007)
- [2] ÇETİN S., PEHLİVAN E., “The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions”, Colloids and Surfaces B 298,pp:83-87 (2006)
- [3] KANDAH M I., MEUNIER J.L., “Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes”, Journal of Hazardous Materials (2006)
- [4] WANG X.S.,HUANG J., QİONG H., WANG J., QİN Y., “Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solution by Na- mordenite”, Journal of Hazardous Materials B142,pp: 468-476 (2006)
- [5] EI-KAMASH A.M, ZAKİ A.A., GELEEL M.A., “Modelling batch kinetics and hhermodynamic of zinc and cadmium ions removal from waste solitions using synthetic zeolite A“,Journal of Hazardous Materials B127,pp: 211-220 (2005)
- [6] TÜRKMAN A., ASLAN Ş., EGE İ., “Treatment of Metal Containing Wastewaters by Natural Zeolits”, Fresenius Environmental Bulletin, Vol : 13 No: 6 [2004]
- [7] Vasylechko V.O, Gryshchouk ve arkadaşları, “Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolit” Microporous and mesoporous materials, Vol: 60, pp: 183-196 (2003)
- [8] ALVAREZ- AYUSO E. Ve arkadaşları, “Purification of metal electroplating waste waters using zeolites” Water Research, Vol:40 (2003)
- [9] S. H ABEL- HALİM, A.M.A. Shehata, M.F El- Shahat,“Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials” Water Research, Vol:37, pp:1678-1683 (2003)

- [10] RENGARAJ S. Ve arkadaşları “ Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion Exchange resins” Water Research, Vol: 36, pp: 1783-1793 (2002)
- [11] TURAN D., Göllerde Ağır Metal Kirliliği Bitirme Tezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Uludağ Üniversitesi, Bursa 2003.
- [12] KUMBASAR R.A., Atık sulardan Ağır Metallerin Elektrokimyasal Metotla Giderilmesi, Sakarya Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2000.
- [13] GÜLKAYA S., Ünal A., Ağır metaller ve Çevreye Etkileri Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2001.
- [14] <http://www.bcm.org.tr>
- [15] <http://www.webelements.com>.
- [16] DEMİR S., Sanayi Nitelikli Atık Sularda Klinoptilolit ile Kurşun Adsorpsiyonu, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya 2004.
- [17] [http:// www.kimyaevi.org](http://www.kimyaevi.org)
- [18] www.geocities.com/mecakmak, ÇAKMAK E., Adsorpsiyon Teorisi
- [19] KULÇUK B., Atık Su Arıtımında Adsorban Kullanımı, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya 2000.
- [20] DÖVER A., Na-Klinoptilolitte Rodyumun Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu , Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya 2003.
- [21] [http:// www.teknomin.com.tr](http://www.teknomin.com.tr)
- [22] SİLAN E., Metal Kaplama Atıksuları Ortak Arıtma Tesisi Performans Değerlendirmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya 2007.
- [23] ATEŞ A., Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya 2006.

- [24] SPRYNSKYI M., BUSZEWSKI B., TERZYK A.P., NAMIESNIK J. "Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite" *Journal of Colloid and Interface Science*, B 304, pp:21-28 (2006)

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem Özer, 1980 yılında İzmit’ te doğdu. İlk, orta ve liseyi İzmit ‘te okudu. 1998 yılında İzmit Lisesinden mezun oldu, 1999 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2003 yılında bölümünden başarı ile mezun oldu. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.