

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL ZEOLİT (KLİNOPTİLOLİT) İLE BAKIR
ADSORPSİYONU**

Çevre Müh. Sema TOK

**FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (Y.T.Ü.)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER	2
2.1 Zeolitin Tarihçesi	2
2.2 Zeolitlerin Yapısı Ve Genel Özellikleri	3
2.3 Zeolitlerin Önemli Özellikleri.....	5
2.3.1 İyon Değişirme	5
2.3.2 Adsorbans	5
2.3.3 Dehidratasyon.....	6
2.4 Zeolitlerin Sınıflandırılması	6
2.4.1 Doğal Zeolitler.....	7
2.4.1.1. Klinoptilolit	9
2.4.2 Sentetik Zeolitler	10
2.5 Zeolit Kullanım Alanları	10
2.6 Dünya’da ve Türkiye’ de Zeolit Oluşumu ve Üretimi	15
3. AĞIR METALLER.....	18
3.1 Ağır Metal Kirliliği ve Sonuçları	18
3.2 Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	19
3.3 Bakırın Başlıca Kullanım Alanları ve Çevreye Etkileri.....	21
3.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	23
4. ADSORPSİYON.....	26
4.1 Adsorpsiyon Teorisi	26
4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	28
4.2.1 Sıcaklık	28
4.2.2 pH	29
4.2.3 Adsorbantın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı.....	29
4.2.4 Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat) Yapısı:	29
4.2.5 Çözünmüş Maddelerin Karışımı.....	29
4.2.6 Temas Süresi	30
4.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	30
4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	30
4.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	32
4.3.3 Temkin adsorpsiyon İzotermi.....	33
4.4 Adsorpsiyon Kinetiği	33
4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	36
5. BAKIR İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	38

6. DENEYSEL ÇALIŞMA	41
6.1 Kullanılan Malzemeler	41
6.1.1 Doğal Zeolit.....	41
6.1.2 Kullanılan Kimyasal	42
6.2 Deney Yöntemi	42
7. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	43
7.1 Adsorbant (zeolit) Miktarının Etkisi	43
7.2 pH' ın Etkisi	44
7.3 Giriş Bakır Konsantrasyonunun Ve Zamanın Etkisi.....	44
7.4 Sıcaklığın Etkisi	45
7.5 İzoterm Hesapları	46
7.6 Kinetik Hesapları.....	49
7.7 Termodinamik Hesaplar	53
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKÇA	57
ÖZGEÇMİŞ.....	62

SİMGE LİSTESİ

a_T	Adsorpsiyon kapasitesi Temkin izoterm sabiti (l/gr)
b	Langmuir sabiti (l/mg)
b_T	Adsorpsiyon ısısını ifade eden Temkin izotermi sabiti (J/mol)
C	Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığı
C_0	Giriş bakır konsantrasyonu (mg/l)
C_a	Adsorbantın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan bakır konsantrasyonu (mg/l)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
k_1	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika ⁻¹)
k_2	Ho, adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	Adsorpsiyon kapasitesi (l/gr)
k_{id}	Parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g min ^{1/2})
k_l	Adsorbantın adsorplanma kapasitesine bağlı olan langmuir izoterm sabiti (l/gr)
k_L	Adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan Langmuir izoterm sabiti (l/g)
M	Kullanılan adsorbant miktarı (gr)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
q_e	Denge halinde birim adsorbant üzerinde adsorplanan bakır miktarı (mg/gr)
Q_{max}	Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/gr)
q_t	t sürede adsorplanan bakır miktarı (mg/g)
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
R_L	Adsorpsiyon elverişliliği sabiti (boyutsuz)
T	Mutlak sıcaklık (K)
$t^{1/2}$	Süre (min ^{1/2})
V	Numune hacmi (ml)
α	Kemosorpsiyon hız sabiti (mg/gr.dak),
β	Yüzeysel kapsam, desorpsiyon sabiti (gr/mg),
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/mol K)

KISALTMA LİSTESİ

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
MTA	Maden Tetkik ve Arama
USEPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
EHCs	Çevresel Sağlık Kriterleri

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 SiO ₄ tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi	4
Şekil 2.2 Zeolit iskelet oluşumu (Öter, 2002)	5
Şekil 7.1 Zeolit miktarının bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi (T=298 K; Temas süresi=240 dk; C ₀ =25 mg/L; Karıştırma hızı= 200 rpm)	43
Şekil 7.2 pH' ın adsorpsiyona etkisi (Giriş bakır konsantrasyonu= 50 mg/l, Zeolit miktarı= 1,2 gr; T= 298 K; Karıştırma Hızı= 200 rpm).....	44
Şekil 7.3 Bakır konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Zeolit miktarı= 1,2 gr; T= 298 K; pH= 5,0; Karıştırma hızı= 200 rpm)	45
Şekil 7.4 Bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Zeolit miktarı= 1,2 gr; Temas süresi=120 dk; pH= 5,0, Karıştırma Hızı= 200 rpm,)	46
Şekil 7.5 Bakır adsorpsiyonu izoterm modelleri	47
Şekil 7.6 Kinetik Modellerin karşılaştırılması.....	50
Şekil 7.7 Denge konsantrasyonundaki lnk-1/T grafiği (Freundlich İzotermi, k _F).....	53

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri (Barrer,1978)	6
Çizelge 2.2 Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT ,1996).....	8
Çizelge 2.3 Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri (DPT, 2002)	17
Çizelge 3.1 Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri (Vikipedi)	20
Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar (İnanç, 2006)	27
Çizelge 4.2 R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri	32
Çizelge 6.1 Çalışmada kullanılan zeolitin kimyasal bileşenleri (Esen Dış Tic. A.ş)	41
Çizelge 7.1 Bakır adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri (Giriş bakır konsantrasyonu= 50 mg/l, Zeolit miktarı= 1,2 gr; Temas süresi=120 dk; pH= 5,0, Karıştırma Hızı= 200 rpm,)	49
Çizelge 7.2 Bakır adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri (Giriş bakır konsantrasyonu= 50 mg/l, Zeolit miktarı= 1,2 gr; Temas süresi=120 dk; pH= 5,0, Karıştırma Hızı= 200 rpm,)	52
Çizelge 7.3 Bakırın zeolit ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler	54

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında, yardımlarını, zamanını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen, çalışmalarımın her aşamasında değerli önerileri ve eleştirileri ile beni yönlendiren Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince laboratuvar çalışmalarımında desteklerini esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Arslan SARAL, Yrd.Doç.Dr Yaşar AVŞAR, Yrd.Doç.Dr M. Sinan BİLGİLİ ve Arş.Gör.Fatih İLHAN'a teşekkürlerimi arz ederim. Ölçümler sırasında Arş. Gör. Levent KUZU ve Arş. Gör. Harun A. KABUK'a, çalışmalarım sırasında da bilgilerini paylaşan Arş.Gör.Gamze VARANK'a ve Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümündeki hocalarıma da yardımları için teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarımın her aşamasında desteği ve yardımlarıyla yanımda olan arkadaşım Eda AKGÜL'e de teşekkür ederim.

Tezin deneysel kısmında kullandığımız zeoliti temin etmemize yardımcı olan ESEN Dış. Tic. Aş. Firmalarına teşekkürlerimi ise bir borç bilirim.

Ve son olarak da elbette ki aileme; varlık sebebim anne ve babama ve kardeşlerime de teşekkür ederim. Beni büyütüp bugünlere getirdikleri, destek ve yardımlarını hiç esirgemedikleri için onlara sonsuz şükran borçluyum. Bu sebeptendir ki, şimdiye kadar yaptığım ve bundan sonra da yapacağım her işin başarısında payları büyüktür.

Ağustos, 2009

Sema TOK

ÖZET

Bu çalışmada bakır (Cu^{+2}) içeren sentetik çözelti ile kesikli olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir.

Adsorbant olarak Manisa'da faaliyet gösteren Esen Dış. Tic. Aş.'den temin edilen klinoptilolit kullanılarak, ucuz ve kolay bulunur bir ülke kaynağını endüstriyel hale getirmek amaçlanmıştır. Kesikli deneysel çalışmada adsorpsiyon prosesini etkileyen çözelti konsantrasyonu, adsorbant dozu, çalkalama süresi, sıcaklık gibi faktörler ayrıntılı olarak incelenmiştir. 298 K (25°C), 308 K (35°C) ve 318 K (45°C) sıcaklıklarda zeolitin bakırı adsorplama kapasitesi sırayla; giriş konsantrasyonu 15 mg Cu^{+2}/l için 1,05 mg/gr, 1,18 mg/gr, 1,25 mg/gr; 25 mg Cu^{+2}/l için 1,42 mg/gr, 1,62 mg/gr, 1,83 mg/gr; 50 mg Cu^{+2}/l için 2,34 mg/gr, 2,63 mg/gr, 2,91 mg/gr; 75 mg Cu^{+2}/l için 3,30 mg/gr, 3,61 mg/gr, 3,93 mg/gr bulunmuştur. Sonuçlara göre, klinoptilolit maksimum bakırı adsorplama kapasitesi 3,93 mg/l' dir.

Bakır için iki parametrelili Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izotermi, Yaklaşık-birinci merteye, Yaklaşık-ikinci-merteye, Elovich ve Partikül içi difüzyon adsorpsiyon hız kinetikleri, ΔG - ΔH - ΔS değerleri ile adsorpsiyon termodinamikleri hesaplanmıştır.

İzoterm, kinetik ve termodinamik hesaplar için 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda giriş konsantrasyonu 50 mg Cu^{+2}/l olan numune ile elde edilen değerler kullanılmıştır. Langmuir izotermi için 298, 308, 318 K' de adsorpsiyon enerjisi (k_L) değerleri sırasıyla 0,4467 l/gr, 0,3807 l/gr, 0,4048 l/g iken Freundlich izotermi için adsorpsiyon kapasitesi (k_F) 1,123 l/gr, 1,282 l/gr, 1,444 l/gr' dir. Korelasyon katsayısı (R^2) Langmuir izotermi için 0,853 ile 0,9484; Freundlich izotermi için 0,93 ile 0,9910; Temkin izotermi için 0,8842 ile 0,9781 değerleri arasındadır. Kinetik hesapları sonucuna göre korelasyon katsayısı (R^2); Yaklaşık Birinci Merteye kinetiği için 0,962118 ile 0,98794; Yaklaşık İkinci Merteye kinetiği için 0,994566 ile 0,998442; Partikül içi difüzyon modeli için 0,980431 ile 0,989218; Elovich denklemi için 0,981404 ile 0,980202 değerleri arasında bulunmuştur. Sonuçlara göre, bakırın adsorpsiyon izotermi Freundlich izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin de Yaklaşık İkinci Merteye kinetiğine daha fazla uygun olduğu tespit edilmiştir.

ΔG değerleri 298, 308, 318 K sıcaklıkları için sırasıyla -0,28741 kJ/mol, -0,63614 kJ/mol ve -0,9714 kJ/mol iken ΔS değeri 0,034214 kJ/mol.K, ΔH değeri de 9,906267 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Klinoptilolit, Adsorpsiyon izotermi, Bakır giderimi, Adsorpsiyon Kinetikleri, Termodinamik Hesaplar

ABSTRACT

In this study, batch tests were carried out with synthetic solution for copper (Cu^{+2}). The clinoptilolite obtained from Esen Dış Tic. A.Ş. based in Manisa was used as adsorbent with the purpose of rendering an inexpensive and easy-to-obtain national source as a source for industry.

Factors that affect the adsorption process in batch experimental study, such as solution concentration, dose of adsorbent, agitation time, and heat, were examined in detail. Copper adsorption capacity of zeolite at 298 K (25°C), 308 K (35°C) ve 318 K (45°C) temperatures were found to be (each respectively) 1,05 mg/gr, 1,18 mg/gr, and 1,25 mg/gr for an inlet concentration of 15 mg Cu^{+2} /l; 1,42 mg/gr, 1,62 mg/gr, 1,83 mg/g for 25 mg Cu^{+2} /l; 2,34 mg/gr, 2,63 mg/gr, 2,91 mg/gr for 50 mg Cu^{+2} /l; and 3,30 mg/gr, 3,61 mg/gr, 3,93 mg/gr for 75 mg Cu^{+2} /l. According to the results, the maximum adsorption capacity of zeolit is 3,93 mg/l.

Two-parameter Freundlich, Langmuir and Temkin adsorption isotherms, False first order, False second order, Elovich and intra-Particle adsorption speed kinetics, and adsorption thermodynamics by ΔG - ΔH - ΔS values were calculated for copper.

Values that were obtained with a sample whose inlet concentration is 50 mg Cu^{+2} /l at 298, 308 and 318 K temperatures were used for isotherm, kinetic and thermodynamic calculations. While the adsorption energy (k_L) values at 298, 308, 318 K for the Langmuir isotherm are 0,4467 l/gr, 0,3807 l/gr, and 0,4048 l/gr; the adsorption capacity (k_F) for the Freundlich isotherm are 1,123 l/gr, 1,282 l/gr, and 1,444 l/gr, each respectively. The correlation coefficient (R^2) for the Langmuir isotherm is between 0,853 and 0,9484; for the Freundlich isotherm between 0,93 and 0,9910; and for the Temkin isotherm between 0,8842 and 0,9781. The correlation coefficient (R^2) according to the kinetic calculation results were found to be between the values of 0,962118 and 0,98794 for the Pseudo-first-order kinetics; between 0,994566 and 0,998442 for the Pseudo-second-order kinetics; between 0,980431 and 0,989218 for the Intra-particle diffusion model; and between 0,981404 and 0,980202 for the Elovich equation. According to the results, it was determined that the adsorption isotherm of copper is more suitable for the Freundlich isotherm and its adsorption kinetics is more suitable for the Pseudo-second-order kinetics.

While ΔG values for 298, 308, 318 K temperatures were calculated to be -0,28741 kJ/mol, -0,63614 kJ/mol and -0,9714 kJ/mol, respectively; ΔS value was calculated to be 0,034214 kJ/mol.K, and ΔH value was calculated to be 9,906267 kJ/mol.

Keywords: Clinoptilolite, Adsorption isotherms, Copper removal, Adsorption kinetics, Thermodynamic calculations

1. GİRİŞ

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

Çevredeki en önemli antropojenik ağır metal kaynakları; metal üretimi, boyalar, pil üretimi, metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi endüstrilerin proses ve atık sularıdır (Türkman vd, 2001).

Sudan ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli, en etkili ve uygun arıtma prosesi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon gaz, sıvı veya çözülmüş maddelerin bir adsorbantın yüzeyinde tutunması olayıdır. Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbantlar; killer, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir. Aktif karbon çok verimli bir adsorbant olmakla beraber, pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son zamanlarda ağır metal gideriminde aktif karbonun yerini ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyaller ve çeşitli endüstriyel yan ürünler almaktadır (Bilgin ve Baklaya, 2003). Ekonomik, doğal bir madde olan zeolit kuvvetli bir adsorbant olarak çok sayıda çalışmaya konu olmuştur. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi için yüksek iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. Net bir negatif yapısal yükü vardır (Bujnova ve Lesnyt.).

Bu çalışmada; endüstriyel atıksularda önemli bir kirletici olan bakır iyonunun zeolit ile giderimi incelenmiştir. Zeolitler ile bakır iyonu giderimi üzerine sıcaklık, giriş bakır konsantrasyonu, zeolit miktarı ve süre gibi parametrelerin etkisi araştırılmış, adsorpsiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek adsorpsiyon sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyonun entalpisi, entropisi ve enerji değişimi için termodinamik hesaplar yapılmıştır.

2. ZEOLİTLER

2.1 Zeolitın Tarihçesi

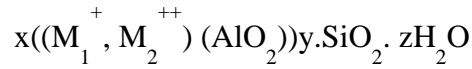
Zeolitler, 1756 yılında İsviçreli mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Bulduğu maddeyi ısıttığı zaman kaynamaya benzer bir olayla karşılaştığı için Cronstedt bu minerali Yunanca'da "kaynama" ve "taş" anlamına gelen "zeo" ve "lithos" kelimelerinden oluşan "zeolit" olarak adlandırmıştır. Zeolitlerin ne işe yarayacakları ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoff'un araştırmalarında ortaya çıkmıştır. Suyu uçurulmuş zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorbladıkları ancak büyük molekülleri içlerine kabul etmedikleri gözlenmiştir. Zeolitler, moleküllerin boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932'de Mc Bain tarafından "moleküler elek" olarak adlandırmışlardır. 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayırmaları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda 200 üzerinde yapay zeolit türü sentezlenmiştir. Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanı ve kendine has özellikleriyle birçok araştırmanın kaynağı olmuştur.

Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşın üretim maliyetlerinin pahalı olması, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide 3 Corporation yer bilimcileri tarafından, 1958 yılında ticari olarak kullanılabilir tortul kayalar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur.

Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikir birliği bulunmamaktadır. Ancak, D.W. Breck (1974) tarafından ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapılarına kombinasyonu temel alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır.

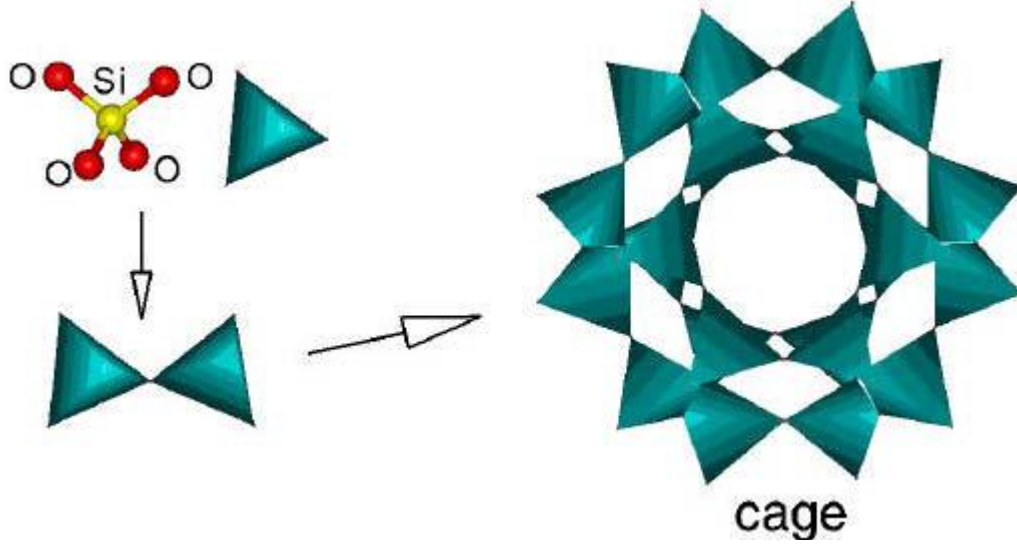
2.2 Zeolitlerin Yapısı Ve Genel Özellikleri

Tüm zeolitler $[\text{SiO}_4]_4^-$ ve $[\text{AlO}_4]_5^-$ koordinasyon poli ederlerinin (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali veya alkali metal iyonlarını değiştirilebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümino silikatlardır (Dyer and Wiley, 1988). Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M_1^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ gibi tek değerlikli bir katyon M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur. $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ mol oranı (y/z) zeolit türüne göre değişmektedir (Yücel, 1987).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerindendir. Dörtyüzlülerin merkezlerinde Si^{4+} veya Al^{3+} atomu ve köşelerinde oksijen atomu bulunmaktadır. Her O_2^- atomu komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir (Chon ve Woo, 1996). Şekil 2.1'de SiO_4 tetrahedralarının birleşmesinden oluşan zeolit kafes yapısı görülmektedir (Öter, 2002).

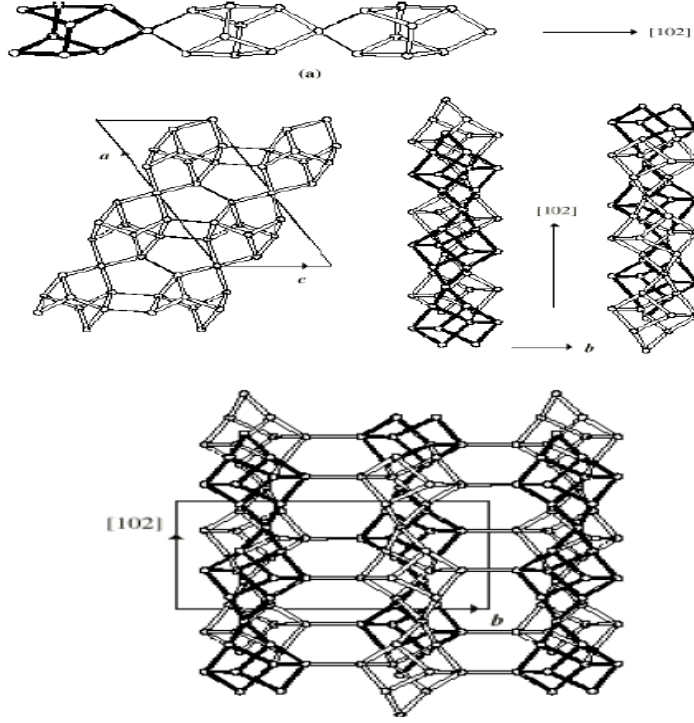


Şekil 2.1 SiO₄ tetrahidratlarından oluşan zeolit kafesi

Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu birincil yapı üniteleridir. Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı ikincil yapı üniteleri ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle çok yüzlüler (polieder) meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır (Şekil 2.2).

Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmalıdır.

Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı 4 şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir. Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir.



Şekil 2.2 Zeolit iskelet oluşumu (Öter, 2002)

2.3 Zeolitlerin Önemli Özellikleri

2.3.1 İyon Değişirme

Bu özellik zeolit bileşiminde silisyumdan daha fazla alüminyumun bulunması sonucu ortaya çıkmaktadır. +3 değerinde doğan yük eksikliği bileşime alkali ve /veya toprak alkalilerin girmesiyle dengelenmektedir. Bunlar da kristal yapıya zayıf şekilde bağlandığından, zeolit içinde bulunduğu çözeltilerdeki iyonlarla kolayca yer değiştirmektedir.

2.3.2 Adsorbans

Zeolitlerin adsorbanslık özelliği kurutma sonucu mikro boşluklarındaki suyun uzaklaştırılmasına bağlı olarak bazı gazların ve çözeltilerin buralarda tutulması şeklindedir. Genellikle 350–400 °C’ de ısıtılan zeolitler, kristal yapıları bozulmadan mikro kanallarındaki suyu kaybederler. Bu kanalların çapı çok küçük olduğundan molekül yapıları o oranda küçük olan gaz ve çözeltileri bünyelerine alabilirler. Bu özellikleri nedeniyle zeolitlere moleküler elekte denilmektedir. Bu özelliğinden yararlanılacak zeolitlerin bir gramında birkaç yüz metrekare gözenek yüzeyi vardır. Kuru ağırlıklarının % 30’u kadar gaz veya sıvıyı absorplayabilirler.

2.3.3 Dehidratasyon

Isıtıldıktan sonra orijinal kristal yapının korunması zeolitler için önemlidir. Hölandit, lamontit, natrolit ve stilbit türü zeolitler 300° C'ye kadar ısıtıldıklarında bünyeleri bozulur ve kristallerinin ilksel yapıları bozulur. Bünyeyi terk eden su bir daha dönemez. Bu tür zeolitler ancak bu derecenin altında dehidratasyon işlemlerinde kullanılabilirler. Dehidratasyon değerleri düşüktür. Yapay olanlar da dahil diğer zeolitler 700 - 800 °C'ye kadar ısıtıldıklarında bile iç yapı ve orijinal kristal düzenlerini korurlar ve kullanılmaya devam ederler. Dehidratasyon değerleri yüksektir.

2.4 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri Çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri (Barrer,1978)

Zeolit Türleri	Gözenek	Si/Al Oranı
Doğal Zeolitler	Açıklığı (Å)	
Mordenit	6,7x7,0	4,1-5
Şabazit	3,6x3,7	1,6-3
Eriyonit	3,6x5,2	2,9-5,25
Klinoptilolit	4,4x7,2,4,1x4,7	4,25-5,25
Yapay Zeolitler		
KA	3,0	1
NaA	4,0	1
CaA	5,0	1
X	7,4	1-1,5
Y	7,4	1,3-3
ZSM-5	5,4x5,6	15

2.4.1 Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, değişik türde jeolojik yapılarda ve kayaçlarda oluşmakta ve özellikle volkanik bölgelerde, bunun yanı sıra tortul kayaçlarda bulunmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Zeolitler 2 nm'den daha küçük gözenek boyutuna sahip mikro gözenekli yapılardır. Mikroyapılar boyutlarına göre 0,7 nm'den daha küçük olanlar ultramikroyapılar ve 0,7-2 nm aralığında olanlar ise süper mikro gözenekler olarak sınıflandırılmaktadır (Hern vd., 2000).

Tuzluluk, pH, suda çözünmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında mineral içeriğini etkilemektedir.

Doğal zeolitlerin özellikleri Çizelge 2.2 ' de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT ,1996)

Zeolit	Si/Al	Halka çeşidi	Halka boyu Å	Esas sorpsiyon alanı	Porozite [%]	Isıl kararlılık	Iyon değişirme kapasitesi [meq/g]	Özgül ağırlık [g/cm ³]	pH karar limiti
Analsim	2	6	2,8	Kanal	18	Yüksek	4,54	2,24–2,29	-5
Şabazit	1,4–2,8	8	4,1x3,7	Boşluk	20	Yüksek	3,84	2,05–2,10	-4
Klinoptilolit	2,7–5,3	10	7,9x3,5	Kanal	34	Yüksek	2,16	2,15–2,25	<2
Eriyonit	3–4	8	4,2x3,6	Boşluk	35	Yüksek	3,12	2,02–2,08	-3
Ferrierit	3,2–6,2	10	5,4x3,2	Kanal	28	Yüksek	2,33	2,18–2,20	<2
Mordenit	4,4–5,5	12	7x6,7	Kanal	28	Yüksek	2,29	2,12–2,15	<2
Filipsit	1,3–2,9	8	4,2x4,4	Kanal	31	Orta	3,31	2,15–2,20	-4

İlk çağlardan beri doğal zeolitler yapı malzemesi olarak kullanılmışlardır. Doğal zeolitlerin sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması özelliğiyle avantajları vardır. Doğal zeolitler yapay zeolitlere göre oldukça ucuzdur. Ancak bu zeolitler istenilen saflık ve gözenek çapında olmaması ve aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmamıştır. Bu nedenle dünya pazarında yapay zeolit kullanımına yönelenmiştir. Son yıllarda ise doğal zeolitlerin kullanım alanları endüstriyel kullanımda giderek artmıştır. Doğal zeolitlerin kullanımı, kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlarda olmak üzere çok geniştir.

Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit bulunmuştur. Doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan minareler analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, ferionit, höylandit, mordenit, filipsittir.

2.4.1.1. Klinoptilolit

$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30}24\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)]_{30}24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan klinoptilolitin kristal sistemi monoklinik ve ısıya dayanıklıdır (Breck, 1974; Haggerty vd., 1994). 700 °C 'ye kadar kristal yapısını korur. Silika bakımından zengin bir doğal zeolit türüdür. Si/Al mol oranı 0,425/5,25' dir. Asitle işleme sokularak moleküler elekleri hazırlanabilir. Aside karşı dayanıklı bir zeolittir. Kristal boşluğu %39' dur.

SO_2 , H_2S ve CO_2 gibi gazların tutulmasında, havanın oksijence zenginleştirilmesinde, kurutma ve saflaştırma teknolojisinde, radyoaktif izotopların tutulmasında klinoptilolit kullanılır.

Doğal klinoptilolit ve hölandit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir. Bu zeolitlerin X ışını diyagramları hemen hemen birbirlerinin aynısı olduğundan bu metot ile ayırt edilmeleri imkansızdır. Klinoptilolit silika bakımından hölandite göre daha zengindir ve ısıya karşı daha dayanıklıdır. Hölandit ısıtıldığında 230 °C 'de Hölandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte 350 °C 'de tamamen amorflaşmaktadır. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karşı dayanıklılık deneyleri gerekmektedir. Klinoptilolitin gözenek ve boşluklarında katyon yanında su molekülleri bulunmaktadır. Knowlton ve çalışma arkadaşları (1981) klinoptilolitin gözeneklerinde bulunan su molekülü tanımlamışlardır. Bunlar dış su, zayıf bağlanmış zolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik su olarak gruplandırılmıştır. Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdan ısı etkisi

ile 75 °C sıcaklıkta ayrılabilir. Diğer su molekölü tiplerinin ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su molekölü konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir. Sıkı bağlanmış zeolitik su molekölleri kristal yapıyı 271 °C sıcaklıkta, zayıf bağlanmış su molekölleri ise 171 °C sıcaklıkta terk etmektedir.

Doğada en yaygın bulunan zeolit minerallerinden biri olan klinoptilolit kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tip sistemlerde klinoptilolitin yanı sıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camsı malzeme ve analsimde oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Derinliğin artması ile tuzluluk artacağından farklı minerallerde oluşabilmektedir. Bu tip sistemlerin kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camsı malzeme montmorillonit, klinoptilolit, riyolitik volkanik camların yüksek basınç altına dönüşmesi sonucunda oluşmaktadır.

2.4.2 Sentetik Zeolitler

İlk sentetik zeolit üretimi çalışmaları 1949'da Union Carvide şirketinin Linde bölümü laboratuvarında başlamıştır. Havadaki oksijeni ve azotu ayırabilen Şabazit zeolitini sentetik olarak yapmayı amaçlarken sentezlenen zeolit şabazitten çok daha iyi moleköler elek ve adsorpsiyon özelliği olan Linde A tipi zeolit idi (Mumpton, 1978).

Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler.

Zeolitlerin bileşimi, iç boşluk ve kanalların yapısı, katyon değiştirme özelliği, büyüklüğü, 12 çevre koşullarında yapısının kararlılığı ve yapı bozukluğu gibi faktörler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sentetik zeolitlerin adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirici özelliklerine göre kullanım alanları daha çok sanayide olmaktadır.

2.5 Zeolit Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleköler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma,

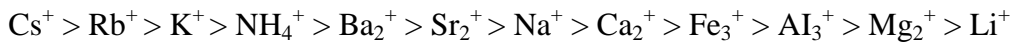
hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları; kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

Kirlilik Kontrolü: Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır (Orhun, 1997)

Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi: Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır (DPT, 2002).

Atıksuların Temizlenmesi: Şehir ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yer altı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse de kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{++}) zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. Klinoptilolit katyon iyonları giderme verimleri sırasıyla aşağıdaki gibi bulunmuştur (Ames, 1960).



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

Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi: Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, geliştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0,5 gr/cm³ ve yağ adsorblama kapasitesi 0,97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır (DPT, 1996).

Oksijen Üretimi: Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle, şabazit de kullanıldığı görülmektedir (Falamaki, 2004).

Çöp Depolama Alanları: Düzenli çöp depolama alanlarının en önemli noktası zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için genelde geçirgenliği az olan killer kullanılmaktadır. Killerin zamanla şişerek jelleşmeleri ve asit ortamlardan etkilenmeleri nedeniyle problemler yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar bentonit türü killerle klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığı hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak ayrıca filtre görevi görmektedir (Pınar, 2002).

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

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

Doğal Gazların Saflaştırılması: Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO₂ 'in uzaklaştırılmasında kullanılır.

Güneş Enerjisinden Faydalanma: Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük

yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğere bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değıştirici olarak kullanılması mümkün görölmektedir.

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

Tarım ve Hayvancılık: Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğindeki asitliği kontrol etmek, volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

Gübreleme ve Toprak Hazırlanması: Doğal zeolitler, yüksek iyon değıştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliğı nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlenmektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantar hastalıklarının da önüne geçtiğı belirlenmiştir (Ateş, 2006).

Tarımsal Mücadele: Doğal zeolitlerden iyon değıştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

Toprak Kirliliğinin Kontrolü: Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değıştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb, Cd, Zn, Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S⁹⁰ miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır. (Leppert, 1990)

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

Organik Atıkların Arıtılması: Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok daha kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır (Ateş, 2006).

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

Maden Yataklarının Aranması: Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kum taşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit ve hōlanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir.

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

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

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

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

Boyutlandırılmış Taş: Zeolitik tüfler düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı ve sağlam yapıdadırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar.

Birçok ülkede uzun yıllar bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır.

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolitin florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.

Klinoptilolitler Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır.

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

2.6 Dünya'da ve Türkiye' de Zeolit Oluşumu ve Üretimi

Dünyanın belli başlı zeolit üreticisi ülkeleri Küba, A.B.D, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan, Japonya'dır. Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına karşın ilk kez 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı

sahadır (DPT, 1996). Bu bölgede 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir.

Dünyada zeolit üretimi yaklaşık 40 seneden beri yapılmaktadır. Ülkemiz ve dünyadaki zeolit üretim yöntemleri genelde aynıdır. Üretimi yapılan yatakların hepsi yatay tabakalı olduğundan ocak üretimleri açık işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Ocaktan alınan ham cevher kırma-eleme ünitelerinde kırılıp sınıflandırılmaktadır. Ülkemizdeki ve dünyadaki üretim teknolojileri arasında tek fark tesis büyüklükleri ve ülkemizdeki tesislerde halen kurutma üniteleri olmamasıdır.

Zeolit üretimi ham cevherin doğadan çıkarılıp yalnızca kırma-kurutma ve eleme ile değişik boylarda arza sunulmasından ibarettir ve üretime herhangi bir hammadde girdisi yoktur. Üretim girdisi olarak; akaryakıt, elektrik ve iş gücü değerlendirilebilir.

Zeolit minerallerinin değişik türleri vardır. Bazıları eriyonit ve mordenit gibi lifsi, çubuksu ve iğnemsî yapılıdır ve akciğer zarında kanser yapıcı mezotelyome hastalığına neden olurlar. Orta Anadolu ve Ege bölgelerinde bu tür zeolit oluşumlarına rastlanmıştır. Ülkemizin doğal zeolit yatakları mineral türleri ile birlikte Çizelge 2.3'de verilmektedir (DPT, 2002).

Çizelge 2.3 Yörelere göre Türkiye’deki zeolit minerali bileşimleri (DPT, 2002)

YÖRELER	MİNERAL BİLEŞİMLER
Sandıklı, Afyon	Holandit, Mikrolin, Kuvarts, Klinoptilolit, Kalsit
Yağmurlu, Manisa	Holandit, Mikrolin, Şabazit, Klinoptilolit, Eriyonit, Mordenit
İzmir, Urla	Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Manisa, Gördes	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Gediz, Kütahya	Klinoptilolit
Kütahya- Şaphane	Analsim
Emet, Kütahya	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit, Analsim
Kalecik, Ankara	Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Mordenit
Karamürsel-Yalova	Wairakit, Şabazit, Klinoptilolit, Analsim
Bey pazarı, Ankara	Klinoptilolit, Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim
Foça, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Şabazit
Çeşme, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Mikroclin

3. AĞIR METALLER

3.1 Ağır Metal Kirliliği ve Sonuçları

Nüfustaki hızlı artış ile enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, aşırı tüketim ve teknolojik ilerlemeler hızla gelişmekte olup çevre kirliliği sorununu önemli derecede arttırmıştır. Teknolojik gelişmeler, sorunların çözülmesinde önemli role sahip, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken aynı zamanda da oldukça farklı atıklar oluşmaktadır. Mevcut arıtım prosesleri, bu tür atıkların arıtmaları için yeterli düzeyde olmayıp, uygun ve yeterli bir arıtım ilgili endüstri kuruluşlarına ek bir maliyet getirmektedir. Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atıksularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir.

Bundan dolayı, günümüzde birçok endüstri kuruluşlarının önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden düşük maliyetli, pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım proseslerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Uygun ve yeterli bir arıtım yapılmaması durumunda bu tür atıkların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça tehlikeli olmaktadır.

Kimyasal yönden suların kirliliği organik veya inorganik olabilir. İnorganik kirlilik organik kirliliğe göre daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendi kendini temizleme imkanı yoktur, seyrelme ve çökme olmadığı sürece çok tehlikeli boyutlara ulaşabilir. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOİ değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici özelliğe sahip olup kendi kendine temizleme veya arıtılmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Bahadır, 2005). Özellikle biyolojik arıtım proseslerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb) için de çok küçük miktarlarda bile toksik etki yaparak arıtım sistemini durdurabilirler (Donat vd., 2005)

Ayrıca, ağır metaller canlı bünyesinde birikim yaparak besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçer, belli sınırın üzerinde toksik etki gösterir, hem canlı sistemini hem de çevre sağlığını olumsuz yönde etkiler.

Metal kirliliği içeren atıksuları; başlıca maden işletmelerinden (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrilerinden (demir, çelik, bakır, çinko, krom vb) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik-elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrilerinden ileri gelmektedir. Bu karakterdeki atıksuların arıtımında başarıyla kullanılacak fiziksel-kimyasal yöntemler bulunmakla birlikte arıtım proseslerinin zorluklar içermesi, karmaşık oluşu, yüksek maliyetli ve arıtım verimliliğinin düşük olması nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilmemektedir (Cihangir, 1995).

3.2 Bakırın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Bakır, kırmızımsıtrak renkte, kolayca dövülüp işlenebilen bir madendir. Soğuk iken dahi dövülüp biçim verilebilen bakırdan, M.Ö. 3700 de tunç yapılmaya başlanmıştır. Aktif metal olmadığı için tabiatta serbest olarak da bulunur. İletkenlik bakımından gümüşten sonra ve alüminyumdan önce gelir. Bu yönüyle elektrik sanayisinde ve mutfak eşyaları imalatında kullanılır. İnsan vücudunda 150 mg kadar bakır vardır. Özellikle kan, dalak, pankreas, böbrek, beyin ve karaciğer gibi organlarla plasmada bulunur.

Bakır üretici başlıca ülkeler; Şili, A.B.D., Zambia, Kanada, Kinshasa (Kongo), Güney Afrika Cumhuriyeti, Avusturalya, Peru, Filipinler, Yugoslavya, Zaire ve Japonya'dır (Ethem, 2004). Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri (Vikipedi)

Kimyasal Özellikleri	
Sembölü	Cu
Atom numarası	29
Atom ağırlığı, g/mol	63,57
Değerliği	I ve II
Yörüngelerdeki elektron sayısı	2-8-18-1
Fiziksel Özellikleri	
Yoğunluğu, g/cm ³	8,02 - 8,96
Ergime noktası, °C	1083 - 1084
Kaynama noktası, °C	2562
Ergime ısısı, kJ/mol	43
Isı kapasitesi, J/(mol.K)(25°C için)	24,440
Kristal yapısı	Kübik
Elektronegatifliği, Pauling ölçeği	1,90
Yükseltgenme seviyeleri,	(2+), (1+)
İyonlaşma enerjisi, kJ/mol	745,5
Sertlik, Mohs	3,0
Isıl iletkenlik, W/(m-K)	401

3.3 Bakırın Başlıca Kullanım Alanları ve Çevreye Etkileri

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latincesinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra Cuprum) almıştır. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan' da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile arttırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton civarındadır (DPT, 2001).

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vd.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Kartal vd.). Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından "Atmofil" (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır "Lithofil" (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir.

Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1' i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökelir (Kartal vd.). Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5 to 50 ng/m³ iken endüstriyel kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/litre'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük sınırındaki azalma sonucu suların dibinde çökelir ve doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16–5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2–740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2–250 mg/kg) seviyelerindedir (EHCs 200).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır (Kartal vd.). Örneğin, % 1–20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm

tarımında fungusit olarak kullanılır. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir.

Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1–2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7–5,0 mg/kg' a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3–19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200–400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır [EHCs 200).

Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkin insanlarda ortama 50–120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir (Kartal, vd)

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir (Mertz, 1987). Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LDLo, 100 mg/kg' dır, ancak 600 mg/kg' a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için MAK ve TLV değerleri 1 mg/m³'dür.

Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (Habashi, 1997).

3.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımı, temelde kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanır. Çöktürmede başlıca üç tür yöntem kullanılır (Alp, 2007).

İndirgeme-çökeltme yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal çökebilen bir şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve istenilen metal ortamdaki ayrılma olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır.

Yükseltgeme-çökeltme yöntemi: Bu yöntemle indirgenmiş metal kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır: Bu basamaklar; havalandırma, sedimantasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra, bir filtre ile yükseltgenmiş metal sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılır.

Nötralizasyon-çökeltme yöntemi: Bakır, çinko, nikel, demir, krom, içeren atıksularda nötralizasyonla bu metaller nötralize edilerek çökeltir ve ortamdaki uzaklaştırılır

Bunların dışında atıksulardaki ağır metallerin giderimine yönelik kullanılan genel arıtma prosesleri;

- Adsorpsiyon
- İyon değişimi
- Kimyasal çöktürme
- Ultrafiltrasyon
- Elektrodializ
- Ters-osmos
- Emülsiyon sıvı membran ayırma yöntemleridir.

Adsorpsiyon işlemi, klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir madde (adsorbant) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır.

İyon Değişirme Metodu: Özel durumlarda endüstriyel atıksu arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında kullanılan bir ileri arıtma metodudur. Sistemin prensibi, su veya atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulmasıdır. İyon değişimi sağlayan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddelerdir. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoğunlukla anyon ve katyon değiştiriciler ayrı ayrı kullanılırlar. Suların bulanık olması ve kolloid içermesi, reçinenin aktif yüzeyini azalttığı için sakıncalıdır (Oymak, 2008).

Kimyasal çöktürme: Çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökmeyi kolaylaştırma işlemidir. Çöktürme temel olarak ilave edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesiyle gerçekleşir. Bazı durumlarda kimyasal madde ilavesi, atıksudaki çözünmüş madde konsantrasyonunun artmasına neden olabilir bu sebeple kimyasal çöktürme atıksu özellikleri mevsimsel değişimler gösterirse, orta derecede bir arıtma gerektiğinde veya çökeltim işlemi kolaylaştırmak ya da iyileştirmek için uygulanır. Ayrıca ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir. Alıcı ortamın özelliğine bağlı olarak çıkış suyunda özel fosfor giderimi gerektiğinde, kimyasal çöktürme iyi bir çözüm niteliğindedir. Kimyasal çöktürmede kullanılan bazı kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$, ve polielektrolitlerdir (Temelli, 2005).

Ultrafiltrasyon sistemleri: çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran proseslerdir. Bu sistemleri ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik daha düşük basınç sürüklemeli (genellikle 1034 kN/m^2 'nin altında) olmalıdır. Ultrafiltrasyon normal olarak kolloidal maddeleri ve molekül ağırlığı 5000'in üzerindeki büyük molekülleri uzaklaştırmak için kullanılır. Sulardaki yağları ve renkli kolloidlerden bulanıklığı uzaklaştırma işlemleri ultrafiltrasyon uygulamalarındandır. Ultrafiltrasyon ayrıca fosfor uzaklaştırma işlemleri için de tavsiye edilmektedir.

Elektrodializ: Bu proseste yarı geçirgen iyon-seçici membranlar kullanarak bir çözeltinin iyonik bileşenleri ayrılır. İki elektrot arasına bir elektrik potansiyelinin uygulanması, çözeltiden bir elektrik akımının geçmesine neden olur, bu da katyonların negatif elektroda, anyonların

pozitif elektroda göçmesini sağlar. Katyon ve anyon geçirici membranların değişik aralıklarda bırakılmasından dolayı, yoğunlaştırılmış ve seyreltik tuz hücreleri oluşur. Bu proses sürekli veya kesikli olarak çalıştırılabilir. Üniteler gerekli hidrolik kapasiteyi sağlamak için paralel olarak veya istenilen derecede demineralizasyonu sağlamak için seri olarak ayarlanabilir. Membranları sürekli olarak yıkamak için yükleme hacminin yaklaşık %10'u kadar işlem görmüş su gereklidir. Her bir membranın her iki tarafındaki akış oranı ve basıncı yaklaşık olarak eşitlemek için konsantre atıksuyun bir kısmı geri gönderilir. Düşük bir pH derecesinde sabit tutmak için atıksuya konsantre sülfürik asit katılır. Düşük çözünürlüğe sahip tuzların membran yüzeyinde kimyasal olarak çökmesi ve atıksu arıtma ünitesi çıkış sularında kalan kolloidal organik maddelerin membranı tıkaması elektrodializ prosesinin en önemli problemlerindendir. Membran kirlenmesini azaltmak için kimyasal çöktürme ve bazı multimedya filtrasyonların yanında aktifkarbon ön arıtması da gerekli olabilir.

Ters osmoz: Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir. Membran ve diğer ekipmanlar işletme basıncını atmosferik basınçtan 6900 kN/m^2 'ye kadar değiştirir. Ters osmoz çözünmüş organikleri daha az seçici olarak uzaklaştıran diğer demineralizasyon tekniklerinden daha avantajlıdır. Ters osmoz'un en önemli dezavantajı ise yüksek fiyatı ve evsel atıksu arıtımında deneyimlerin sınırlı olmasıdır.

Ters osmoz üniteleri uygun hidrolik kapasiteyi sağlamak amacıyla paralel veya istenen derecedeki demineralizasyonu sağlamak amacıyla seri olarak ayarlanabilir. Ters osmoz ünitesinden etkili bir şekilde verim almak için yükleme çözeltisi çok yüksek kalitede olmalıdır, aksi takdirde ünitenin membran elemanları yükleme çözeltisindeki kolloidal maddelerle kirlenebilir. Multimedya filtrasyon ve ultrafiltrasyon gibi ön arıtmalar genellikle gereklidir. Membran akışını yenilemek için bu elemanların düzenli olarak (yaklaşık ayda bir kere) kimyasal olarak temizlenmesi gerekir.

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma işlemi üç fazdan oluşan bir yöntemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır. Bir ELM sistemi, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır. Bu yöntemde kirleticilerin giderimi yanında konsantre edilmesi de mümkün olmaktadır (Bahadır, 2005).

4. ADSORPSİYON

4.1 Adsorpsiyon Teorisi

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye adsorbant denilmektedir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir.

Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır;

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)
- Biyolojik

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya “Van Der Walls” kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbantın yüzeyinde birikir ve gevşek tabakalar oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

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

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

kcal/mol'den daha yüksek veya daha düşük değerlerde de olabilir (Ateş, 2006). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar (İnanç, 2006)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbant	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler	Çözünmüş maddeler
	Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek (reaksiyon ısısına uygun)
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (düşük E)	Aktif olmayan, düşük E Aktif olan, yüksek E
Desorpsiyon Hızı	Yüksekçe geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbant yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Biyolojik Adsorpsiyon, biyolojik sistemler tarafından metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması biyosorpsiyon (biyolojik uzaklaştırma) olarak tanımlanır. Mikroorganizmaların biyosorbent olarak ağır metal gideriminde kullanımı, yüksek performans ve düşük sorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir. Biyosorpsiyon metodunda, mikroorganizmaları canlı veya ölü; tutulmuş veya serbest olarak kullanmak mümkündür. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu genel olarak; adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleks oluşumu, mikro çökelme, indirgenme, metilasyon, çözünürlük, biyoakümülyasyon olaylarını ihtiva etmekte olup, hızlı ve tersine döndürülebilir bir olaydır (Doğan, 2005).

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya

iyon değişimidir. İkinci basamak ise metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir.

Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktive edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmaların adsorbent olarak kullanılması son yılların en çok araştırılan konularındandır. Ayrıca uçucu kül, esitli silikatlar, atık aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar da (odun talaşı, pirinç kabağu, pancar küspesi, vb.) ağır metal kirliliğinin gideriminde araştırılan yeni adsorbantlardır (Alp, 2007).

Adsorpsiyon; makro transport, mikro transport ve sorpsiyon olmak üzere üç aşamada gerçekleşir. Ayrıca bu aşamalar sırasıyla “film difüzyonu”, “gözenek difüzyonu”, ve “kılcal yapı boşluklarına adsorpsiyon” olarak isimlendirilir. Difüzyon etkisiyle suda çözünmüş maddenin sıvı-katı keşişim yüzeyine hareketi makro transport aşamasıdır. Mikro transport çözünmüş maddenin (adsorbatın) mikro veya daha küçük açıklıklarına hareketidir. Sorpsiyon ise anorganik veya organik maddelerin adsorbantın yüzeyine yerleşmesidir.

4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

- a. Sıcaklık
- b. pH
- c. Adsorbantın yapısı, yüzey alanı ve miktarı
- d. Adsorplanacak maddenin yapısı
- e. Çözünmüş maddelerin karışımı
- f. Temas süresi
- g. alkalama hızı

4.2.1 Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon prosesine etki eden en önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklık zelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki etmektedir. Artan sıcaklıklarda adsorbantın por çapı genişlediğinden daha fazla yüzey oluşur ve adsorpsiyon artar

(Önal vd., 2006). Endotermik sistemlerde sıcaklık artışına paralel olarak adsorpsiyon veriminde artış kaydedilirken, egzotermik sistemlerde ise verim azalması gerçekleşmektedir (Bouزيد vd., 2008).

4.2.2 pH

Çözünmüş maddenin pH' ısı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerinin belirlediğinden adsorbant yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetini değiştiren bir etki yapmaktadır. Düşük pH değerlerinde çözeltilerde daha fazla pozitif yüklü proton bulunması negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü adsorbant yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmaktadır (Özcan vd., 2006).

4.2.3 Adsorbantın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı

Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbantın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun hızı ve verimi üzerinde etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon prosesi üzerinde; özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri önemli etkiye sahiptir. Zeolitin partikül büyüklüğü adsorpsiyon hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğü için adsorpsiyon verimi de artarken, partikül çapı büyüdükçe verim azalmaktadır (Donat vd., 2005).

4.2.4 Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat) Yapısı:

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığıyla ilişkilidir, molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bunun gözenek difüzyonu üzerine etkisi önemlidir.

Bir maddenin adsorplanma verimi molekülün kimyasal yapısına da bağlıdır. Dallonmuş zincirler düz zincirlerden daha az adsorplanır (Weber, 1972).

4.2.5 Çözünmüş Maddelerin Karışımı

Her türlü atıksuyun çözünmüş madde içerikleri, molekül yapıları, çözelti yoğunluk dağılımları farklılık gösterir, dolayısıyla adsorpsiyon davranışları da buna bağlı olarak farklıdır. Çözünmüş maddeler arasındaki adsorbe olma farklılığı, atıksuda ki bir maddenin daha iyi tutunurken

diğerlerinin tutunamamasına ya da tek başına çözünmüş iken tutunduğundan daha iyi bir verime ulaşmasına neden olabilir. Karışım halinde ki maddelerden her birinin adsorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından diğerleri ile yarışmaktadır(Weber,1972).

4.2.6 Temas Süresi

Adsorbant ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe azalır. Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir (Saygideger vd., 2005).

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbantlar bulmaya çalışmaktadırlar.

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

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Bakırın zeolit ile adsorpsiyonu için kullanılan izoterm; Freundlich, Langmuir ve Temkin denklemleridir.

4.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,

- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahiptir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz (Şahan, 2007).

Langmuir eşitliği şu şekilde (4.1) gösterilmektedir:

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (4.1)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (4.2)$$

Langmuir eşitliğini Eşitlik 4.3' teki gibi lineer formda yazacak olursak;

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) C_e \quad (4.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

K_L : Adsorbantın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/gr)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

Q_{\max} : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/gr)

Burada C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Q_{\max} (K_L/a_L) tek tabanlı adsorbant kapasitesini göstermekle birlikte adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasının geçerli olduğu durumlarda C_e çok küçüktür. O zaman;

$$q_e = K_L C_e \quad (4.4)$$

şeklinde olur.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L değerleri ve izoterm tipleri Çizelge 4.2 'de verilmiştir (Mall vd., 2005).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (4.5)$$

k_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltilerdeki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 4.2 R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri

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

4.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklemden oluşmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorbant yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılmış, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez.

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eşitlik 4.6' yı türetmiştir;

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.6)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilerde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

K_f : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/gr)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde Eşitlik 4.6' nın her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.7)$$

Log q_e ' nin log C_e ' ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur.

Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_f ' yi ve eğimi de $1/n$ ' i verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Han v.d, 2009).

4.3.3 Temkin adsorpsiyon İzotermi

Temkin izotermi, adsorbant ve adsorbat arasındaki etkileşim nedeniyle adsorpsiyon ısısının lineer azalması göz önünde bulundurularak türetilmiştir (Vijayaraghavan vd., 2006). Temkin izoterminin denklemi Eşitlik 4.8' de gösterilmiştir:

$$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T} \quad (4.8)$$

Burada;

b_T ; Adsorpsiyon ısısını ifade eden Temkin izotermi sabiti ((J/mol),

a_T ; Adsorpsiyon kapasitesi sabiti, (L/gr),

R ; Gaz sabiti (8.314 J/mol K),

T ; Mutlak sıcaklık (K).

4.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbant-adsorbat temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorbant tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbantı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbantın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbantın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbantın adsorbantın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbantın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar süreçte hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (Ateş, 2006). Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (4.9)$$

Bu eşitliği (4.9) deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin $t=f$ için ekstrapolasyonunu hesaplanarak q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

Yaklaşık ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği, Ho eşitliği:

$$t / q_t = [1 / k_2 q_e^2] + (1 / q_e) t \quad (4.10)$$

k_1 = Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 = Ho, adsorpsiyon hız sabiti (gr/mg.dakika)

q_e = Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

q_t = t sürede adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

$\log (q_e - q_t)$ değerlerinin t ve t / q_t nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Önal vd., 2006).

Difüzyon mekanizması 1. ve 2. derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır.

Parçacık içi difüzyonun olabilirliği Eşitlik 4.11 ile anlaşılabilir:

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4.11)$$

C = Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ifadesidir. C ne kadar büyürse, sınır tabakasının etkisi de o kadar büyük olur.

k_{id} = Parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g min^{1/2})

$t^{1/2}$ = Süre (min^{1/2})

q_t = t sürede adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g).

Difüzyonun yürütücü kuvveti, adsorpsiyon sürecinde oldukça önemlidir. Yürütücü kuvvetin büyüklüğü genelde çözeltideki boyar madde konsantrasyonu ile değişir. Konsantrasyon ne kadar artarsa, yürütücü kuvvet de o kadar artar, bu da difüzyon oranının artması anlamına gelir. q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu lineer korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu veya enstantane adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür yani parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlar (Önal vd., 2006).

Elovich Denklemi, kimyasal adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için kullanılır (Chin Wuvd., 2009). Elovich kinetik modeli Eşitlik 4.12 kullanılarak hesaplanır.

$$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln t \quad (4.12)$$

Bu eşitlikte;

α ; Kemosorpsiyon hız sabiti (mg/gr.dak),

β ; Yüzeysel kapsam, desorpsiyon sabiti (gr/mg),

q_t ; t anında adsorplanan madde miktarı (mg/gr)' dır.

q_t değerlerinin $\ln(t)$ değerine karşı grafiğe konulmalarıyla Elovich sabitlerinin (α ve β) değerleri bulunur.

4.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” yani sıcaklık ve “dynamic” yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler.

ΔH değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler. “Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder.

Kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani ΔG negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG sıfırdır. ΔG 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu durum reaksiyonun zıt yönde ilerlediğini gösterir.

Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (ΔH)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (ΔG)” ve kullanılmayan enerji de “entropi (ΔS)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.13)$$

ΔG = Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH = Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS = Entropi değişimi (kJ/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R = Üniversal gaz sabiti (J/mol K)= Standart Entropi değişimi (kJ/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = C_a / C_e \quad (4.14)$$

eşitliği kullanılır.

K_c = Adsorpsiyon denge sabiti

C_a = Adsorbantın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/gr)

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

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c Eşitlik 4.15' e yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibss serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G = - R T \ln K_c \quad (4.15)$$

Eşitlik 4.16 kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geğirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH 'ı ve kesişim noktası da ΔS 'i verecektir.

$$\ln K_c = [(\Delta S - \Delta H) / R] 1/T \quad (4.16)$$

ΔH 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışını göstermektedir (Bouزيد vd., 2008; Ateş, 2006).

5. BAKIR İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

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

Alvarez-Ayuso E. ve Garcia-Sanchez A. (2003) tarafından yapılan çalışmada metal elektro kaplama atıksularında doğal ve sentetik olmak üzere iki farklı klinoptilolit ile adsorpsiyon yöntemiyle Cr, Ni, Zn, Cu, Cd giderilmesi incelenmiştir. Deneyler, metal konsantrasyonu 10 ile 200 mg/L arasında klinoptilolit miktarı da 2,5 ile 10 gr/l arasındaki değerlere göre yapılmıştır. Her metal için en uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyduğu saptanmıştır.

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

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

Inglezakis V.J. ve Loizidou M.D. (2002) tarafından yapılan çalışmada, Yunanistan da çıkarılmış klinoptilolit kullanılarak 1 dm³'ünde 10 meq metal içeren sentetik çözeltilerle kesikli ve kolon deneyleri sonucunda $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$ olduğu saptanmış ve kinetikleri hesaplanmıştır.

Stylianou M.A vd. (2007) yaptıkları çalışmada kilinoptilolit ile sabit yatak deneyleri yaparak kurşun, bakır ve çinko giderimini araştırmışlardır. Deneyler, 25 °C' de, pH 4 değerinde, yatak hacimleri 5, 7ve 10 BV/h (yatak hacmi/yükseklik) olarak yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre, akış hızının azalmasıyla giderim veriminin arttığı ve seçiciliğin $Pb^{+2}>Zn^{+2}>Cu^{+2}$ şeklinde gerçekleştiği bulunmuştur.

Stylianou M.A vd. (2007)' de yaptıkları diğeri bir çalışmada, doğal zeolit (klinoptilolit) ve ince daneli vermikülit (genleşebilen, yüksek sıcaklıklarda çalışılan yerlerde ateşe dayanıklı doğal mineral) ile sulu çözeltiden sabit yataklı kolon ve kesikli reaktörler kullanarak bakır giderimini incelemişlerdir. Deneyler; karıştırma hızı 0, 100, 200, 400 rpm, sıcaklık 25, 45, 60 °C, partikül çapı 2,5 – 5,0 mm ve çözelti pH'ı 1,00–4,00 olarak yapılmıştır. Sabit yatak deneyleri, 25 °C'de yatak hacmi 5; 7; 10 BV/h, giriş konsantrasyonu 317,7 mg/l ve pH 4' te uygulanmıştır. Kesikli deney sonuçlarına göre, vermikülit ile bakır gideriminin klinoptilolitten daha iyi gerçekleştiği ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Kolon çalışmasında ise düşük akış hızında giderimin arttığı gözlemlenmiştir.

Bouزيد J vd. tarafından (2008)'de sulu çözeltiden bakır iyonlarının atık çamur ve elma kabuğu ile giderimini ve de bu iki adsorbantın giderim verimlerini karşılaştıran bir çalışma yapılmıştır. Deneyler kesikli olarak çalışılmış olup temas süresinin, pH'ın, elma kabuğu miktarının ve sıcaklığın bakır (Cu⁺²) giderimine etkisi araştırılmıştır. Kesikli deneyler sonucunda pH' ın adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olduğu, pH ve adsorbant miktarının artmasıyla bakır gideriminin arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri atık çamur ve elma kabuğu için yapılmıştır ve her iki adsorbant için de Langmuir izoterminin uygun olduğu tespit edilmiştir. Atık amur ve elma kabuğunun bakır adsorplama kapasiteleri sırayla maksimum 5,71 mg/gr ve 6,98 mg/gr olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, yüksek pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu göstermiştir. Termodinamik alışmalar sonucunda G°, S°, H° değerleri iki ayrı adsorbant için de hesaplanmıştır ve adsorpsiyon reaksiyonunun elektrostatik kuvvet ile artan fiziksel bir proses olduğu söylenmiştir. Bakır adsorpsiyonu için bu iki metaryelin iyi bir adsorbat olduğu ve bakır giderimi mekanizmasının adsorpsiyon ve çökelme ile gerçekleştiği sonuç olarak tespit edilmiştir.

Alkan ve arkadaşları (2008)' de kesikli deneyler yaparak kaolinit ile bakır iyonlarının gideriminde pH, iyonik kuvvet, sıcaklık ve asit aktivasyonunun etkilerini araştırmışlardır. pH ve sıcaklığın artması iyonik kuvvetin ve asit aktivasyonunun azalması ile bakır adsorpsiyonunun arttığını bulmuşlardır. Langmuir ve Freudlich izoterm hesaplarına göre bakırın kaolinit ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğunu tespit etmişlerdir. Termodinamik hesaplar sonucunda da bakır adsorpsiyonunun endotermik proses olduğunu söylemişlerdir.

Turan G. Ve Ergun O.N. (2009) tarafından doğal kil minerali (bentonit) kullanılarak sızıntı suyundan bakır giderimi çalışmaları yapılmış ve adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Doğal zeolit miktarının artması ile adsorpsiyon veriminin arttı tespit edilmiştir. Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovic ve partikül içi difüzyon kinetik hesapları yapılarak bakır adsorpsiyonu için en iyi modelin yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olduğu bulunmuştur. Sonuçlara göre, yüksek giderim kapasitesi ve kolay bulunabilirliği özelliğinden dolayı sızıntı sularından bakır giderimi için bentonitin iyi bir metaryel olduğu söylenmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Kullanılan Malzemeler

6.1.1 Doğal Zeolit

Adsorplayıcı olarak kullanılan zeolit numunesi Manisa'da faaliyet gösteren Esen Dış. Tic. Aş.'den temin edilmiştir. Firmadan temin edilen bilgilere göre, zeolitın %85'i klinoptilolit, %10'u feldspar, %5'i ise kil minerallerinden oluşmaktadır. Doğal zeolitın kimyasal özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Çalışmada kullanılan zeolitın kimyasal bileşenleri (Esen Dış Tic. A.ş)

Bileşen	Yüzde
SiO ₂	74,4
Al ₂ O ₃	11,5
Fe ₂ O ₃	1,1
K ₂ O	5,0
MgO	0,5
Na ₂ O	0,6
CaO	2,0
TiO ₂	0,1
MnO ₂	<0,001
P ₂ O ₅	0,02
Isınma Kaybı	5,85

6.1.2 Kullanılan Kimyasal

Deneylerde kullanılan sentetik bakır çözeltisi; 1,0 gr saf bakır metali ilk olarak 2 ml HNO₃ ve ardından 10,0 ml HNO₃ ilavesi ile çözündürülüp saf su ile 1000 ml' ye tamamlanarak 1000 mg/l' lik stok çözeltiler hazırlanmıştır (Standart Methods, Bölüm 3111.B). Deneylerde kullanılan 15, 25, 50 ve 75 mg/l bakır konsantrasyonları 1000 mg/l' lik stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

6.2 Deney Yöntemi

Yapılan bu çalışmada zeolit minerali ile bakırın adsorpsiyonu araştırılmıştır. 100 ml bakır çözeltisine partikül çapı 0,6–1,2 mm aralığında olan 1,2 gr zeolit ilave edilerek Gallenkamp orbital shakerde (çalkalayıcı) 200 rpm' de çalkalanmıştır. Belirli zamanlarda alınan numunelerde yapılan ölçümlerle adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanı belirlenmiştir. Zeolit adsorbantı için sıcaklık ve sürenin adsorpsiyon üzerine olan etkisi denge süreleri için araştırılmıştır. Sıcaklığın etkisini belirlemek için; çalkalayıcının iç ortam sıcaklığı 25, 35 ve 45°C' ye ayarlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda çözelti fazındaki bakır konsantrasyonları Perkin Elmer marka atomik absorpsiyon cihazı ile tayin edilmiştir. Atomik adsorpsiyon cihazında okuma yapabilmek için 0,1 mg Cu⁺²/l, 0,2 mg Cu⁺²/l, 0,4 mg Cu⁺²/l, 0,6 mg Cu⁺²/l, 0,8 mg Cu⁺²/l, 1,0 mg Cu⁺²/l ve 2,0 mg Cu⁺²/l' lik standart çözeltiler hazırlanıp kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon eğrisi değerleri dışında kalan numunelerin konsantrasyonları 1/100 ve 1/50 oranında seyreltilerek atomik adsorpsiyonda okunmuştur.

Bakırın adsorpsiyon kapasiteleri Eşitlik 6.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{(1000M)} \quad (6.1)$$

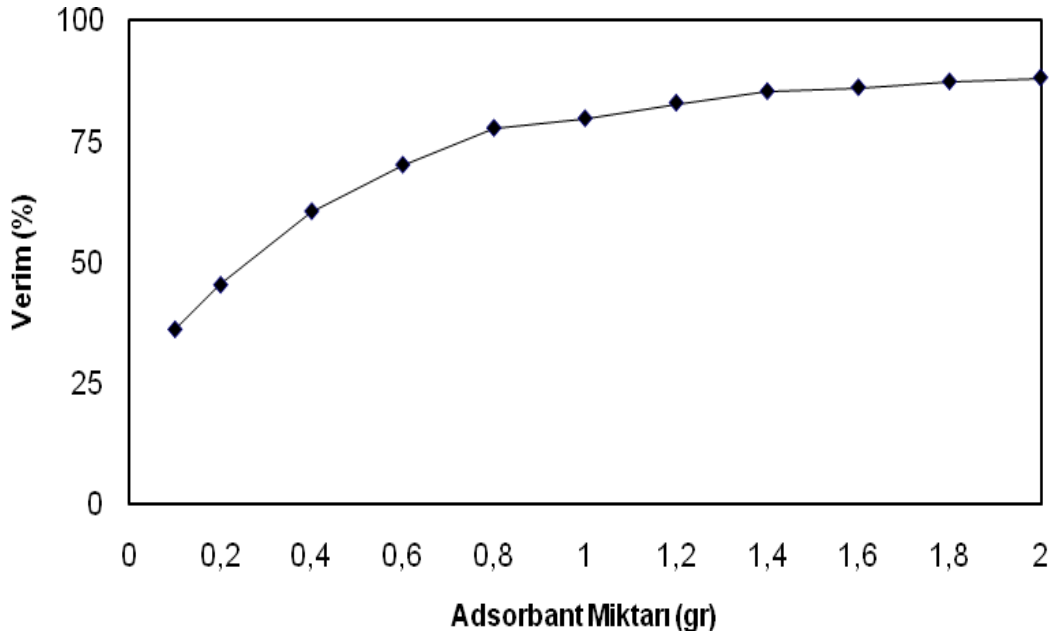
Burada; q_e, adsorpsiyon kapasitesi (mg/gr), C₀ başlangıç bakır konsantrasyonu (mg/l), C_e deney sonrasında elde edilen bakır konsantrasyonu (mg/l), V numune hacmi (ml) ve M kullanılan adsorbant miktarı (gr)' dir.

7. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

7.1 Adsorbant (zeolit) Miktarının Etkisi

Zeolit miktarının bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 7.1' de verilmiştir. 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 ve 2,0 gr farklı zeolit miktarları ile deneyler yapılmıştır. Deneylerde, giriş konsantrasyonu 25 mg/l, sıcaklık 298 K (25 °C), karıştırma hızı 200 rpm ve karıştırma (temas) süresi 240 dk' dır.

Zeolit miktarının artmasına paralel olarak bakır adsorpsiyon verimi 1,2 gr zeolit miktarına kadar artış göstermiş olup adsorbantın (zeolit) 1,2 gr' dan yüksek miktarlarında verim sabitlenmiştir (Şekil 7.1). Bakır giderimi, zeolit miktarının 1,2 gr olduğu durumda %85 oranında gerçekleşmiş ve artan zeolit miktarı ile giderimde değişiklik olmamıştır. Bu sebeple deneyler sırasında zeolit miktarı 1,2 gr olarak alınmıştır.

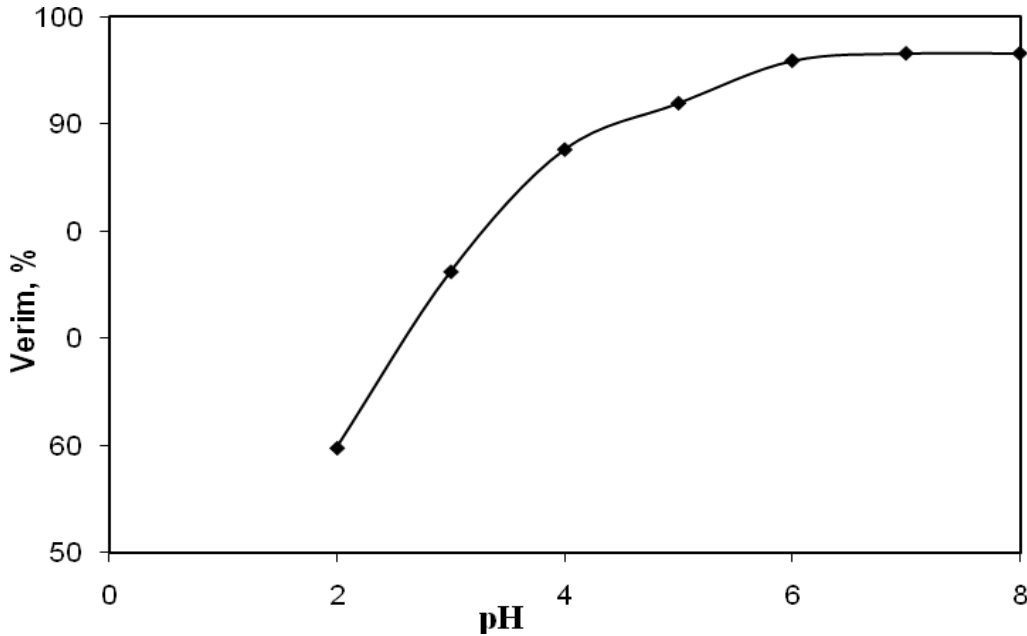


Şekil 7.1 Zeolit miktarının bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi (T=298 K; Temas süresi=240 dk; $C_0=25$ mg/L; Karıştırma hızı= 200 rpm)

7.2 pH' ın Etkisi

pH' ın bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 7.2' de verilmiştir. Şekil 7.2' de görüldüğü gibi adsorpsiyon prosesi verimi pH 2' de en düşük (%58,3), pH 5' de (%87) ve pH 6' da en yüksek (%96,1) değere sahiptir. pH 2 ile pH 5 değerleri arasında pH arttıkça verim de artış göstermiştir.

Düşük pH' da adsorpsiyon veriminin düşük olması fenolik gruplardan H^+ iyonlarının düşük pH değerlerinde daha zor kopmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde de yapılan çalışmalarda, bakırın zeolitle adsorplanma kapasitesi pH 5 değerine kadar artış göstermekte ve pH 6' nın üzerinde kapasite denge noktasına ulaşmıştır. Ayrıca, pH>5 değerlerinde $Cu(OH)_2$ oluştuğu ve çökelme gerçekleştiği ve adsorpsiyon prosesini etkilediği bulunmuştur (Bouzid vd., 2008). Bundan sonraki deneyler pH 5' te yapılmıştır.

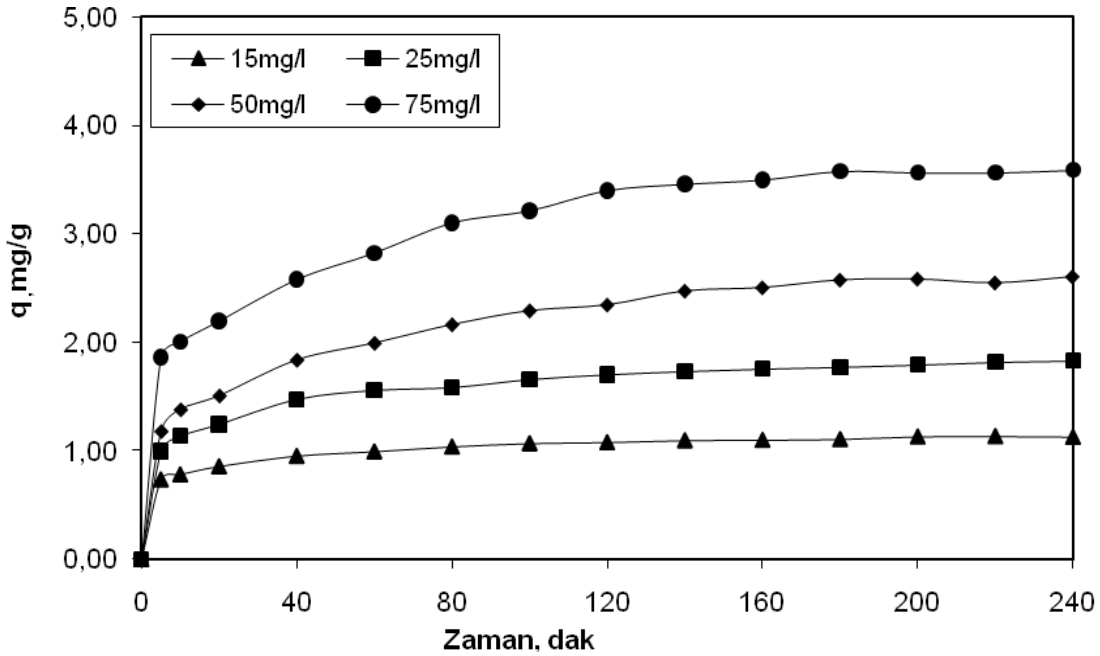


Şekil 7.2 pH' ın adsorpsiyona etkisi (Giriş bakır konsantrasyonu= 50 mg/l, Zeolit miktarı= 1,2 gr; T= 298 K; Karıştırma Hızı= 200 rpm)

7.3 Giriş Bakır Konsantrasyonunun Ve Zamanın Etkisi

Giriş bakır konsantrasyonunun ve zamanın adsorpsiyona etkisi Şekil 7.3' te gösterilmiştir. Temas süresinin ilk 80 dakikasında zeolitin adsorplama kapasitesinde hızlı bir artış göstermiş olup

80.dk dakidan sonra yavaşlayan adsorplama kapasitesi 120.dk'da dengeye ulaşmıştır. Denge durumunda zeolitin bakırı adsorplama kapasitesi; 15 mg/l için 1,07 mg/gr, 25 mg/l için 1,83 mg/gr, 50 mg/l için 2,34 mg/gr ve 75 mg/l için 3,40 mg/gr olarak gerçekleşmiştir. Bakır konsantrasyonundaki artış zamana paralel olarak adsorplama kapasitesinin de artmasına sebep olmuştur. Bunu sebebi; adsorbant (zeolit) yüzeyindeki boşluklarda adsorbat (bakır) konsantrasyonlarının artmasıyla daha fazla difüzyon meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır (Kocaoba vd., 2007).

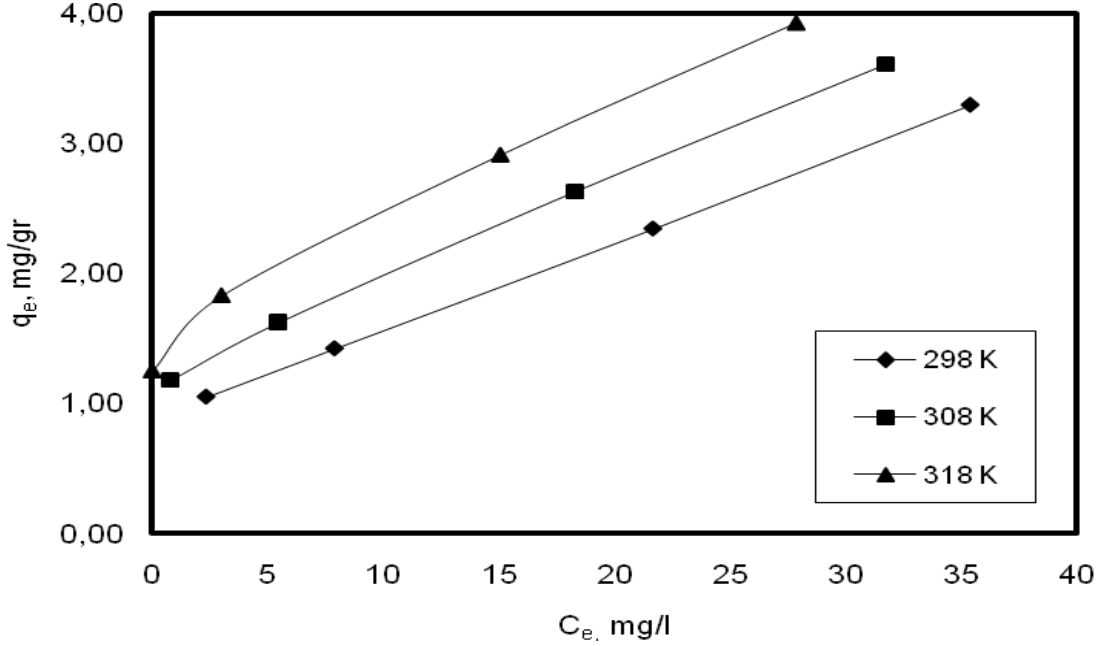


Şekil 7.3 Bakır konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Zeolit miktarı= 1,2 gr; T= 298 K; pH= 5,0; Karıştırma hızı= 200 rpm)

7.4 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın bakır adsorpsiyonuna olan etkisini belirlemek için, 298 K (25 °C), 308 K (35 °C) ve 318 K (45 °C)'de deneyler yapılmıştır. 298 K (25°C), 308 K (35°C) ve 318 K (45°C) sıcaklıklarda zeolitin bakırı adsorplama kapasitesi sırayla; giriş konsantrasyonu 15 mg Cu ⁺²/l için 1,05 mg/gr, 1,18 mg/gr, 1,25 mg/gr; 25 mg Cu ⁺²/l için 1,42 mg/gr, 1,62 mg/gr, 1,83 mg/gr; 50 mg Cu ⁺²/l için 2,34 mg/gr, 2,63 mg/gr, 2,91 mg/gr; 75 mg Cu ⁺²/l için 3,30 mg/gr,

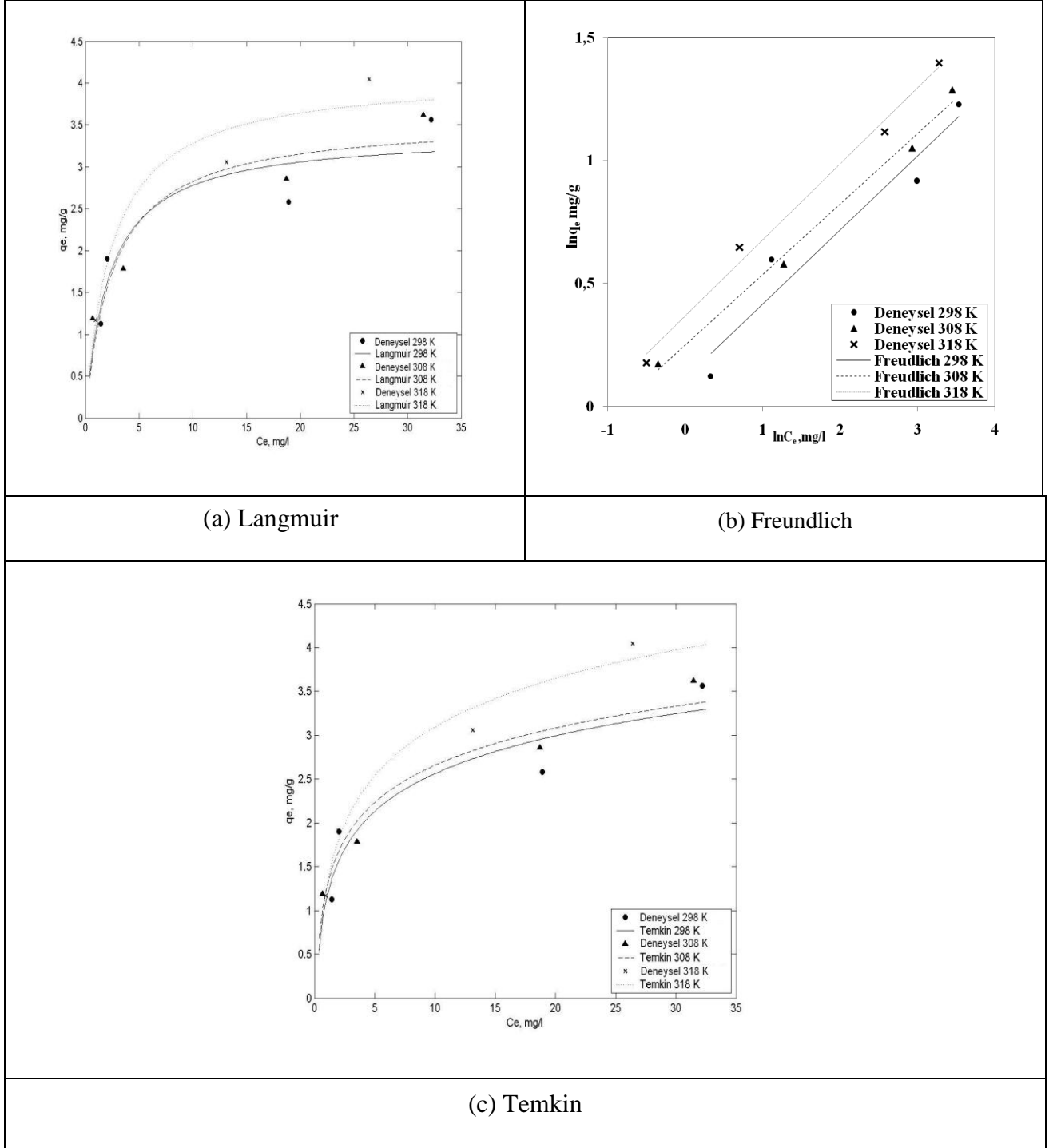
3,61 mg/gr, 3,93 mg/gr bulunmuştur ve Şekil 7.4' deki grafikte gösterilmiştir. Şekil 7.4 ve giriş konsantrasyonlarına göre sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde, sıcaklık arttıkça zeolitin bakırı adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve bu yüzden sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun arttığını göstermektedir (Gök vd., 2008).



Şekil 7.4 Bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Zeolit miktarı= 1,2 gr; Temas süresi=120 dk; pH= 5,0, Karıştırma Hızı= 200 rpm,)

7.5 İzoterm Hesapları

Bakır iyonunun (Cu^{+2}) zeolit ile adsorpsiyonuna ait verilerin Langmuir, ve Temkin izotermeleri Şekil 7.5 (a), (b), (c)' de verilmiştir. Elde edilen izoterm verilerinin kullanılan modellere uygunluğu MATLAB programı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 7.5 Bakır adsorpsiyonu izoterm modelleri

298 K (25 °C), 308 K (35 °C) ve 318 K (45 °C) sıcaklık değerleri için hesaplanan izoterm sabitleri ve kullanılan izoterm eşitlikleri Çizelge 7.1' de gösterilmiştir.

Langmuir modeli için en iyi korelasyon katsayısı ($R^2= 0,9484$) 318 K sıcaklıkta elde edilmiştir. q_m (mg/gr) tek tabaka doyumluk kapasitesi, adsorbantın toplam adsorpsiyon kapasitesini, k_L (L/gr) ise adsorpsiyon prosesinin enerjisini göstermektedir. Zeolit ile bakır gideriminin Langmuir izotermine göre modellenmesi sonucu elde edilen q_m değerleri 298, 308 ve 318 K sıcaklıklar için sırasıyla; 3,401, 3,569 ve 4,091 mg/gr olarak belirlenmiştir. q_m değerinin sıcaklığa paralel olarak artması; bakır gideriminde zeolitin toplam kapasitesinin sıcaklıkla arttığının göstergesidir (Gök vd., 2007). k_L (l/gr) adsorbant yüzeyinde bulunan aktif alanların birbirlerine yakınlıklarını ifade eden Langmuir izotermi sabiti olup, yüksek k_L değeri adsorpsiyon enerjisinin daha iyi olduğunu gösterir. (Han vd., 2009)

Langmuir izotermi temel karakteristikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile de ifade edilebilir. Bakırın zeolit ile adsorpsiyonu için elde edilen denge verilerinden hesaplanan k_L değerleri ile başlangıç konsantrasyonları olan C_0 değerinin yerlerine konmasıyla hesaplanan R_L değerleri Çizelge 7.1’de verilmiştir. R_L değerleri 298 K için 0,0429, 308 K için 0,0499, 318 K için ise 0,04708 değerlerinde bulunmuştur. Bütün R_L değerleri 0-1 değerleri arasında yer almakta ve elverişli adsorpsiyona işaret etmektedir (Alkan vd., 2008)

Deneysel sonuçlar Freundlich izotermi için incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda korelasyon sayısı (R^2) 1’ e yakın olduğundan Freundlich izotermine uymaktadır. Freundlich izotermi adsorbent yüzeyinin heterojenliğinin, yüzeyde yer alan aktif alanların dağılımı ve enerjilerinin göstergesidir. Deneysel sonuçların Freundlich izotermine uygunluğu zeolit yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir. Freundlich izotermi ampirik sabitleri k_F adsorpsiyonun kapasitesini, $1/n$ değer ise heterojenite faktörünü ifade eder. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. 298, 308 ve 318 K sıcaklıkları için $1/n$ değerleri sırasıyla 0,302, 0,287 ve 0,309 olarak bulunmuştur. Bulunan $1/n$ değerleri 0,1 < $1/n$ < 1 aralığında olduğu için tüm sıcaklıklarda bakırın zeolit ile adsorpsiyonu elverişlidir (Erdem vd., 2005)

Yüksek k_F değeri adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu, adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişkinin güçlü olduğunu ifade eder (Kosobucki vd., 2008). 298, 308 ve 318 K sıcaklıkları için k_F değerleri sırasıyla; 1,123, 1,282, 1,444 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla bakırın zeolit ile adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermiştir.

Temkin izoterminde adsorpsiyon enerjisini ifade eden a_T sabiti ve adsorpsiyon ısısını ifade eden b_T sabiti için en iyi sonuçlar 308 K sıcaklıkta elde edilmiştir (Çizelge 7.1).

Sonuç olarak, bu üç izoterm için bulunan R^2 (korelasyon katsayısı) değerleri karşılaştırıldığında Freundlich hesaplarıyla elde edilen korelasyon katsayısının daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu da deneysel verilerin Freundlich izotermine daha fazla uygun olduğunu göstermiştir.

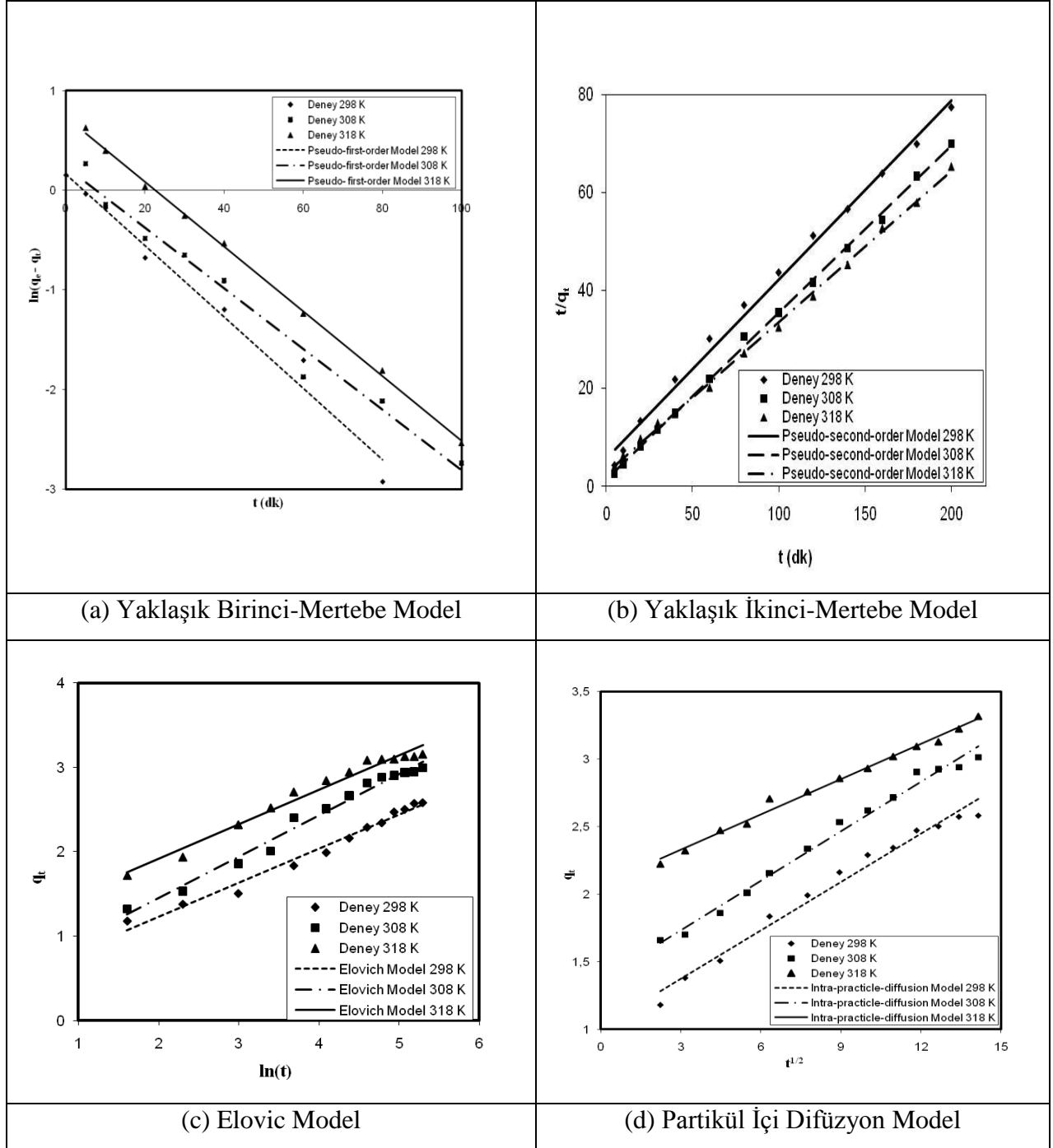
Çizelge 7.1 Bakır adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri (Giriş bakır konsantrasyonu= 50 mg/l, Zeolit miktarı= 1,2 gr; Temas süresi=120 dk; pH= 5,0, Karıştırma Hızı= 200 rpm,)

	İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (K)		
				298	308	318
2 parametrelili modeller	Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	q_m (mg/gr)	3,401	3,569	4,091
			k_L	0,4467	0,3807	0,4048
			R_L	0,0429	0,0499	0,04708
			R^2	0,853	0,8751	0,9484
	Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	b_T	3,975	4,032	3,094
			a_T	6,089	7,551	4,757
			R^2	0,8842	0,9478	0,9781
	Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	1,123	1,282	1,444
			$1/n$	0,302	0,287	0,309
			R^2	0,9370	0,9923	0,9910

7.6 Kinetik Hesapları

Bakır iyonlarının zeolit ile giderimi zamana bağlı olarak artmakta, 80-120 dakika arasında maksimum değere ulaşmakta, daha sonra sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı ilk 40 dakikada yüksek, 40. dakikadan sonra daha düşüktür. Kinetik çalışmaları kütle transferi ve kimyasal reaksiyon prosesleri gibi adsorpsiyon proseslerinde hızı sınırlayıcı şartların belirlenmesinde ve tam ölçekli metal giderim proseslerinde optimum şartların tespit edilmesinde kullanılır (Nehrenheim vd., 2008).

Bu çalışmada bakırın zeolitle adsorpsiyonu için kullanılan kinetik modeller; Yaklaşık birinci-mertebe modeli (Pseudo first-order model), Yaklaşık ikinci-mertebe modeli (Pseudo second-order model), Partikül içi difüzyon modeli (Intra particle diffusion model) ve Elovich denklemleri olup bulunan modeller Şekil 7.6(a), (b), (c) ve (d)' de gösterilmiştir.



Şekil 7.6 Kinetik Modellerin karşılaştırılması

50 mg Cu⁺²/l konsantrasyonuna ve 1,2 mg zeolit miktarına sahip çözeltilerde 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda bir seri temas süresi çalışması yapılmıştır. Deney verilerine göre kinetik hesapları yapılmış olup bulunan kinetik parametrelerinin değerleri Çizelge 7.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2' deki sonuçlara göre Pseudo first-order modelinin $q_{eq,hes}$ değerinin deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçtan oldukça saptığı belirlenmiştir. Çalışılan üç sıcaklıkta da elde edilen korelasyon katsayıları düşük bulunmuştur. Bu da, bakırın zeolitle adsorpsiyon sisteminin birinci mertbe reaksiyonu olmadığını göstermektedir.

Yaklaşık ikinci mertbe modeli için 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarındaki $q_{e,hes}$ değerleri sırasıyla; 2,734088, 2,944371 ve 3,250655 mg/gr olup deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlara uygunluk göstermektedir. Ayrıca, üç sıcaklık için de korelasyon katsayıları da ($R^2 > 0,99$) yüksek değerlerdedir. Bu durum, zeolitle bakır adsorpsiyon sisteminin yaklaşık ikinci-mertbe reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Kocaoba vd., 2007)

Elovich Denklemi, kimyasal adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için kullanılır (Chin Wu vd., 2009). Elovich eşitliğinde kemisorpsiyon hızını ifade eden α ve yüzeysel kapsamı ifade eden β sabiti değerleri Çizelge 7.2' de gösterilmiştir. Korelasyon katsayıları Elovich denklemi için düşük değerlerde bulunmuştur.

İntra particular diffusion kinetiği için parçacık içi difüzyon hız sabiti (k_{id}) değerleri, sıcaklık artışı ile bakır iyonlarının hareketliliğinin artmasından dolayı artış göstermiştir. En iyi difüzyon hızı değeri 318 K sıcaklığında 2,069423 mg/gr.dak^{1/2} olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığını ifade eden C sabiti ne kadar büyürse, sınır tabakasının etkisi de o kadar büyük olur (Önal vd., 2006).

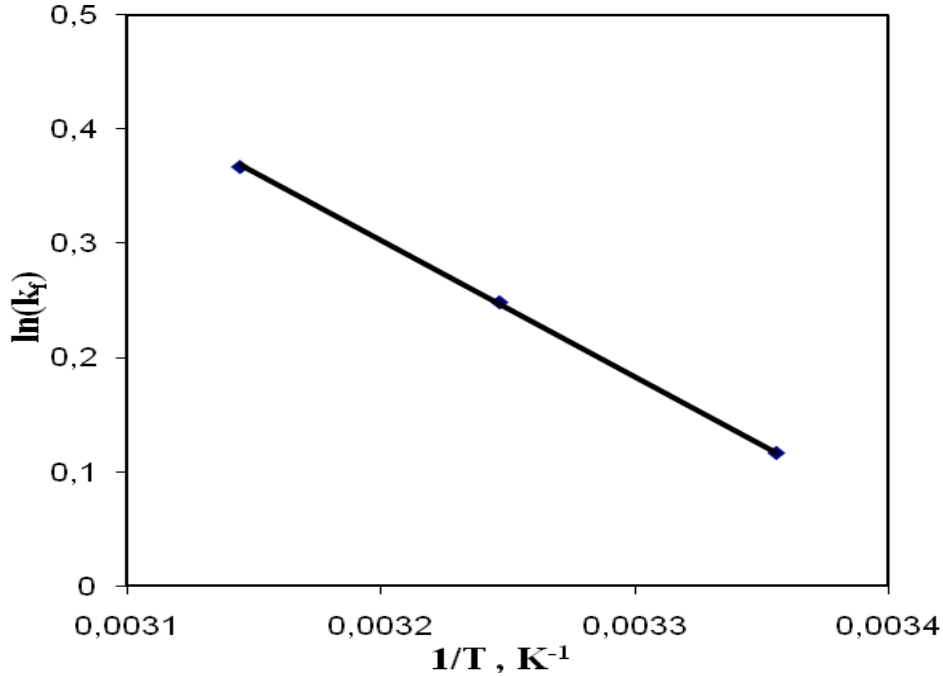
Sonuç olarak, zeolitle bakır adsorpsiyonu için yapılan kinetik çalışmasında sonuçlara göre en iyi korelasyon katsayısı Yaklaşık ikinci-mertbe modelinde bulunmuştur.

Çizelge 7.2 Bakır adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri (Giriş bakır konsantrasyonu= 50 mg/l, Zeolit miktarı= 1,2 gr; Temas süresi=120 dk; pH= 5,0, Karıştırma Hızı= 200 rpm,)

Kinetik Modeller	Kinetik Eşitlikleri	Kinetik Parametreleri	Sıcaklık (K)		
			298	308	318
Yaklaşık- birinci- mertebe	$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	Q _e , deney (mg/ gr)	2,624783	2,881933	3,226474
		Q _e , hes (mg/ gr)	0,934114	0,929905	0,9279
		k ₁	0,170965	0,10139	0,319956
		R ²	0,962118	0,969707	0,98794
Yaklaşık- ikinci- mertebe	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	Q _e , hes (mg/ gr)	2,734088	2,944371	3,250655
		k ₂	0,023332	0,076307	0,034322
		R ²	0,994566	0,998709	0,998442
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln t$	β	0,403452	0,497771	0,417865
		α	0,462116	0,605323	1,213698
		R ²	0,981404	0,981859	0,980202
Partikül- içi difüzyon	$q = k_{id} t^{1/2} + C$	C	0,119643	0,105753	0,086486
		k _{id}	1,012315	1,344116	2,069423
		R ²	0,980431	0,988288	0,989218

7.7 Termodinamik Hesaplar

Bakırın zeolit ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm sonuçları uygunluk gösterdiğinden termodinamik hesapları yapılırken k_F değerleri kullanılmıştır. ΔH ve ΔS parametreleri $1/T$ ' ye karşılık $\ln(k_F)$ ile çizilen doğrunun kesim ve eğim noktasından hesaplanmıştır. ΔS değeri 0,034214 ve ΔH değeri 9,906267 olarak bulunmuştur (Şekil 7.7).



Şekil 7.7 Denge konsantrasyonundaki $\ln k-1/T$ grafiği (Freundlich İzotermi, k_F)

Çizelge 7.3'de termodinamik hesap sonuçları gösterilmiştir. ΔH değerinin pozitif olması bakır adsorpsiyonunun endotermik adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Bouid vd., 2008, Gök vd., 2008).

ΔG değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklar için negatif çıkması Cu^{+2} adsorpsiyonunun uygulanabilirliğini ve dışarıdan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Serbest enerji değerleri fiziksel adsorpsiyon için 0 kcal/mol ile -4,7 kcal/mol (-19,66 kJ/mol), kimyasal adsorpsiyon için -19 kcal/mol (-79,49 kJ/mol) ile -95 kcal/mol (-397,48 kJ/mol) aralığındadır. Çizelge 7.3' de görüldüğü gibi, ΔG (serbest enerji değerleri

-0,28741 kJ/mol ile -0,9714 kJ/ mol değerleri arasında olup zeolitle bakır adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir (Bouzid vd., 2008).

Ayrıca, artan sıcaklıkla ΔG değerlerinin azalması bakır adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha elverişli gerçekleştiğini ifade etmektedir (Hsu vd., 2008).

Pozitif ΔS değerleri adsorbe edilmiş türlerin iyonlarının serbestlik derecelerinin arttığını ifade eder (Gök vd., 2008).

Çizelge 7.3 Bakırın zeolit ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler

ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
298 K	308 K	318 K		
-0,28741	-0,63614	-0,9714	9,906267	0,034214

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, özellikle endüstriyel atıksularda önemli miktarlarda bulunabilen, canlı sağlığı ve çevre için tehdit oluşturan ağır metallere biri olan bakırın zeolit ile adsorplanabilirliği araştırılmıştır. Adsorbant olarak zeolit kullanılmasının nedeni doğada kolay bulunabilen ekonomik bir materyal olmasıdır. Deneysel çalışmalar kesikli denge yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon üzerinde sıcaklık, giriş adsorbant konsantrasyonu, temas süresi ve adsorbant dozunun etkileri araştırılmış, elde edilen denge verileri adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan 3 izoterm (Freundlich, Langmuir, Temkin) modelleri ile açıklanmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri kullanılarak 1.derece ve 2. Derece kinetikleri, Partikül içi difüzyon kinetiği, Elovich denkleminde değerlendirilmeler yapılmış ve kinetik katsayılar belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Zeolit ile bakır gideriminde optimum adsorbant dozajını belirlemek için zeolit miktarı 0,2 ile 2,0 gr arasında ve dengeye ulaşma süresi 200 dk olarak alınmıştır.
- Cu gideriminin zeolit miktarıyla artmakta, adsorbant miktarının 1,2 gr olduğu durumda bakır giderimi %85 oranında gerçekleşmekte ve bundan daha yüksek zeolit dozlarında verim sabit kalmaktadır. Dengedeki zeolit miktarının 1,2 gr olduğu (%85 verim) tesbit edilmiştir.
- Cu adsorpsiyonu başlangıçta (ilk 80 dakikada) hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve denge durumuna yaklaşıldıkça adsorpsiyon hızı yavaşlamaktadır. 120 dakikalık temas süresinden sonra Cu gideriminde önemli bir değişiklik olmamaktadır.
- Sıcaklığın adsorbantların adsorblama kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi mevcuttur. Cu'nun zeolitle adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça artmakta olup bakırın zeolitle adsorplanması buna bağlı olarak endotermik bir süreçtir.
- Zeolitin bakır adsorplama kapasitesi (q_e) giriş bakır konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi; 15 mg/l için 1,07 mg/gr iken 25mg/l için 1,83 mg/gr, 50mg/l için 2,34 mg/gr ve 75 mg/l için 3,40 mg/gr olarak belirlenmiştir.

- Bakırın farklı sıcaklıklarda zeolitle adsorpsiyonu iki parametrelili izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Temkin) ile değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar tüm sıcaklıklarda Freundlich izotermine uymaktadır ($R^2 = \%99$). Langmuir modeli sadece 318 K sıcaklıkta elde edilen deneysel verilerle uygunluk içindedir. Tüm sıcaklıklar için hesaplanan R_L değerleri de 0–1 değerleri arasında belirlenmiştir. Temkin izotermi için de yüksek korelasyon sayısı 318 K sıcaklığında elde edilmiştir.
- Bakırın zeolitle adsorpsiyon prosesi hızının belirlenmesi amacıyla yaklaşık birinci ve ikinci mertebe, partikül içi difüzyon modeli ve Elovich denklemi kinetik modeller kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda korelasyon katsayıları incelendiğinde, tüm sıcaklıklar için en iyi kinetik modelinin yaklaşık ikinci mertebe olduğu belirlenmiştir. Modelden elde edilen $q_{e,hes}$ değerleri deneysel verilere oldukça yakındır.
- Yapılan termodinamik çalışmalarında ise; termodinamik parametreler, adsorpsiyon entalpisi (ΔH), adsorpsiyon entropisi (ΔS) ve standart serbest enerji değişimleri (ΔG) hesaplanmıştır. ΔH değeri pozitif değerde olup zeolitle bakır adsorpsiyonunun endotermik bir proses olduğu belirlenmiştir. ΔG 'nin negatif değerleri, yöntemin uygulanabilirliğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Denge süresinde adsorplanan miktar artan sıcaklıkla birlikte artmalıdır. Artan sıcaklıklarda çözelti sıcaklığının artmasıyla ΔG azalır. Bu da negatif değerlerin neden sıcaklığın artmasıyla arttığını açıklar.

Yapılan deney sonuçlarına göre, ülkemizde çok fazla miktarda olan ve maliyet açısından çok ekonomik olan zeolitin bakır adsorpsiyonu için iyi bir adsorbant olduğu tespit edilmiştir. Bakır içeriği olan endüstriyel atıksuların gideriminde zeolitin düşük maliyetli olma ve kolayca temin edilebilme özelliğinden dolayı zeolitle adsorpsiyon prosesi kullanılabilir. Zeolitin diğer ağır metalleri gidermedeki etkisi de ayrı bir çalışma yapılarak incelenebilir. Ayrıca, bakır adsorpsiyonu için farklı adsorbantlar kullanılarak da deneysel çalışmalar yapılabilir. Bunların dışında, çalışılmayan parametreler üzerinde deneyler yapılarak, klinoptilolit farklı şekillerde aktive edilerek, kolon çalışmasında farklı debiler ve daha ayrıntılı rejenerasyon çalışmaları yapılarak farklı sonuçlar elde edilebilir.

KAYNAKÇA

- A., Dyer, Wiley, J., (1988), “An Introduction To Zeolite Molecular Sieves”, Sons Inc., U.K. Academic Pres.
- Akdoğan, A., Erdem, E., Cetisli, H., (2005), “Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 43–52
- Alkan, M., Kalay, B., Doğan, M., Demirbaş, Ö., (2008), “Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design”, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 867–876
- Alp, T., “Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksularda Çesitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Alvarez-Ayuso, E., (2003), “ Purification of metal electroplating waste waters using zeolites”, *Water Research*, 37, 4855-4862
- Ames, L.L., (1960), “The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite”, *Am. Miner.*, 45, 689–700.
- Ateş, A., (2006), “Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi”, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya
- Bahadır, T., (2005), “Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Barrer, R.M., (1978), “Cation Exchange equilibra in zeolites and feldspathoids”, *Natural Zolites, Occurrence, Properties and Use*, Pergamon Press, Oxford, pp.385-396
- Beyazıt, N., Ergun, O.N., Peker, İ., (2003) “Cu (II) removal from aqueous solution using Doğantepe zeolites”, *International journal of environment and pollution (IJEP)*, 19, 150-159
- Doula, M., Iounnou, A., Dimirkou, A., (2002), “Copper adsorption and Si,Al,Mg and Na release from clinoptilolite”, *Journal of colloid and interface science*, 245, 237-250
- Bilgin, A., Baklaya, N., (2003), “Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı”, *Ekoloji Çevre Dergisi*, Cilt: 12, Sayı: 47, s. 1-4
- Bouزيد, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., Montiel, A., (2008), “A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 838–845
- Breck, D.W.,(1974), “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley: New York, p. 771
- Bujnova, A., Lesnyt, J., “Sorpsion Characteristics of Zinc and Cadmium by some Natural, Modified and Synthetic Zeolites”, *Hungarian Electronic Journal of Sciences*, article in pres.
- ChinWua, F., Tsengb, F., Juangc, R., (2009) “Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems”, *Chemical Engineering Journal*, 150, 366–373

Chon, H. & Woo, (1996), “Recent Advances And New Horizons In Zeolite, Science and Technology”, Park, S.E., Elsevier Science

Devlet Planlama Teşkilatı (2001), “8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”

Doğan, N., (2005), “Ağır metal gideriminde tarımsal atık kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya

Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E., Cetisli, H., (2005), “Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions”, Journal of Colloid and Interface Science ,286, 43–52

Doula, M., Ioannou, A., (2003), “The effect of electrolyte anion on Cu adsorption- desorption by clinoptilolite”, Microporous and mesoporous materials , 58, 115-130

DPT, (2001), “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Metal Madenler Alt Komisyon Bakır- Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara

EHCs 200, “Environmental Health Criteria (EHC) Monographs”, International Programme On Chemical Safety, <http://www.inchem.org>

Erdem M., Özverdi, A., (2005), “Lead adsorption from aqueous solution onto siderite”, Separation and Purification Technology, 42, 259–264

Erdem, E. , Karapınar, N., Donat, R., (2004), “The removal of heavy metal cations by natural zeolites”, Journal of Colloid and Interface Science, 280, 309-314

Ethem, M. Y., (2001), “Bakırın Özellikleri, Alaşımaları ve Mineralleri”

Falamaki, C., (2004), “ NB2B and OB2B adsorption properties of an Iranian clinoptiloliterich tuff in the original and pre-exchanged forms”, Colloids and Surfaces (A), 246, 31-37

Gök, Ö., Özcan, A., Erdem, E., Özcan, A. S., (2008), “Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., 317, 174–185

Habashi, F., (1997), “Handbook of Extractive Metallurgy”, Vol. 2, WILEY-VCH, Germany

Haggerty, G.M., Bowman, R.S., (1994), “Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions By Organo-Zeolite”, Env. Sci. Tech., 28, 452–458

Hanab, R., Zhanga, J., Hana, P., Wanga, Y., Zhaob, Z., Tanga, M., (2009), “Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite”, Chemical Engineering Journal, 145, 496–504

Hern Andez, M.A., Corona, L., Rojas, F., (2000), “Adsorption Characteristics of Natural Erionite, Clinoptilolite and Mordenite Zeolites from Mexico”, Adsorption, 6, 33-45

Hsu, T., Yu, C., Yeh, C., (2008), “Adsorption of Cu²⁺ from water using raw and modified coal fly ashes”, Fuel 87, 1355–1359

<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf>.

http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/c0991344c3d760a_ek.pdf.

- Inglezakis, V.J., (2002), "Equilibrium and kinetic ion Exchange studies of PbP^{+2} , CrP^{+3} , FeP^{+3} and CuP^{+2} on natural clinoptilolite", *Water Research*, 36, 2784-2792
- Inglezakis, V.J., Zorpas A.A., (2003), "Simultaneous removal of metals CuP^{+2} , FeP^{+3} , and CrP^{+3} with anions SOB_4PB^{-2} and $HPOB_4PB^{-2}$ using clinoptilolite", *Microporous and mesoporous materials*, 61, 167-171
- İnanç, İ., (2006), "Doğal Kaynak Suların Zeolitlerle (Klinoptilolit) Arıtılmasının Araştırılması" Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- Karadağ D., Tok S., Akgül E., Ulucan K., Evden H, Kaya M.A., (2006), "Combining adsorption and coagulation for the treatment of azo and anthraquinone dyes from aqueous solution" *Industrial and Engineering Chemical Research*, 45, 3969-3973
- Karadağ D., Turan M., Akgül E., Tok S., Faki A., (2007), "Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 52, 1615-1620
- Karadağ D., Akgül E., Tok S., Ertürk F., Kaya M. A., Turan M., (2007), "Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 52, 2436-2441
- Karadağ D., Tok S., Akgül E., Turan M., Ozturk M. and Demir A., (2008), "Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördes clinoptilolite" ; *J.Hazardous Materials*, *J. Hazard. Materials*, Vol. 153, 60-66
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., "Metallerin Çevresel Etkileri –II", İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- Knowlton, G. D., White, T. R., McKague, H. L., (1981), "Thermal Study of Water Associated With Clinoptilolite", *Clays Clay Minerals*, 29: 403-411
- Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyüz; T., (2007), "Kinetics and Equilibrium Studies of Heavy Metal Ions Removal by Use of Natural Zeolite", *Desalination* 214
- Kosobucki, P., Kruk, M., Buszewski, B., (2008), "Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites", *Bioresource Technology* 99 5972–5976
- Leppert, D., (1990), "Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water", *Minning Engineering*, pp. 604-908
- Mall, I., Srivastava, V.C., Agarwal, N. K., Mishra, I.M., (2005), "Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 264, 17–28
- Mertz, W., (1987), "Trace Elements In Human and Animal Nutrition-Fifth Edition", Vol. 1
- Mumpton, F.A., (1978), "Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity"
- Nehrenheim, E., Gustafsson, J.P., (2008) "Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments" *Bioresource Technology*, 99, 1571–1577
- Orhun, Ö., (1997), "Zeolitlerde İyon Değişimi", *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, Eskişehir

- Oymak, İ., (2008), “Sulardan Kurşunun Zeolitle Adsorpsiyonu”, Lisans Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Ozcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., (2006), “Adsorption of Acid Blue 193 From Aqueous Solutions Onto DEDMA-Sepiolite”, J.of Hazardous Materials, vol. 129.
- Önal, Y., Başar, C. A., Eren, D., Sarıcı, Ç., Özdemir, Ç., Depci, T., (2006), “Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite”, Journal of Hazardous Materials, B128, 150–157
- Öter, Ö., (2002), “Zeolitin Asit-Baz Modifikasyonu ve Modifiye Zeolitin Çevre Koruma Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi
- Payanatova, M.I., (2001), “Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite”, Waste Management, 21, 671- 676
- Peric, J., Trgo, M., (2004), “Removal of zinc,copper and lead by natural zeolite, A comparison of adsorption isotherms”, Water Research, 38, 1893-1899
- Pınar, A., (2002), “Çöp deponi alanlarında oluşan sızıntı sularında bulunan amonyumun doğal zeolitle arıtımının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
- Sağlam, N., Cihangir, N., (1995), “Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları”, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11, s. 157-161
- Saygıdeğer, S., Gülnaz, O., Istifli, E .S., Yücel, N., (2005), “Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.:Effect of physicochemical environment”, Journal of Hazardous Materials
- Stylianou, M. A., Hadjiconstantinou, M.P., Inglezakis, V.J., Moustakas, K. G., Loizidou, M. D., (2007), “Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column”, Journal of Hazardous Materials, 143, 575–581
- Stylianou, M. A., Inglezakis, V.J., Moustakas, K. G., Malamis, S. P., Loizidou, M. D., (2007), “Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, Desalination, 215, 133–142
- Temelli, T.Y., (2005), “Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi” , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Turan, N. G., Ergun, O. N., (2009), “ Removal of Cu(II) from Leachate Using Natural Zeolite as a Landfill Liner Material”, Journal of Hazardous Materials
- Turan, M., Mart, U., Yüksel, B., and Çelik, M.S. (2005), Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, Chemosphere, 60(10), 1487-1492
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M., (2006), “Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models”, Journal of Hazardous Materials, B133, 304–308
- Vikipedi, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r>
- Weber, J.W., (1972), “Physicochemical Processes For Water Quality Control”, John Wiley & Sons, Inc. New York

www.dpt.gov.tr.

Yörükoğulları E., (1987), “Isı depolama malzemesi olarak doğal zeolitler”, III. Ulusal Kil Sempozyumu, 21-27 Eylül, Bildiriler, 403-409

Yücel, H., (1987), “Zeolitler ve Uygulama Alanları”, 3.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 391-402

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.01.1985	
Doğum yeri	Çaykara / Trabzon	
Lise	1998-2001	Özel Şefkat Lisesi
Lisans Bölümü	2001-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği
Yüksek Lisans	2006-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2007-Devam Ediyor Kalyon İnş. / Ataköy AAT İnşaatı