

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ\* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULARDA NİKEL ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emel ARAS**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi:01.11.2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih :15.09.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yüksel ABALI**

**Diğer Jüri Üyeleri :Doç.Dr. Mehmet UĞURLU**

**Yrd.Doç.Dr. Salih Uğur BAYCA**

**MANİSA 2010**

	<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA</b>
		<b>NO</b>
	<b>İÇİNDEKİLER</b>	I
	<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	V
	<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	VII
	<b>SEMBOLLER VE KISALTMALAR</b>	X
	<b>TEŞEKKÜR</b>	XI
	<b>ÖZET</b>	XII
	<b>ABSTRACT</b>	XIII
<b>1.</b>	<b>MADEN SUYU</b>	1
1.1	Maden Suyu Tanımı	1
1.2.	Maden Suyu Oluşumu	1
1.3	Ülkemizdeki Madensuyu Potansiyeli	2
1.4.	Ülkemizdeki Mineralli Suların Kimyasal Özellikleri	3
1.5.	Maden Sularının Nitelikleri	3
1.5.1.	Fiziksel Özellikleri	3
1.5.2.	Radyoaktif Özellikleri	4
1.5.3.	Mikrobiyolojik Özellikleri	4
1.5.4.	Ülkemizdeki Bazı Maden Suyu Firmalarının Mineral analiz Değerleri ve Maden suyunun Fiziksel Özellikleri	5
1.5.5.	Hangi Mineral Ne İşe Yarar	10
<b>2.</b>	<b>Ağır Metaller</b>	13
<b>3.</b>	<b>Nikel</b>	15
3.1.	Nikel Elementi Hakkında Bilgi	15
3.2.	Endüstride Nikelin Kullanım Alanları	17
3.3.	Vücutta Nikelin Bulunuşu	17

3.4.	Gıda Maddelerinde Nikel	17
3.5.	Nikelin Doğada Bulunuşu	18
3.6.	Nikelin Toksik Özellikleri	19
3.6.1.	Akut Nikel Toksisitesi	19
3.6.2.	Kronik Nikel Toksisitesi	20
3.7.	Nikelin Alerjik Etkileri	20
3.8.	Nikelin Kanserojik Etkileri	20
3.9.	Dünyada Durum	22
3.9.1.	Rezervler	22
3.10.	Türkiye’de Durum	22
3.10.1	Maden Üretimi	
3.11.	Ni <sup>+2</sup> İyonlarının Atık Sulardan Uzaklaştırılması	22
4.	<b>ADSORPSİYON</b>	23
4.1.	Adsorpsiyon Türleri	24
4.1.1.	Fiziksel Adsorpsiyon	24
4.1.2.	Kimyasal Adsorpsiyon(Kemisorpsiyon)	24
4.1.3.	İyonik Adsorpsiyon	25
4.1.4.	Biyolojik Adsorpsiyon	25
4.2.	Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler	26
4.3.	Adsorplayıcı Katılar	28
4.4.	Adsorpsiyon izotermi	29
4.4.1.	Langmuir izotermi	29
4.4.2.	Freundlich izotermi	31
4.4.3.	Brunaur-Emmet-Teller izotermi	32
4.5.	Adsorpsiyon Kinetiği	33
5.	<b>ADSORBANLAR</b>	34
5.1.	Puzolanlar	34
5.1.1.	Kazan Külü	35
5.1.2.	Kula Volkanik Tüf	36

5.2.	Zeolit	36
5.2.1.	Klinoptilolit	41
6.	<b>Adsorpsiyon ile İlgili Yapılmış Çalışmalar</b>	42
7.	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>	50
7.1.	Adsorbanlar	50
7.1.1.	Yapı Analizleri	50
7.1.1.1.	XRD Analizleri	50
7.1.1.2	SEM Analizleri	54
7.1.1.3.	XRF Analizleri	61
7.1.1.4.	BET Analizleri	63
7.2.	Adsorpsiyon Deneyleri	64
7.2.1.	Karıştırma Süresinin Etkisi	64
7.2.2.	pH Değişiminin Etkisi	65
7.2.3.	Sıcaklık Faktörünün Etkisi	65
7.2.4.	Başlangıç Konsantrasyon Değişiminin Etkisi	65
7.2.5.	Katı /sıvı Etkisi	65
7.2.6.	Karıştırma Hızının Etkisi	65
7.2.7.	Tane Boyutu Etkisi	66
7. 3.	Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	66
7.4.	Adsorpsiyon İşlemlerinden Elde Edilen Çözeltilerin Analizi	66
8.	<b>DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI</b>	67
8.1.	Karıştırma Süresinin Etkisi	67
8.2.	pH'ın Etkisi	68
8.3.	Sıcaklığın Etkisi	69
8.4.	Başlangıç Konsantrasyon Değişiminin Etkisi	70

8.5.	Katı / Sıvı Etkisi	71
8.6.	Karıştırma hızının etkisi	72
8.7.	Tane Boyutunun Etkisi	74
8.8.	Maden Suyunda Nikel Adsorpsiyonu	75
9.	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	76
9.1.	Yapı Analizlerinin Değerlendirilmesi	76
9.1.1.	XRD Analizleri	76
9.1.2.	SEM Analizleri	76
9.1.3.	XRF Analizleri	76
9.1.4.	BET Analizleri	76
9.2.	Parametrelerin Değerlendirilmesi	77
9.2.1.	Karıştırma Süresinin Etkisi	77
9.2.2.	pH Değişiminin Etkisi	77
9.2.3.	Sıcaklık Faktörünün Etkisi	77
9.2.4.	Başlangıç Konsantrasyon Değişiminin Etkisi	77
9.2.5.	Katı / Sıvı Etkisi	78
9.2.6.	Karıştırma Hızının Etkisi	78
9.2.7.	Tane Boyutu Etkisi	78
9.2.8.	Maden Suyunda Nikel Adsorpsiyonu	78
9.3.	Adsorpsiyon İzotermleri	79
10.	<b>KAYNAKLAR</b>	86

	<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b>	<b>SAYFA NO</b>
<b>Şekil 1.</b>	Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti kateden madde miktarı arasındaki ilişki	28
<b>Şekil 2.</b>	Langmuir İzotermi	31
<b>Şekil 3.</b>	Freundlich İzotermi	32
<b>Şekil 4.</b>	BET İzotermi	33
<b>Şekil 5.</b>	Kazan Külü XRD Grafiği	51
<b>Şekil 6.</b>	Volkanik Tüf XRD Grafiği	52
<b>Şekil 7.</b>	Klinoptilolit XRD Grafiği	53
<b>Şekil 8.</b>	Kazan Külünün SEM Görüntüleri	55
<b>Şekil 9.</b>	Nikel + Kazan Külünün SEM Görüntüleri	56
<b>Şekil 10.</b>	Volkanik Tüfün SEM Görüntüleri	57
<b>Şekil 11.</b>	Nikel + Volkanik Tüfün SEM Görüntüleri	58
<b>Şekil 12.</b>	Klinoptilolitin SEM Görüntüleri	59
<b>Şekil 13.</b>	Nikel + Klinoptilolitin SEM Görüntüleri	60
<b>Şekil 14.</b>	Kazan Külü için N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi	63
<b>Şekil 15.</b>	Klinoptilolit için N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi	64
<b>Şekil 16.</b>	Karıştırma Süresi – Adsorpsiyon Grafiği	68
<b>Şekil 17.</b>	pH – Adsorpsiyon Grafiği	69
<b>Şekil 18.</b>	Sıcaklık – Adsorpsiyon Grafiği	70

<b>Şekil 19.</b>	Çözelti Konsantrasyonu – Adsorpsiyon Grafiği	71
<b>Şekil 20.</b>	Adsorban Madde Miktarı – Adsorpsiyon Grafiği	72
<b>Şekil 21.</b>	Karıştırma Hızı – Adsorpsiyon Grafiği	73
<b>Şekil 22.</b>	Madde Boyutu – Adsorpsiyon Grafiği	74
<b>Şekil 23.</b>	Kazan Külü için Langmuir İzotermi	80
<b>Şekil 24.</b>	Kazan Külü için Freundlich İzotermi	81
<b>Şekil 25.</b>	Volkanik tuf için Langmuir İzotermi	82
<b>Şekil 26.</b>	Volkanik Tuf için Freundlich İzotermi	83
<b>Şekil 27.</b>	Klinoptilolit için Langmuir İzotermi	84
<b>Şekil 28.</b>	Klinoptilolit için Freundlich İzotermi	85

	<b>ÇİZELGELERİN LİSTESİ</b>	<b>SAYFA NO</b>
<b>Çizelge 1.</b>	İnsan tarafından alınan metaller	14
<b>Çizelge 2.</b>	Bazı Nikel Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri	16
<b>Çizelge 3.</b>	Atmosferdeki nikelin dağılımı	18
<b>Çizelge 4.</b>	Nikel ürünleri ve Kullanımına bağlı olarak insan kaynaklı yayılımı	18
<b>Çizelge 5.</b>	Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar	25
<b>Çizelge 6.</b>	Zeolitlerin Başlıca İyon Değişim Uygulamaları	38
<b>Çizelge 7.1.</b>	Kazan Külü için Pik Listesi	51
<b>Çizelge 7.2.</b>	Kazan Külü için Örnek Listesi	52
<b>Çizelge 7.3.</b>	Volkanik Tüf için Pik Listesi	52
<b>Çizelge 7.4.</b>	Volkanik Tüf için Örnek Listesi	53
<b>Çizelge 7.5.</b>	Klinoptilolit için Pik Listesi	54
<b>Çizelge 7.6.</b>	Klinoptilolit için Örnek Listesi	54
<b>Çizelge 7.7.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için XRF Analiz Sonuçları	61
<b>Çizelge 7.8.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için XRF Analizleri	62
<b>Çizelge 7.9.</b>	Kazan külü ve Klinoptilolit'in Yüzey Alanı Analiz Sonuçları	63
<b>Çizelge 7.10.</b>	Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler	66
<b>Çizelge 8.1.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Süre- Adsorpsiyon değerleri	67
<b>Çizelge 8.2.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için pH - Adsorpsiyon değerleri	68



<b>Çizelge 8.3.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Sıcaklık - Adsorpsiyon değerleri	70
<b>Çizelge 8.4.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Konsantrasyon - Adsorpsiyon değerleri	71
<b>Çizelge 8.5.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Katı/sıvı - Adsorpsiyon Değerleri	72
<b>Çizelge 8.6.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Karıştırma Hızı - Adsorpsiyon Değerleri	73
<b>Çizelge 8.7.</b>	Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Tane boyutu - Adsorpsiyon Değerleri	74
<b>Çizelge 8.8.</b>	Her bir adsorban için nikel adsorpsiyonunun en fazla olduğu parametreler	75
<b>Çizelge 8.9.</b>	Maden Suyundaki nikel, magnezyum, kalsiyum, sodyum ve potasyumun adsorpsiyon öncesi ve sonrası değerleri	75
<b>Çizelge 9.1.</b>	Kazan Külü için Langmuir İzoterm değerleri	79
<b>Çizelge 9.2.</b>	Kazan Külü için Freundlich İzoterm Değerleri	80
<b>Çizelge 9.3.</b>	Volkanik Tüf için Langmuir İzoterm Değerleri	81
<b>Çizelge 9.4.</b>	Volkanik tüf için Freundlich İzotermi	82
<b>Çizelge 9.5.</b>	Klinoptilolit için Langmuir İzotermi	83
<b>Çizelge 9.6.</b>	Klinoptilolit için Freundlich İzotermi	84
<b>Çizelge 9.7.</b>	Ni <sup>+2</sup> Adsorpsiyonu için Adsorpsiyon İzotermlerinin Parametreleri	85

**SEMBOLLER ve KISALTMALAR****Semboller**

Ni: Nikel

t: Zaman

V: Numune Hacmi (mL)

T: Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )

m: Adsorban Miktarı

qe: Adsorplanan  $\text{Ni}^{+2}$  miktarı (mg/ g)

Co:  $\text{Ni}^{+2}$  Çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

Ce:  $\text{Ni}^{+2}$  çözeltisinin denge ( çıkış) konsantrasyonu

Q: Langmuir İzoterm Sabiti

K: Freundlich İzoterm Sabiti

$R^2$ : Regrasyon katsayısı

M: molar

dk: dakika

$\mu\text{m}$ : mikrometre

**Kısaltmalar**

$\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : Nikel Sülfat Penta Hidrat

NaOH: Sodyum Hidroksit

HCl: Hidroklorik Asit

**TEŞEKKÜR**

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yüksel ABALI ve Yrd. Doç. Dr. Salih Bayca' ya analizlerimin yapılmasında ve sonuca ulaştırılmasında yardımlarını esirgemeyen Tarım İl Müdürlüğü Tarımsal Analiz Laboratuvarı Sorumlusu Dr. Murat TUTAM 'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve daima bana destek olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Eylül 2010

**Emel ARAS**

## SULARDA NİKEL ADSORBSİYONU

Yüksek Lisans Tezi

Emel ARAS

Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Prof. Dr. Yüksel ABALI

## ÖZET

Son yıllarda dünyamız ileri teknolojik ve bilimsel gelişim yaşarken, canlı yaşamının temeli olan ekolojik dengenin bozulması tehlikesi ile de karşı karşıya gelmiştir. Çevre kirliliğinin yol açtığı bu sorunun Çözümüne yönelik çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Çevre kirliliği büyük oranda su kirliliği oluşturur. Atık sularda bulunan ağır metaller, derişimleri ile orantılı olarak ortamdaki birçok canlı türü için tehlike oluşturmaktadır.

Atık sulardaki ağır metalleri gidermek için kullanılan yöntemlerden birisi de ağır metallerin adsorbsiyonudur.

Bu çalışmada belirli bir sınır derişiminin aşılması durumunda canlı bünyesinde toksik etkiye neden olan nikelin kazan külü, volkanik tuf, klinoptilolit tarafından adsorbsiyonu araştırılmıştır.

Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada adsorbsiyona etki eden temel faktörler incelenmiştir. Çalışma parametreleri olarak uygun karıştırma hızı, pH, adsorbanın uygun tanecik boyutu, uygun konsantrasyon, adsorban miktarı ve sıcaklık bulunmuştur. Nikel (II) için optimum şartlar belirlenmiştir.

İkinci aşamada, bütün adsorban maddeler için önceden belirlenmiş optimum koşullarda maden su ile adsorbsiyon deneyleri yapılmıştır. Kazan külü, volkanik tuf, klinoptilolit kullanımı ile sırasıyla ; %98,70 ; % 95,56 ; % 99,22 adsorbsiyon verimleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: adsorbsiyon, nikel, kazan külü, volkanik tuf, klinoptilolit,

## ADSORPTION OF NICKEL (II) FROM WATER

## MASTER THESIS

Emel ARAS

Celal Bayar University  
Institute Of Science And Technology

Advisor: Prof. Dr. Yüksel ABALI

## ABSTRACT

In recent years, while the world is in the process of high technological and scientific development, it has been confronted the danger of spoiling the equilibrium in the ecological system. Studies should be made to solve problem of spoiled equilibrium in the ecological system.

Environmental pollution is caused by in large proportion by the water pollution. The heavy metals in proportion to their concentration in the waste water cause dangers for many species living in there.

One elimination method of heavy metals from the waste water is the Adsorption of heavy metals.

In this study; in the case of exceeding a specific limit, nickel is having toxic effect on the living structures, the adsorption of nickel on bottom ash, volcanic tuff, clinoptilolite has been investigated.

The study consists of two parts. In the first part principal factors affecting the Adsorption were investigated. Suitable mix rate, pH, particle size of adsorbent, concentration, amount of adsorbent, temperature were investigated and the optimum conditions were determined for nickel (II) solutions.

In the second part, adsorption test of mineral water were studied in these optimum conditions for all the adsorbent substances. The results showed that the adsorption capacity of bottom ash, volcanic tuff, clinoptilolite was obtained about % 98,70, %95,56, %99,22 respectively.

Key Words: Adsorption, nickel, bottom ash, volcanic tuff, clinoptilolite

## 1. MADEN SUYU

### 1.1. Maden Suyu Tanımı

Yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde, uygun jeolojik şartlarda doğal olarak oluşan, en az 1000 mg/L çözünmüş mineraller ve eser elementler bulunduran doğal yapısında karbondioksit ve radyoaktif elemente sahip olan, yeryüzüne kendiliğinden çıkan veya teknik yöntemlerle çıkartılan sıcak veya soğuk yeraltı sularıdır.

Bu tanım, AB mevzuatına uyumlu yönetmelik çıkmadan, Sağlık Bakanlığı tarafından yayınlanmış olan Madensuyu yönetmeliğinde aynen geçmektedir. AB' ye uyumlu yönetmeliğin 2004 Aralık ayında yayınlanan metninde, Mineralli su tanımında, 1000mg /L erimiş madde bulundurur ibaresi çıkarılmıştır. Oysa Dünyada genel kabul gören, ülkemizde de TSE standardında bulunan üstteki tanımlamadır. Arkeolojik araştırmalar, Türkiye deki sıcak veya soğuk mineralleri suların sağlık amacıyla kullanılmalarının M.Ö. 1200- 700 yılları arasında bugünkü Kütahya ve Eskişehir'i kapsayan bölgede yaşamış olan Frigyalılar ve daha sonra ise tüm Anadolu'da hüküm süren Roma, Bizans, Selçuklu ve Osmanlı İmparatorlukları dönemlerini de kapsayarak günümüze kadar uzandığını göstermektedir.(1)

### 1.2. Maden Suyu Oluşumu

Yağmur ve kar suyu gibi yüzey suları kayaçların yarık ve çatlaklarından derinlere sızarak uzun bir yolculuğa çıkarlar. Suların bu yolculukları 10 yıl hatta 100 yıl gibi sürelerdir. Derinlere süzülen bu sular rezervuar olarak tanımlanana hazne kayaçta toplanır. Rezervuardaki basınç ve sıcaklığın etkisiyle sular, bulunduğu en kolay yoldan ( genellikle fay hatları veya hidro termal kanallar ) yukarıya doğru hareket ederek kaynak şeklinde yüzeye çıkar. Sular yeraltına sızarken ve yukarıya çıkarken temas ettikleri değişik türdeki kayaçlardan farklı mineralleri bünyelerine alırlar. Böylece mineralli su özelliği kazanmış olurlar. Bu suları diğer sulardan ayıran en önemli özellik ise bünyelerinde en az litrede 1000 mg erimiş madde bulundurmalarıdır. Maden sularının bünyelerinde buldukları minerallerin oranları, onların hangi kayaçlarla temasta olduklarının göstergesidir. Örneğin kalsiyum ve bikarbonatça zengin bir maden suyu, kireçtaşı rezervuarından geliyor denilebilir.

Sıcak ve soğuk mineralleri suların genellikle aynı kökenli oldukları veya soğuk mineralli suların kondüktif( ısı kaybı) soğuma ile sıcaklıklarının düştüğü ve 7 veya çeşitli oranlarda soğuk yeraltı suları ile karışmalarından kaynaklandığı bilinmektedir.

Mineralli sular genellikle sıcak su kaynağı ile aynı fay grubu üzerinde veya jeotermal alan çevresinde, aynı kırık sistemi içerisinde yer almaktadır. Sıcak suların hemen yakınında oluşan maden suları daha fazla CO<sub>2</sub> içermekle beraber, sıcak sulara benzer bir kimyasal bileşim göstermektedir. Ancak aralarındaki uzaklık arttıkça, karışım nedeniyle önemli derecede etkilenmekte ve sıcak sulara göre seyrelmiş bir bileşim göstermektedir.

Maden sularının oluşumu, sıcak sulara göre daha dar kırık ve çatlaklar boyunca ve daha fazla mesafe kat ederek yüzeye ulaşmaktadır. Genellikle hidro termal oluk şeklindeki yükselim düşüş oluş hızlarında gerçekleşmekte ve soğumaya neden olmaktadır.(1)

### 1.3. Ülkemiz Madensuyu (Mineralli Su) Potansiyeli:

Türkiye Dünyanı önemli jeotermal kuşaklarından olan Alp – Himalaya jeotermal kuşağında bulunması nedeniyle mineralli sular açısından zengin ülkeler arasındadır. Türkiye mineralli suların bulunduğu alanlar genellikle paleozoik masiflerin kenarındaki kırık alanlarında bulunur. Ayrıca etkin Kuaterner – Üst Tersiyer volkanizmasının önemli ısı kaynağı oluşturması ana faktörlerindedir.

Türkiye’de mineralli su alanları, Ege Bölgesinde genellikle graben yapılarına bağlı olarak, Orta ve Doğu kesimlerde, Neotektonizmanın etkisiyle Anadolu Levhasının uğrayı değişiklik nedeniyle gelişmiştir. Anadolu Levhasında yer alan, Kuzey Anadolu Fay Bölgesi ve buna bağlı aktif açılma yapıları ile Marmara ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde tortul havzaların derinliklerinde önemli jeotermal alanlar bulunmaktadır, dolayısıyla bu alanlarda aynı zamanda bol mineralli su bulunmaktadır.

Türkiye’de yaklaşık 225 maden suyu kaynağı ve/veya kaynak grubu vardır.

#### **Kaynak ve Kaynak Grubunun Bölgesel Dağılımı( şekil 2 )**

Kuzey Anadolu	76 Adet
Doğu Anadolu	67 adet
İç Anadolu	51 Adet
Ege	18 Adet
Marmara	7 Adet
Akdeniz	3 Adet
Güneydoğu Anadolu	3 adet

Maden suyu kaynaklarından günlük boşalım(debi) ise 63.331.000 L/gün olarak tahmin edilmektedir. Bu rakam üretim bazında düşünüldüğünde yıllık 100 milyar şişeye karşılık gelmektedir.(Oysa 2005 yılı madensuyu üretimi 1.200.000.000 şişedir. Diğer bir söyleyişle ancak potansiyelimizin %10 unu değerlendiriyoruz.)

**Debiye göre Bölgesel Dağılım ise;**

İç Anadolu	%35
Kuzey Anadolu	%30
Ege	%8
Marmara	%3
Akdeniz – G.D. Anadolu	%2

#### 1.4.Ülkemizdeki Mineralli suların Kimyasal Özellikleri:

Ülkemizdeki mineralli suların çoğunluğu Na-HCO<sub>3</sub> tipindedir. Bununla beraber Ca-HCO<sub>3</sub>, Mg – HCO<sub>3</sub> ve NaSO<sub>4</sub> tip sularda rastlanmaktadır. Suların pH değerleri 5,38 -8,79 sıcaklıkları ise 10–27 °C arasında değişmektedir.

#### 1.5. Maden Sularının Nitelikleri

Maden suları aşağıda belirtilen genel özellikleri taşımaktadır:

1) Maden sularının debisi, sıcaklığı ve diğer özellikleri kabul edilebilir dalgalanmalar üzerinde değişiklik göstermemelidir.

2) Suyu karakterize eden Çözünmüş minerallerde  $\pm$ %20, çözünmüş karbondioksit gazında ise  $\pm$  %50 'lik bir değişme tolare edilebilir.

3) Şişelenmiş doğal maden suyu yapısı, değişken özellikleri, sıcaklık elektrik iletkenliği içerdiği oksijen ve karbondioksit gazları ve Bakanlığın izni ile arıtımı uygun görülen demir, nikel, bor, mangan, arsenik ve kükürt miktarları hariç, suyun kaynak yerindeki yapısı ile aynı olmalıdır.

4) Doğal maden suyuna her türlü kimyasal maddeler veya suyun yapısında bulunmayan gazlar ilave edilmemesi esastır. Ancak, maden sularının içinde bulunan gazların eksikliğinin tamamlanması veya miktarının çoğaltılması amacıyla aynı cinsten gaz ilave edilmek istenmesi halinde, suyun doğal yapısını bozmayacak ve Bakanlığın izin vereceği miktardan fazla olmamalıdır.

5) Maden suyunun doğal yapısında bulunana demir, nikel, bor, mangan, arsenik ve kükürt karışımları Bakanlığın izni ve suyun diğer niteliklerini bozmamak kaydıyla ayrılabilir.

##### 1.5.1. Fiziksel Özellikleri:

Maden sularının fiziki özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır.

Renk Pt / Co sklası 5 birim

Bulanıklık mg / Lt SiO<sub>2</sub> 5 birim, değerler



## Maden sularının fiziki özellikleri

Nitrit	(NO <sub>2</sub> <sup>-2</sup> )	0.020–0.05 mg/L
Nitrat	(NO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )	25
Arsenik	(As)	0.01
Krom	(Cr)	0.05
Kadmiyum	(Cd)	0.003
Civa	(Hg)	0.001
Nikel	(Ni)	0.5
Kurşun	(Pb)	0.01
Antimon	(Sb)	0.005
Selenyum	(Se)	0.05
Siyanid	(F)	0.01
Baryum	(Ba)	1
Florür	(F)	1.0–2.0
Çinko	(Zn)	6
Mangan	(Mn)	2
Bakır	(Cu)	1
Borat	(BO <sup>-</sup> )	30
Alüminyum	(Al <sup>+3</sup> )	0.2
Sülfür	(S)	0.05
Organ için sarf edilen oksijen miktarı		5.0
Pestisitler ve benzeri maddeler		0.0001

**1.5.2.Radyoaktif Özellikleri:**

Maden suyunun radyoaktif özellikleri aşağıdaki değerleri geçmemelidir.

Alfa vericiler litrede en çok 40.5 picocurie

Beta vericiler litrede en çok 54 picocurie

### 1.5.3. Mikrobiyolojik Özellikleri:

Maden suları mikrobiyolojik özellikleri bakımından aşağıdaki niteliklere uymalıdır:

#### Kaynaktan alınan numunede:

Koloni sayısı (22°C) 20 /mL  
( 37°C) 5 / mL

#### Şişelenmiş sularda:

Koloni sayısı (22°C) 100 / mL  
( 37°C) 20 / mL

37°C 'de 250 mililitrelik numunede, koliform bakteriler, fekal koliformlar, pseudomonos aeruginosa, fekal streptokoklar ile 50 mililitrelik numunede sülfat redükleyen sporlu anaeroplara bulunmayacaktır.

Maden sularında total mezofilik aerobik (total jerm) sayısı, kaynaktan alınan numunelerde 1 mililitrede 100 'den fazla olmayacaktır. Ayrıca, bu sularda parazitler, protozoerler, crustealar, yosun türleri ve diğer patojen mikroorganizmalar bulunmayacaktır.

### 1.5.4. Ülkemizdeki Bazı Maden Suyu Firmalarının Mineral analiz Değerleri ve Maden suyunun Fiziksel Özellikleri:

#### 1) Kula Maden Suyu

#### Kula Arazisinin Genel Jeolojik ve Mineralojik Yapısı:

Yöre, III. Zaman arazisi olup, volkanik yapıya sahiptir. İçerdiği taş ve topraklar bakımından şu özelliklere sahiptir.

- 1- Umurbaba dağının batı ve kuzey yamaçları, Başı büyük, Kırgulak, Bayram mahallesi Yellice'ye kadar olan kısımlara, Konurca'nın kuzey ve doğusu, Kenger'in kuzey ve doğusu ayrılmamış metamorfik seridir.
- 2- Başı büyük. Bebekli, Çaylaklar Mahallesi, yeni köy civarı ve Kula'nın güneyi karasal ayrılmamış kuarternerdir.
- 3- İncesu, körez, Yalımlar, Gökçe ören'in doğu ve güneyi ile Çatal tepe sırtlarına kadar olan kısımlar permier mesozoiktir.
- 4- Körez ve Yalımlar'dan, Hacımahmutlar, Saraçlar, Ayvatlar, Emre'nin kuzeyi ve Gediz'e olan kısımlar karasal ayrılmamış neojendir.
- 5- Bölgenin diğer kısımları ise bazalt ve dolarittir ve krater mevcuttur.

Yukarıda açıklanan sahalardaki ana kayaların çözümlenmesinden kumlu ve kireçli topraklar meydana gelmiştir. Gediz civarı ise alüvyonlu topraklardır.

**Jeolojik Durum:**

Kraterlerin görüldüğü Bazalt ve doleritlerin yayıldığı volkanik taşların meydana getirdiği engebeliklerin Diorit, Gabro ve peridotit gibi koyu renkli mağmetik kayalar arasındaki dere kenarında neojen üzerindeki alüvyonlarından yüzeye çıkar. Asidik kayalardan gelen magmatik sular infiltre etkisinde kalmaktadır.

**Tıbbi Değerlendirme:**

Bölgenin diğer sularının telkiplerinden fazlaca ayrılmadığı hemen hemen aynı genel karakteri taşıdığı görülmektedir. Litresinde 3 grama yakın toplam mineralizasyon bulunan alkalik ve toprak alkalik bikarbonatlı bir sudur. 1 gramın üstünde gayet kuvvetli karbondioksit taşınması ile dikkati çekmektedir. Termalitesi düşüktür. İçme kürlerinde değerlendirilmesi faydalıdır. Toprak alkalileri bakımından kayda değer bir zenginlik göstermesi özellikle karaciğer, safra kesesi, mide, barsak sistemi üzerindeki etkisini artırır. Kuvvetli karbondioksit, seviyesi içimini kolaylaştırdığı gibi mide molilitesini de attırır. Ayrıca metabolizma hastalıklarında düzenleyici bir tedavi olarak değer kazanır.(2)

Kula maden suyu mineral analiz tablosu

Renk Pt /Co olarak	0,4
Bulanıklık(mg/Si) SiO <sub>2</sub>	0,3
Alüminyum (mg / L)	-
Mangan (mg / L)	0,127
Bakır (mg / L)	0,007
Çinko (mg / L)	0,0076
Florür (mg / L)	0,54
Antimon (mg / L)	-
Borat (mg / L)	4,32
Nitrat (mg / L)	3,96
Nitrit (mg / L)	-
Arsenik (mg / L)	-
Kadmiyum (mg / L)	-
Siyanid (mg / L)	-
Baryum (mg / L)	0,20

Organik Maddeler için Sarf edilen Oksijen	
Miktarı (mg / L)	1,4
Krom (mg / L)	0,014
Civa (mg / L)	-
Nikel (mg / L)	0,44
Kurşun (mg / L)	-
Sülfür (mg / L)	-
Selenyum (mg / L)	0,002
Pestisitler ve benzeri	
Maddeler (mg / L)	-
Polisiklik aromatik	
Hidrokarbonlar	0,0025 ppb
Siyanid (mg / L)	0,81 picocurie
Baryum (mg / L)	43,20 picocurie

## 2) Freşa Maden Suyu

Freşa maden suyunun kaynağı Bursa'nın İnegöl ilçesinin Kurşunlu beldesinde bulunur, mineral analiz tablosu şöyledir:

Renk Pt /Co olarak	-
Bulanıklık(mg/Si) SiO <sub>2</sub>	0,18
Alüminyum (mg / L)	-
Mangan (mg / L)	-
Bakır (mg / L)	-
Çinko (mg / L)	-
Florür (mg / L)	2,2
Antimon (mg / L)	-
Borat (mg / L)	-
Nitrat (mg / L)	0,1
Nitrit (mg / L)	Yok
Arsenik (mg / L)	-
Kadmiyum (mg / L)	-

Organik maddeler için Sarf edilen Oksijen	
Miktarı (mg / L)	0,59
Krom (mg / L)	-
Civa (mg / L)	-
Nikel (mg / L)	0
Kurşun (mg / L)	-
Sülfür (mg / L)	-
Selenyum (mg / L)	
Pestisitler ve benzeri	-
Maddeler(mg/L)	-
Polisiklik aromatik	-
Hidrokarbonlar	
Kalsiyum(mg/L)	249,8
Potasyum(mg/L)	47,3

### 3) Kınık Maden Suyu

Renk Pt /Co olarak	1,0 pt	Organik maddeler için Sarf edilen Oksijen	
Bulanıklık ( mg/Si) SiO <sub>2</sub> )	0,8	Miktarı (mg / L)	0,59
Alüminyum (mg / L)	-	Krom (mg / L)	-
Mangan (mg / L)	-	Civa (mg / L)	-
Bakır (mg / L)	-	Nikel (mg / L)	-
Çinko (mg / L)	-	Kurşun (mg / L)	-
Florür (mg / L)	1,37	Sülfür (mg / L)	-
Antimon (mg / L)	-	Selenyum (mg / L)	-
Borat (mg / L)	-	Pestisitler ve benzeri	Yok
Nitrat (mg / L)	0,1	Maddeler (mg / L)	-
Nitrit (mg / L)	0,001	Polisiklik aromatik	-
Arsenik (mg / L)	-	Hidrokarbonlar	-
Kadmiyum (mg / L)	-	Magnezyum (mg / L)	126,2
Siyanid (mg / L)	-	Kalsiyum(mg / L)	227,61
Baryum (mg / L)	-		

### 4) Sırma

Renk Pt /Co olarak	<b>0</b>	Organik maddeler için Sarf edilen Oksijen	
Bulanıklık(mg/Si) SiO <sub>2</sub>	1,0	Miktarı (mg / L)	-
Alüminyum (mg / L)	-	Krom (mg / L)	-
Mangan (mg / L)	-	Civa (mg / L)	-
Bakır (mg / L)	-	Nikel (mg / L)	-
Çinko (mg / L)	-	Kurşun (mg / L)	-
Florür (mg / L)	0,39	Sülfür (mg / L)	Yok
Antimon (mg / L)	-	Selenyum (mg / L)	-
Borat (mg / L)	-	Pestisitler ve benzeri	-
Nitrat (mg / L)	1,947	Maddeler (mg / L)	-
Nitrit (mg / L)	Yok	Polisiklik aromatik	
Arsenik (mg / L)	-	Hidrokarbonlar	-
Kadmiyum (mg / L)	-	Magnezyum (mg / L)	106,972

### 5) Özkaynak

Renk Pt /Co olarak	-	Organik maddeler için Sarf edilen Oksijen	
Bulanıklık(mg/Si) SiO <sub>2</sub>	-	Miktarı (mg / L)	1,12
Alüminyum (mg / L)	0,007	Krom (mg / L)	-
Mangan (mg / L)	-	Civa (mg / L)	-
Bakır (mg / L)	-	Nikel (mg / L)	-
Çinko (mg / L)	-	Kurşun (mg / L)	-
Florür (mg / L)	0,74	Sülfür (mg / L)	Yok
Antimon (mg / L)	-	Selenyum (mg / L)	-
Borat (mg / L)	-	Pestisitler ve benzeri	-
Nitrat (mg / L)	2,38	Maddeler (mg / L)	-
Nitrit (mg / L)	Yok	Polisiklik aromatik	
Arsenik (mg / L)	-	Hidrokarbonlar	-
Kadmiyum (mg / L)	-	Magnezyum (mg / L)	102,2

### 6) Uludağ

Renk Pt /Co olarak	3	Organik maddeler için Sarf edilen Oksijen	
Bulanıklık(mg/Si) SiO <sub>2</sub>	1,0	Miktarı (mg / L)	1,3
Alüminyum (mg / L)	-	Krom (mg / L)	-
Mangan (mg / L)	-	Civa (mg / L)	-
Bakır (mg / L)	-	Nikel (mg / L)	-
Çinko (mg / L)	-	Kurşun (mg / L)	-
Florür (mg / L)	1,08	Sülfür (mg / L)	Yok
Antimon (mg / L)	-	Selenyum (mg / L)	-
Borat (mg / L)	-	Pestisitler ve benzeri	-
Nitrat (mg / L)	5,72	Maddeler (mg / L)	-
Nitrit (mg / L)	Yok	Polisiklik aromatik	yok
Arsenik (mg / L)	-	Hidrokarbonlar	-
Kadmiyum (mg / L)	-	Magnezyum (mg / L)	62,2

### 1.5.5 Hangi Mineral Ne İŖe Yarar:

#### **Klorür:**

YaŖam için küçük miktar klorürü zorunludur., sindirim sistemini deėiŖmeden geçip, idrarın bir kısmı olur.Klorür sodyum ile hücresel sıvıda bulunur ve vct ağırlığının yaklaşık %0.15 'ini oluŖturur.Sodyum ve potasyumla birlikte klorür tüm vct sıvılarının pH'ın uygun dağılımını ve sağlıklı sinir ve kas fonksiyonunun sağlar.Bağımsız olarak, klorür sindirim ve atık yok etmeye katkıda bulunur.Klorr besinleri sindirme en önemli sıvılardan olan hidroklorik asitin ana bileŖenidir.Azlığı aŖırı terleme, kusma veya ishalden oluŖabilir.DŖk klorür seviyesi vct sıvılarının bazikleŖmesi, dehidrasyon ve idrarda potasyum azlığına neden olur.Kaynaklar; Maden suyu, kereviz, marul, zeytin, avdar, deniz suyu, deniz otu ve domatestir.

#### **Sodyum:**

Sodyum su dengesi ve etkin mide, sinir ve kas fonksiyonu için kan pH'ın seviyeleŖmesini ve potasyumun hücre zarlarından dıŖarı pompalanması için uygun ortamı sağlamaya yardım eder. Sodyum azlığı mide krampları, dehidrasyon, depresyon, baŖ dnemsizlik, yorgunluk, hayal görme, baŖ ağrısı, kalp çarpıntısı hafıza bozukluğu, kas zayıflığı, tikslenme, kilo kaybına sebep olur. Kaynakları; maden suları, hamsi balığı, peynir, deniz tuzu, kabuklu deniz hayvanları, kırmızı ve yeŖilbiberdir.

#### **Sülfür:**

Sülfür kanı temizlemekte önemlidir. Ve vcdün bakterilerin direncine yardımcı olur. Mineraller vcdümüzün zehirli maddelere, radyasyonun ve hava kirliliğinin zararlı etkilerine karŖı korur. Safra salgısını canlandırır ve yaŖlanma prosesini yavaŖlatır. Kaynakları; maden suları, Brüksel lahanası, kuru fasulye, lahana, yumurta, balık, sarımsak, et, soğan, deniz tuzu Ŗalgamdır.

#### **Kalsiyum:**

Kalsiyum birçok kiŖinin bildiği gibi kemik ve diŖlerin yapı, oluŖum ve sürdürülmesinde temel bir gereksinimdir.Kemik erimesi azaltmada yardımcı olur.Bu temel mineral aynı

zamanda, kan basıncı, kan pıhtılaşması, kas büyümesi, sinir geçirme, kanser önleme, enerji üretme, yağ parçalamaya yardımcı olur ve erken kalp hastalıkları riskini azalttığına inanılır.Kalsiyum magnezyumla birlikte birbirini tamamlayarak mükemmel çalışır.Örneğin kalsiyum kasları kasarken magnezyum gevşetir.Azlığı eklem ağrıları, tırnak kırılması, depresyon , çarpıntı, hayal görme, yüksek kan kolesterolü, kalp çarpıntısı, uykusuzluk , kas krampları, sinirlilik renk solukluğu raşitizm ve diş çürümesine yol açar.Kaynakları; maden suları, Badem, brokoli, tereyağı, lahana, keçi boynuzu, yeşil yapraklı sebzeler, incir, süt ve süt ürünleri, somon balığı sardunya balığı,, susam tohumları, kuşburnu, nane, yulaf, taze hardaldır.

### **Magnezyum:**

İnsan vücudunda %0,05 magnezyum bulunur. Buda ortalama bir insanda 35 gr' karşılık gelir. Magnezyum insan vücuduna kalsiyumun kullanımı, kalp fonksiyonları, kan basıncı, enerji üretimi, dinlenerek uyumaya yardım etmede, gereklidir. Eğer vücutta magnezyum eksikliği varsa kasları kalsiyum istila edip kramplara neden olabilir. Beslenme düzeninde kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum eksikliği bacak kramplarına sebep olabilmektedir. Terlediğinde vücutta depolanan bu mineral kullanılmaya başlar. Araştırmacılar kalp krizi kurbanlarının genellikle kanında ve kalp kaslarında magnezyum azlığı tespit etmişlerdir. Azlık belirtileri astım, kalp tutukluğu, kronik yorgunluk, uykusuzluk asabiyet, sindirim azlığı solunum bozukluklarıdır. Kalp krizlerinde hastaya hemen magnezyum verilmesi yaşamını %60 arttırdığı bilinmektedir. Çocuklar ve yaşlılar için özellikle kış aylarında magnezyum gereklidir. Migrene karşı özellikle magnezyum mineral takviyesi yapılmaktadır. Magnezyum beyindeki damarları rahatlatarak kan akışını iyileştirmektedir. Kaynakları; maden suları, elma, kayısı, avokado, muz, pekmez-tahin, bezelye, esmer pirinç, süt ürünleri, balık, incir, karabiber, maydanoz, şeftali, somon balığı, deniz tuzu, susam tohumu tahıl ve tahıl taneleridir.

### **Potasyum:**

Potasyum vücut sıvılarının dengesinin sürdürülmesi, sinir sinyallerinin iletimi, insülinün serbest bırakılması, kas gerilmesine yardımcı olur. Rafine ürünler kullanıldığı için potasyum azlığı insanlar için sık görülür. Çünkü diüretik alış ve fazla miktarda su içişi hayati potasyumun dışarı atılmasına sebep olur. Domatesteki potasyum vücudun ihtiyacı olan ama tansiyonu arttıran soyumun yerine geçer. Potasyum yorgunluk, zayıflık, ruhsal depresyon, düşük tansiyon, kas yorgunluğu, tuz tutunumu ve normal dışı kalp atışlarına sebep olur.



Kaynakları; maden suları, avokado, muz, kırmızı pancar, esmer pirinç, hurma, meyve kurusu, balık, incir, meyve, domates, et, fındık, portakal, patates, tahıl taneleridir.

**Bor:**

Bor sağlıklı kemikler, dişler ve kalsiyum, magnezyum ve fosforun uygun metabolizması için ihtiyaç duyulan iz mineralidir. Bor beyin fonksiyonlarını geliştirir, kemik erimesini azaltır ve kas yapar. Kaynakları; maden suları, elma, havuç, tahıl, üzüm, yapraklı sebzeler, fındık, armuttur.

**Demir:**

Demir birçok enzim için hayati bir bileşendir. Hastalıklara direnci azaltır, yorgunluğu azaltır ve kanın kırmızı hücrelerinin oksijenlenmesini sağlar. Azlığı anemi, konsantrasyon azlığı, kırılğan saçlar, uyku hali, kırılğan kemikler, sinirlilik, şişmanlık, azalan fiziksel kapasite ve azalan bağışıklık fonksiyonlarına sebep olur. Kaynakları; maden suları, badem, avokado, fasulye, kırmızı pancar, mısır gevreği, fındık, midye, şeftali, piliç, ciğer, kabak, kuru üzüm, kahve, tahıl, deniz sebzeleri istirdyedir.

**Manganez:**

Manganez minerali kemik oluşumu ve bakımı, bağ dokuları için, çok gereklidir. Protein ve genetik malzemelerin sentezine katkıda bulunur ve besinlerden enerji üretmeye yardımcı olur. Aynı zamanda antioksidan görevi görür ve normal kan pıhtılaşmasına sebep olur. Kaynakları; maden suları, avokado, kuru bezelye, yumurta, yeşil yapraklı sebzeler, fındık, tahıl taneleridir.

**Fosfor:**

Fosfor hem kemik hem de diş oluşumu için gereklidir ve hücrenin büyümesine yardımcı olur. Azlığı pek yaygın olmamakla beraber endişe, kuruntu, düzensiz nefes, deri hassaslığı, zayıflık ve kilo değişimine sebep olur. Kaynakları; maden suları, mısır, süt ürünleri, yumurta, balık, meyveler, meyve suyu pırasa, piliç, et, kepektir.

**Lityum:**

Lityum beyinin depresyon ve alkol bağımlılığı gibi ruhsal bozuklukların sebeplerini azaltma ve önlemeye yardımcı olur. Bu mineral azlığı pek yaygın değildir. Kaynakları; maden suları, inek ciğeri, pırasa, patates, tahıllar, deniz ürünleri ve domatestir.

### **Selenyum:**

Savunma sisteminin güçlendirilmesinde katkıda bulunur. Kanserden korumda etkilidir. Serbest radikallerin arttığı durumlarda( sigara içilmesi, hava kirliliği, ultraviyole ışınları, radyasyona maruz kalma) etkilidir. Üreme yeteneğinin korunmasını sağlar.

### **Çinko:**

Tüm mineraller vücut için önemli iken, çinko diğerleri içinde en ağır işçilerden biridir. Çinko sperm üretiminde çok önemlidir. Geç iyileşen kesik ve yaralar beden için çinkoya ihtiyacını gösterebilir. Bu madde yaraların iyileşmesini hızlandırmakta önemlidir. Kaynakları; maden suları, biftek, istiridye, hindi, tahıl ve baklagiller, kahvaltılık gevrekleri, lifli yiyeceklerdir.(3)

## **2.AĞIR METALLER**

Doğal ve yapay yollardan ağır metal birikimi günümüzde önemli sorular arasına girmiştir. Ağır metaller sulara çözünme şeklinde toplanacağı gibi çözünmeden suların dibinde de toplanabilir. Metalik kirlenmelere, organik kirlenmelere gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar. Olsa olsa bir metal bileşiği başka bileşiğine dönüşür. Dönüşme şekli ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşümler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bir bileşiği de meydana gelebilir. Bütün bunlara ilave olarak, metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgâr ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere sürüklenirler.

Denizde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Ce, Co gibi elementlerin doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz yoluyla geçtiğini gösterir. Buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, Ag, As, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin ise atmosfere insan eliyle karıştığı anlaşılmaktadır.

En önemli konulardan birisi de, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle büyük oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. Çizelge 1. de toksik metallerin insan vücuduna giriş şekilleri ve vücuttaki yarılanma ömürleri verilmiştir. Örneğin

Nikelin insan vücudundaki yarılanma ömrü 667 gün kadmiyumun 200, çinkonu ise 933 gündür.

Çizelge 1. İnsan tarafından alınan metaller

Metaller	Günlük alınan miktar (mg)		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki toplam miktar (mg)	Vücuttaki yarılanma ömrü (gün)
	Besin ve su	Hava			
Antimon	0,1	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0014	250–500	72	80
Baryum	0,735	0,03	200	22	65
Civa	0,025		-	-	70
Çinko	14,5	0,0168		2300	933
Demir	15	0,084	-	4200	800
Gümüş	0,6	-	60	1	5
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35
Kurşun	0,3	0,046	-	12	1460
Mangan	4,4	0,0288	-	12	17
Nikel	0,6	0,00236	-	10	667
Titan	1,375	0,0014	-	9	320
Uranyum	0,05	-	-	0,7	100
Vanadin	0,116	0,00916	-	22	42
Zirkonyum	0,49	-	-	420	450

Ağır metaller insanda dikkat ve işitme zayıflığına neden olmakta, idrardaki protein miktarı artmakta, metabolizması bozulmaktadır. Özellikle bu rahatsızlıklar hiçbir önlem almadan çalışan, bu maddeleri işleyen kişilerde görülmektedir. İnsanlar meslek hastalığına yakalanabilmektedir. Ağır metallerin döngüsünü mutlak olarak durdurmak imkânsız ancak azaltabilir veya kontrol altına alabiliriz. Böylece insan ve canlı sağlığına olan olumsuz etkilerini en aza indirebiliriz.(4)

### 3. NİKEL

#### 3.1. Nikel Elementi Hakkında Bilgi

1751'de Cronsted tarafından bulunan ve adlandırılan nikel, yerkabuğunda doğal olarak bulunan 24. elementtir. Nikel sert, gümüşümsü, ağır bir metaldir. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

Atom numarası	: 28
Element serisi	: Zayıf Metaller
Grup, periyot, blok,	: 10, 4, d
Görünüş	: Parlak hafifi altın rengi ile karışık metalik ve gümüş
Atom Ağırlığı	: 58,6934 g/mol
Elektron Dizilimi	: [ Ar ] 3d <sup>8</sup> 4 s <sup>2</sup>
Enerji Seviyesi başına Elektronlar	: 2, 8, 16, 2

#### Fiziksel Özellikleri

Maddenin Hali	: katı
Yoğunluk	: 8,908 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	: 7,81 g/ cm <sup>3</sup>
Kaynama noktası	: 2913° C
Ergime Isısı	: 17,48 kJ /mol
Buharlaştırma Isısı	: 377,5 kJ/mol
Isı kapasitesi	: 26,07 j /mol K
Kristal yapısı	: Yüzey merkezli kübik
İyonlaşma Enerjisi	: 1.737,1 2. 1753 3, 3395 k j/ mol

Nikelin klor, kükürt ve oksijenle yapmış olduğu bileşiklerin çoğu, suda kolaylıkla çözünür ve karakteristik olarak yeşil renktedir. Nikel sulu ortamda Ni<sup>+2</sup> halinde bulunmaktadır. Nikel ve oluşturduğu bileşikler, karakteristik koku ve tada sahip değildir. Bazı nikel bileşiklerin fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge2. Bazı Nikel Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Nikel Bileşikleri	Atomik Ağırlık	Fiziksel durum	Erime Noktası(°C)	Kaynama Noktası(°C)	Yoğunluk (g /cm <sup>3</sup> )	Suda Çözünürlük
Nikel Klorür(hekzahidrat)	237,70	Katı	-	-	1,92	2540g/L(0°C)
NikelKlorür(susuz)	129,60	Katı	973(süblimleşir)	1001	3,55	642g/L(20°C)
Nikel Sülfat(heptahidrat)	280,85	Katı	99	-	1,95	756 g/L(20°C)
Nikel Sülfat(hekzahidrat)	262,84	Katı	53,3	-	2,07	625 g/L(20°C)
Nikel Sülfat(susuz)	254,75	Katı	848 (bozunur)	-	3,68	293 g/L(20°C)
Nikel Nitrat (hekzahidrat)	290,79	Katı	56,7	136,7 (bozunur)	2,05	2385 g/L(0°C)
Nikel Amonyum Sülfat (susuz)	286,88	-	-	-	-	300 g/L(20°C)
Nikel Asetat ( tetrahidrat)	248,84	Katı	(bozunur)	16	-	160 g/L(20°C)
Nikel Asetat (susuz)	176,78	Katı	Bozunur	16,6	1,80	166 g/L(20°C)
Nikel Hidroksit	92,7	Katı	230(bozunur)	-	4,15	0,13 g/L(20°C)
Nikel Karbonat	118,70	Katı	Bozunur	-	5,82	Çözünmez
Bazik Nikel Karbonat	376,17	Katı	Bozunur	-	2,6	Çözünmez
Nikel Kromat	174,71	Katı	-	-	5,82	Çözünmez
Nikel monoksit	74,69	Katı	1990	-	4,83/6,67	0,0011 g/L(20°C)
Nikel Karbonil	170,73	Sıvı	-25	43	1,32	0,18 g/L(9,8°C)
Nikel Sülfamat	322,95	Katı	200(bozunur)	-	-	Çözünür

(tetrahidrat)						
Nikel Selenür	322,95	Katı	-	-	-	Çözünmez
Nikel Tellür	186,29	Katı	600-900 (bozunur)	-	-	Çözünmez

### 3.2. Endüstride Nikelin Kullanım Alanları

Endüstride Nikel, nikel arıtma tesisleri, elektro kaplama, paslanmaz çelik venikel – kadmiyum pillerinin üretiminde yer almaktadır. Saf nikel elektron tüplerinde ve kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Demir, bakır, krom ve çinko gibi bazı metallerle alaşım oluşturabilir. Demir ve krom alaşımı içeren paslanmaz çelik, %35 oranında nikel içermektedir.

### 3.3.Vücutta Nikelin Bulunuşu

Nikel iyonu kan dolaşım sistemine girdiğinde vücudun her yerine kolaylıkla dağılır. Biyolojik sistemlerde nikel, adenzin trifosfat, aminoasitler, peptitler, proteinler ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluştururlar. Serumda Nikelin, albüminle kompleks oluşumu veya nikel–protein kompleks oluşumu söz konusudur. Serumda en önemli nikel protein bağlanması albüminle gerçekleşir. Ayrıca serumda nikelle, idrarda nikelin ayrılmasında ve ekstrasellüler taşımada önemli rol oynayan, histidin aminoasiti arasında bir kompleks oluşturmaktadır. L-histidin-nikel ve serum-albümin-nikel arasındaki denge, biyolojik açıdan oldukça önemlidir. L-histidin-nikel kompleksi, albümin- nikel kompleksine göre moleküler düzeyde daha küçüktür. Nikel, albümin ve L-histidin ile ternary kompleks de oluşturmaktadır ve oluşan bağlar kuvvetlidir.

Fizyolojik pH aralığında nikelin proteinlerle etkileşmesinin gücü, aminoasit kalıntılarının tipine ve bunlarla olan pozisyonlarına bağlıdır. Peptit azotu  $Ni^{+2}$  iyonlarını serbest histidin (imidazol azotu), sistein(sülhidril grubu) ve diğer küçük peptitlere(karnosin, anserin, glutatyon) yüksek afinite göstermektedir. Bu tür etkileşimde,  $Ni^{+2}$  kare düzlem bir yapıdadır.

Serumda ortalama nikel derişimi, 0,1- 0,6  $\mu\text{g}/\text{L}$  dir ve bu değer yüksek miktarda nikel alımıyla yaklaşık 7,5  $\mu\text{g}/\text{L}$  yükselmektedir. İdrarda 0,4- 3,1  $\mu\text{g}/\text{L}$  arasında olduğu tespit edilmiştir.

### 3.4. Gıda Maddelerinde Nikel

Gıda maddeleri doğal olarak az miktarda nikel içermektedir. Çikolata ve katı yağların, daha yüksek oranda nikel içerdiği bilinmektedir. Hem doğal hem de insan kaynaklarından gelen nikel, kakao ürünleri( %9,8 mg/kg), soya fasulyesi (5,2 mg/ kg), fındık (1,9 mg/ kg), bazı kurutulmuş bakliyatlar(1,7 mg/ kg), yulafli yiyecekler( 1,2 mg/kg), tohumlar (9,8 µg/ kg) ve diğer tahıllar (0,6 µg/ kg) gibi gıda maddelerinde bulunmaktadır. Bazı gıdalara özellikle sebzelerle vücuda nikel alınımı 1 mg Ni/ kg 'dır. Fazla nikel alınımı daha çok süt ürünlerinden, hububattan ve içeceklerden (özellikle çay ve kahve) kaynaklanmaktadır.

### 3.5. Nikelin Doğada Bulunuşu

Nikel, yer kabuğunda toprakta bulunur ve atmosferdeki doğal kaynağının kasırgadan kaynaklanan tozlar ve volkanlardan çıkan gazlardan gelen tozlardan olduğu belirtilmiştir. Her yıl 150.000 tonu doğal kaynaklardan; 180.000 tonu insan kaynaklı olarak (nikel bileşikleri ve alaşımlarının imhası, endüstriyel üretim ve kullanım, fosil yakıtların tüketiminden kaynaklanan)330.000 ton nikel doğaya karışmaktadır. Nikel toprak erozyonu sonucu nehirlerde doğal olarak bulunmaktadır. Yerleşim bölgelerinde asbestteki nikel seviyesi topraktan 4 kat fazladır. Yapılan analizlerde bazı göktaşlarında da % 20 oranında nikel tespit edilmiştir. Atmosferdeki nikelin doğal yayılımı çizelge 3 de verilmiştir.

Çizelge 3. Atmosferdeki nikelin dağılımı

Kaynaklar	Yayıma Oranı (10 <sup>6</sup> kg / yıl)
Kasırgadan kaynaklanan tozlar	4,8
Volkanlar	2,5
Bitkiler	0,8
Orman yangınları	0,2
Meteor parçaları	0,2
<b>Toplam</b>	<b>8,5</b>

Nikel endüstriyel proseslerde metallerin kullanımı ve atıkların yakılmasından, nikel madenciliğinden ve rafine işlemlerinden yayılarak atmosfere salınmaktadır. Yağ ve kömür yakarak elektrik üreten işletmeler ve çöp yakma fırınları tarafından da atmosfere nikel salınımı söz konusudur.

Nikel ürünleri ve kullanımına bağlı olarak nikelin insan kaynaklı yayılımı çizelge 4 verilmiştir.

Çizelge 4. Nikel ürünleri ve Kullanımına bağlı olarak insan kaynaklı yayılımı

Kaynaklar	Yayıma Oranı (10 <sup>6</sup> kg / yıl)
-----------	---

Nikel madenciliği ve rafinerisi	7,2
Çelik üretimi	1,2
Endüstriyel uygulamalar	1,0
Atıkların yakılması	5,1
<b>Toplam</b>	<b>14,5</b>

Endüstriyel bölgelerde ve büyük şehirlerde atmosferik nikel derişimi fosil yakıtları kullanan elektrik işletmeleri ve otomobillerin egzoz gazından salınan miktarlara bağlıdır ve ortalama 120–170 ng / m<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür. Bu değer kırsal kesimlerde 6- 17 ng / m<sup>3</sup> ' e düşmektedir.

Bitkiler nikeli, topraktan, yeraltı sularından, lağım çamurlarından, gübrelerden ve hava kirliliğinden; hayvanlar ise endüstriyel kaynaklardan, hava, su ve besin kirliliğinden almaktadır.

### 3.6. Nikelin Toksik Özellikleri

Nikel içeren ürünlerin fazla tüketimi, nikel ve bileşenlerinin üretimi, kullanımı ve imhasında oluşan çevre kirliliği kaçınılmazdır. İnsanlar nikel solunum yoluyla, ağız yoluyla, içme suyuyla, bazı gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Bu kirlilik, nikelin deriyle temasından oluşan nikel alerjisi, akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara yol açabilmektedir.

#### 3.6.1. Akut Nikel Toksisitesi

Nikel tuzları çok az akut toksisite gösterir. Ağız yoluyla yüksek miktarlarda alındıktan sonra nikel mide bulantısı ve kusmaya neden olabilir. Nikel karbonil nikel bileşenleri arasında en toksik olanıdır ve arıtma prosesleri esnasında oluşur. Nikel karbonil vücuda alınmasından sonra, nikel ve karbon monoksit bozunur. CO 'in bir kısmı hemoglobine bağlanır ve serbest kalan nikelin yaklaşık % 50 'i kanda dolaşarak parankimal organlarda birikir. Yaklaşık % 30 'u kaslarda ve yağda, yaklaşık % 15 'i de kemiklerde ve dokularda birikir. Nikel karbonil vücuda alındıktan sonra ilk birinci saatte akciğer yoluyla vücuttan atılır. Nikelin bir kısmı da böbrekler vasıtasıyla vücuttan atılır.

İnsanlarda nikel karbonil solunum yoluyla alınmasından sonra mide bulantısı, kusma, baş ağrısı, solunum güçlüğü, yorgunluk, baş dönmesi, uykusuzluk ve göğüs kafesi ağrısı gibi belirtiler gözlenmiştir. 5 saat ile 12 saat arasında hiçbir belirti olmaksızın solunum güçlüğü, öksürme, göğüs kemiği ağrısı gelişebilir. Beyin tümörü ve kanamanın yanı sıra solunum yollarındaki bozukluk sonucu ölüm meydana gelebilir. Akciğer, böbrekler ve böbrek



üstü bezleri de zarar görebilir.500 µg / L nikel derişiminin üzerine çıkıldığında ciddi durumlar ortaya çıkabilir.

### 3.6.2. Kronik Nikel Toksisitesi

Nikelin buharı veya tozu oldukça toksiktir. Nikel ve bileşenlerinden, burun boşlukları, akciğer ve deri gibi bazı organlar önemli şekilde etkilenmektedir. Az çözünebilen nikel bileşiklerinin solunum yoluyla alınması sıçanlarda burun mukozasında ülser ve sinüzite neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda nikelin burun mukozasında biriktirdiği ve nikelin kullanıldığı yerlerde çalışanların burun mukozasından nikelin uzaklaşması için yaklaşık 3,5 yıl gerektiği belirtilmiştir. Nikel tuzları içeren tozların solunması insanlarda astıma ve akciğer hastalıklarına sebep olmaktadır. Nikel ve bazı zararlı bileşiklerin karışımını içeren tozlara maruz kalma, akciğer hastalıklarının asıl sebebi olarak kabul edilmektedir. Sıçanlar, köpekler ve maymunlarda toksik nikelden kaynaklanan hastalıkların oluşumu için nikelin 250 µg Ni / g ' dan daha fazla derişimde olması gerekmektedir.

Nikel veya tuzların doğrudan ağız yoluyla alınmasının insanlar üzerindeki toksik etkisi düşüktür. Ağız yoluyla 18 µg Ni / kg vücut ağırlığı olacak şekilde alınmasıyla insanlarda olumsuz bir etki gözlenmemiştir. Hayvanlarda 1 mg / kg üzerinde nikelin damar içine uygulanması, böbreklere zarar vermekte ve glikoz metabolizmasının engellemektedir.

### 3.7. Nikelin Alerjik Etkileri

Nikel bileşiklerine maruz kaldıktan sonra kaynaklanana deri iltihabı, ellerde kabarıklık ve deri üzerinde leke ve kızarıklıkla başlar. Kronik nikel iltihabı, cildin kalınlaşmasına sebep olur. Endüstriyel ülkelerde nikel kaynaklı deri iltihabı, kadınlarda %7–10 arasında, erkeklerde %1–2 arasında olup bu oran kadınlarda %20'e çıkabilmektedir. Nikel alaşımını içeren mücevherler, madeni paralar ve yemek tencereleri en çok kadınlarda nikel alerjisine sebep olmaktadır. Nikel iltihabı, kalıcı olan deri hastalıkları arasında en yaygın olanıdır. Nikelin yüksek dozlarda (> 7 µg Ni / kg /gün ), ağız yoluyla alınmasından sonra nikel egzaması daha da kötüleşmektedir. Nikelin ortalama günlük alım miktarı, yaklaşık olarak 2–3 µg /Ni / kg /gün'dür. Klinik çalışmalara göre 2,5 mg nikel sülfürün ağız yoluyla alınmasının 28 hastadan 17'sinde kronik nikel egzamasını daha da kötüleştirdiği, düşük nikel alımında 17 hastadan 9 'unda klinik belirtileri geliştirdiği belirtilmiştir.

### 3.8. Nikelin Kanserojik Etkileri

Metalik nikel ve alaşımlarının insanlar üzerinde kanserojen etkisine dair yeterli kanıt yoktur. Nikel rafineri endüstrisinde, nikel sülfür ve oksitlerinin ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{NiO}$  vb.) birleşmesiyle oluşan kombinasyonun insanlar üzerinde kanserojen etkisine dair yeterli kanıt vardır. Suda çözünebilir nikel tuzlarının, nikel tuzlarının, sıçanlarda kanser başlangıcı göstermemesine rağmen, bu tuzların aromatik hidrokarbonlar ve nitrozaminler tarafından tümör başlatılması aşamasında teşvik edici davrandığına dair önemli kanıtlar vardır.

Ayrıca yapılan son epidemiyolojik veriler, suda çözünebilir nikel bileşiklerinden nikel sülfatın insanlarda solunum yolu kanserine yol açtığını göstermiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda da suda çözünmeyen nikel bileşiklerine maruz kalan sıçanların akciğer kanserine yakalandıkları, bunun yanı sıra suda çözünen nikel sülfatın sıçanlarda akciğer kanserine sebep olmadığı belirtilmiştir.

Epidemiyolojik çalışmalar, nikel bileşiklerinin karsinojenik ve mutajenik olduğunu, kanser riskini arttırdığını göstermiştir.  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  gibi iyonların biyolojik sistemde  $\text{Zn}^{+2}$  ile yer değiştirdiği bilinmektedir.  $\text{Ni}^{+2}$ 'in kanser yapıcı etkisinin DNA polimerazın esas katyonları olan  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Boyutun farklı olması yanlış nükleotid bağlanmasına ve sonuç olarak yanlış DNA diziliminin oluşmasına nede olmaktadır.

Doğum öncesi nikel maruz bırakılan memeli embriyo nikelden doğrudan, anne dolaylı olarak etkilenmektedir. Nikel, annenin hormonal dengesini altüst etmekte ve metal fetusa girebilmektedir. Böylece doğumdan önce ve sonra birinci ayda ölüm oranında artış gözlenmektedir. Nikel, yaşayan embriyoda farklı tiplerde şekil bozukluklarına yol açabilir. Nikelin kadın ve erkeklerde üretkenlik kapasitesini etkilediği rapor edilmiştir. Nikel asetatın parenteral uygulanması sonucunda hamsterların hamileliğinin 80. gününde fetusta şekil bozuklukları; nikel klorürün uygulanması sonucunda ise fare ve sıçanlarda ölü doğumlar meydana gelmiştir.

Çevre koruma ajansı(E.P.A, US Environmental Protection Agency) tarafından nikel, 129 önemli kirlenici içinde ve 14 önemli zehirli ağır metallere biri olarak sınıflandırılmıştır. Ayrıca nikel, insan sağlığını tehdit eden zehir niteliği taşıyan 25 önemli bileşik arasında da sayılmaktadır. Çevre koruma ajansı nikelin çeşitli bileşiklerini kanserojen etkilerine göre sınıflandırmıştır.

#### **Nikel Sülfür: Sınıf A ( insanlarda kansere sebep olan )**

Farklı ülkelerde nikel rafinerisinde çalışanlar üzerinde yapılan çalışmalarda, nikel sülfürün tozlarına maruz kalan insanlarda akciğer kanserine ve burun kemiği tümörüne

rastlanmıştır. Aynı şekilde sıçanlar, nikel sülfüre soluma ve enjeksiyon yoluyla maruz bırakılmış ve sıçanlarda kanser oluşumu gözlenmiştir.

### **Nikel Karbonil: Sınıf B2 (insanlarda kansere sebep olur)**

Soluma ve damar içine enjeksiyonla nikel karbonile maruz kalan sıçanlarda akciğer kanserine ve vücutların çeşitli bölgelerinde kanserli tümörler gözlenmiştir. Fakat bu sınıftaki bileşiklerin insanlar ve hayvanlar üzerindeki kanserojen etkisine yönelik veriler yetersizdir. Uluslar Arası Kanser araştırmaları Ajansına (IARC) göre nikel ve belirli nikel bileşenleri, ciddi anlamda kanserojen olarak kabul edilen malzemeler listesinde bulunmaktadır.

## **3.9.Dünyada Durum**

### **3.9.1. Rezervler**

Ortalama %1 ve daha fazla nikel içeren Dünya nikel kaynaklarının 140 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu kaynakların %60 'ı lateritik, %40 'ı ise sülfid kökenlidir. Ayrıca okyanus tabanlarındaki, manganlı- nikelli- demirli yumru/ nodüllerle okyanusların magnezyumlu kabuklar dünyanın potansiyel nikel kaynakları olarak değerlendirilebilir. Bilinen nikel yatakları bugünkü talep bazında 38.5 yıl ihtiyacı karşılayabilecek düzeydedir. Mevcut işletilebilir rezervin %40.4 'ü Küba, Çin ve Eski Sovyetler Birliği'nde bulunmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerin sahip olduğu oran ise % 28.6 dır.

## **3.10. Türkiye'de Durum**

Türkiye'de lateritik ve sülfid tipi nikel mineralizasyonları bulunmaktadır. Bilinen başlıca yataklar Manisa –Turgutlu- Çaldağ, Eskişehir- Mihallıçlık- Yunusemre'de lateritik; Bitlis- Pancarlı, Bursa- Orhaneli-Yapköydere ve Sivas- Divriği-Güneş'te sülfidli cevherleşmeler vardır. Bunlardan yalnız Manisa- Çaldağ lateritik nikel yatağı ekonomik nikel içeriği ve rezervi itibarı ile nikel fiyatlarının yükselmesi halinde ekonomik olması muhtemel bir yataktır.

### **3.10.1. Maden Üretimi**

Türkiye'de nikel madenciliği yapılmamaktadır. Nikel ihtiyacı nikel ürünleri ithalatı yoluyla karşılanmaktadır.

### 3.11. Ni<sup>+2</sup> İyonlarının Atık Sulardan Uzaklaştırılması

Atık sulardan Ni<sup>+2</sup> iyonlarının uzaklaştırılması için aktif karbon adsorpsiyonu, filtrasyon ile çöktürme ve nikel karbonat şeklinde kristallendirme gibi çeşitli yöntemler denenmiştir. Adsorpsiyon son yıllarda ağır metallerin uzaklaştırılması için etkili, ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olmuştur. Polimerik solventler, taşıyıcı inorganik matris( alüminyum oksit, silika, aktif karbon, cam) veya polimerik yapılara (polistren, selüloz, polimaleik anhidrit, polimetilmetakrilat), polietilenimin, iminodiasetik asit, metakroil amidohistidin gibi çeşitli ligantlar bağlanarak hazırlanmakta ve bunların adsorpsiyon davranışları araştırılmıştır.(5)

## 4.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasında ki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır.

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna "pozitif" azalması halinde ise "negatif adsorpsiyon" denir.

Adsorpsiyon, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerde meydana gelebilir. Çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılım farklıdır. Gibbs' e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafın pozitif, diğer tarafın negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgu kolonlar kullanılabilir.

Adsorplanan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen farklı adsorpsiyon çeşitleri tanımlanmaktadır.

#### **4.1. Adsorpsiyon Türleri**

##### **4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Moleküller arası Van der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfus etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak poröz bir katının kapillerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir. Ekonomik sistemlerde, adsorbant gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

##### **4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)**

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorbent arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10–20 kat fazladır( 20–400 kJ / mol).Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla, diğer bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna “aktif kemisorpsiyon” da denir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorbent üzerine gaz fazından gelen Adsorbant, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle Kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

Çizelge 5. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir.
Geri dönüşüm(desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküler içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde

#### 4.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardarda görülebilir.

#### 4.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert maddenin üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliği sağlanmaktadır. İnert maddeler, adsorplama esansında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı sağlanmaktadır.

Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorbent, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre değişmekle beraber olaylar düşük aktivasyon enerjili olmakta ve biyolojik adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusunda ise yeterli çalışma bulunmamaktadır.

#### **4.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler**

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorbant maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorbant maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir.

##### **1. Adsorbantın özellikleri**

- a. Parçacık büyüklüğü (Yüzey alanı)
- b. Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- c. Adsorbantın miktarı ve yüzey özellikleri

##### **2. Adsorbantın özellikleri**

- a. Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- b. Moleküler büyüklüğü
- c. Moleküler yapısı
- d. Sıvı içindeki derişimi

##### **3. Ortamın özellikleri**

- a. Sıcaklık
- b. pH
- c. Zaman
- d. Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler

**Bu Faktörlerden Başlıcaları Şu Şekilde Açıklanabilir:**

**pH Etkisi:** Ortam pH'ı birçok sebepten dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasiteleri farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha ziyade düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

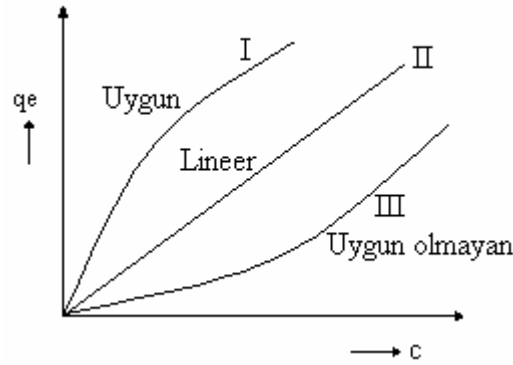
**Sıcaklık Etkisi:** Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun da tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterde olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilmektedir.

**Adsorbentin Özellikleri:** Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmekte ve adsorbentin parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı bilinmektedir.

**Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri:** Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüze tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanmaktadır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar ortamı tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, daha iyi adsorplanmaktadır. Bunun dışında, adsorpsiyon hızı ayrıca çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile de orantılı olmaktadır.

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentler ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonda kullanımının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda istenir. Şekil 1 de X-eksenindeki, sıvı içindeki saçılan moleküllerin arakesitte katı ile temas halindeki derişimleri (c), arakesiti kateden madde miktarını ( $q_e$ ) gösterdiğine göre; I ve III nolu eğriler sıvıda kalan ve sorpsiyonla tutulan derişimlerin ilişkilerinde sırasıyla uygun ve uygun olmayan eğrisel bir gidişi, II nolu eğri ise lineer bir çalışma çizgisini göstermektedir.





**Şekil 1.** Sıvı içinde saçılan moleküllerin derişimleri ile arakesiti kateden madde miktarı arasındaki ilişki

#### 4.3.Adsorplayıcı Katılar:

Metaller ve kristaller dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler, silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm 'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldüğünde duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

#### 4.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Gaz fazından ve Çözültiden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları denel yoldan belirlenerek sırasıyla

$$n / \text{mol g}^{-1} = f(p) \text{ ya da } n / \text{mol g}^{-1} = f(p/p^0)$$

$$n / \text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ ya da } n / \text{mol g}^{-1} = f(c/c^0)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki, p denge basıncını,  $p^0$  adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını,  $p/p^0$  değeri 0 ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözültiden adsorpsiyon sırasında denge derişimini,  $c^0$  ise aynı çözültinin doygunluk derişimini göstermektedir. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerinin değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır.(4)

##### 4.4.1.Langmuir izotermi (1918):

Bu izoterm, Irving Langmuir tarafından bir takım varsayımlar yapılarak geliştirilmiştir:

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka (mono moleküler) üzerinde gerçekleşir
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
- Adsorbantın bütün yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip kabul edilir, aslında yüzeyde bazı alanlar aktif olup ortalama aktivite kullanılır.
- Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildirler, bu durumda teori genelleştirilebilir. Adsorbantın toplam yüzeyi S, herhangi bir anda moleküller tarafından örtülen yüzey kesri  $\theta$  ile gösterilirse serbest yüzey  $(1 - \theta)S$  olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylelikle moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı çözülti konsantrasyonu ve serbest yüzey ile orantılı olur.

Adsorpsiyon dengesinde adsorpsiyon hızına eşit olmalıdır. Eğer çözeltinin konsantrasyonu C, adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı katsayıları  $k_1$  ve  $k_2$  şeklinde ifade edilecek olursa dt zamanında

$$k_1 C (1-\theta) S dt = k_2 \theta S dt$$

$$\theta = k_1 C / k_2 + k_1 C = K_L C / 1 + K_L C$$

olur. Burada  $K_L = k_1 / k_2$  dir. Adsorbantın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı ( $Q_e$ ) örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$Q_e = k\theta = k K_L C / 1 + K_L C$$

$$Q_e = Q_{ML} C / 1 + K_L C$$

Burada  $Q_{ML} = k K_L$

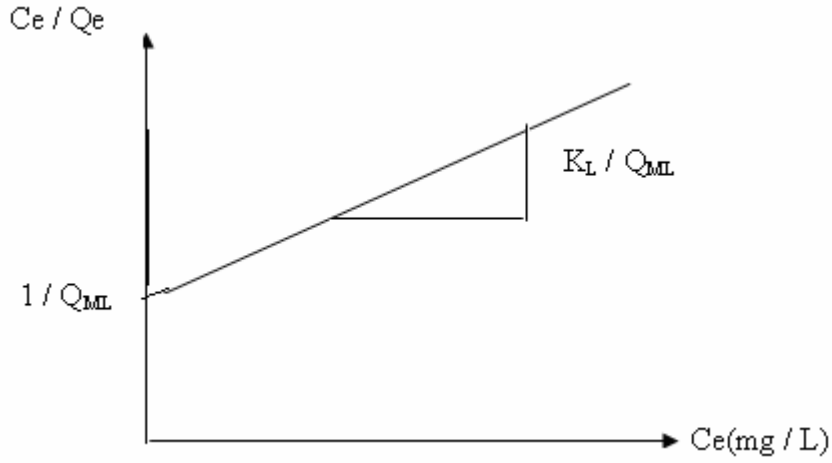
Eşitlik, Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğindedir,  $K_L$  ve  $Q_{ML}$  incelenen sisteme ait sabitler olup deneysel olarak tayin edilirler.

Son eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$C_e / Q_e = C_e / (X / M) = 1 / Q_{ML} + (K_L / Q_{ML}) \cdot C_e$$

$Q_{ML}$  ve  $K_L$  sabitleri,  $C_e$  'ye karşı  $C_e / Q_e$  grafiğindeki doğrunun ordinatı kestiği nokta ve eğimden bulunur.

Langmuir izotermi çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon verilerine daha çok uyum sağlamaktadır. Şekil 2'de Langmuir adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir.(8)



Şekil 2. Langmuir İzotermi

#### 4.4.2. Freundlich izotermi

Adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken daha yavaş artış göstermektedir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir.

$$X / m = K_f C_e^{1/n}$$

Burada;  $X / m$  = birim adsorbant ağırlığı başına adsorplanan adsorbant miktarı ( mg / g)

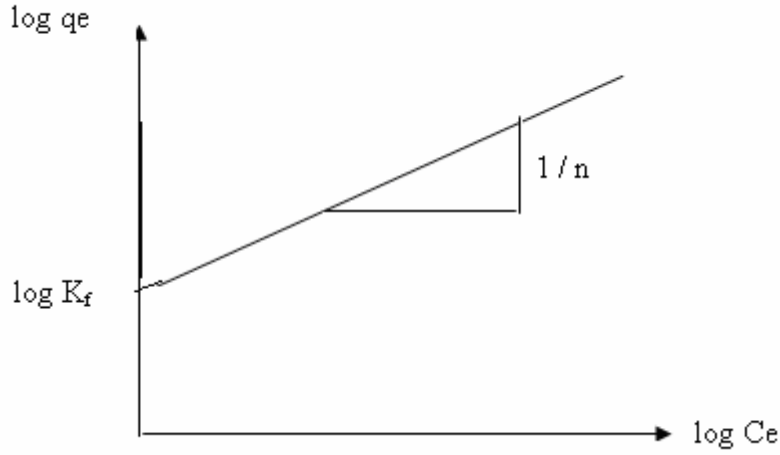
$C_e$  = Adsorpsiyon sonrası çözeltideki adsorbant miktarının denge derişimi ( mg/L)

$K_f, n$  = ampirik sabitler

Freundlich izotermindeki eşitlik linerelize edilirse;

$$\log (x/m) = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

eşitliği elde edilmiş olur. Şekil 3'te Freundlich adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir.



Şekil 3. Freundlich İzotermi

#### 4.4.3. Brunaur-Emmet-Teller izotermi:

Bu adsorpsiyon izotermi Brunaur, Emet ve Teller tarafından tek tabakalı Langmuir işlemlerinin genelleştirilmesiyle, multimoleküler adsorpsiyon için adsorpsiyon eşitlikleri elde etmişlerdir. Bu izoterm aşağıdaki varsayımları kabul eder:

Adsorbantın yüzeyi mono moleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabaklardan her biri için bir denge hali oluşur.

Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaştırılmasındaki kuvvetlerin aynısıdır. Bu varsayımlardan hareketle aşağıdaki bağıntı yazılabilir;

$$V = V_m c p / (p_0 - p) [1 + (c - 1) (p / p_0)]$$

Burada;  $V$ ,  $p$  basıncında ve  $T$  sıcaklığında Adsorplanmış olan gazın hacmi;  $P_0$ ,  $T$  sıcaklığında Adsorbantın buhar basıncı;  $V_m$ , yüzey mono moleküllerin bir tabaka ile kaplandığında Adsorplanmış gaz hacmi;  $c$  sıcaklığa bağlı bir sabit olup şöyle yazılır;

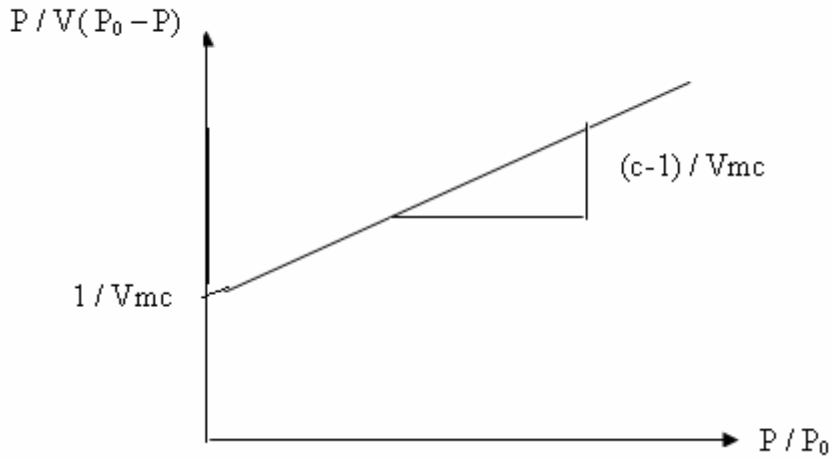
$$C = e (E_1 - E_L) / RT$$

Burada;  $E_1$ , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı,  $E_L$ 'de gazın sıvılaşma ısısıdır.

BET izoterm bağıntısındaki terimler düzenlenerek yeniden yazılırsa;

$$P / V (p_0 - p) = 1 / V_m c + c - 1 / V_m c p / p_0$$

Burada;  $P / V (p_0 - p)$  ye karşılık  $P / P_0$  grafiği çizilirse kesme noktası  $1 / V_m c$  ve eğimi  $(c - 1) / V_m c$  noktaları verir. Şekil 4'te BET adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir.(4)



Şekil 4. BET İzotermi

Langmuir, Freundlich ve BET izotermelerinin tamamı atık su uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır. Genelde, Langmuir ve BET denklemleri karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Freundlich denklemindeki kadar iyi uygulanamazlar. Böylece Freundlich denkleminin Çevre Mühendisliğindeki uygulamaları daha geniş yer bulmaktadır. Uygulamada ise hangi izotermün uygun olduğuna karar verirken lineer doğruyu veren denklem seçilmektedir.

#### 4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat- adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır[2]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur ( bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler ( film mass transfer / boundary layer diffusion ).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.( intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir ( sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise; 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızının belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülmeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

## **5.ADSORBANLAR**

### **5.1. Puzolanlar**

İtalya'da Pozzuoli kasabasından ismini alır. Puzolanların tek başlarına bağlayıcılık özellikleri yoktur. Diğer bağlayıcılarla karıştırıldığında bu özelliği alır. $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  içerirler. Suyla çamur hainle gelirler. Kuruyunca eski halini alırlar. Kireçle suda erimeyen kalsiyum silikat tuzlarına dönüşürler. Puzolanlar doğal ve yapay puzolanlar olarak ikiye ayrılırlar. Doğal puzolanlar volkanik tüflerdir. Silis ve Alümin yani asit karakterlidir. Almanya'nın Ren bölgesinde tras ismi verilen üstün nitelikli puzolan, İtalya'da Napoli Puzolanlarının en önemli yataklarıdır. Yurdumuzda ise Kayseri Nevşehir yöresinde bulunmaktadır. Yapay puzolanlar ise pişmiş kil, uçucu kül, yüksek fırın cüruflarıdır. Yüksek fırın cürufları demir üretiminde kullanılan yüksek fırında, cevherden demir alındıktan sonra kalan kısımdır. Buna curüf denilmektedir. İçinde alümin, silis, kireç bulunmaktadır. Kimyasal reaksiyonlarda puzolanlar amorf yapıdadırlar. Puzolan aktivitesi incelikte artar. Tanecik boyutu ne kadar küçükse aktivite o kadar fazladır. Aşağıdaki çizelgede değişik puzolanların kimyasal bileşimleri verilmiştir.(6)

## Değişik Doğal Puzolanların Kimyasal Bileşimleri( %)

	Ren trası	Santorin	Napoli	Kayseri	Kula cürufu
SiO <sub>2</sub>	54.2	63.2	55.7	68.08	45.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	4.9	4.6	5.58	2.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	13.2	19.0	18.63	16.53
CaO	3.8	4.0	5.0	5.07	9.73
MgO	1.9	2.1	1.3	1.55	6.90
Diğer Maddeler	19.9	12.6	14.4	1.09	18.09

## 5.1.1.Kazan Külü

Kalorifer ve sobalarda kömürün yakılması sonucu açığa çıkan bir atıktır. Yanma sonucu kömürün bünye yapısına göre belli oranlarda kül açığa çıkmaktadır. Aşağıdaki tabloda kazan külünde bulunan oksitlerin % bileşimleri verilmiştir.

OKSİTLER	%
SiO <sub>2</sub>	33.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.21
CaO	7.52
MgO	1.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.65
K <sub>2</sub> O	1.26



### 5.1.2. Kula Volkanik Tuf

Volkanizma faaliyetleri esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı içeren ve dünya endüstrisinde yeni olmamakla beraber, ülkemiz endüstrisine son yıllarda girmeye başlamış ve değeri yeni anlaşılan volkanik kökenli bir madendir. Aşağıdaki tabloda volkanik tuf de bulunan oksitlerin % bileşimleri verilmiştir.

KULA CURÜFÜ %	
SiO <sub>2</sub>	45.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.53
CaO	9.73
MgO	6.90
Diğer Maddeler	18.09

### 5.2.Zeolit

#### Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden başlıcaları; iyon değişirme, adsorpsiyon ve dehidratasyon özellikleri ile silis içeriği olarak sıralanabilir. Her zeolit minerali için farklılıklar gösteren bu özellikler, iskelet yapısı ile kanal ve boşluk sistemlerinin katyonik bileşiminin bir fonksiyonudur. Doğal zeolitlerin tüm ticari uygulamalarında, bu fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir veya birkaçından yararlanabilmektedir. Endüstriyel ve tarımsal teknolojide bu özelliklerden en çok kullanılanlara katyon değişirme, adsorpsiyon, dehidratasyon ve buna bağlı ısı kararlılıktır.

## İyon Değiştirme

Zeolitlerin katyon değiştiricilik özellikleri 100 yıldan fazla bir zamandır bilinmektedir. Bu kadar erken keşfedilmiş olmasına rağmen zeolitler, uzun bir süre su arıtımı için kullanılmamışlardır. Katyon değiştirme kapasiteleri ve kimyasal stabiliteleri daha fazla olan organik reçineler su arıtımında daha uygun görünüyordu.

Zeolitlerde tetrahedran oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlar, zeolitin içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla kolaylıkla yer değiştirilebilir. Bu nedenle zeolitler etkin iyon değiştirici olarak bilinirler. Zeolitlerin iyon değiştirme kapasiteleri 3 – 4 miliekivalent / grama (meg/g) çıkabilir.

İyon değiştirme kapasitesi; iskelet yapısındaki Si yerine gelen Al miktarının bir fonksiyonudur. Diğer bir değiştirme, Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin miktarı yükselecektir. Bu iyon değiştirme kapasitesi katyon türlerinin cins, boyut, değerlilik ve yapıdaki görevlerine; sıcaklığa, çözeltideki katyon türlerinin konsantrasyonuna ve zeolit minerallerinin cinsine bağlıdır. Çizelge 6. da zeolitlerin iyon değişim uygulamaları gösterilmiştir.(7)

Çizelge 6. Zeolitlerin Başlıca İyon Değişim Uygulamaları

Uygulamalar	Kullanılan Zeolit Malzeme	Zeolit Malzemenin Üstünlükleri
<b>1. Şimdiki Uygulamalar</b>		
1) Deterjan katkı maddesi	Zeolit A Zeolit X	Ca <sup>++</sup> ve Mg <sup>++</sup> iyonlarının seçici olarak tutulması, çevre kirlenmesine neden olmama
2) Cs <sup>+</sup> ve Sr <sup>++</sup> radyoizotoplarının radyoaktif atıklardan ayrılması	Klinoptilolit Mordenit Linde AW-500	Radyasyona karşı dayanıklılık, az çözünürlük, yüksek seçicilik, yapısal dayanıklılık
3) Atık sulardan NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> tutulması	Klinoptilolit Linde F Linde W	Diğer iyonlara oranla NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> iyonlarına karşı üstün seçicilik
<b>2. Potansiyel uygulamalar</b>		
1) Radyoaktif maddelerin depolanması	Klinoptilolit Linde AW-500	Cs <sup>+</sup> ve Sr <sup>++</sup> iyonlarının ayrılmasında olduğu gibi NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> iyonu seçiciliği
2) Su kültürlerinde	Klinoptilolit Linde AW-500	
3) Suni böbrek çözeltilisini rejenerasyonu	Klinoptilolit ve diğerleri	NH <sub>4</sub> iyonu seçiciliği
4) Hayvan yemi katkı maddesi	Klinoptilolit ve diğerleri	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> iyonu seçici olarak tutarak hazmı kolaylaştırması Katyonların NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ve K <sup>+</sup> gibi bitki besleyicileri ile değiştirilerek toprağa yavaş biçimde verilmesi
5) Gübre katkı maddesi	Klinoptilolit ve diğerleri	
6) Metallerin ayrılıp geri kazanılması	Klinoptilolit ve diğerleri	Bazı metallerle karşı seçicilik

### Adsorplama Özellikleri

Zeolitlerin önemli özelliklerinden biri, bal peteğine benzer tekdüze, mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikrogözenekler yine pencerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar. Üç boyutlu sistemlere yapay A ve X zeolitleri örnek gösterilebilir. Diğer bazı zeolitlerde ise boşluk sistemleri kanallar biçimindedir. Mordenit zeolitin bir boyutlu kanallar biçiminde bir boşluk yapısına sahip olduğu söylenebilir. Zeolitlerde pencere çapları zeolitin ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3–13 Å arasında değişir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaşır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller

adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmiştir.

Zeolitler polar moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğın temelinde kristal yapının anyonik niteleği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Bunun sonucu olarak H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S gibi polar moleküller, polar olmayan moleküllere tercih edilir. Bu özellikleri nedeni ile tabii gazların CO<sub>2</sub> ve benzeri safsızlıklardan temizlenmesinde doğal zeolitlerden yararlanılır.

Bir gaz veya sıvı ile temas eden dehidrate zeolitin gözenekleri, bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay diğer adsorbentlerden farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmı basınçlarında bile mümkündür. Bu açıdan zeolitler çok az miktarda ( 0.1 ppm'den az) su buharı içeren gaz sistemlerinin temizlenmesinde oldukça etkin olan adsorplayıcılarıdır. Diğer taraftan zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüze tutunmadan çok mikro gözeneklerin doldurulması biçiminde düşünölmelidir. Çünkü zeolit kristalin dış yüzeyinde tutulan molekül miktarı, kristal yapıdaki boşluklara giren molekül miktarının ancak %1 'i kadardır. Ayrıca adsorpsiyon olayını denetleyene mikro gözeneklerin alanı, birkaç yüz m<sup>2</sup> /g mertebesindedir ve bu zeolitler kuru ağırlıklarının %30 'una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilirler.

Zeolitlerin adsorbent olarak önemli bir özelliği d adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere oranla sıcaklıkla daha az ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitler, adsorpsiyon izotermelerinin basınç ile lineer olarak değişmemesinden dolayı, soğutulduklarında düşük kısmi basınçlarda dahi önemli miktarda su adsorplayabilmekte, ısıtıldıklarında ise yüksek basınçlarda bile adsorpladıkları suyu büyük oranda desorplayabilmektedir. Su aynı zamanda yüksek gizli ısıya sahip ve kolay bulunabilen bir adsorbandır. Bu nedenden dolayı, adsorpsiyon ısı pompalarında en sık kullanılan adsorbant – adsorbant ikililerinin başında zeolit – su ikilisi gelmektedir.

Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanıldıkları alanları 2 grupta toplamak mümkündür.

- 1) Arıtma
- 2) Ayırma işlemleri

Arıtma gaz ya da sıvı bir akımın içinde bulunması istenilmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Genel olarak safsızlıkların arıtılacak akım içindeki oranı %3 ya da daha azdır. Örnek olarak su kükürtlü hidrojen, karbondioksit gibi gazların petrol ve petrokimya hammadde ya da ürünlerin zeolit kullanılarak arıtılması verilebilir. Ayırma işlemlerinde ise adsorplanan madde karışımın önemli bir bölümünü oluşturur ve genel olarak %3 – 50 oranında bulunur.(7)

## **Moleküler eleklerin Adsorpsiyon Özelliklerindeki Değişmeler:**

### **Zeolitlerin Adsorpsiyon Özelliklerine Etki Eden Faktörler Şu Şekildedir:**

- 1) Si/Al oranı: Bu oran A zeolitinde 1 Mordenit, Klinoptilolit vb. doğal zeolitlerde 5 gibi yüksek değer alabilir.
- 2) Doğal zeolitlerin tipi, konsantrasyonu, katyonların yapısındaki durumu ve bazı yapısal özellikler adsorpsiyonu etkiler. Bu yapısal özellikler gözenek hacmi, gözenek boyutu, yapıdaki kafeslerin şekli, kanal geometrisi ve yapıda bulunan kusurlardır.

### **Adsorpsiyonda Özellikle Önemli Olan Diğer Faktörler**

Parçacık özelliği, kristal boyutu ve kristalin yığılma derecesidir. Bu özellikler ise parçacık içindeki difüzyon hızını ve kütle transferini etkilemektedir.

Kırılmış ve elenmiş zeolitler çeşitli amaçlar için kullanılır. Parçacıkların porozileri ve yığılma dereceleri de adsorpsiyon ve Desorpsiyon hızını büyük oranda etkiler. Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüze tutunma olarak değil, bir boşluğu doldurma olarak düşünülebilir. Çünkü zeolit kristalin dış yüzüne tutunan molekül miktarı kristal yapısı içindeki gözenekleri dolduran molekül miktarını yaklaşık yüzde biri kadardır.(8)

### **Zeolitlerin Kullanım Alanları**

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği 1940 'lı yıllarda ortaya koyulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizsel ve göl sel tufilerin de zeolit içerdiklerinin de saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

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

Son yıllarda önemli bir endüstriyel ham madde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birden fazlasının istendiği kullanım alanları, kirlilik kontrolü, enerji, tarım- hayvancılık, maden – metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

### 5.2.1.Klinoptilolit

Klinoptilolitın Latince anlamı eğik hafif taştır.Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir.Klinoptilolit ismi ilk defa 1923 de Shaller tarafından hölandite gruplu zeolitlerin alkali ve zengin Si üyelerini tanıtmada kullanılmıştır.Klinoptilolit dünyada en çok bulunan zeolitler arasındadır.

### Klinoptilolitın Farklı Özelliklerine Bağlı Kullanım Alanları

#### Çevre Kirliliğinin Kontrolünde:

- Nükleer atıklardaki  $Cs^+$ ,  $Sr^{+2}$  ve  $Rb^+$  gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında (İyon değiştirme)
- Sanayi atık sularından  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  ve  $Hg^{+2}$  gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında ( iyon değiştirme)
- Şehir atık sularından ve içme sularından, toksik etkiye sahip amonyumun ( $NH_4^+$ ) uzaklaştırılmasında ( iyon değiştirme )
- Hava kirliliğine yol açan  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  ve  $NO_x$  vb. gazların tutulmasında (adsorpsiyon)
- Çevreye boşaltılan petrol ve yağ ürünlerinin temizlenmesinde ( Adsorpsiyon)
- Kapalı mekânlarda kötü kokuların giderilmesinde ( Adsorpsiyon)
- Su sertliğin düşürülmesi ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesinde ( iyon değiştirme )

#### Enerji Sektöründe:

- Doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulmasında ( Adsorpsiyon )
- Isı depolayıcı olarak ( Adsorpsiyon)
- Oksijen üretiminde
- Kömür gazlaştırma işleminde ( Adsorpsiyon)
- $CH_4$  / $N_2$  ve  $N_2$  /  $H_2$  gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayırımında(Adsorpsiyon)

#### Tarım ve Hayvancılıkta:

- Gübre katkı maddesi olarak
- Hayvan yemi katkı maddesi olarak
- Balık üretim çiftliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanmasında
- Hayvan ağıllarındaki kötü kokuların giderilmesinde
- Tarım topraklarının pH dengesinin sağlanmasında

- Tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak
- Kedi toprağı olarak

#### **Diğer Kullanım Alanları:**

- Kâğıt üretiminde dolgu maddesi olarak
- Hidrometalurji tesislerinde atık sulardaki ağır metallerin tekrar kazanılmasında
- Madencilikte uranyum yataklarının araştırılmasında
- İnşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak
- Tıp alanında diyaliz sıvılarının rejenerasyonunda ve florid içerikli diş pastasında parlaticı olarak kullanılır.(7)

#### **6.Adsorpsiyon ile İlgili Yapılmış Çalışmalar**

Atkinson ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmada; bir metal kaplama firmasının metalle kontamine olmuş endüstriyel atık suyunu, laboratuvar ölçeğinde biyosorpsiyon prosesini verimli hale getirmek için atık aktif çamuruna maruz bırakmışlardır. Değerlendirilen metaller  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  olup, bunların arasında en çok bulunan  $Zn^{+2}$  dir.110 mg/L 'lik başlangıç konsantrasyonunda reaksiyonun ilk 15 dakikasında %96 kadar yüksek  $Zn^{+2}$  biyosorpsiyon oranlarının kaydetmişler, 50 mg /L ve üzerindeki metal Konsantrasyonlarında biokütle %80 ve üzerinde ortalama adsorptif kapasite göstermiştir. Deney sırasında ıslak ve kurutulmuş çamur kullanılarak, hem tam karıştırmalı hem de yukarı akımlı kolon biyoreaktörlere uygulanmıştır. Bu çalışmanın bulguları; endüstriyel atık sudan metal iyonu biyosorpsiyonu için tam karışımli proseste biyosorbent olarak kullanılan daha iyi potansiyeli olduğu gösterilmiştir.(9)

Çevik, Top vd., tarafından yapılan çalışmada; doğal bentonit minerallerinin nikeli adsorplama kabiliyeti incelenmiştir. Nikel iyonunun potansiyel adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich denklemleri uygulanarak değerlendirilmiş, adsorpsiyonun hızlı olduğu ve kısa sürede dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Denge adsorplama kapasitesinin başlangıç nikel konsantrasyonuna, bentonit miktarına, sıcaklığa ve temas süresine bağlı olarak değişimi araştırılmıştır. Nikelin bentonitle adsorpsiyonu için elde edilen optimum bentonit dozajı 6 g/ L (%90) verimdir, sistemin 30 dakikada dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Sonuçlar sulu çözümlerden metal iyonu giderimi ve geri kazanımında bentonitin uygun bir adsorplayıcı materyal olduğunun göstermiştir. (10)

Çokadar, İleri vd., tarafından yapılan çalışmada Ni iyonunun sulu ortamdan Granül Aktif Karbon(GAK) olaya etki eden bazı parametreler ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Nikelin GAK adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha çok uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon olayında; ilk 6 saat temas süresinin önemli kısmını teşkil etmekte olup 8 saatte denge haline ulaşmaktadır. Optimum pH 7 olarak belirlenmiştir. (11)

Demiralay tarafından yapılan çalışmada hazırlanan PHEMAH ve PHEMAH- Ni<sup>+2</sup> monolitlere uygulanan adsorpsiyon işlemi sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi( Q<sub>max.</sub>) deneysel verilerden PHEMAH- Ni<sup>+2</sup> monolit için (3.589) µmol Ni<sup>+2</sup> / g (0.186 mg / g), PHEMAH monolit için (2.868) µmol Ni<sup>+2</sup> / g (0.174 mg / g) olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasiteleri baskılanmış ve baskılanmamış PHEMAH monolitler için sırasıyla 4.117 µmol Ni<sup>+2</sup> / g ( 0.242 mg/ g) ve 3.610 µmol Ni<sup>+2</sup> / g; Langmuir sabitleri ise 79.16 g/mg ve 106.29 g/ mg 'dir. Korelasyon katsayıları ise ( R<sup>2</sup>) sırası ile 0,9970 ve 0,9955'dir. Korelasyon katsayıları Langmuir adsorpsiyon modelinin bu sisteme uygun olduğunu göstermektedir.(12)

Douglas ve çalışma arkadaşları, son yıllarda organik reçineler, karbon moleküler eleği ve destekli kil gibi farklı seçici adsorbanlar ortaya çıkmasına karşın, zeolitlerin hala hakim durumda olduğunu belirtmiş ve yaptıkları çalışmada seçici adsorbanlar olarak zeolitlerin önemli uygulamalarından bazılarını incelemişlerdir. Bu çalışmada, önemli maddelerin adsorptivite özelliklerini değerlendirmek üzere geliştirilen prosesler ve teknolojiler araştırılmıştır. Saflaştırma ve ayırma proseslerinde zeolit adsorbanlarının ticari uygulamalarından bazıları incelenmiştir. Zeolit adsorbanlarının hidrokarbon separasyonları, karbon hidrat separasyonları ve hava separasyonunda kullanımları araştırılmıştır. Ayrıca doğalgaz, hava, organik çözücüler vs.nin kurtulmasında, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, K<sup>85</sup> ve I<sup>129</sup> uzaklaştırılmasında, seyreltik alkollerin konsantr edilmesinde ve otomobillerin egsoz sistemlerinde nem ve asit gazların adsorpsiyonunda kullanıldıkları belirtilmiştir.(13)

Gak ve Viraraghavan, Saskat Chewan'daki regina atık su arıtma tesisindeki arıtım projesinin değişik aşamalarındaki kadmiyum, krom, bakır, nikel, çinko konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Atık suyun 24 saatlik kompozit numuneleri atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analiz edilmiş ve arıtma tesisinin her bir aşamasındaki metal uzaklaştırma verimi araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmada krom, bakır ve nikel için ilk çökeltme tanklarının en yüksek uzaklaştırma verimine sahip olduğu, havalandırma havuzlarında çinko ve kadmiyumu uzaklaştırmada çok daha etkili olduğu görülmüştür. Arıtma tesisinin %97 'lik Cd<sup>+2</sup>; %87 'lik Cu<sup>+2</sup>; %85 'lik Cr<sup>+3</sup> ve %73 'lük Ni<sup>+2</sup> uzaklaştırma verimlerine ulaştığını belirlemişlerdir.(14)

Gupta ve çalışma arkadaşları tarafından, Hindistan'daki çelik sanayinin bir atığı olan yakma fırınlarından çıkan cüruf, düşük maliyetli bir potansiyel adsorbente dönüştürülmüştür. Oluşan ürün karakterize edilmiş ve çinko ve kadmiyumun gideriminde kullanılmıştır. Optimum pH'ta ( Zn<sup>+2</sup> için 6,0 ve Cd<sup>+2</sup> için 5,0) , çinko ve kadmiyumun partikül boyutu, temas



süresi ve yüzey yüklerinin adsorbent üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle, sorpsiyon verilerinin korelasyonu yapılmıştır. Endüstriyel koşullara simüle etmek için kolon operasyonları gerçekleştirilmiştir.  $Zn^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$ 'un geri alınması ve tükenen adsorpsiyon kolonlarının sökülmeden kimyasal rejenerasyonu çalışılmıştır. Bulgular, aktif cürufun çinko ve bakır içeren atıklarda kullanılabilceğini göstermiştir. Bir adsorbent kolonu (40x0.5 cm; 2002–50 mesh) nda,  $0,4 \text{ mL. min}^{-1}$  akış hızında, iki farklı deney ( $Cu^{+2}=10,0$ ,  $Zn^{+2}=3,0$ ,  $Cd^{+2}=4,0$ ,  $Pb^{+2}=12,0$ ,  $Ni^{+2}=58,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $Cu^{+2}=2,0$ ,  $Zn^{+2}=10,0$ ,  $Cd^{+2}=1,0$ ,  $Pb^{+2}=8,0$ ,  $Ni^{+2}=50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) yapılmıştır.  $Zn^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  un yaklaşık %98 oranında uzaklaştığı tespit edilmiştir. Adsorbent maddeyle bu iki metal iyonunun uzaklaştırılması işleminin partikül difüzyon mekanizmasıyla gerçekleştiği ve termodinamik parametrelerin prosesin gerçekleşebilirliğini yansıttığı ifade edilmiştir.  $Zn^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  sorpsiyonunun, endotermik proses olduğu belirtilmiştir. Sonuçlar, geniş konsantrasyon aralığında  $Zn^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  uzaklaştırılmasında atık maddeden yararlanabileceğini göstermiştir. Kolon operasyonlarından elde edilen sonuçlar ürünün endüstriyel ölçekte de kullanılabilceğini göstermiştir.(15)

Kadirvelu ve çalışma arkadaşları tarafından, aktif karbon Hindistan cevizi lifinin kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Karbonize edilmiş Hindistan cevizi liflerinin sulu çözeltiden Ni (II) adsorplayabildiği gözlenmiştir. Sabit  $Ni^{+2}$  konsantrasyonunda karbon konsantrasyonunun azalmasının veya sabit karbon konsantrasyonunda  $Ni^{+2}$  konsantrasyonunun artmasının, ağırlıkça birim karbon başına adsorplanan  $Ni^{+2}$  miktarının artmasına yol açtığı belirtilmiştir. Bu çalışmada deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich modellerine uymaktadır. Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi başlangıç pH'ı 5 ve sıcaklığın  $30^{\circ} \text{C}$  olduğu şartlarda  $250\text{--}500 \text{ }\mu\text{m}$  partikül boyutu için  $62,5 \text{ mg Ni(II) g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ni adsorpsiyonun pH 2'den 7'ye kadar arttığı ve pH 10'da sabit kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyondan sonra Ni(II)'in geri kazanımının, Ni(II) yüklü karbonların HCl ile muamelesiyle mümkün olabileceği belirtilmiştir. Desorpsiyon çalışmalarının, adsorpsiyonun bir iyon değişimi olduğunu doğruladığı ifade edilmiştir.(16)

Malkoç ve Nuhoğlu tarafından yapılan çalışmada zeytinyağı fabrikasından alınan prina ile Ni(II) iyonlarının giderimi sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda denenmiştir. Adsorpsiyon davranışı incelenirken, besleme çözeltisindeki Ni(II) konsantrasyonunun ve akış debisinin etkisi incelenmiştir. Prina ile sabit yataklı kolonda yapılan Ni(II) adsorpsiyonunda, 30 cm kolon yüksekliğinde (70,5 g prina) sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda,  $50 \text{ mg/L Ni(II)}$  iyonu  $0,744 \text{ mg/g}$  yatak kapasitesi ile arıtılırken  $200 \text{ mg/L Ni(II)}$  iyonu  $1,315 \text{ mg/g}$  yatak kapasitesi ile arıtılmıştır. Prina ile Ni(II) iyonunun gideriminde, besleme Ni(II) konsantrasyonu arttıkça atılım zamanının da azaldığı görülmüştür. Ayrıca, akış hızının artmasıyla yatak

kapasitesinin de azaldığı görülmüştür. 5 ml/dak akış hızında Ni<sup>2+</sup> gideriminde yatak kapasitesi 1.38 mg/g iken 20 ml/dak akış hızında 0.585 mg/g değerine düşmüştür.(17)

Özdemir tarafından yapılan çalışma da nikelin atık ekme mayası üzerine adsorpsiyonu, değişik çevresel faktörlerin bu mekanizmaya olan etkilerinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesini amaçlamıştır. Nikel biyosorpsiyonunda, optimum pH değeri 5.0 ve optimum sıcaklık değeri 25° C olarak saptanmıştır. Nikelin maya tarafından tutunma yüzdesi sistemin başlangıç metal konsantrasyonu ile artarken, bu konsantrasyonu 150 mg/L' nin üzerine getirildiğinde, adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Diğer taraftan optimum maya konsantrasyonu 1.0 g/L olarak tespit edilmiştir. Biyosorpsiyon izotermi değişik pH ve sıcaklık değerlerinde incelenmiştir. Nikel biyosorpsiyonu Freundlich modeline uygunluk göstermezken, Langmuir modeliyle uyum sağlamaktadır. Langmuir parametreleri olan  $q_{max}$  ve b değerleri sırasıyla 14.30 mg/L ve 0,0069 L/mg olarak hesaplanmıştır. Ortamın pH' sı 3,0' den 5,0' e çıkarıldığında,  $q_{max}$  değeri de 7,8' den 14.30 mg/L'a ulaşmıştır. Aynı durum b değeri için de gözlenmiş ve b değeri 0,0025' den 0,0069'a ulaşmıştır. Her iki parametre için maksimum değer, optimum pH olan 5.0'de elde edilmiştir.(18)

Özer vd. tarafından yapılan çalışmada, Demir(III) iyonlarının Schizomeris Leiblinii'ye adsorpsiyonu kesikli çalışan karıştırmalı bir kapta incelenmiştir. Başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin adsorpsiyon hızına etkileri araştırılarak; en uygun ortam koşulları sırasıyla pH= 2,5, T=30 °C, C<sub>0</sub>=100 mg/L, X<sub>0</sub>= 0,50 g/L olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızının, adsorpsiyon hızı üzerine etkili bir parametre olmadığı gözlenmiştir. Farklı başlangıç pH ve sıcaklık değerlerinde, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir; en uygun adsorpsiyon koşullarında elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine daha iyi uyduğu saptanmıştır.(19)

Özer tarafından yapılan çalışmada nikel(II) iyonlarının yeşil alglerden inaktif *Cladophora crispata*'ya adsorpsiyonu kesikli çalışan karıştırmalı bir kapta incelendi. Başlangıç pH'sı, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin adsorpsiyon hızına etkileri araştırılarak; en uygun ortam koşulları; başlangıç pH'sı 5,0, sıcaklık 25 °C, başlangıç metal iyon derişimi 200 mg/L ve mikroorganizma derişimi 1.00 g/L olarak belirlendi. Farklı başlangıç pH ve sıcaklık değerlerinde Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirildi; deneysel verilerin bu izoterm modellerine çok iyi uyduğu gözlemlendi. Nikel(II) iyonlarının iki kademeli kesikli kaptaki adsorpsiyonu optimum şartlarda gerçekleştirildi. Farklı "alg derişimi (X<sub>0</sub>)/nikel(II) içeren atık su hacmi (V<sub>0</sub>)" oranlarında, dengede adsorplanmadan kalan nikel(II) iyon derişimleri, izoterm sabitlerini kullanılarak geliştirilen modellerden hesaplandı. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan denge derişimleri karşılaştırıldı.(20)

Pamukçu, Demirel vd., tarafından yapılan çalışmada; fındık kabuğu kullanılarak adsorpsiyon ve bisorpsiyon yöntemiyle atık sulardan nikel giderimi yapılmıştır. Partikül boyutu  $1,85 > D_p > 1,25$  mm aralığında olan fındık kabuğu ilk olarak  $10^\circ \text{C/dk}$ . Isıtma hızında  $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ .  $\text{N}_2$  akış hızında  $700^\circ\text{C}$  sıcaklığında sabit yataklı reaktörde piroliz işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen katı ürünler ile nikel giderimi çalışılmıştır. Ardından piroliz işlemi sonucu elde edilen katı ürünler kütlece 1/1 oranında  $\text{ZnCl}_2$  ile doyurulmuş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş, buradan elde edilen aktif karbonlar ile nikel giderimim çalışılmıştır. Ham fındikkabuğu 1/1 oranında  $\text{ZnCl}_2$  ile doyurulmuş ve kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonlar ile nikel giderimi çalışılmıştır ve fındikkabuğunun adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.(21)

Rengaraj ve çalışma arkadaşları,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$  ve  $\text{Ni(II)}$ 'in sulu çözeltilerden IRN-77 katyon değiştirici reçinesi üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada; adsorbent miktarı, çözelti pH'ı ve temas süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerde, krom, kobalt ve nikelin yüzde giderilmesi incelenmiştir. Optimum şartlarda %95'ten fazla giderimin sağlandığı görülmüştür. Krom, kobalt ve nikel için adsorpsiyon kapasitesi Freundlich adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır. Krom, kobalt ve nikelin bu katyon değiştirici reçine üzerine adsorpsiyonunun Lagergren kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çoklu metallerin IRN-77 üzerine yarışçı adsorpsiyonu da çalışılmıştır. Bu çalışma, sulardan ve nükleer enerji santrallerinin soğutma suyundan krom, kobalt ve nikelin uzaklaştırılmasında bu katyon değiştirici reçinenin verimli bir adsorbent olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.(22)

Santos Yabe ve Oliveria tarafından yapılan çalışma; kum, silika, kömür ve alümina gibi katı adsorbentler kullanılarak ön muamele gerekmeksizin sulu sistemlerden ağır metal giderimini değerlendirmek için ele alınmıştır. Kurşun, akümülatör fabrikası atık suyunda büyük oranda bulunan bir ağır metaldir. Adsorpsiyon prosesinden sonra,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  konsantrasyonları gibi  $\text{Pb}^{+2}$  konsantrasyonunun da mevcut konsantrasyonlarının altına düştüğü görülmüştür. Alümina kullanılarak giderim oranları yaklaşık olarak  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $\text{Mn}^{+2}$  için %20-30,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  için %80'in üzerinde bulunmuştur.(23)

Sen ve çalışma arkadaşları, yaptıkları araştırmada çift değerlikli ağır metal iyonlarının demir oksit ve kaolin (arıkil) üzerine adsorpsiyonunun, bu iyonların yeraltı sularından ve topraktan en yüksek verimde giderilmesi ve transferi açısından oldukça önemli olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmalarında,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının sulu çözeltilerden demir oksit, kaolin ve kum üzerine adsorpsiyon dengesi ve kinetiğini araştırmışlardır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$ 'in koloidal parçacıklar, demir oksit ve kaolin üzerinde kuma nispeten daha kuvvetli adsorplandığını göstermiştir.  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  adsorpsiyonunun, sistem pH'ı ve katı adsorbent konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Denge verileri, yaygın olarak kullanılan ve genel formu  $X=K_f C^{+n}$  olan lineer olmayan Freundlich

izotermi denge modeline uymaktadır, “n” in adsorbent yapısına bağlı olduğu; ancak pH gibi ortam şartlarına hemen hemen hiç bağlı olmadığı, diğer parametre “K<sub>f</sub>” nin çözelti pH'na bağlı olarak değiştiği bulunmuştur.(24)

Tsao ve çalışma arkadaşları tarafından, seçilen iyonların immobilize pitik asit ile adsorpsiyon izotermi dolgulu yatakta ve oda sıcaklığında çalışılmıştır. Pitik asit (myoinositol hexaphosphate) veya kalsiyum tuzu, pitat, önemli bir bitki maddesidir. Tahıl ürünlerindeki ve baklagillerdeki toplam fosforun %85 'ine karşılık gelir. Pitik asit pitik molekülde 12 adet yer değiştirilebilen protona sahiptir ve çok değerlikli katyonlarla ve pozitif yüklü proteinlerle kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir. Çalışmada, poly 4-vinyl pyridine (PVP) ve diğer sağlam yapılu reçinelerin pitik asidi adsorplayabildiği belirtilmiştir. PVP nin 0,51 pitik asit / reçine ölçüsünde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. PVP reçinesi, pitik asidi immobilize etmek için destek maddesi olarak kullanılmıştır. Immobilize pitik asidin; kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko iyonları gibi ağır metal iyonlarını adsorplayabildiği görülmüştür. Adsorpsiyon testlerinden elde edilen sonuçlar; PVP- pitik asit kompleksinin her bir gramının 6,6 mg Cd<sup>+2</sup>, 7 mg Cu<sup>+2</sup>, 7,2 mg Ni<sup>+2</sup>, 7,4 mg Pb<sup>+2</sup> ve 7,7 mg Zn<sup>+2</sup> adsorplayabildiğini göstermiştir. Immobilize pitik asit kullanımı, sanayi ve maden işleme atık sularından metal iyonlarının ayrılmasında uygun görülmüştür.(25)

Ünlüer ve Tercan tarafından yapılan çalışmada nikelin α- sepiyolit, β- sepiyolit, kaolin ve zeolit üzerine adsorpsiyonu incelemiştir.25° C de 500 rpm karıştırma hızında 40 dakika boyunca denemeler yapılmıştır. Sonuç olarak adsorpsiyon kabiliyeti β- sepiyolit > kaolin > α- sepiyolit > zeolit olarak bulunmuştur. β- sepiyolit %78,54 Kolin %63,67, α- sepiyolit %60,43 ve zeolit % 40,83 oranında Ni<sup>+2</sup> iyonu adsorbe etmiştir.(1)

Vaughan ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmada mısır koçanlarının metal iyonu adsorbenti olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Mısır koçanlarının, doğal adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için, 0,6 M sitrik asit (CA) veya 1,0 M fosforik asit (PA) ile modifiye edilmiştir. Yıkama ve modifiye işlemlerinin mısır koçanının adsorpsiyon etkinliği üzerine etkisi, beş farklı metal iyonu ile (kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko) ayrı ayrı ve her metalin 20 mM konsantrasyonda bulunduğu karışım çözeltisiyle araştırılmıştır. Sonuçlar, Amberlite IRC-718, Amberlite 200, Duolite GT-73 ve carboxymethylcellulose (CMC) reçineleriyle karşılaştırılmıştır. Modifiye edilmiş mısır koçanının Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, ve Zn<sup>+2</sup> iyonları için Duolite GT-73 ile aynı adsorpsiyon etkinliğine sahipken, Ni<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> için CMC'den daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Karışımda ise, modifiye mısır koçanının Cd<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonları için Duolite GT-73 ile aynı adsorpsiyon etkinliğine sahip olduğu, etkinliğinin Pb<sup>+2</sup> için Amberlite IRC-718 ile aynı ya da bundan daha fazla olduğu görülmüştür. Modifiye örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri, Amberlite IRC-718, Amberlite 200 ve Duolite GT-73 reçinelerinkine karşılaştırılmıştır. Ticari reçinelerin genellikle modifiye mısır koçanlarından daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ifade edilmiştir. Buna karşın, bakır ve

kurşun iyonları için modifiye mısır koçanının adsorpsiyon kapasitesinin, Duolite GT-73 ile aynı fakat Amberlite IRC-718 ve Amberlite 200'den daha küçük olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, seçilen metal iyonuna ve diğer metal iyonlarının mevcudiyetine bağlı olarak, kimyasal işlemlerle modifiye edilmiş mısır koçanlarının bu ticari katyon değiştirici reçinelerle en azından aynı adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.(26)

Wang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan araştırmanın amacı, *Nocardia Amarae* hücrelerinin metal bağlama kapasitesinin ve aktif çamurun metal bağlama kapasitesi üzerindeki etkinin bulunmasıdır. Saf *Nocardia* hücrelerinin ve farklı miktarlarda *Nocardia* eklenmiş aktif çamur biokütellerinin metal sorpsiyon kapasiteleri, kesikli sistemde yapılan seri deneylerle tespit edilmiştir. Nikel ( $Ni^{+2}$ ), bakır ( $Cu^{+2}$ ) ve kadmiyum ( $Cd^{+2}$ ) için kesikli sorpsiyon izotermi, saf *N.Amarae* kültürlerinin metal sorpsiyon kapasitelerinin, Wilmington fabrikasından alınan aktif çamur biokütellerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. *Nocardia* hücrelerinin metal sorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olmasının, özgül yüzey alanının aktif çamurdan iki kat fazla olmasından ileri gelebileceği belirtilmiştir. Aktif çamurun metal sorpsiyon kapasitesinin karışımdaki *Nocardia* hücrelerinin miktarıyla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu artışın, yine karışım numunelerinin özgül yüzey alanının eklene *Nocardia* hücrelerinin miktarıyla orantılı olarak artmasıyla açıklanabileceği belirtilmiştir.(27)

Xiang ve çalışma arkadaşları tarafından, Hong Kong'taki Yuen Long fabrikasının atık sularındaki anaerobik şartlardaki çamurdan ağır metallerin ( $Cr^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$ ) giderilmesi, izole edilmiş demir oksitli bakteri kullanılarak kesikli sistemde çalışılmıştır. Demir oksitli bakterinin aşılınması ve  $FeSO_4$  ilavesinin çamurdan  $Cr^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  çözünürlüğünü arttırdığı gözlenmiştir.  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu arttıkça, çamurun pH değerinin düştüğü ve 2-2,5 değerlerine vardığı görülmüştür.16 gün sonraki ağır metal giderim değerleri şöyle bulunmuştur: %55,3  $Cr^{+3}$ , %91,5  $Cu^{+2}$ , % 83,3  $Zn^{+2}$ , %54,4  $Ni^{+2}$ , %16,2  $Pb^{+2}$ . Bunun tersine, bakteri olmaksızın demir sülfat ilavesi ile %2,6  $Cr^{+3}$ , %42,9  $Cu^{+2}$ , %72,1  $Zn^{+2}$ , %22,8  $Ni^{+2}$  ve %0,56  $Pb^{+2}$  ayrıldığı tespit edilmiştir. Çamurda kalan ağır metal miktarlarının, tarımsal alanda sınırlanmamış kullanım için kabul edilebilir oranda olduğu ifade edilmiştir. Deneysel veriler, lağım çamurundan ağır metal gideriminde izole demir-oksitli bakteri kullanımının uygun olduğunu göstermiştir.(28)

Yang ve Shao, kitinin sülfürik asit katalizöründe sülfhidril asetik asitle muamelesi ile suda çözünemeyen bir adsorbent olan sülfhidril kitin (s- kitin) i hazırlanmasını çalışmışlardır. Yapısı, elemental analiz, FTIR spektra analiz ve yakın -IR spektra analizleriyle doğrulanmıştır. Ayrıca, sülfhidril kitinin  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cr(III)$  ve  $Ni(II)$  için adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi araştırma sonuçlarına dayanarak, pH değerinin adsorpsiyona etkisi, adsorpsiyon kinetiği deneyleri ve seçici

adsorpsiyon deneyleri incelenmiştir. Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunda s-kitinin, yalnız kitinden daha etkili olduğu gösterilmiştir. S-kitinin Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 108,3, 94,7 ve 575,1 mg / g olarak bulunmuştur. Aynı zamanda ağır metal iyonları için de iyi bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin aynı zamanda ortamın asiditesinden de etkilendiği tespit edilmiştir. Adsorplanan Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının, seyreltik hidroklorik asitle geriye alınabileceği ifade edilmiştir.(29)

Yüzer, Kara tarafından yapılan çalışmada kahverengi sepiyolit kullanılarak nikel giderimi incelenmiştir. Sepiyolit üzerindeki birim alana adsorplanan Ni iyon miktarı ilk 5–10 dakika içinde %99 'luk bir verimle maksimuma ulaşmaktadır. Ancak söz konusu adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan kıvamlandırma süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir. Ni iyon adsorpsiyonunun uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu belirlenmiştir.(30)

Zhang ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmalarda hidrazin- modifiye poliahrolonitril (PAN) lifi içeren karboksil grubu T. Miyamatsu ve n. Oguchi'nin modifiye metodunu kullanılarak çalışmışlardır. Bu modifiye iyon değiştirme lifinin (IDL) ilk bulgusu olarak ağır metal iyonları için ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$ ) modifiye PAN lifinin maksimum kapasitesinin sırasıyla; 1,33; 1,30; 1,03; 1,02; 0,98; 0,96 ve 0,63 mol/g olduğunu belirlenmiştir. Dağıtım sabitlerine göre değişik metal iyonlarının katyon değiştiricinin azalan seçiciliği ( $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cr}^{+3} > \text{Hg}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2}$ ) ürün seyreltik nitrik asit ile rejenere edildikten sonra tekrar kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir.(31)

Zorpas ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmalar sonunda zeolitlerin metalce zengin çamurlarda metal gidericisi olarak kullanışlı olabileceğini ve doğal bir zeolit olan klinoptilolitin ağır metalleri ( $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) uzaklaştırma yeteneğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmada, ham çamurda ve 150 günlük olgunlaşma döneminden sonra nihai üründe ardı ardına ekstraksiyon işlemleri yapılmış ve ağır metaller şu beş kısımda toplanmıştır; değişebilen, karbonat, indirgenebilen, organik ve atık inert form olarak düşünülen artık kısımda, zeolit çok düşük oranda ağır metal uzaklaştırdığı görülmüştür.(32)

## 7. MATERYAL VE YÖNTEM

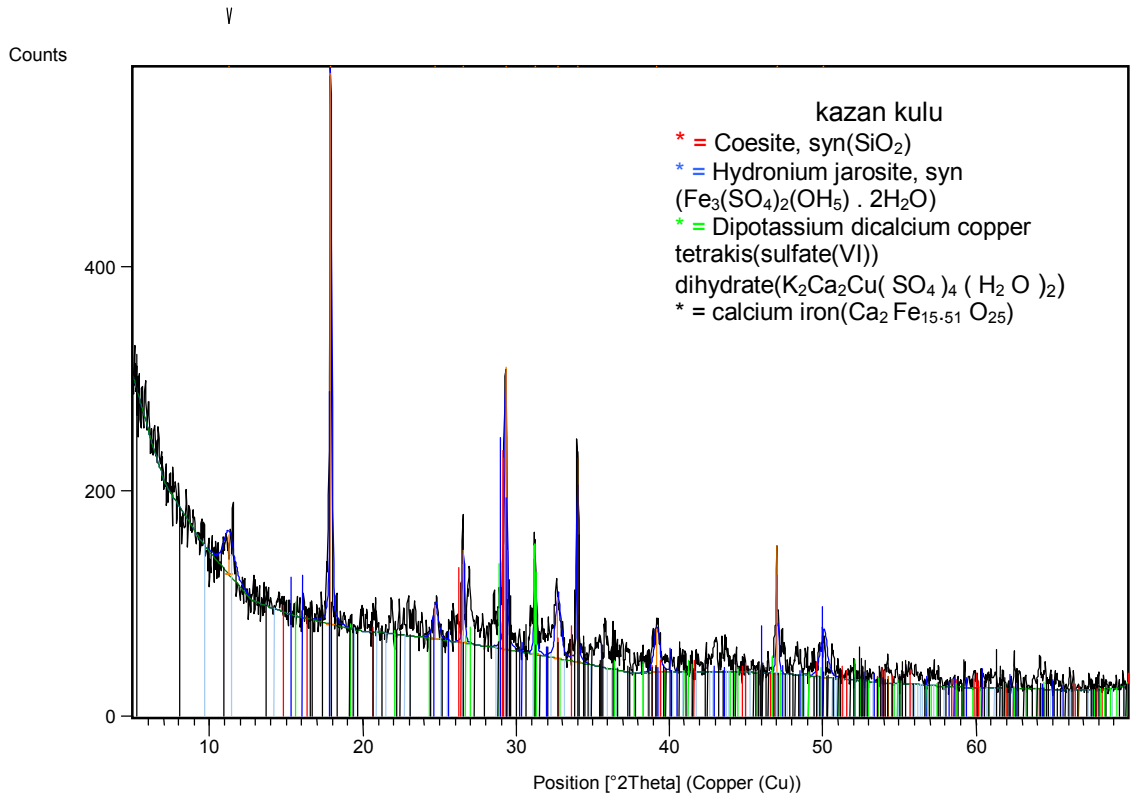
### 7.1. Adsorbanlar

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan klinoptilolit Gördes- Manisa, volkanik tuf Kula-Manisa ve kazan külü termik santral atığı Soma-Manisa dan sağlanmıştır. Sistemde adsorban olarak kullanılan örneklerden( klinoptilolit, volkanik tuf, kazan külü ) önce büyük boyutlu olanlar(volkanik tuf ve kazan külü) deneylerde kullanılacak boyut aralıklarındaki maddeler ASTM standart elekleri ile elenerek elde edilmiştir. Kazan külü ve volkanik tuf için +50–200 $\mu\text{m}$  ; +200–355 $\mu\text{m}$  ; +355–500 $\mu\text{m}$  ; +500–1000 $\mu\text{m}$  boyutlarında maddeler elde edilmiştir. Klinoptilolit için 100 $\mu\text{m}$  boyutu kullanılmıştır.

#### 7.1.1.Yapı Analizleri

##### 7.1.1.1. XRD ANALİZLERİ (X-RAY DİFFRACTION)

Asorban numuneleri mineralojik ve elementel içeriklerinin belirlenebilmesi için XRD teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Kazan Külü, Volkanik Tuf ve Klinoptilolit için Pik ve örnek listeleri Çizelge 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6'da X-Ray grafiği Şekil 5, 6, 7 'de verilmiştir.



Şekil 5. Kazan Külü XRD Grafiği

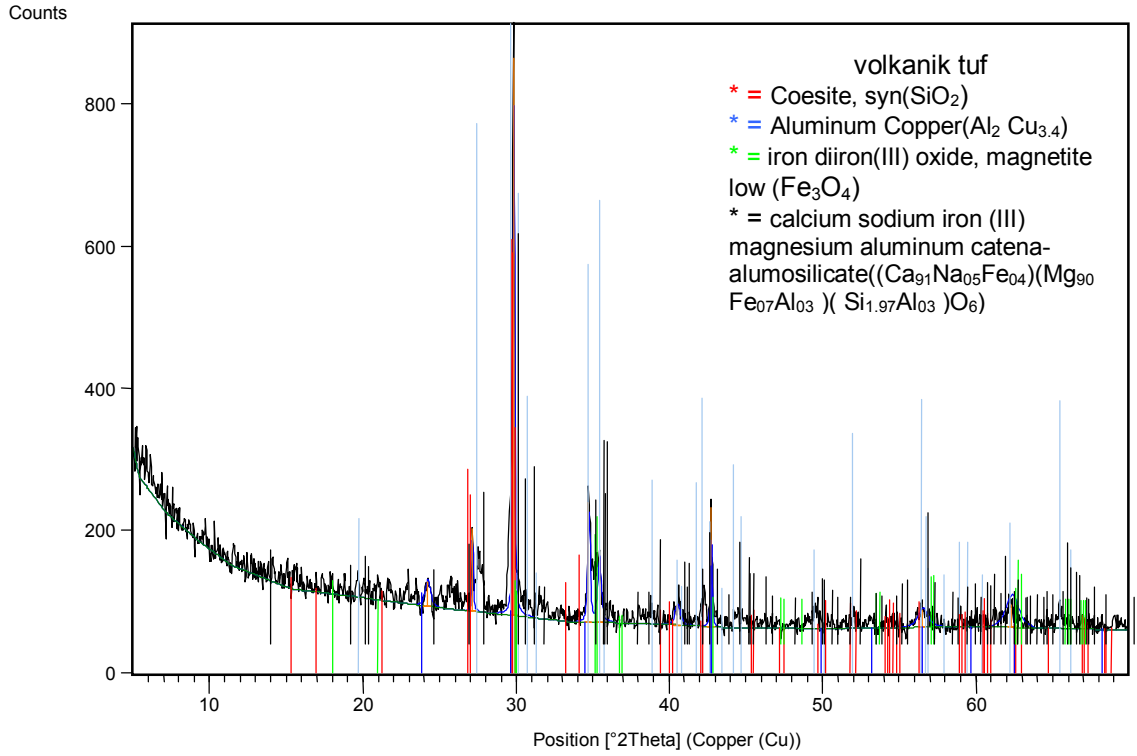
**Çizelge 7.1. Kazan Külü için Pik Listesi**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
11,2639	35,48	0,7793	7,85568	7,23
17,9112	490,78	0,1299	4,95242	100,00
24,7266	29,62	0,3897	3,60066	6,03
26,5452	82,53	0,1299	3,35796	16,82
29,2832	252,22	0,1624	3,04993	51,39
31,1850	97,46	0,1299	2,86814	19,86
32,7006	54,10	0,3897	2,73859	11,02
33,9832	181,67	0,1299	2,63810	37,02
39,1891	38,02	0,3897	2,29882	7,75
47,0174	113,83	0,0974	1,93271	23,19
50,0628	30,02	0,4752	1,82054	6,12

**Çizelge 7.2. Kazan Külü için Örnek Listesi**

Visible	Compound Name	Chemical Formula
*	Coesite, syn	SiO <sub>2</sub>
*	Hydronium jarosite, syn	Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> · 2H <sub>2</sub> O
*	Dipotassium dicalcium copper tetrakis(sulfate(VI)) dihydrate	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
*	calcium iron	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>15.51</sub> O <sub>25</sub>





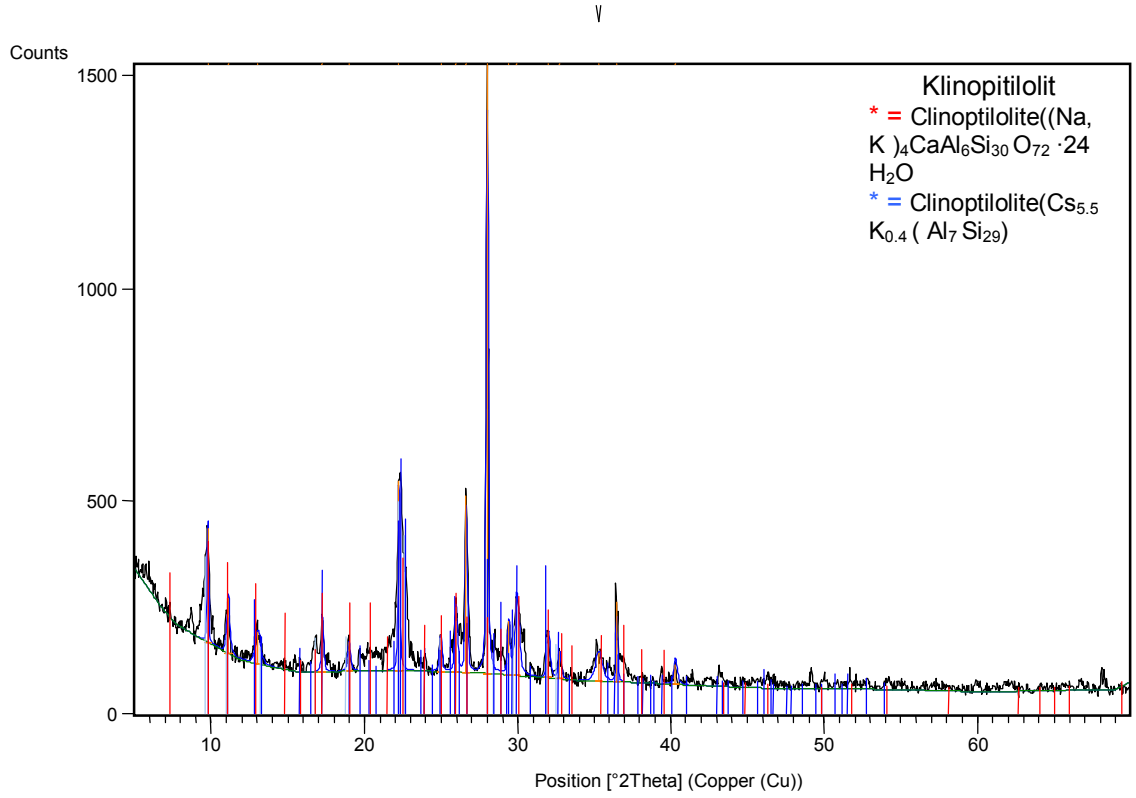
**Şekil 6. Volkanik tuf XRD Grafiği**

**Çizelge 7.3. Volkanik Tuf için Pik Listesi**

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
24,2070	34,96	0,3897	3,67677	4,47
27,1403	116,32	0,0974	3,28568	14,86
29,8111	782,66	0,1299	2,99711	100,00
34,7702	167,17	0,1624	2,58017	21,36
35,4551	88,48	0,2598	2,53189	11,31
40,5469	27,75	0,3897	2,22492	3,55
42,7099	167,19	0,0974	2,11712	21,36
56,4992	23,97	0,7793	1,62881	3,06
62,3032	30,95	0,9504	1,48906	3,95

Çizelge. 7.4. Volkanik Tuf için Örnek Listesi

Visible	Compound Name	Chemical Formula
*	Coesite, syn	SiO <sub>2</sub>
*	Aluminum Copper	Al <sub>2</sub> Cu <sub>3,4</sub>
*	iron diiron(III) oxide, magnetite low	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
*	calcium sodium iron (III) magnesium aluminum catena-alumosilicate	(Ca <sub>91</sub> Na <sub>05</sub> Fe <sub>04</sub> )(Mg <sub>90</sub> Fe <sub>07</sub> Al <sub>03</sub> ) ( Si <sub>1,97</sub> Al <sub>03</sub> )O <sub>6</sub>



Şekil 7. Klinoptilolit XRD Grafiği

**Çizelge 7.5. Klinoptilolit için Pik Listesi**

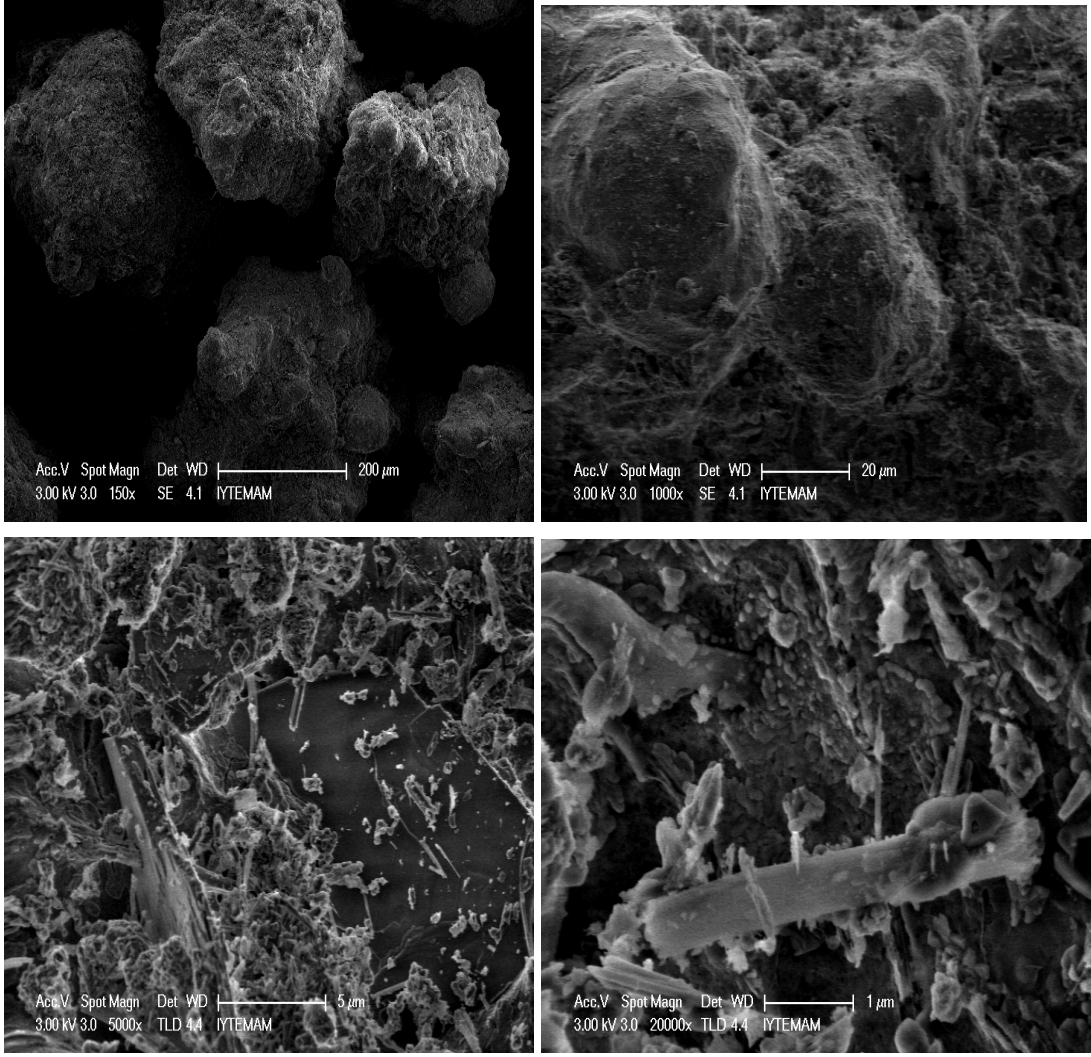
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
9,7849	267,18	0,0974	9,03943	18,50
11,1280	129,65	0,2273	7,95131	8,98
13,0534	73,26	0,3897	6,78248	5,07
17,2503	124,29	0,1624	5,14064	8,60
18,9803	68,29	0,1948	4,67579	4,73
22,2325	445,18	0,1299	3,99864	30,82
24,9561	83,17	0,1948	3,56807	5,76
25,9507	150,47	0,1948	3,43354	10,42
26,6071	412,87	0,1299	3,35030	28,58
27,9764	1444,50	0,1299	3,18936	100,00
29,3786	126,13	0,1624	3,04024	8,73
29,9142	181,15	0,3247	2,98702	12,54
31,9717	107,34	0,2273	2,79934	7,43
32,6907	64,28	0,1948	2,73939	4,45
35,3096	65,15	0,5196	2,54198	4,51
36,4881	188,04	0,0974	2,46254	13,02
40,3051	46,33	0,2376	2,23585	3,21

**Çizelge. 7.6.Klinoptilolit için Örnek Listesi**

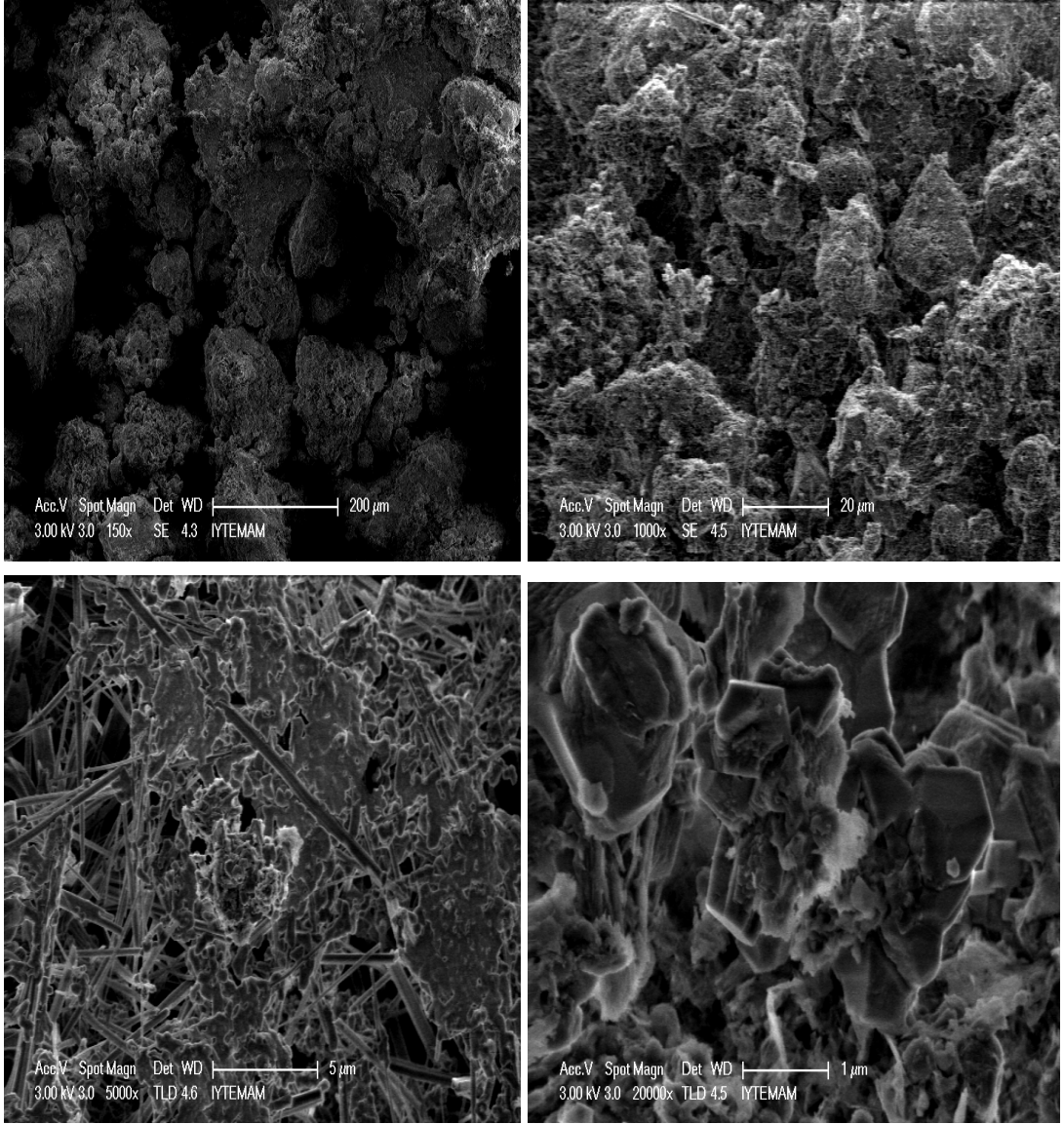
Visible	Compound Name	Chemical Formula
*	Clinoptilolite	$Cs_{5.5}K_{0.4}(Al_7Si_{29})$
*	Clinoptilolite	$(Na, K)_4CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$

**7.1.1.2. SEM ( TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ) ANALİZLERİ**

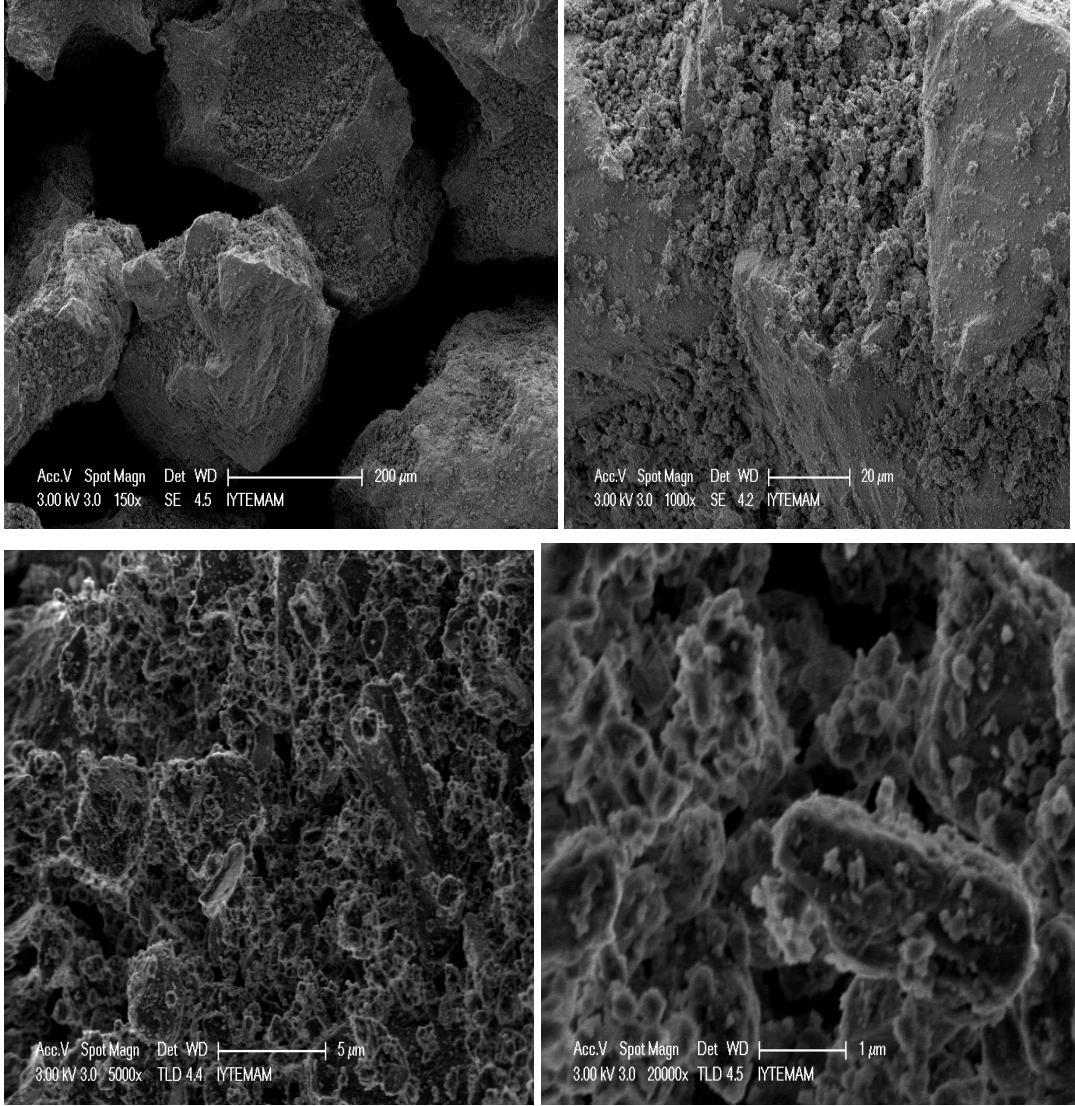
Numunelerinin üç boyutlu topografik görüntüleri SEM (Phillips XL-30S FEG) de SE dedektörü kullanılarak elde edilmiştir (İYTE-Malzeme Araştırma Merkezi). Şekil 8, 10, 12 ve de sunulan SEM görüntüleri numunelerin morfolojisini ortaya koymaktadır. Şekil 9, 11,13' de ise nikel adsorpsiyonu sonrası adsorbanların morfolojisini göstermektedir.



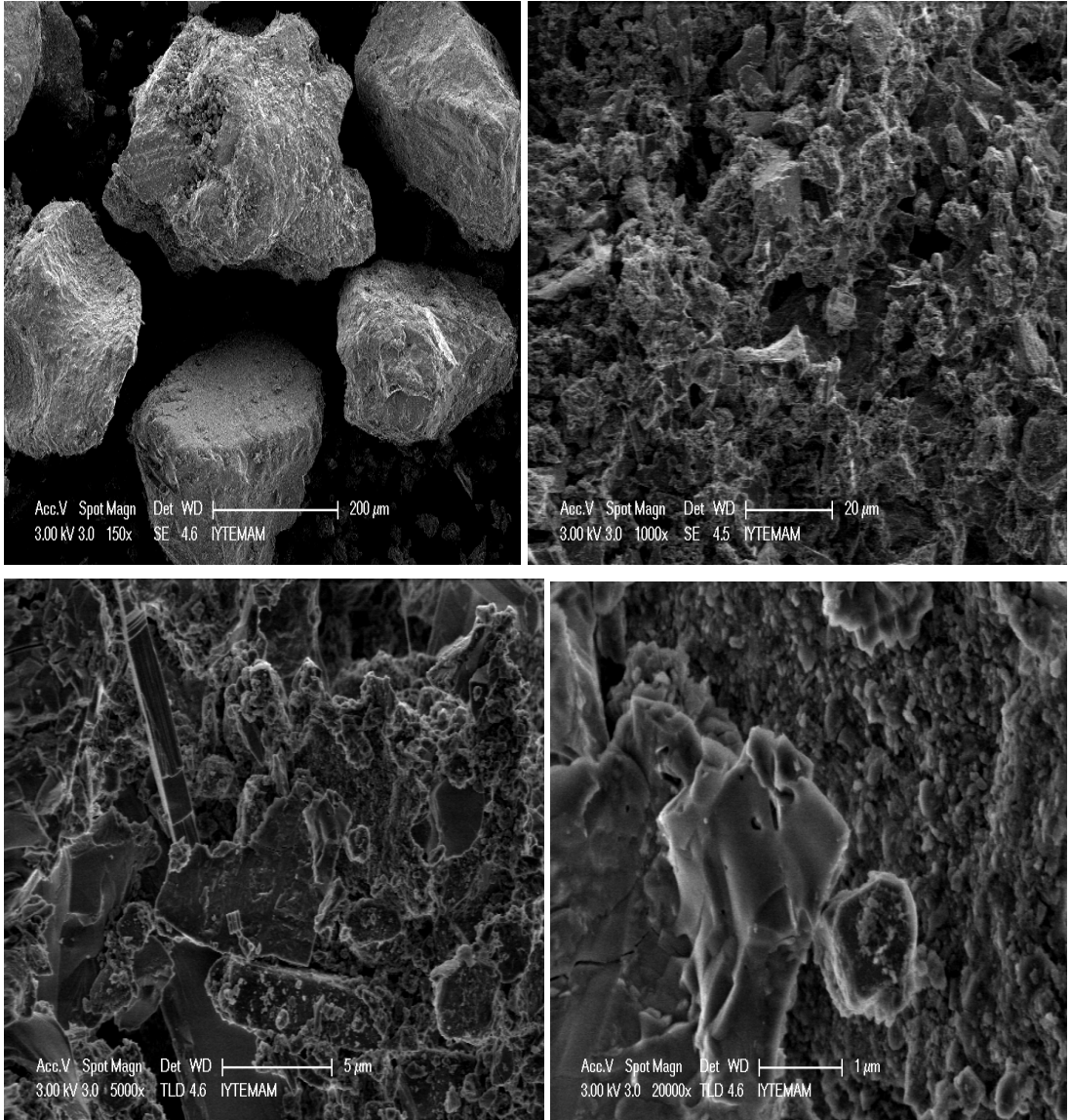
**Şekil 8. Kazan külünün SEM görüntüleri**



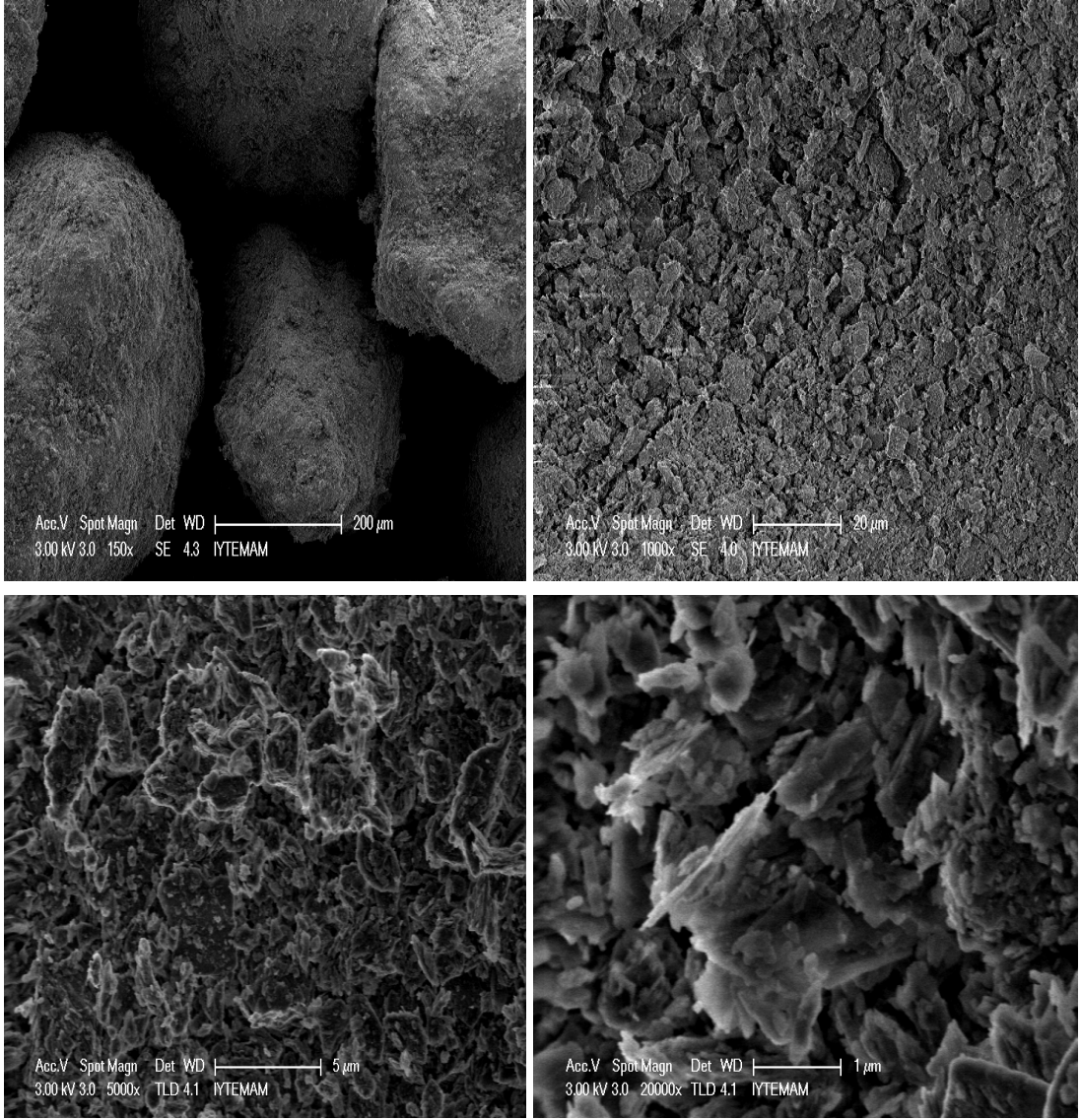
**Şekil 9. Nikel + Kazan Külünün SEM Görüntüleri**



**Şekil 10. Volkanik Tüfün SEM görüntüleri**

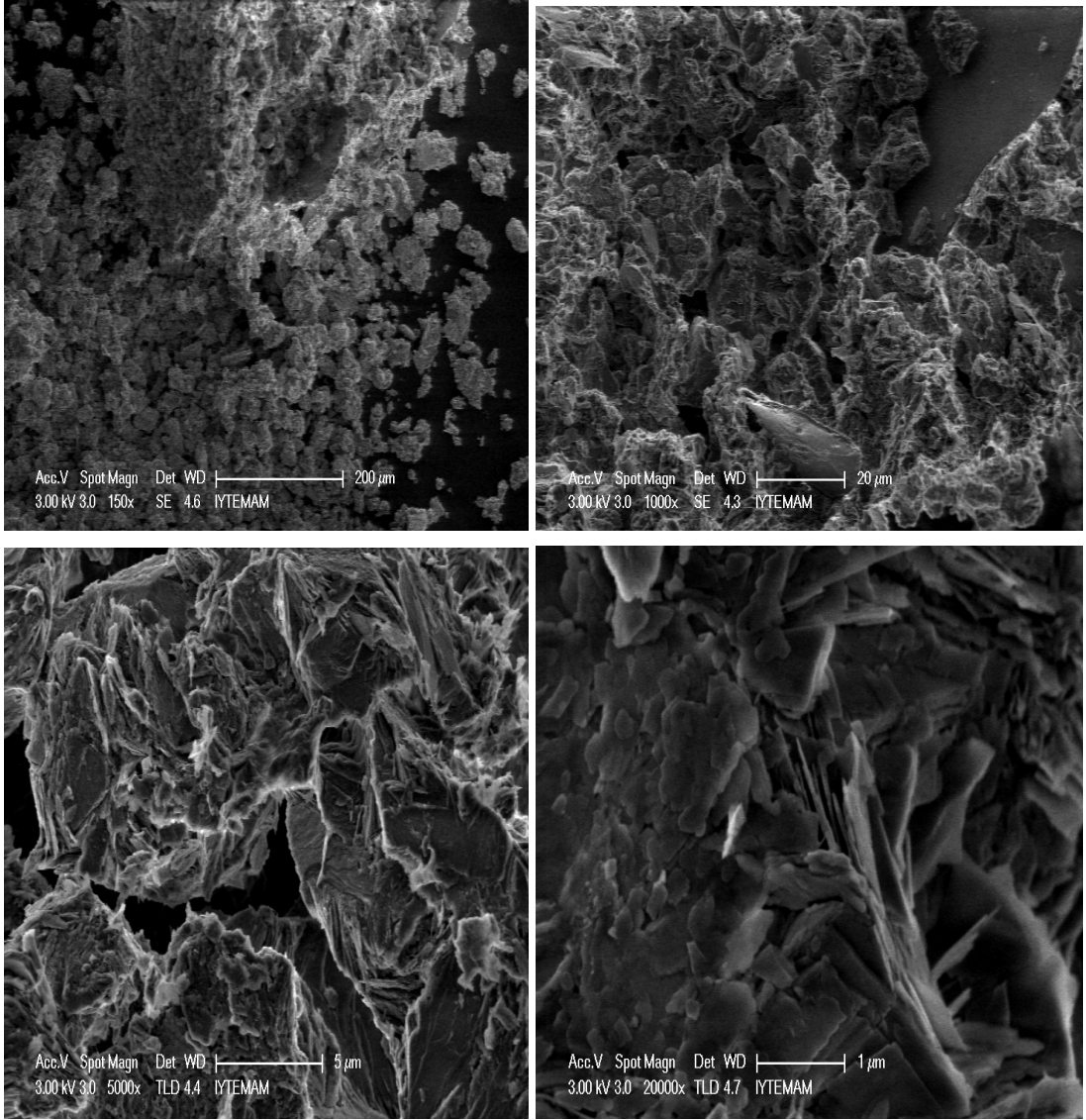


**Şekil 11. Nikel +Volkanik tufün SEM Görüntüleri**



**Şekil 12. Klinoptilolitin SEM Görüntüleri**





**Şekil 13. Nikel + Klinoptilolitin SEM Görüntüleri**

### 7.1.1.3. XRF ANALİZLERİ

XRF ile analiz yöntemi, x ışınının analiz edilen malzemeyle etkileşmesiyle oluşan ikincil x ışınlarının karakteristik dalga boyu ve şiddetinin ölçülmesiyle kalitatif ve kantitatif element analizinin yapıldığı bir analitik yöntemdir. Çizelge 7.7, 7.8 'de XRF analiz sonuçları verilmiştir.

**Çizelge 7.7. Kazan Külü, Volkanik Tuf ve Klinoptilolit için XRF Analiz Sonuçları**

Kazan Külü			Volkanik Tuf			Klinoptilolit		
Sembol	Element	%Konst.	Sembol	Element	%Konst.	Sembol	Element	%Konst.
Na <sub>2</sub> O	Sodyum	0,291	Na <sub>2</sub> O	Sodyum	1,446	Na <sub>2</sub> O	Sodyum	0,361
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum	4,194	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum	4,551	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum	6,888
SiO <sub>2</sub>	Silikon	10,29	SiO <sub>2</sub>	Silikon	13,29	SiO <sub>2</sub>	Silikon	38,43
MgO	Magnezyum	1,067	MgO	Magnezyum	1,953	MgO	Magnezyum	1,539
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fosfor	0,0959	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fosfor	0,3106	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fosfor	0,0068
SO <sub>3</sub>	Sülfür	0,8307	SO <sub>3</sub>	Sülfür	0,04584	SO <sub>3</sub>	Sülfür	0,00859
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Demir	2,602	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Demir	3,754	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Demir	1,479
CaO	Kalsiyum	26,99	CaO	Kalsiyum	3,708	CaO	Kalsiyum	2,692
TiO <sub>2</sub>	Titanyum	0,1594	TiO <sub>2</sub>	Titanyum	0,6248	TiO <sub>2</sub>	Titanyum	0,0991
MnO	Mangan	0,0782	MnO	Mangan	0,1239	MnO	Mangan	0,0858
K <sub>2</sub> O	Potasyum	0,6659	K <sub>2</sub> O	Potasyum	0,8634	K <sub>2</sub> O	Potasyum	1,562
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Krom	<0,00074	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Krom	<0,00074	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Krom	<0,00074
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadyum	0,0231	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadyum	0,0213	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadyum	0,0078
CoO	Kobalt	<0,00039	CoO	Kobalt	<0,00039	CoO	Kobalt	<0,00039
NiO	Nikel	<0,00026	NiO	Nikel	<0,00026	NiO	Nikel	<0,00026
CuO	Bakır	0,0128	CuO	Bakır	0,01028	CuO	Bakır	0,00190
ZnO	Çinko	<0,00012	ZnO	Çinko	<0,00012	ZnO	Çinko	<0,00097
Rb <sub>2</sub> O	Rubidyum	0,00443	Rb <sub>2</sub> O	Rubidyum	0,00198	Rb <sub>2</sub> O	Rubidyum	0,00885
SrO	Stronsiyum	0,02737	SrO	Stronsiyum	0,06963	SrO	Stronsiyum	0,03344
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Antimon	<0,00080	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Antimon	<0,00080	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Antimon	<0,00080
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tantal	0,1775	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tantal	0,1008	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tantal	0,1198
PbO	Kurşun	<0,00022	PbO	Kurşun	<0,00022	PbO	Kurşun	0,00097

**Çizelge 7.8. Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için XRF Analizleri**

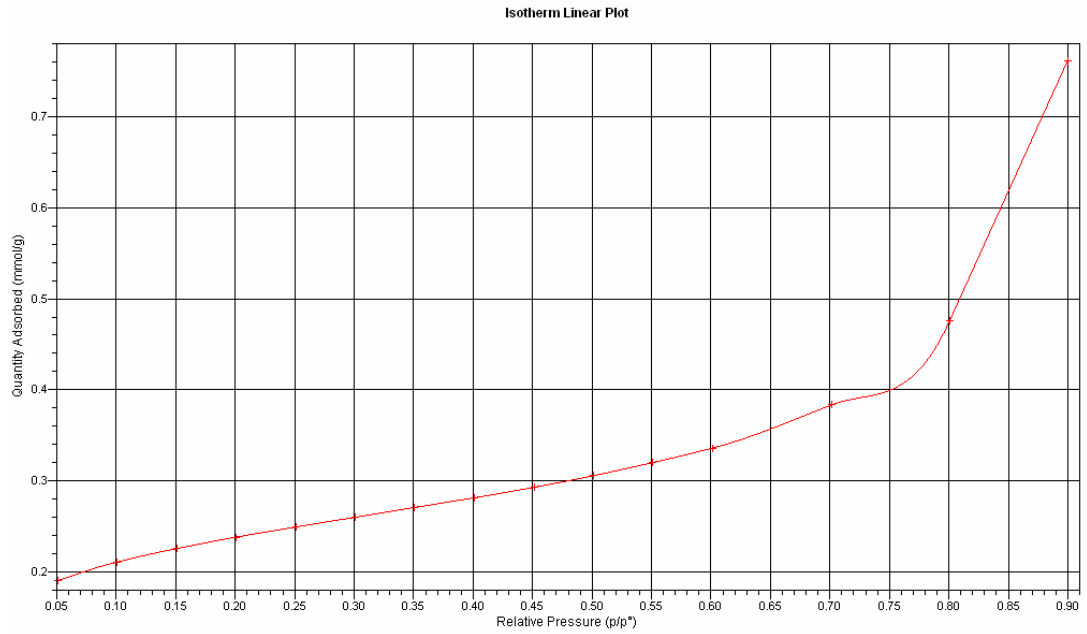
Kazan Külü			Volkanik Tüf			Klinoptilolit		
Sembol	Element	%Konst.	Sembol	Element	%Konst.	Sembol	Element	%Konst.
Na	Sodyum	0,216	Na	Sodyum	1,073	Na	Sodyum	0,268
Mg	Magnezyum	0,644	Mg	Magnezyum	1,178	Mg	Magnezyum	0,928
Al	Alüminyum	2,220	Al	Alüminyum	2,409	Al	Alüminyum	3,646
Si	Silikon	4,808	Si	Silikon	6,211	Si	Silikon	17,96
P	Fosfor	0,04186	P	Fosfor	0,1356	P	Fosfor	0,00295
S	Sülfür	0,3327	S	Sülfür	0,01836	S	Sülfür	0,00344
Cl	Klor	0,01039	Cl	Klor	0,07058	Cl	Klor	0,00292
K	Potasyum	0,5528	K	Potasyum	0,7167	K	Potasyum	1,296
Ca	Kalsiyum	19,29	Ca	Kalsiyum	2,650	Ca	Kalsiyum	1,924
Ti	Titanyum	0,0955	Ti	Titanyum	0,3745	Ti	Titanyum	0,0594
V	Vanadyum	0,0129	V	Vanadyum	0,0120	V	Vanadyum	0,00438
Mn	Mangan	0,0605	Mn	Mangan	0,0960	Mn	Mangan	0,0665
Fe	Demir	1,820	Fe	Demir	2,625	Fe	Demir	1,034
Co	Kobalt	<0,00030	Co	Kobalt	<0,00030	Co	Kobalt	<0,00030
Ni	Nikel	<0,00020	Ni	Nikel	<0,00020	Ni	Nikel	<0,00020
Cu	Bakır	0,0102	Cu	Bakır	0,00821	Cu	Bakır	0,00154
Zn	Çinko	<0,00010	Zn	Çinko	<0,00010	Zn	Çinko	<0,00078
Rb	Rubidyum	0,00405	Rb	Rubidyum	0,00181	Rb	Rubidyum	0,00810
Sr	Stronsiyum	0,02315	Sr	Stronyum	0,05888	Sr	Stronsiyum	0,02828
Ag	Gümüş	0,00108	Ag	Gümüş	0,00068	Ag	Gümüş	0,00153
Ta	Tantal	0,1454	Ta	Tantalyum	0,0825	Ta	Tantal	0,0981

#### 7.1.1.4. BET ANALİZLERİ

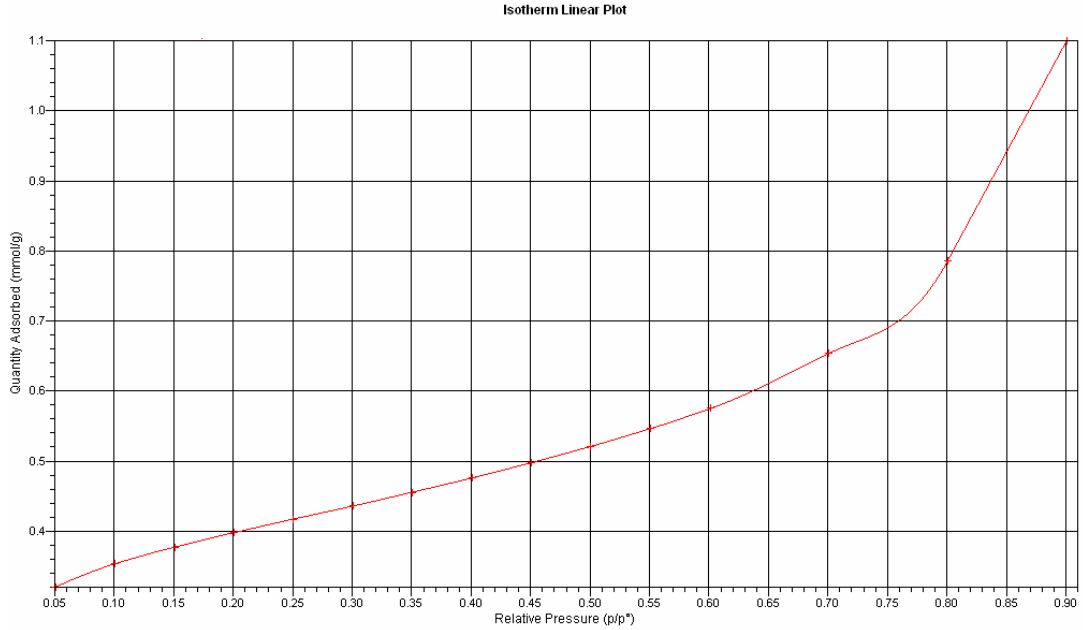
Adsorbanların yüzey alan özellikleri Çizelge 7.9'da özetlenmiştir. Yüzey alanı BET ve Langmuir metotları kullanılarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 7.9 . Kazan külü ve Klinoptilolit Yüzey Alanı Analiz Sonuçları**

Adsorbanlar	Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)		Ortalama Gözenek Çapı (Å) BET	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> / g), t- method
	BET	Langmuir		
Kazan Külü	9,4841	64,2085	27,8456	0,002470
Klinoptilolit	14,8967	101,9253	29,8509	0,004232



Şekil 14. Kazan Külü için N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi



Şekil 15. Klinoptilolit için N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi

## 7.2. Adsorpsiyon deneyleri

Analitik kalitedeki NiSO<sub>4</sub> katısı ve saf su kullanılarak 1000 mg/L nikel iyon stok çözeltisi hazırlanmıştır. pH ayarlamalarında analitik kalitede 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Stok çözeltisi kullanılarak 1,3, 5, 20 mg/L konsantrasyonlarda Ni (II) iyonu içeren çözelti hazırlanmıştır. Adsorban madde miktarlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışında yapılan tüm deneyler adsorban maddelerin 0,5 g 'ı ile NiSO<sub>4</sub> katısından hazırlanmış 5 mg /L 'lik çözeltisinin numune hacmi 50 mL alınarak yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, sıcaklığı ayarlanan değerlerde sabit tutan termostat kontrollü ısıtılmalı manyetik karıştırıcıda ve 250 ml 'lik beherlerde karıştırma hızı magnetik karıştırıcı kullanılarak kesikli teknik ile yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışındaki çalışmalar 20°C sıcaklıkta yapılmıştır. Adsorpsiyon testleri farklı zaman aralıklarında yapılan testlerden elde edilen numuneler filtre kâğıdı ile filtre edilmiştir. Filtre edilmiş çözeltilerdeki kalan nikel içeriği ICP-AES cihazında analiz edilmiştir.

### 7.2.1. Karıştırma Süresinin Etkisi:

Tüm Adsorban maddelerin madde miktarları 0,5 g ve nikel konsantrasyonları 50 mL 5 mg Ni<sup>+2</sup>/L sabit tutularak; 1–3–5–10–20–45–90–120 dakikalık karıştırma sürelerinde 450 devir/dk. karıştırma hızında, deneyler yapılarak optimum karıştırma süreleri tespit edilmiştir.

### 7.2.2. pH Değişiminin Etkisi:

1 M HCl ve 1 M NaOH kullanılarak 5 mg Ni<sup>+2</sup>/L' lik çözeltisinin 50 mL' nin pH'ı 1-3-5-7-9-11-13' e ayarlanmış ve adsorban maddelerden 0.5 g alınarak belirlenen optimum sürede manyetik karıştırıcı ile tüm katı maddeler askıda kalacak şekilde karıştırılıp çözeltilerdeki nikel konsantrasyonları ICP-AES cihazında belirlenmiştir.

### 7.2.3. Sıcaklık Faktörünün Etkisi:

Tüm adsorban maddelerin madde miktarları 0.5g ve nikel konsantrasyonları( 50 mL 5 mg Ni<sup>+2</sup>/ L ) sabit tutularak, her bir adsorban için belirlenen optimum karıştırma sürelerinde 450devir/dk. karıştırma hızında 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 40°C'de adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen çözeltilerdeki nikel konsantrasyonları ICP-AES cihazında belirlenmiştir.

### 7.2.4. Başlangıç Konsantrasyon Değişiminin Etkisi:

Tüm adsorban madde miktarları 0,5 g ve nikel konsantrasyonları( 50 mL 1mg Ni<sup>+2</sup>/L; 3mg Ni<sup>+2</sup>/L; 5mg Ni<sup>+2</sup>/L; 10mg Ni<sup>+2</sup>/L; 20mg Ni<sup>+2</sup>/L; 50 mg Ni<sup>+2</sup>/L; 100 mg Ni<sup>+2</sup>/L; 250 mg Ni<sup>+2</sup>/L; 500 mg Ni<sup>+2</sup>/L;) değerlerinde alınarak 450 devir/dk. hızla, her bir adsorban için belirlenen optimum karıştırma sürelerinde karıştırılmış, elde edilen sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltideki nikel konsantrasyonları belirlenmiştir.

### 7.2.5. Katı/Sıvı Etkisi:

Tüm adsorban madde miktarları 0.125 g, 0.25 g, 0.5 g, 1 g, 2 g ve 50 mL 5 mg Ni<sup>+2</sup>/ L alınmış, 450 devir/dk. karıştırma hızında her bir adsorban için belirlenen optimum karıştırma sürelerinde elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltideki nikel konsantrasyonları ICP-AES cihazında belirlenmiştir.

### 7.2.6. Karıştırma Hızı Etkisi:

Tüm adsorban madde miktarları 0.5 g ve nikel konsantrasyonları ve nikel konsantrasyonları 50 mL 5 mg Ni<sup>+2</sup>/ L alınmış 150–300–450–600–750 devir/dk. hızlarında her bir adsorban için belirlenen optimum karıştırma sürelerinde karıştırılmış, sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltideki nikel konsantrasyonları belirlenmiştir.

### 7.2.7. Tane Boyutu Etkisi:

Kazan külü ve Volkanik Tüf için; +50–200 $\mu\text{m}$  ; +200–355 $\mu\text{m}$  ; +355–500 $\mu\text{m}$  ; +500–1000 $\mu\text{m}$  boyutlarındaki klinoptilolit için 100  $\mu\text{m}$  boyutundaki adsorbanların madde miktarları 0,5 g alınmıştır. Nikel konsantrasyonları (50 mL 5 mg Ni<sup>+2</sup>/ L ) sabit tutularak 450 devir /dk. hızla her bir adsorban için belirlenen optimum karıştırma sürelerinde karıştırıldıktan sonra sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltideki nikel konsantrasyonları belirlenmiştir.

### 7.3. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler Çizelge7'de verilmiştir.

Çizelge 7.10. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler

Parametreler	Seçilen Değerler
Süre (dakika)	1, 3, 5, 10, 20, 45, 60, 90, 120
pH	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13
Ortam Sıcaklığı (°C)	15, 20, 25, 30, 40
Ni <sup>+2</sup> konsantrasyonu (mg /L)	1, 3, 5, 10, 20
Adsorban madde miktarları (g)	0,125- 0,25–0,5–1–2
Karıştırma Hızı( devir /dakika)	150, 300, 450, 600, 750
Kazan Külü Tanecik Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	+50–200 $\mu\text{m}$ , +200–355 $\mu\text{m}$ , +355–500 $\mu\text{m}$ , +500–
Volkanik Tüf Tanecik Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	1000 $\mu\text{m}$ +50–200 $\mu\text{m}$ , +200–355 $\mu\text{m}$ , +355–500 $\mu\text{m}$ , +500– 1000 $\mu\text{m}$

### 7.4. Adsorpsiyon İşlemlerinden Elde Edilen Çözeltilerin Analizi

Adsorpsiyon işlemi sonucunda süzülen çözeltilerden örnek alınıp Ni<sup>+2</sup> tayinleri ICP-AES cihazında yapılmıştır. Çözeltilerde kalan Ni<sup>+2</sup> miktarları dikkate alınarak adsorban maddeler için adsorpsiyon verimleri hesaplanmış ve gerekli grafikler çizilmiştir.

Çözeltilerdeki nikel miktarları ICP-AES cihazında belirlendikten sonra adsorplanan Ni<sup>+2</sup> miktarları için yüzde dönüşüm yapılmış, adsorban maddelerin 0,5 g'ı ve 5 mg /L 'lik Ni<sup>+2</sup> çözeltisinin 50 mL'si dikkate alınarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve grafikler çizilmiştir.

Çizelgelerdeki değerler aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Adsorplanan  $Ni^{+2}$  Konst. (mg/L) = Başlangıç  $Ni^{+2}$  Konst. (mg/L) – Çıkış  $Ni^{+2}$  Konst. (mg /L)

Adsorplanan  $Ni^{+2}$  Konst. (mg/L) = 5 mg /L  $Ni^{+2}$  Konst. – Çıkış  $Ni^{+2}$  Konst. (mg/L)

mg  $Ni^{+2}$  / g Adsorban = Adsorplanan  $Ni^{+2}$  Konst. (mg/L) / g Adsorban \* 50 (mL) / 1000( mL)

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

### 8.1. Karıştırma Süresinin Etkisi

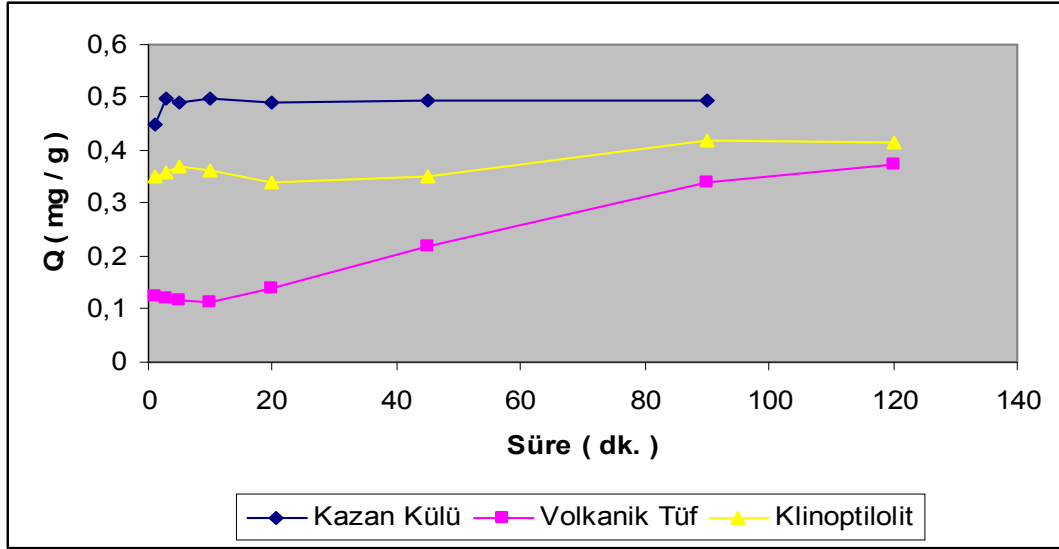
Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisini Belirleyebilmek İçin Adsorban maddelere aşağıda belirtilen koşullar uygulanmış sırasıyla Kazan külü, Volkanik tuf, Klinoptilolit için çizelgelerdeki sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorban Madde miktarı :1 g  
 $Ni^{+2}$  Çözeltisi başlangıç Konst. : 5 ppm( mg/L)  
 Numune miktarı : 50 mL  
 Sıcaklık : 20°C  
 pH :7  
 Karıştırma Hızı :450 devir /dk.

Çizelge 8.1 Kazan Külü, Volkanik Tuf ve Klinoptilolit için Süre- Adsorpsiyon değerleri

Süre	Kazan Külü			Volkanik Tuf			Klinoptilolit		
	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)
1	0,492	4,508	0,450	3,770	1,23	0,123	1,486	3,514	0,3514
3	0,020	4,98	0,498	3,803	1,197	0,119	1403	3,597	0,3597
5	0,110	4,89	0,489	3,825	1,175	0,117	1,305	3,695	0,3695
10	0,026	4,974	0,497	3,883	1,117	0,1117	1,368	3,632	0,3632
20	0,084	4,916	0,491	3,593	1,407	0,1407	1,586	3,414	0,3414
45	0,056	4,944	0,494	2,812	2,188	0,2188	1,509	3,491	0,3491
90	0,050	4,95	0,495	1,621	3,378	0,33784	0,8297	4,1703	0,4170
120	-	-	-	1,248	3,751	0,37516	0,8325	4,1675	0,4167





Şekil 16. Karıştırma Süresi – Adsorpsiyon Grafiği

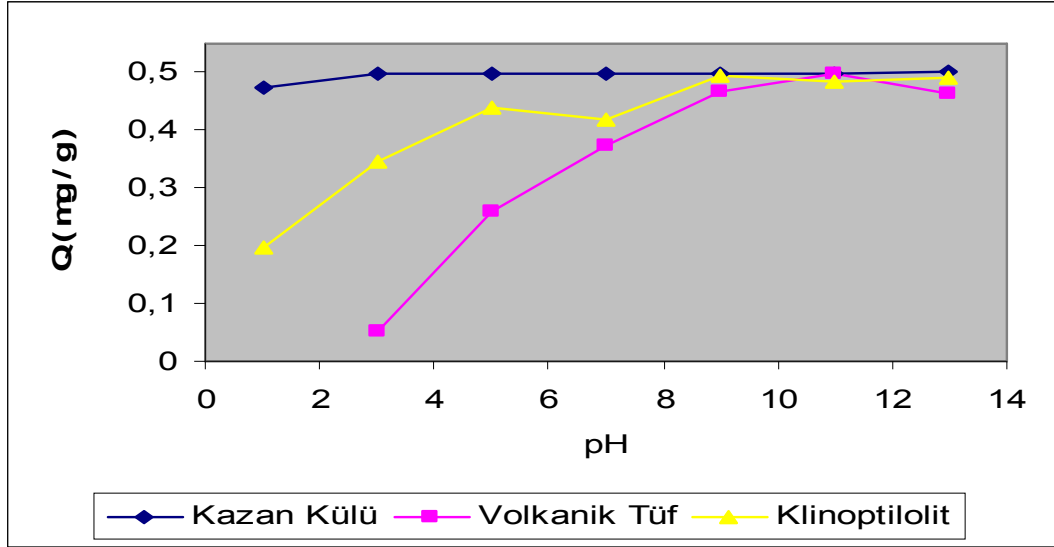
## 8.2. pH'in Etkisi

pH'in Adsorpsiyon Verimi üzerine Etkisini Belirleyebilmek için adsorban maddelere aşağıda belirtilen koşullar uygulanmış sırasıyla kazan külü, volkanik tuf, klinoptilolit için çizelgelerdeki sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorban madde miktarı : 1 g  
 $Ni^{+2}$  Çözeltisi başlangıç Konst. : 5 ppm( mg/L)  
 Numune miktarı : 50 mL  
 Karıştırma süresi : 3 – 120 – 90 dk.  
 Sıcaklık : 20°C  
 Karıştırma Hızı : 450 devir /dk

Çizelge 8.2 Kazan Külü, Volkanik Tuf ve Klinoptilolit için pH - Adsorpsiyon değerleri

pH	Kazan Külü			Volkanik Tuf			Klinoptilolit		
	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)
1	0,260	4,739	0,473	5,094	-	-	3,017	1,982	0,198
3	0,020	4,979	0,497	4,479	0,520	0,052	1,527	3,472	0,347
5	0,003	4,996	0,499	2,440	2,559	0,259	0,618	4,381	0,438
7	0,004	4,995	0,499	1,248	3,751	0,375	0,829	4,170	0,417
9	0,035	4,964	0,496	0,347	4,652	0,465	0,062	4,937	0,493
11	0,003	4,996	0,499	0,035	4,964	0,496	0,157	4,842	0,484
13	0,001	4,998	0,499	0,371	4,628	0,462	0,078	4,921	0,492



Şekil 17. pH – Adsorpsiyon Grafiği

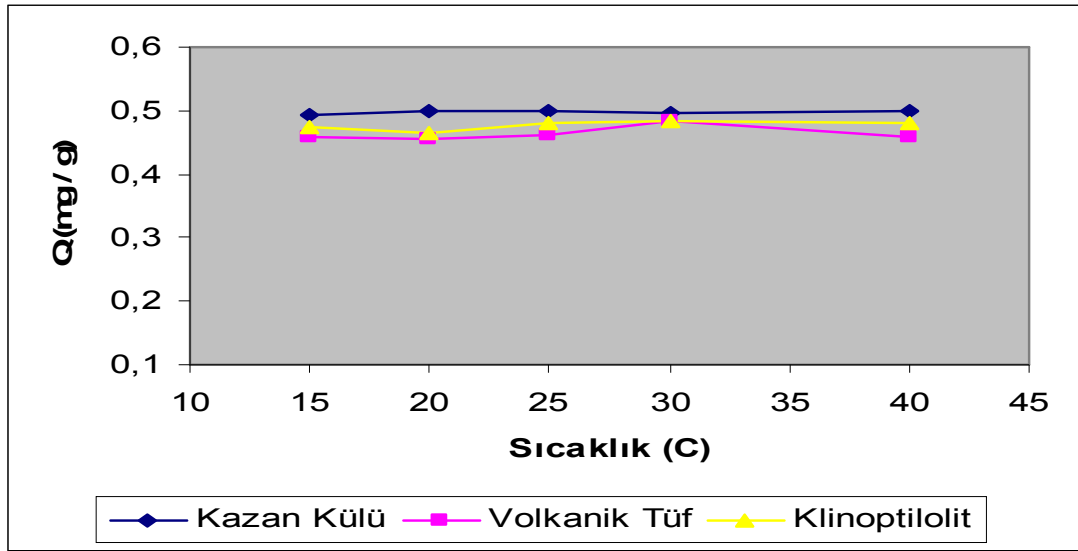
### 8.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık Faktörünün Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisini Belirleyebilmek için Adsorban Maddeler Aşağıda Belirtilen Koşullar Uygulanmış sırasıyla Kazan külü, volkanik Tüf, Klinoptilolit için çizelgelerdeki sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorban Madde Miktarı	: 0.5 g
Ni <sup>+2</sup> Çözeltisi Başlangıç Konst.	: 5 ppm (mg/L)
Numune Miktarı	: 50 mL
Karıştırma Süresi	: 3dk – 120dk – 90 dk
pH	: 13 – 11 – 9
Karıştırma Hızı	: 450 devir /dk.

Çizelge 8.3 Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Sıcaklık - Adsorpsiyon değerleri

Sıcaklık	Kazan Külü			Volkanik Tüf			Klinoptilolit		
	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)
15	0,078	4,922	0,492	0,400	4,599	0,459	0,269	4,730	0,473
20	0,019	4,980	0,498	0,436	4,563	0,456	0,334	4,665	0,465
25	0,008	4,991	0,499	0,398	4,601	0,460	0,198	4,801	0,480
30	0,024	4,975	0,497	0,160	4,840	0,484	0,152	4,847	0,484
40	0,014	4,985	0,498	0,400	4,600	0,460	0,190	4,809	0,480



Şekil 18. Sıcaklık – Adsorpsiyon Grafiği

#### 8.4. Başlangıç Konsantrasyon Değişiminin Etkisi

Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisini Belirleyebilmek için Adsorban Maddeler Aşağıda Belirtilen Koşullar Uygulanmış sırasıyla Kazan Külü, Volkanik Tüf, Klinoptilolit için Çizelgelerdeki sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorban Madde Miktarı : 0,5 g

Ni<sup>+2</sup> Çözeltisi Başlangıç Konst. : 1 – 3 – 5 – 10 – 20 – 50 – 100 -250 -400 - 500 -1000(mg/L)

Numune Miktarı : 50 mL

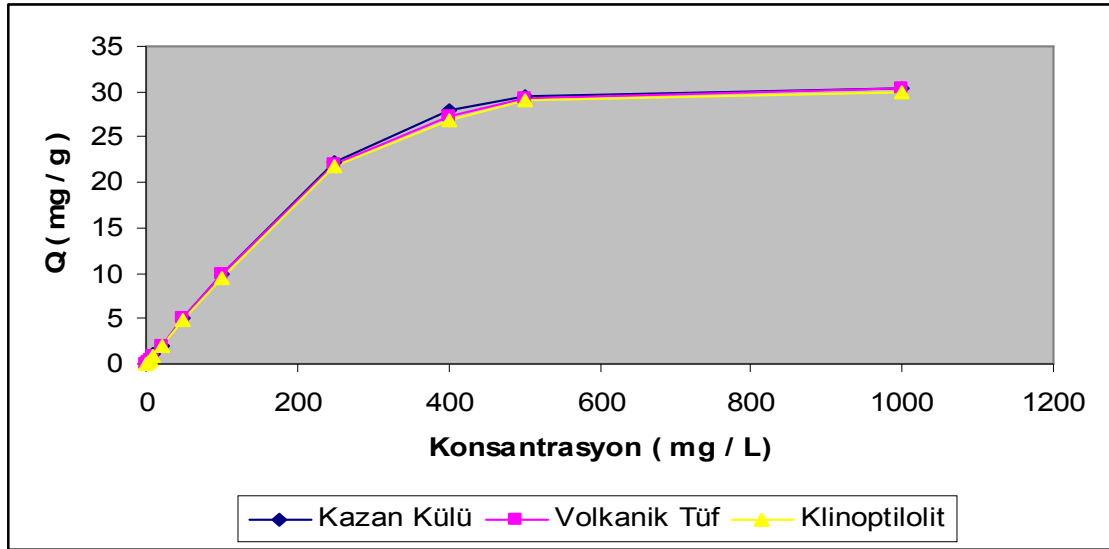
Ortam Sıcaklığı : 25°C - 30°C - 30°

pH : 13 - 11- 9

Karıştırma Hızı : 450 devir/dk.

Çizelge 8.4. Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Konsantrasyon - Adsorpsiyon değerleri

Konst. (mg/L)	Kazan Külü			Volkanik Tüf			Klinoptilolit		
	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)
1	0,042	0,958	0,095	0,155	0,844	0,084	0,0273	0,9727	0,097
3	0,014	2,985	0,298	0,289	2,710	0,271	0,0949	2,9051	0,290
5	0,008	4,991	0,499	0,160	4,840	0,484	0,1523	4,8477	0,484
10	0,032	9,967	0,996	0,220	9,779	0,977	0,2405	9,7595	0,975
20	0,019	19,980	1,998	0,217	19,782	1,978	0,5190	19,481	1,948
50	0,118	49,881	4,988	0,055	49,944	4,994	1,8565	48,1435	4,814
100	0,161	99,838	9,983	0,320	99,679	9,967	6,2358	93,7642	9,376
250	27,81	222,19	22,21	30,16	219,84	21,98	31,27	218,73	21,87
400	121,4	278,54	27,85	127,41	272,59	27,25	132,18	267,82	26,78
500	204,3	295,68	29,56	206,35	293,65	29,36	208,55	291,45	29,14
1000	695,3	304,69	30,46	697,29	302,71	30,27	699,81	300,19	30,01



Şekil 19. Çözelti Konsantrasyonu – Adsorpsiyon Grafiği

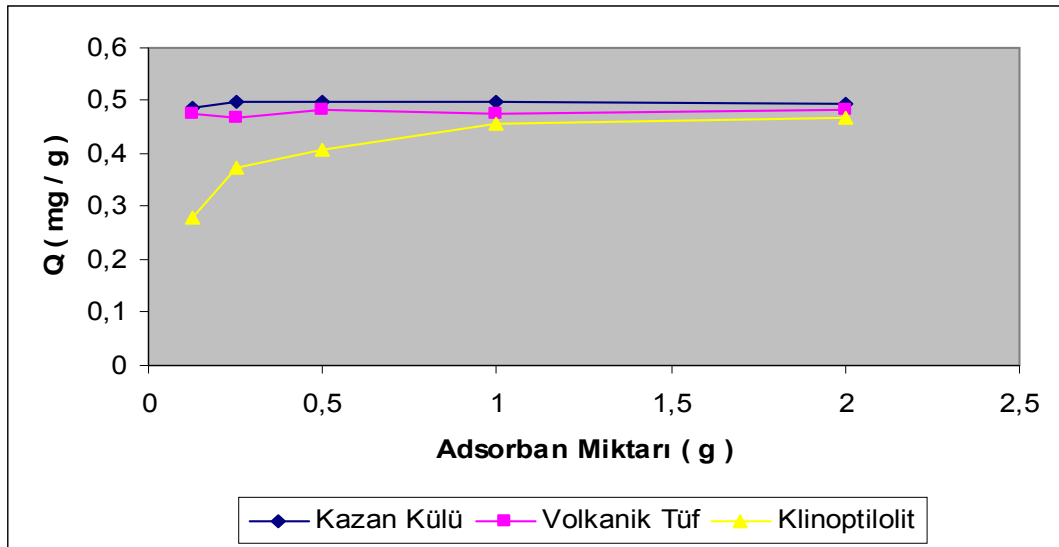
### 8.5. Katı/Sıvı Etkisi

Adsorban madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini belirleyebilmek için adsorban maddelere aşağıda belirtilen koşullar uygulanmış sırasıyla Kazan Külü, volkanik Tüf, Klinoptilolit için çizelgelerdeki sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorban madde miktarı :0,5 g  
 $Ni^{+2}$  Çözeltisi Başlangıç Konst. : 5 ppm (mg/L)  
 Numune Miktarı : 50 mL  
 Karıştırma Süresi : 3dk – 120dk – 90 dk  
 pH :13 – 11 – 9  
 Sıcaklık :25°C – 30°C -30°C  
 Karıştırma Hızı : 450devir/dk.

Çizelge 8.5. Kazan Külü, Volkanik Tüf ve Klinoptilolit için Katı/sıvı - Adsorpsiyon Değerleri

Katı/sıvı	Kazan Külü			Volkanik Tüf			Klinoptilolit		
	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)	Çıkış $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	Adsorpl. $Ni^{+2}$ Kons. (mg/L)	$Q_e$ (mg/g)
0,125	0,145	4,854	0,485	0,255	4,744	0,474	2,21	2,790	0,279
0,25	0,030	4,970	0,497	0,309	4,690	0,469	1,2520	3,748	0,374
0,5	0,008	4,991	0,499	0,160	4,840	0,484	0,919	4,081	0,408
1	0,036	4,963	0,496	0,239	4,760	0,476	0,439	4,560	0,456
2	0,046	4,953	0,495	0,173	4,826	0,482	0,324	4,675	0,467



Şekil 20. Adsorban Madde Miktarı – Adsorpsiyon Grafiği

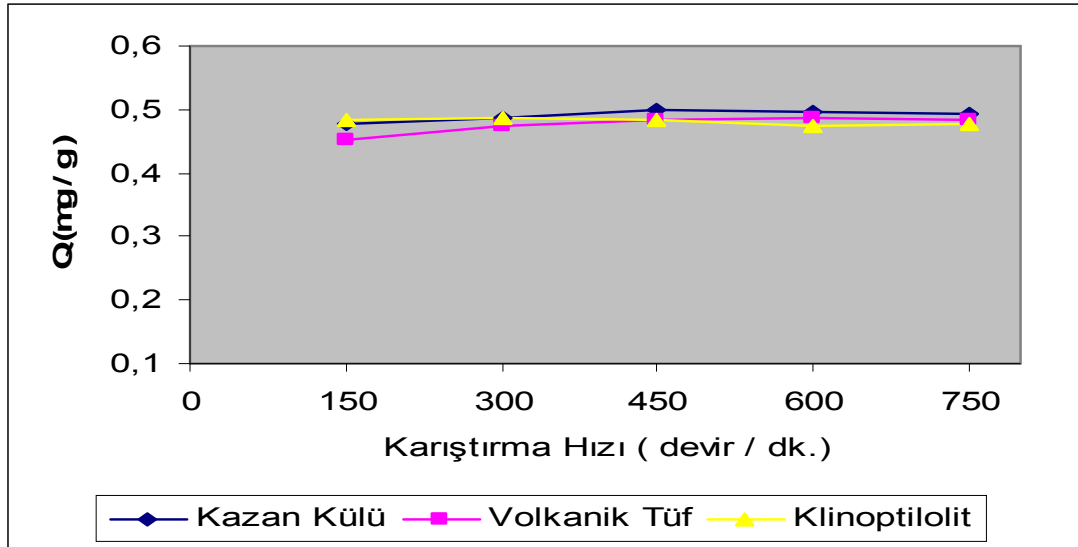
### 8.6. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının Adsorpsiyon üzerine etkisinin belirleyebilmek için adsorban maddelere aşağıda belirtilen koşullar uygulanmış sırasıyla Kazan külü, volkanik Tüf, klinoptilolit için çizelgelerdeki sonuçlar elde edilmiştir

Ni<sup>+2</sup> Çözeltisi Başlangıç Konst. : 5 ppm (mg/L)  
 Numune Miktarı : 50 mL  
 Adsorban Madde Miktarı : 0,5 g  
 pH : 13 – 11 – 9  
 Sıcaklık : 25°C – 30°C -30°C

Çizelge 8.6. Kazan Külü, Volkanik Tuf ve Klinoptilolit için Karıştırma Hızı - Adsorpsiyon Değerleri (t=3dk.)

Hız (devir/dk.)	Kazan Külü			Volkanik Tuf			Klinoptilolit		
	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Kons. (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg/g)
150	0,211	0,2110	0,478	0,464	4,535	0,453	0,165	4,834	0,483
300	0,141	0,1417	0,485	0,270	4,729	0,472	0,146	4,853	0,485
450	0,008	0,0086	0,499	0,160	4,840	0,484	0,152	4,847	0,484
600	0,031	0,0319	0,496	0,142	4,857	0,485	0,272	4,727	0,472
750	0,074	0,0749	0,492	0,157	4,842	0,484	0,225	4,774	0,477



Şekil 21. Karıştırma Hızı – Adsorpsiyon Grafiği

### 8.7. Tane Boyutunun Etkisi

Adsorban Madde Boyutunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisini Belirleyebilmek için Adsorban Maddeler Aşağıdaki Belirtilen Koşullar Uygulanmış sırasıyla Kazan Külü, Volkanik Tuf için çizelgelerdeki sonuçlar elde edilmiştir.

Ni<sup>+2</sup> Çözeltisi Başlangıç Konst. : 5 ppm (mg/L)

NumuneMiktarı : 50 mL

Adsorban Madde Miktarı : 0,5

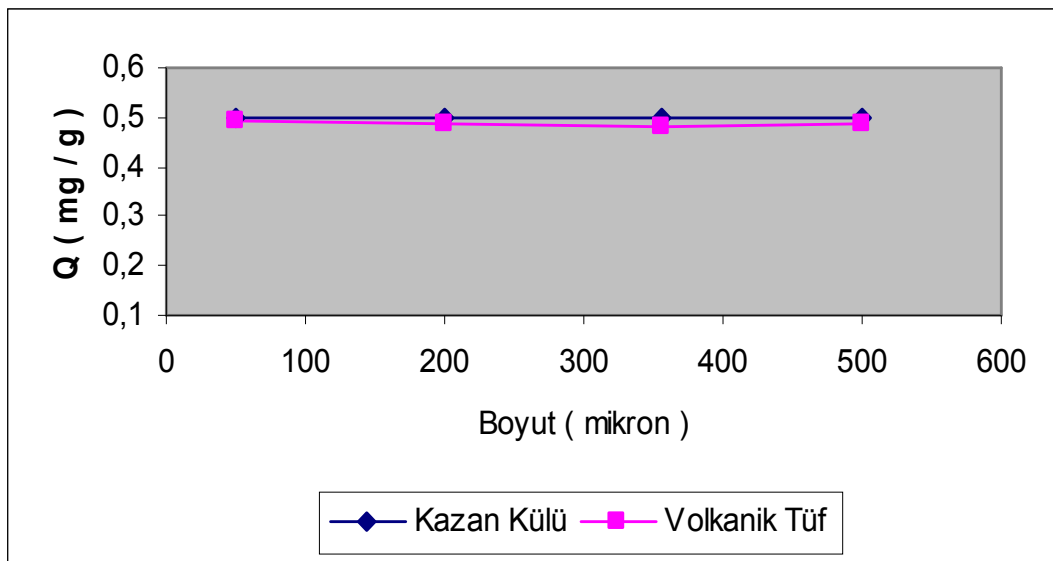
pH : 13 – 11 – 9

Sıcaklık : 25°C – 30°C -30°C

Karıştırma Hızı : 450 devir/dk.

Çizelge 8.7. Kazan Külü, Volkanik Tuf ve Klinoptilolit için Tane boyutu - Adsorpsiyon Değerleri (t=3dk.)

Tane Boyutu (µm)	Kazan Külü			Volkanik Tuf		
	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Konst. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Konst. (mg/L)	Q (mg/g)	Çıkış Ni <sup>+2</sup> Konst. (mg/L)	Adsorpl. Ni <sup>+2</sup> Konst. (mg/L)	Q (mg/g)
+50 -200µm	0,0033	4,9967	0,4996	0,0601	4,9399	0,4939
+200 -355 µm	0,0086	4,9914	0,499	0,1600	4,8400	0,4840
+355 – 500 µm	0,0097	4,9903	0,4990	0,2026	4,7974	0,4797
+500 – 1000 µm	0,0053	4,9947	0,4994	0,1406	4,8594	0,4859



Şekil 22. Madde Boyutu – Adsorpsiyon Grafiği

### 8.8. Maden Suyunda Nikel Adsorpsiyonu

Kula maden suyu örneği alınarak öncelikli olarak içerisinde bulunan nikel, magnezyum, kalsiyum, sodyum ve potasyum miktarları ICP-AES cihazında belirlenmiştir. Daha sonra sırasıyla kazan külü, volkanik tuf ve klinoptilolit ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında elde edilen sonuçlara göre en uygun adsorpsiyon şartları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir adsorban için nikel adsorpsiyonunun en fazla olduğu parametreler Çizelge 8.8 görülmektedir.

Çizelge 8.8. Her bir adsorban için nikel adsorpsiyonunun en fazla olduğu parametreler

Parametreler	Kazan Külü	Volkanik Tuf	Klinoptilolit
Süre (dakika)	3	120	90
pH	13	11	9
Ortam Sıcaklığı(°C)	25	30	30
Ni <sup>+2</sup> Konst. (mg /L)	400	400	400
Adsorban madde miktarı (g )	0,5	0,5	0,5
Karıştırma Hızı (devir/dk.)	450	600	300
Tanecik Boyutu (µm)	+200 -355	+200 -355	100

Adsorpsiyon işlemi sonrasında elde edilen çözeltiler de nikel, magnezyum, kalsiyum, sodyum ve potasyum miktarları ICP-AES cihazında belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 8.9 'da görülmektedir.

Çizelge 8.9.Maden Suyundaki nikel, magnezyum, kalsiyum, sodyum ve potasyumun adsorpsiyon öncesi ve sonrası değerleri

Maden Suyu	Kazan Külü		Volkanik Tuf		Klinoptilolit	
	Başlangıç Değerleri ( mg/L)	Adsorp. Sonrası Değerleri (mg /L)	Başlangıç Değerleri ( mg/L)	Adsorp. Sonrası Değerleri (mg /L)	Başlangıç Değerleri ( mg/L)	Adsorp. Sonrası Değerleri (mg /L)
Nikel	0,3086	0,0040	0,3086	0,0137	0,3086	0,0024
Kalsiyum	10,750	0,7006	10,750	0,3056	10,750	1,1978
Magnezyum	12,588	12,887	12,588	13,316	12,588	11,315
Sodyum	18,675	20,594	18,675	21,074	18,675	18,119
Potasyum	1,9471	2,6577	1,9471	2,2480	1,9471	1,9625



## **9.TARTIŞMA VE SONUÇ**

### **9.1. Yapı Analizlerinin Değerlendirilmesi**

#### **9.1.1.XRD Analizleri**

Yer alan grafiksel sonuçlara göre kazan külünün Ca ağırlıklı, volkanik tüf ve klinoptilolit Si ağırlıklı olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 7.5. Klinoptilolite ait pik listesine bakılarak Şekil 7'deki piklerin Klinoptilolite ait olduğu tespit edilmiştir.

#### **9.1.2.SEM Analizleri**

Kazan Klne ait çubuk ve plaka şeklinde taneler gözlenmektedir. Büyük taneler arasında açık gözenekler de vardır. Taneler arasında çok küçük hacimli gözenekler de vardır. Nikel adsorpsiyonu sonrasında ise özellikle 3. ve 4. resimde taneler arasındaki gözeneklerde bir azalma olduğu düşünülmektedir.

Volkanik Tüfe ait Dairesel ve plaka şeklinde taneler gözlenmektedir. Bu taneler içerisinde ve taneler arasında açık gözenekler vardır. Taneler arasında küçük hacimli gözeneklerde vardır. Nikel adsorpsiyonu sonrasında ise 4. resimde taneler arasındaki gözeneklerde bir azalma olduğu düşünülmektedir.

Klinoptilolite ait Köşeli ve plaka şeklinde taneler gözlenmektedir. Bu taneler arasında açık gözenekler vardır. Taneler arasında büyük hacimli gözenekler vardır. Nikel adsorpsiyonu sonrasında ise 1.ve 4. resimde taneler arasındaki gözeneklerde bir azalma olduğu düşünülmektedir.

#### **9.1.3.XRF Analizleri**

Sonuçlara göre kazan külünün yoğunluklu Ca ve Si oksitleri içerdiği, Volkanik tfn Si oksit içerdiği, Klinoptilolit ise fazla miktarda Si oksit içerdiği görülmektedir.

#### **9.1.4.BET Analizleri**

Yüzey alanının bulunması için yapılan analiz sonucunda Klinoptilolit yüzey alanının kazan külüne göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 9.17'de grldğu gibi klinoptilolit daha fazla gözenek hacmi içermektedir Adsorbanların yüzey alanları, adsorpsiyon kapasiteleri hakkında ön bilgi vermektedir. Buna göre Klinoptilolit en yüksek, kapasitede olduğu söylenbilir.

## **9.2.Parametrelerin Değerlendirilmesi**

### **9.2.1.Karıştırma Süresinin Etkisi**

Kullanılan Volkanik tuf, klinoptilolit adsorbanları için karıştırma süresi artıkça Ni<sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyon yüzdesinin arttığı bulunmuştur, kazan külünde ise maksimum adsorpsiyon süresi 3 dakika olarak belirlenmiştir. Uygulanan karıştırma süreleri kazan külü için 3, volkanik tuf için 120, klinoptilolit için 90 dakikadır.

### **9.2.2. pH Değişiminin Etkisi**

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda hızlı bir artış çoğu zaman dar bir pH aralığında meydana gelir. Kullanılan tüm adsorban maddeler için pH artıkça Ni<sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonu artmıştır. Bunun nedeni artan pH ile adsorban yüzeylerinin daha negatif yüklü hale gelmesi ve nikel ile adsorbanların daha kolay etkileşime girebilmesidir. Kazan külü için pH 13 'de, volkanik tuf için pH 11'de, klinoptilolit için pH 9'da maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

### **9.2.3. Sıcaklık Faktörünün Etkisi**

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığını araştırmak, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgi verir. Sonuçlar Ni<sup>+2</sup> iyonu için kazan külü, volkanik tuf ve klinoptilolit adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıktaki artış ile pek fazla değişmediği gözlemlenmiştir.

### **9.2.4. Başlangıç Konsantrasyon Değişiminin Etkisi**

Adsorban madde miktarları 0,5g sabit tutulup kullanılan nikel konsantrasyonları artırılıp numune miktarları 50 mL alındığında tüm adsorban maddelerin adsorpsiyon veriminde 400 mg /L 'e kadar bir artma olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni düşük konsantrasyonlarda adsorban yüzeyindeki aktif noktaların tamamının adsorbant molekülleri tarafından işgal edilmemiş olması ve artan adsorbant konsantrasyonları ile adsorban yüzeyindeki boş aktif noktalarda adsorpsiyonun gerçekleşmesidir.

### 9.2.5.Katı /Sıvı Etkisi

Kullanılan adsorban madde miktarı arttıkça optimum adsorpsiyon süresi için volkanik tuf ve kazan külü için adsorpsiyon veriminde fazla bir değişme gözlenmemiştir. Klinoptilolit ise düzenli bir artma görülmüştür. Volkanik Tuf ve Kazan külü için optimum adsorpsiyon kapasitesi 0,5 g klinoptilolit için 2 g adsorban miktarında gerçekleşmiştir.

### 9.2.6.Karıştırma Hızının Etkisi

Tüm adsorbanlar için karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon veriminde fazla bir değişme gözlenmemiştir. Her üç adsorban için en uygun karıştırma süresi 450 devir /dk. İduğu söylenebilir.

### 9.2.7. Tane Boyutu Etkisi

Boyut değişikliğinde adsorpsiyon veriminde kazan külü ve volkanik tuf için pek fazla değişme gözlenmemiştir.

### 9.2.8. Maden Suyunda Nikel Adsorpsiyonu

Yapılan deneyler sonrasında Kazan Külü, Volkanik Tuf, Klinoptilolit için adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %98,70 ; % 95,56 ; % 99,22 olarak hesaplanmıştır. Atık sulardan nikel giderimi için Kazan külü, volkanik tuf ve klinoptilolit sulu ortamdaki ve endüstriyel atık sulardaki nikelin ve benzer ağır metallerin giderilmesinde başarı ile kullanılabilir.

Fakat maden suyundan nikel gideriminde kazan külü kullanımı sağlık açısından sakıncalı olabilir. Klinoptilolit veya volkanik tuf maden suyundan nikel giderimi için kullanımı tavsiye edilebilir.

### 9.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki bağlantıdır. Birçok hallerde ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda bir doygunluğa varılır. Bu durumu açıklamak için değişik izoterm bağıntıları kullanılarak izoterm eğrileri oluşturulmuştur. Aşağıdaki çizelgelerde adsorban maddeler için

Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri belirtilmiş olup( izelge 9.1, izelge 9.2, izelge 9.3, izelge 9.4, izelge 9.5, izelge 9.6) izelgelerdeki değerlerin Şekilleri; Şekil 23, Şekil 24, Şekil 25, Şekil 26, Şekil 27, Şekil 28 de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Kazan Külü için Langmuir Izoterm değerleri

q <sub>e</sub>	C <sub>0</sub>	C <sub>e</sub>	V	m	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
	mg/L	mg/L	mL	mg	
1,9980	20	0,0197	50	500	0,009
4,9881	50	0,1183	50	500	0,023
9,9838	100	0,1611	50	500	0,016
24,9693	250	0,3069	50	500	0,012
49,7542	500	2,4573	50	500	0,049

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

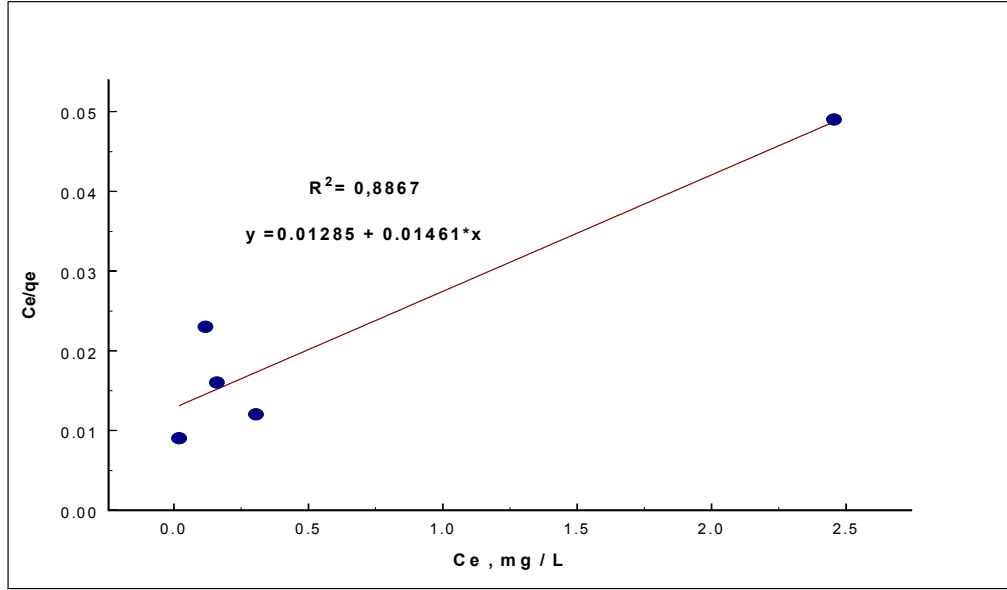
q<sub>e</sub> : Adsorplanan Ni<sup>+2</sup> Miktarı (mg / g )

m : Adsorban miktarı (500 mg)

V : Numune Hacmi (50 mL)

C<sub>0</sub> : Ni<sup>+2</sup> özeltisi başlangıç konsantrasyonu ( mg /L)

C<sub>e</sub> : Denge ( ıkış) Konsantrasyonu ( mg/L)



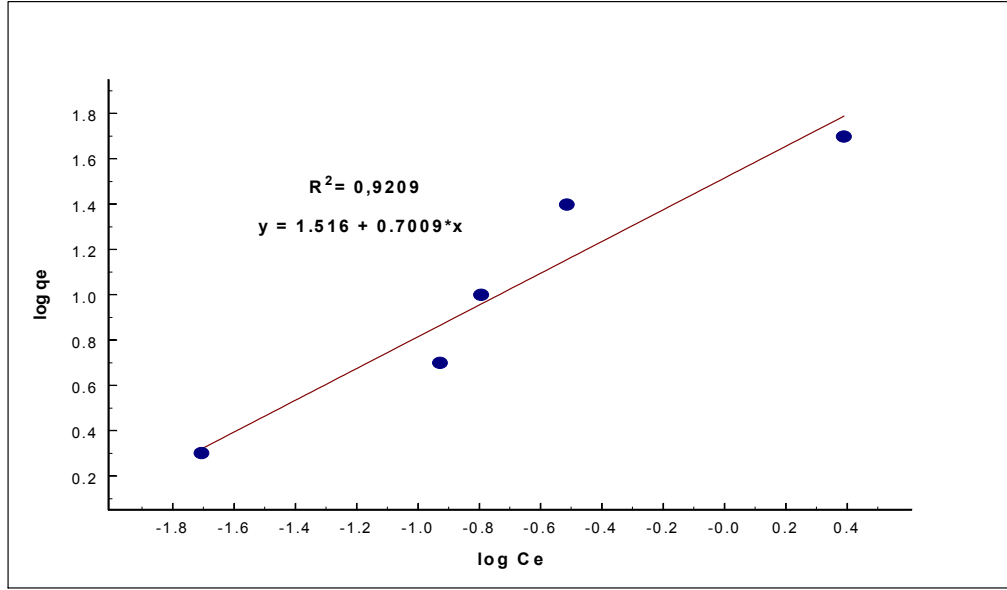
Şekil 23. Kazan Külü için Langmuir İzotermi

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

Burada C ve  $q_e$  Langmuir izotermelerindeki aynı terimleri  $K_F$  ve n sabitleri ifade etmektedir

Çizelge 9.2. Kazan Külü için Freundlich İzoterm Değerleri

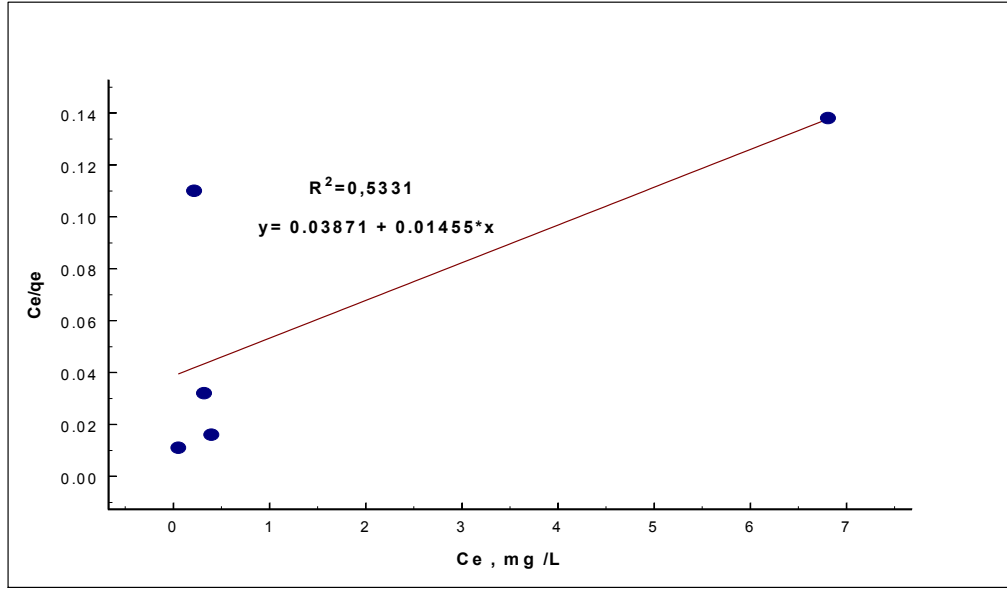
$q_e$	$C_o$	$C_e$	V	m	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$
	mg/L	mg/L	mL	mg		
1,9980	20	0,0197	50	500	-1,705	0,300
4,9881	50	0,1183	50	500	-0,927	0,698
9,9838	100	0,1611	50	500	-0,793	0,999
24,9693	250	0,3069	50	500	-0,513	1,397
49,7542	500	2,4573	50	500	0,390	1,697



Şekil 24.Kazan Külü için Freundlich İzotermi

Çizelge 9.3. Volkanik Tüf için Langmuir İzoterm Değerleri

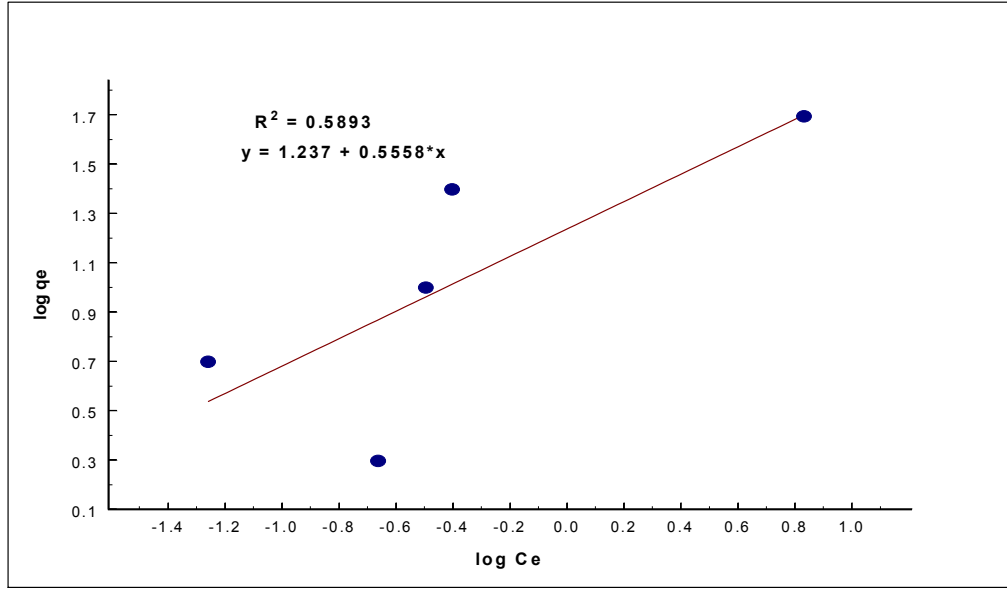
q <sub>e</sub>	C <sub>o</sub>	C <sub>e</sub>	V	m	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
	mg/L	mg/L	mL	mg	
1,9782	20	0,2177	50	500	0,110
4,9944	50	0,0552	50	500	0,011
9,9679	100	0,3206	50	500	0,032
24,9603	250	0,3962	50	500	0,016
49,3191	500	6,8084	50	500	0,138



Şekil 25. Volkanik tuf için Langmuir İzotermi

Çizelge 9.4. Volkanik tuf için Freundlich İzotermi

q <sub>e</sub>	C <sub>o</sub>	C <sub>e</sub>	V	m	log(C <sub>e</sub> )	log(q <sub>e</sub> )
	mg/L	mg/L	mL	mg		
1,9782	20	0,2177	50	500	-0,662	0,296
4,9944	50	0,0552	50	500	-1,258	0,698
9,9679	100	0,3206	50	500	-0,494	0,998
24,9603	250	0,3962	50	500	-0,402	1,397
49,3191	500	6,8084	50	500	0,833	1,693

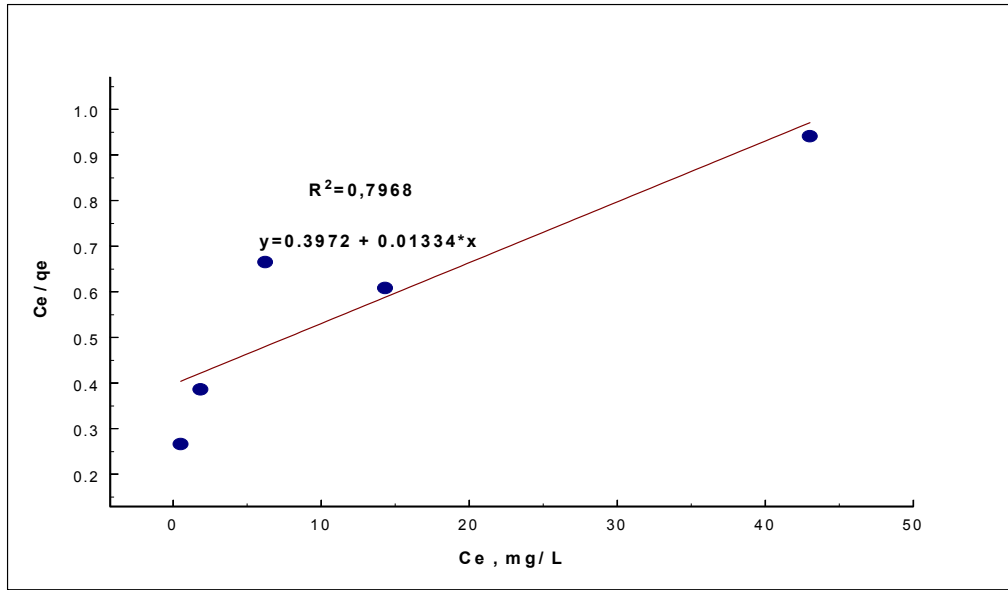


Şekil 26. Volkanik Tüf için Freundlich İzotermi

Çizelge 9.5. Klinoptilolit için Langmuir İzotermi

$q_e$	$C_o$	$C_e$	V	m	$C_e / q_e$
	mg/L	mg/L	mL	mg	
1,9481	20	0,5190	50	500	0,266
4,8143	50	1,8565	50	500	0,386
9,3764	100	6,2358	50	500	0,665
23,5663	250	14,3370	50	500	0,608
45,6976	500	43,0231	50	500	0,941

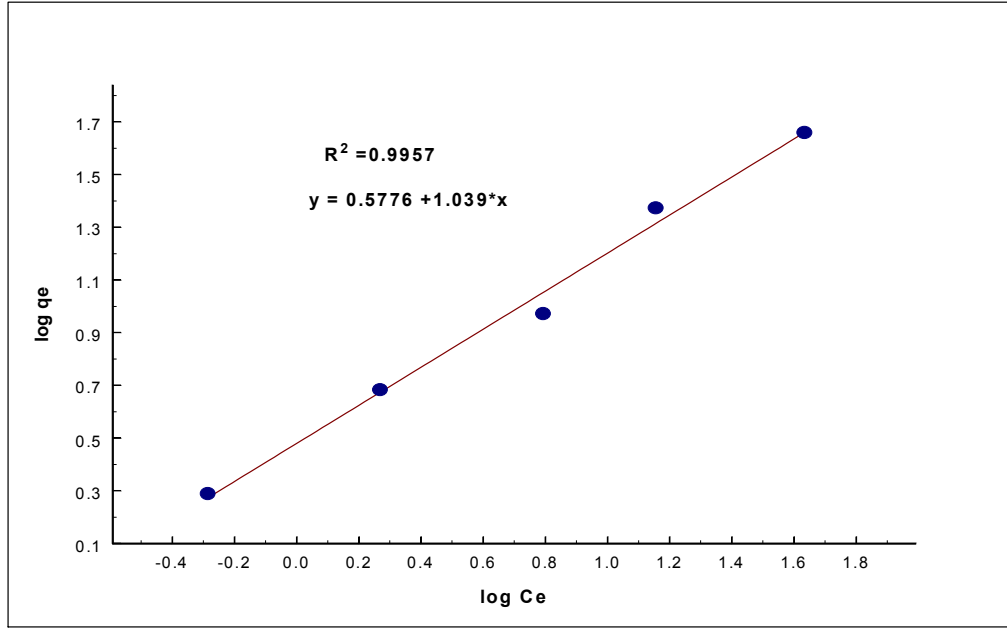




Şekil 27. Klinoptilolit için Langmuir İzoterminin

Çizelge 9.6. Klinoptilolit için Freundlich İzoterminin

q <sub>e</sub>	C <sub>0</sub>	C <sub>e</sub>	V	m	log(C <sub>e</sub> )	log(q <sub>e</sub> )
	mg/L	mg/L	mL	mg		
1,9481	20	0,5190	50	500	-0,285	0,289
4,8143	50	1,8565	50	500	0,269	0,683
9,3764	100	6,2358	50	500	0,794	0,972
23,5663	250	14,3370	50	500	1,156	1,373
45,6976	500	43,0231	50	500	1,634	1,659



Şekil 28. Klinoptilolit için Freundlich İzotermi

Çizelge 9.7. Ni<sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için Adsorpsiyon İzotermilerinin Parametreleri

İzoterm Modelleri	Langmuir Parametreleri			Freundlich Parametreleri		
	R <sup>2</sup>	Q	b	R <sup>2</sup>	K	n
Kazan Külü	0.8867	1,1369	68,4463	0.9209	32,8095	1,4267
Volkanik Tüf	0.5331	0.3759	68.7285	0.5893	17.2584	1.7992
Klinoptilolit	0.7968	0.0336	74.9625	0.9912	3,7809	0.9625

Regrasyon katsayılarına bakıldığında kazan külü ve klinoptilolit için adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile temsil edilebileceği söylenebilir.

## 10.KAYNAKLAR

1. Ünlüer, A., Tercan, Ç., “ Maden Suyundaki Ni<sup>+2</sup> iyonunun Adsorplanması ve Kullanılan Adsorbanlar” Bitirme Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü 2008
2. [www.kulamadensuyu](http://www.kulamadensuyu.com.tr) .com.tr
3. <http://www.anatolya.com>
4. Dönmez, R., “ Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Atık Sulardan Kurşun( II) İyonunun Adsorpsiyonu” Yüksek lisans Tezi Celal Bayar Üniversitesi F.B.E
5. Demiralay, E., “Nikel baskılanmış Monolitik Kolonlar”,Doktora Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi F.B.E.
- 6.[http://hun.pamukkale.edu.tr/.../Yapi\\_Malzemesi\\_3-baglayici-YAPAY-puzolan-alcı.pdf](http://hun.pamukkale.edu.tr/.../Yapi_Malzemesi_3-baglayici-YAPAY-puzolan-alcı.pdf)
7. Bilgin, A., “Sulardaki Siyanürün Klinoptilolit Adsorpsiyonuyla Giderilmesi” Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi F.B.E.
8. Yörükoğulları, E., “ Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1-58 (1997)
9. Atkinson, B. W., Bux, F., Kasan, H. C., “ Dioremediation of Metal-Contaminated Industrial Effluents Using Waste, Water Science and Technology, v 3-4, n 9, pt 5, s 9-15 1996
10. Çevik, T., Top, S., vd. “Nikelin Adsorpsiyonun, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi” Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü
11. Cokadar, H., “Nikel (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon ile Giderilmesi” Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi A.B.D, Denizli
12. Demiralay, E., “ Nikel Baskılanmış Monolitik Kolonlar” Doktora Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Isparta, 2007
13. Douglas , M. R., “Zeolites as Selective Adsorbents, Chemical Engineering Progress”, 42-50 1988

14. Gak, V., Viraraghavan , T., “Removal of Heavy Metals at a Canadian Waste Water Treatment Plant”, Journal of Environmental Science and Health, A27, s 13-23. Garcia, F., Rivera –Utrilla , J., Rodriguez-Gordillo , J., Bautista –Toledo, I., 1988, Adsorption of Zinc, Cadmium and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultured By- products, Carbon, v 26, No:3 s 363-373, Great Britian
15. Gupta, v. K., Rastogi, A., Dwivedi, M. K., Mohan, D., “Process Development for The Removal of Zinc and Cadmium from Wastewater Using Slag- A Blast Furnace Waste Material”, Separation Science and Technology, 32 (17), 2883-2912, 1997
16. Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., “Adsorption Nickel (II) from Aqueous Solution on to Activated Carbon Prepared from Coirpith”, Department of Environmental Sciences, Bharathiar University, Tamil Nadu, India, 2001
17. Malkoç, E., Nuhuğlu, Y., “Sabit Yataklı Adsorpsiyon Kolonlarında Prina İle Nikel Giderimi: Metal Konsantrasyonu ve Akış Debininin Etkisi” Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum
18. Özdemir, P., “Nikel Metalinin Atık Ekmek Mayası ile Biyosorplanması” Yüksek lisans tezi, İzmir İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
19. Özer, A., Özer D., Ekiz, H. İ., Aksu, Z., Kutsal, T. Ve Çağlar, A., “Demir (III) iyonlarının Schizomeris Leibleineii'ye Adsorpsiyonu”, Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 21, 183–188, 1997
20. Özer, A., Özer, D., “Nikel(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptan *Cladophora crispata* ile Giderilmesi” Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ
21. Pamukçu, S., Demirel, M. M., “Fındık Kabuğu ile Atık Sulardan Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemiyle Nikel Giderimi”Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği,Eskişehir
22. Rengaraj, S., Yeon, K., Kang, S., Lee, J., Kim, K., Moon, S., “Studies on Adsorptive Removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 Cation-Exchange Resin”, Journal of Hazardous Materials, B 92, s 185-198, 2002
23. Santos Yabe, M.J., Oliveria, E., “ Heavy Metals Removal in Industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment, Departamento de Quimica, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, Brazil.

24. Sen, K. T., Mahajan, S.P., Khilar K.C., "Adsorption of  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Ni}^{+2}$  on Iron Oxide and Kaolin and its Importance on  $\text{Ni}^{+2}$  Transport in Porous Media, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay Powai, India, 2002
25. Tsao, G. T., Zheng, Y. Z., Lu J., Gong, C. S., " Adsorption of Heavy Metal Ions by Immobilized Phytic Acid", Applied Biochemistry and Biotechnology, 63(5), 731-741, 1997
26. Vaughan, T., Seo, W. C, Marshall, E. W., "Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solution Using Modified Corncobs", Food and Nutrition Research, Department of Human Environmental and Family Sciences, North Carolina A&T State University, Greensboro, USA, 2000
27. Wang, J., Huang, C. P., Kim, W.D., Cha, K.D., " Heavy Metal Removal by Activated Sludge: influence of *Nocardia Amerae*", Department of Civil & Environmental Engineering, University of Delaware, Newark, USA.
28. Xiang, L., Chan, L. C, Wong, C.W.J., " Removal of Heavy Metals from Anaerobically Digested Sewage Sludge by Isolated Indigenous Iron-Oxidizing Bacteria", Department of Biology, Hong Kong Baptist University, Hong Kong SAR, People's Republic of China, 2000
29. Yang, Y.M., Shao, J., "Synthesis of Sulfhydryl Chitin and Its Adsorption Properties for Heavy Metal Ions", Journal of Applied Polymer Science, 77 (1)151-155, 2000
30. Yüzer, H., Kara, M., "Atık Sulardaki Nikel İyonlarının Sepiyolit ile Uzaklaştırılması" TUBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Türkiye 17 Uluslar arası Madencilik Kongresi ve Sergisi-TIJMAKS2001
31. Zhang, B. W., Fischer, K., Bieniek, D., Kettrup, A., "Synthesis of Carboxyl Group Containing Hydrazine-modified Polyacrylonitrile Fibres and Application for the Removal of Heavy Metals", Reactive Polymers, v24, n 1 s 49-58, 1994
32. Zorpas, A. A., Constantinides, T., Vlyssides, A. G., Haralambous, I., Loizidou, M., " Heavy Metal Uptake by Natural zeolite and Metals Partitioning in Sewage Sludge Compost", Bioresource Technology, 72 (2000), 113-119, 1999
33. Hıdıroğlu, B., N., "Atık Sularındaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi", Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi F.B.E 2003

34. EPA (U.S Environmental Protection Agency), Health Assessment Document for Nickel and Nickel compounds. Office of Health and Environmental Assessment Washington, DC. EPA/ 600/8-83/012FF.

35. Sarıkaya , Y., “ Fizikokimya “, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 633-641 (1997)

36. Gümüş, R., “Simitsonit Cevherinin Borik Asit Çözeltisi İçerisinde Çözünme Kinetiği” Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü