

**SULU ORTAMDA BULUNAN FENOL ve
KLOROFENOLLERİN AKTİVE EDİLMİŞ
KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK
UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Songül UÇAR

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MART 2009**

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SULU ORTAMDA BULUNAN FENOL ve KLOROFENOLLERİN AKTİVE
EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI**

Songül UÇAR

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MART 2009

ONAY SAYFASI

Bu tez çalışması 07.MUH.09 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN danışmanlığında,

Songül UÇAR' tarafından hazırlanan

“Sulu Ortamda Bulunan Fenol ve Klorofenollerin Aktive Edilmiş
Klinoptilolit Kullanılarak Uzaklaştırılması”

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

19 / 03 / 2009

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Unvanı,	Adı, SOYADI	İmza
Başkan:	Prof. Dr. Eyüp SABAH	
Üye:	Doç. Dr. Hasan TOĞRUL	
Üye:	Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN (Danışman)	

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

/ / 2009 tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	i
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	3
2.1 Doğal Zeolitler	3
2.1.1 Doğal Zeolitlerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
2.1.2 Doğal Zeolitlerin Kristal Yapısı	5
2.1.2.1 Kristal Yapıdaki Kanallar ve Boşluklar.....	5
2.1.2.2 Kristal Yapıdaki Katyonlar	6
2.1.2.3 Kristal Yapıdaki Zeolitik Su ve Si/Al Oranı.....	6
2.1.3 Doğal Zeolitlerin Üstünlükleri.....	7
2.1.4. Dünyada ve Türkiye’ de Zeolit.....	7
2.2 Klinoptilolit.....	9
2.2.1 Klinoptilolit Kristal Yapısı	9
2.2.2. Klinoptilolit Optik Özellikleri	11
2.2.3 Asit ve Isıl İşlem ile Aktivasyonu.....	11
2.2.4 Termal Özellikler	12
2.2.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	12
2.2.4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	12
2.2.5 Klinoptilolitin Uygulama Alanları.....	12
2.2.5.1 İyon Değişirme Özelliğine Bağlı Uygulama Alanları	13
2.2.5.2 Adsorpsiyon ve Moleküler Elek Özelliğine Bağlı Uygulama Alanları ..	14
2.3 Adsorpsiyon Tekniği.....	14
2.3.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Özellikleri.....	14
2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	16

2.3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	16
2.3.1.3 İyonik Adsorpsiyon.....	16
2.3.2 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	18
2.3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	18
2.3.4 Adsorpsiyon İzotermleri	20
2.3.4.1 Freundlich İzotermi.....	21
2.3.4.2 Langmuir İzotermi	21
2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiği	22
2.3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği	24
2.4 Fenoller ve Klorofenoller.....	25
2.4.1 Fenollerin Elde Edilişi ve Kullanıldığı Alanlar	27
2.4.2 Fenol İçeren Atık Suların Kaynakları.....	28
2.4.3 İçme Sularında Bulunan Fenoller ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	29
2.4.4 Fenol ve Klorofenollerin Atık Sulardan Uzaklaştırılma Yöntemleri.....	31
2.5 Literatür Çalışmaları	32
3. MATERYAL ve METOD	35
3.1 Materyal	35
3.1.1 Klinoptilolit Minerali ve Karakterizasyonu.....	36
3.1.1.1 Kimyasal Analizi	36
3.1.1.2 Klinoptilolitlerin Mineralojik Analizi.....	36
3.1.1.3 Diferansiyel Termal (DTA) ve Termal Gravimetrik Analizleri (TGA) ..	36
3.1.1.4 Klinoptilolitlerin SEM ve EDX Analizi	37
3.1.1.5 Özgül Yüzey Alanı Analizi.....	37
3.1.1.6 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Tayini.....	37
3.2 Deneysel Çalışmalar	38
3.2.1 Klinoptilolitin Asit ve Isıl Aktivasyonu.....	38
3.2.2 Zeta Potansiyel Ölçümleri	39
3.2.3 Adsorpsiyon Deneyleri	39
3.2.4 Rejenerasyon Deneyleri	40
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	42
4.1 Klinoptilolitin Kimyasal Analizi.....	42
4.2 XRD ve Polarizan Mikroskop Analizi Değerlendirmeleri.....	43

4.3 DTA-TGA Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	46
4.4 SEM ve EDX Analiz Sonuçları	50
4.5 Zeta Potansiyel Analizi Sonuçları.....	57
4.6 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	60
4.7 Özgül Yüzey Alanı Bulguları	60
4.8 Adsorpsiyon Deney Sonuçları	61
4.8.1 Kalibrasyon Grafikleri	61
4.8.2 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi.....	62
4.8.3 pH' ın Etkisi.....	64
4.8.4 Sıcaklığın Etkisi.....	66
4.8.5 Konsantrasyonun Etkisi	67
4.9 Adsorpsiyon İzotermi	70
4.9.1 Freundlich İzoterm Modeli	72
4.9.2 Langmuir İzoterm Modeli.....	75
4.10 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	77
4.11 Rejenerasyon İşlemi.....	78
4.12 FTIR Analizi Sonuçları.....	79
4.13 Adsorpsiyon Mekanizması.....	83
5. BULGULAR.....	87
KAYNAKLAR	90
EKLER.....	99
ÖZGEÇMİŞ	100

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULU ORTAMDA BULUNAN FENOL ve KLOROFENOLLERİN AKTİVE EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

Songül UÇAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Atilla Evcin

Fenol ve klorofenoller, düşük derişimlerde bile suda yaşıyan canlılarda toksik etki gösterirler. Fenoller, atık sulardaki en yaygın kirleticilerdir. Bu çalışmada fenol ve klorofenollerin aktive edilmiş klinoptilolit kullanılarak kesikli sistemde, sulu ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Fenol ve klorofenollerin adsorplanmasında denge zamanının belirlenmesi, adsorpsiyon hızına başlangıç derişiminin etkisi, pH etkisi ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Bu amaçla aktive edilmiş klinoptilolit numunelerine, fenol ve klorofenollerin değişik zaman aralıklarında adsorpsiyon olayı incelenerek artan fenol ve klorofenol derişimleri ile adsorpsiyon denge zamanı belirlenmiştir. Klinoptilolite adsorplanma miktarı; fenol, *p*-klorofenol, *o*-klorofenol ve *m*-klorofenol sırasına göre artış göstermektedir ve maksimum adsorpsiyon denge süresi yaklaşık 45 dakika olarak bulunmuştur. Ayrıca, klinoptilolitlerin 30 % (v/v) luk metanol çözeltisi kullanılarak rejenerasyon olanağı incelenmiştir.

Klinoptilolitin davranışını tayin etmek için Zeta potansiyel deneyleri yapılmış ve negatif yük sergilediğı gözlenmiştir. 45°C ve 65 °C süspansiyon sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon değerlerinin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon veriminin % 99 değerine kadar çıkması, uygulanan adsorpsiyon modeli sonucunda adsorpsiyon ısısının 10 kcal /mol' den düşük çıkması ve süspansiyon ısısının artmasıyla adsorpsiyonun azalması, fenol ve türevlerinin genel olarak fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

Doğal ve aktive edilmiş klinoptilolitlere adsorpsiyondan 6nce ve sonra FTIR, SEM, EDX analizleri uygulanmış, doğal klinoptilolit numunelerinin DTA- TGA analizleri yapılmıştır. Ayrıca fenol ve klorofenol başlangıç konsantrasyonlarının klinoptilolitin giderim etkinliği 6zerine ve adsorpsiyon izotermlerine etkisi araştırılmış, aktive edilmiş klinoptilolitin, doğal klinoptilolite g6re daha y6ksek adsorpsiyon kapasitesine ve giderim verimine sahip olduğu g6zlenmiştir. Deney sonularının Freundlich modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

2009, 97 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Klinoptilolit, Aktivasyon, Adsorpsiyon, Fenoller

ABSTRACT

MSc. Thesis

REMOVAL of PHENOLS and CHLOROPHENOLS from AQUATIC SYSTEM Using ACTIVATED CLINOPTILOLITE

Songül UÇAR

**Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Division**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Atilla EVCİN

Phenols and chlorophenols are toxic to other organisms in aqueous media even at very low concentrations. Phenols are the most common pollutants in aqueous media. This study deals with the removal of phenols and chlorophenols from the aqueous media in a batch system by the use of activated clinoptilite. The equilibrium time of the adsorption of phenols and chlorophenols, the effect of the initial concentration upon the adsorption rate, the effect of the pH and the possibility of regeneration have been examined. The adsorption phenomenon of the phenols and chlorophenols on activated clinoptilite samples at different time ranges was investigated to elucidate the equilibrium times with increasing phenol and chlorophenol concentration. The amount of adsorption on to clinoptilite was observed to increase in the order of phenol, *p*-chlorophenol, *o*-chlorophenol and *m*-chlorophenol and the maximum adsorption equilibrium time was found to be approximately 45 minutes. Apart from those the possibility of regenerating the used clinoptilite samples with the use of 30 % (v/v) methanol solution.

Zeta potential experiments were carried out in order to determine the behavior of clinoptilolite and it was observed to exhibit a negative charge. The adsorption studies carried out between 45°C and 65 °C suspension temperatures revealed that the adsorption values showed a decrease with the increasing temperature .The facts that adsorption yield has reached up to 99%, the adsorption heat was lower than 10 kcal /

mol according to the adsorption method employed and the increase in the heat of suspension showed that phenols and its derivatives are adsorbed according to physical adsorption.

The natural and the activated clinoptilolites were examined by the use of FTIR, SEM, EDX and DTA-TGA analysis techniques before and after the adsorption process. Also the effect of the initial phenol and chlorophenols concentration on the removal efficiency and the related adsorption isotherms was investigated. The removal efficiency of clinoptilolite was investigated according to phenol and chlorophenol concentrations and it was observed that clinoptilolite has a higher efficiency than that of natural clinoptilolite. The adsorption was observed to take place according to the Freundlich isotherm.

2009, 97 pages

Key Words: Clinoptilolite, Activation, Adsorption, Phenols.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Yard. Doç.Dr. Atilla Evcin yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tez hazırlığı süresinde sabrı ve hoşgörüsüyle yakın desteğini gördüğüm Sayın Yard. Doç. Dr. Atilla Evcin'e,

Deneysel çalışmaların büyük çoğunluğunun gerçekleştirildiği Kimya Bölümü laboratuvarlarının olanaklarını bana sunan Kimya Bölümü hocalarımıza ve özellikle Organik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Doç. Dr. İbrahim EROL' a,

Tez çalışmam süresince ilgi ve desteğini gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Hasan Toğrul'a ve diğer Kimya Mühendisliği Bölüm hocalarımıza,

Tez çalışmam sırasında bazı testlerin Maden Mühendisliği laboratuvarında gerçekleştirilmesine olanak sağlayan ve tezime olan katkılarından dolayı Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Eyüp Sabah' a,

Yüksek lisans tezimin hazırlık aşamalarında olan desteklerinden dolayı Prof. Dr. Rafiğ Alibeyli ve Doç. Dr. Kamran Polat'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans öğrenimim boyunca, bilgi ve tecrübesiyle yanımda olan, tez çalışmam ve hazırlığım süresince sabrı ve hoşgörüsüyle desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAR' a çok teşekkür ederim.

Songül UÇAR

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

1- SİMGELER

A, Ads.	Adsorpsiyon
C	Konsantrasyon
C _a	Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
C _e	Denge anındaki konsantrasyon (mg/L)
C _o	Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
K _c	Denge sabiti
K _F	Freundlich sabiti
K _L	Langmuir Sabiti
k ₂	Yalancı (sanal) ikinci derece hız sabiti
R	Gaz sabiti 8,314 j/mol.°K
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
ppb	Milyarda bir (parts per billion) µg/L
ppm	Milyonda bir (parts per million) mg/L
q _e	Denge anında adsorpsiyon kapasitesi
q _t	t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
Δ G°	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
Δ H°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
Δ S°	Entropi değişimi (kJ/mol)

2- KISALTMALAR

EDX	Enerji Açılımlı X- Işını Spektrometresi
EPA	Çevre Koruma Ajansı (ABD)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
MG	Manisa- Gördes
MGK	Doğal Manisa-Gördes Klinoptiloliti
SD	Sivas-Divriği
SDK1	Doğal Sivas-Divriği Klinoptiloliti
SDK2	Aktive edilmiş Klinoptilolit (H- Klinoptilolit)
SDK3	Aktive edilmiş Klinoptilolit (NH ₄ -Klinoptilolit)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UV-Vis	Ultraviyole Absorpsiyon Spektroskopi
XRD	X-ışını kırınımı
D / D	Devir / Dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tek yapı ünitelerinden doğal zeolitlerin kristal yapılarının oluşması.	4
Şekil 2.2 Zeolitin asidik ortamda dealüminasyonu.	7
Şekil 2.3 Klinoptilolit zeolitinin kimyasal yapısı.	10
Şekil 2.4 Adsorban (adsorplayıcı)ve adsorbat (adsorplanan).	14
Şekil 2.5 Fiziksel Adsorpsiyon (a), ve Kimyasal Adsorpsiyon (b) gösterimi.	16
Şekil 2.6 Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti geçen madde miktarı arasındaki ilişki.	20
Şekil 2.7 Fenol ve klorofenollerin kimyasal yapıları.	26
Şekil 2.8 Fenolün elektriksel potansiyel haritası görünümü.	26
Şekil 2.9 Endüstriyel sistem ve atıklar.	29
Şekil 3.1 SDK1' in asit ve ısı aktivasyon basamakları	38
Şekil 3.2 Kalibrasyon ve adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları	41
Şekil 4.1 MGK'ya ait XRD Grafiği	44
Şekil 4.2 SDK1'e ait XRD Grafiği	45
Şekil 4.3 SDK2'ye ait XRD grafiği	45
Şekil 4.4 SDK3'e ait XRD Grafiği	46
Şekil 4.5 a) MGK, b) SDK1 numunelerinin DTA-TGA grafikleri	48

Şekil 4.6 a) SDK2, b) SDK3 numunelerinin DTA-TGA grafikleri	49
Şekil 4.7 MGK'ya ait EDX verileri.	51
Şekil 4.8 Adsorpsiyon sonrası MGK'nın EDX verileri.	52
Şekil 4.9 SDK1'e ait EDX verileri.	53
Şekil 4.10 Adsorpsiyondan sonra SDK1'e ait EDX verileri.	54
Şekil 4.11 SDK3' ün EDX verileri	55
Şekil 4.12 Adsorpsiyon sonrası SDK3'e ait EDX verileri.	56
Şekil 4.13. MGK zeta potansiyel değerleri	57
Şekil 4.14. SDK1 zeta potansiyel değerleri	57
Şekil 4.15 SDK3 zeta potansiyel değerleri	58
Şekil 4.16 Silikatlarda bağ kırılması ve oluşan elektriksel yükler.	59
Şekil 4.17 Fenol ve <i>p</i> - klorofenolün kalibrasyon eğrileri	62
Şekil 4.18 <i>m</i> - klorofenol ve <i>o</i> - klorofenolün kalibrasyon eğrileri.	62
Şekil 4.19 Klinoptilolit- fenol sisteminde adsorpsiyonun zamana bağlı değişimi ($C_0= 50$ mg/L, $k/s =5$ g/L, $T= 25$ °C, $pH= 6,25$, karıştırma hızı= 400 D/D).	63
Şekil 4.20 Farklı pH' larda MGK' ya adsorplanan <i>m</i> -klorofenol'ün zamanla değişimi ($C_0= 200$ mg/L, $k/s=2,5$ g/l, $T= 25$ °C ve karıştırma hızı 400 D/D).	63
Şekil 4.21 Farklı pH' larda SDK3'e adsorplanan <i>m</i> -klorofenol'ün zamanla değişimi	64

($C_0=200$ mg/L, $k/s=2,5$ g/l, $T=25$ °C ve karıştırma hızı 400 D/D).	64
Şekil 4.22 MGK' ye fenol ve klorofenol adsorpsiyonunun pH ile değişimi ($C_0=200$ mg/L, $T=25$ °C, $k/s=2,5$ g/L, $t=45$ dk).	65
Şekil 4.23 SDK3' e fenol ve klorofenol adsorpsiyonunun pH ile değişimi ($C_0=200$ mg/L, $T=25$ °C, $k/s=2,5$ g/L, $t=45$ dk).	65
Şekil 4.24 MGK' ye adsorplanan fenol ve klorofenollerin konsantrasyonla değişimleri (pH= doğal, $k/s=2,5$ gr/L, $T=25$ °C, karıştırma hızı=400 D/D, $t=45$ dk.)	68
Şekil 4.25 SDK3' e adsorplanan fenol ve klorofenollerin konsantrasyonla değişimleri (pH= doğal, $k/s=2,5$ gr/L, $T=25$ °C, karıştırma hızı= 400 D/D, $t=45$ dk.)	68
Şekil 4.26 MGK ve SDK3'e adsorplanan fenol ve klorofenollerin konsantrasyonla değişimleri	69
Şekil 4.27 MGK 'ya adsorplanan fenol ve klorofenollerin denge izotermi ($t=45$ dk., pH= doğal, $T=25$ °C, $k/s=2,5$ g/Lt)	71
Şekil 4.28 SDK3' e adsorplanan fenollerin denge izotermi ($t=45$ dk., pH= doğal, $T=25$ °C, $k/s=2,5$ g/Lt)	72
Şekil 4.29 MGK' nin Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri ($k/s=2,5$ g/L, $t=45$ dk., $T=25$ °C, pH= doğal)	73
Şekil 4.30 SDK3' ün Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri ($k/s=2,5$ g/L, $t=45$ dk., $T=25$ °C, pH= doğal).	74
Şekil 4.31 MGK' ye adsorplanan fenol' ün Langmuir izoterm eğrisi ($C_e/q_e - C_e$)	76
Şekil 4.32 SDK3 'e adsorplanan fenolün Langmuir izoterm eğrisi ($1/C_e - 1/q_e$)	76

Şekil 4.33 SDK3 için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği grafiği	77
Şekil 4.34 Doğal MGK'in Infrared spektrumu a) <i>p</i> -klorofenol ads. sonra, b) Doğal	79
Şekil 4.35 SDK1'nin IR Spektrumları a) <i>p</i> -klorofenol ads. sonra, b) Doğal SDK1	81
Şekil 4.36 SDK3'ün IR Spektrumları a) Doğal SDK3, b) <i>p</i> -klorofenol ads. sonra	82
Şekil 4.37 SDK1'den SDK2 ve SDK3'ün oluşum mekanizması	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Zeolitin yapısını oluşturan kimyasal bileşimler ve % değerleri	3
Çizelge 2.2 Zeolitlerin bazı fiziksel özellikleri.	5
Çizelge 2.3 Bazı doğal zeolitlerin bir kısım özellikleri ve genel anlamda uygulamaları	8
Çizelge 2.4 Klinoptilolit farklı özelliklerine bağlı uygulama alanları.	13
Çizelge 2.5 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.	17
Çizelge 2.6 Endüstrilerde şu anda kullanılan bazı ticari adsorban çeşitleri.	18
Çizelge 2.7 Fenol ve klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri.	27
Çizelge 2.8 Fenollerin İnsan Sağlığına Etkileri	30
Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar.	35
Çizelge 4.1 MG ve Sivas bölgesinden alınan zeolitleşmiş tüflerdeki klinoptilolit minerallerinin kimyasal analizi	42
Çizelge 4.2 Manisa-Gördes yöresinin klinoptilolit bakımından zengin tüflerinin petrografik inceleme sonuçları.	43
Çizelge 4.3 Klinoptilolitlere ait KDK değerleri.	60
Çizelge 4.4 Klinoptilolitlerin BET yüzey alanları.	61
Çizelge 4.5 Klinoptilolitlerin Gibbs Serbest Enerjileri.	67
Çizelge 4.6 SDK3 Klinoptilolitinin Entalpi ve Entropi değişimleri.	67

Çizelge 4.7 MGK ve SDK3' ün Freundlich İzoterm Katsayıları (T= 25 °C, doğal pH, karıştırma hızı=400 D/D, k/s= 2,5 g/L).	74
Çizelge 4.8 MGK ve SDK3 'ün Langmuir İzoterm katsayıları	77
Çizelge 4.9 Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği sabitleri (Co= 200 mg/L, pH= doğal, T= 25 °C, karıştırma hızı=400 D/D, k/s=2,5 g/Lt)	78
Çizelge 4.10 Klinoptilolit rejenerasyon değerleri (t= 45 dk., Co= 50 mg/L, karıştırma hızı=400 D/D, k/s=5 g/Lt)	78
Çizelge 4.11 MGK, infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar	80
Çizelge 4.12 SDK1 infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar	81

1.GİRİŞ

Zeolit kelimesi literatürde ilk kez İsveçli araştırmacı Crönstedt (1756) tarafından kullanılmıştır. Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır (Breck 1974). Zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Doğada genellikle volkanik kökenli sedimanter kayalarda çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine ‘Doğal Zeolitler’, laboratuvar şartlarında silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde amin bileşikleri ile hidrotermal olarak sentezlenmesi ile elde edilen zeolit minerallerine ‘Sentetik Zeolitler’ denir (Flanigen 1991).

Zeolitler, kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle günümüzde endüstriyel ham maddeler arasında önemli bir yere sahip olmuştur. Doğada 40 çeşit doğal zeolit ve yüz elliden fazla sentetik zeolit varlığı bilinmektedir (Gottardi and Galli 1985). Endüstride geniş kullanım alanlarının olduğunun ortaya çıkması ve doğada zeolitlerin volkanik kayaların boşluk ve çatlakların bünyesinde bulunması üzerine, yapılan araştırmalar zeolitlerin sentetik olarak üretimi yönüne kaymıştır. Zeolitlerin istenilen şartların (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) kontrolü ile istenilen vasıfta elde edilebilmeleri bu grup zeolitlerinin ticari anlamda doğal zeolitlere göre çok daha ön planda olmasını sağlamıştır. 1948’de Union Carbide Corporation tarafından başlatılan çalışmalar sonucunda doğal zeolitlerden çok daha iyi olan yapay zeolit kristali (Linde A) sentetik olarak üretilmiştir (Richard 1983). Ancak yapay zeolitlerin üretim maliyetlerinin pahalı olması büyük miktarlarda üretim yapabilecek doğal zeolitlerin aramalarını hızlandırmıştır. Bu durum doğal zeolit ticareti yapan kuruluşları ürün kalitesini geliştirme ve farklı kullanım alanları bulma konusunda detaylı ve sistematik araştırmalara sevketmiştir.

Türkiye’ de ve dünyada rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biri de klinoptilolittir (Mumpton 1978). Aynı zamanda madencilik açısından kolay işletilebilir özelliktedir. Klinoptilolit minerali doğal zeolit mineralleri arasında sahip olduğu üstün özellikleri (yüksek iyon değiştirme kapasitesi, adsorptif özelliği vb.) ile en fazla araştırma konusu olmuş bir mineraldir. Klinoptilolitinin endüstriyel anlamda ilk ve en

önemli uygulaması 1975 yılında Amerika' da kentsel atık suların arıtılması işlemidir. Bu tesiste atık sular, klinoptilolitlerin bulunduğu kolonlardan geçirilerek temizlenmiştir. Amerika' da bu çalışmalar hala devam etmektedir. Bunun yanında klinoptilolit başta Japonya, Amerika ve Rusya olmak üzere tarım, inşaat, kağıt vb. sektörlerde yıllardır kullanıldığı bilinmektedir (Mumpton 1978).

Günümüzde dünya çapında 2 milyon tondan fazla doğal zeolit üretilmekte ve değişik sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de ise yaklaşık 50 milyar ton doğal zeolit rezervi bulunmasına rağmen, günümüzde ancak çok az bir kısmı (sadece çimento fabrikalarında ve arıtma sektöründe) kullanılmaktadır (Büyükakyol 1987). Günümüzde özellikle nüfusun hızla arttığı ve sanayileşmenin sürekli geliştiği ülkelerde içme suyunun kalitesinin yükseltilmesi, atık sulardaki organik ve inorganik tür kirleticilerin uzaklaştırılarak yeniden değerlendirilebilir hale getirilmesi veya çevreye zarar vermeyecek hale getirilmesi vb. çevresel problemler ülkeler için en önemli problemler arasındadır. Dolayısıyla ülkemizdeki klinoptilolit yataklarının başta atık suların temizlenmesi olmak üzere, içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, tarım ve hayvancılık konularında kullanılmaları konusunda pilot çalışmaların yapılması ve uygulanabilirliğinin ortaya konması gerekmektedir. Böylece hem ülkemizde bol miktarda bulunan klinoptilolit kaynaklarımız değerlendirilmiş olacak hem de çevresel problemlerin çözümüne katkı sağlanmış olacaktır. Zeolit minerallerinin doğal halde anyonların ve kirleticilerin giderilmesinde yeterince etkili olmadığı bilinmektedir. Ancak kimyasal olarak modifiye edildikleri takdirde bu alanda başarı sağlanabileceği son yıllarda yapılan çalışmalarda izlenmiştir (Yapar ve Yılmaz 2004, Ersoy 2000, Kuleyin 2007).

Bu tez çalışmasında, Manisa-Gördes ve Sivas Divriği yöresinden alınan klinoptilolit numunelerinin asit ve ısı ile aktive edilerek, atık sulardan fenol ve klorofenol türevlerinin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

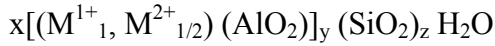
2 GENEL BİLGİLER

2.1 Doğal Zeolitler

2.1.1 Doğal Zeolitlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Zeolitler bir mineral grup ismidir. Isıtıldığında patlayarak parçalara ayrılması sebebiyle kaynayan taş olarak da bilinen çok küçük gözenekli yapısıyla amonyak ve sülfürü tutabilen iyi bir filtrasyon malzemesidir. Zeolitler, sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum gibi 1A ve 2A grup elementlerinin yer aldığı kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır.

Zeolitlerin yapısal formülleri;



olarak verilebilir. Burada M^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M^{2+} ise Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2/Al_2O_3 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir. Zeolitlerin genel olarak yapısını oluşturan kimyasal bileşimler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

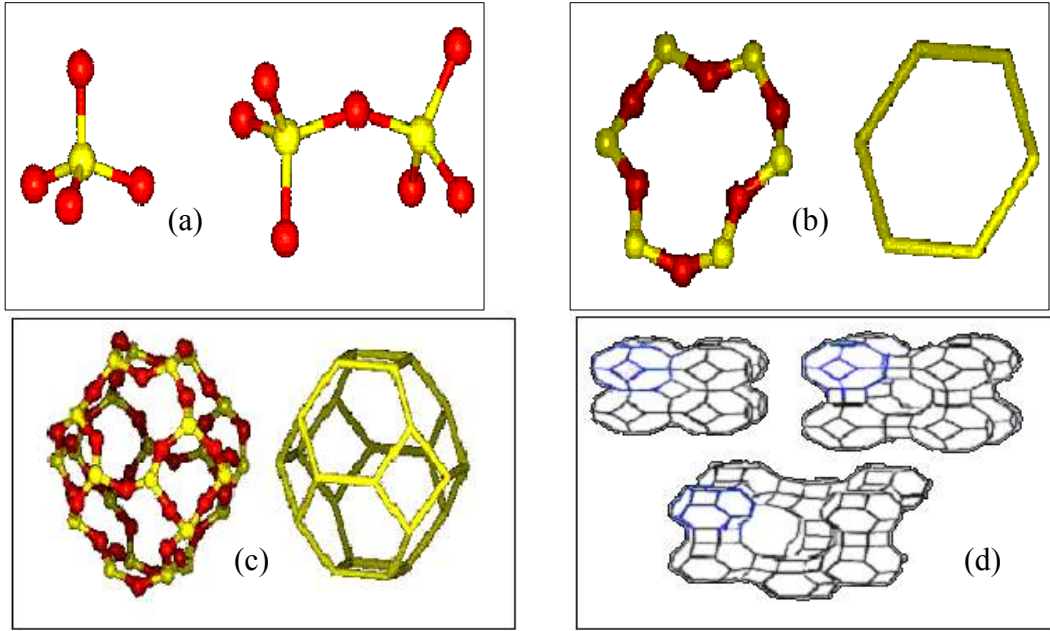
Çizelge 2.1 Zeolitin yapısını oluşturan kimyasal bileşimler ve % değerleri

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	FeO (%)	SO ₃ (%)
66,82	13,92	4,92	3,6	1,66	0,88	0,64	0,29	0,06	0,05	15,5

Zeolitler, mikro karışım şeklinde Ni, V, Mo, Cu, Sn, Pb, Zn ve Co içermektedir (Tsitsishvili et al. 1992). Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi (birincil yapı ünitesi) SiO₄ ya da AlO₄ dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum yada alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur.

Şekil 2.1’ de sarı ile gösterilen yerlerde Si ve/veya Al iyonları, kırmızı ile gösterilen yerlerde ise oksijen iyonları bulunmaktadır. Şekil 2.1 (a)’ da SiO₄ ve/veya AlO₄’lerden

oluşan birincil yapı ünitesi ve iki birincil yapı ünitelerinin birleşerek ikincil yapı ünitelerini oluşturması görülmektedir. Şekil 2.1 (b)' de oluşan bu çeşitli ikincil yapı üniteleri daha sonra kendi aralarında birleşerek büyük yapılar olan polihedronları oluşturmaktadır. Şekil 2.1 (c) ve Şekil 2.1 (d)' de ise polihedronların birleşmesi sonucu oluşan yapı görülmektedir (Tsitsishvili et al.1992).



Şekil 2.1 Tek yapı ünitelerinden doğal zeolitlerin kristal yapılarının oluşması.

Silisyum iyonu +4 alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır (Yücel ve Çulfaz 1984). Zeolitlerin gözenek boyutları 0,3 ile 1 nm arasında, yoğunluğu ise yaklaşık 1,9-2,3 g/cm³ arasında değişir. Gözenek boyut dağılımları, onların kristal yapısının gözenek şekillerinden dolayı çok keskindir. Zeolitteki alüminyum içeriğinin azalmasıyla karakterleri hidrofilikten hidrofobikliğe doğru değişir. Zeolitlerin sahip oldukları bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (İnt.Kyn.1).

Çizelge 2.2 Zeolitlerin bazı fiziksel özellikleri.

Renk	Doğal kayaç; beyaz, bej, badem yeşili renklerinde
Sertlik (Mohs sertlik ölçüsüne göre)	3
Yığın yoğunluğu (tozdan < 15 mm'ye değişen tane iriliklerine bağlı olarak)	500-1200 kg/m ³
Hacimsel ağırlık (kuru)	1,4-1,7 g/cm ³
Hacimsel ağırlık (doğgun)	1,8 – 2,0 g/cm ³
Özgül ağırlık	2,1 g/cm ³
Görünür porozite	35 %
Su adsorbsiyon kapasitesi	135 %
Yağ adsorbsiyonu	66-72 cm ³ yağ/100g
Beyazlık indeksi	64,8 - 71,7 %
Yüzey alanı	40,79 m ² /g
Isıl dayanımı	840 °C'ye kadar
Basınç dayanımı	10,10 MPa
Klinoptilolit Kristal boyutu	5-15 µ m
Ortalama gözenek yarıçapı	0,041 µ m

2.1.2 Doğal Zeolitlerin Kristal Yapısı

2.1.2.1 Kristal Yapıdaki Kanallar ve Boşluklar

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri kristal yapısında varolan ve homojen bir yapı sergileyen kanallardır. Zeolitlerdeki iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik etki mekanizmalarının tam olarak belirlenebilmesi için hidrate ve dehidrate haldeki zeolit kristallerinin kanal açıklıkları ve bu kanallarda meydana gelen molekül - iyon faktörlerinin bilinmesi gereklidir (Breck 1974, Gottardi and Galli 1985). Kristal yapıdaki bu kanallar farklı sayılarda SiO₄ ve AlO₄ dörtyüzlülerinin halka şeklinde biraraya gelmesiyle oluşmuştur.

Kanal açıklıklarının boyutları halkadaki düzgündörtyüzlü sayısı ile belirlenir. 4, 5 ve 6' lı halkaların boyutları çok küçük olup ancak H₂O gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari olarak esas önemli olanlar 8, 10 ve 12' li halkalardır. Zeolitin moleküler elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir. Zeolitlerdeki bu kanal ve oyukların toplam hacmi %30-50 arasındadır.

2.1.2.2 Kristal Yapıdaki Katyonlar

Zeolitlerin en önemli özelliğinden bir diğeri ise sahip oldukları değişebilir katyonlardır. Zeolitlerdeki iyon değiştirme mekanizması bu katyonlarla gerçekleşmektedir. Alkali ve toprak alkali katyonlar kristal yapıdaki AlO_4 dörtyüzlülerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek ve sistemin serbest enerjisini minimize etmek için zeolit kanal ve boşluklarının bir kısmına veya tamamına yerleşirler. Katyonların yapı içerisindeki dağılımı katyon tipine (polar, apolar, iyon çapı vb.) sıcaklığa ve zeolitlerin hidrate ve dehidrate durumuna bağlıdır. Ayrıca yapıdaki Si/Al oranı da bu dağılımı etkileyebilmektedir (Breck 1974, Gottardi and Galli 1985).

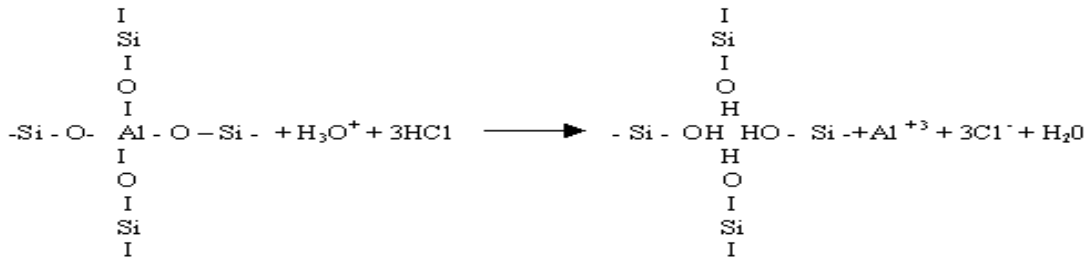
2.1.2.3 Kristal Yapıdaki Zeolitik Su ve Si/Al Oranı

Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlı olup, aynı zamanda diğeri su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Ayrıca kristal yapı ve katyonlar arasındaki iyon-dipol etkileşiminde de önemli rol oynar. Zeolitler, zeolitik sularını kuvvetli ve zayıf bağlı olma durumuna göre 200-350 °C arasında yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde de kaybettiği su miktarını geri alır. Su molekülleri arasındaki mesafe kristal yapı içerisinde farklı kenarlarda farklılık gösterir. Mesafe ne kadar küçük olursa su molekülleri arasındaki bağ o kadar kuvvetli demektir. Ayrıca Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklık azalmakta yani bağ kuvveti artmaktadır (Barrer 1978).

Zeolitler Si/Al oranlarına göre kabaca şu şekilde sınıflandırılabilir (Flanigen 1991).

- Si/Al= 1-1,5, Düşük Si/Al oranındaki zeolitler (Zeolit-A, Zeolit X vb.),
- Si/Al= 2-5, Orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (Erionit, Klinoptilolit, Mordenit, Zeolit-Y, Zeolit-L vb.),
- Si/Al= 10-100, Yüksek seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (termokimyasal olarak modifiye edilmiş Erionit vb.).

Zeolitlerde Si/Al oranı azaldıkça aside karşı direnci azalmaktadır. Çünkü yapıdaki Al atomları asitle muamele sırasında yapıyı terk etmektedir. Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır. Fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarı da az olacak ve dolayısıyla bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir. Şekil 2.2’de zeolitlerin asidik ortamda dealüminasyonu görülmektedir (Barrer and Makki 1964).



Şekil 2.2 Zeolitın asidik ortamda dealüminasyonu.

2.1.3 Doğal Zeolitlerin Üstünlükleri

Doğal zeolitler, amonyuma (NH_4^+), ağır metal iyonlarına (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} vb.), radyoaktif iyonlara (Sr^{2+} , Cs^{1+}) karşı gösterdikleri özel seçicilik, asit ortamlardaki yüksek stabilite, moleküler elek özellikleri ve birim maliyetlerindeki ucuzluk (1’e 4 oranında) gibi nedenlerle sentetik zeolitlerin kullanımlarının uygun olmadığı proseslerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Zeolitler, geniş uygulama alanları için spesifik kullanımı sağlayan, karakteristik yapısal özelliklere sahiptir (Yücel ve Çulfaz 1984). Çizelge 2.3’ de bazı doğal zeolitlerin bir kısım özellikleri ve genel anlamda uygulamaları gösterilmiştir.

2.1.4. Dünyada ve Türkiye’ de Zeolit

Dünya tabi üreticilerinin başında (Eski Rusya hariç) üretimin % 60’ ına sahip olan Küba gelmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G.Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya’ dır. Küba’nın 22 yatağında toplam 700 milyon ton tahmin edilen klinoptilolit,

mordenit, analsim, h olandit rezervleri vardır. Özellikle deterjan ve kimya sektöründe tüketilen yapay zeolitlerin Türkiye’ de Şu an için üretimi yoktur (DPT 2001).

Çizelge 2.3 Bazı doğal zeolitlerin bir kısım özellikleri ve genel anlamda uygulamaları

Zeolit Türü	Kanal Tipi	En Büyük Kanalın Açıklığı	Boşluk Hacmi (%)	İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)	En �nemli Uygulama Alanları
Analsim	6’lı halkalı	2,8 x 3,5	18	2,6	İyon Değiştirici
Klinoptilolit	10’lu halkalı	7,2 x 4,4	34	2,16-5,3	İyon Değiştirici, Adsorban
Őabazit	8’li halkalı	4,1 x 3,7	47	1,4-2,8	Adsorban, İyon Değiştirici
Erionit	8’li halkalı	5,2 x 3,6	35	3 - 4	Adsorban, İyon Değiştirici
Ferrierit	10’lu halkalı	5,4 x 4,2	28	3,2 - 6,2	Adsorban, İyon Değiştirici
Mordenit	12’li halkalı	7 x 6,7	31	4,4 - 5,5	Adsorban
Filipsit	8’li halkalı	2,8 x 4,8	28	1,3 - 2,9	Adsorban, İyon Değiştirici

Zeolitler, 1750 yılında bu yana bilinmelerine rağmen, ülkemizde varlığı 1971 yılında tespit edilmiştir. Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı - Göynük civarında Ataman ve Beseme tarafından analsim oluşumları Şeklinde belirlenmiştir. Daha sonra Ankara’nın batı tarafında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Ülkemizde zeolit oluşumları klinoptilolit ve analsim türünde olup diğer türlere çok az rastlanılmıŐtır. Türkiye’ de tespit edilmiş olan bazı klinoptilolit yatakları ve türleri Şu Şekildedir. Balıkesir (Bigadiç), Emet (Yukarı Yoncaağa ), Kütahya (Őaphane), Gediz (Hisarcık), Manisa (Gördes), İzmir (Urla), Kapadokya yöresi (Tuzk y- Karain) dir.

Bu tespit edilmiş yataklardan yalnızca Balıkesir-Bigadiç yöresindeki sahada yapılan çalışmalar sonunda, kolaylıkla iŐletilebilir nitelikte ve yaklaşık 500 milyon tonluk bir potansiyelin olduğu saptanmıŐtır. Diğer yörelerde sistemli rezerv çalışmaları yapılmamıŐtır. Detaylı etüd yapılmış olan zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolit t f  tespit edilmiştir. Bugüne kadar yapılan son derece kısıtlı gözlemlere göre ülkemizdeki toplam rezervin 50 milyar ton civarında olabileceği belirtilmektedir. Türkiye’de

yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmuştur, fakat Türkiye doğal zeolitlerin pek çoğunun lifsi mineral ve zararlı elementler içermemesi ve kalitesinin yüksekliği her zaman rekabet şansını yüksek tutmaktadır.

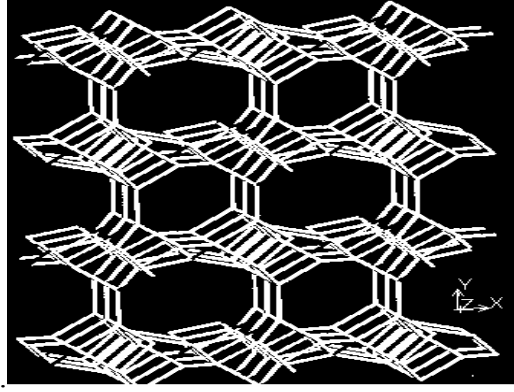
Doğal zeolitlerin, yavaş yavaş arıtma sanayinde filtre elemanı olarak kullanımı başlamıştır. Halen ülkemizde uygulanan arıtma sistemleri bir paket proje olarak genelde yurtdışı kaynaklı olarak uygulanmaktadır. Birçok yerde projeler yanlış olsa da uygulanmakta, çıkan sorunlar sonradan giderilmeye çalışılmaktadır. Yapılan araştırmalarda ülkemizde var olan çevre şirketlerinin ya doğal zeolit kullanımından haberleri olmadığı, az çok bilgi sahibi olanların ise nasıl kullanabilecekleri hakkında yeterli bilgiye sahip olmadıkları görülmektedir (DPT 2001).

2.2 Klinoptilolit

2.2.1 Klinoptilolit Kristal Yapısı

Klinoptilolit; Doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir. Örnek mineral formülü: $(Na_3K_3)[(Al_6Si_{30}O_{72})].24H_2O$ (Breck 1974) şeklindedir. Klinoptilolit yapısında sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar Ca, K ve Mg' dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 düzgün dörtyüzlüleri birleşerek ikincil yapı birimini ve bunların da birleşmesi ile iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olur. Klinoptilolit zeoliti monoklinik bir kristallenme gösterir ve kimyasal yapısı Şekil 2.3' de görüldüğü gibidir. Klinoptilolit zeoliti, birbiri ile kesişen 10 ve 8 üyeli oksijen halkasına ve gözenek açıklıkları $4,4 \times 7,2$ Å° ve $4,1 \times 4,7$ Å° olan tek boyutlu bir sisteme sahiptir (İnt. Kyn. 2).

Şekil 2.3' de model görüntüsü verilen klinoptilolitin kanal yapıları ve yönleri görülmektedir. Klinoptilolitin kristal yapısındaki toplam boşluk hacmi % 34 olup Si / Al oranı ise 2,7- 5,3 arasındadır (Breck 1974, Mumpton 1978). Yapıda yer alan her bir



Şekil 2.3 Klinoptilolit zeolitinin kimyasal yapısı.

düzgün dörtyüzlüsü bünyeye negatif bir yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir.

Klinoptilolit kristallerinde kanal şeklinde mevcut olan boşluklu yapılardan dolayı su, yağ ve gaz emme kapasitesi oldukça yüksektir. Ayrıca, kristal örgüden kaynaklı olarak gerek kristal yüzeyinde gerekse de kanallarda negatif yük eksikliği vardır. Özellikle pozitif iyonları yer değiştirme yaparak tutma ve verme özelliğine sahiptir. Bu özelliğe teknik olarak Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) denir. Örneğin su ortamında çözülmüş metal iyonlarını, gazları, amonyum, potasyum ve kalsiyum gibi mineral maddeleri bünyesinde tutmakta başka bir deyişle kanallarda hapsetmektedir (Tsitsishvili et al. 1992).

Klinoptilolitte Na'a göre K, için daimi seçim özelliği gözlenmektedir. Bütün konsantrasyon aşamalarında NH_4^+ iyonunun sorbsiyonu keskin seçici özelliği taşımaktadır. NH_4^+ iyonu Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} iyonlarına nispeten daha aktif şekilde sorbsiyon edilmektedir. Klinoptilolit tarafından Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} gibi iyonlar çok rahatlıkla adsorplanmaktadır. Yataklara bağlı olarak Si/Al oranı ve değişimde bulunan katyonların bileşiminin değişmesi gözlenmektedir. Düşük silisli çeşitleri Ca ile zengin olur. Böyle klinoptilolite, genellikle, Ca-klinoptilolit denir. Klinoptilolit yüksek silisli türleri ise, adeta Na'a oranla K'u daha çok içermektedirler. Klinoptilolit birçok araştırmada tercih edilmektedir. Bunun nedeni, diğer doğal zeolitlerle karşılaştırıldığında gözenek boyutu ve Si/Al oranının daha büyük olmasıdır.

Klinoptilolitın yeterince mekaniksel sertliği, yüksek sıcaklık, yıkıcı ortam ve iyonizasyon ışınım etkisine karşı dayanıklılığı, alkali, toprak alkali, nadir elementlerin ve bir sıra ağır metallerin daha büyük katyonlarına seçici ilişki aşılması, hapsedme kabiliyeti ve moleküler elek özelliği gibi özel parametrelere sahip olması onun kullanıldığı alanları artırmaktadır (Breck 1974).

2.2.2. Klinoptilolit Optik Özellikleri

Saf haldeki klinoptilolitler renksizdirler. Ancak küçük miktardaki safsızlıklar mineralin rengini etkileyebilir. Eğer sentetik zeolitlerde bulunan alkali ve toprak alkalilerle geçiş metal iyonlar değişirse, zeolit bir renge sahip olur. Zeolit mineralindeki parlaklık etkisi, 50 yıl öncesinde ilk olarak bulunmuştur. Sekiz zeolit 3650 Å UV ışımaya tabi tutulduğunda mavi, mavi-gri, sarı-gri, beyaz-sarı, ve mavi-beyaz flüoresans bulunmuştur. Mangan, kurşun, gümüş ve bakır gibi aktivatör elementler katyon değişimi yardımıyla zeolit içine girebilir (Evcin 2003).

2.2.3 Asit ve Isıl İşlem ile Aktivasyonu

Asitle aktivasyon işlemi iki farklı amaçla gerçekleştirilmektedir.

- Klinoptilolit bünyesinde bulunan ve iyon değiştirme kapasitesine etkisi olmayan asitle uzaklaştırılabilecek safsızlıkları atarak adsorplama kabiliyetini artırmak,
- Yüksek normalitede asit çözeltileri ile muamele edilerek dealüminasyonu sağlayıp yüksek silikalı moleküler elek özelliğine sahip zeolitler elde etmek.

Isıl aktivasyon işleminin amacı ise klinoptilolitın adsorptif özelliğini artırmaktır. Bu işlem genellikle 100 °C - 350 °C arasında gerçekleştirilmektedir (Armbruster and Gunter 1991). 300 °C civarında klinoptilolit kanallarında yer alan su moleküllerinin büyük bir kısmı yapıdan uzaklaşmaktadır. Isıl işlem ile bir taraftan kanallardaki etkin gözenek çapını küçülten su molekülleri, yapıdan uzaklaştırılarak klinoptilolitın adsorptif özelliği artırılırken diğer taraftan da kanallardaki katyonların yerlerinin değişmesine neden olunmakta ve bu nedenle de özellikle kanalların kesiştiği yerlerde etkin gözenek çapı

azaltılarak molekül geçişleri engellenebilmektedir (Breck 1974, Sirkecioğlu vd. 1995, Triebe and Tezel 1995).

2.2.4 Termal Özellikler

2.2.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Klinoptilolitlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, klinoptilolit örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlediğimiz bir tekniktir. Termogravimetrik analiz sonunda klinoptilolit örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir.

2.2.4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek klinoptilolit ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Klinoptilolit numunesinin düzgün bir şekilde ısıtılması sırasında, numuneyi oluşturan fiziksel ve kimyasal bileşimleri değişikliklere uğrarken, oluşturdıkları sıcaklık farklılaşmaları, ekzotermik ve endotermik olarak açığa çıkar. Klinoptilolit numunesi ısıtılırken ekzotermik bir olay cerayan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olayda ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. Endotermik reaksiyonların yüksek sıcaklığa doğru kayması, mineralin iyi kristalize olma durumu ile orantılıdır.

2.2.5 Klinoptilolit Uygulama Alanları

Klinoptilolit kullanım alanları kendinde varolan üç özelliğe göre değişmektedir. Bunlar önem sırasına göre; İyon değiştirme özelliği, adsorpsiyon ve moleküler elek özelliği ile katalitik özelliğidir. Klinoptilolit farklı özelliklerine göre uygulama alanı Çizelge 2.4' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Klinoptilolitinin farklı özelliklerine bağlı uygulama alanları.

KULLANIM ALANLARI	AÇIKLAMALAR
Çevre kirliliğinin kontrolünde	Nükleer atıklardaki Cs, Sr ve Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında (İyon Değişimi) Sanayi atıksularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında (İyon Değişimi) Şehir atıksularından ve içme sularından, toksik etkiye sahip amonyumun (NH ₄ ⁺) uzaklaştırılmasında (İyon Değişimi) Hava kirliliğine yol açan SO ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ ve NOX vb. gazların tutulmasında (Adsorpsiyon) Çevreye boşaltılan petrol ve yağ ürünlerinin temizlenmesinde (Adsorpsiyon Kapalı mekanlarda kötü kokuların giderilmesinde (Adsorpsiyon) Su sertliğinin düşürülmesi ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesinde (İyon Değişimi)
Enerji sektöründe	Doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulmasında (Adsorpsiyon) Isı depolayıcısı olarak (Adsorpsiyon) Oksijen üretiminde (Adsorpsiyon) Kömür gazlaştırma işleminde (Adsorpsiyon) CH ₄ / N ₂ ve N ₂ / H ₂ gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayırımında (Adsorpsiyon)
Tarım ve hayvancılıkta	Gübre katkı maddesi olarak Hayvan yemi katkı maddesi olarak Balık üretim çiftliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanmasında Hayvan ağıllarındaki kötü kokuların giderilmesinde Tarım topraklarındaki fazla suların alınarak toprağın ıslah edilmesinde Tarım topraklarının pH dengesinin sağlanmasında Tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak Kedi toprağı olarak
Diğer kullanım alanları	Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak Hidrometalurji tesislerindeki atık sularındaki ağır metallerin tekrar kazanılmasında Madencilikte uranyum yataklarının araştırılmasında İnşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak Tıp alanında diyaliz sıvılarının rejenerasyonunda ve florid içerikli diş pastasında parlaticı madde olarak

2.2.5.1 İyon Değiştirme Özelliğine Bağlı Uygulama Alanları

Klinoptilolitinin kristal yapısındaki kanallarına, yapıdaki AlO₄ düzgündörtüzlülerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek için yerleşmiş bir veya 2 değerlikli Na⁺, K⁺, Ca²⁺, ve Mg²⁺ gibi katyonlar hem inorganik hem de organik tür katyonlarla yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir (2,7-5,3 meq/g), (Vaughan 1978). Klinoptilolitinin iyon değiştirme özelliğine bağlı uygulama alanları Çizelge 2.4' de verilmiştir.

2.2.5.2 Adsorpsiyon ve Moleküler Elek Özelliğine Bağlı Uygulama Alanları

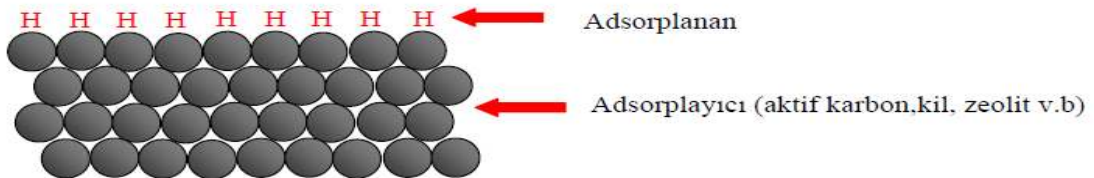
Klinoptilolit'in sahip olduğu düzenli yapıda ve belirli çaplardaki mikrogözenekli kanalları ve oyukları sayesinde hem moleküler elek hem de adsorptif özellik kazanmaktadır. Kanallarda yer alan ve molekül geçişlerini engelleyen su molekülleri uzaklaştırılarak dehidrate hale getirilen klinoptilolit'in genelde adsorptif ve elek özelliği artmaktadır (Breck 1974). Bu sebeple uygulamalarda genellikle dehidrate hale getirilen klinoptilolit kullanılır. Klinoptilolit'in adsorptif ve moleküler elek özelliğine bağlı uygulama alanları Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Buna rağmen, doğal zeolitler değişik kimyasal ve fiziksel yöntemlere doğal tutulduktan sonra, çeşitli hidrokarbonların izomerizasyonu, transalkilasyonu, hidrasyonu, kramingi ve diğer tepkimelerde aktif katalizörler olarak kullanılabilirler. Bu amaçla, çoğunlukla klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolitler kullanılmaktadır. Buna örnek olarak laboratuvar koşullarında klinoptilolit kullanılarak kimyasal ve fiziksel işlemler sonucu çeşitli katalizörlerin kullanılıp sentezlendiği bazı çalışmalar gösterilebilir (Alp 2005).

2.3 Adsorpsiyon Tekniği

2.3.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Özellikleri

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Şekil 2.4' de adsorplanan ve adsorplayıcı katının temsili şekli görülmektedir.



Şekil 2.4 Adsorban (adsorplayıcı) ve adsorbat (adsorplanan).

Adsorpsiyon, bir çözümlüde çözümlü halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon ise atık sularda çözümlü olan bazı organik kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir (Metcalf and Eddy 1972).

Adsorplayıcı (kil, zeolit vb.) bir maddenin üzerine adsorplanan (Adsorbat; fenol, klorofenoller vb.) madde miktarı aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanır (El-Nahhal and Safi 2003).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (2.1)$$

Burada;

q_e = Denge anında birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

C_0 = Başlangıçtaki çözümlüdeki madde derişimi, mg/L

C_e = Dengeki çözümlüde kalan madde derişimi, mg/L

V = Çözümlü hacmi, L

m = Adsorban miktarı, g

Adsorpsiyon sonucu adsorpsiyon verimi aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

$$q_e \text{ (ulaşılacak istenen) (mg/g)} = \frac{(C_0 - 0) * V}{m} \quad (2.2)$$

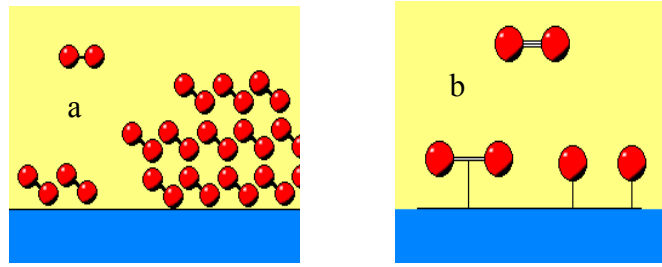
$$q_e \text{ (bulunan) (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (2.3)$$

$$\text{Adsorpsiyon verimi} = \frac{q_e \text{ (bulunan)}}{q_e \text{ (ulaşılacak istenen)}} * 100 \quad (2.4)$$

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Çözümlü parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağılı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur (Webber 1972).

2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyon Şekil 2.5 'de gösterilmiştir. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır (Metcalf and Eddy 1972).



Şekil 2.5 Fiziksel Adsorpsiyon (a), ve Kimyasal Adsorpsiyon (b) gösterimi.

2.3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve rejenerasyon olanağı zordur (Harward and Trapnel, 1964). Kimyasal adsorpsiyon Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Çizelge 2.5' da ise fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması görülmektedir.

2.3.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Oğuz 1986). Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir. Adsorpsiyon işlemi özellikle biyokimyasal süreçler yardımı ile arıtımı ya hiç gerçekleşmeyen yada çok zor gerçekleşen kirletici parametrelerin arıtımında alternatif bir işlem olarak değer kazanmaya başlamıştır. Adsorpsiyon yalnızca kirleticilerin faz değişimini gerektirmekte, parçalanma ve hatta şekil değiştirmesini gerektirmemektedir.

Çizelge 2.5 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.

Özelik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan-adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısı	Düşük (10 kcal/mol' den küçük)	Yüksek (10 kcal/mol' den büyük)
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

Adsorpsiyon atıksu arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atıksuların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Gelecek vadeden bir yöntem olarak, özellikle sıvı faz adsorpsiyonu, yani bir çözeltilde bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu, askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Wong et al. 2004). Yüksek hacimlerdeki atıksularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olması da tercih sebebi olmaktadır (Aksu ve Akpınar 2001).

Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri de, geleneksel atıksu arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir (Ho and McKay 1999,). Adsorban olarak genellikle toz veya granül aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif karbon kullanımı arıtma maliyetini olumsuz etkilemektedir. Bu durum, giderimden sonra aktif karbonun rejenerasyonunda gerekli olan kimyasal maddeden kaynaklanmaktadır (Robinson et al. 2002). Bu nedenle düşük maliyetli adsorban arayışı başlamış ve bu amaçla çok değişik adsorbanlar kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar arasında alümina, silika jel, makroporöz reçineler, aktif silika, kil, zeolit gibi pek çok doğal kaynaklı adsorbanlar sayılabilir.

Endüstrilerde şu anda kullanılan ticari adsorban çeşitlerinin bir çoğu Çizelge 2.6' da belirtilmiştir (Dabrowski 2001).

Çizelge 2.6 Endüstrilerde şu anda kullanılan bazı ticari adsorban çeşitleri.

Karbon Adsorbanlar	Mineral Adsorbanlar	Diğer Adsorbanlar
Aktif Karbon	Silika Jel	Sentetik Polimerler
Aktif Karbon Fiber	Aktif Alüminyumoksit	Kompozit Adsorbanlar: (kompleks mineral karbon, Zn, Ca içerikli) Karışık Sorbentler
Mezokarbon Mikro taneler	Metal Oksitler	
Karbonlu nanometaryeller	Metal Hidrooksitler	
	Zeolit	
	Kil Mineralleri	
	İnorganik Nanometaryeller	

2.3.2 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır (Noll et al 1992).

- 1) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- 2) İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- 3) Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- 4) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- 5) Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- 6) Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- 7) Klor ihtiyacının azaltılması,
- 8) Deklorinasyon (Klor giderme) amacı ile kullanılır.

2.3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

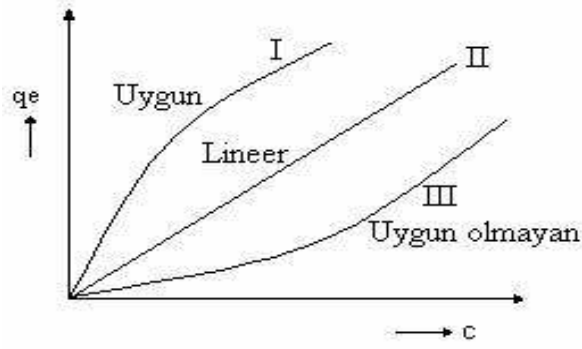
pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının (adsorbanın) partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Örneğin tane boyutu küçük olan zeolit veya kil mineralleri, büyük olana göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur (Akpınar 1998).

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentler ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonda kullanılmasının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda istenir. Şekil 2.6. da X- eksenindeki, sıvı içindeki saçılan moleküllerin arakesitte katı ile temas halindeki derişimleri (c), arakesiti geçen madde miktarını (q_e) gösterdiğine göre; I ve III nolu eğriler sıvıda kalan ve sorpsiyonla tutulan derişimlerin ilişkilerinde sırasıyla uygun ve uygun olmayan eğrisel bir gidişi, II nolu eğri ise lineer bir çalışma çizgisini göstermektedir (Wu et al. 1999).



Şekil 2.6 Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti geçen madde miktarı arasındaki ilişki.

2.3.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal madde miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösterir. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve desorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Belli bir şarttaki izotermi bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle, genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir.

Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorbat) değiştirilmesi üzerinedir. Atık sularda en genel kullanım gören izotermi Langmuir ve Freundlich modelleridir (İnt. Kyn. 3).

2.3.4.1 Freundlich İzotermi

Freundlich Modeli, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve sınırlı konsantrasyon aralıkları için uygundur. İzoterm denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

q_e = Denge anında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e = Denge, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

K_F = Freundlich sabiti; sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti,

$1/n$ = Freundlich sabiti; adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilir:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.6)$$

Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ ' i vermektedir.

2.3.4.2 Langmuir İzotermi

Bu izotermde, adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu, adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği, adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır. Langmuir Modeli'ne göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır. Bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.7)$$

K_L = Adsorbatın adsorptivitesine bağılı olan bir sabit (L/mg).

Q^0 = Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla 2 denklem elde edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.9)$$

Elde edilen (2.8) eşitliği aracılığıyla C_e/q_e e karşı C_e grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/K_L Q^0$ 'ı, eğimi $1/Q^0$ 'ı verir. Elde edilen (2.9) eşitliği aracılığıyla $1/q_e$ 'e karşı $1/C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$ 'ı, eğimi $1/K_L Q^0$ 'ı verir.

2.3.5 Adsorbsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bir çözeltideki adsorbentın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir (İnt. Kyn. 3).

Film tabakası difüzyonu; Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

Sınır tabakası difüzyonu; Adsorbat çözelti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.

Parçacık içi difüzyon; Adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

Sorpsiyon; Adsorplananın (adsorbat) adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır. Adsorpsiyon Kinetiği; kütle transfer ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon proseslerinin mekanizmasına ait yalancı (sanal) birinci derece ve yalancı (sanal) ikinci derece gibi denklemlere göre incelenir. Adsorpsiyonun basit kinetik analizi olan yalancı birinci derece denklemi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Kuleyin 2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

Burada;

k_1 : yalancı birinci derece hız sabiti,

q_e : adsorpsiyon kapasitesi,

q_t : t zamanda absorblanan madde miktarı

Denklem integre edildiğinde ve $q_t=0$ da $t=0$ ve $q_t=q_t$ de $t=t$ başlangıç şartları uygulandığında;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 * t / 2,303) \quad (2.11)$$

eşitliği elde edilmektedir.

Adsorpsiyon kapasitesi üzerine dayandırılan yalancı ikinci derece eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (2.12)$$

Burada;

k_2 : yalancı ikinci derece hız sabiti,

Denklem integre edildiğinde ve başlangıç şartları uygulandığında;

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2}\right) * q_{e2}^2 + \left(\frac{t}{q_{e2}}\right) \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte k_2 ve q_{e2} ; sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen eğrinin kesim noktası ve eğimidir. Burada adsorpsiyon kapasitesi denge deneyleri yerine eşitlik 2.13'den hesaplandığı için adsorpsiyon kapasitesi q_{e2} olarak tanımlanmıştır (Kuleyin 2007).

Zamana karşı adsorblanan madde miktarı eğrisinin kinetik sonuçları, adsorpsiyon prosesinde partikül içi difüzyonun katılımını göstermek için kullanılabilir. Adsorpsiyon prosesinde partikül içerisine difüzyon varsa zamanın kareköküne karşı adsorplanan miktar grafiğe geçirildiğinde lineer bir ilişki bulunur ve eğer bu doğru orijinden geçiyorsa partikül difüzyonu kontrol edici bir basamaktır denilebilir.

2.3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilme için eşitlik 2.14' de ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Aksu 2002, Nollet et al. 2003).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.14)$$

ΔG = Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH = Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS = Entropi değişimi (kJ/mol)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 2.15 yardımı ile hesaplanır (Nollet et al. 2003).

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.15)$$

K_c : Denge sabiti

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

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 2.15 yardımı ile bulunan K_c sabitinin başlangıç adsorbat konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik 2.16' ya yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -R * T * \ln K_c^0 \quad (2.16)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{[\Delta^0 S - \Delta H^0]}{R} * \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.17)$$

R = Gaz sabiti (8,14 J/mol K)

Eşitlik 2.17 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır.

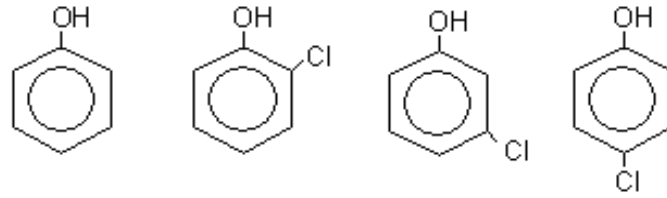
ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı gösterir (Nollet et al. 2003).

2.4 Fenoller ve Klorofenoller

Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Fenoller; sudaki yaşamı, memelileri ve mikroorganizmaları zehirleyerek canlıların yaşamlarına son vermektedir. Bu sebeplerden dolayı fenolün uzaklaştırılması aktif bir araştırma sahası haline gelmiştir. Bu yüzden doğal yaşamı korumak için fenol, ve klorofenollerin su ortamından uzaklaştırılmaları son derece önemlidir. Fenollerin bazı kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

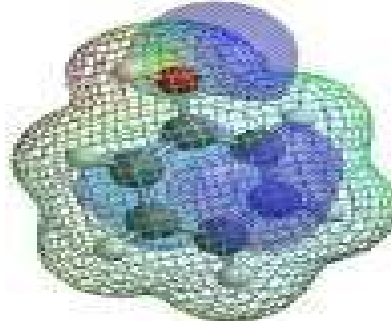
Kapalı Formülü	C_6H_5OH
Molekül Formülü	$OC1=CC=CC=C1$
Kaynama Noktası	$181,7\text{ }^{\circ}C$
Kristal Örgü Yapısı	Düzlemsel
pH	9,95
Parlama Noktası	$79\text{ }^{\circ}C$

Fenol ve klorofenollerin kimyasal yapısı ve fenolün elektriksel potansiyel haritası görünümü Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’ de görülmektedir (İnt. Kyn. 4).



(a) fenol, (b) *o*-klorofenol, (c) *m*-klorofenol, (d) *p*-klorofenol

Şekil 2.7 Fenol ve klorofenollerin kimyasal yapıları.



Şekil 2.8 Fenolün elektriksel potansiyel haritası görünümü.

Benzen hidrojenlerinden biri veya birkaçı yerine hidroksil (OH) gruplarının girmesiyle türeyen bileşiklere fenoller denir. Fenol, karbolik asit veya hidroksil benzen de denilen, çok yönlü organik bir bileşiktir. Benzen molekülünden bir hidrojen çıkarılmasıyla

geriye kalan köke (C₆H₅) alkil ismine izafeten "Fenil" ismi verilir. Çizelge 2.7 ' de fenol ve klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.7 Fenol ve klorofenollerin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Suda Çözünürlüğü (20 °C)	Yoğunluk (d)	pKa	Dağılma Katsayısı (Log K _{ow})
Fenol	94,00	40,5	98 000 mg/L	1,070	9,90	1,46
<i>o</i> -klorofenol	128,50	8,0	100 mg/100g	1,263 (20°C)	8,60	2,15
<i>m</i> -klorofenol	128,50	33,5	2600 mg/L	1,245 (45°C)	8,56	2,50
<i>p</i> -klorofenol	128,50	44,0	27000 mg/L	1,306	9,41	2,39

Fenil kökü, alkil kökünün tersine asitleştirici gruptur. Girdiği molekülün asitlik özelliğini artırır. Bu bakımdan fenollerin bünyelerindeki (OH) gruplarından dolayı, asit özelliği gösterirler. Basit fenoller maden kömürü katranından elde edilirse de bugün ucuz olarak benzenden sentez edilmektedir. Fenollerin değeri molekülündeki (OH) sayısına bağlıdır. Bir (OH⁻) varsa 1, iki (OH⁻) varsa 2 değerlidir. Fenollerin en basiti olan fenol (C₆H₅OH), asidik özellik göstermesinden dolayı “Fenik asit” şeklinde de adlandırılır. Buharları oldukça kötü kokulu ve zehirlidir. Ayrıca, deriyle temas ettiğinde tahriş edici özelliği vardır. Fenol ve türevleri, endüstride dezenfektan ve naylon, polikarbonat ve bakalit gibi diğer pek çok reçinenin üretilmesinde ham madde olarak kullanılan önemli petrokimyasal bileşiklerdir (İnt.Kyn.4).

2.4.1 Fenollerin Elde Edilişi ve Kullanıldığı Alanlar

Elde Edilişi: Doğal olarak kömür katranında bulunur ve buradan elde edilir. Basınç altında klor benzen sodyum hidroksit etki ettirilerek elde edilir. Katalizör olarak bakır kullanılır. Ancak, günümüzde endüstriyel olarak kümen'den (izopropilbenzen) elde edilmektedir. Endüstride üretim için kullanılan diğer bir proses “Dow Prosesidir” bu proseste çıkış maddesi olarak toluen kullanılır, toluen ilk basamakta benzoik aside

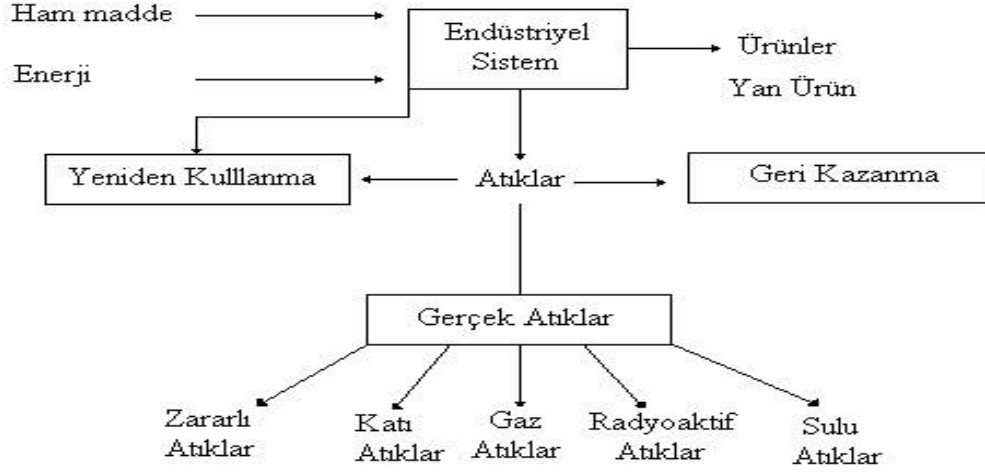
yüksetgenir, ikinci basamakta benzoik asit fenole dönüştürülür. Ayrıca anilinden de elde edilir (İnt.Kyn.4).

Kullanıldığı Alanları: Fenol, çok geniş kullanım alanına sahiptir. Fenolden başlayarak epoksi ve fenolik reçineler, aspirin ve diğer bazı ilaçlar, zararlı ot ve böcek öldürücüler, azo boyar ve plastik maddeler elde edilebilir. Formaldehit ile asidik ortamda reaksiyona sokulursa novalak adı verilen ve vernik endüstrisinde kullanılan bir reçine elde edilir. Formaldehit ile bazik ortamda reaksiyona sokulursa ısı ile sertleşen bakalit elde edilir. Bunlara ilaveten deterjan imalatında kullanılan alkil fenoller de, fenolden elde edilirler. Fenol tüketiminin büyük bir kısmı naylon imalatında kullanılan sikloheksanol ve epoksi reçinelerinin hammaddesi olan bifenol-A'nın kullanılması oluşturmaktadır. Bilhassa eskiden fenolun %1-2' lik çözeltileri tıpta kaşıntı ilacı olarak kullanılırdı. Ancak zehirli bir madde olduğu anlaşıldıktan sonra, bu maksatla olan kullanımı hemen hemen yok olmuş gibidir (İnt. Kyn. 4).

2.4.2 Fenol İçeren Atık Suların Kaynakları

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir. Şekil 2.9' da bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir (İnt. Kyn. 5). Fenol içeren atık suların oluşmasına yol açan birçok endüstriyel faaliyet arasında, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, patlayıcı üreticileri, reçine üretimi ve kok fırınları önemli yer tutmaktadır. Fenol içeren atıksuların diğer kaynakları arasında orlon üretimi, kağıt üretim tesislerinde kostik havalı temizleyiciler, azot işleme, tekstil fabrikaları, fiberglas üretimi, dökümhaneler ve kullanılmış kauçukların geri kazanıldığı tesisler gösterilebilir. İçme ve besin endüstrisi sularında fenolün varlığı suyun tadını bozar. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. EPA (Environmental Protection Agency) yüzey sularınının 1 ppb' den az fenol içerebileceğini belirtmektedir. Bu nedenle klorofenoller, EPA 'Enviromental Protection Agency' (Çevre Koruma Ajansı, ABD) ve Avrupa Birliği tarafından önemli kirleticiler olarak

sınıflandırılmakta ve su ortamından uzaklaştırılmalarına büyük önem verilmektedir (Denizli vd. 2001).



Şekil 2.9 Endüstriyel sistem ve atıklar.

2.4.3 İçme Sularında Bulunan Fenoller ve İnsan Sağlığına Etkileri

Kimyasal olarak canlı hücreleri yok etmek için kullanılan klorofenollerin tat ve koku başlangıç değerleri düşüktür. Kokulu birçok klorofenol bileşiğinin (monoklorofenol ve diklorofenol) tat başlangıç değeri olarak içme suyunda $0,1 \mu\text{gr} / \text{L}$ ' den fazla klorofenoller bulunmamalıdır. Yalnız fenol ve pentaklorürler hariç tutulmalıdırlar, çünkü bu bileşikler tat başlangıç değeri $100 \mu\text{gr} / \text{L}$ dir. Eğer suda $100 \mu\text{gr} / \text{L}$ nin üstünde fenol varsa bu suya klorlama yapılmaz. Klorofenollerle içme suyunun kirlenip kirlenmediğini anlamak için su kaynağının fenol ve klorlanmış fenolik pestisitlerle kirlenme durumu araştırılmalıdır. Çizelge 2.8' de bazı fenol ve klorofenollerin insan sağlığına etkileri ve bu etkilerin limit değerleri verilmiştir (İnt.Kyn.4).

TSE içme suyu standartlarında suda bulunabilecek fenol miktarının max değeri $0,002 \text{ mg} / \text{L}$ olarak verilmiştir. suda fazla miktarda fenol varsa azaltılmalıdır. Bilhassa klorlama işlemine başlamadan önce suda bulunan az miktardaki klorla fenoller, oksidasyon işlemi ile, çok klorlu bileşikler daha etkili bir şekilde aktif kömür absorpsiyonuyla giderilebilir.

Cizelge 2.8 Fenollerin İnsan Sağlığına Etkileri

Bileşikler	İzlenen Maksimum Konsantrasyonu		Koku başlangıç Kons. (µg/L)*	Tat başlangıç Kons. (µg/L)*	Tipik Limitler	
	Ham suda (µg/L)	İçme Suyunda (µg/L)			Zehir Kons. (µg/L)	Kanser Yapıcı Kons. (µg/L)
Fenol	100	1	1000	100	3000	---
2- Klorofenol	10	1	1	1	---	---
4- Klorofenol	10	1	1	1	---	---
2,4- Diklorofenol	10	10	1	1	3000	---
2,6- Diklorofenol	10	1	10	1	---	---
2,4,5- Triklorofenol	1	<0,1	100	1	2600	(x)
2,4,6- Triklorofenol	1	1	100	1	---	12
2,3,4,6- Tetraklorofenol	<0,1	<0,1	1000	1	---	---
Pentaklorofenol	1	1	1000	100	21	---

Pentaklorofenol istisna kabul edilerek zehirlilik limitleri hesaplanmıştır.

(x) :Çevrede bu bileşimin davranışı farklıdır. Aynı tasfiye edilmelidir.

* : Literatürde başlangıç değerleri değişiklik göstermektedir.

Kömür destilasyon ünitelerinden, petrokimya, plastik, demir-çelik, ilaç ve antioksidan üretimi, kağıt ve kağıt hamuru, endüstrisinden ve birçok fenol kullanan endüstri atıklarının suya verilmesiyle ham suda fenol bulunur. Aynı zamanda az da olsa evsel atık sularda da görülür. Fenollü sular klorlandıktan sonra esas reaksiyon ürünü olarak 2-4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol meydana gelir. 2,4-diklorofenol herbisitlerin (2,4-D) ara ürünü olarak ve pentaklorfenole bağlı olarak teşekkül eder. Pentaklorofenol odunun korunmasında 2,4,5- triklorofenol mantar giderici olarak ve 2, 4,6-triklorfenol antiseptik olarak kullanılır. 2,4,6-triklorofenol aynı zamanda insektisitlerde de önemlidir. 2,3,4,6- tetraklorofenol insektisit ve odun koruyucu olarak fazla miktarda kullanılır. Yeraltı suyunu da içinde bulunduran kirlenmiş ham su 1-10 µgr / lt fenol ve mono, di klorofenol ihtiva eder. İçme suyunda da aynı miktarda bulunur. Ham suda 1 -10 µgr / lt tri ve tetraklorofenol bulunmuştur. Fenoller benzenin hidroksi türevleri olarak isimlendirilir. Evsel ve endüstriyel atıksularda, doğal sularda ve içme suyu temini amacı ile kullanılan sularda bulunabilirler (İnt.Kyn. 4).

Fenollerin 1 ppb (µgr/lt) den düşük seviyeleri bile suyun tat ve koku özelliklerini değiştirebilmektedir. 20 ppb fenol ise balıketinin tadını bozar. Balıklar için toksisite

sınırı ise 6-7 mg/ fenol' dur. Fenoller su mikroflorası tarafından parçalanabilirler. Konsantrasyon 200 mg/l' yi geçince mikropların sayısında azalma görülür. Bazı su bitkileri (Scirpus Lacustris) fenollerini parçalayabilirler. Endüstriyel atıkların yüzey sularına karışması ile tabiatta doğal fenol polimerlerinin biyolojik parçalanma dengesi de olumsuz yönde etkilenmektedir. Fenolik bileşiklerin canlı türler için ne kadar zararlı oldukları gayet iyi bilinmektedir. Tüm bu nedenlerle fenollerin çevre açısından buldukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Organik madde içeren atık suların şehir atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartlarına göre fenolün izin verilen limit değeri 10 mg/L ve fenol türevlerinden olan 2,4,6-triklorofenolünki ise 200 mg/L değerindedir (İnt. Kyn.5).

2.4.4 Fenol ve Klorofenollerin Atık Sulardan Uzaklaştırılma Yöntemleri

Fenol bileşiklerini atık sulardan uzaklaştırmak için birkaç metod vardır. Bunlar; fizikokimyasal davranışlı işlemler, kimyasal oksidasyon ve biyolojik degradasyondur. İkincil biyolojik davranışlı işlemler yüksek konsantrasyondaki atık sulara başarılı bir şekilde muamele edilemez. En yaygın kullanılan metod, atık sudaki aktif karbon yüzeyi üzerindeki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon metodu, yüksek etkinliği, kolay uygulanabilmesi, maliyet ve zengin adsorbent çeşitliliği nedeniyle tercih edilir. Yüksek maliyetli aktif karbondan dolayı, daha ucuz ham madde kullanımı konusundaki fizibilite araştırmalarına ilgi artmıştır. Bu nedenle birçok araştırmacı belirtilen metotların ekonomik ve pratik olmadığını, yeni ve daha etkin adsorbentlerin kullanılabileceğini belirtmektedir. Bu bileşiklerin su ortamından uzaklaştırılmasında zeolitin yanında klinoptilolit, bentonit, sepiyolit ve polimerik mikro küreler gibi adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon sistemleri de dikkat çekmektedir (Sabah 1998, Denizli vd. 2001, 2002, Kuleyin 2007). Bunlara ilaveten son yıllarda manyetik ayırma teknikleri, biyolojik bilimler ve biyoteknolojinin birçok alanında farklı uygulama amacıyla kullanılmaktadır (Kumar et al. 1987). Fenolik bileşikleri demir, çelik, kok, petrokimya, çözücü, boya, ilaç ve kağıt endüstrileri atık sularıyla alıcı ortama taşınırlar.

Fenol bileşenlerinin halkaya bağlı gruplarının pozisyonu, sayısı, türü, grupların boyutu, karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, bunların uzaklaştırılmasını etkileyen faktörler

arasındadır. Orta derecede fenolik kirlilik içeren atık suların arıtımında adsorpsiyon yöntemi ve bununla beraber biyolojik arıtım, (havalandırmalı stabilizasyon havuzları) kullanılan yöntemler arasındadır. Klinoptilolit, geniş bir yüzeye sahip olduğundan ve özellikle pozitif iyonları yer değiştirme yapmasından dolayı fenol ve türevlerinin adsorpsiyonunda oldukça etkin ve verimlidir (Tsitsishvili et al 1992).

2.5 Literatür Çalışmaları

Son yıllarda doğal zeolitler, atık sular içinde bulunabilecek organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılmasında ucuz ve doğal olarak elde edilebilmesinden dolayı, doğal zeolit türevlerinden olan ve en bol bulunan zeolit türü olan klinoptilolit sıkça kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan bazı önemli çalışmalar şunlardır.

Şişmanoğlu ve Pura (2001) *o*-, *m*- ve *p*- nitrofenollerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunu ve bu adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimlerini kesikli adsorpsiyon sisteminde incelemişlerdir. Değişik sıcaklıklarda (25 °C, 40 °C, 50 °C) hız sabitlerini hesaplamışlardır. Adsorpsiyon denge zamanı olarak 3 saat yeterli bulunmuştur. Klinoptilolit üzerine nitrofenollerin adsorblanmasını, adsorplanma aktivasyon enerjilerini ve termodinamik parametrelerini hesaplamışlardır. Doğal zeolit üzerine *o*-, *m*- ve *p*-nitrofenollerin adsorpsiyon izotermelerini de tayin etmişlerdir (Şişmanoğlu and Pura 2001).

Syamsiah ve Hadi (2004) tarafından yapılan bir çalışmada; doğal zeolit ve mikroorganizma kullanarak atık su ortamından fenol bileşiğinin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine mikrokürelerin etkisini ve adsorpsiyon, desorpsiyon oranlarını çalışmışlardır. Fenol bileşiğinin 5 dakika gibi kısa bir süre içinde maksimum adsorplama yaptığı ve 10 dakika içinde de bu adsorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığını gözlemişlerdir. Her iki adsorbentde de fenol bileşiğinin desorpsiyonunun da aynı sürede olduğunu gözlemişlerdir (Syamsiah and Hadi 2004).

Doğal zeolitlerle yurt içinde yapılmış bazı tezler de mevcuttur. Bunlardan bazıları, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsün de “Doğal Zeolitlerde Katyon Değişiminin (Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+}) İncelenmesi” ilgili bir yapılan bir çalışma da klinoptilolitin orijinal, Ag ve Zn formlarının birkaç bakteri türüne karşı antibakteriyel aktiviteleri incelenmiş ve ticari antibiyotiklerle karşılaştırılmıştır. Orijinal klinoptilolitin antibakteriyel davranışı gözlenmemiştir. Ag yüklenmiş klinoptilolit, *Proteus spp.* ve *Pseudomonas aeruginosa* türlerine karşı Zn formuna üstünlük sağlamıştır. Klinoptilolit örneklerinin orijinal, Na, Ag, Zn ve Cu formları FTIR spektroskopisi, termal analizler (TGA, DTA, ve DSC) ve N_2 fiziksel adsorpsiyon çalışmaları ile karakterize edilmiştir (Top 2001).

Literatürde fenolik bileşiklerin, (fenol, *o*-klorofenol, *m*-nitrofenol, *p*-klorofenol) uzaklaştırılmasında farklı adsorbanların kullanıldığı sistemler dikkat çekmektedir. Singh and Mishra (1993) demir(III) hidroksiti adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorplama kapasitesi 14.7-76.5 $\mu\text{mol/g}$ düzeyindedir .

Literatürde fenol ve *p*-klorofenolün atık sulardan uzaklaştırılması konusunda yapılan yeni bir çalışmada ise Çankırı-Çorum yöresinden temin edilen HDTMA (hekzadesiltrimetil amonyumbromür) ve BDTDA (Benzildimetil amonyumklorür) ile modifiye edilmiş klinoptilolit örnekleri kullanılmıştır. Modifikasyon işlemi için Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 24 saate kadar çıkılan deneysel çalışma sonucunda, yaklaşık 30 dakika gibi bir sürede optimum adsorpsiyon miktarına ulaşıldığı ve 4 saat kadar bir süreden sonra değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu çalışma sonunda *p*-klorofenolün, fenolden daha çok adsorplama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi araştırılarak denge verilerinin en iyi Freundlich izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir (Kuleyin 2007).

Yapar ve Yılmaz (2004) tarafından Montmorillonit, modifiye edilmiş klinoptilolit ve Hidrotalsit adsorbanları kullanılarak atık sulardan fenol çözeltilerinin uzaklaştırılması çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan klinoptilolit Balıkesir Bigadiç yöresinden temin edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri kesikli sistemde araştırılmış ve Modifiye Freundlich denkleminin uygun olduğu bulunmuştur. Klinoptilolit CTAB (Setil trimetil amonyumbromür) kullanılarak modifiye edilmiştir. Hidrotalsit ise 550 °C’ de

kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Hidrotalsitin daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir .

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

Deneyleerde Manisa-Gördes ve Sivas-Divriği bölgelerinde büyük potansiyele ve sanayide oldukça geniş kullanım alanına sahip, bir tür doğal zeolit olan klinoptilolit kullanılmıştır. Deney çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin tane boyutları 300 mikron- 600 mikron aralığındadır ve özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

MGK: Manisa–Gördes doğal klinoptiloliti (150°C- 6 saat kurutulmuş)

SDK1: Sivas doğal klinoptiloliti (150°C- 6 saat kurutulmuş)

SDK2: Asit ve ısı işlem ile aktive edilmiş Sivas klinoptiloliti (H⁺ katyonları içeren klinoptilolit)

SDK3: Asit ve ısı işlem ile aktive edilmiş Sivas klinoptiloliti (NH₄⁺ katyonları içeren klinoptilolit)

Deneyleerde kullanılan kimyasalların listesi ise Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneyleerde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Adı	Kullanıldığı Yer	Marka
Fenol	Adsorpsiyon deneyleeri	Merck
<i>o</i> -klorofenol	Adsorpsiyon deneyleeri	Merck
<i>m</i> - klorofenol	Adsorpsiyon deneyleeri	Merck
<i>p</i> - klorofenol	Adsorpsiyon deneyleeri	Merck
4- Aminoantipirin	Fenol tayininde indikatör olarak	Hach permacham
Potasyum ferrisiyanür K ₃ Fe(CN ₆)	Fenol tayininde kompleksleştirici bileşik olarak	Hach permacham
Metanol (CH ₃ OH)	Rejenerasyon deneyleeri	Merck
HCl	Ortam asitliğinin ayarlamasında kullanıldı.	Merck
CH ₃ COOH	Tampon çözelti hazırlanmasında kullanıldı.	Merck
NaOH	Ortam bazikliğinin ayarlamasında kullanıldı.	Merck
NaCH ₃ COO	Tampon çözelti hazırlanmasında kullanıldı.	Merck
Buffer Solution	Ortam bazikliğinin ayarlamasında kullanıldı.	Hach Europe

3.1.1 Klinoptilolit Minerali ve Karakterizasyonu

Manisa-Gördes ve Sivas-Divriği bölgelerinden elde edilen örneklerin mineralojik incelemelerinde DTA-TGA ve XRD analiz yöntemleri kullanılmış ve, Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit örneğinin ise XRF kimyasal analizi yapılarak kimyasal içeriği tespit edilmiştir. Klinoptilolit zeolitlerince zengin tüflerin polarizan mikroskop incelemesi yapılmış, SEM ve EDX analizleri ile kristalik yapının değerlendirilmesi yapılmıştır. Klinoptilolit minerali asit ve ısı işlemiyle aktive edilmiş ve aktivasyon öncesi ve sonrası KDK, zeta potansiyel analizi ve BET yüzey alanı ölçümü analizi yapılmıştır.

3.1.1.1 Kimyasal Analizi

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Klinoptilolitlerin kimyasal analizleri XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.2 Klinoptilolitlerin Mineralojik Analizi

X-ışınları Kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir X-ışınları kırınım deseninden bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Bu çalışmada Manisa-Gördes ve Sivas zeolit örneklerinin XRD analizi, X-Ray Rikagu D-max 2200 X-Ray cihazı ile yapılmıştır.

3.1.1.3 Diferansiyel Termal (DTA) ve Termal Gravimetrik Analizleri (TGA)

Klinoptilolit numunelerinin termal dayanımı ve ağırlık kaybı tespiti için yapılan DTA-TGA analizi Shimadzu DTG-60 marka cihazında gerçekleştirilmiştir. DTA analizi için uygun hale getirilen (Etüvde 40°C’ de kurutularak, desikatörde bir süre bekletilen)

klinoptilolit numunelerinden az bir miktar alınarak cihaza yerleştirilmiş ve gerekli ayarlar yapılarak DTA-TGA grafikleri elde edilmiştir.

3.1.1.4 Klinoptilolitlerin SEM ve EDX Analizi

Klinoptilolit numunelerinin küçük parçacık boyutlarından dolayı, genellikle taramalı elektron mikroskobu kullanılır. Doğal ve *p*- klorofenol adsorpsiyonu sonrası ayrılan klinoptilolit numuneleri öncelikle kurutularak nemi alınmıştır. Daha sonra Elektron Mikroskop Analizinde (SEM) kullanılmak üzere yüzeyleri karbonla kaplanarak analiz için uygun hale getirilmiştir. Klinoptilolit numuneleri EO 1430 VP SEM ve ardından Röntec EDX (Enerji Açılımlı X- ışını Spektrometresi) dedektörü ile karakterize edilmiştir. Numune üzerinde seçilen rastgele bir nokta veya düzlem üzerinde yapılan analiz sonucunda yapıda bulunan katyon çeşitleri belirlenmiştir.

3.1.1.5 Özgül Yüzey Alanı Analizi

Klinoptilolite yüksek sorptif yapı kazandıran önemli fiziko- kimyasal özelliklerden birisi özgül yüzey alanıdır ve bir gram katının sahip olduğu yüzey alanı (m^2/g) olarak tanımlanır. Diğer zeolit ve kil minerallerinde olduğu gibi, klinoptilolitin yüzey alanı ısı aktivasyon, asit aktivasyonu veya her ikisinin kombinasyonu ile değiştirilebilmektedir (Sabah 1998). En yaygın metod olan BET (Brauner-Emet- Teller) metodudur ve azot adsorpsiyonuna dayalıdır. Bunun için Quantachrome NOVA marka otomatik gaz sorpsiyon sistemi kullanılmıştır.

3.1.1.6 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Tayini

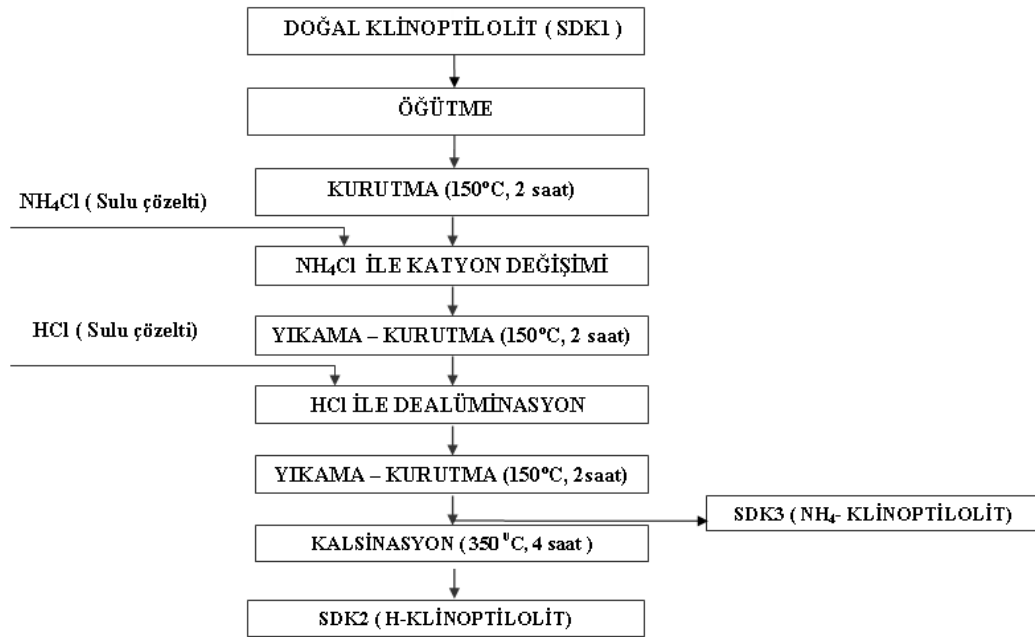
Katyon değiştirme kapasitesi, katyonik tür bir iyon değiştiricinin 1 gramının ekivalant-g (eşdeğer-g) veya miliekivalent- g olarak değiştirebildiği katyon miktarıdır. Zeolit ve kil gibi minerallerin Katyon değişimi kapasitesi değeri ASTM 837C standartları izlenerek bulunabilir. Klinoptilolit numunesinden 1,572 g alınarak 25 mL saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve bu karışımdan 50 mL erlen içerisine 3 mL alınarak karışıma 10 mL saf su ilave edilmiştir. Sırasıyla hacimce %10'luk H_2O_2 çözeltisinden 15 mL ve 5 N H_2SO_4 çözeltisinden 0,5 mL ilave edilmiş ve bu karışım magnetik karıştırıcıda

ısıtılarak karıştırılmıştır. Kaynamaya başladığı andan itibaren 10 dk kaynatılarak karıştırılmış, daha sonra bu karışım su banyosunda soğutmuş ve 100 mL' lik erlene alınarak saf su ile 50 mL' ye tamamlanmıştır. Bu karışım manyetik karıştırıcı ile 0,01 mol/L derişimindeki metilen mavisinden 1 mL ilave edilerek 1 dak karıştırılmış ve sonra bu karışımdan baget yardımıyla bir damla alınarak filtre kâğıdının üzerine damlatılmıştır. Toplam damlatılan metilen mavisini değeri sabit 0,184 değeriine bölünerek kation değışim kapasitesi meq /100 gr olarak hesaplanmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmalar

3.2.1 Klinoptilolitin Asit ve Isıl Aktivasyonu

Kasyonlara karşı seçiciliğı bulunan klinoptilolit minerallerinin doğal halde anyonların ve kirleticilerin giderilmesinde çok fazla etkili olmadığı bilinmektedir. Ancak aktive veya modifiye edildikleri takdirde bu alanda başarı sağlanabileceğı son yıllarda yapılan çalışmalarda izlenmiştir (Ersoy 2000, Yapar ve Yılmaz 2004, Kuleyin 2007). Bu sebeple klinoptilolit adsorbanının hazırlanması için asit ve ısıl aktivasyon uygulanmıştır. Aktivasyon işlem basamakları Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1 SDK1' in asit ve ısıl aktivasyon basamakları

3.2.2 Zeta Potansiyel Ölçümleri

Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline ‘elektrokinetik potansiyel’ yani ‘zeta potansiyel’ adı verilir (ξ). pH değerlerine karşılık zeta potansiyel değerlerinin oluşturduğu eğriye zeta potansiyel eğrisi denir. Eğrinin pH değerini kestiği noktada zeta potansiyel değeri sıfırdır ve bu noktadaki pH değeri o malzeme için yükün sıfır olduğu nokta (syn) yani hareketin olmadığı pH değeridir. Bu noktaya yükün sıfır olduğu nokta veya eş elektriksel nokta adı verilir. Sıfır yük noktasının altındaki pH’ larda yüzey elektrik yükü pozitif, daha yüksek pH’ larda ise negatif işaretlidir. Zeta potansiyel ölçümleri MALVERN Nano-Z Cihazında, MGK, SDK1 ve aktive edilmiş klinoptilolit olan SDK3 numuneleri kullanılarak yapılmıştır. Klinoptilolit sulu çözeltisi mekanik karıştırıcıda karıştırılarak, asidik ve bazik bölgelerde HCl ve NaOH çözeltisi ile pH ayarı yapılmıştır. İstenilen aralıklarda pH ayarı yapılan klinoptilolit çözeltilerinin berrak kısmından bir miktar alınarak Zeta potansiyel Cihazına yerleştirilmiş ve ölçüm yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda pH değerlerine karşılık zeta potansiyel (mV) değerleri elde edilmiştir.

3.2.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Fenol ve klorofenollerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kesikli adsorpsiyon sistemi kullanılmıştır. Deneyler DR 2000 spektrofotometre ve bilgisayar kontrollü çift ışın yollu UV/Vis Spektrofotometre (Schmadzu UV-1700) cihazı ile yapılmıştır. Fenol ve klorofenol deneyleri 4-aminoantipirin yöntemine göre 460 nm dalga boyunda çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin ilk aşamasında; 200 ppm’ lik hazırlanan stok çözeltilerden maksimum 200 ppm’ e kadar değişen konsantrasyonlarda toplam 20 mL’ lik fenol ve klorofenol çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere pH (2-12) aralığında pH ayarlaması yapılmış ve 4-aminoantipirin ve potasyum ferrisiyanür ayıraçları ilave edilerek, yaklaşık 15 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözeltilerin UV cihazı ile absorbans değerleri okunmuş ve bulunan absorbans değerlerine karşı konsantrasyon değerleri (Ads-C) grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi aşaması olan ikinci aşamasında, 200 mg/L sabit konsantrasyonda hazırlanan fenol ve klorofenol çözeltilerine istenen pH ayarı yapıldıktan sonra magnetik karıştırıcıya alınmış, burada yaklaşık 10-15 dakika bekletildikten sonra indikatörler ilave edilerek, çözeltiler belli süreler kadar bekletilmiştir. Süresi dolan çözeltiler santrifüjleme (4000 devir) ve süzme aşamalarından sonra alınarak, UV cihazı ile adsorbans değeri okunmuştur. Kalibrasyon ve adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları Şekil 3.2' de verilmiştir.

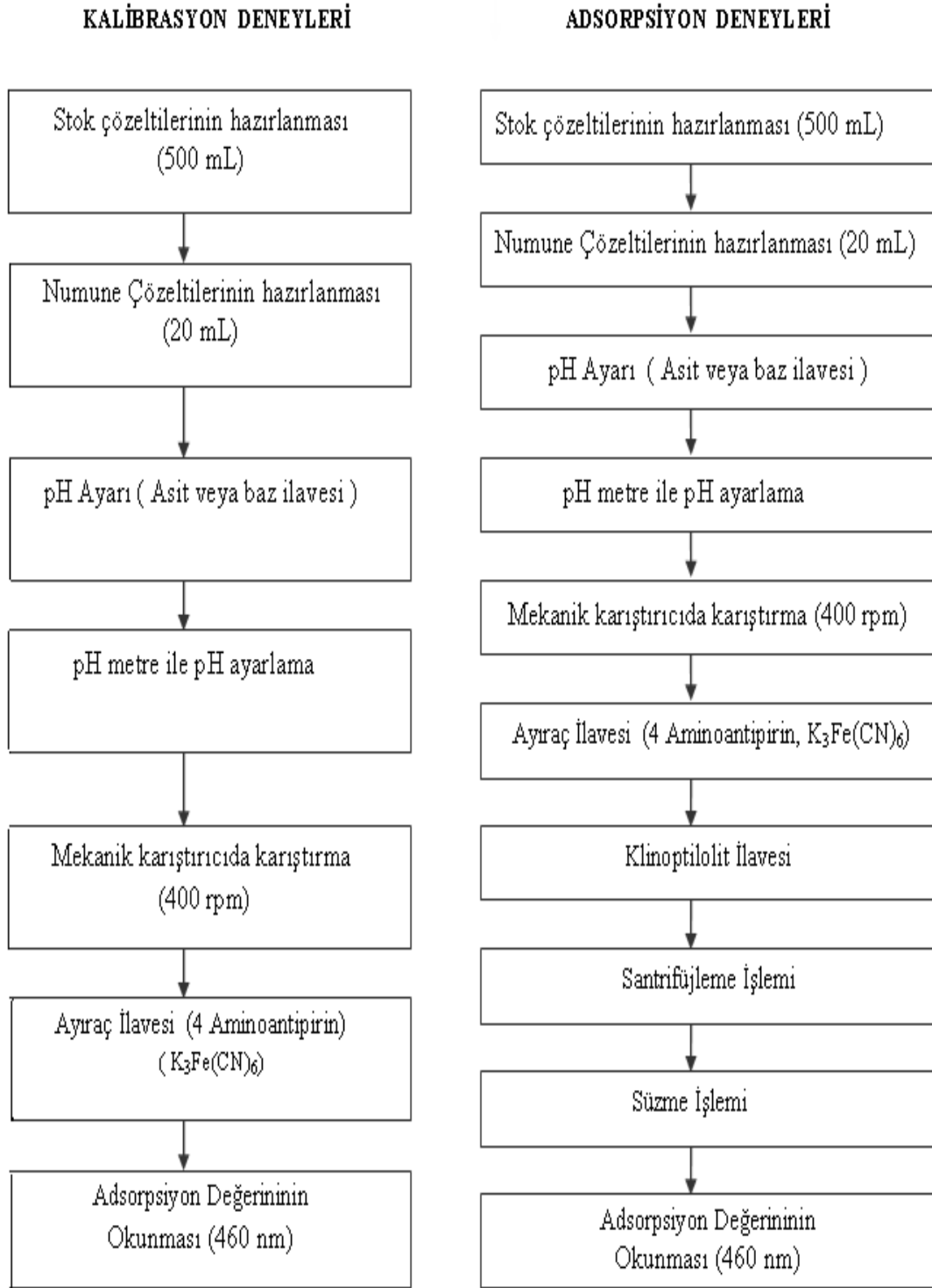
Konsantrasyonun klinoptilolitlerin adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için, fenol, *m*- klorofenol, ve *p*- klorofenolün başlangıç konsantrasyon değerleri 200 mg/L' den - 1000 mg/L'ye kadar arttırılmıştır. Daha sonra aynı deney, konsantrasyon aralığı 1000 mg/L' ile 10 000 mg/L arasında yapılmıştır.

Sıcaklığın klinoptilolitinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini araştırmak için oda sıcaklığında ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$), $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Klinoptilolitlerin Infrared (FTIR) spektrofotometresi ise, katı yüzeyinde gaz ve sıvı adsorpsiyonun incelenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. İnfrared yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde, granül numuneler kullanılmıştır. Klinoptilolitlerin FTIR analizi FTIR Perkin Emler 460 spektrum BXI FTIR Spektrumu Cihazında gerçekleştirilmiştir. KBr diskleri hazırlanarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelerin FTIR spektrumları alınmıştır.

3.2.4 Rejenerasyon Deneyleri

Klinoptilolitinin tekrar kullanılabilme olanağını incelemek için adsorpsiyon işleminden sonra, deney tüpünde kalan katı kısım (santrifüj işleminden sonra adsorplanmış klinoptilolit) %30 (v/v) metanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir.



Şekil 3.2 Kalibrasyon ve adsorpsiyon deneyleri işlem basamakları

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Klinoptilolit Kimyasal Analizi

MG yöresine ait zeolitleşmiş tüflerdeki klinoptilolit mineralinin ve Sivas yöresine ait klinoptilolit örneklerine ait yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 MG ve Sivas bölgesinden alınan zeolitleşmiş tüflerdeki klinoptilolit minerallerinin kimyasal analizi

Bileşim	MGK % (ort.)	SDK (a) % (ort.)	SDK (b) % (ort.)
SiO ₂	70,370	64,84	67,03
TiO ₂	0,117	0,32	0,31
Al ₂ O ₃	10,430	13,69	13,93
Fe ₂ O ₃	1,468	1,64	1,85
MnO	0,040	0,040	0,01
MgO	1,220	1,62	1,49
CaO	3,440	5,88	3,75
Na ₂ O	0,065	0,95	1,50
K ₂ O	2,280	0,5	0,48
P ₂ O ₅	0,014	0,07	0,06
Cr ₂ O ₃	0,001	-	-
V ₂ O ₅	0,006	-	-
SO ₃	0,040	-	-
SrO		0,54	-
BaO		0,12	-
*LOI		10,42	8,90

* = Ateşte kayıp, a-Yalçın 1997, b-Saltalı vd. 2007.

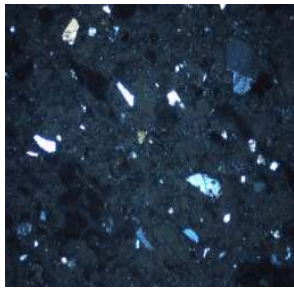
Genel olarak klinoptilolit mineralini oluşturan kristal yapı bileşimlerinin % miktarları incelendiğinde SiO₂ (ortalama % 60) oranının, diğer bileşim oranlarına göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Çizelge 4.1 incelendiğinde SiO₂ ve Al₂O₃ miktarlarının diğer bileşenlere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Klinoptilolit ile ilgili olarak

yapılan bazı adsorpsiyon çalışmalarında Si/Al oranının adsorpsiyon verimini artırıcı yönde etkisi olduğu tespit edilmiştir. Si/Al oranı farklı klinoptilolitler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında bu oranın yüksek olduğu klinoptilolitlerin adsorpsiyon verimi daha yüksek değerlerde çıkmıştır (Uğurlu ve Pınar 2004).

4.2 XRD ve Polarizan Mikroskop Analizi Değerlendirmeleri

Zeolit bakımından zengin Manisa-Gördes tüflerinin petrografik incelemesi LEICA DMLP Polarizan Mikroskopunda yapılmış ve inceleme sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir (DPT 2008). Polarizan mikroskop incelemesine göre Manisa-Gördes (MG) bölgesine ait örneklerde zeolitleşme ve az killeşme belirlenmiştir. Kayaç dasitik tüf karakterinde olup, ileri derecede zeolitleşmiştir. Plajiyoklas, kuvars ve hidrobiyotitlerden oluşan Manisa-Gördes örneğinde klinoptilolit minerali toplam bileşimin %60-65’ ini oluşturmaktadır.

Çizelge 4.2 Manisa-Gördes yöresinin klinoptilolit bakımından zengin tüflerinin petrografik inceleme sonuçları.

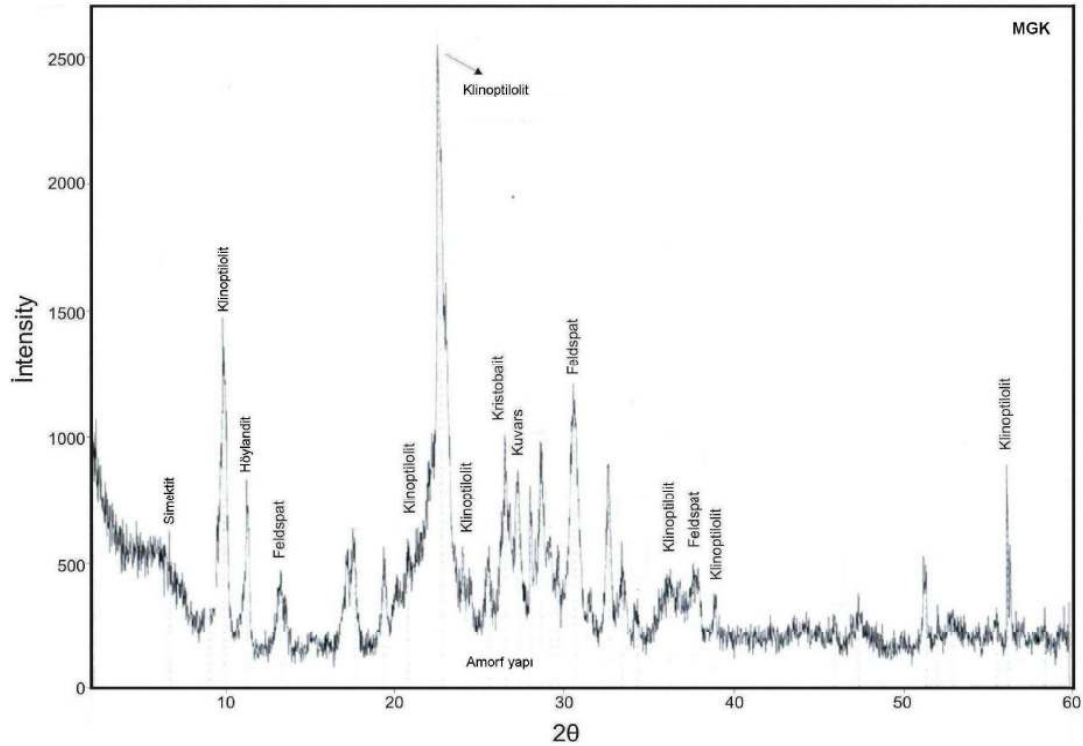
BOZUNMA TÜRÜ	AÇIKLAMA	FOTOĞRAF	ZEOLİT %	KAYAÇ ADI
Zeolitleşme, Az killeşme	Kayaç ileri derecede zeolitleşmiş dasitik tüfleri oluşturmaktadır. Plajiyoklas, kuvars, zeolit ve hidrobiyotitleri içermektedir.		60-65	Dasitik Tüf

MGK örneğinin XRD analizi yardımıyla mineralojik bileşimi belirlenmiştir (Şekil 4.1). Ayrıca aktivasyon işlemine bağlı olarak Sivas yöresine ait yapılan çalışmalarda, örneklerin mineralojik bileşiminde meydana gelen değişimi gözlemleyebilmek için SDK’ nın doğal ve aktive edilmiş örneklerinin X ışınları difraktometresi (XRD) analizi yapılmış ve Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de verilmiştir.

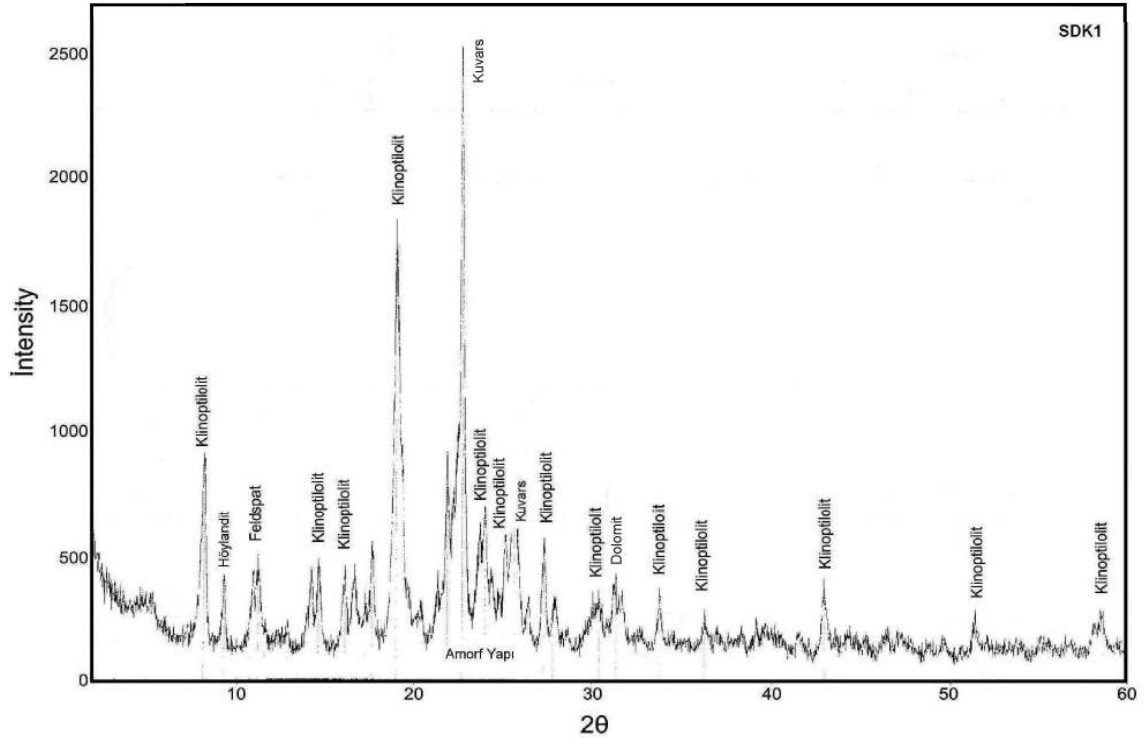
XRD analizleri sonucuna göre, MG yöresine ait örnekler klinoptilolit, simektit, höylandit, feldspat, kristobalit ve kuvars minerallerinden meydana gelirken (Şekil 4.1),

SD yöresine ait örneklerde klinoptilolit, höylandit, feldspat, kuvars ve dolomit mineralleri belirlenmiştir (Şekil 4.2). Sivas yöresine ait zeolitik tüfler üzerine yapılan bazı çalışmalarda klinoptilolit dışında höylandit, kuvars, amorf madde, feldspat ve mika gibi minerallere rastlanmıştır (Çubukçu vd. 2005).

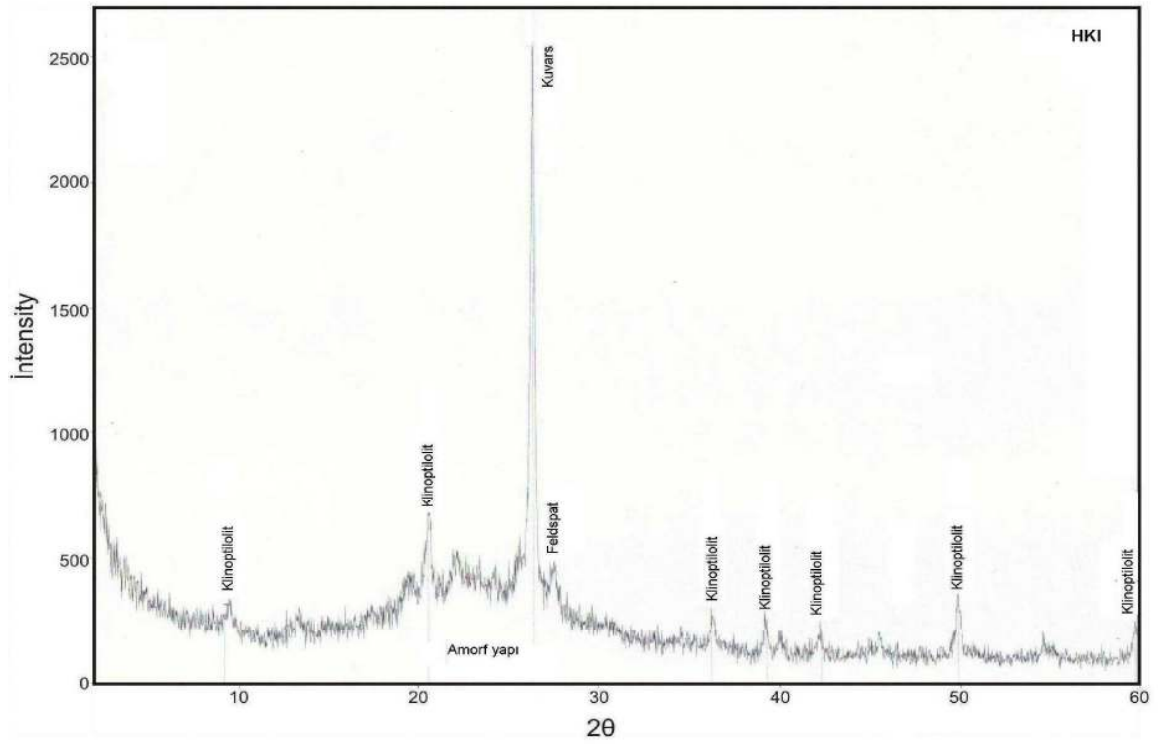
SDK3 örneğinde asit ve ısıl aktivasyona bağlı olarak klinoptilolit mineralinin pik şiddetleri azalmış, höylandit mineraline ait pikler ise tamamen kaybolmuştur (Şekil 4.4) Asit ve ısıl aktivasyondan sonra kalsinasyon işlemine tabi tutulan SDK2' nin XRD grafiğinde ise tüm klinoptilolit pik şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.3). SDK örneklerinin XRD grafiklerindeki bu farklılığın asit ve ısıl aktivasyon etkisiyle klinoptilolit kristal yapısının bozulması ve bunun sonucunda amorf yapının oluşmaya başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SDK1' e göre SDK2 örneğinin XRD grafiğindeki yayvan görüntü örneğin bileşimindeki amorf yapının sonucu olarak oluşmuştur.



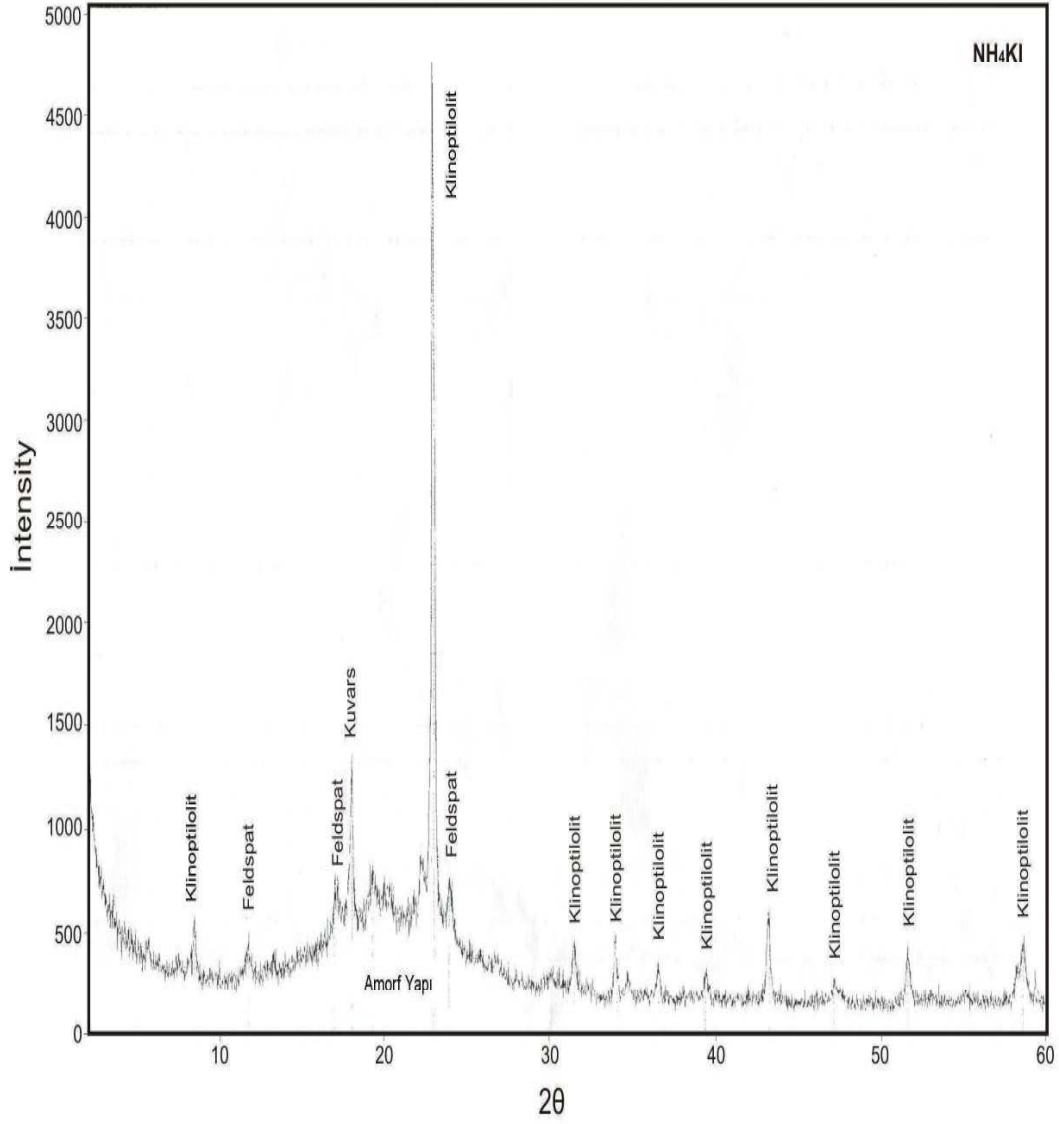
Şekil 4.1 MGK'ya ait XRD Grafiği



Şekil 4.2 SDK1'e ait XRD Grafiği



Şekil 4.3 SDK2'ye ait XRD grafiği



Şekil 4.4 SDK3'e ait XRD Grafiği

4.3 DTA-TGA Analizlerinin Değerlendirilmesi

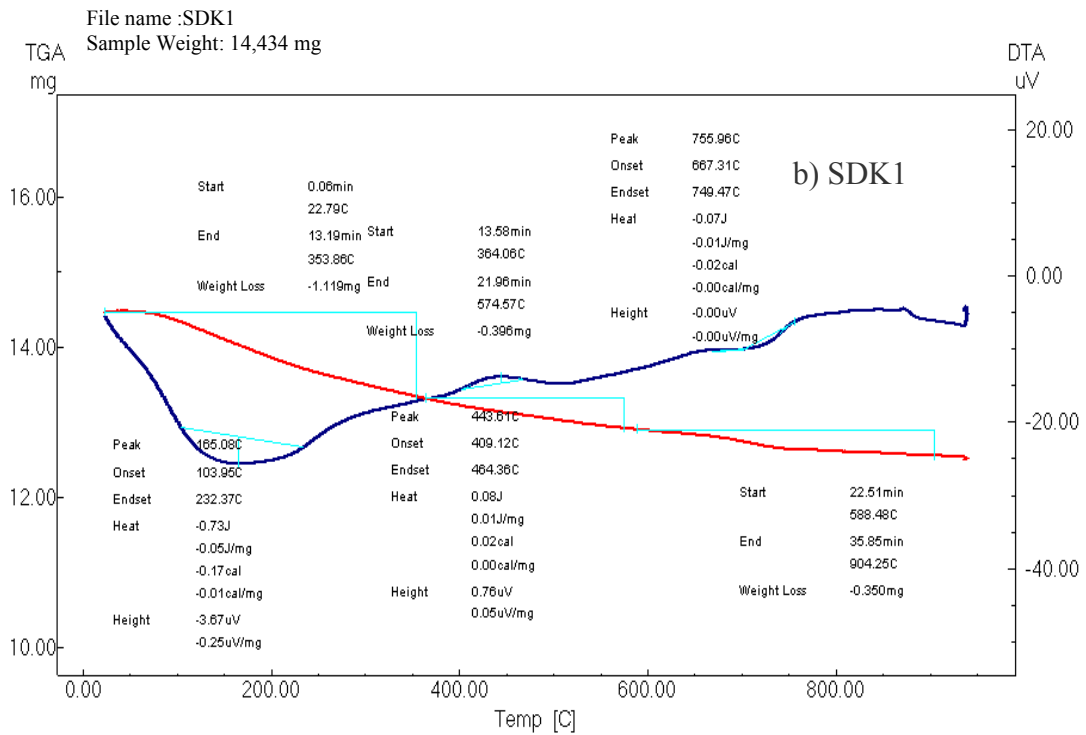
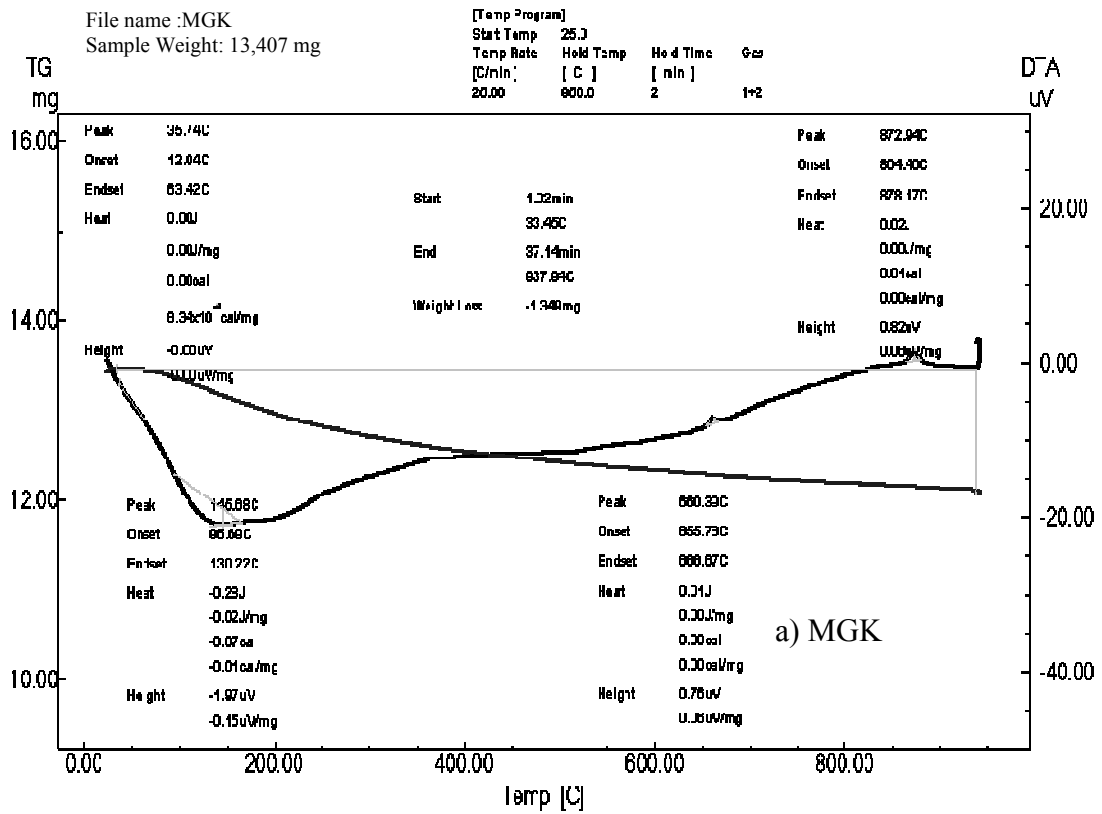
Klinoptilolit numunelerinin termal dayanımlarının ve ağırlık kayıplarının tespiti için yapılan DTA-TGA analiz grafikleri Şekil 4.5 ve 4.6' da görülmektedir. Yapılan DTA

analizleri sonucunda klinoptilolit yapısındaki zayıf ve kuvvetli bağlı zeolitik sularının 75°C - 400 °C' de atılarak bir endotermik pik oluşturduğu belirlenmiştir. Literatürden elde edilen bilgilere göre zeolitik suların yaklaşık % 35'i 100 °C de, % 80' i 200 °C'de ve tamamı ise 350 °C civarında yapıdan uzaklaşmakta (Armbruster and Gunter 1991), 800 °C' ye kadar yapıda herhangi bir faz dönüşümü olmadan kristal yapı korunabilmektedir. Fakat bu sıcaklıktan itibaren kristal bünyede bozulmalar oluşmaya başlamaktadır. Bu durum klinoptilolit yapısının dayanıklı olduğuna işaret etmektedir.

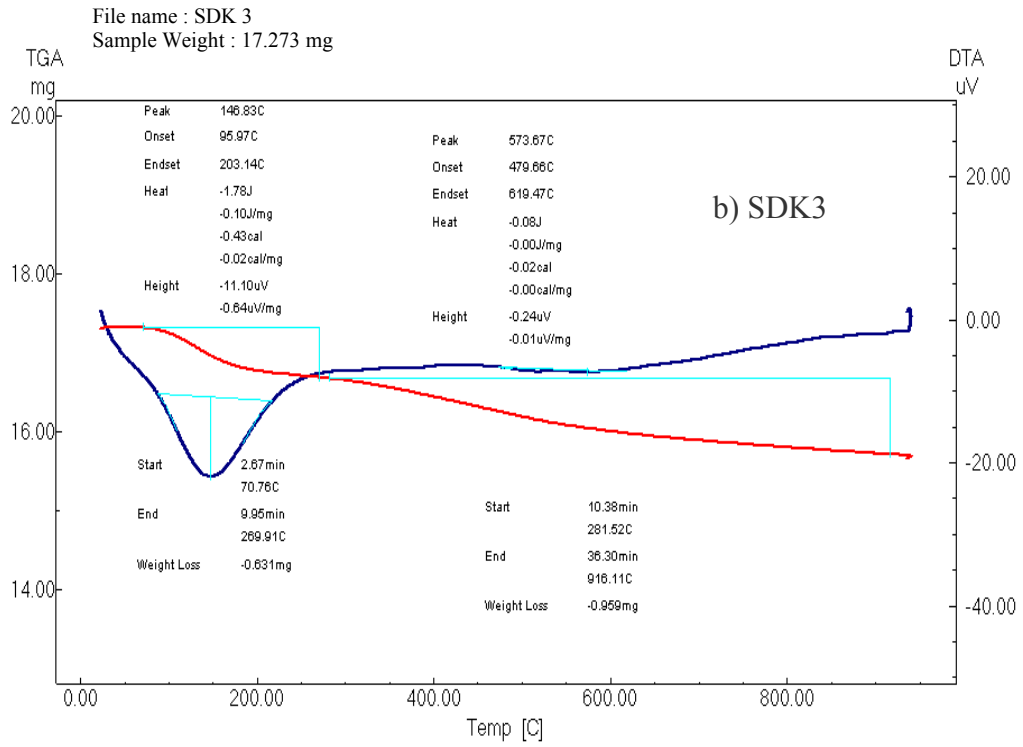
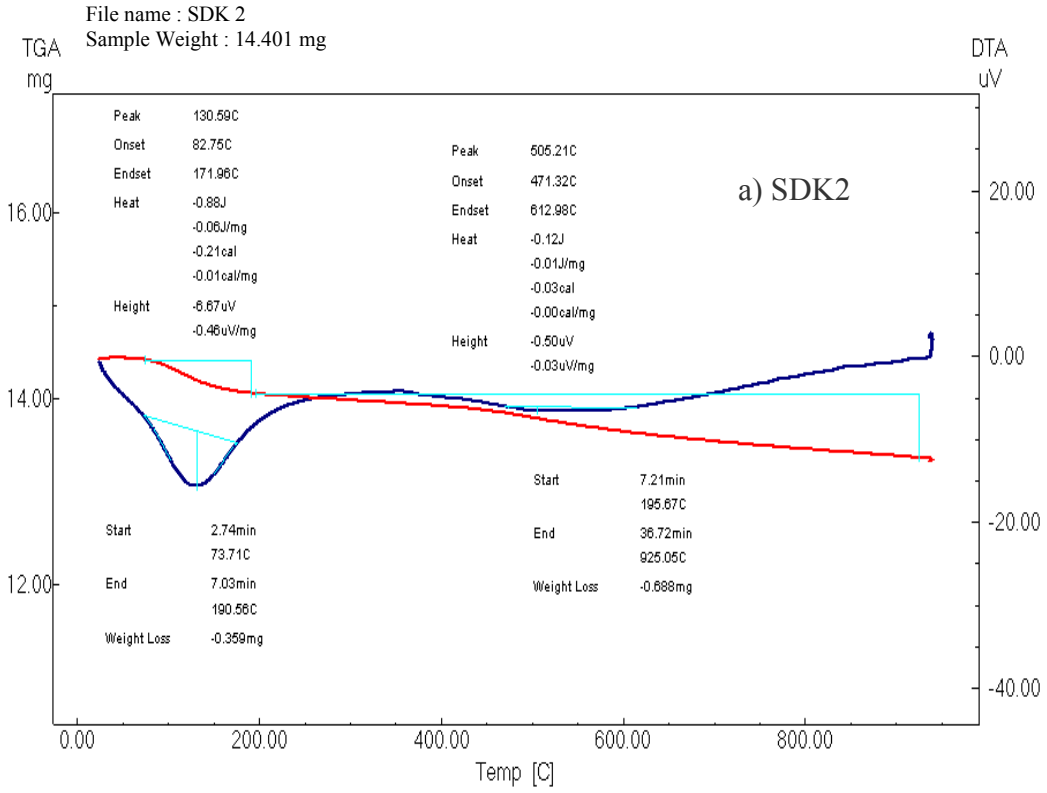
Şekil 4.5 ve 4.6' da klinoptilolit numunelerinin DTA grafiği incelendiğinde 400 dereceden önce (200 °C civarında) bir endotermik pik olduğu ve daha sonra 800 °C' ye kadar herhangi bir faz değişikliği olmadığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar daha önceden yapılan araştırmalarla uyumluluk göstermektedir (Ersoy 2000).

Klinoptilolit örneklerinin TGA eğrileri incelendiğinde, yaklaşık olarak 750 °C' den başlayarak tüm örneklerin kütlelerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma klinoptilolitin gözeneklerindeki fiziksel adsorplanmış suyun desorplanması ile ilgilidir. DTA-TGA grafiğinde görüldüğü gibi kütle kaybı sadece 400 °C' ye kadar değil 800–900 °C sıcaklığa kadar devam etmektedir. Buna göre klinoptilolitin derin gözeneklerindeki suyun desorplanması için 400 °C' nin üzerinde sıcaklık gerektiği görülmektedir.

Analiz sonuçlarına göre; doğal klinoptilolit numunelerinde (MGK ve SDK1) kütle kaybı yaklaşık %10-15 olurken, asit ve ısı aktivasyona tabi tutulmuş numunelerde ise (SDK2 ve SDK3) % 5-7,5 aralıklarında değişmektedir. Buna göre aktivasyon işlemi sonucunda klinoptilolit numunelerinde kütle kaybının daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5 a) MGK, b) SDK1 numunelerinin DTA-TGA grafikleri



Şekil 4.6 a) SDK2, b) SDK3 numunelerinin DTA-TGA grafikleri

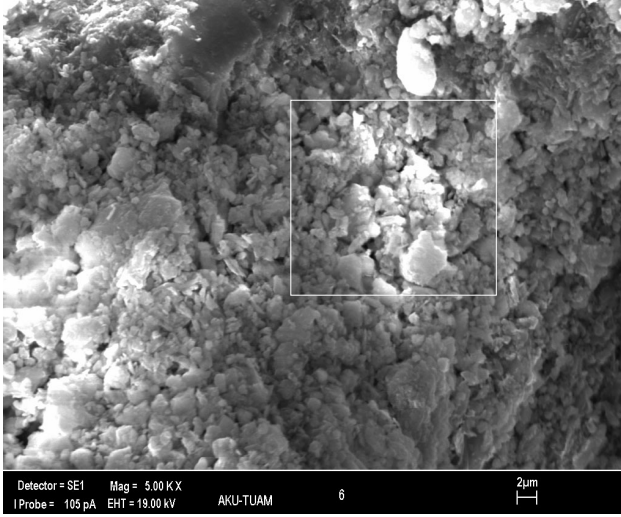
4.4 SEM ve EDX Analiz Sonuçları

Klinoptilolitlerin SEM görüntülerinde monoklinik sistemde kristallenmiş klinoptilolit kristalleri görülmektedir. Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit SEM görüntülerinde kristal yapı, Sivas yöresine ait örneklerde ise höylanditden kaynaklanabilen küresel yapı belirgin olarak görülmektedir. Yapılan literatür araştırmalarında SD yöresinde MG yöresine göre daha çok höylandit içerdiği tespit edilmiştir (Yalçın 1997). Fenol ve klorofenollerin su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılan klinoptilolitlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM ve EDX görüntüleri Şekil 4.7–4.12 arasında verilmiştir.

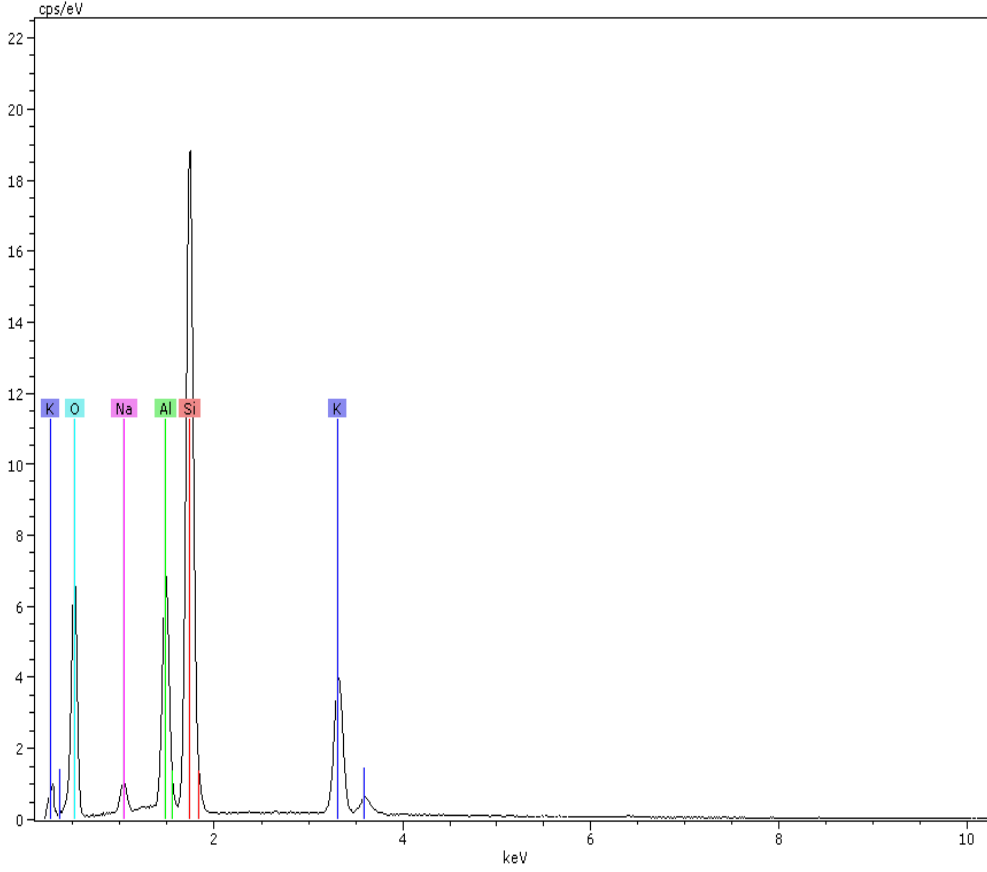
MGK (Şekil 4.7) ve SDK örneklerinin doğal hallerine ait EDX verileri incelendiğinde, her iki örnekte de klinoptilolit kimyasal bileşimiyle uyumlu olarak silisyum, oksijen, alüminyum, sodyum, potasyum gibi elementler belirlenmiştir. SDK1’ de bu elementlere magnezyum ve kalsiyum eklenmiştir. SDK1’ deki bu farklılık bileşimindeki dolomit mineralini işaret etmektedir (Şekil 4.9).

SDK örneklerinde aktivasyon işlemine bağlı olarak kimyasal bileşimde meydana gelen değişimi yansıtan Şekil 4.7 ve Şekil 4.11 incelendiğinde, SDK1’de belirlenen magnezyum, kalsiyum ve demir elementlerine aktive edilmiş örnekte (SDK3) de rastlanmamış, potasyum ise azalmıştır. Asit ve ısı işlem öncesi, NH_4Cl ile katyon değişimine uğrayan SDK3 (Şekil 4.11) yapısından bu elementler ayrılarak NH_4^+ ile katyon değiştirmesinden dolayı aktivasyondan sonra SDK3’ de bu elementler görülmemiştir. Potasyum miktarındaki bu azalma sebebinde NH_4 ile katyon değişiminden olduğu düşünülebilir. Aktivasyona bağlı olarak alüminyum elementinin miktarında ise dealüminasyon nedeniyle düşüş gözlenmiştir.

p-klorofenol adsorpsiyonunun klinoptilolit numuneleri üzerine kimyasal bileşimdeki etkisini incelemek için adsorpsiyon işleminin öncesini ve sonrasını yansıtan örneklere taramalı elektron mikroskopunda EDX analizi yapılmıştır.

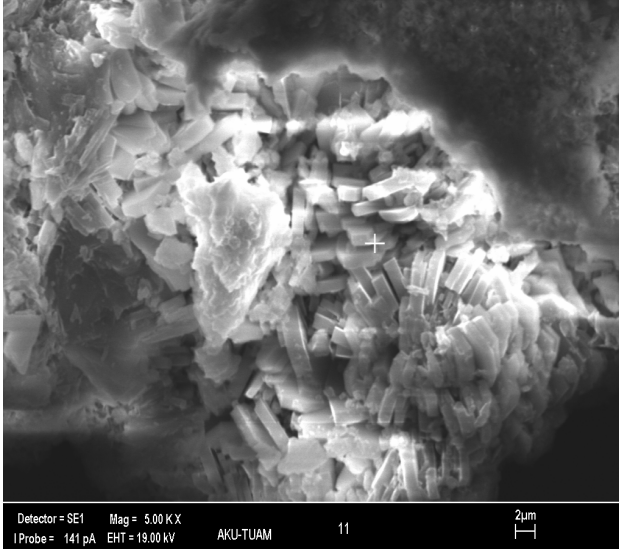


MGK	
Element	Atom. C %
Oksijen	64,01
Sodyum	1,79
Alüminyum	7,48
Silisyum	21,4
Potasyum	4,78
Toplam % 90,7	

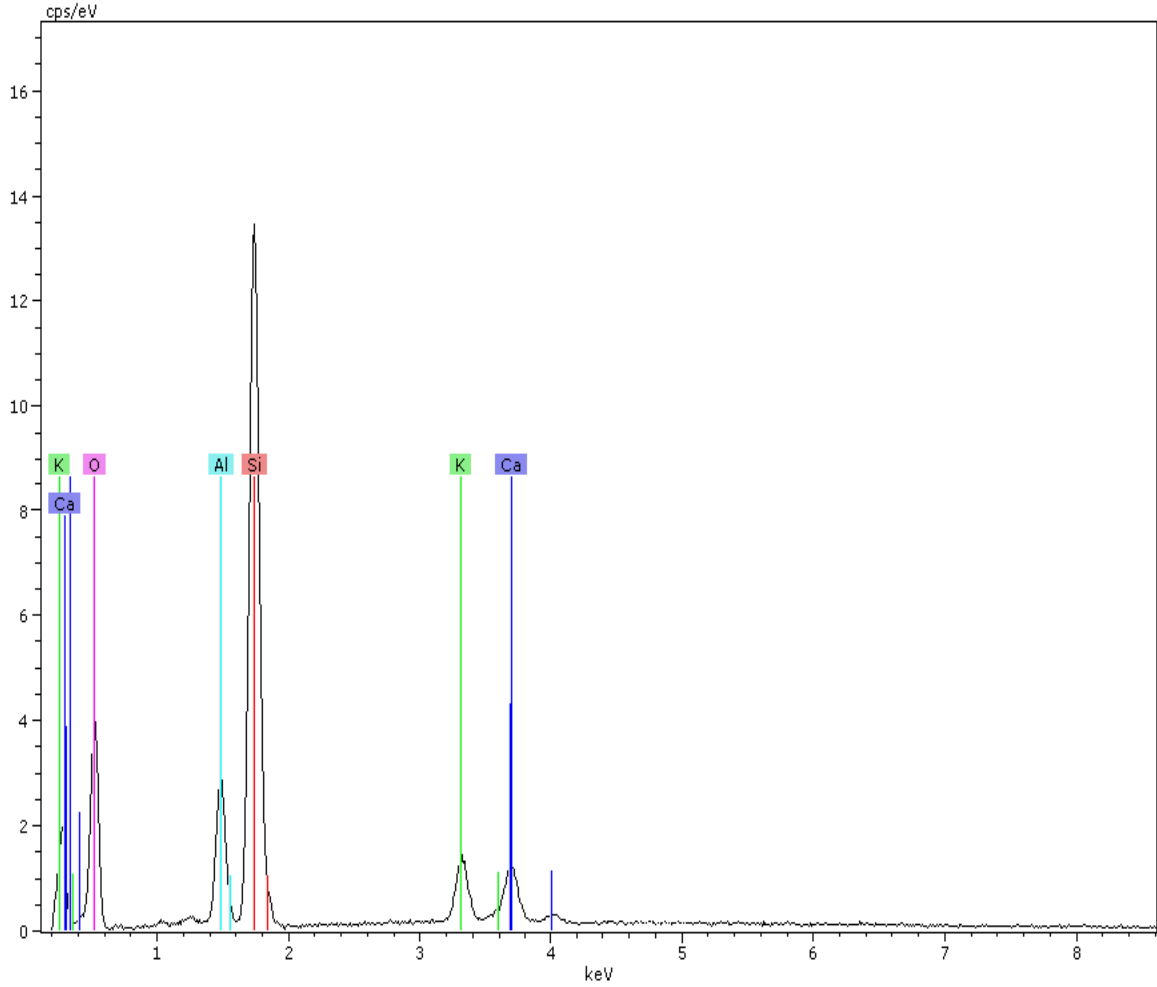


Şekil 4.7 MGK'ya ait EDX verileri.

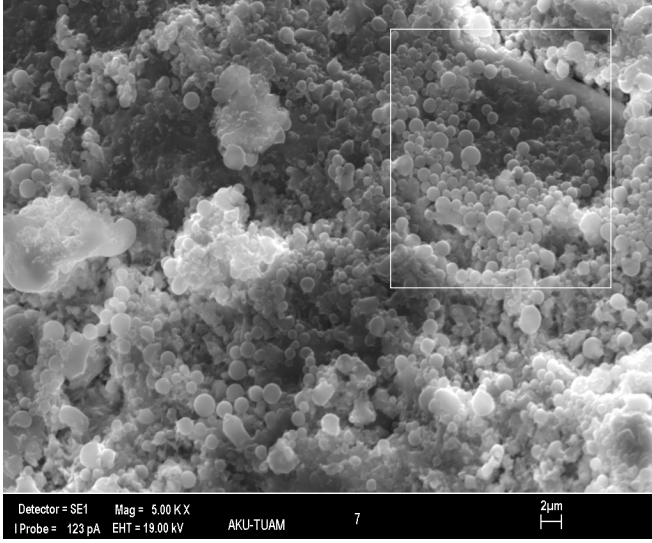
MGK'nın doğal ve adsorpsiyon sonrası örneklerine ait EDX verilerine göre bu örneklerde adsorpsiyon işlemiyle ilişkili olarak silisyum miktarı artarken, potasyum ve alüminyum miktarı azalmış, sodyum ise bileşimden tamamen uzaklaşmıştır (Şekil 4.7 - Şekil 4.8).



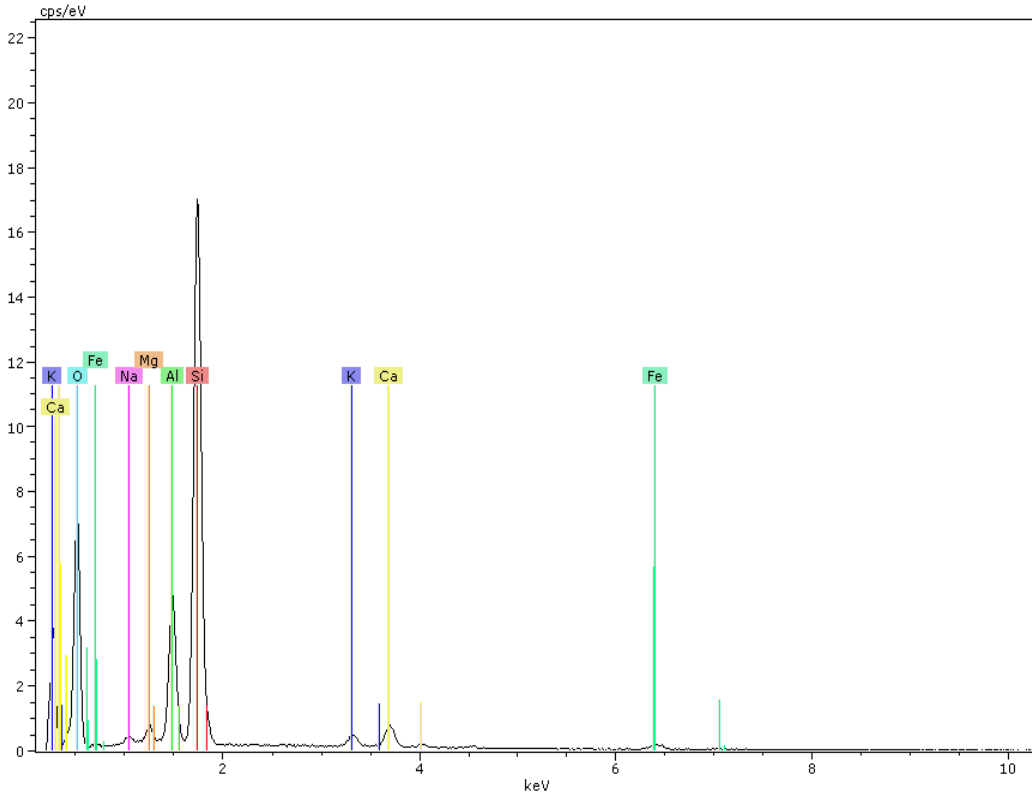
MGK (Ads. Sonra)	
Element	Atom. C %
Oksijen	63,84
Alüminyum	5,66
Silisyum	27,91
Potasyum	1,43
Kalsiyum	1,16
Toplam	%116,4



Şekil 4.8 Adsorpsiyon sonrası MGK'nın EDX verileri.

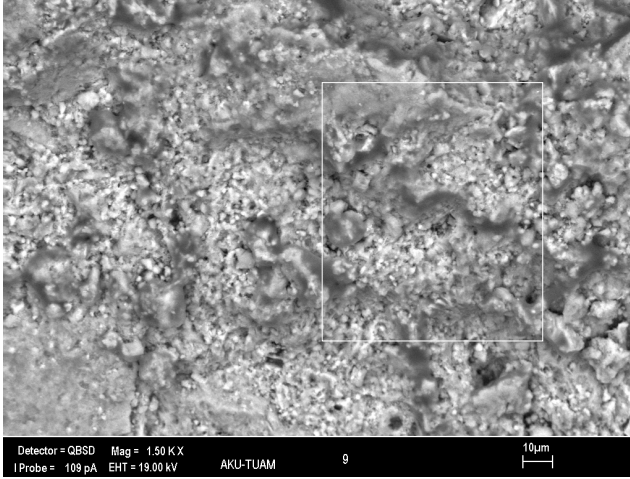


SDK1	
Element	Atom. C %
Oksijen	63,84
Sodyum	0,68
Magnezyum	0,78
Alüminyum	5,24
Silisyum	19,35
Potasyum	0,58
Kalsiyum	1,16
Demir	0,52
Toplam	% 99,1

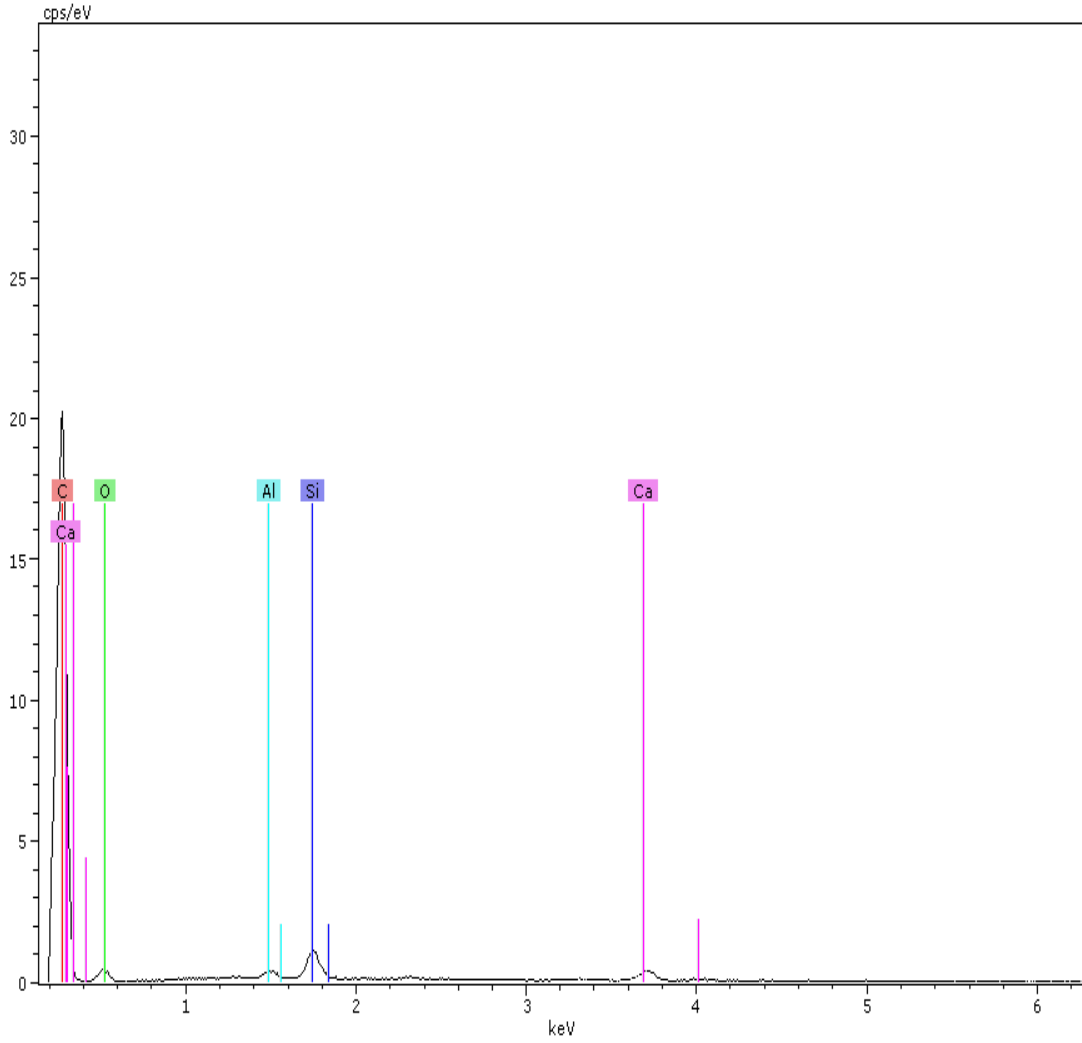


Şekil 4.9 SDK1'e ait EDX verileri.

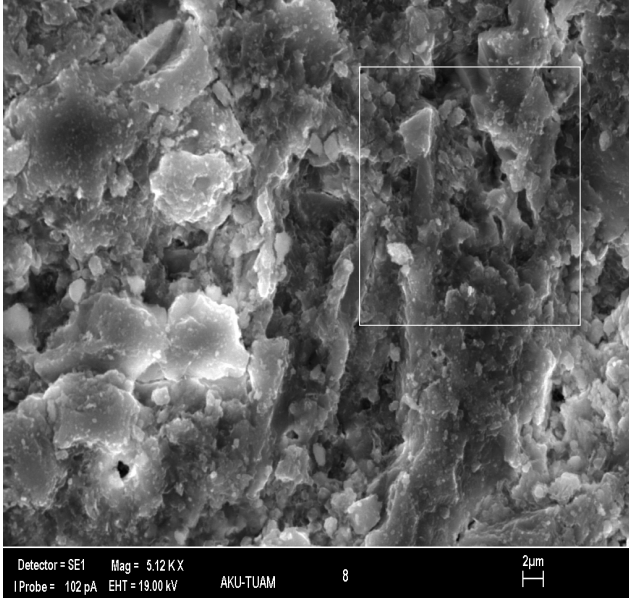
Adsorpsiyon işlemine bağlı olarak SDK1 örneğinde meydana gelen değişim incelendiğinde, bu örneklerde adsorpsiyon sonrası, sodyum, magnezyum, alüminyum kayba uğrarken, adsorpsiyon sonrası incelenen örneklerde silisyum, potasyum ve kalsiyum elementlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sonrası demir elementine rastlanmamıştır (Şekil 4.9, 4.10).



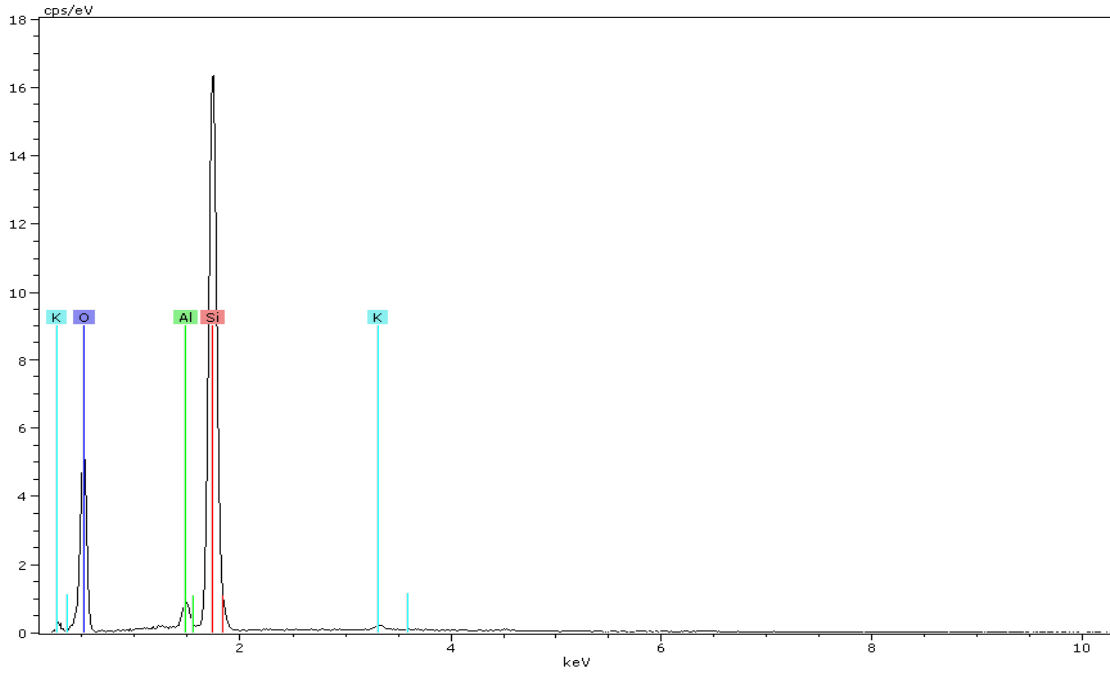
SDK1 (Ads.Sonra)	
Element	Atom. C %
Oksijen	69,96
Sodyum	0,34
Magnezyum	0,47
Alüminyum	4,18
Silisyum	22,79
Potasyum	0,65
Kalsiyum	1,61
Toplam	% 89,4



Şekil 4.10 Adsorpsiyondan sonra SDK1'e ait EDX verileri.

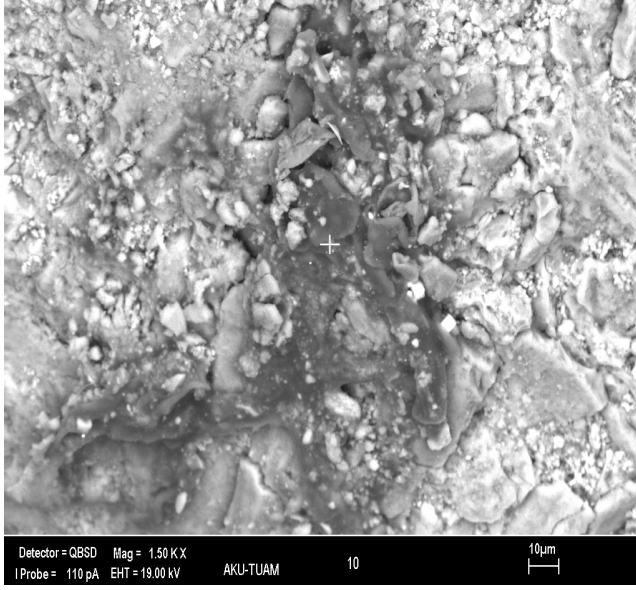


SDK3 (doğal)	
Element	Atom. C
Oksijen	69,52
Alüminyum	1,51
Silisyum	28,67
Potasyum	0,30
Toplam	% 120,0

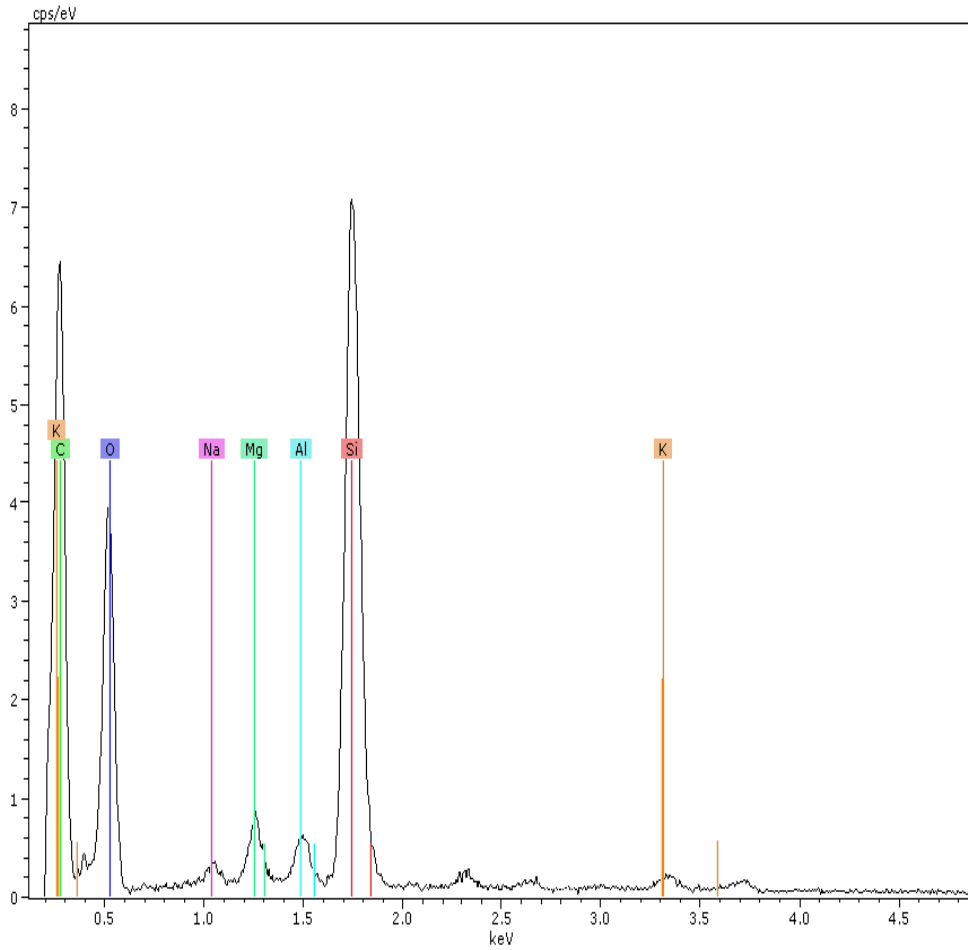


Şekil 4.11 SDK3' ün EDX verileri

Şekil 4.11' de görüldüğü gibi SDK3' de Si, O ve Al ve K pikleri görülmektedir. Şekil 4.11 incelendiğinde adsorpsiyon işlemiyle birlikte silisyum, alüminyum ve potasyum miktarı azalırken, adsorpsiyon sonrası Şekil 4.12' de sodyum, magnezyum ve karbon elementleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası karbon elementlerinin görülmesi, klinoptilolit örneğinin SEM analizi öncesi karbon kaplanmasından kaynaklanmış olabilir. Şekil 4.10' da da kaplamadan kaynaklandığı düşünülen C piki gözlenmiştir.



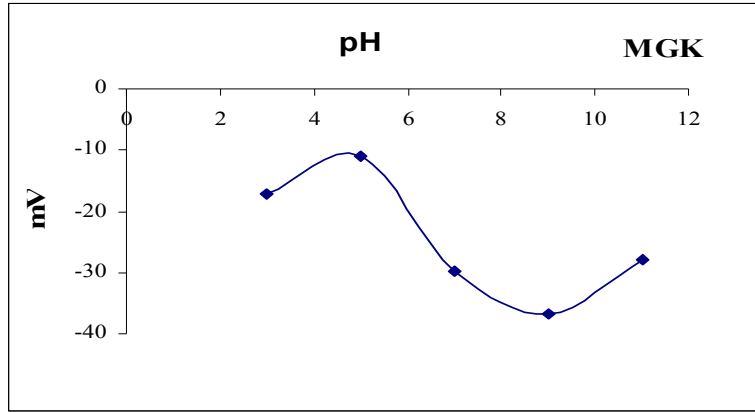
SDK3 (Ads. Sonra)	
Element	Atom. C
Karbon	32,62
Oksijen	54,70
Sodyum	0,95
Magnezyum	1,33
Alüminyum	0,78
Silisyum	9,33
Potasyum	0,29
Toplam %119,3	



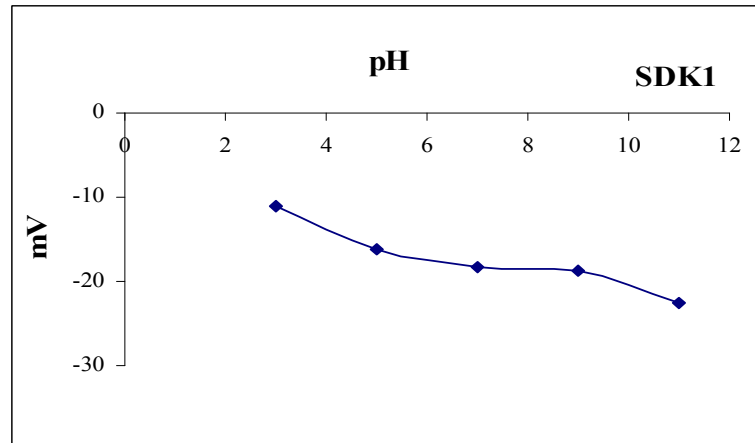
Şekil 4.12 Adsorpsiyon sonrası SDK3'e ait EDX verileri.

4.5 Zeta Potansiyel Analizi Sonuçları

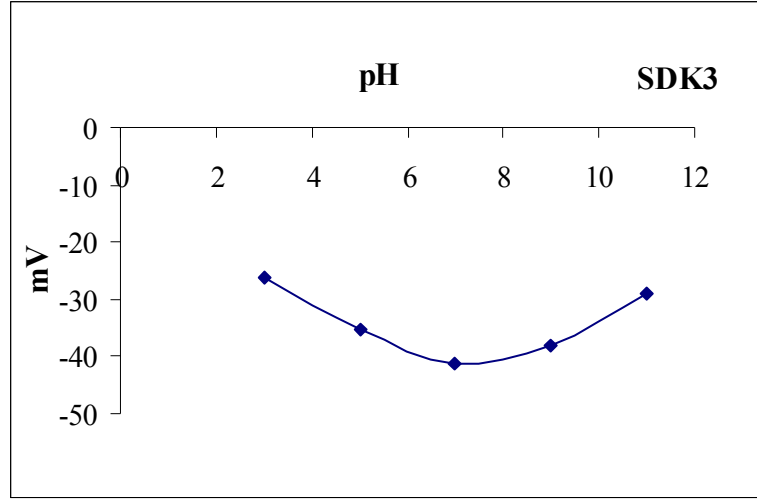
Çözelti içerisindeki adsorbat ve adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesi katının zeta potansiyel ölçümleri ile gerçekleşmektedir. Zeta potansiyeli ya da elektrokinetik potansiyel, çözelti içerisindeki bir katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyelidir. Klinoptilolitlerin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15' de verilmiştir.



Şekil 4.13. MGK zeta potansiyel değerleri



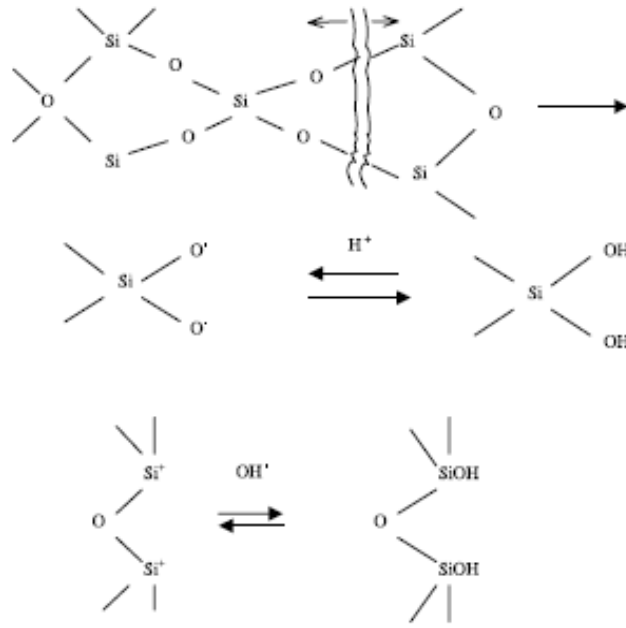
Şekil 4.14. SDK1 zeta potansiyel değerleri



Şekil 4.15 SDK3 zeta potansiyel değerleri

Şekillerde görüldüğü gibi pH 3- 11 aralığında yapılan ölçümlerde klinoptilolitlerde syn elde edilememiş ve bu pH değerlerinde klinoptilolit tanelerinin negatif yüzey yüküne sahip olduğu belirlenmiştir.

Hem zeolitlerin hem de kil minerallerinin iyon değiştirme özelliğine sahip oldukları bilinmektedir. Bu İyon değiştirme özelliğinin en önemli unsuru kristal yapıyı oluşturan SiO_4 dörtyüzlüsündeki Si atomunun yerine Al atomunun geçmesidir. Al atomu nedeniyle yapıda bulunan pozitif yük ihtiyacını karşılamak üzere kristal yapı içerisine farklı pozitif değeriğe sahip değişebilir özellikteki katyonlar yerleşir. İkinci unsur boyut küçültme (kırma, öğütme) işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmaları (Şekil 4.16) ve kristal yapı kusurlarıdır. Bağ kırılması sonucu oluşan negatif ve ya pozitif yükleri dengelemek için tane yüzeyine değişebilir özellikteki katyonlar (H^+ vb.) veya anyonlar (OH^- vb.) adsorbe olabilir. Üçüncü unsur ise kristal yapıda bulunan hidroksil iyonlarına bağlı H^+ iyonlarıdır. Yapıdaki bu H^+ iyonları da değişebilir özellikte olup diğer katyonlarla yer değiştirebilir (Townsend 1991). Burada belirtilen bu unsurlar kolloidal boyuttaki (1–500 μm) bir klinoptilolit tanesinin negatif yüzey potansiyeline sahip olmasına sebep olan unsurlardır (Ersoy ve Çelik 2002).



Şekil 4.16 Silikatlarda bağ kırılması ve oluşan elektriksel yükler.

Literatürde klinoptilolitle ilgili yapılan bazı çalışmalarda pH=2-12 aralığında klinoptilolitinin negatif yük sergilediği tespit edilmiştir (Ersoy 2000, Armağan vd. 2004, Englert and Rubio 2005). Yapılan deneysel çalışmalar ile daha önceden yapılan bu çalışmalar arasında uyumluluk görülmektedir.

SDK3 klinoptilolitinin değişen pH değerlerine karşılık zeta potansiyel değerlerinin SDK1' e göre daha negatif yük sergilediği gözlenmiştir. SDK3 ün NH₄Cl ile katyon değişimine uğrayarak NH₄⁺ klinoptilolit formuna getirilmesinin, artan negatif yük değerinde etkisi olduğu söylenebilir. Literatürde zeolitin iyon değiştirici olarak kullanıldığı bir çalışmada doğal ve amonyak ile doygun hale getirilen zeolitin değişen pH değerlerine karşılık Zeta potansiyel değerleri ölçülmüş ve her iki durumda da zeolit yüzeyinin negatif yük sergilediği gözlenmiştir. Burada da amonyak ile doygun hale getirilen zeolitin zeta potansiyel değerlerinin doğal hale göre daha fazla negatif yüklü bir durum sergilediği gözlenmiştir. Yani SDK3' ün zeta potansiyel değerleri ile uyumlu bir sonuç çıkmıştır (Englert and Rubio 2005).

Klinoptilolit üzerine organik katyonların adsorpsiyonunda, çok asidik ortamlarda dahi klinoptilolit yüzeyinin negatif yüklü olması elektrostatik etkileşimle fiziksel adsorpsiyonu artıracığından olumlu özellik olarak kabul edilir.

4.6 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Doğal klinoptilolitler ile asit ve ısıtma işlemine tabi tutulmuş klinoptilolit numunesine ait KDK değerleri Çizelge 4.3’ de verilmiştir

Çizelge 4.3 Klinoptilolitlere ait KDK değerleri.

KDK (meq/100g)	MGK	SDK1	SDK3
	27,174	24,457	21,739

Görüldüğü gibi aktivasyon işleminden sonra Sivas Divriği klinoptilolitinin KDK değerinde azalma meydana gelmiştir. Klinoptilolitlerin iyon değişim kapasiteleri kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranlarına sahip olan zeolitlerde olur (Breck 1974). Klinoptilolite uygulanan dealüminasyon işlemi ile yapıdan alüminyum çıkarılmış dolayısıyla Si / Al oranı artırılmıştır. Klinoptilolitdeki bu yüksek Si/Al oranı iyon değişim kapasitesinde düşük çıkmasına sebep olmuştur.

Klinoptilolitlerin KDK analizi ile ilgili yapılan çalışmalarda farklılıklar gözlenmiştir. MGK yöresine ait yapılan bazı çalışmalara ait KDK değerleri şu şekildedir. 4,35 meq/g (Ersoy 2000), 1,9–2,2 meq/g (Armağan vd. 2004), 2,78 meq/g (toplam) (Kurtoglu ve Atun 2006), 2,38 meq/g (toplam) (Dikmen 2008), 1,5-1,9 meq/g (Rota Madencilik).

4.7 Özgül Yüzey Alanı Bulguları

Çizelge 4.4’ de Manisa-Gördes ve Sivas-Divriği klinoptilolitlerine ait özgül yüzey alanı değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.4 Klinoptilolitlerin BET yüzey alanları.

Klinoptilolit Türü	Toplam Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)
SDK1 (Doğal)	18,99
SDK2 (H-Klinoptilolit)	89,40
MGK (Doğal) (a)	28,22
MGK (H-Klinoptilolit) (a)	80,51

a)= Yılgin ve Akkoca 2007

Çizelge 4.4 incelendiğinde işlem görmemiş Sivas klinoptilolitinin toplam yüzey alanının düşük olduğu ancak, NH₄Cl ve HCl ile kimyasal ve ısıtma işlemlere (350 °C de SDK2 için) tabi tutulduğunda toplam yüzey alanının önemli miktarda arttığı görülmektedir. Aynı şekilde Manisa-Gördes Klinoptilolitine benzer aktivasyon işlemi uygulandığında (NH₄Cl ve HCl ile kimyasal ve ısıtma işlem) toplam yüzey alanının arttığı Çizelge 4. 4' de görülmektedir (Yılgin ve Akkoca 2007).

Klinoptilolite uygulanan dealüminasyon işlemi ile zeolitin yapısındaki Al atomlarının bir kısmı yapıdan çıkartılmıştır. Dealüminasyon işlemi ile yapıdaki SiO₂/Al₂O₃ oranı artarken, zeolitin gözenek çapları bir miktar büyümüş olur. Zeolitten Al giderimine bağlı olarak amorf materyalin çözüldüğü ve zeolitin yapısının genişlediği, buna bağlı olarak da yüzey alanında artış olduğu belirtilebilir. Aynı şekilde Misaelides 0,01-2 Molar konsantrasyon arasında HCl ile muamele edilen klinoptilolitce zengin doğal zeolitlerde Al azalmasına bağlı olarak kısmi yüzey amorflaşması meydana geldiğini ve böylece yüzey alanında artış olduğunu belirtmişlerdir (Misaelides et. al. 1996).

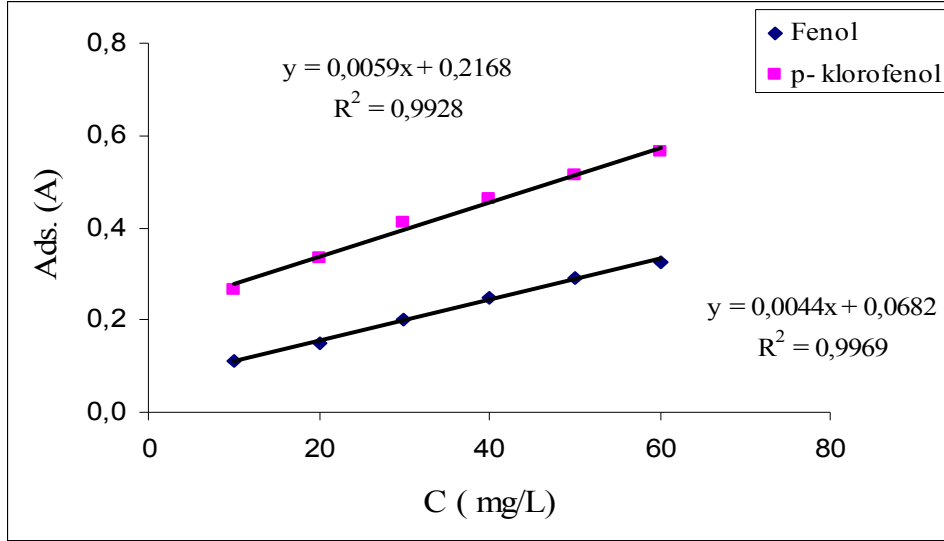
4.8 Adsorpsiyon Deney Sonuçları

4.8.1 Kalibrasyon Grafikleri

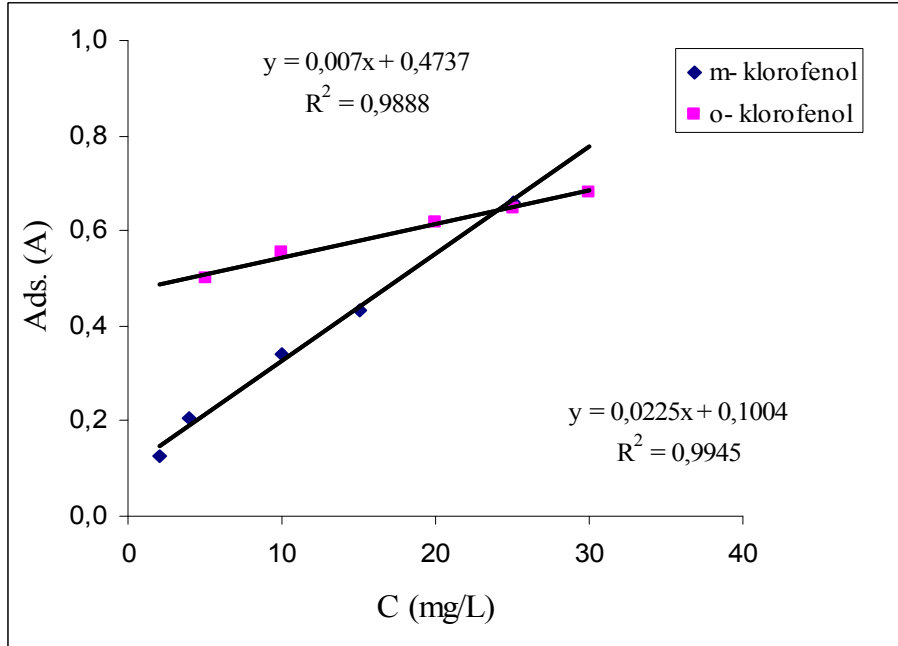
Doğal pH' da (6,25±1) fenol ve klorofenollerin kalibrasyon grafikleri Şekil 4.17' ve Şekil 4.18' de verilmiştir.

4.8.2 Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

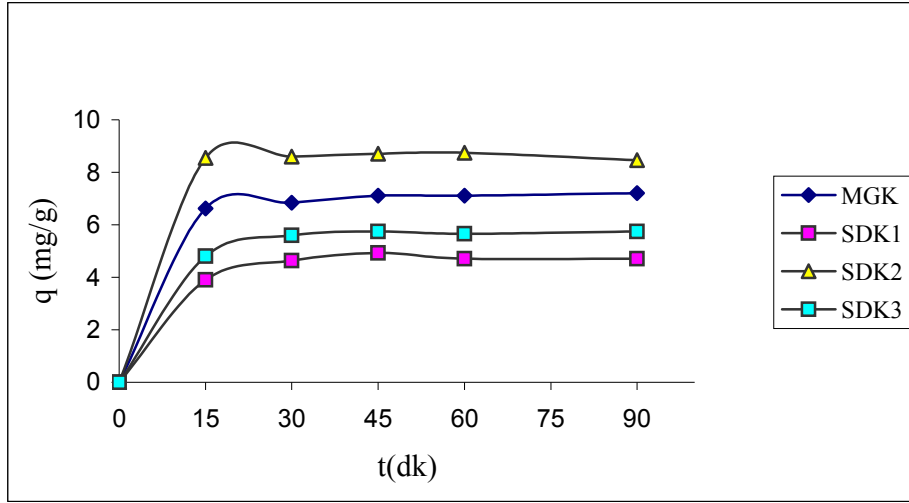
Manisa Gördes ve Sivas Divriği klinoptilolitlerine adsorplanan fenol ve klorofenollerin zamana bağlı değişimi Şekil 4.19 'da görülmektedir.



Şekil 4.17 Fenol ve p- klorofenolün kalibrasyon eğrileri

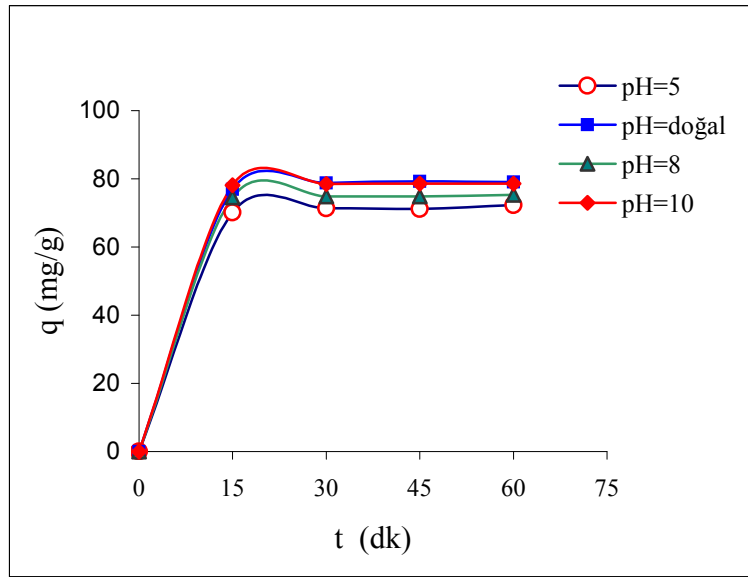


Şekil 4.18 m- klorofenol ve o- klorofenolün kalibrasyon eğrileri.



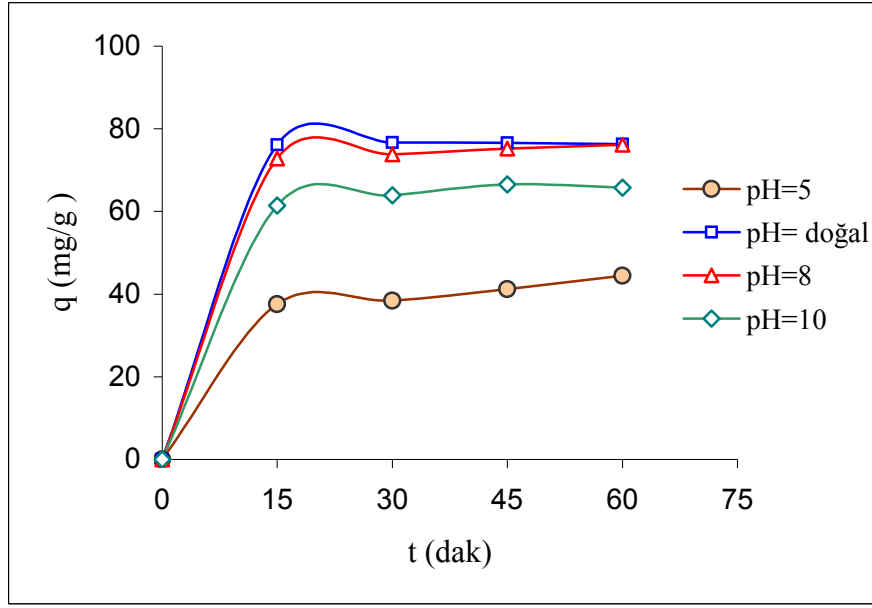
Şekil 4.19 Klinoptilolit- fenol sisteminde adsorpsiyonun zamana bağlı değişimi ($C_0= 50$ mg/L, $k/s =5$ g/L, $T= 25$ °C, $pH= 6,25$, karıştırma hızı= 400 D/D).

Sivas klinoptilolitlerden aktive edilmiş olan SDK2 ve SDK3'ün doğal klinoptilolit olan SDK1'e kıyasla adsorplama kapasitesinin artmış olduğu görülmektedir. Tüm adsorbanlar için adsorpsiyon süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Klinoptilolitlere adsorplanan madde miktarının zamana ve ortam pH'ına göre değişimi Şekil 4.20 ve Şekil 4.21' de gösterilmiştir. Adsorpsiyon miktarında 45 dakikaya kadar artış görülmüş daha sonra ise sabit değerler aldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.20 Farklı pH' larda MGK' ya adsorplanan m-klorofenol'ün zamanla değişimi

($C_0= 200$ mg/L, $k/s=2,5$ g/l, $T= 25$ °C ve karıştırma hızı 400 D/D).



Şekil 4.21 Farklı pH' larda SDK3'e adsorplanan *m*-klorofenol'ün zamanla değişimi

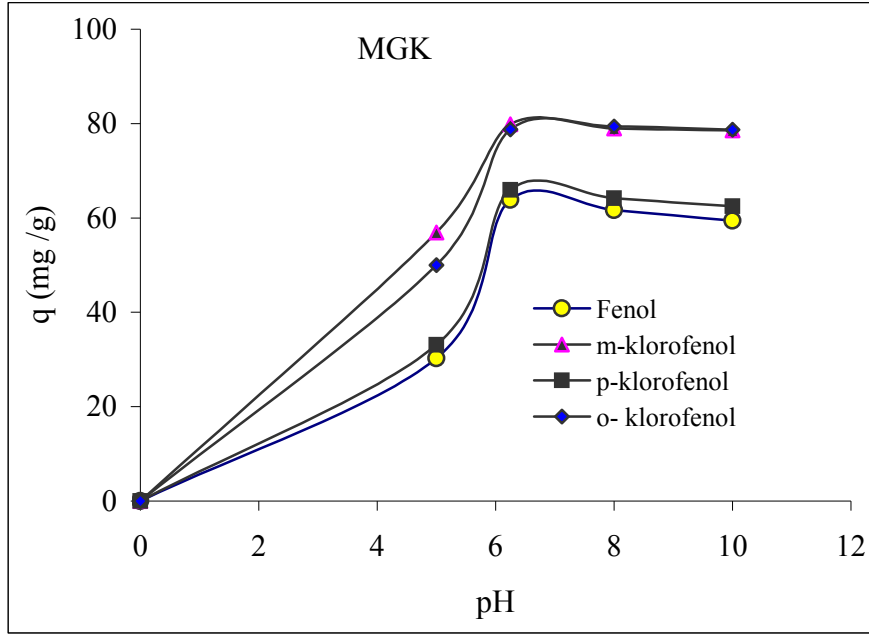
($C_0 = 200$ mg/L, $k/s = 2,5$ g/l, $T = 25$ °C ve karıştırma hızı 400 D/D).

SDK3' e en iyi *m*-klorofenol adsorpsiyonunun doğal pH' da sağlandığı görülmektedir. Yapılan zeta potansiyel deneysel çalışmasına göre de yüzey negatifliliğin doğal pH' da daha yüksek olduğu görülmüştür.

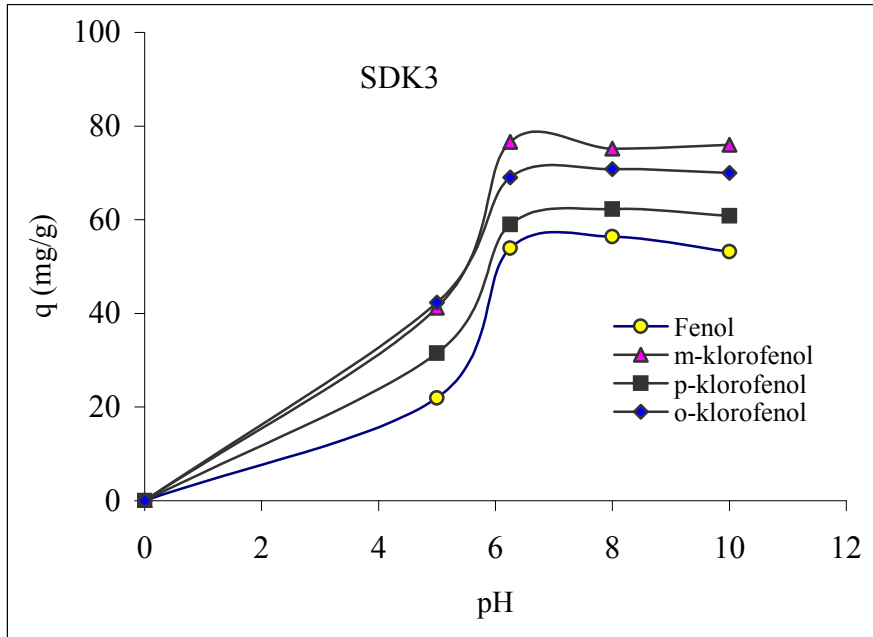
4.8.3 pH' ın Etkisi

Fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiş, sonuçları Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verilmiştir. Klinoptilolite (MGK) fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu en yüksek oranda doğal pH' da gerçekleşmiştir. pH=3' de ise adsorpsiyon değeri okunamamıştır. Doğal pH' da adsorplanan madde miktarları; 63,813 mg/g fenol, 78,768 mg *o*-klorofenol, 79,848 mg/g *m*-klorofenol, 65,927 mg/g *p*-klorofenol olarak bulunmuştur. Adsorplanma sırası

m-klorofenol > *o*-klorofenol > *p*-klorofenol > fenol sırasına göre azalmaktadır.



Şekil 4.22 MGK' ye fenol ve klorofenol adsorpsiyonununun pH ile değişimi
($C_0=200$ mg/L, $T = 25$ °C, $k/s=2,5$ g/L, $t= 45$ dk).



Şekil 4.23 SDK3' e fenol ve klorofenol adsorpsiyonununun pH ile değişimi
($C_0 = 200$ mg/L, $T = 25$ °C, $k/s=2,5$ g/L, $t= 45$ dk).

SDK3 klinoptilolitinde MGK ile aynı şekilde, doğal pH' da adsorpsiyonu yüksek oranda gerçekleşmiştir. pH= 3'de adsorpsiyon değeri okunamamıştır. Doğal pH

(pH=6,25±1) değerinde SDK3' e adsorplanan madde miktarları ise 53,909 mg/g fenol, 69,040 mg/g *o*-klorofenol, 76,629 *m*-klorofenol, 59,006 mg/g *p*-klorofenol şeklindedir. Adsorplanma sırası;

m-klorofenol > *o*-klorofenol > *p*-klorofenol > fenol sırasına göre azalmaktadır.

4.8.4 Sıcaklığın Etkisi

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için denge sabiti olan K_c değeri eşitlik 2.5' e göre bulunmuştur. Eşitlik 2.15 ile bulunan K_c sabitinin başlangıç adsorbat konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik 2.14'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

Fenol ve klorofenol adsorplayan MGK ve SDK3 klinoptilolitlerinin Gibbs Serbest enerji değerleri (ΔG^0) negatif değerlerde çıkmıştır. İşlemin serbest enerji değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5 incelendiğinde fenol ve klorofenollerin adsorplama kapasitelerinin de arttığı, ΔG^0 değerlerinde de bir artış görölmektedir. Buna göre, *m*-klorofenol adsorplayan MGK'in (ΔG^0 değeri -10,792) adsorplanan madde miktarı diğerlerine göre daha büyüktür. Buna göre MGK üzerine *m*-klorofenolün adsorpsiyonun fenol ve diğer klorofenollere göre daha kolay ve daha yüksek oranda olduğunu ifade göstermektedir.

Değişik sıcaklıklarda, klinoptilolit üzerine yapılan adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık arttırıkça klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu görölmüştür.

Çizelge 4.6' da SDK3' ün entalpi ve entropi değişimleri görölmektedir. ΔH^0 değerlerinin negatif çıkması sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmıştır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekmektedir (Nollet et al. 2003). Diğer bir deyişle adsorpsiyon

işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'ın pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir. Bu sebeple, ΔS^0 değerlerinin negatif olması ve ΔH^0 değerlerine göre küçük olmasından dolayı sistemin entropi değil, entalpi güdümlü olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.5 Klinoptilolitlerin Gibbs Serbest Enerjileri.

Adsorban	Gibbs Sabitleri	Fenol	<i>m</i> -klorofenol	<i>p</i> -klorofenol
MGK	K _o	1,455	77,978	2,846
	R ²	0,984	0,958	0,942
	ΔG^0 (kJ/mol)	-0,929	-10,792	-2,591
SDK3	K _o	1,700	22,848	2,154
	R ²	0,988	0,967	0,966
	ΔG^0 (kJ/mol)	-1,300	-7,730	-3,836

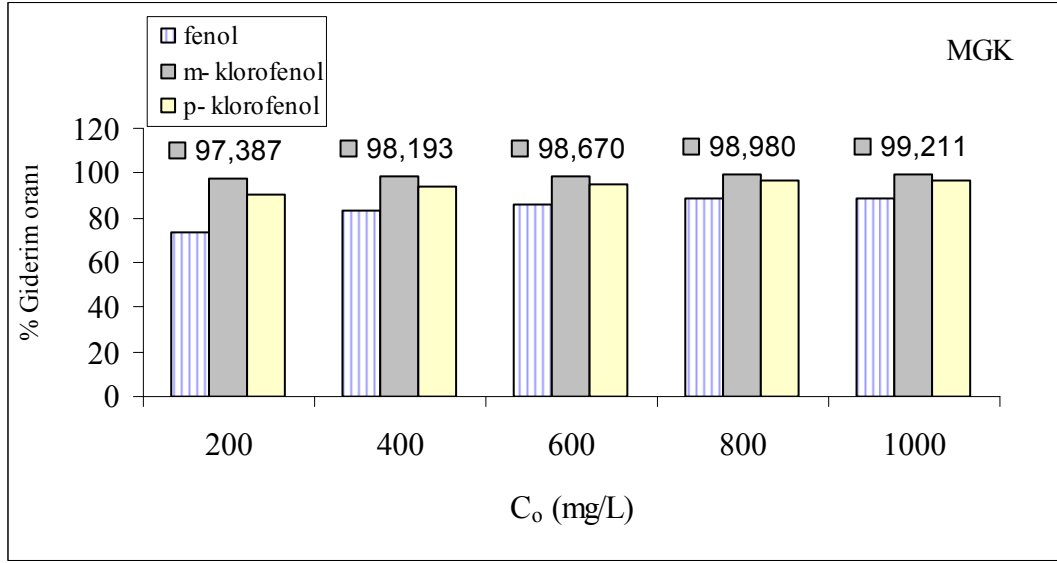
$$R = 8,314 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}, T = 298^\circ \text{K}$$

Çizelge 4.6 SDK3 Klinoptilolitinin Entalpi ve Entropi değişimleri.

Adsorbat	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)		
			298 °K	318 °K	338 °K
fenol	-3,851	-0,008	-1,300	-1,600	-0,926
<i>m</i> -klorofenol	-11,478	-0,012	-7,730	-7,062	-7,278
<i>p</i> -klorofenol	-5,302	-0,011	-3,836	-1,216	-1,060

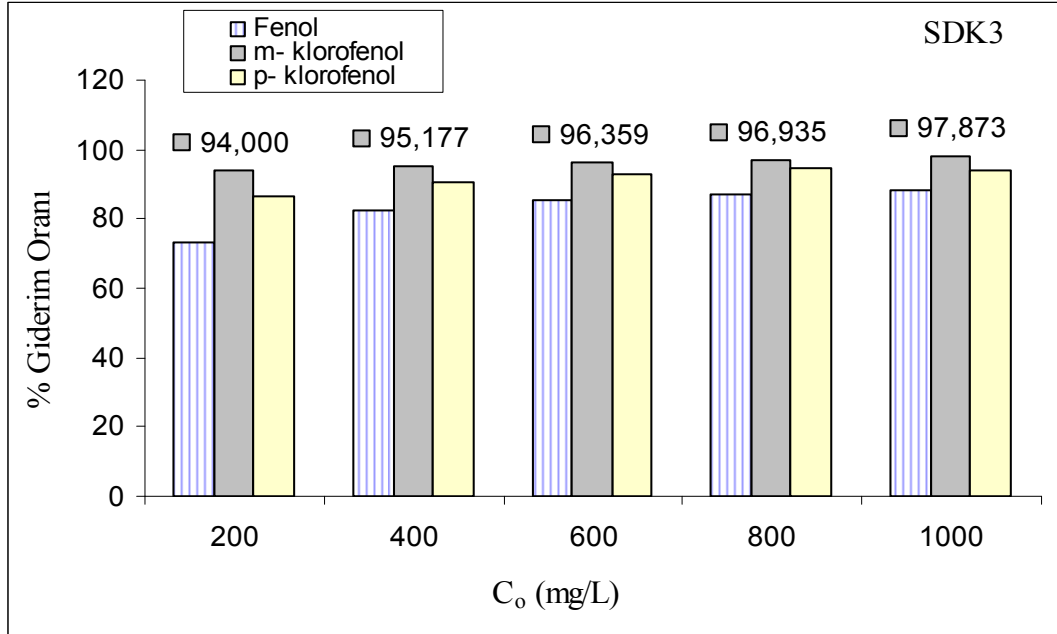
4.8.5 Konsantrasyonun Etkisi

Fenol ve klorofenollerin klinoptilolit tarafından adsorplanma oranlarının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değişimleri Şekil 4.24 ve Şekil 4.25' de verilmiştir.



Şekil 4.24 MGK' ye adsorplanan fenol ve klorofenollerin konsantrasyonla değişimleri

(pH= doğal, k/s 2,5gr/L, T= 25°C, karıştırma hızı=400 D/D, t= 45 dk.)

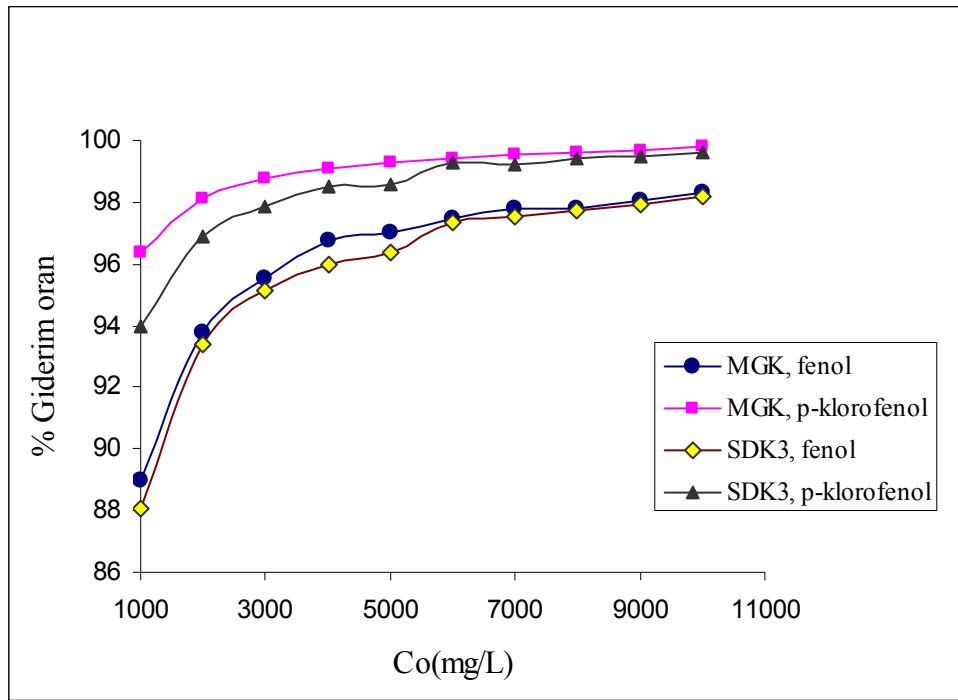


Şekil 4.25 SDK3' e adsorplanan fenol ve klorofenollerin konsantrasyonla değişimleri

(pH= doğal, k/s 2,5gr/L, T= 25°C, karıştırma hızı= 400 D/D, t= 45 dk.)

Fenol ve klorofenollerin başlangıç derişim değerleri 10 000 mg/L değerine çıkartıldığında, fenol ve *p*-klorofenol adsorpsiyon kapasitelerinin artmaya devam ettiği

gözlenmiştir. Fakat *m*-klorofenolün konsantrasyon artışıyla çözünenin tam olarak sağlanamamasından dolayı bu konsantrasyon aralığında adsorpsiyon değeri bulunamamıştır. Fenol ve *p*-klorofenolün 10 000 mg/L başlangıç konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon miktarları ve % giderim değerleri Şekil 4.26’ da verilmiştir. Fenol ve klorofenollerin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon miktarı ve buna bağlı olarak giderim veriminde artış göstermiştir. Giderim oranları Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’ de görölmektedir. Bu değerler eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.26’ da göre fenol ve *p*- klorofenolün 6000 mg/L ve sonrasındaki konsantrasyonlarda % giderim verimlerinin artışı daha az olmuş ve sabit değerlere yakın değerler aldığı gözlenmiştir.

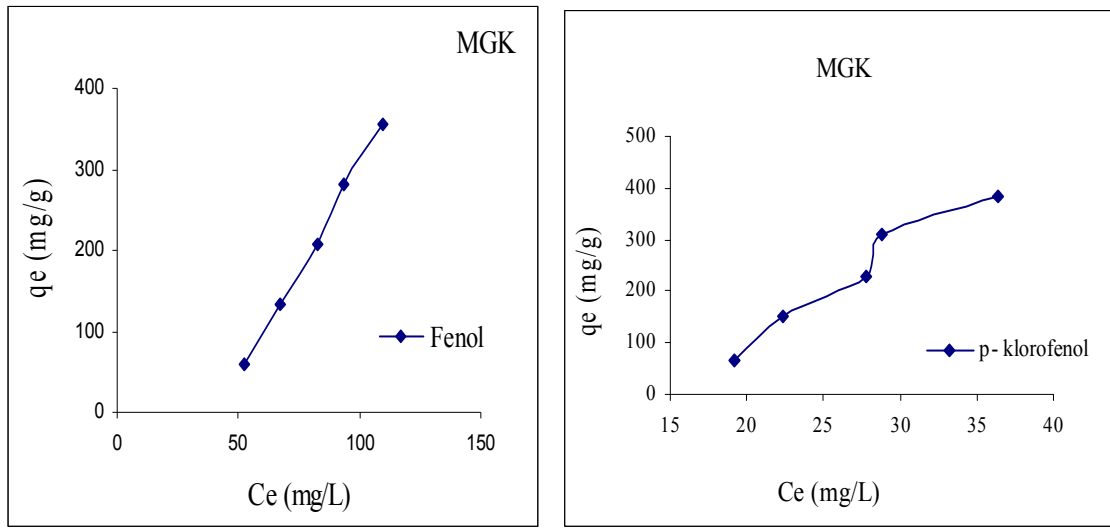


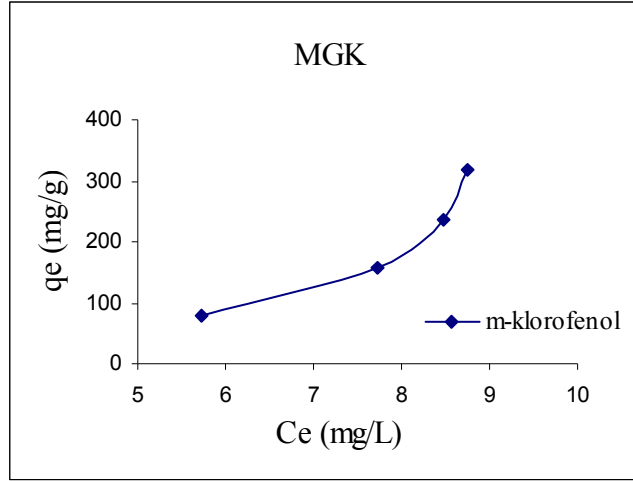
Şekil 4.26 MGK ve SDK3’e adsorplanan fenol ve klorofenollerin konsantrasyonla değişimleri

4.9 Adsorpsiyon İzotermi

Fenol ve klorofenollerin doğal ve aktive edilmiş klinoptilolit ile izoterm çalışmaları oda sıcaklığında (25 °C) ve 200 mg/L ile 1000 mg/L başlangıç konsantrasyonları arasında 45 dakika karıştırmak sureti ile gerçekleştirilmiştir. MGK ve SDK3'e adsorplanan fenol ve klorofenollerin denge izoterm eğrileri Şekil 4.27 ve 4.28' de verilmektedir.

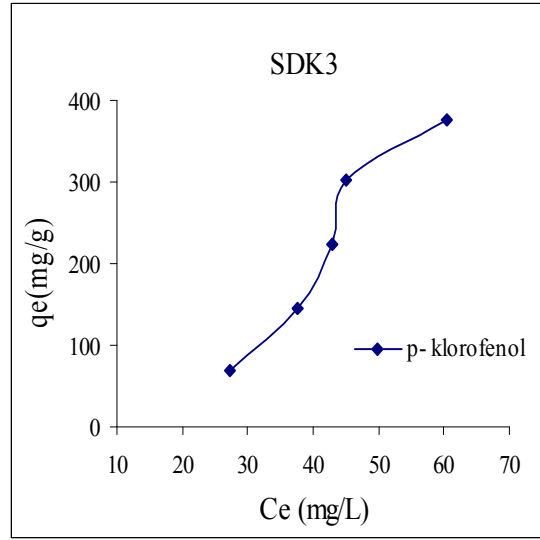
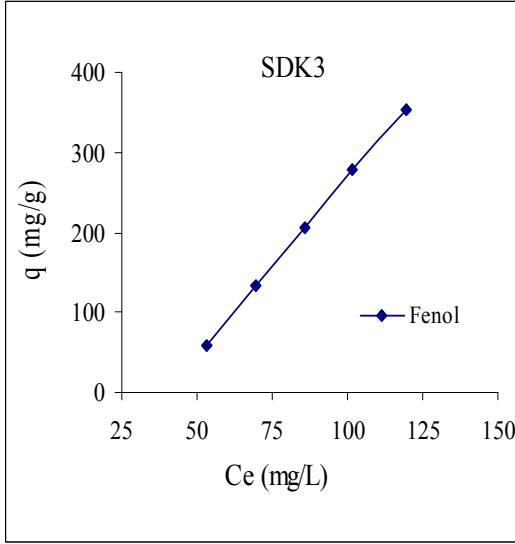
Şekil 4.27 ve Şekil 4.28' de görüldüğü gibi MGK ve SDK3 klinoptilolitlerine adsorplanan fenol ve klorofenollerin denge konsantrasyonu ile adsorplanan miktarları lineer olarak artmaktadır. Denge adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre test edilmiştir. Klinoptilolit adsorbanına fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk durumu korelasyon katsayısı (R^2) ile incelenmiştir. Korelasyon katsayısının 0 ile 1 arasında değerler aldığı ve bu değerlerin 1'e yaklaştıkça uygunluğunun arttığı literatürde yapılan bazı çalışmalardan da bilinmektedir (Başbüyük ve Forster 2003).

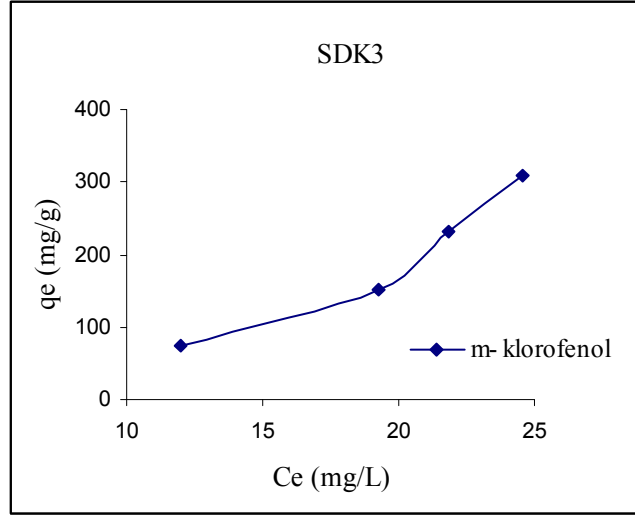




Şekil 4.27 MGK 'ya adsorplanan fenol ve klorofenollerin denge izotermi

($t= 45$ dk., $pH=$ doğal, $T= 25$ °C, $k/s= 2,5$ g/Lt)



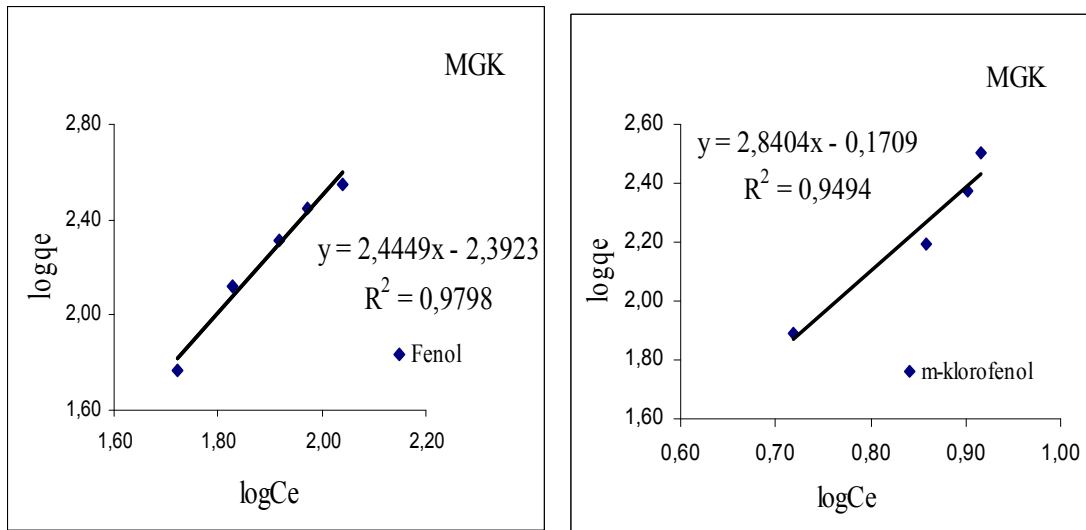


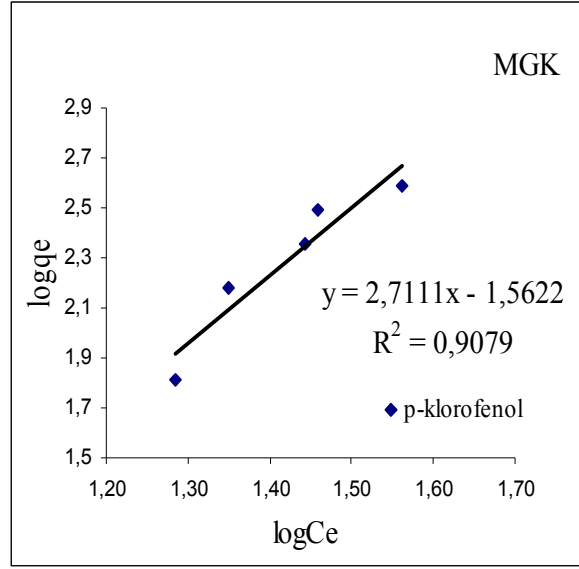
Şekil 4.28 SDK3' e adsorplanan fenollerin denge izotermi

($t= 45$ dk., $pH=$ doğal, $T= 25$ °C, $k/s= 2,5$ g/Lt)

4.9.1 Freundlich İzoterm Modeli

Klinoptilolitlerin denge izoterm verileri kullanılarak 2.5 ve 2.6 nolu denklemlerden hareketle Freundlich izoterm eğrileri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil 4.29 ve Şekil 4.30' da verilmiştir.

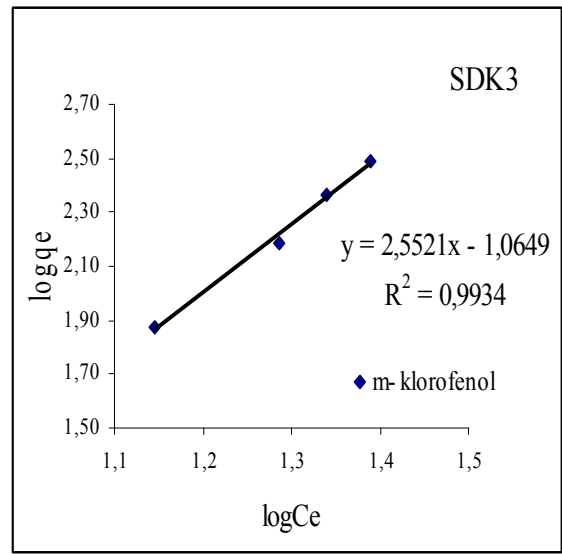
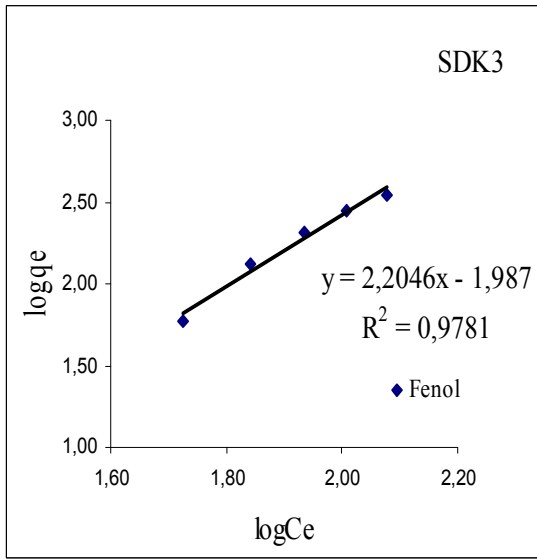


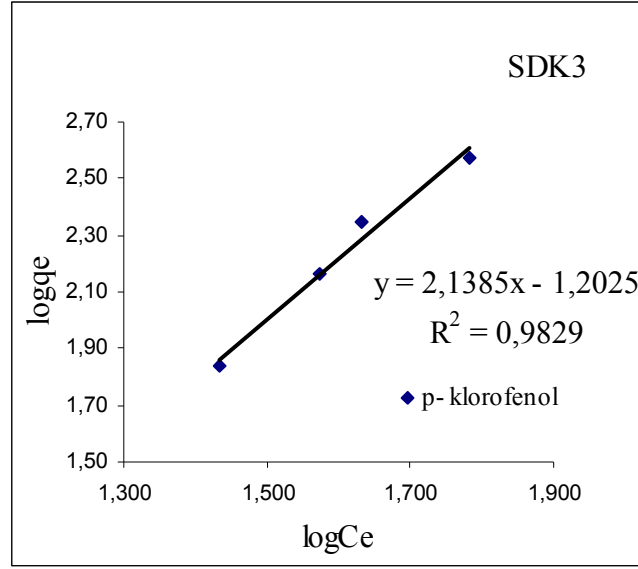


Şekil 4.29 MGK' nın Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri

(k/s= 2,5 g/L, t= 45 dk., T= 25°C, pH= doğal)

MGK ve SDK3'e adsorplanan fenol ve klorofenollere ait Freundlich denge izoterm katsayıları Çizelge 4.7' de verilmiştir.





Şekil 4.30 SDK3' ün Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri

($k/s= 2,5$ g/L, $t= 45$ dk., $T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= \text{doğal}$).

Ek 1' de verilen örnek hesaplamaya göre *m*- klorofenol adsorplayan SDK3 için $q_t= 145,77$ mg/g bulunmuştur ($C_o= 400$ mg/L, $q_d= 158,811$ mg/g, $R^2= 0,984$).

Çizelge 4.7 MGK ve SDK3' ün Freundlich İzoterm Katsayıları ($T= 25$ °C, doğal pH, karıştırma hızı=400 D/D, $k/s= 2,5$ g/L).

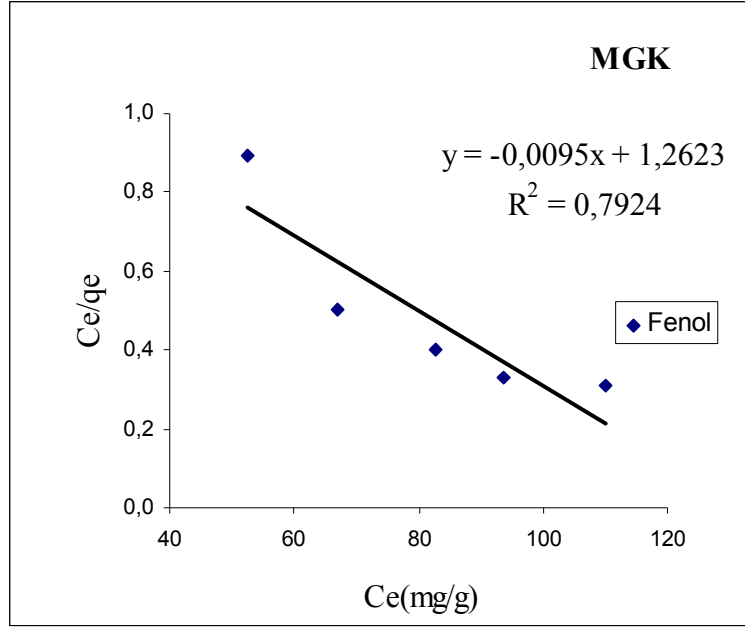
Adsorban	Freundlich Katsayıları	Fenol	<i>m</i> -klorofenol	<i>p</i> -klorofenol
MGK1	K_F	0,004	0,670	0,027
	$1/n$	2,445	2,840	2,711
	R^2	0,980	0,949	0,908
SDK3	K_F	0,010	0,086	0,063
	$1/n$	2,205	2,552	2,139
	R^2	0,978	0,9934	0,983

Çizelge 4.7 incelendiğinde genel olarak R^2 değerlerinin 0,9'dan büyük olduğu görülmektedir. Burada, $1/n$ değeri heterojenlik faktörünü ifade etmektedir. K_F değeri ise

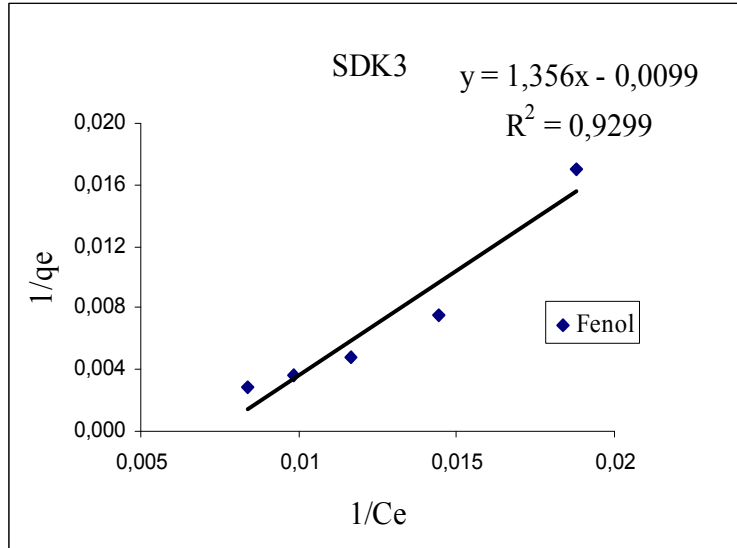
adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabittir. MGK ve SDK3 klinoptilolitlerine fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu sonucu elde edilen K_F değerlerinin adsorpsiyon miktarlarıyla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Örneğin SDK3 için en yüksek K_F değeri *m*- klorofenol için bulunmuştur. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde de SDK3' e en yüksek adsorpsiyon miktarı, *m*-klorofenol adsorpsiyonu ile gerçekleşmiştir. Klinoptilolitle ilgili daha önceden yapılan bazı çalışmalarda da adsorpsiyon miktarındaki artışa bağlı olarak K_F değerlerinin yüksek değerlerde çıktığı gözlenmiştir (Atun vd. 2003, Kuleyin 2007, Sanjay et al. 2008).

4.9.2 Langmuir İzoterm Modeli

Denge adsorpsiyon verilerinden ve eşitlik 2.8 nolu Langmuir izoterm denkliğinden yararlanılarak MGK'nın Langmuir grafiği elde edilmiş ve Şekil 4.31' de verilmiştir. Şekil 4.31' e göre Langmuir izoterm eğrisinin eğimi negatif çıkmış ve uygun bir grafik elde edilememiştir, Şekil 4.31' de korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.7924$) olan MGK'nın Langmuir izoterm modeline uymadığı görülmektedir. Langmuir tarafından türetilen ikinci bir eşitlik (eşitlik 2.9) uygulandığında ise eğim pozitif çıkmıştır ($R^2 = 0.9299$), fakat elde edilen parametreler q_m ve K_L değerleri negatif çıkmıştır (Şekil 4.32). Bu çalışmaya göre Langmuir izoterm sabitleri için bulunan negatif değerler adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında Langmuir izoterm modelinin uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.31 MGK' ya adsorplanan fenol' ün Langmuir izoterm eğrisi ($Ce/q_e - C_e$)



Şekil 4.32 SDK3 'e adsorplanan fenolün Langmuir izoterm eğrisi ($1/C_e - 1/q_e$)

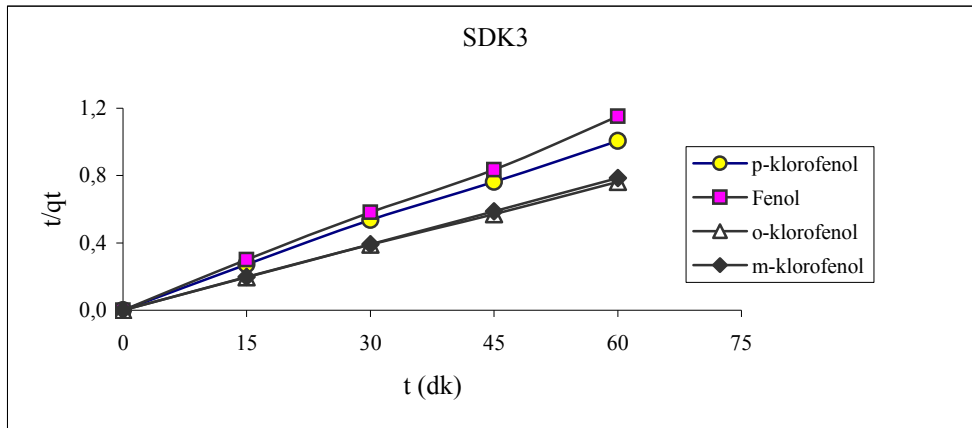
Diğer fenol türevleri için de Langmuir sabitleri hesaplanmış, ancak benzer değerler çıkmış ve Çizelge 4.8' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 MGK ve SDK3 'ün Langmuir İzoterm katsayıları

Adsorban	Langmuir Katsayıları	Fenol	<i>p</i> -klorofenol	<i>m</i> -klorofenol
MGK1	K_L	0,004	0,027	1,436
	Q^0	-85,470	-76,923	-78,125
	R^2	0,929	0,834	0,989
SDK3	K_L	0,010	0,063	0,072
	Q^0	-101,010	-10,870	-43,478
	R^2	0,930	0,940	0,932

4.10 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Kütle transfer ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon proseslerinin mekanizmasını araştırmak için deneysel veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece denkliklerine göre test edilmiştir. Yalancı birinci derece model eşitliğine göre (2.11) göre lineerlik elde edilememiştir. Deneysel verilerin sonuçlarının yalancı ikinci derece model denkliğine (eşitlik 2.13) uygun olduğu belirlenmiştir. Fenol ve klorofenolleri adsorplayan SDK3 için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği Şekil 4.33' de görülmektedir. Zamana karşı t/qt değerleri grafiğe geçirildiğinde lineer doğrular elde edilmiş ve çizilen $(t/qt - t)$ grafiğine göre belirlenen sabitler k_2 (g/mg.dk.), q_{e2} (mg/g), R^2) Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9' da MGK ve SDK3'ün R^2 değerlerinin 1'e yakın değerlerde çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.33 SDK3 için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği grafiği

Çizelge 4.9 Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği sabitleri ($C_0= 200$ mg/L, pH= doğal, $T= 25$ °C, karıştırma hızı=400 D/D, $k/s=2,5$ g/Lt)

Adsorbat	MGK				SDK3			
	q_{e2} (teo.)	q_{e2} (den.)	k_2	R^2	q_{e2} (teo.)	q_{e2} (den.)	k_2	R^2
Fenol	66,660	63,813	0,059	0,9999	56,818	53,909	-0,097	0,9987
<i>o</i> - Cl-Fenol	75,758	78,768	-0,033	0,9983	76,336	69,040	-0,858	1,0000
<i>m</i> - Cl-fenol	78,740	79,848	0,043	0,9998	80,000	76,629	0,017	0,9998
<i>p</i> - Cl-fenol	67,567	65,927	0,033	0,9995	68,027	59,006	-0,029	0,9990

İkinci dereceden hız katsayılarının deneysel ve teorik katsayıları incelendiğinde q_{e2} (teorik) ve q_e (deneysel) değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Böylece bu sistemin yalancı 2. dereceden hız modeline uyduğu söylenebilir.

4.11 Rejenerasyon İşlemi

Adsorpsiyon işlemi sonrası klinoptilolit numuneleri %30 (v/v) metanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve rejenerasyon olanağı incelenmiştir. Rejenerasyon sonunda adsorpsiyon değerleri okunmuş ve bu işlem aynı klinoptilolit numunesi için 3 kez tekrarlanmıştır ve olumlu sonuç alınmıştır. Çizelge 4.10' de klinoptilolit rejenerasyon değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.10 Klinoptilolit rejenerasyon değerleri ($t= 45$ dk., $C_0= 50$ mg/L, karıştırma hızı=400 D/D, $k/s=5$ g/Lt)

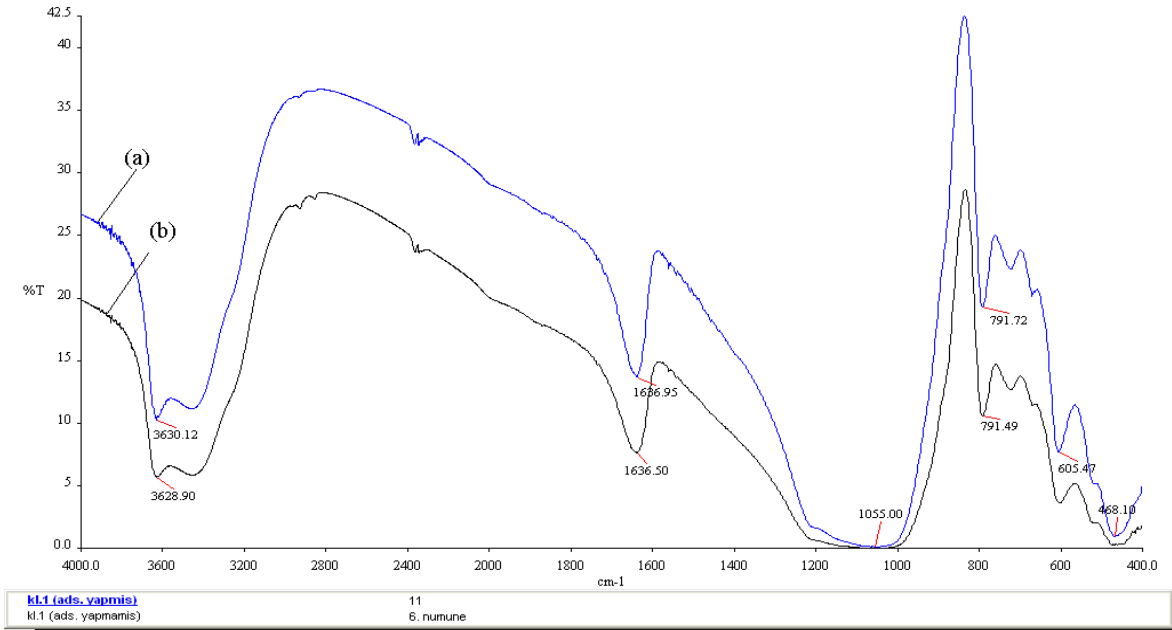
Klinoptilolit Türü	Fenol Ads. (Ads)	Fenol + Kl. (Ads)	q_1 (mg/g)	q_2 (mg/g)
MGK	0,488	0,285	7,183	1,774
SDK1	0,488	0,400	2,289	2,064
SDK2	0,488	0,287	7,098	2,238
SDK3	0,488	0,378	3,226	1,194

Çizelge 4.10'dan görüldüğü gibi %30'luk(v/v) metanol çözeltisi ile rejenerasyon yapıldığında klinoptilolitler adsorpladığı fenolleri geri salmaktadır (q_2 değerleri).

4.12 FTIR Analizi Sonuçları

FTIR analizi sonucuna göre elde edilen grafikler Şekil 4.34 ve Şekil 4.36' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11' ve Şekil 4.34 incelendiğinde adsorpsiyon sonrasında pik şiddetlerinde değişim olduğu gözlenmektedir. Bu piklerin dışında dalga sayısı 645,47' de adsorpsiyon bandları olan alüminosilikat oksijen dörtyüzlü zincir salınımından kaynaklanan pik ve 468,10 dalga sayısında ise Al-O titreşim piki görülmektedir (Rıvera et al 2000, Rodriquez et al. 1998, Yin-Xing et al. 1992). Bu dalga sayılarında adsorpsiyondan sonra fazla bir değişim görülmemektedir. Fenoller (3600- 3650) ve (3550- 3450) arasında OH gerilmesi piki, 1200 dalga sayısında da OH eğilme piki vermektedir. *p*-klorofenolun C ile ilgili belirgin pikleri Çizelge 4.11' de verilmiştir. Şekil 4.34' de adsorpsiyon sonrasında 1636,95 dalga sayısındaki pik şiddetinin arttığı görülmektedir.



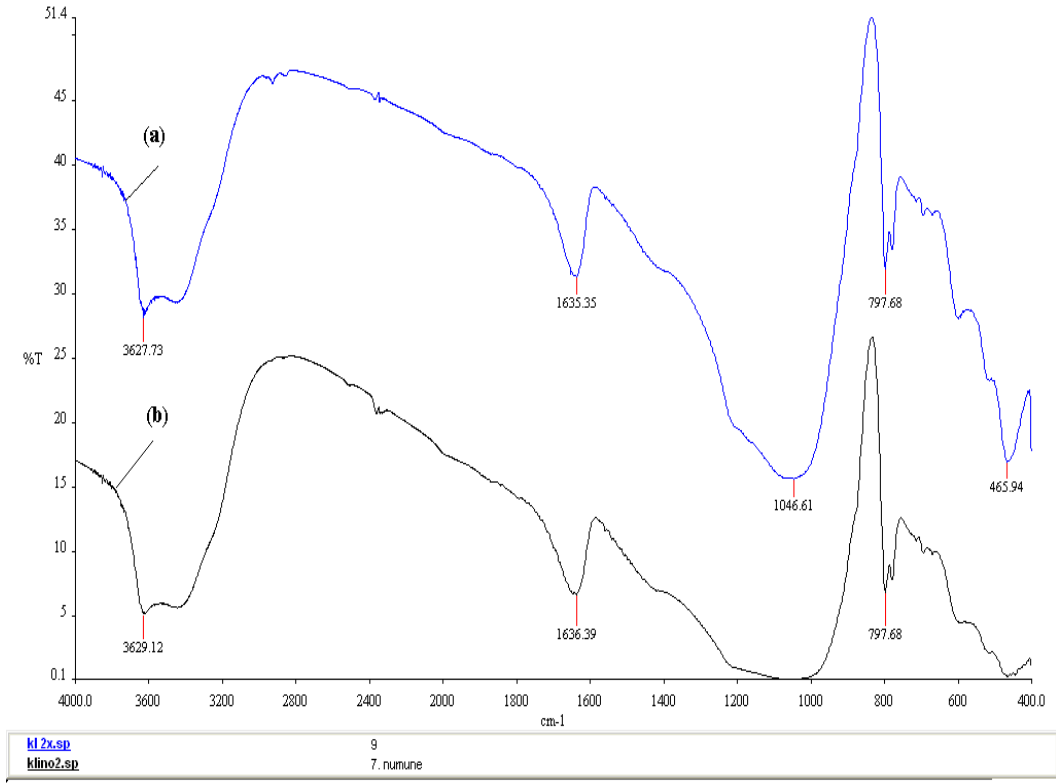
Şekil 4.34 Doğal MGK'in Infrared spektrumu a) *p*-klorofenol ads. sonra, b) Doğal

Çizelge 4.11 MGK, infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Gruplar
791,49	Si- O bağı
1055	(Al, Si) –O bağı
1636,5	OH eğilme titreşimi
3330–3400	OH gerilme piki
1090	C-Cl bağı
1166	C-H bağı
1589	C=C zincir gerilmesi

Şekil 4.35 ve Çizelge 4.12 incelendiğinde SDK1 doğal klinoptilolit, MGK doğal klinoptiloliti ile benzer bölgelerde pikler verdiği ve *p*-klorofenol adsorpsiyonundan sonra pik şiddetlerinde değişim olduğu görülmektedir.

Şekil 4.36 ve Çizelge 4.13 incelendiğinde 1600 bölgesinde, diğer klinoptilolitlerde olan OH eğilme titreşimi pikinin SDK3 klinoptilolitinde de olduğu görülmektedir. Ayrıca daha önceki doğal klinoptilolitlerin IR grafiği ile bir farklılık görülmektedir. SDK3, SDK1' nin aktive edilmiş halidir, ve SDK1' de 3629 civarında görülen pik SDK3'de 3458 bölgesinde görülmüştür. SDK3, NH₄Cl ile katyon değişimine ve aktive işlemine tabi tutulmuştur. 3400 cm⁻¹' de görülen pik yapıya NH₃ girmesinden kaynaklanmaktadır (Karge 1998). Ayrıca 3450- 3550 dalga boyunda fenoller 'OH gerilmesi piki bulunmaktadır (Bardakçı 2007).



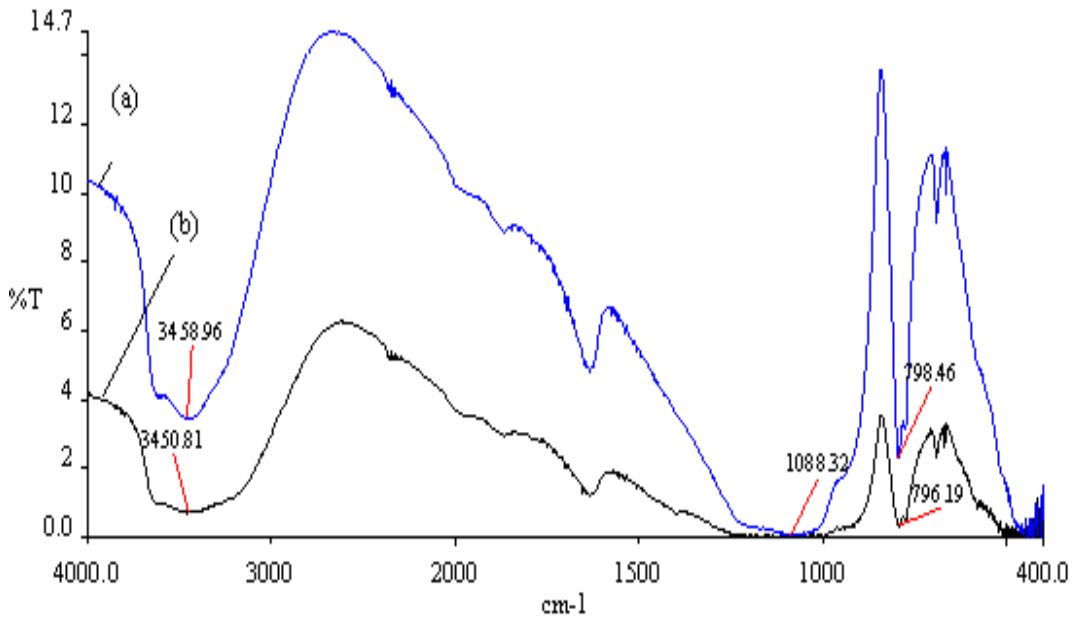
Şekil 4.35 SDK1'nin IR Spektrumları a) *p*-klorofenol ads. sonra, b) Doğal SDK1

Çizelge 4.12 SDK1 infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar

Dalga Sayısı (cm-1)	Gruplar
797,68	Si- O bağı
1046,61	(Al, Si) -O bağı
1636,39	OH eğilme titreşimi
3330-3400	OH gerilme piki
1090	C-Cl bağı
1166	C-H bağı
1589	C=C zincir gerilmesi

Genel olarak bütün doğal klinoptilolitler için en şiddetli adsorpsiyon $1250-660\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Bu bölgede *p*- klorofenolde pik vermektedir. Ayrıca, 1640 cm^{-1} ' de adsorplanmış sudan kaynaklanan bir deformasyon titreşim piki gözlenir. Bu pikler doğal klinoptilolitler için karakteristiktir (Rodriquez et al. 1998, Yin-Xing et al. 1992). SDK3' de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde adsorpsiyondan sonra genişleme görülmektedir. Literatür verilerine göre klinoptilolitin 1074 cm^{-1} dalga sayısında maksimum absorpsiyon bandı görüldüğü bilinmektedir (Tsitsishvili and Andronikashvili 1992). Ayrıca $3450-3550$ dalga sayılarında fenoller geniş bandlı olarak OH gerilmesi piki verirler. Bu bölgede de adsorpsiyondan sonra geniş band oluşumu gözlenmiştir.

Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlıdır ve aynı zamanda diğer su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Burada klinoptilolitte bulunan su molekülleri ile fenolat (Fenolün sulu çözeltinde OH^- iyonundan, H^+ iyonunun ayrılmasıyla kalan yapı) arasında hidrojen bağının gerçekleşmesi de mümkündür. Ayrıca, 1150 ve $(970-920)\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde $\text{Si-O-C}_6\text{H}_5$ gibi yapılara ait pikler daha önceden yapılan literatür çalışmalarından bilinmektedir (Stuard et al. 1996). Buna göre bu bölgelerde klinoptilolitlere fenol adsorpsiyonu sonrasında bu yapıların olabileceği söylenebilir.



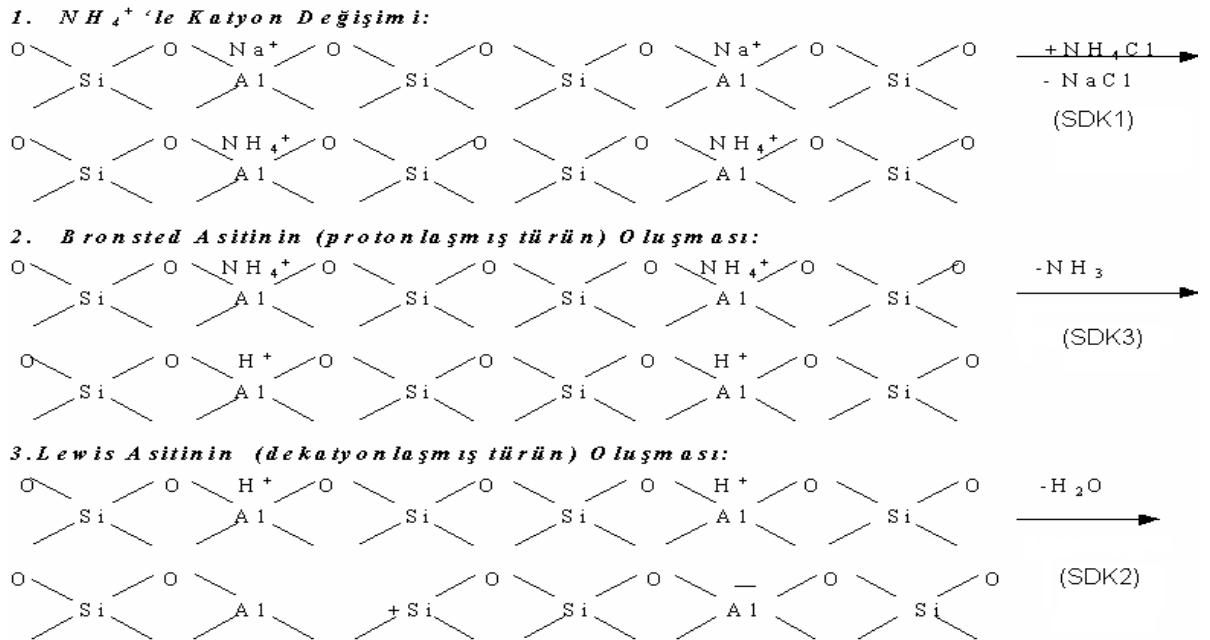
Şekil 4.36 SDK3'ün IR Spektrumları a) Doğal SDK3, b) *p*-klorofenol ads. sonra

Çizelge 4.13 SDK3 infrared spektroskopisi sonucu seçilen IR bantları ve karşılık gelen gruplar.

Dalga Sayısı (cm-1)	Gruplar
3330-3400	O-H gerilmesi
1088,32	(Al, Si) -O bağı
796,19	Si-O Bağı
1090	C-Cl bağı
1166	C-H bağı
1589	C=C zincir gerilmesi

4.13 Adsorpsiyon Mekanizması

Sivas doğal klinoptilolitin (SDK1), NH_4^+ iyonu ile muamelesinde katyon değişiminde oluşan klinoptilolitin kristal yapısında meydana gelen değişimler ve SDK2 ile SDK3'ün oluşma mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.37 SDK1'den SDK2 ve SDK3'ün oluşum mekanizması

Şekil 4.37’de görüldüğü gibi, NH_4^+ iyonu ile katyon değişim işlemi, doğal klinoptilolitte bulunan Na^+ , K^+ vb. katyonları NH_4^+ katyonu ile yer değiştirmektedir (SDK3). NH_4^+ katyonu ile katyon değiştirme işleminden sonra kalsinasyon yapılarak NH_3 çıkışı gerçekleşmektedir (SDK2). Katyon değişimi işleminden sonra klinoptilolitlere asit ve ısı aktivasyon uygulanmıştır.

Fenol sabit sıcaklıkta pH’ın bir fonksiyonu olarak suda iyonlaşır ve fenolat (fenoksit) iyonunu oluşturur pH= 3- 8 aralığında fenol genellikle nötraldir. (Wu et al. 2001). Negatif yükün delokalizasyonu fenoksit iyonunu kararlı kılar. Yapıya halka bağlandığı zaman daha kararlı duruma geçer. Özellikle *o*-ve *m* konumu indüktif, sterik ve rezonans etkilerden dolayı daha karardır. Ayrıca klorofenoller fenole göre yapıda bulunan klorlardan dolayı daha hidrofobiktir. Yapısında hidrofobik grup bulduran moleküllerin hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterir ve hidrofobik grup buldurmeyen moleküle göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu yüzden klorofenoller, fenollere göre yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde de klorofenollerin adsorpsiyon değerleri fenollere göre daha yüksek değerlerde çıkmıştır.

Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözülmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir. Adsorpsiyon değerinin büyüklüğü maddenin sudaki çözünürlüğü arttıkça azalır. Çizelge 2.7’ de fenol ve türevlerinin bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Buradaki çözünürlük değerlerine göre fenol ve türevlerinin adsorpsiyon değerleri *o*-klorofenol > *m*-klorofenol > *p*-klorofenol > fenol sıralamasına göre azalmalıdır. Ancak 200 mg/L’ de yapılan deneysel çalışmalarda *m*-klorofenol adsorpsiyon değerleri daha yüksek çıkmıştır, *o* klorofenol adsorpsiyon değerleri de *m*-klorofenol adsorpsiyon değerlerine yakın değerlerde çıkmıştır, ancak 200 mg/L’ den sonra *o*-klorofenolün çözünürlüğü, konsantrasyon değerleri arttıkça azalmıştır. Bu yüzden bu konsantrasyondan sonraki değerlerde *o*-klorofenol ile çalışılmamıştır. Adsorpsiyon izoterm deneylerinde *m*-klorofenol, *p*-klorofenol ve fenol ile çalışılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon izoterm verilerine göre adsorplanan madde miktarları *m*-klorofenol, > *p*-klorofenol >, fenol şeklinde azalmaktadır. Yani çözünürlük değerlerine uygun değerler elde edilmiştir.

Fenol ve klorofenollerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerden biri de Cl⁻ iyonlarının fenole bağlandığı konumdur. Klorofenoller birbiri ile karşılaştırıldığında fenole bağlı olan Cl⁻ iyonu sayı ve büyüklük bakımından aynı, fakat konumu farklı olduğu için adsorplanma kapasitesinde farklılık gözlenmektedir (Bardakçı 2007). Çalışılan konsantrasyon aralığında (C₀>200 mg/L) klorofenollerin adsorplanma miktarı fenol<p-klorofenol<m-klorofenol şeklinde artış göstermektedir. Bu Cl⁻ iyonlarının bulunduğu konumdan ⁻OH grubuna yaklaştıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir (Ahmaruzzaman and Sharma 2005). Bu durum Cl⁻ iyonunun güçlü elektron çekme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Halkaya bağlı olan ⁻OH iyonlarındaki H⁺ iyonu ile, klor iyonlarının hidrojen bağı yapmasından kaynaklanmaktadır (Czaplicka and Kaczmarczyk 2006). Fenolde ise, klor gibi elektron çekici grup bulunmadığından klinoptilolit üzerinde diğer klor türevlerine göre daha az adsorplanma gözlenmektedir.

Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlıdır ve aynı zamanda diğer su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Burada klinoptilolitte bulunan su molekülleri ile fenolat (Fenolün sulu çözeltinde OH⁻ iyonundan, H⁺ iyonunun ayrılmasıyla kalan yapı) arasında hidrojen bağının gerçekleşmesi de mümkündür.

SDK1 numunesine yapılan zeta potansiyel analizlerinde pH= 3-ve pH= 11 aralığında negatif yük sergiledikleri, SDK3' e yapılan zeta potansiyel analizi sonucunda ise bu pH aralığında doğal hale (SDK1) göre daha fazla negatif yük sergilediği gözlenmiştir. Deney sonuçlarındaki bu farklılık uygulanan katyon değişimi işlemi ile SDK3' de bulunan Na⁺, K⁺ vb. katyonların NH₄⁺ ile yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca katyon değişiminden sonra asit ve ısıtma aktivasyonu uygulanarak dealüminasyon olayı gerçekleştirilmiştir (yapıdan Al uzaklaştırılmıştır). Buna göre hem katyon değişimi ile hem de dealüminasyonla yapıda bulunan katyon miktarı azalmıştır. Buna bağlı olarak klinoptilolit yüzeyi daha negatif yüklü duruma gelmiştir. Buna benzer bir sonuç Englert and Rubio (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, doğal zeolit kullanılarak atık sulardan amonyakın uzaklaştırılması çalışmasında gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmada iyon değiştirme işlemi ile amonyakla doymuş doğal zeolit numunesinin değişen pH değerlerine karşılık, elde edilen zeta potansiyel değerlerinin doğal hale göre daha negatif olduğu gözlenmiştir. Kesikli sistemde yapılan iyon

değiştirme deneylerine göre amonyak gideriminde optimum pH=6 (doğala yakın) olarak tespit edilmiştir. Katyon değişimi NH₄⁺ iyonu vasıtasıyla olmaktadır. Katyon değişimi mekanizmasında NH₄⁺ iyonunun oluşumu Bronsted-Lowry asit- baz denkliğine göre aşağıdaki eşitlikte gösterilmektedir (eşitlik 4.1).



Yapılan deneysel çalışmaya göre, doğal klinoptilolite uygulanan NH₄⁺ iyonu ile katyon değişimi, asit ve ısıl aktivasyondan sonra yapılan EDX analizleri incelendiğinde, bazı katyonlarda tamamen uzaklaşma görülürken bazılarında ise azalma olduğu tespit edilmiştir. Bununla ilgili olarak Saltalı ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan bir çalışmada da Sivas doğal zeolitinin iyon değiştirici olarak NH₄⁺ iyonunun gideriminde kullanılmıştır. Bu alışmada NH₄⁺ giderimi değişen pH aralıklarında incelenmiş ve pH= 6 civarında (yaklaşık doğal pH) klinoptilolitin doğal klinoptilolite göre %70 oranında NH₄⁺ ile doyduğu belirtilmiştir. Yani % 100 oranında bir doygunluk durumuna ulaşılamamıştır.

5. BULGULAR

Aktive edilmiş klinoptilolitlere adsorpsiyon denge zamanı, 200 mg/L başlangıç derişiminde her bir fenol ve klorofenol için belirlendi. Bu maddelerin adsorpsiyonunun başlangıçta son derece hızlı olduğu ve yaklaşık 45 dak. içinde doygunluk düzeyine eriştiği gözlenmiştir.

Fenol ve ya klorofenolleri adsorplayan k/s=2,5 g/L olan klinoptilolit (MGK) ortam pH' ı doğal pH (pH= 6,25 ±1), fenol ve klorofenollerin başlangıç derişimi 200 mg/L olduğunda 63,813 mg/g fenol, 78,768 mg/g, *o*-klorofenol, 79,848 mg/g *m*-klorofenol, 65,927 mg/g *p*-klorofenol adsorpladığı belirlenmiştir. Adsorplama sırası *m*-klorofenol > *o*-klorofenol > *p*- klorofenol > fenol sırasına göre azalmaktadır.

Fenol ve ya klorofenolleri adsorplayan k/s=2,5 g/L olan klinoptilolit (SDK3) ortam pH' ı doğal pH (pH= 6,25 ±1), fenol ve klorofenollerin başlangıç derişimi 200 mg/L olduğunda 53,909 mg/g fenol, 69,040 mg/g *o*-klorofenol, 76,629 mg/g *m*-klorofenol, 59,006 mg/g *p*-klorofenol adsorpladığı belirlenmiştir. Adsorplama sırası *m*-klorofenol > *o*-klorofenol > *p*- klorofenol > fenol sırasına göre azalmaktadır.

Farklı pH' larda yapılan adsorpsiyon deneylerinde maksimum adsorpsiyonun doğal pH değerinin yaklaşık pH= 6,25 ±1 olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek pH larda adsorpsiyon miktarının düştüğu gözlenmiştir.

Klinoptilolitlere fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu fenollerle klinoptilolit yüzeyi arasındaki elektrostatik kuvvetten kaynaklanan çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır.

Aktive edilmiş klinoptilolitlerin tekrar kullanılabilme olanağını incelemek için, adsorpsiyon denemesinde kullanılan klinoptilolit %30 (v/v) metanol çözeltisi ile muamele edilmiş ve en az 3 kez kullanılabilceği bulunmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalara göre en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Freundlich Modeli, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Klinoptilolitte yüzeyi heterojen olan bir mineraldir. Freundlich denklemi sadece fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir ve yüzeye adsorbe olan moleküller arasında etkileşimin olmadığı kabul edilir. Yapılan deneysel çalışmalarda adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğu tespit edilmiştir.

Sivas Divriği klinoptilolite uygulanan aktivasyon işlemi ile KDK değerinde azalma meydana gelmiştir. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranlarına sahip olan zeolitlerde olur Klinoptilolite uygulanan dealüminasyon işlemi ile yapıdan alüminyum çıkarılmış dolayısıyla Si / Al oranı artırılmıştır. Klinoptilolitteki bu yüksek Si/Al oranı iyon değişim kapasitesinde düşük çıkmasına sebep olmuştur.

Sivas klinoptilolitinin toplam yüzey alanının düşük olduğu ancak, NH_4Cl ve HCl ile kimyasal ve ısı işlemlere ($350\text{ }^\circ\text{C}$ de SDK2 için) tabi tutulduğunda toplam yüzey alanının önemli miktarda arttığı ve bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde de artış olduğu gözlenmiştir.

Klinoptilolitlere pH=3- pH=11 aralığında yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre klinoptilolit negatif yük sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca katyon değişimi ve asit ve ısı aktivasyon sonucu zeta potansiyel değerlerinin doğal klinoptilolite göre daha negatif yük sergilediği bulunmuştur.

45°C ve $65\text{ }^\circ\text{C}$ süspansiyon sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon değerlerinin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon veriminin % 98-%99 değerine kadar çıkması, uygulanan adsorpsiyon modeli sonucunda adsorpsiyon ısısının 10 kcal/mol ' den düşük çıkması, fenol ve türevlerinin genel olarak fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

Adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen adsorpsiyon izoterm verilerine göre birden çok tabakalı adsorpsiyon olayının gözlenmesi ve adsorpsiyon olayının geri dönüşümlü

olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir ayrıca adsorbat ile adsorban arasında bağlantı Vander Waals kuvvetleri tarafından sağlamaktadır.

Klinoptilolitlerin Gibbs Serbest enerji değişimi değerleri incelendiğinde bu değerlerin negatif olduğu görülmektedir. Gibbs Serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda ΔH değerlerinin (fenol=-3,851 kJ/mol, *m*-klorofenol = -11,48 kJ/mol, *p*-klorofenol=-5,302 kJ/mol) ve ΔS° değerlerinin (fenol= -0,008, *m*-klorofenol= -7,730 kJ/mol, *p*-klorofenol= -1,216 kJ/mol) negatif olduğu görülmektedir. ΔH değerlerinin negatif olması tepkimenin ekzotermik olduğunu ΔS° değerlerinin negatif olması ise sistemin düzensizliğinde azalma olduğunu göstermektedir. Hem $\Delta H'$ ın hem de ΔS° 'negatif olması tepkimenin düşük sıcaklıklarda istemli olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkı $-T\Delta S^\circ$ şeklinde ifade edilir. ΔH ve $-T\Delta S^\circ$ değerleri karşılaştırılırsa entalpik katkı entropik katkıya göre daha fazladır. Buna göre adsorpsiyon sisteminde entalpik katkının entropik katkıya göre daha etkin olduğu söylenebilir.

Klinoptilolitlerin, aktive edilmeden önce ve aktive edildikten sonra yapılan adsorpsiyon deneylerinde, aktive edildikten sonra adsorpsiyon kapasitesinde artma gözlenmiştir. Buna göre Manisa-Gördes ve aktive edilmiş Sivas-Divriği klinoptinolitlerinin fenol ve klorofenollerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre fenol ve klorofenollerin, aktive edilmiş klinoptilolit kullanılarak, çok düşük maliyetli ve kolay bir yöntemle uzaklaştırılabileceği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K., 2005, "Adsorption of Phenols from Wastewater", J.Colloid and Interface Science 287, 14-24.
- Akpınar, D., 1998, "Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi", Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
- Aksu, Z. ve Akpınar, D., 2001, "Competitive Biosorption of Phenol and Chromium (VI) From Binary Mixtures onto Dried Anaerobic Activated Sludge Biochemical Engineering Journal", 7:183-193.
- Aksu, Z., 2002, "Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of The Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto Chlorella Vulgaris", Process Biochemistry, 38: 89- 99.
- Alp, E.,2005, "Aromatik Bileşiklerin Zeolit Katalizörler Üzerinde Transalkilasyonu ve Disproporsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Armağan B., Turan, M., Çelik Mehmet, S., 2004 "Equilibrium Studies on the Adsorption of Reactive Azo Dyes Into Zeolit" Desalination 170, 33-39
- Armbruster, T and Gunter, M.E., 1991, "Stepwise Dehydration of Heulandite-Clinoptilolite from Succer Creek", Oregon, U.S.A: A Single Crystal X-Ray Study At 100 K, Am. Min., 76, 1872-1883.
- Atun, G., Hisarlı, G., Sheldrick, W.S., Muhler, M., 2003, "Journal of Colloid and Interface Science", 261, 32-39.

- Bardakçı B., 2007, “ FTIR- ATR Spectroscopic Characterization of Monochlorophenols and Effects of Symmetry on Vibrational Frequencies”,Çankaya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Journal of Arts and Sciences Sayı: 7.
- Barrer, R.M. and Makki, M.B., 1964, “Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite”, Can. Jn.of Chemistry, 42, 1481- 1487.
- Barrer, R.M., 1978, “Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves”, Academic Press, London.
- Başbüyük, M. and Forster, C. F, 2003, “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye” (Maxilon Red Bl-N) on to Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38:1311-1316.
- Breck, D.W., 1974, “ Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley, New York, p. 771.
- Büyükakyol M., 1987, Zeolitler, Etibank Yayınları, Ankara.
- Czaplicka, M.,Kaczmarczyk, B., 2006, “Infrared Study of Chlorophenols and Products of Their Photodegradation”, Talanta 70, 940- 949.
- Çubukçu, A., Albayrak, M., Acar, A., 2005, “Balıkesir ve Simav civarı zeolit oluşumlarının mineralojisi”, 58. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 11-17 Nisan, MTA Kültür Sitesi, Ankara, 139 s.
- Dabrowski, A., 2001, “Adsorption-From Theory to Practise, Advances in Colloid and Interface Science”, 93: 135.
- Denizli, A., Özkan G and Uçar M, 2001,“Removal of Chlorophenols from aquatic systems with dye-affinity microbeads”, Separation and Purification Technology, 24, 255-262.

- Denizli, A., Özkan G. and Uçar M., 2002, “Dye-affinity microbeads for removal of phenol and nitrophenols from aquatic systems”, *Journal of Applied Polymer Science.*, 83 (11), 2411-2418.
- Dikmen, A, 2008,“Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması”, *Klinoptilolitin Çinko, Kursaun Ve Kadmiyum İçin İyon Değişim Kapasitesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.
- DPT, 2001, DPT: 2619 - ÖİK: 630, “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyon Raporu”, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu. Çalışma Grubu Raporu.
- DPT, 2008, Proje No: 2003K12019014-5 (Bağımsız Proje). “Doğal Zeolitlerin Katalizör ve Adsorbent Sentezi ve Ekonomik Açıdan Kullanılabilirlikleri Uygulamalı Çalışma”.
- El-Nahhal, Y.Z and Safi J.M., 2003, “Adsorption of Phenanthrene on Organoclays from Distilled and Saline Water ”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Article in Pres. 97.
- Englert, A.H., Rubio, J., 2005, “Characterization and Environmental Application of a Chilean Natural Zeolite”, *Int. J. Miner. Process.* 75 21– 29.
- Ersay, B., 2000, “Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması ”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen. Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ersay, B. and Çelik, M.S., 2002, “Electrokinetic Properties of Clinoptilolite with Mono- and Multivalent Electrolytes”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 305-312.

- Evcin, A, 2003, “Zeolit Dolgulu Polimer Membranların Hazırlanması ve Pervaporasyona uygulanması”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Flanigen, M., 1991, “Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, in: Introduction to Zeolite Science and Practies”(eds: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), pp. 13-35, Elseiver, Amsterdam.
- Gottardi, G. and Galli, E., 1985, “Natural Zeolites”, Springer- Verlang, Berlin.
- Harward, D.O. and Trapnel, B. M. W. 1964, “Chemisorption, Butter Worths”, 2nd ed., 67-159, 226-257, USA.
- Ho, Y. S. and Mckay G., 1999, “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes” Process Biochem., 34: 451-465.
- Karge, H.G., 1998, “Characterization by Infrared Spectroscopy, Microporous and Mesoporous Materials 22, H Robson (ed) p. 547-549 Elseiver
- Kuleyin A., 2007, “Removal of Phenol and 4-Chlorophenol by Surfactant- Modified Natural Zeolite”, Journal of Hazardous Materials, 144, 307 – 315.
- Kurtoglu A. E ve Atun, G. 2006, “ Determination of Kinetics and Equilibrium of Pb/Na Exchange on Clinoptilolite”, Separation and Purification Technology 50 (1) : 62-70
- Kumar, S., Upadhyay, S.N. and Upadhyay, Y.D., 1987, “J. Chem. Technol. Biotechnol.”, 37, 281-290.
- Metcalf, L. and Eddy, H. P. 1972, “Wastewater Engineering. Mc. Graw Hill”, 346-353, USA. Mortland.

Misaelides, P., Godelitsas, A., Link, F., Baumann, H., 1996, "Application of The Al (Pg)28 Si Nuclear Reaction to The Characterization of The Near Surface Layers of Actreated HEU-Type Zeolite Crystals."

Mumpton, F.A., 1978, "Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity, in: Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use" (eds: LçB. Sand and F.A. Mumpton), pp.1-27, Pergamon Pres, Oxford.

Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992, " Adsorption Techonology For Airand Water Pollution Control". Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.

Nollet, H, Roels M., Lutgen P. 2003," Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash", Chemosphere 53: 655- 665.

Oğuz, M. 1986, "Fizikokimyasal Arıtım", TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201, Ankara.

Richard, H., 1983, "Zeolites in Industrial Minerals and Rocks", Metalurgical and Petroleum Engineers Inc., Vol 2, New York .

Rivera- Garza, M, Olguin, M.T, Garcia- Sosa, I, Alcántara D, Rodríguez-Fuentes G. 2000, "Silver Supported on Natural Mexicon Zeolite as an Antibacterial Material, Microporous and Mezoporous Materials 39, 431- 444.

Robinson, T., Chadran, B., Nıgam, P., 2002. Removal of Dyes From ASyntetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw. Water Res., 36: 2824-2830.

Rota Madencilik Hayvancılık.Tarım Nakliye Dış Tic. A. Ş., İstanbul.

Sabah, E., 1998, "Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitın Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması" Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 245 s.

- Saltalı vd. 2007, "Removal of Ammonium İon from Aqueous Solution by Natural Turkish (Yıldızeli) Zeolite for Enviromental Quality", Journal of Hazardous Materials 141,258- 263
- Sanjay P. K., Priti A. M., Amit K.B., Sadhana S. R., 2008, "Adsorption of Phenol and *o*-Chlorophenol on Surface Altered Fly Ash Based Molecular Sieves", Chemical Engineering Journal 138 73-83.
- Singh D.K. and Mishra, A., 1993, "Removal of Organic Pollutants by The Use of İron (III) Hydroxide-Loaded Marble", Sep. Sci. Technol. 28 pp. 1923–1931.
- Sirkecioğlu, A., Altav, Y. and Erdem- Şenatalar, A., 1995, " Adsorption of H₂S and SO₂ on Bigadiç Clinoptilolite", Sep. Sci. and Tech., 30(13), 2447- 2762.
- Stuard, B., George B., McLntyre, P, 1996, " Modern Infrared Spectroscopy", p. 38, 55-70, 109- 111, John Wiley Sons, Chichester.
- Syamsiah, S. and Santose, H., 2004, "Seperation and Purification Technology", 34, 125-133.
- Şişmanoğlu, T. and Pura, S.,2001, "Adsorption of aqueous nitrophenols on clinoptilolite Colloids and Surfaces , A: Physicochemical and Engineering Aspects., 2001, 180,1-6.
- Top, A., 2001, "Doğal Zeolitlerde Katyon Değişiminin (Ag⁺, Zn⁺², Cu⁺²) İncelenmesi", Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknolojisi, İzmir.
- Townsend, R.P. 1991 "Ion Exchange in Zeolites" İn: Introduction to Zeolite Science and Practice (H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen, editors). Elsevier, Amsterdam.
- Triebe, R.W. and Tezel, F.H., 1995, "Adsorpsiyon of Nitrogen and Carbonmonoxide on Clinoptilolite", The Can. Jn. of Chem. Eng., 73, October.

- Tsitsishvili, G.V. and Andronikoshvili, T.G., 1992, "Natural Zeolites" , P.1-291, Ellis Horwood, Newyork.
- Uğurlu, A. ve Pınar, A. 2004, "Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı", Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 28 (2).
- Vaughan, D.E.W., 1978, "Properties of Natural Zeolites, in: Natural Zeolites (Occurence, Properties, Use)", eds: L.B. Sand And F.A. Mumpton, pp. 353-371, Pergamon Press, New York.
- Webber, J. R. 1972, "Physicochemical Processes for Water Quality Control", Wiley-Interscience, 640p., USA.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., Mckay, G., 2004. "Adsorption of Acid Dyes On Chitosan –Equeilibrium Isotherm Analyses", Process Biochem.,39:693-702.
- Wu, F., Tseng, R., Juang, R., 1999, " Pore Structure and Adsorption Performence of the Activated Corbans Prepared from Plum Kernels", Elsevier Science B.V., B69, 287-302, Taiwan
- Wu, P. X., Z.W. Liao, H.F., Zhang and J.G. Guo, 2001, "Adsorption of Phenol on Inorganic-Organic Pillared Montmorillonite in Polluted Water", Enviroment International, 26,401-407.
- Yalçın, H., 1997, "Eosen Yaşlı Denizaltı Volkanizması ile İlişkili İç Kuzey Anadolu Zeolit Oluşumları", Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A- Yerbilimleri, 14, 43, 56.
- Yapar, S. and Yılmaz, M., 2004, "Removal of Penol by Using Montmorillonite, Clinoptilolite and Hydrotalcite" Adsorption, 10, 287-298.

Yılın, M and Akkoca, D., 2007, “Bigadiç Klinoptilolitik Tüfün Kimyası, Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Özelliklerine Farklı Asitlerin Etkilerinin İncelenmesi”, Fen ve Müh. Bil. Dergisi, Fırat Üniversitesi, 175- 184, Elazığ.

Yin-Xing, Z., Tuel A., Tearit Y.B., Naccache. 1992, “Synthesis of Gallosilicates- MTW-Type Structure Zeolites: Evidence of Ga- Substitued T atoms”, Zeolites 12, 138- 141.

Yücel, H. and Çulfaz, A., 1984, “Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları” Uygulamalı Araştırmalar Dergisi, 3 (10), 0-20.

İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

1. İnt. Kyn.1 [.http://netarazi.blogspot.com/2007/10/zeolitler.html](http://netarazi.blogspot.com/2007/10/zeolitler.html) 14.10.2008
2. İnt.Kyn.2 www.iza-sc.ethz.ch/iza.sc/Atlas/data/models/MFI/mod/html 10.06.2008
3. İnt. Kyn.3 www.istanbul.edu.tr/eng/cevre/dynamic/files/adsorpsiyon 14.09.2008
4. İnt.Kyn. 4 www.cem.yildiz.edu.tr/5-belgeler/ders_notlari 14.12.2008
- 5.İnt.Kyn.5 www.bilimselkonular.com/atiksular.html 10.09.2008

EKLER

Ek. 1 Örnek Freundlich Sabitlerinin Hesaplanması

2.5 ve 2.6 Freundlich Eşitlikleri kullanılarak;

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

$$\text{Log}q_e = \text{log}K_F + 1/n \text{ log}C_e$$

SDK3 için grafikten elde edilen denklemi incelersek;

$$y = 4,3042x - 1,144, \quad R^2 = 0,9831$$

$$4,304 = 1/n$$

$$n = 0,232$$

$$\text{log}K_F = -1,144$$

$$K_F = 0,0717 \text{ olur}$$

Buna göre Freundlich izoterm denklemi;

$C_o = 400 \text{ mg/L}$ ' de SDK3'e adsorplanan *m*- klorofenol miktarı (deneysel olarak bulunan)

$$C_e = 5,863 \text{ mg/L}$$

$$q_d = 157,655 \text{ mg/g}$$

400 mg/L ' de SDK3'e adsorplanan *m*- klorofenol miktarı (denkleme göre bulunan)

$$q_t = 0,0717 (C_e)^{4,304} \text{ şeklindedir.}$$

$$q_t = 0,0717 * (5,863)^{4,304}$$

$$q_t = 145,046 \text{ mg/g teorik olarak bulunan adsorplanan } m\text{-klorofenol miktarı}$$

Sonuçlar karşılaştırdığında $q_d = 157,655 \text{ mg/g}$, $q_t = 145,046 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur

($R^2 = 0,983$).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Songül Uçar

Doğum Yeri: Polatlı

Doğum Tarihi: 17.03.1972

Medeni Hali: Evli

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Polatlı Lisesi / Polatlı–Ankara (1986-1989).

Lisans: Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü, Ankara (1989-1994).

Poster ve Bildiriler

Uçar, S., Uçar, M., Evcin, A., Erçolak K., Alibeyli R., 2008, “Modifiye edilmiş klinoptilolit kullanılarak sulu ortamda bulunan fenol ve klorofenollerin uzaklaştırılması” (Ç.D.T 30) Bildiri Sunumu, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 26-29 Ağustos Malatya.

Uçar M, Evcin A., Uçar S., Erçolak K., Alibeyli R., 2008, “Modifiye Edilmiş Divriği (Sivas) Klinoptilnoliti Kullanılarak Sulu Ortamda Bulunan Fenol ve Nitrofenol Türevlerinin Uzaklaştırılması”, Poster sunumu, Ulusal Kimya Kongresi, Magosa- K.K.T.C.