

AĞIR METAL İYONLARININ TEKLİ VE İKİLİ KARIŞIMLARININ  
FARLI KİL TÜRLERİYLE ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ

BURAK TEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2013

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞIR METAL İYONLARININ TEKLİ VE İKİLİ KARIŞIMLARININ  
FARKLI KİL TÜRLERİYLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**BURAK TEKİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN ÖĞRETİM ÜYESİ**

**DOÇ.DR. ÜNSAL AÇIKEL**

**SİVAS**

**2013**

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan(Danışman)

Doç.Dr. Ünsal AÇIKEL

Üye

Yrd.Doç.Dr.Tahsin BOYRAZ

Üye

Yrd.Doç.Dr. Mehtap ERŞAN

ONAY

Bu tez çalışması, 20/12/2013 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

---

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENÇİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce 24-09-2008 tarih ve 9 sayılı karar ile kabul edilerek yayınlanan ‘Yüksek Lisans ve Doktora tez Yazım Kılavuzu’ adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Tarafından M-504 numaralı yüksek lisans tez Projesi olarak desteklenmiştir.

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### AĞIR METAL İYONLARININ TEKLİ VE İKİLİ KARIŞIMLARININ FARKLI KİL TÜRLERİYLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

BURAK TEKİN

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Ünsal AÇIKEL

Bu tez çalışmasında, endüstriyel atıksularda istenmeyen derişimlerde bulunan bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının adsorpsiyonu, zeolit ve sepiyolit içeren ortamlar da incelenmiştir.

Çalışmaların ilk aşamasında tekli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Her iki adsorbent için de maksimum bakır (II) ve nikel (II) adsorpsiyonunun gözlemlendiği pH değeri 5.0 olarak belirlenmiş ve deneyler bu pH değerinde yapılmıştır. 1 g/L adsorbent içeren ortamlarda, başlangıç metal iyonu derişiminin 1000 mg/L'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan metal iyonu miktarlarının arttığı görülmüştür. Zeolit ve sepiyolitle iki metal iyonunun adsorpsiyon sonuçları, adsorpsiyon hızı ve adsorplanan miktar olarak kıyaslandığında, hem zeolitin hem de sepiyolitin bakır (II) adsorpsiyon değerlerinin nikel (II) ye göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Sepiyolitle zeolit adsorbent olarak kıyaslandığında ise, her iki metal iyonu için de sepiyolitle adsorpsiyon değerleri zeolit değerlerinden daha yüksek bulunmuştur.

Tek bileşenli adsorpsiyon çalışmalarının ikinci aşamasında farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Ortam sıcaklığının 35°C'ye kadar artırılmasıyla iki metal iyonunun da adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan miktarlarının arttığı, benzer şekilde bakır (II) sonuçlarının nikel (II)'den, sepiyolit sonuçlarının ise zeolitten daha yüksek olduğu bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda zeolit ve sepiyolitle yapılan deneyler bakır (II) ve nikel (II) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir. Hesaplanan serbest Gibbs enerjisi ( $\Delta G$ ) değerlerine bakıldığında ise, özellikle düşük metal iyonu derişimlerinde adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Tez çalışmasının son kısmında ise tek bileşenli deneylerde bulunan optimum pH değerinde, bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının farklı derişimlerdeki karışımlarının (50-500 mg/L) zeolit ve sepiyolitle adsorpsiyonu iki metal iyonundan birisinin başlangıç derişimi sabit tutulup, diğlerinin derişimi değiştirilerek incelenmiştir. İkili adsorpsiyon sonuçları hem zeolit hemde sepiyolit bakır (II)'yi nikel (II)'ye göre daha fazla adsorpladığını, sepiyolit değerlerinin de zeolite göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. İkili adsorpsiyon çalışmaları tekli sonuçlarla kıyaslandığında ise ikili durumda bakır (II) ve nikel (II) adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan miktarlarının tekli duruma göre azaldığı, ancak ikili durumda iki iyonun toplam adsorplanan miktarlarının tekli duruma göre daha yüksek olduğu bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler :** Adsorpsiyon, zeolit ve sepiyolit, ağır metallerin adsorpsiyonu, bakır (II) ve Nikel (II), adsorpsiyon termodinamiği

## **SUMMARY**

**MSc Thesis**

### **INVESTIGATION OF ADSORPTION OF SINGLE AND BINARY MIXTURE OF HEAVY METAL IONS WITH DIFFERENT TYPES OF CLAY**

**Burak TEKİN**

**Cumhuriyet University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Associate. Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL**

In this thesis study, adsorption of the single and binary mixtures of Cu (II) and Ni (II) ions existing in undesirable concentrations in industrial wastewaters has been investigated in media containing zeolite and sepiolite.

In the first stage of the study, the single adsorption experiments were conducted. The maximum adsorption pH of Cu (II) and Ni (II) was determined as 5.0 and the experiments were carried out at this pH value. It was investigated that the adsorption rate and adsorbed amount of metal ions increasing with increasing of initial metal ion concentration up to 1000 mg/L in 1 g/L adsorbent containing mediums. The results of the two metal ion of both zeolite and sepiolite, as comparing with the adsorption rate and the absorbed amount of metal ions, adsorption values of Cu (II) higher than Ni (II) with both



zeolite and sepiolite. If zeolite and sepiolite compared as adsorbent, adsorption values of sepiolite was found higher than zeolite.

In the second stage of the single adsorption study, the experiments were carried out at different temperatures. The adsorption rate and adsorbed amount of the two metal ions increased until increasing temperatures up to 35 °C. In a similar way, it was found that the results for copper were higher than nickel and also the results of sepiolite were higher than zeolite. Adsorption of Cu (II) and Ni (II) with zeolite and sepiolite at different temperatures was found to be endothermic. In terms of the values of Gibbs free energy ( $\Delta G$ ), especially low metal ion concentrations, it was concluded that the adsorption process occurs spontaneously.

In the last part of the thesis, adsorption of different concentrations of Cu (II) and Ni (II) mixture (50-500 mg/L) with zeolite and sepiolite were examined by holding constant the initial concentration of one of metal ion by changing the other ion concentration. Results of binary adsorption showed that adsorption of Cu (II) with both zeolite and sepiolite was higher than adsorption of Ni (II) and adsorption with sepiolite was higher than zeolite. Binary adsorption results if compared single results, it was found that the adsorption rates and adsorbed amount of Cu (II) and Ni (II) in binary case decreased according to single case but the total absorbed amount of two ions in binary case was higher than single case.

**Key words :** adsorption, zeolite and sepiolite, adsorption of heavy metals, copper (II), nickel (II), thermodynamic of adsorption

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmamın her aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen ve beni en iyi Şekilde yönlendirip bilgilendiren tez danıőmanım Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL 'e, deneysel çalıőmalarımnda bana yardımcı olan Uzman Hasan PINAR 'a, bölüm başkanımız Prof.Dr. Hasan Hüseyin DURMAZUAR 'a, bütün öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olup maddi manevi desteklerini ve emeklerini eksik etmeyen aileme özellikle canım anneme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIX
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1 Atıksular .....	3
2.1.1 Atıksular ve genel özellikleri .....	3
2.1.2 Ağır metal kirliliği içeren atıksular ve arıtım yöntemleri.....	9
2.1.2.1 Bakır (II) kirliliği içeren atıksular ve arıtım yöntemleri.....	11
2.1.2.2 Nikel (II) kirliliği içeren atıksular ve arıtım yöntemleri .....	11
2.1.2.3 Bakır (II) ve nikel (II) kirliliğini bir arada içeren atıksular ve arıtım yöntemleri .....	12
2.2. Kil Ve Türevleri .....	13
2.2.1 Zeolitler .....	13
2.2.1.1 Zeolit Tanımı.....	13
2.2.1.2 Zeolitlerin Oluşumu.....	14
2.2.1.3 Doğal Zeolitlerin Türkiye'deki ve Dünyadaki Durumu .....	16
2.2.1.4 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	16
2.2.1.4.1 Kirlilik Kontrolü .....	16
2.2.1.4.2 Enerji.....	17
2.2.1.4.3 Tarım ve Hayvancılık .....	17
2.2.1.4.4 Madencilik ve Metalürji .....	17
2.2.1.4.5 Diğer kullanım alanları.....	17
2.2.1.5 Zeolitın Adsorban Olarak Kullanılması .....	18
2.2.1.5.1 Ağır metal içeren atık su arıtımında Zeolitler .....	18
2.2.2 Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	18
2.2.2.1 Kristal Yapısı .....	19
2.2.2.2 Özellikleri .....	21
2.2.2.2.1 Mineralojik Özellikleri .....	21
2.2.2.2.2 Fiziksel Özellikleri.....	22
2.2.2.2.3 Fizikokimyasal Özellikleri.....	23
2.2.2.2.3.1 Sorptif özellikleri .....	23
2.2.2.2.4 Termal Özellikleri .....	24

2.2.2.2.5 Katalitik Özellikleri .....	25
2.2.2.3 Dünyada ve Türkiye 'de Sepiyolit .....	25
2.2.2.3.1 Dünyada Mevcut Durum .....	25
2.2.2.3.1.1 Rezervler.....	25
2.2.2.3.1.2 Üretim.....	26
2.2.2.3.2 Türkiye' de Mevcut Durum .....	26
2.2.2.3.2.1 Rezervler.....	26
2.2.2.3.2.2 Üretim.....	27
2.2.2.4 Kullanım Alanları.....	27
2.2.2.4.1. Kullanım alanlarına yönelik nitelikleri .....	28
2.3. Adsorpsiyon.....	30
2.3.1 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler .....	31
2.3.1.1 Sıcaklık.....	31
2.3.1.2 PH.....	32
2.3.1.3 Adsorbantın yapısı .....	32
2.3.1.4 Temas süresi.....	32
2.3.1.5 Adsorbantın rolü.....	33
2.3.1.6 Yüzey alanı .....	33
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	34
3.1 Demir Oksit İle Modifiye Edilmiş Sepiyolit İle Cu (II)'nin Uzaklaştırılması Üzerine Denge ve Termodinamik Çalışması .....	34
3.2 Poligorsit ve Silikat Kil Minerali Olan Sepiyolit Üzerine Nikel, Kadmiyum, Çinko ve Bakırın Yarışmalı Sorpsiyonu .....	34
3.3 Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Metal Kaplamalardan Oluşan Atık Sulardan Bakır, Krom ve Nikel'in Uzaklaştırılması.....	35
3.4 Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bakırın Uzaklaştırılması.....	35
3.5 Sepiyolit Üzerine Bakır (II) İyonlarının Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyonun Elektrokinetik Özellikleri .....	35
3.6 Yüzey Aktif Bir Madde İle Modifiye Edilmiş Zeolit Üzerine İmmobilize Edilmiş Humik Asit Üzerine Sulu Çözeltilerden Bakırın Adsorpsiyon Karakteristikleri .....	36
3.7 Atık Üzüm Sapları Sulu Çözeltilerden Bakır ve Nikel İyonlarının Uzaklaştırılması .....	37
3.8 Y Zeolit İyon Değiştiricileri Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bakır ve Nikel İyonlarının Uzaklaştırılması .....	37
3.9 Kaolinat İle Sulu Çözeltilerden Bakır, Nikel, Kobalt ve Manganın Uzaklaştırılması .....	38
3.10 Kaolinat İle Sulu Çözeltilerden Bakır, Nikel, Kobalt ve Manganın Uzaklaştırılması .....	38
3.11 Ham ve Ön İşleme Tabi Tutulmuş <i>Spirogyra</i> İle Bakır (Cu), Nikel (Ni) ve Metilen Mavisinin Tekli ve İkili Biyosorpsiyonu: Denge ve Kinetik Modelleme.....	39

<b>4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>40</b>
4.1 Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği .....	40
4.2 Deneyler .....	40
4.3 Analiz yöntemleri.....	40
4.3.1 Bakır (II)/Nikel (II) iyon derişiminin tayini.....	41
4.3.2 Bakır (II)-Nikel (II) iyonlarını birlikte içeren ortamda her bir metal iyon derişiminin tayini .....	41
<b>5. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI .....</b>	<b>42</b>
5.1 Adsorpsiyon deneyleri.....	42
5.1.1 Adsorpsiyon hızı .....	42
5.1.2 Adsorpsiyon verimi .....	43
5.1.3 Toplam adsorpsiyon verimi.....	43
5.1.4 Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması .....	43
5.1.4.1 Bir Adsorpsiyon Denge Noktasının Deneysel Olarak Belirlenmesi.....	44
5.1.4.2 Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izoterm eşitlikleri.....	45
5.1.4.2.1 Langmuir İzotermi İçin Adsorpsiyon Modeli.....	45
5.1.4.2.1.1 Langmuir izoterminin türetilmesi.....	45
5.1.4.2.1.2 Langmuir izotermindeki parametrelerin belirlenmesi .....	48
5.1.4.2.1.3 Langmuir izotermindeki parametrelerin alternatif olarak belirlenmesi .....	49
5.1.4.2.2 Freundlich İzotermi için Adsorpsiyon modeli .....	50
5.1.4.2.2.1 Freundlich izotermindeki parametrelerin belirlenmesi.....	51
5.1.4.2.3 Langmuir İzotermi İle Freundlich İzoterminin Karşılaştırılması.....	51
5.1.4.3 İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izoterm eşitlikleri.....	52
5.1.5 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	53
<b>6. BULGULAR .....</b>	<b>55</b>
6.1 Adsorpsiyon Deneyleri.....	55
6.1.1 Zeolit çalışmaları .....	56
6.1.1.1 Tek bileşenli sistemde adsorpsiyon çalışmaları.....	56
6.1.1.1.1 Sadece bakır (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları .....	56
6.1.1.1.1.1 Başlangıç pH'ının etkisi .....	56
6.1.1.1.1.2 Başlangıç bakır (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi.....	57
6.1.1.1.1.3 Bakır (II) iyonu için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması.....	58
6.1.1.1.2. Sadece nikel (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları .....	61
6.1.1.1.2.1 Başlangıç pH'ının etkisi .....	61

6.1.1.1.2.2 Başlangıç Nikel (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi.....	61
6.1.1.1.2.3 Nikel (II) iyonu için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması.....	63
6.1.1.2 İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon sistemi.....	66
6.1.2.2.1 Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının zeolite adsorpsiyonu.....	66
6.1.2.2.1.1 Sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin etkisi ....	66
6.1.2.2.1.2 Sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin etkisi ....	67
6.1.2.2.1.3 Bakır (II) – Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Langmuir adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması .....	69
6.1.2.2.1.4 Bakır (II)- Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Freundlich adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması .....	71
6.1.2 Sepiyolit çalışmaları .....	73
6.1.2.1 Tek bileşenli sistemde adsorpsiyon çalışmaları.....	73
6.1.2.1.1 Sadece bakır (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları .....	73
6.1.2.1.1.1 Başlangıç pH'ının etkisi .....	73
6.1.2.1.1.2 Başlangıç bakır (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi.....	73
6.1.2.1.1.3 Bakır (II) iyonunun adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması.....	75
6.1.2.1.2 Sadece nikel (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları .....	78
6.1.2.1.2.1 Başlangıç pH'ının etkisi .....	78
6.1.2.1.2.2 Başlangıç Nikel (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi.....	78
6.1.2.1.2.3 Nikel (II) iyonunun adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması.....	80
6.1.2.2 İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon çalışmaları.....	83
6.1.2.2.1 Bakır (II) – nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının sepiyolite adsorpsiyonu .....	83
6.1.2.2.1.1 Sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin etkisi ....	83
6.1.2.2.1.2 Sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin etkisi ....	84
6.1.2.2.1.3 Bakır (II)-Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Langmuir adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması .....	86
6.1.2.2.1.4 Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Freundlich adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması eşitlik sabitlerinin bulunması .....	88
6.2 Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi .....	90
6.2.1 Zeolitle tekli bakır (II) ve nikel (II) iyon çalışmaları .....	90
6.2.2 Sepiyolitle tekli bakır (II) ve nikel (II) çalışmaları.....	99
7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	108

<b>8. KAYNAKÇA.....</b>	<b>113</b>
<b>9. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>119</b>
<b>10.EKLER .....</b>	<b>120</b>
<b>EK.1. Bakır ( II) ve Nikel (II) iyon Derişimlerinin Tayini.....</b>	<b>120</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (Wikipedia 2009).....	14
Şekil 2. 2. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü .....	20
Şekil 2. 3. Kahverengi sepiyolit ( Polatlı –Türktaciri) lif demetlerinin SEM de görünümü (Arık ve diğ., 1996 ).....	22
Şekil 2. 4. İspanya’da üretilen sepiyolitın yıllara göre dağılımı ( Sabah ve diğerleri,1999).....	26
Şekil 2. 5. Sepiyolitle ilgili olarak 1980-1996 yılları arasında alman patent ve yayınlanan makalelerin dağılımı ( Chemical Abstract’ tan taranmıştır). .....	29
Şekil 2. 6. Sepiyolitın kullanım alanları ( Sabah ve Çelik, 1998 ) .....	37
Şekil 5. 1. Langmuir izotermine göre verilen bir adsorbentın adsorplama kapasitesi .....	48
Şekil 5. 2. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm grafiği.....	49
Şekil 5. 3. Alternatif olarak doğrusallaştırılan Langmuir denkleminin grafiği .....	50
Şekil 5. 4 Freunlich izotermine göre verilen bir adsorbentın adsorplama kapasitesi ...	50
Şekil 5. 5 Doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi.....	68
Şekil 6.1. Zeolit için bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH’ının çözeltide adsorplanan derişime etkisi (Co: 100 mg/L; T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	56
Şekil 6. 2. Zeolit için pH 5.0 da başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	57
Şekil 6. 3. Zeolit için pH 5.0 da başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	58
Şekil 6. 4 Bakır(II) iyonları için pH 5.0’te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin	59
Şekil 6. 5. Bakır(II) iyonları için pH 5.0’te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T: 20 °C).....	59
Şekil 6.6. Zeolit için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH’ının çözeltiden adsorplanan derişim üzerine etkisi (Co: 100 mg/L; T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	61
Şekil 6. 7. zeolit için pH 5.0’te başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	62
Şekil 6. 8. Zeolit için pH 5.0 da başlangıç Nikel (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	63
Şekil 6. 9. Nikel(II) iyonları için pH 5.0’te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T :20 °C).....	64
Şekil 6. 10. Nikel(II) iyonları için pH 5.0’te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T: 20 °C).....	64
Şekil 6. 11. Zeolit için pH 5.0’te sabit nikel(II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır(II) iyon adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	66
Şekil 6. 12. Zeolite için pH 5.0’te sabit nikel(II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır(II) iyon derişiminin adsorplanan bakır(II) derişimi üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	67



Şekil 6. 13. Zeolit için pH 5.0'te sabit bakır(II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	68
Şekil 6. 14. Zeolit için pH 5.0'te sabit bakır(II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorplanan nikel(II) derişimi üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	68
Şekil 6. 15. Zeolit için bakır(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	70
Şekil 6. 16. Zeolit için nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	70
Şekil 6. 17. Zeolit için bakır(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	72
Şekil 6. 18. Zeolit için nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	72
Şekil 6. 19. sepiyolit için bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (Co: 100 mg/L; T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	73
Şekil 6. 20. sepiyolit için pH 5.0'te başlangıç bakır(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	74
Şekil 6. 21. Sepiyolit için pH 5.0 da başlangıç Bakır (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	75
Şekil 6. 22. Bakır(II) iyonları için pH 5.0'te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi .....	76
Şekil 6.23. Bakır(II) iyonları için pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi .....	76
Şekil 6. 24 Sepiyolit için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (Co: 100 mg/L; T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	78
Şekil 6. 25. Sepiyolit için pH 5.0'te başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	79
Şekil 6. 26. Sepiyolit için pH 5.0'te başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	80
Şekil 6. 27. Nikel(II) iyonları için pH 5.0'te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T :20 °C ) .....	81
Şekil 6. 28. Nikel(II) iyonları için pH 4.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi .....	81
Şekil 6. 29. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit nikel(II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 25°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	83

Şekil 6. 30. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit nikel(II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır(II) iyon derişiminin adsorplanan bakır(II) derişimi üzerine etkisi (T: 25°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	84
Şekil 6. 31. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit bakır(II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 25°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	85
Şekil 6. 32. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit bakır(II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorplanan nikel(II) derişimi üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	85
Şekil 6. 33. Sepiyolit için bakır(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	87
Şekil 6. 34. Sepiyolit için nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	87
Şekil 6. 35. Sepiyolit için bakır(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	89
Şekil 6.36. Sepiyolit için nikel(II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik $q_{den}$ değerlerinin 45° doğrusu üzerinde karşılaştırılması .....	89
Şekil 6. 37. Zeolit için bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermleri ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	90
Şekil 6. 38. Zeolit için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermleri ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	91
Şekil 6. 39. Zeolit için bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	92
Şekil 6. 40. Zeolit için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	93
Şekil 6. 41. Zeolit'e farklı sıcaklıklarda bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	94
Şekil 6. 42. Zeolit'e farklı sıcaklıklarda nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	95
Şekil 6. 43. Zeolite bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arrhenius grafiği ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	96
Şekil 6. 44. Zeolite nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arrhenius grafiği ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	97
Şekil 6. 45. Sepiyolit için bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermleri (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	99
Şekil 6. 46. Sepiyolit için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermleri (T: 25°C; pH: 4; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	100

Şekil 6. 47. Sepiyolit için bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi (T: 25°C; pH: 4; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	101
Şekil 6. 48. Sepiyolit için nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi (T: 25°C; pH: 4; X: 1 g/L; KH: 150 rpm) .....	101
Şekil 6. 49. Sepiyolit'e farklı sıcaklıklarda bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	103
Şekil 6. 50. Sepiyolit'e farklı sıcaklıklarda nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	103
Şekil 6. 51. Sepiyolit bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arrhenius grafiği ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	105
Şekil 6. 52. Sepiyolit nikel(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arrhenius grafiği ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).....	122
Şekil E 1 Bakır(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu .....	120
Şekil E 2 Nikel(II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu.....	121

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kıtaçi Yüzeysel Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği, 2012 ).....	7
Çizelge 2.2. Endüstriyel atıksuların , atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları ( Su Yönetmenliği Deşarj Standartları , 2012 ) .....	8
Çizelge 2.3. Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği bakır(II) derişimleri (Alp, 2007) ....	11
Çizelge 2.4. Bazı endüstriyel atıksulardaki nikel(II) derişimleri ( Alp, 2007 ) .....	12
Çizelge 2.5. Doğal zeolitlerin oluşumu ( Köktürk, 1995) .....	15
Çizelge 2.6. Bazı lületaşı ve Sepiyolit Çeşitlerinin kimyasal bileşimleri.....	19
Çizelge 2.7. Sepiyolit ve diğer kil minerallerin nötr ortamda belirlenen katyon değişim kapasitesi değerleri (Çokça, 1993 ; Breck, 1974) .....	21
Çizelge 2.8. Tabakalı Sepiyolit ( Sanayi Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri .....	23
Çizelge 2.9. Eskişehir Civarındaki Bazı Bölgelerin Tabakalı Sepiyolit Rezervleri (ton). .....	27
Çizelge 2.10. ASTM standartlarına göre boyutlandırılmış sepiyolit absorpsiyon özellikleri ( Singer ve Galan , 1984).....	44
Çizelge 6.1. Bakır(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri (20 °C)	60
Çizelge 6.2. Farklı sıcaklıklardaki Bakır(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri .....	60
Çizelge 6.3. Nikel(II) Adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri ( 20 °C) .....	65
Çizelge 6.4. Farklı sıcaklıklardaki Nikel(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri .....	65
Çizelge 6.5. Zeolit için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan $\alpha$ , $\beta$ adsorpsiyon sabitleri, adsorpsiyon entalpi sabiti b, maksimum adsorpsiyon kapasitesi $Q^0$ ve % hata değerleri.....	69
Çizelge 6.6. Zeolit için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x, y, z adsorpsiyon sabitleri ve %hata değerleri .....	71
Çizelge 6.7. Bakır(II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri (20 °C)	77
Çizelge 6.8. Farklı sıcaklıklardaki Bakır(II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri .....	77
Çizelge 6.9. Nikel (II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri ( T : 20 °C ).....	82

Çizelge 6.10. Farklı sıcaklıklardaki Nikel (II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri.....	82
Çizelge 6.11. Sepiyolit için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan a, b adsorpsiyon sabitleri, adsorpsiyon entalpi sabiti b, maksimum adsorpsiyon kapasitesi $Q^0$ ve %hata değerleri.....	86
Çizelge 6.12. Sepiyolit için bakır(II)-nikel(II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x, y, z adsorpsiyon sabitleri ve %hata değerleri .....	88
Çizelge 6.13. Zeolit için farklı sıcaklıklarda langmuir sabiti değerleri.....	91
Çizelge 6.14. Zeolit için bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda entalpi değişim değerleri .....	93
Çizelge 6.15. Zeolite farklı sıcaklıklarda bakır(II) ve nikel(II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri.....	94
Çizelge 6.16. Zeolite farklı sıcaklıklarda bakır(II) ve nikel(II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan aktivasyon enerjisi değerleri .....	96
Çizelge 6.17. Zeolit ile bakır adsorpsiyonu için termodinamik parametreler .....	98
Çizelge 6.18. Zeolit ile nikel adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	98
Çizelge 6.19. Sepiyolit için farklı sıcaklıklarda Langmuir sabiti (b) değerleri.....	100
Çizelge 6.20. Sepiyolit için bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda entalpi değişim değerleri .....	102
Çizelge 6.21. Sepiyolit farklı sıcaklıklarda bakır(II) ve nikel(II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri.....	102
Çizelge 6. 22. Sepiyolit'e bakır(II) ve nikel(II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan aktivasyon enerjisi değerleri .....	104
Çizelge 6 23. Sepiyolit ile bakır adsorpsiyonu için termodinamik parametreler .....	107
Çizelge 6.24. Sepiyolit ile nikel adsorpsiyonu için termodinamik parametreler .....	107
30Çizelge 7.1. Zeolit ve sepiyolit adsorbentleri için bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının optimum adsorpsiyon gösterdiği pH'ta elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri.....	139

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- a, b: Birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabitleri  
b: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit  
 $b_I$ : Birinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti  
 $b_{II}$ : İkinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti  
C: Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)  
 $C_{ad,d}$ : Denge de adsorbent tarafından adsorplanan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu/ L çözelti)  
 $C_{(ad,d)I}$ : Birinci metal iyonunun dengede adsorplanan derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)  
 $C_{(ad,d)II}$ : İkinci metal iyonunun dengede adsorplanan derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)  
 $C_o$ : Başlangıç metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)  
 $C_{oI}$ : Birinci metal iyonunun başlangıç derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)  
 $C_{oII}$ : İkinci metal iyonunun başlangıç derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)  
 $C_{den}$ : Denge de, adsorplanmadan çözültide kalan adsorplanan bileşen derişimi (mg adsorplanan bileşen /L çözelti)  
 $C_{denI}$ : Birinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözültide kalan derişimi (mg birinci bileşen /L çözelti)  
 $C_{denII}$ : İkinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözültide kalan derişimi (mg ikinci bileşen /L çözelti)  
 $K_F$ : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti  
 $K_{FI}$ : Birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon sabiti  
 $K_S$ : Doygunluk sabiti (g/L)  
n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi  
 $n_I$ : Birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon derecesi  
 $r_{ad}$ : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan metal iyonu/g adsorbent- dakika)  
 $Q_o$ : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı(mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)  
q: Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı ( mg metal iyonu /g adsorbent)  
 $q_{den}$ : Denge de, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent)  
 $q_{denI}$ : Birinci bileşenin, dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan miktarı (mg adsorplanan birinci bileşen /g adsorbent)  
t: Zaman (sa)  
X: adsorbentin çözültideki derişimi (g adsorbent /L çözelti)  
x, y, z: İki bileşenli sistemde birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon sabitleri  
 $\Delta G^0$ : Standart Serbest Enerji  
 $\Delta S^0$ : Standart Entropi  
 $\Delta H^0$ : Standart Entalpi

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

MBAS: Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif madde

DPT: Devlet Planlama Teşkilatı

KDK: Katyon Değişirme Kapasitesi

HA-SMZ: Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş Zeolit üzerine immobilize edilmiş humik asit

ASTM: American Society for testing and materials

## 1. GİRİŞ

Dünya’da ve Türkiye’de görülen hızlı nüfus artışı, kentleşme ve hızlı sanayileşmenin getirdiği altyapı yetersizlikleri ve yeterli sayıda atık arıtım tesisinin bulunmayışı gibi nedenler, beraberinde gittikçe büyük boyutlara ulaşan çevre kirliliği sorununu da getirmekte, su kirliliği ise bu kirliliğin en önemli boyutunu oluşturmaktadır. Su kirliliği, su kaynaklarının kullanımını engelleyecek veya zarar verme derecesinde kalitesini düşürecek biçimde suyun içerisinde organik, inorganik, radyoaktif veya biyolojik bir maddenin bulunması olarak tanımlanmaktadır (D.S.İ.,1980; Aksu, 1988; Atımtay ve Yetiş, 1992).

Her geçen gün hızlı bir şekilde gelişen teknolojiyle orantılı olarak büyüyen endüstriyel fabrikalardan dışarı atılan atık su miktarı artmaktadır. Bununla beraber dışarı atılan atık su içerisindeki ağır metal iyon derişimide artmaktadır. Bakır ve nikel gibi ağır metal iyonu içeren bu atıksular hem çevreye hemde insanoğluna zarar vermektedir. Atıksuların hem insanoğluna hemde çevreye olan zararını önlemek için, atıksu içerisinde bulunan bu ağır metallerin miktarlarının dikkate alınması gerekir.

Bu ağır metallerden insan sağlığına önemli oranda etkileyen nikel iyonu, mineral prosesleri, elektro kaplama, boya ve batarya üretimi, sülfat üretimi ve porselen emayeleme gibi çeşitli endüstriyel aktivitelerde kullanılmaktadır. Ve bu nikel iyonu, deri iltihabı, bulantı, öksürük, kronik bronşit, sindirim sistemi bozukluğu, akciğer fonksiyonlarının azalması ve akciğer kanseri gibi birçok hastalığa sebep olmaktadır (<http://hastaneciyiz.blogspot.com/2010/11/agir-metaller-ve-sagliga-etkileri.html>)

İnsanoğlunda ölümle sonuçlanabilecek kadar etkilere sahip olan bakır iyonu ise, Elektrik ve elektronik sanayi, İnşaat sanayi, Ulaşım sanayi, kaynakçılık sektöründe, galvaniz kaplama, boya ve batarya üretiminde, demir çelik gibi çeşitli endüstriyel uygulamaları vardır.

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli prosesler mevcuttur. Bunlar; kimyasal çöktürme yöntemi, adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon, membran filtrasyon, elektrokimyasal arıtma ve flokülasyon yöntemleridir. Böyle proseslerin rekabet üstünlüğü, düşük maliyetli sorbent veya iyon değiştiriciler kullanıldığı zaman artabilir. Çok



çeşitli ağır metal sıvı fazlardan önemli miktarda uzaklaştırılabilir ve kinetikleri genellikle hızlıdır. Sorbentlerin dezavantajları, sorbentin metali uzaklaştırma performansı, sorbentin metale olan ilgisine bağlıdır.

Tez çalışmasının ilk kısmında adsorbent olarak zeolit ve sepiyolit kullanılarak atık sularda sıklıkla rastlanan bakır (II) ve nikel (II) iyonları gibi ağır metal iyonlarının tekli adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'nın, sıcaklığın, derişimin ve karıştırma hızının etkileri incelenecektir.

Daha sonra adsorpsiyon prosesinin en çok etkilediği düşünölen optimum pH koşullarında, ağır metal iyonlarının ikili karışımlarının (metal iyonu-metal iyonu karışımı) adsorpsiyonu incelenecektir.

Tez çalışmalarının son aşamasında ise adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak modelleneyecek ve kinetik sabitler bulunacaktır.

Çalışmanın ilk aşamasında adsorpsiyon deneyleri, zeolit ve sepiyolit adsorbentleri kullanılarak, tekli metal iyonu karışımlarının farklı derişimlerinde yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarının başlangıcında ilk olarak optimum adsorpsiyon pH değeri belirlenmiştir. Optimum adsorpsiyon pH'ın da sadece bakır (II) veya nikel (II) içeren ortamlarda yapılan deneylerde her iki adsorbent için de adsorpsiyon hız ve verimi bulunarak sonuçların Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmış ve adsorpsiyon izoterm sabitleri bilgisayar yardımıyla hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinin sonraki aşamasında ise bakır (II)-nikel (II) metal iyonu karışımlarının zeolit ve sepiyolit adsorbentleri ile ikili adsorpsiyonu incelenmiştir. ikili karışım çalışmalarında çeşitli sabit metal iyonu derişimlerinde diğeri metal iyonu derişimi değıştirilerek adsorpsiyon hız ve verimliliği araştırılarak sonuçlar tekli metal iyonu çalışmalarında bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Çalışmaların son kısmında ise hem tekli hemde ikili bakır (II) veya nikel (II) iyonu içeren çözelti ortamında gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin endotermik veya ekzotermik olduğunu anlamak için ve adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olup olmayacağını anlamak için Van't hof eşitliğinden,  $\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  değeri hesaplanmıştır.

## **2. TEMEL BİLGİLER**

### **2.1 Atıksular**

#### **2.1.1 Atıksular ve genel özellikleri**

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra alıcı ortam olan nehir, deniz ve göllere boşaltılan sulara atıksu denir. Su kirliliği ise su ortamının doğal dengesinin bozulması olarak genel bir ifadeyle tanımlanabilir. Su kirliliği, aynı zamanda alıcı ortam su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını da ifade etmektedir (Patterson, 1977; Büyük Larousse Sözlük ve Ansiklopedisi, 1986; Atımtay ve Yetiş, 1992; Viel and et al., 2003).

Sular, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, sıcaklık, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olur. Suyun sıcaklığının değişmesi, gazların sudaki çözünürlüğünü değiştirir. Ayrıca suyun yoğunluğu, viskozitesi, yüzey gerilimi sıcaklıkla değişir. Koku ve tat suyun estetik değerini etkiler. Diğer kirletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden biridir. Renk ve bulanıklık ise suya ışık sızmasını ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler ve suyun estetik özelliklerini değiştirir. Su yaşamına zararlı etki gösterebilir ve diğer kirleticilerin varlığının göstergelerinden biridir (Aksu, 1988; Atımtay ve Yetiş, 1992).

Suda bulunan ağır metaller ve inorganik atıklar atıksuda kimyasal kirlilik yapar. Azot, fosfor, ağır metaller ve radyoaktif maddeler suyun yoğunluğunu, tadını ve osmotik basıncını, iletkenliğini değiştirir. Bu maddeler suyun içerdiği çözünmüş oksijen derişimini düşürür ve suda yaşayan canlıları etkiler. Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir:

1. Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

2. Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.
3. Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

Türkiye’de Su Kirliliği Yönetmeliği, su kalite kontrolüne yönelik, yasal ve teknik esasları kapsamaktadır. Yönetmelikte kıta içi su kaynaklarının kullanımına göre sınıflandırılması ve her 21 sınıf için gerekli su kalitesi parametreleri incelenmiştir. Bu yönetmelikten yararlanarak, başlıca dört ana su sınıfının kullanım ve kalite kriterleri belirlenerek Çizelge 2.1 ’de sunulmuştur (Uslu ve Türkman, 1987; Su Kirliliği Yönetmeliği, 1988).

Yönetmelikte, ayrıca kanalizasyona boşaltım koşulları da esasa bağlanmıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar ise Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak uygulanan başlıca üç çeşit arıtım yöntemi vardır.

1. Mekanik yöntemler: Bu yöntemler atıksuyun içerdiği askıda koloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

i) Izgara ve Elekler: Atıksuyun arıtım tesisine girişinde yer alan ilk işlemdir. Amaç, atıksu yüzeyinde yüzen katı maddeleri uzaklaştırarak makinelerin etkilenmesini engellemektir. Eleklerde tutulan büyük parçalar daha sonra gömülür, yakılır veya küçük parçalara öğütülerek atıksuya karıştırılır.

ii) Dengeleme Havuzları: Atıksularda debi, bileşim ve kirlilik yükünün zaman içindeki değişimlerinin dengelenmesini ve arıtma tesislerine giden atıksu debisinin düzenli olmasını sağlar. Dengeleme havuzlarında bileşimin homojenleştirilmesi ve askıdaki katı maddelerin

çökmesinin engellenmesi için karıştırma uygulanır. Diğer yandan, dengeleme havuzunda yapılan karıştırma ve havalandırma ile indirgenmiş bileşiklerin oksidasyonu ve BOİ azaltılması sağlanır.

iii) Çöktürme Havuzları: Katı-sıvı karışımından katı parçacıkların yerçekimi etkisiyle, karışımın bulunduğu kabın ya da havuzun alt kısmında toplanarak ayrılması işlemidir. Bu işlem, tesise giren kum, çakıl ve diğer organik ve inorganik katıların birincil çökeltme tanklarında ayrılmasında, suyun sertliğini gidermede kullanılan kimyasal maddelerin oluşturduğu yumakların ve çökeleklerin ayrılmasında, biyolojik proses sonucunda oluşan biyokütlelerin ikincil tanklarda ayrılmasında uygulanır.

iv) Yüzdürme (Flotasyon): Atıksularda bulunan sıvı ve katı maddelerin yüzdürülerek su yüzeyinde toplanmasını ve sıyrılmasını sağlayan işlemdir. Yüzdürme işlemi sıvı ortama verilen gaz (genellikle hava) kabarcıklarının, yüzdürülecek tanelere tutunarak bunları yukarıya doğru birlikte hareket ettirmeleri şeklinde olur. Sudan daha hafif olan ve çökelmeyen yağ damlacıkları da bu yöntemle yüzeye taşınabilir. Böylece su yüzeyinde köpükler halinde toplanan katılar ve küçük yağ damlacıkları yüzeyden uzaklaştırılırlar.

v) Yağ Ayırma: Demir-çelik, metal kaplama, rafineri, maden arama endüstrileri atıksularının yağ içeriği gibi, çevreye değişik nedenlerle sızan yağlar da kanalizasyon suyuna sızabilir. Sonuçta yağ ayırma önemli bir işlem olarak ortaya çıkacaktır. Yağların ayrılmasında 22 suyun özelliklerine göre farklı kimyasal (yumaklaştırma, çöktürme) ve fiziksel (yüzdürme, pıhtılaştırma) yöntemler kullanılmaktadır.

2. Biyolojik yöntemler: Bu yöntemlerde kendi ağırlığı ile çökemeyen asılı yada kolloidal tanecikler ile çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından giderilmesi sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı da enerjiye dönüşür. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır (Atımtay ve Yetiş, 1992).

3. Kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler: Kimyasal arıtma prosesleri atıksudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Kimyasal arıtma

proseslerinde daha az zararlı veya zararsız atıklar oluşur. Kimyasal arıtım yöntemleri şu şekilde sıralanabilir.

i) pH ve nötralizasyon: Endüstriyel atıksular, kullanılan prosese göre asidik veya bazik karakter gösterir. Bu atıklara boşaltım işlemi yapılmadan ya da diğer arıtım yöntemleri kullanılmadan önce nötralizasyon işlemi yapılması gerekir. Bir biyolojik arıtım ünitesindeki optimum pH 6.5-8.5 arasındadır.

ii) Pıhtılaştırma ve topaklaştırma: Pıhtılaştırma ve topaklaştırma su ya da atıksuda bulunan, askıda ya da kolloidal maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaktadır. Bu maddeler alışılmış çökeltme teknikleri ile çökelmeyen  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  cm parçacık büyüklüğünde ve bulanıklığa neden olan taneciklerdir. Pıhtılaştırmada en yaygın olarak kullanılan kimyasallar, alüminyum sülfat (sap) ve demir tuzlarıdır.

iii) Yumaklaştırma: Hızlı karıştırma sonrası yüzey yükleri en aza indirgenen ve aralarında itici güç bulunmayan parçacıkların bir araya getirilerek, daha büyük tanecikler oluşturmaları yumaklaştırma tankında gerçekleştirilir ve sonuçta çökeltme tankında çökmeleri sağlanır.

iv) Kimyasal çöktürme: Kimyasal çöktürmenin endüstriyel atıksu arıtımında en yaygın uygulaması ağır metallerin giderilmesi amacına yöneliktir. Bu işlemde amaç, atıksuda çözülmüş bileşikler halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale dönüştürülmesi, ya da atıksuda bulunan kimyasal dengenin çeşitli kimyasal maddeler eklenerek bozulup yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesidir. Sönmüş kireç (CaO, CaO.MgO ve Ca(OH)<sub>2</sub>), kostik soda (NaOH) ve soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) kimyasal çöktürmede yaygın olarak kullanılan kimyasallardır.

v) Dezenfeksiyon: Su ya da atıksuda bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmaların öldürülmesi işlemidir. Bu amaçla; oksitleyici maddeler, ağır metal katyonları (Ag, Au, Hg), organik bileşikler, ısı, UV, pH gibi fiziksel faktörler uygulanabilmektedir (Atımtay and Yetis, 1992).

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme, yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların

daha ileri düzeyde artırılması için kullanılan diğer yöntemlerdir (Gurnham, 1965; Eckenfelder, 1966; Clark and et al., 1971; Weber, 1972; Patterson, 1977).

**Çizelge 2.1.Kitaiçi Yüzeysel Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği, 2012 )**

Su Kalite Parametreleri	Su Kalite Sınıfları			
	I	II	III	IV
<b>Genel Şartlar</b>				
Sıcaklık (°C)	≤ 25	≤ 25	≤ 30	> 30
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-9,0	6,0-9,0 dışında
İletkenlik (µS/cm)	< 400	400-1000	1001-3000	> 3000
Renk	RES 436 nm: 1.5 RES 525 nm: 1.2 RES 620 nm: 0.8	RES 436 nm: 3 RES 525 nm: 2.4 RES 620 nm: 1.7	RES 436 nm: 4.3 RES 525 nm: 3.7 RES 620 nm: 2.5	RES 436 nm: 5 RES 525 nm: 4.2 RES 620 nm: 2.8
<b>(A) Oksijenlendirme Parametreleri</b>				
Çözünmüş oksijen (mg O <sub>2</sub> /L) <sup>a</sup>	> 8	6-8	3-6	< 3
Oksijen doygunluğu (%) <sup>a</sup>	90	70-90	40-70	< 40
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	< 25	25-50	50-70	> 70
Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ <sub>5</sub> ) (mg/L)	< 4	4-8	8-20	> 20
<b>(B) Nutrient (Besin Elementleri) Parametreleri</b>				
Amonyum azotu (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/L)	< 0,2 <sup>b</sup>	0,2-1 <sup>b</sup>	1-2 <sup>b</sup>	> 2
Nitrit azotu (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N/L)	< 0,002	0,002-0,01	0,01-0,05	> 0,05
Nitrat azotu (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/L)	< 5	5-10	10-20	> 20
Toplam kjeldahl-azotu (mg/L)	0.5	1.5	5	> 5
Toplam fosfor (mg P/L)	< 0,03	0,03-0,16	0,16-0,65	> 0,65
<b>(C) İz Elementler (Metaller)</b>				
Cıva (µg Hg/L)	< 0,1	0,1-0,5	0,5-2	> 2
Kadmiyum (µg Cd/L)	≤ 2	2-5	5-7	> 7
Kurşun (µg Pb/L)	≤10	10-20	20-50	> 50
Bakır (µg Cu/L)	≤20	20-50	50-200	> 200
Nikel (µg Ni/L)	≤20	20-50	50-200	> 200
Çinko (µg Zn/L)	≤200	200-500	500-2000	> 2000
<b>(D) Bakteriyolojik Parametreler</b>				
Fekal koliform (EMS/100 mL)	≤10	10-200	200-2000	> 2000
Toplam koliform (EMS/100 mL)	≤100	100-20000	20000-100000	> 100000
Tehlikeli maddeler	Tehlikeli maddeler ve bu tabloda verilmeyen diğer kirleticiler konuyla ilgili ülke envanteri (referans değerler) oluşturulduktan sonra, 1 Ocak 2015'den itibaren değerlendirilecektir.			

**Çizelge 2.2. Endüstriyel atıksuların, atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları ( Su Yönetmenliği Deşarj Standartları, 2012 )**

<b>Parametre</b>	<b>Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde</b>	<b>Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı İle Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde</b>
<b>Sıcaklık (<sup>0</sup>C)</b>	<b>40</b>	<b>40</b>
<b>pH</b>	<b>6.0-10.0</b>	<b>6.0-10.0</b>
<b>Askıda Katı Madde (mg/L)</b>	<b>350</b>	<b>350</b>
<b>Yağ ve Gres (mg/L)</b>	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L)</b>	<b>800</b>	<b>600</b>
<b>Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) (mg/L)</b>	<b>400</b>	<b>300</b>
<b>Sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (mg/L)</b>	<b>1700</b>	<b>1700</b>
<b>Toplam Sülfür (S) (mg/L)</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>Fenol (mg/L)</b>	<b>20</b>	<b>10</b>
<b>Serbest Klor (mg/L)</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Toplam Azot (N) (mg/L)</b>	<b>40</b>	<b>40</b>
<b>Toplam Fosfor (P) (mg/L)</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Arsenik (As) (mg/L)</b>	<b>3</b>	<b>10</b>
<b>Toplam Siyanür (Toplam CN) (mg/L)</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Toplam Kurşun (Pb) (mg/L)</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
<b>Toplam Kadmiyum (Cd) (mg/L)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>
<b>Toplam Krom (Cr) (mg/L)</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Toplam Civa (Hg) (mg/L)</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
<b>Toplam Bakır (Cu) (mg/L)</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>Toplam Nikel (Ni) (mg/L)</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Toplam Çinko (Zn) (mg/L)</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>Toplam Kalay (Sn) (mg/L)</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Toplam Gümüş (Ag) (mg/L)</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Klorür (Cl) (mg/L)</b>	<b>10000</b>	<b>-</b>
<b>Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri (MBAS) (mg/L)</b>	<b>Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.</b>	

## 2.1.2 Ağır metal kirliliği içeren atıksular ve arıtım yöntemleri

Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yasayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementlerdir (Al-Asheh and et al., 2003).

Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları, ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir.

1. Maden endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken maden drenajları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir, ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, nikel, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerekse temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içerir.

2. Metal endüstrisi: Otomobil, metal kaplama, metal işleme, boya, porselen, metal bitirme işlemleri gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılır ve atıksuları bu metal iyonlarını içerir.

3. Sanayi tesisleri: Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrileri atıksuları bu gruba girer (Gurnham, 1965; Clark and et al., 1971; D.S.İ., 1980; Aksu, 1988).

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımı, temelde kimyasal olarak metal iyonunun çökebilir bir bileşimi şekline dönüştürülmesine dayanır. Çöktürmede başlıca üç tür yöntem kullanılır (Gurnham, 1965; Clark and et al., 1971; Gönenç, 1991; Atımtay ve Yetis, 1992; Çalık, 1998; Haktanır ve Arcaç, 1998).



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

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

3. Nötralizasyon-çökeltme yöntemi: Bakır, çinko, nikel, demir, krom, içeren atıksularda nötralizasyonla bu metaller nötrale edilerek çökeltir ve ortamdaki uzaklaştırılır. Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımında kullanılan diğer yöntemler arasında adsorpsiyon, iyon değiştirme ve elektrokoagülasyon da sayılabilir (Pollard and et al., 1992).

İyon değiştirme yöntemi metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerle fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla en çok iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Eckenfelder, 1966).

Adsorpsiyonda, atıksudaki ağır metal iyonları seçici olarak bir katı adsorbent yüzeyindeki aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutularak atıksudan ayrılırlar. Aktif karbon içerdiği büyük yüzey alanı ve poroz yapısından dolayı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkin olarak en çok kullanılan adsorbenttir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı, son yıllarda araştırmacılar, araştırmalarını daha ucuz ve etken adsorbentlerin araştırılması üzerine yoğunlaştırmışlardır. Son yıllarda kullanımı hızla artan zeolitler ve sepiyolitler önemli endüstriyel hammaddeler arasındadırlar. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde doğal, ucuz, kolay elde edilişi gibi özelliklerinden dolayı adsorbent olarak zeolit ve sepiyolit kullanımı son yıllarda fazlaca araştırılan konular arasındadır. Ayrıca uçucu kül, çeşitli silikatlar, atık

aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar (odun talaşı, pirinç kabuğu, pancar küspesi, vb.)da ağır metal kirliliğinin gideriminde araştırılan yeni adsorbentlerdir (Calace and et al., 2003; Ho, 2003; Sameer and et al., 2003).

### 2.1.2.1 Bakır (II) kirliliği içeren atıksular ve arıtım yöntemleri

Maden, metal kaplama, elektro kaplama, metal işleme, boya, amonyum-rayon ve petrokimya endüstrileri atıksularında istenmeyen derişimlerde bakır (II) kirliliğine rastlanmaktadır (Drzymala and et al., 2003). Bakır (II) içeren atıksularda bakır; bakır (I), bakır (II), bakır (III) (çok düşük derişimlerde),  $\text{CuCO}_3$  (aq) veya organik kompleksleri şeklinde bulunur. Bakır düşük pH aralığında (pH 2.0-4.5) bakır(II) olarak bulunurken, daha yüksek pH'lar da (pH 8.0-11.0)  $\text{CuCO}_3$  şeklindedir. İndirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanma ve elektroliz gibi yöntemler ile bu iyonların atıksudan arıtımı sağlanır. Çizelge 2.3'te ise bazı endüstri atıksularda yer alan bakır (II) derişimleri görülmektedir (Gurnham, 1965; Diamadopoulas and et al., 1972; Cheremisinoff and Ellerbusch, 1978; Aksu, 1988; Gönenç, 1991; Kim and et al., 2003).

Çizelge 2.3. Bazı endüstriyel atıksuların içerdiği bakır (II) derişimleri (Alp, 2007)

Proses	Bakır(II) (mg/L)
Kaplama banyosu	20-120
Bakır kaplama banyo suları	183
Otomobil ısıtma sistemleri	24-33
Altın cevheri ekstraksiyonu	20
Asidik maden drenajı	51.6-128
Boya ve mürekkep formülasyonu	0-100
Porselen kaplama	0-12
Bakır kaynak tel kaplama banyosu	3640

### 2.1.2.2 Nikel (II) kirliliği içeren atıksular ve arıtım yöntemleri

Kaplama banyoları, plastik kaplama, çelik, pil ve boya endüstrileri atıksuları yüksek derişimlerde nikel (II) iyonlarını içerir. Nikel (II) atıksularda çoğunlukla pH 2.0-4.5 aralığında nikel (II) olarak bulunurken aynı pH'lar da düşük derişimlerde nikel (I) ve nikel (III) olarak da bulunabilir. Nikel (II) iyonlarının arıtımında kullanılan klasik yöntemler

çöktürme, iyon değiştirme, buharlaşma ve ters ozmozdur. Çizelge 2.4'te bazı endüstrilerin içerdiği nikel (II) derişimleri görülmektedir (Gurnham, 1965; Patterson, 1977; Gönenç, 1991).

**Çizelge 2.4. Bazı endüstriyel atıksulardaki nikel (II) derişimleri ( Alp, 2007 )**

<b>Proses</b>	<b>Nikel (II) Mg/L</b>
<b>Kaplama banyoları</b>	<b>2.0-900.0</b>
<b>Asidik maden drenajı</b>	<b>0.01-5.6</b>
<b>Boya ve mürekkep formülasyonu</b>	<b>0-40.0</b>
<b>Bakır sülfat üretimi</b>	<b>22.0</b>
<b>Metal bitirme işlemi atıkları</b>	<b>17.0-51.0</b>
<b>Porselen kaplama</b>	<b>14.0</b>
<b>Plastik kaplama</b>	<b>30.0-40.0</b>
<b>Altın cevheri ekstraksiyonu</b>	<b>1.4</b>
<b>Nikel (II) kaplama banyoları</b>	<b>134.0</b>

### **2.1.2.3 Bakır (II) ve nikel (II) kirliliğini bir arada içeren atıksular ve arıtım yöntemleri**

Maden, metal kaplama, metal işleme ve boya endüstrileri atık sularında yüksek derişimlerde bakır (II)-nikel (II) kirliliğine rastlanmaktadır. Bakır (II)-nikel (II) kirliliğini içeren atıksularda bakır; bakır(II) şeklinde bulunurken, nikel ise nikel (II) şeklindedir. Bakır (II) nikel (II) kirliliğini bir arada içeren atıksuların pH'ı ise oldukça düşük ve genellikle pH 2.0-4.5 aralığındadır. İndirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanma gibi yöntemler ile bu iyonların atık sudan arıtımı sağlanır (Patterson, 1977; Gönenç, 1991).

## **2.2. Kil Ve Türevleri**

### **2.2.1 Zeolitler**

Zeolitler alüminyum ve silis içeren minerallerin çeşitli reaksiyonları sonucu oluşmuştur. Son yıllarda kullanımı hızla artan zeolitler önemli endüstriyel hammaddeler arasındadırlar. İyon değişimi ve adsorpsiyon yapabilme özelliklerinin yanı sıra katalizör olarak da kullanılabilmeleri zeolitlerin değerini daha da arttırmaktadır. Zeolitler, enerji, tarım ve hayvancılık, madencilik ve metalürji, inşaat, deterjan, kâğıt sanayi, vs. gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır (Gülen ve arkadaşları, 2012 ).

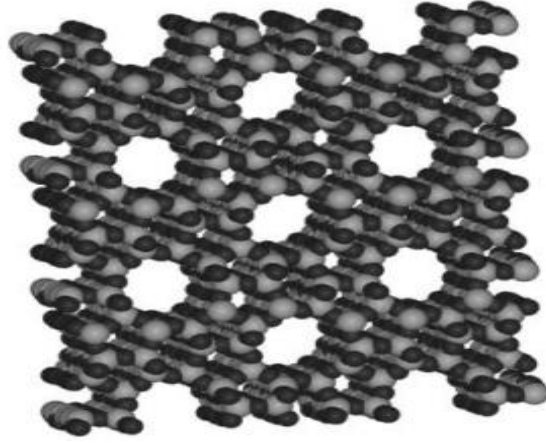
Zeolitler, yaygın kullanım alanlarının varlığı ve büyük Pazar potansiyeline rağmen birçok Pazar alanında daha yeni yeni kabul görmeye başlamıştır. Doğal zeolitlerin, tabiatta büyük rezervler halinde bulunup, işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Buna rağmen doğal zeolitlerin istenilen saflık ve gözenek çaplarında olmamaları nedeni ile dünya pazarında tam yerini alamamıştır. Bu nedenle yapay zeolitlerin kullanım alanı daha geniştir.

Ülkemiz büyük rezerv potansiyeline sahip olmasına rağmen, tespit edilen bölgelerin rezervleri, kullanım alanları ve teknolojik özellikleri tam olarak araştırılmamıştır.

Yaşadığımız dünyada çok çeşitli kullanım alanları bulunan zeolitler sık sık gündeme gelmektedir. Bu nedenle Türkiye'nin bundan yararlanması için zeolit araştırmalarının hızlandırılması gerekmektedir (DPT,1996 ).

#### **2.2.1.1 Zeolit Tanımı**

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmıştır (Zeolyst International, 2009).



**Şekil 2. 1. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (Wikipedia 2009).**

‘Zeolit’ kelime olarak ‘ kaynayan taş ‘ anlamına gelmektedir. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir.

Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Mineral türü olarak 1750’lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930’larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



Genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada  $M^+$  bir alkali katyon olup genellikle  $Na^+$  veya  $K^+$  , nadiren de  $Li^+$  olur.  $M^{+2}$  ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle  $Mg^{+2}$  ,  $Ca^{+2}$  ,  $Fe^{+2}$  nadiren de  $Ba^{+2}$  ,  $Sr^{+2}$  olur (DPT, 1996 ).

### **2.2.1.2 Zeolitlerin Oluşumu**

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır,

- a) Suyu tuzlu(kapalı) göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.

- b) Tatlı ve tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- c) Kıyıda ve derin denizel ortamda volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- d) Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'lu sedimanter ya da volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları.
- e) Hidrotermal yada sıcak kaynak sularının Al-Si 'lu malzemeye etkisi sonucu, bu malzemenin bozulması sonucu yataklar.
- f) Genellikle 2. Zaman tortuları arasında görülen ve orijinlerinin volkanik olup olmadığının belirlenemediği, denizel veya göksel ortamlarda oluşan zeolit yatakları (Köktürk, 1995). Çizelge 2.5. de doğal zeolitlerin oluşumunda sıcaklığın etkisini göstermektedir.

**Çizelge 2.5. Doğal zeolitlerin oluşumu ( Köktürk, 1995)**

Oluşum Tipi	Sıcaklık (C <sup>0</sup> )	Cinsi
Derin Deniz Çökelteleri	4-50	Filipsit, Klinoptilonit, Analsim
Bozunma		Flipsit, Klinoptilonit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve Tuzlu Göller	20-50	Gismodin Fojasit, Gonaidit, Natrolit, Analsim
Süzülen Yeraltı Suları ( bazik tefra)		Holandit
Süzülen Yeraltı Suları (asidik tefra)		Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, tomsonit, Mesolit
Sığ Gömülme Diyajenizi ( Düşük Isılı Hidrotermal)	100	Skolesit, Holandit, Stilbit
Deniz Gömülme Diyajenizi (Orta Isılı Hidrotermal)		Lamonit, Analsim
Düşük Metamorfizma	200	Warankit, Yugovarialit, Analsim
Primer Magmatik		Analsim

### **2.2.1.3 Doğal Zeolitlerin Türkiye'deki ve Dünyadaki Durumu**

Dünya üretiminin yaklaşık %60' ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Dünya zeolit tüketimi yılda 750 000 ton olup, bu tüketimin % 70 ' i deterjanlarda, % 10' u katalizör ve adsorban üretiminde, %8 desikant (nem çekici) üretiminde, % 12 ' de diğer alanlardadır. Türkiye' de Balıkesir, Bigadiç, Manisa Gördes, Kütahya, İzmir, Bolu, Kapadokya gibi yörelerde zengin zeolit yatakları vardır ( Çetinel, 1993).

### **2.2.1.4 Zeolitlerin Kullanım Alanları**

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan, iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (DPT, 2001).

#### **2.2.1.4.1 Kirlilik Kontrolü**

Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sudaki radyoaktif atıkların tutulmasında, atık sularındaki metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin tutulmasında, baca gazlarının adsorplanmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır ( Gülen ve arkadaşları, 2012).

#### **2.2.1.4.2 Enerji**

Dünya 'nın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler kömür gazlaştırmada azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gaz saflaştırılmada karbondioksitin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır ( Gülen ve arkadaşları, 2012).

#### **2.2.1.4.3 Tarım ve Hayvancılık**

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH 'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Doğal zeolitler gübreleme ve toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı olarak, tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır ( Gülen ve arkadaşları, 2012).

#### **2.2.1.4.4 Madencilik ve Metalürji**

Zeolitler madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalürjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır ( Gülen ve arkadaşları, 2012).

#### **2.2.1.4.5 Diğer kullanım alanları**

Yukarıda sayılan alanlar dışında zeolitlerin kağıt sektörü, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü gibi pek çok alanda kullanımı söz konusudur. Zeolitler kâğıt üretiminde katkı maddesi olarak, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerine kullanılmaktadır (DPT, 2001).



## 2.2.1.5 Zeolitin Adsorban Olarak Kullanılması

### 2.2.1.5.1 Ağır metal içeren atık su arıtımında Zeolitler

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilir bir konumdadır.

## 2.2.2 Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları

Sepiyolit, sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat tan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve okta hedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente Rodruguez ve diğ., 1994).

Sepiyolit, Fersman a göre tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökmektedir. Bunların birincisi, amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için almanca meerschaum, Osmanlı Türkçesiyle derya köpüğü ve günümüzde lüle taşı adı ile bilinen a- sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan B- sepiyolittir. Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan B- sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle cc-sepiyolitten ayrılır.(Çizelge 2.6)

Sepiyolitin kimyasal formülü, Nagy ve Bradley(1955) modeline göre  $\text{SiuMg}O_{30}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ; Brauner ve Preisinger(1956) modeline göre ise  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_s(\text{H}_2\text{O})_4-8\text{H}_2\text{O}$  dur.

**Çizelge 2.6. Bazı lületaşı ve Sepiyolit Çeşitlerinin kimyasal bileşimleri**

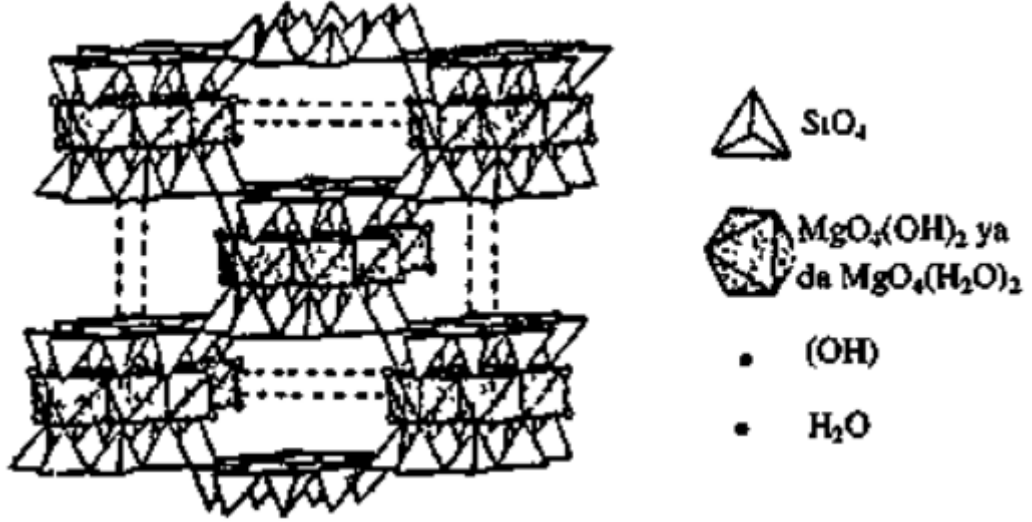
Bileşim	Lületaşı	Lületaşı	Sedimanter sepiyolit (Sanayi sepiyoliti)					Hidrotermal	Alüminyumlu	Lafinit
								Sepiyolit	sepiyolit	
(%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO <sub>2</sub>	52.90	54.02	53.70	55.97	60.60	52.05	52.50	57.00	52.43	50.80
MgO	25.89	23.13	23.31	22.81	22.45	23.74	21.31	10.10	15.08	16.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.19	1.15	1.56	1.73	1.03	0.60	8.50	7.05	0.66
Na <sub>2</sub> O	-	0.02	0.67	0.12	0.16	-	-	3.70	-	8.16
K <sub>2</sub> O	-	0.02	0.61	0.27	0.58	-	-	1.20	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.51	0.64	0.77	0.62	0.04	2.99	2.50	2.24	1.05
FeO	-	-	0.02	-	-	0.01	0.70	-	2.40	1.51
MnO	-	-	-	0.02	-	-	-	0.20	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	0.12	-	-	-	0.30	-	-
CaO	0.01	0.06	0.03	0.57	0.40	0.51	0.47	2.00	-	0.12
A.Z.	20.55	21.63	19.59	17.75	13.22	21.71	21.27	13.35	19.97	22.60

### 2.2.2.1 Kristal Yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fiUossilikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi ( lifsi yapı ) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır. ( Sabah,1999)

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brusit benzeri oktahedral ( sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (şekil 2.2). Burada tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultuda ( Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1

katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorsitte ise iki piroksen Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskitte ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde (OH)<sub>2</sub> olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar.



**Şekil 2.2. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü ( Jones ve Galan, 1988).**

Sepiyolitin kation değişim kapasitesi (KDK) ili ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Bu veriler aşağıdaki araştırmacılar tarafından

- Grim (1968) 3-15 meq/100 g
- Weaver ve Pollard (1973) 2-15 meq/100 g
- Otsuka( 1973) 31.6 meq/100 g
- Galan (1979) 26.0 meq/ 100 g
- Caillere (1982) 20-30 meq / 100 g

Olarak belirlenmiştir. Verilerdeki bu değişiklikler farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir. kation değişim kapasitesi Si<sup>+4</sup> 'in üç değerlikli kationlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmemelerle dengelenmeye çalışan elektriksel yükün kompanse edilmesi ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle Daha iyi kristali formlar gösteren sepiyolitlerde, kation değişim kapasitesinin en önemli etkenidir (İrkeç, 1995; Grim, 1968 ). Sepiyolitin ve diğer kil minerallerin nötr ortamda belirlenen (KDK) değerleri Çizelge 2.7' de verilmiştir.

**Çizelge 2.7. Sepiyolit ve diğer kil minerallerin nötr ortamda belirlenen katyon değişim kapasitesi değerleri (Çokça, 1993; Breck, 1974)**

KİL MİNERALLERİ	KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ SINIRLARI
	(meq/ 100 g )
Montmorillonit (Smektit )	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit-Atapulgit	20-30
Haloyisit. 2H <sub>2</sub> O	5-10
Haloyisit. 4H <sub>2</sub> O	10^0
İlit	10^0
Klorit	10-40
kaolinit	3-15

## 2.2.2.2 Özellikleri

### 2.2.2.2.1 Mineralojik Özellikleri

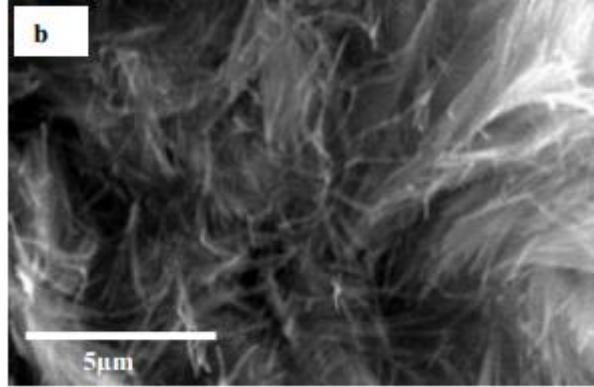
Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde % 90 ‘ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killer manyezit, paligorsit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca, hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10 ‘ u aşmaz. Masif yapıllı sepiyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriği %90 dan fazladır (Sabah, 1999 ).

Dolamitli sepiyolitler çoğunlukla % 50 ve daha fazla oranda sepiyolit içerir. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir, yer yer değişik oranda ilit, detritik, kuvars ve volkanik camda bulunur. Sepiyolit içeriği %50 ‘ nin altına düştüğü durumlarda, malzeme

sepiyolitli dolamit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman % 10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Yeniyol, 1992 ).

#### 2.2.2.2.2 Fiziksel Özellikleri

Kaygan görümlü, ince taneli toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Madagaskar ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir. Sedimanter oluşumlu uzan lif demetleri şeklinde bulunan B- sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 A-3 ile 5u,m, genişliği 100-300 A ve kalınlığı 50-100 A arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Madagaskar sepiyolitleri lif uzunluğu birkaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. İspanya sepiyolitinin lif boyutu ise 8000X250X 40 A dır. Şekil 2.3 'de tarama elektron mikroskop (SEM) fotoğrafı görülen, Polatlı (Ankara) güneyindeki Türk taciri bölgesinden alınan orijinal kahverengi sepiyolit lif uzunluğu da 5 – 10 u.m olarak belirlenmiştir.



**Şekil 2. 3. Kahverengi sepiyolit ( Polatlı –Türk taciri) lif demetlerinin SEM de görünümü (Bağcı C. ve Arık H. ,2011 )**

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 A, mezopor yan çapı ise 15-45 A arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2-2.5 g/cm<sup>3</sup> arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir. Kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir. Sepiyolitinin kuruma sıcaklığı

40 °C'dir; erime sıcaklığı ise (1400-1450)°C arasında değişmektedir. Sepiyolitın sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 2.8' de topluca verilmiştir. ( Sabah, 1999)

<b>Çizelge 2.8. Tabakalı Sepiyolitın ( Sanayi Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri</b>	
YAPI	Lifsi, toprağımsı
GÖRÜNÜM	Kaygan
RENK	Beyaz krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
LİF BOYUTLARI Uzunluk x Genişlik x Kalınlık	100 Å-3 ile 5 µm x100-300 Å x 50-100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI Mikropor çapı	15 Å
Mezopor yarıçapı	15-45 Å
YOĞUNLUK	2-2.5 g /cm <sup>3</sup>
SERTLİK (Mohs'a göre)	2-2.5
KIRILMA İNDEKSİ	1.50

### 2.2.2.2.3 Fizikokimyasal Özellikleri

#### 2.2.2.2.3.1 Sorptif özellikleri

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur (Serratosa, 1978). Bunlar;

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları, bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri ( her Mg<sup>+2</sup> iyonu için iki H<sub>2</sub>O molekülü). Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- Lif eksenini boyunca uzanan Si- OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir. Bu

gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ile liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit kendine has yapısı itibarı ile son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlılığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300 G'mn üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiyolit genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine > ayılarak zeolitik su moleküllerinin yerini alabilirler. Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkollerde ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirilebilir. Yine katyonik reaktifler grubuna giren uzun hidrokarbon zincirine sahip amin türü organik maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları, amin moleküllerinin sadece sepiyolit dış yüzeylerinde tutunmayıp aynı zamanda kanal boşluklarına da yerleştiği belirlenmiştir.(Sabah ve diğ., 1997 )

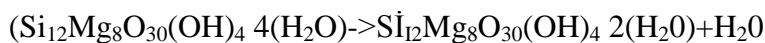
#### 2.2.2.2.4 Termal Özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolit ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel termik analiz ve termo gravimetrik analiz yöntemleri ile farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak simültane olarak belirlenebilen bu değişimlere ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir ( Ratureau ve Mifsod, 1977 ).

- 20-200 C (higroskopik ve zeolitik su kaybı )



- 200-400 C (zayıf bağlı kristal su kaybı )



- 400-550 C (kuvvetli bağı kristal su kaybı )  
 $Si_{12} Mg_8 O_3 (OH) (HO)^{Si}, Mg_8 O_{30} (OH) + 2H_2O$

#### **2.2.2.2.5 Katalitik Özellikleri**

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Heterojen katalizörlerin etkinlik, seçicilik, büyük yüzey alanı, mekanik sağlamlık ve termal duyarlılık gibi önemli özellikleri, katalizör taşıyıcının gözenekli yapısı ile yakından ilgilidir. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı sepiyolit minerali, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak simektiti ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyinde lif ekseni boyunca 5 Å ara ile sıralanan Si-OH grupları, belirli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Doğal sepiyolitte SiO<sub>2</sub> mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asit katalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğinin en yüksek olduğu ısı aktivasyon sıcaklığı 500-600 °C dir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit- baz çift fonksiyonlu bir katalizördür ( Çetişli, 1985 ).

#### **2.2.2.3 Dünyada ve Türkiye 'de Sepiyolit**

##### **2.2.2.3.1 Dünyada Mevcut Durum**

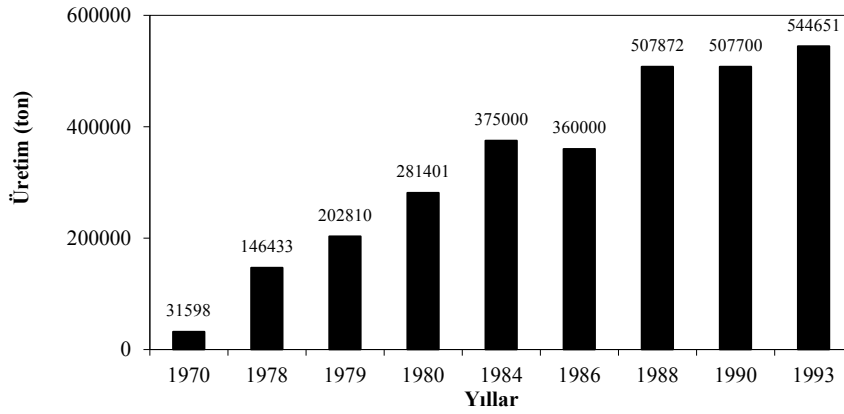
###### **2.2.2.3.1.1 Rezervler**

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin hemen hemen tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Pek çok sepiyolit yatağı bulunan bu ülkeye ait sepiyolit rezervleri 15-20 milyon ton civarındadır (Gonzalez-Barros, 1995). İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur, ancak, bir miktar üretim yapılarak İspanya'ya gönderildiği bilinmektedir.



### 2.2.2.3.1.2 Üretim

Sanayi sepiyoliti olarak adlandırılan sedimanter sepiyolitin ABD, ÇİN ve TÜRKİYE’DE az miktarda üretimi dışında, İspanya dünya pazarını tek başına elinde tutmaktadır. 1970 yılında üretim 31598 ton iken 1993 yılının ilk altı ayında bu rakam 544651 tona ulaşmıştır. İspanya’da değişik yıllarda üretilmiş sepiyolit miktarlar Şekil 2.4’ de verilmiştir. ( Sarriz ve Ayverdi, 1991; Gonzale Barros, 1995; Can, 1992 ).



**Şekil 2.4. İspanya’da üretilen sepiyolitin yıllara göre dağılımı ( Sabah ve diğerleri,1999)**

Üretilen sepiyolitin %90’ ı ihraç edilmektedir. Söz konusu üretimi gerçekleştiren İspanya’nın önde gelen üretici firmaları, Toisa SA, Sepiol SA , MYTA, Minas Volcan SA, BENESA, Minas de Pareja SA’ dır.

### 2.2.2.3.2 Türkiye’ de Mevcut Durum

#### 2.2.2.3.2.1 Rezervler

Türkiye’nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta’da bulunmaktadır. Eskişehir civarında, Neojen yaşlı göl fasiyesinde sedimanter olarak teşekkül eden sepiyolit zuhurlarına ait mümkün rezerv verileri Çizelge 2.9’ de gösterilmiştir. ( Can, 1992)

**Çizelge 2.9. Eskişehir Civarındaki Bazı Bölgelerin Tabakalı Sepiyolit Rezervleri (ton).**

<b>BÖLGE</b>	<b>REZERV (mümkün )</b>
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
<b>TOPLAM</b>	<b>56.680.000</b>

Bunların dışında, sepiyolit içeriği %50 'nin altında olan ve dokusal özellikleri itibarıyla hayvan yaygısı ( pet-litter) olarak kullanılabileceği saptanan oluşunlar belirlenmiştir,%50'nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1.5 milyon ton civarındadır. Hayvan yaygısı ( pet-litter) olarak kullanılmaya elverişli sepiyolit rezervlerinin ise, birkaç milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (DPT, 1996).

#### **2.2.2.3.2.2 Üretim**

Ülkemizde tabakalı sepiyolit ( sanayi sepiyoliti) üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da sepiyolitli dolomit üretimi yapılmaktadır (DPT, 1996).

Türkiye'de üretim yapan başlıca kuruluşlar arasında Mayaş Madencilik A.Ş., Turan Madencilik A.Ş, Doğuş Madencilik A.Ş. ve Korak Industrial Minerals Madencilik San. Tic. Ltd. Şti. sayılabilir.

#### **2.2.2.4 Kullanım Alanları**

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı, fizikokimyasal aktivitesi Vs. gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Sepiyolitin teknolojik uygulamalarına yönelik akademik ve teknik düzeyde yürütülen çalışmalar, üniversitelerin ilgili bölümleri, araştırma enstitüleri ve sanayi kuruluşlarında

halen yoğunlaşarak devam etmektedir. 1980-1996 yılları arasında değişik uygulamalara yönelik olarak yapılan çalışmaların dağılımları, şekil 2.5 de patent ve makale şeklinde gruplandırılarak verilmiştir. Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip olan ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı ( pet-litter ) olarak kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya’da sepiyolit teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent sayısındaki artış dikkat çekicidir. Bugün için sadece Japonya’da, sepiyolit doğrudan ve dolaylı olarak kullanımına yönelik 2500’ ün üzerinde patentin mevcut olduğu bilinmektedir (İrkeç, 1995).

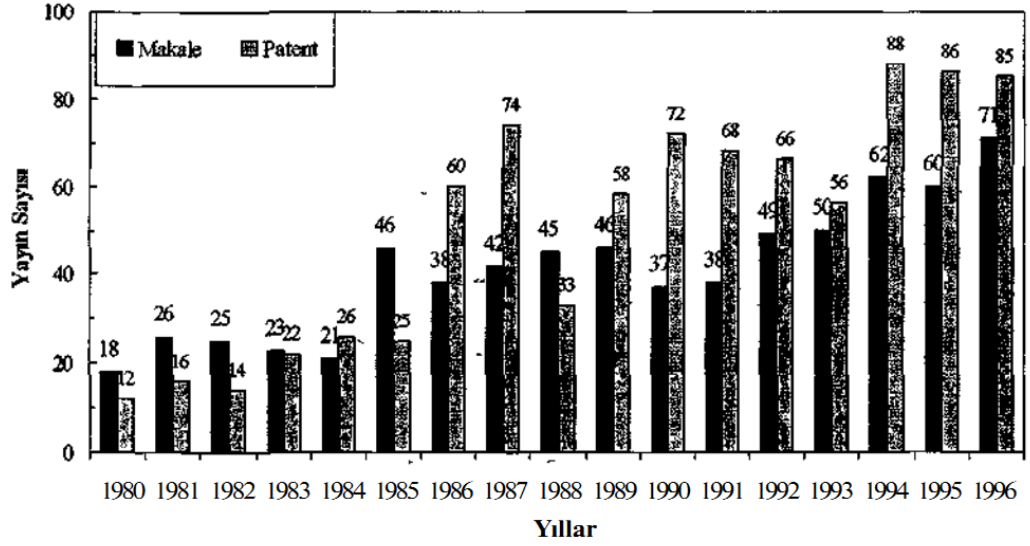
Sepiyolit mineralinin teknolojik uygulamaları, sahip olduğu üç temel özelliğine dayanmaktadır. Bunlar;

- Sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- Katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar
- Reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalar olup bu uygulamalara dayalı kullanım alanları Şekil 2.6’ da toplu olarak gösterilmiştir.

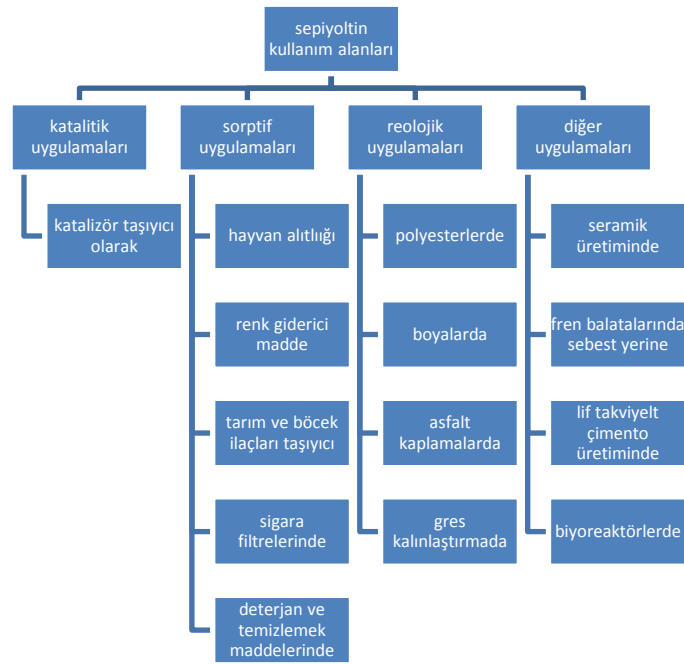
#### **2.2.2.4.1 Kullanım alanlarına yönelik nitelikleri**

Sepiyolit sorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. Mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ adsorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkan verir (Çizelge 2.10).

Sepiyoliti ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. Başlangıçta absorpsiyon hızı, silika jel veya aktif alüminaya göre daha düşük olmasına karşın hegzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir (Sabah, 1999).



Şekil 2.5. Sepiyolitle ilgili olarak 1980-1996 yılları arasında alman patent ve yayınlanan makalelerin dağılımı ( Chemical Abstract' tan taranmıştır).



Şekil 2.6. Sepiyolitin kullanım alanları ( Sabah ve Çelik, 1999 )

**Çizelge 2.10. ASTM standartlarına göre boyutlandırılmış sepiyolit absorpsiyon özellikleri ( Singer ve Galan, 1984)**

<b>Granülometri( mesh)</b>	<b>5/15</b>	<b>6/30</b>	<b>15/30</b>	<b>30/60</b>
<b>Yığın yoğunluğu(g/L)</b>	<b>450-500</b>	<b>450-570</b>	<b>530-570</b>	<b>550-600</b>
<b>Su absorpsiyonu (Ford testi)</b>	<b>80-90</b>	<b>95-105</b>	<b>105-115</b>	<b>110-120</b>
<b>Yağ absorpsiyonu (Ford testi)</b>	<b>65-70</b>	<b>75-80</b>	<b>80-90</b>	<b>90-100</b>
<b>SAE 10 yağ Absorpsiyonu (Westinghouse testi)</b>	<b>60-65</b>	<b>70-75</b>	<b>75-85</b>	<b>85-95</b>
<b>SAE 20 yağ Absorpsiyonu</b>	<b>55-60</b>	<b>65-70</b>	<b>70-80</b>	<b>80-90</b>
<b>Shell Index (kg/ cm<sup>2</sup>)</b>	<b>-</b>	<b>3.5-4.0</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Nem (%)</b>	<b>12+3</b>	<b>12+3</b>	<b>12+3</b>	<b>12+3</b>

İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet –litter) olarak kullanımınıdır. Özellikle Avrupa’ da kedi toprağı (cat litter) olarak bol miktarda tüketilmektedir.

### **2.3. Adsorpsiyon**

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

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

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

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

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

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür (Sawyer, 1978 ).

### **2.3.1 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler**

#### **2.3.1.1 Sıcaklık**

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun da tipini karakterize eder. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime şeklinde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle

fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

### **2.3.1.2 PH**

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltilerin pH' ısı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Asidik veya bazik bileşimin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH da iyonlaşma derecesini yönetmesi dolayısıyla adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli olurken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedir. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır.

### **2.3.1.3 Adsorbatın yapısı**

Çözeltiden adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak belirtilen etkiler adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık suyun bileşiklerinin çoğu iyonik türde bulunur. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural, polar bir madde daha polar olan bir fazı tercih eder. Diğer bir deyişle, polar bir madde polar bir adsorbant tarafından polar olmayan bir çözelti içerisindekinden daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir.

### **2.3.1.4 Temas süresi**

Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta giderme veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Temas

süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal absorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbantta doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon veriminin düşürür.

### **2.3.1.5 Adsorbantın rolü**

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır, yani adsorpsiyonun miktarı belirli bir yüzey alanıyla orantılıdır. Belirli yüzey alanı, adsorpsiyona olanak veren toplam yüzey alanının bir parçası olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarı katı adsorbantın birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbantın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbantın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbantın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı da artar. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

### **2.3.1.6 Yüzey alanı**

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Harward and Trapnel, 1964; Ross and Oliver, 1964; Humphrey and Millis, 1973; Hassler, 1974; Oğuz, 1986; Aksu, 1988).



### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

#### 3.1 Demir Oksit İle Modifiye Edilmiş Sepiyolit İle Cu (II)'nin Uzaklaştırılması Üzerine Denge ve Termodinamik Çalışması

Bu makalede, ham sepiyolit ve demir oksit ile kaplanmış sepiyolit örnekleri ile sulu çözeltilerden Cu (II)'nin adsorpsiyonu sunulmuştur. Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun, çözelti PH'nın, iyon direncinin, sıcaklığın ve ortamda mevcut ( Cl, SO<sub>4</sub> ve HPO<sub>4</sub>) gibi ligantların bir fonksiyonu olarak sepiyolit örnekleri ile Cu (II) nin adsorpsiyonu incelenmiştir. Yüzeydeki ve yapıdaki değişiklikler XRD, IR ve XRF teknikleri ile karakterize edildi. 298 K 0,1 M lık NaNO<sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki ham ve modifiye edilmiş sepiyolit tek tabaka ( Langmuir ) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 14,96 ve 21,56 mg /g bulunmuştur. Ham ve modifiye edilmiş sepiyolit için ΔG, ΔH ve ΔS değerleri sırasıyla, -14,14 kJ/mol, 39,03 kJ/mol ve 178 j/mol K ve -16,09 kJ/mol 32,99 kJ/ mol ve 165 j/mol K olarak bulunmuştur (Eren, Gümüş ve Özbay, 2010).

#### 3.2 Poligorsit ve Silikat Kil Minerali Olan Sepiyolit Üzerine Nikel, Kadmiyum, Çinko ve Bakırın Yarışmalı Sorpsiyonu

Bu çalışmada, başlıca kurak ve yarı kurak bölgelerde oluşan paligorsit ve sepiyolit gibi ayırt edici silikat kil mineralleri üzerine nikel, kadmiyum, çinko ve bakırın sorpsiyonu, çoklu metal banyo deneyleri içerisinde yapılmıştır. Sonuçlar mineraller üzerine Ni, Cd, Zn ve Cu numunelerinin yarışmalı sorpsiyonunun, mineral tipi ve çözeltinin metal konsantrasyonu ile değiştiğini kanıtlamıştır. Poligorsit üzerine bu 4 metalin sorpsiyonunun, derişim değeri 0 ile 100 ppm arasında değişen çözeltideki metal konsantrasyonunun artması ile arttığı gözlemlendi. Poligorsit üzerine maksimum sorpsiyon sırası, Cu > Zn > Cd > Ni dir. Sepiyolit durumunda ise Zn, Cd ve Ni ' in sorpsiyon izotermi başlangıçta yaklaşık 10 ppm lik bir artış göstermiştir. Fakat bakır konsantrasyonunun artması ile bu iyonların izotermelerinde önemli derecede azalma gözlemlendi (Sheikhhosseini, Shirvani ve Shariatmadari, 2012)

### **3.3 Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Metal Kaplamalardan Oluşan Atık Sulardan Bakır, Krom ve Nikel'in Uzaklaştırılması**

Tek kutuplu konfigürasyonlar ile demir ve alüminyum elektrotlara sahip elektrokoagülasyon yöntemi ile metal kaplamalardan açığa çıkan atık sulardan bakır, krom ve nikel in uzaklaştırılması incelenmiştir. Uzaklaştırma performansı üzerine elektrot malzemelerinin etkisi, akım yoğunluğu, atık suyun PH değeri ve iletkenlik değerleri incelenmiştir. Demir ve alüminyum gibi farklı elektrot malzemelerinin verimi karşılaştırıldı. Sonuçlar, bir Fe-Al elektrot çiftine sahip elektrokoagülasyon yöntemi ile uzaklaştırma işleminin çok verimli olduğunu ortaya çıkarmıştır. 20 dakikalık bir elektrokoagülasyon süresinde, 10 mA/cm<sup>2</sup> lik akım yoğunluğunda ve PH 3 de bakır, krom ve nikel iyonları %100 uzaklaştırıldığı gözlemlenilmiştir ( Akbal ve Camcı, 2012 ).

### **3.4 Kırmızı Çamur Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bakırın Uzaklaştırılması**

Bu makalede, bakır iyonlarının uzaklaştırılması için ağır metaller ile kirletilmiş suların temizlenmesinde kırmızı çamurlu su malzemesinin kullanımı değerlendirildi. Metal adsorpsiyon çalışması için, 1 g'lık kırmızı çamur adsorbent olarak alındı ve daha sonra ph 3 ile pH 11 arasında 3 mM 50 ml'lik Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde askıda bırakıldı ve sorbent ve çözelti fazının mümkün olduğu kadar dengeye ulaşabilmesi için 1 saat karıştırmalı su banyosunda tutuldu. Kirletilmiş nehir sularının kırmızı çamurla arıtılmış sulu çözeltilerinden ve bakır nitrat çözeltilerinden alınan örnekler içerisindeki bakır konsantrasyonları, 1 amino 2 hidroksi 4 naftalinosülfoik asit kullanılarak spektroskopik metotlar ile belirlenmiştir. Deneysel araştırma sonuçları, aktif edilmiş kırmızı çamurun, bakır iyonu için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, kırmızı çamurun ağır metallerden oluşan sulu çözeltilerden bakır iyonlarının uzaklaştırılması için başarılı bir şekilde kullanılabileceğiyle sonuçlanmıştır ( Nadaroglu, Kalkan ve Demir, 2009 )

### **3.5 Sepiyolit Üzerine Bakır (II) İyonlarının Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyonun Elektrokinetik Özellikleri**

Bu makalede, LiCl, NaCl, KCl, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> ve Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gibi çeşitli elektrotların varlığında pH' ın fonksiyonu olarak mikroeletroforez tekniği

kullanılarak sepiyolit süspansiyonunun elektrokinetik özellikleri ve iyon direnci, sıcaklık ve pH' ın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerden sepiyolit üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu makalede, (I) sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin iyon direncinin artması ile arttığı, (II) çalışılan PH aralığında farklı değerlikli elektrolit çözeltilerindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyel değerlerinin, elektrolit değerliğindeki artış ile arttığı, (III) sepiyolit PH 6,6 da izoelektriksel noktaya sahip olduğu (IV) tek değerlikli elektrotların çalışan pH aralığında benzer davranışlar gösterdiği fakat iki ve üç değerlikli elektrotların farklı davranışlar gösterdiği (V) Cu (II) iyonunun adsorpsiyonunun, pH ve sıcaklığın artması ile iyon direncinin ise azalması ile arttığı bulunmuştur. Dahası deneysel verilerin, Langmuir adsorpsiyon izotermine çok iyi bir şekilde uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon entalpisi 24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sepiyolit yüzeyi ile Cu (II) iyonları arasındaki ilişkinin fiziksel bir süreç olduğu sonucuna varılmıştır ( Dogan ve arkadaşları, 2008).

### **3.6 Yüzey Aktif Bir Madde İle Modifiye Edilmiş Zeolit Üzerine İmmobilize Edilmiş Humik Asit Üzerine Sulu Çözeltilerden Bakırın Adsorpsiyon Karakteristikleri**

Doğal zeolitler üzerine cetilpridinyum bromür yüklenerek hazırlanmış zeolit üzerine humik asit immobilize edilmiştir. Yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolit üzerine immobilize edilmiş humik asit (HA-SMZ) üzerine sulu çözeltilerden Cu(II)'nin adsorpsiyon verimi incelenmiştir. HA-SMZ, bakır iyonu için SMZ den daha adsorpsiyon verimine sahiptir. HA-SMZ üzerine Cu(II)'nin adsorpsiyon verimi 3 ile 7 arasında değişen pH değerinin artırılması ile artırılmıştır. HA-SMZ üzerine bakır 2 nin adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve ara partikül difüzyon modelleri kullanılarak tartışıldı. Deneysel verilere en iyi yalancı ikinci derece model sağlamıştır. HA-SMZ üzerine Cu(II)'nin adsorpsiyon denge verileri, Langmuir, Freundlich ve dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak analiz edildi. Ve deneysel veriler bütün adsorpsiyon modelleri ile iyi bir şekilde uymuştur. Gibbs serbest enerji değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler hesaplandı. Sonuçlar, HA-SMZ üzerine Cu(II) nin adsorpsiyonunun doğada makul, kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Sonuçlar HA- SMZ üzerine Cu (II) nin adsorpsiyonunun hem kimyasal adsorpsiyon hemde iyon değişimi ile adsorpsiyon meydana geldiğini kanıtlamıştır ( Lin, Zhan ve Zhu, 2011).

### **3.7 Atık Üzüm Sapları Sulu Çözeltilerden Bakır ve Nikel İyonlarının Uzaklaştırılması**

Şarap üretimde kullanılan atık üzüm saplarının, sulu çözeltilerden bakır ve nikel iyonlarının uzaklaştırılması için yararları araştırılmıştır. Sorpsiyon prosesleri, göreceli olarak hızlıdır ve yaklaşık olarak 60 dakikalık bir etkileşimden sonra sorpsiyon prosesleri dengeye ulaşır. Metal uzaklaştırılması üzerine metal konsantrasyonunun, sodyum klorürün ve PH 'ın verimi araştırılmıştır. Her iki metal iyonu için maksimum sorpsiyon yaklaşık PH 5.5 – 6.0 da meydana geldiği bulundu. Sodyum klorürün derişimindeki artış ile metal uzaklaştırılması azalmıştır. Her iki metal için denge sorpsiyon verilerini tanımlamak için PH 6 da Langmuir izotermleri kullanılmıştır. Kuru adsorbentin gramı başına alınan bakır ve nikel iyon miktarı sırası ile  $1,59 \times 10^{-4}$  mol ve  $1,81 \times 10^{-4}$  mol dür.

Burada aynı zamanda Cu(II) ve Ni(II) in ikisinin de bulunduğu ikili bir sistem içinde kesikli sorpsiyon denge çalışması yapıldı. İkili metal sorpsiyon sisteminin performansını değerlendirebilmek için tekli izoterm eğrilerinin üç boyutlu sorpsiyon izoterm yüzeyleri ile yer değıştirmesi gerekir. İzoterm yüzeyini matematiksel olarak tanımlaya bilmek için genişletilmiş Langmuir modeli kullanıldı. Nikel, bakırın varlığına çok daha hassas olduğu bulunduğu (Keane, 1998).

### **3.8 Y Zeolit İyon Değıştiricileri Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bakır ve Nikel İyonlarının Uzaklaştırılması**

Y zeolit bazlı katı lityum, sodyum, potasyum, rubidyum ve sezyum dan oluşan kesikli iyon değıştiricileri ile sulu çözeltilerden nikel ve bakır iyonlarının uzaklaştırılması, yarışmalı ve yarışmasız koşullar altında çalışılmıştır. Geçişli metallerin uzaklaştırılmasının ölçüsü, daha çok zeolit üzerinden alkali metallerin aktarım mekanizmasına bağlıdır. Her iki metalin iyon değışimi,  $CsY < RbY < NaY < LiY$  sıralamasına göre artmaktadır. Denge iyon değışim izotermleri sunulmuştur ve katı faz içerisindeki geçişli metallerin konsantrasyonlarında artış, geçişli metal iyonlarının içe aktarımı için zeolitinin afinitesini düşürmüştür. Maksimum kaydedilen iyon değışim veriminin % 64 ve ayırma faktörünün % 33 olduğu deney koşullarında bütün zeolit iyon değıştiricileri için bakırın uzaklaştırılmasının nikelin uzaklaştırılmasından çok daha büyük olduğu bulunmuştur. Ek

olarak bakır / nikel iyonlarının bulunduğu bir çözeltinin arıtımında, bakır bileşeninde nikel göze % 1.3 lük bir ayırma faktörü ile daha fazla bir düşüş görülmüştür.

### **3.9 Kaolinat İle Sulu Çözeltilerden Bakır, Nikel, Kobalt ve Manganın Uzaklaştırılması**

Sulu çözeltilerden Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) gibi bazı ağır metallerin uzaklaştırılması ham kaolinat kullanılarak çalışıldı. Kaolinat üzerine bu metallerin sorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon eşitliğinin lineer formu ile uyum sağlamıştır. Her bir metal için 25 C de Langmuir (Cm) sabitleri 0,446 mg/g(Mn), 0,919 mg/g (Co), 1,669 mg/g (Ni) ve 10,787 mg/g ( Cu ) olarak bulunmuştur. Üstelik entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), serbest enerji ( $\Delta G$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Bu değerler kaolinat üzerine ağır metallerin adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu ve adsorpsiyon süreçlerinin daha yüksek sıcaklıklarda desteklendiğini göstermiştir (Yavuz, Altunkaynak ve Güzel, 2003 ).

### **3.10 Kaolinat İle Sulu Çözeltilerden Bakır, Nikel, Kobalt ve Manganın Uzaklaştırılması**

Kaolinat ile sulu çözeltilerden bakır iyonlarının uzaklaştırılmasında kesikli bir metot kullanılarak incelenmiştir. Bakır adsorpsiyonu üzerine PH, iyon direnci, sıcaklık, asit aktivasyonu ve kalsinasyon gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir. Bakırın yüzeye ortamdan alınması atomik adsorpsiyon ile konsantrasyondaki değişimler hesaplanarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesleri ile ilgili izoterm parametrelerini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Sonuçlar, kaolinat üzerine bakır iyonlarının adsorpladığını kanıtlamıştır. Termodinamik parametreler, kaolinat üzerine bakır adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, kaolinat sulu çözeltilerden bakırın uzaklaştırılması için kullanılabilir bir adsorbent olduğunu göstermiştir ( Yavuz ve arkadaşları, 2003).

### 3.11 Ham ve Ön İşleme Tabi Tutulmuş *Spirogyra* İle Bakır (Cu), Nikel (Ni) ve Metilen Mavisinin Tekli ve İkili Biyosorpsiyonu: Denge ve Kinetik Modelleme

Bu çalışmada, Sulu çözeltilerden bakır (Cu), nikel (Ni) ve metilen mavisinin tekli ve ikili olarak uzaklaştırılması için ham ve ön işleme tabi tutulmuş *spirogyra sp.* kullanılmıştır. Uzaklaştırma veriminin üzerine PH, etkileşim zamanı, başlangıç kirletici madde konsantrasyonu, biyosorbent dozajı ve iyon direnci(NaCl) etkileri incelenmiştir. Ham ve ön işleme tabi tutulmuş *spirogyra sp.* üzerine Cu(II), Ni(II) ve MB nin biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla aşağıdaki gibi bulunmuştur; MB> Cu>Ni ve Ni >MB>Cu . Deney verilerine yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve ara partikül difüzyon modelleri uygulandı. Termodinamik veriler ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) hesaplandı. Üstelik desorpsiyon çalışmalarında yapıldı. biyosorbentin yapısal özellikleri FT-IR spektrumu ve SEM görüntüleri ile belirlendi. üstelik ikili biyosorpsiyon çalışmaları, ortamda baskın olarak bulunan kirletici maddenin uzaklaştırma veriminin sulu çözelti içerisinde bulunan diğer iyonun varlığı ile azaldığını göstermiştir ( Sarioglu, Guler, 2003 ).

## **4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ**

### **4.1 Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği**

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında yürütülmüştür. Tepkime kabı olarak, 100.0 mL çalışma hacmine sahip 250.0 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Erlenlerde hazırlanan 100.0 mL 'lik çözeltilerin, buharlaşmayı önlemek amacıyla ağızları kapatılmış ve sabit karıştırma hızı ve sıcaklıkta çalışan çalkalamalı su banyolarına yerleştirilmiştir.

İstenilen metal iyonu/ikili metal iyonu karışımındaki her bir metal iyonu derişimine/derişimlerinde 100.0 mL'ye seyreltildiğinde ulaşılmıştır. Adsorpsiyondan önceki her bir metal iyonu derişimi/derişimleri daha önceden tayin edilmiştir. zeolit veya sepiyolitten birisi, metal iyonu/ikili metal iyonu karışımı çözeltilisine eklendiği an  $t=0$  anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından sonra belirli süre aralıklarla numuneden alınarak santrifüjlenmiş ve sıvı kısım çözeltilide adsorplanmadan kalan metal iyonu derişiminin/derişimlerinin bulunması için kullanılmıştır.

### **4.2 Deneyler**

DeneySEL çalışmalar 100.0 mL çalışma hacmine sahip 250.0 mL'lik steril erlenlerde sabit sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızında çalışan çalkalayıcıda kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, ağır metal iyonu içeren çözeltili ortamına 1. gram adsorbent eklenmesiyle başlatılmıştır. Tekli metal iyonu deneylerinde optimum pH belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. İkili metal iyonu içeren çözeltilerde yapılan adsorpsiyon deneylerin hepsi 25 °C de yapılmıştır.

### **4.3 Analiz yöntemleri**

Adsorbentin eklenmesiyle adsorpsiyon deneyleri başlatılmıştır. Daha sonra belirli zaman aralıklarında deney ortamından steril olarak alınan örnekler santrifüjlendikten sonra, sıvı kısım metal iyonlarının derişiminin tayininde kullanılmıştır.

#### **4.3.1 Bakır (II)/Nikel (II) iyon derişiminin tayini**

Adsorpsiyon deneylerinde tekli bakır (II) veya nikel (II) içeren deney ortamından alınan örnekteki serbest bakır (II) veya nikel (II) derişimi, bakır (II) iyonlarının veya nikel (II) iyonlarının sodyum dietil ditiyokarbamat la yaptığı sarı-kahverengi renkli kompleks yardımıyla spektrofotometrik olarak 460 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961; Aksu, 1988).

#### **4.3.2 Bakır (II)-Nikel (II) iyonlarını birlikte içeren ortamda her bir metal iyon derişiminin tayini**

Adsorpsiyon deneylerinde bakır (II) - nikel (II) iyonlarını birlikte içeren deney ortamından alınan örnekteki serbest bakır (II) ve nikel (II) iyon derişimleri 25-500 mg/L aralığında atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GBC A4382) kullanılarak bakır (II) için  $\lambda=327.4$  nm'de ve nikel(II) için  $\lambda=352.4$  nm'de absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir.



## 5. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

### 5.1 Adsorpsiyon deneyleri

#### 5.1.1 Adsorpsiyon hızı

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbentin kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarına karşı zaman grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır.

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (5.1)$$

Burada,

$r_{ad}$ : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan metal iyonu/g adsorbent- dakika),

q: Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı ( mg metal iyonu /g adsorbent ),

t: Zaman (dakika)'dır.

q ise,

$$q = \frac{C_0 - C}{X} \quad (5.2)$$

Burada,

$C_0$ : Başlangıç metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti),

C: Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti),

X: adsorbentin çözültideki derişimi (g adsorbent / L çözelti)'dir.

### 5.1.2 Adsorpsiyon verimi

Adsorpsiyon verimi, tek metal iyonu durumunda, dengede, litrede 1 g adsorbentin adsorpladığı metal iyonu derişiminin başlangıç metal iyonu derişimine oranı olarak tanımlanmıştır.

$$\% Ad = \frac{C_{Ad,d}/X}{C_0} \quad (5.3)$$

Burada,

$C_{ad,d}$ : Dengede adsorbent tarafından adsorplanan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)'dir.

### 5.1.3 Toplam adsorpsiyon verimi

Toplam adsorpsiyon verimi, ikili metal iyonu karışımlarında, dengede, litrede 1g adsorbentin adsorpladığı her bir metal iyonu derişiminin toplamının, iki metal iyonunun toplam başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 5.4).

$$\% Ad = \frac{(C_{(ad,d)I} + C_{(ad,d)II})/X}{(C_{0I} + C_{0II})} \quad (5.4)$$

Burada,

$C_{(ad,d)I}$ : Birinci metal iyonunun dengede adsorplanan derişimi (mg metal iyonu /L çözelti),

$C_{(ad,d)II}$ : ikinci metal iyonunun dengede adsorplanan derişimi (mg metal iyonu /L çözelti),

$C_{0I}$ : Birinci metal iyonunun başlangıç derişimi (mg metal iyonu /L çözelti),

$C_{0II}$ : ikinci metal iyonunun başlangıç derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)'dir.

### 5.1.4 Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve çözültide kalan adsorplanan derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

#### 5.1.4.1 Bir Adsorpsiyon Denge Noktasının Deneysel Olarak Belirlenmesi

Bir adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanmış adsorbat miktarı ile çözülti içerisindeki bir adsorbatın konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi belirlemek için aşağıdaki gibi yapılabilir;

- Bir şişe adsorbat çözültisi ile doldurulur daha sonra ortama adsorbent eklenir.
- Adsorpsiyon dengeye ulaşabilmesi için yeteri kadar zaman tanınır.
- Çözülti basitleştirilir ve adsorbat için analiz edilir.

Şişe içerisindeki adsorbat için kütle denkleği aşağıdaki gibi yazılır ;

$$V(C_0-C) = X(q-q_0) \quad (5.5)$$

$C_0$  = Çözülti içerisindeki başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

$q_0$  = Adsorbentin birim kütlesi başına adsorbatın başlangıç miktarı

$X$  = adsorbent kütlesi

Denge durumunda  $q_0$  değeri sıfır olduğu için;

$$q_0=0 \rightarrow q = \frac{V(C_0-C)}{X} \quad (5.6)$$

Atık suyun arıtılmasında  $q=f(C)$  fonksiyonu aşağıdaki izotermlerden birisinin formunda bulunur;

- Langmuir izotermi
- Brauner-Emmet –Teller (BET) izotermi
- Freundlich izotermi

### 5.1.4.2 Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izoterm eşitlikleri

Adsorpsiyon dengesi,  $q$ 'nın  $C$  ile ilişkisidir. Denge sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu yüzden, verilen bir sıcaklıkta adsorpsiyon denge ilişkisi genellikle adsorpsiyon izotermi olarak anılır. Tek bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izotermilerinin matematiksel olarak tanımlanmasında başlıca Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılır.

$$q=f(C);$$

burada;

$q$ : adsorbentin adsorplanma miktarı

$C$ : çözelti içerisinde adsorplanabilen türlerin denge konsantrasyonları

#### 5.1.4.2.1 Langmuir İzotermi İçin Adsorpsiyon Modeli

Langmuir modelinin türetilmesinde yapılan varsayımlar ;

- Adsorpsiyon, tersine dönüştürülebilir bir süreçtir.
- Adsorplanmış tabaka, tek tabakadan oluşmaktadır.
- Adsorplanmış moleküller adsorbent yüzeyi üzerinde sabittir. Ancak, adsorplanmış moleküller çözeltiye geri kaybedilebilir.
- Adsorpsiyon entalpisi, ne kadar molekülün adsorplandığından bağımsız olarak bütün moleküller için aynıdır.

##### 5.1.4.2.1.1 Langmuir izoterminin türetilmesi

Langmuir modelinde adsorpsiyonun dinamik bir süreç olduğu varsayılır. Denge de adsorplanmış moleküllerin sayısı, adsorplanmış halden ayrılan moleküllerin sayısına eşit olacaktır;

Adsorpsiyon hızı  $\propto$  (çözelti içerisindeki konsantrasyon).( adsorpsiyon için mevcut alan)

$$\propto C(A_{\text{toplam}} - A_{\text{oluşan}}) \propto C(k'_1 q_m - k'_1 q) \propto k'_1 C(q_m - q)$$

$$= k_1 C (q_m - q) \quad (5.7)$$

**Benzer şekilde;**

Desorpsiyon hızı  $\propto$  ( adsorplanmış adsorbat miktarı)

$$\propto A_{\text{oluşan}} \propto k_2 q \quad (5.8)$$

**Dengede;**

Adsorpsiyon hızı = desorpsiyon hızı

$$K_1 C (q_m - q) = k_2 q \quad (5.9)$$

Bu eşitlik tekrar  $q$  ' ya göre yeniden yazılırsa;

$$q = \frac{q_m k_1 C}{k_2 + k_1 C} \quad (5.10)$$

bu eşitlikte  $K_A = \frac{k_1}{k_2}$  olacak şekilde yeniden düzenlenirse Langmuir için son eşitlik ;

$$q = \frac{q_m K_A C}{1 + K_A C} \text{ halini alır.} \quad (5.11)$$

Burada;

$q_m$  =  $q$  ' nun maksimum adsorplanabilme değeri

$K_A$  = sabit ( adsorpsiyon entalpisinin ve sıcaklığın fonksiyonu )

Langmuir izoterminin farklı şekillerde gösterimide mevcuttur;

$$q_{eq} = \frac{a C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (5.12)$$

Burada  $q_{eq}$  birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent),  $C_{eq}$  çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L) ve  $a = q_s b$  olup,  $q_s$  yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g adsorbent),  $b$  ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit olup sıcaklıkla değişimi Eşitlik 5.13'deki gibidir.

$$b = b_o \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5.13)$$

Burada  $b_o$  entropi değişimini de içeren bir sabittir.

Eşitlik 1.'in doğrusallaştırılmasıyla çizilen  $1/q_{eq}$ 'e karşı  $1/C_{eq}$  grafiğinin eğiminden  $a$  (eğim= $1/a$ ), kesim noktasından ise  $b$  (kesim= $b/a$ ) bulunur.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları Eşitlik 5.14. ve 5.15.'deki gibi yazılabilir.

$$r_a = k C_{eq} (1 - \theta) \quad (5.14)$$

$$r_d = k' \theta \quad (5.15)$$

Burada  $r_a$  ve  $r_b$  adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları,  $\theta$  birim adsorbent başına adsorplanan miktarın, birim adsorbent başına adsorbent yüzeyini tek tabaka kapatan adsorban miktarına oranı ( $\theta = q_{eq} / q_s$ ),  $k$  ve  $k'$  ise ileri ve geri yöndeki adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarıdır.

Langmiur izotermi denge sabiti formunda yazılırsa ( $K = k / k'$ ) Eşitlik 5.16 elde edilir

$$\theta = \frac{K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (5.16)$$

Langmiur-Hinshelwood adsorpsiyon eşitliğinin modifiye edilmesiyle Eşitlik 5.14. ve 5.16'dan tek tabakalı adsorpsiyon için adsorpsiyon hızı aşağıdaki gibi elde edilir (Eşitlik 5.17).

$$r = \frac{k C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (5.17)$$

Düşük metal iyonu derişimlerinde  $r-C_{eq}$  grafiği doğrusal ise adsorpsiyon hızı birinci derecedendir ve hız bu durumda Eşitlik 7.'deki gibi yazılabilir.

$$r = kC_{eq} \quad (5.18)$$

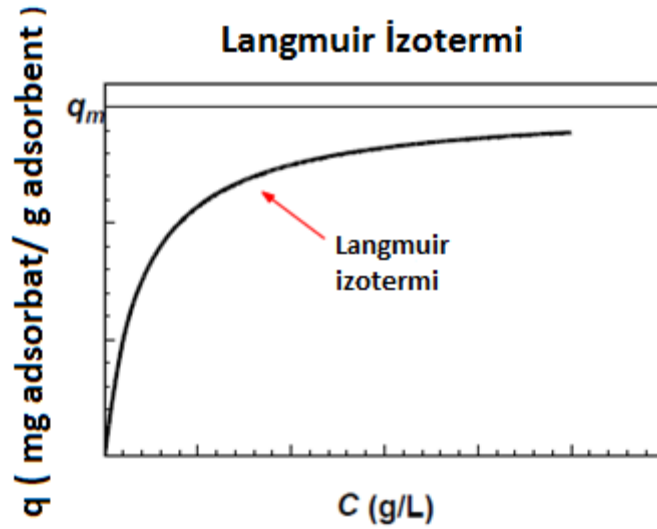
Yüksek metal iyonu derişimlerinde ise hız derişimden bağımsızdır ve Eşitlik 5.17 bu durumda hızı çok iyi tanımlar. Bu tür hız eşitliğine doygunluk tipi hız eşitliği de denilebilir. Eşitlik 5.17.'nin doğrusallaştırılmasıyla çizilen  $1/r-1/C_{eq}$  doğrusal grafiğinin eğiminden  $k$  (Eğim= $1/k$ ), kesim noktasından ise  $K$  (Kesim= $K/k$ ) bulunur.

Adsorpsiyon hızı hız sabitine bağılı olarak sıcaklıkla değişmektedir. Arrhenius eşitliğinin doğrusal formu Eşitlik 5.18.'deki gibi olup;

$$\ln k = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln A_0 \quad (5.18)$$

burada  $E$  aktivasyon enerjisini,  $A_0$  ise frekans faktörünü göstermektedir.  $\ln k-1/T$  doğrusal grafiğinden  $E$  ve  $A_0$  bulunur.

Elde edilen bu Langmuir izoterminden yararlanarak örnek olarak verilen bir adsorbentin adsorplama kapasitesi Şekil 5.1 deki gibi hesaplanır.



**Şekil 5. 1. Langmuir izotermine göre verilen bir adsorbentin adsorplama kapasitesi**

#### 5.1.4.2.1.2 Langmuir izotermindeki parametrelerin belirlenmesi

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibi yeniden düzenlenirse eğer;

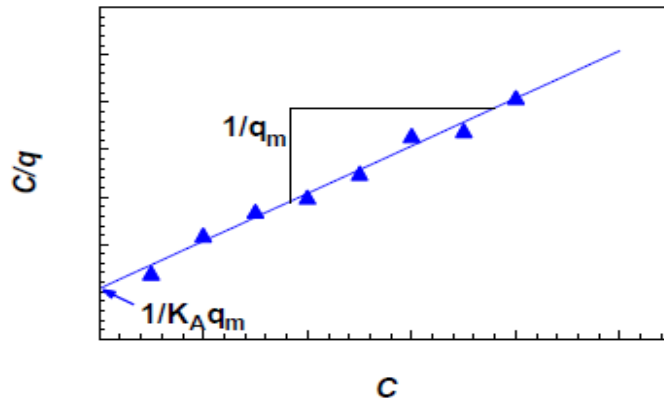
$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_A q_m} + \frac{1}{q_m} C \quad (5.19)$$

Doğrusallaştırılan bu Langmuir denkleminde yararlanarak  $C/q$  ya karşı  $C$  değerlerinin grafiği (şekil 5.2) çizilirse;

$$\text{Eğim} = \frac{1}{q_m} \quad (5.20)$$

$$\text{Kayma} = \frac{1}{K_A q_m} \quad (5.21)$$

Verecektir.



Şekil 5. 2. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm grafiği

#### 5.1.4.2.1.3 Langmuir izotermdeki parametrelerin alternatif olarak belirlenmesi

Langmuir izotermi şu şekilde 'de düzenlenebilir ;

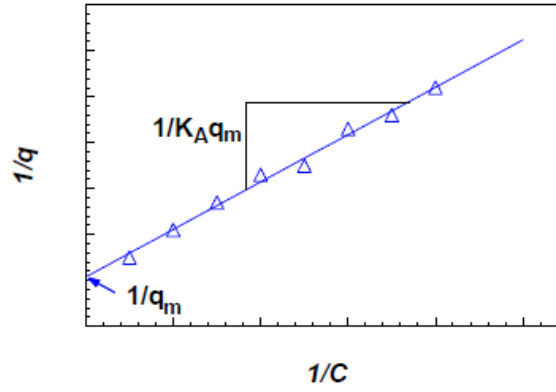
$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_A q_m}\right) \frac{1}{C} \quad (5.22)$$

Burada  $1/q$  ya karşı  $1/C$  grafiğe geçirilirse (şekil 5.3);

$$\text{Eğim} = \frac{1}{K_A q_m} \quad (5.23)$$

$$\text{Kayma} = \frac{1}{q_m} \quad (5.24)$$





Şekil 5. 3. Alternatif olarak doğrusallaştırılan Langmuir denkleminin grafiği

#### 5.1.4.2.2 Freundlich İzotermi için Adsorpsiyon modeli

Freundlich izotermi matematiksel olarak aşağıdaki gibi gösterilir ;

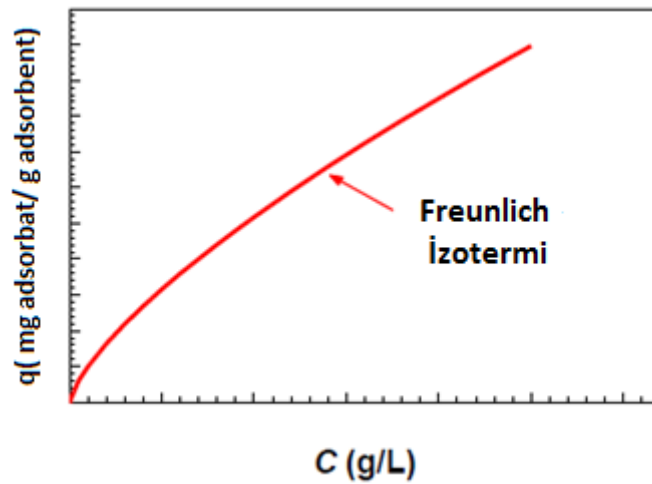
$$q = K_F C^{1/n} \quad (5.25)$$

burada;

$K_F$  = sabit ( adsorpsiyon enerjisinin ve sıcaklığın fonksiyonu)

$n$  = sabit

Ampirik deneyler sonucunda türetilen Freundlich izotermi baz alınarak verilen bir adsorbentın adsorplama kapasitesi genel olarak şekil 5.4 deki gibi olur.



Şekil 5. 4 Freundlich izotermine göre verilen bir adsorbentın adsorplama kapasitesi

### 5.1.4.2.2.1 Freundlich izotermindeki parametrelerin belirlenmesi

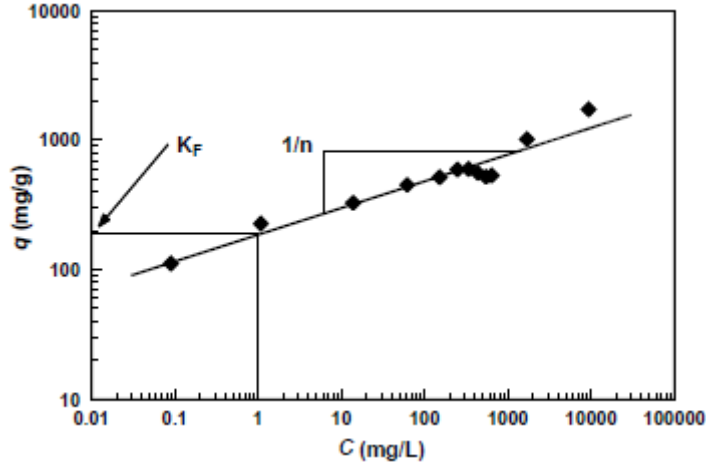
Freundlich izotermini aşağıdaki gibi yeniden düzenlenirse;

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (5.26)$$

Bu eşitliğe göre;  $\log q$  ya karşı  $\log C$  değerleri grafiğe geçirilirse (şekil 5.5) ;

$$\text{Eğim} = \frac{1}{n} \quad (5.27)$$

$$\text{Kayma} = \log K_F \quad (5.28)$$



Şekil 5. 5 Doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi

### 5.1.4.2.3 Langmuir İzotermi İle Freundlich İzoterminin Karşılaştırılması

- Langmuir izotermi teorik olarak türetilmiş bir eşitlikken, Freundlich izotermi deneysel olarak türetilmiş bir eşitliktir.
- Langmuir izoterminde adsorbat moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyonunun geri dönüşümlü olduğu varsayılırken, Freundlich izoterminde hiçbir varsayım yapılmamaktadır.
- Langmuir izotermi tipik olarak tekli bileşenlerin deney verileri ile iyi uyuşmakta iken, Freundlich izoterminde ise bileşenlerin karışımından elde edilen deney verileri ile bile iyi olarak uyuşmaktadır (Piero M. , A. 1999).

### 5.1.4.3 İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izoterm eşitlikleri

İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel olarak tanımlanmasında ise, çok bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin iki bileşenli sistemler için basitleştirilmiş şekilleri kullanılmaktadır. Bunlardan Langmuir izoterm eşitliği Eşitlik 5.29 ile verilir:

$$q_{denI} = \frac{Q^0 b_I \frac{C_{denI}}{a}}{1 + b_I \frac{C_{denI}}{a} + b_{II} \frac{C_{denII}}{\beta}} \quad (5.29)$$

Burada,

$q_{denI}$ : Birinci bileşenin, dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan miktarı (mg adsorplanan birinci bileşen /g adsorbent),

$C_{denI}$ : Birinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözültide kalan derişimi (mg birinci bileşen /L çözülti),

$C_{denII}$ : ikinci bileşenin, dengede, adsorplanmadan çözültide kalan derişimi (mg ikinci bileşen /L çözülti),

$b_I$ : Birinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti,

$b_{II}$ : ikinci bileşene ait adsorpsiyon sabiti,

$a, b$ : Birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabitleridir.

Eşitlik 5.30'da ise iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich izoterm eşitliği sunulmuştur.

$$q_{denI} = \frac{K_{FI}(C_{denI})^{\left(\frac{1}{n_I}+x\right)}}{(C_{denI})^x + y(C_{denII})^z} \quad (5.30)$$

Burada

$K_{FI}$ : Birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon sabiti,

$n_I$ : Birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon derecesi,

$x, y, z$ : iki bileşenli sistemde birinci bileşene ait Freundlich adsorpsiyon sabitleridir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir (Bellot and Condoret, 1993).

### 5.1.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.31)$$

$\Delta G^0$  : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$\Delta H^0$  : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^0$  : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

$k_c$ : Denge sabiti

(5.31) denkleminde  $\Delta H$  değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

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

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (5.32)$$

$K_c$ : Denge sabiti

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

$C_e$ : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

5.32 denklemini yardımı ile bulunan  $K_c$  aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (5.33)$$

Aşağıdaki eşitlik (5.34) kullanılarak,  $\ln K_c$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi  $\Delta H^0$ 'ı ve kesişim noktası da  $\Delta S^0$ 'i verecektir.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (5.34)$$

$\Delta H^0$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^0$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^0$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Armenita, P. (1999)).

## 6. BULGULAR

### 6.1 Adsorpsiyon Deneyleri

Hem tekli hemde ikili metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentlerden zeolit, Sivasın Yavu köyünden doğal olarak elde edilmiştir. Diğer adsorbent sepiyolit ise, Manisa Gördes bölgesinden doğal olarak elde edilmiştir.

Tekli ve ikili ağır metal iyonu karışımlarının sepiyolit ve zeolit adsorpsiyonu çalışmalarında, karışımdaki metal iyonunun türü, metal iyonunun derişimi ve karışımın pH'ı adsorpsiyon hızı ve verimliliğini etkileyen en önemli parametreler olarak ele alınmıştır. Bu amaçla bakır (II) veya nikel (II) tekli ve bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımları seçilerek, zeolit ve sepiyolit ile adsorpsiyonu incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk kısmında bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının zeolit ve sepiyolit adsorbentlerine adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu derişiminin ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve ayrıca saptanan optimum pH değerlerinde elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanmıştır.

Bakır (II)-Nikel (II) ikili karışım çalışmaları her iki metal iyonu da aynı optimum pH'a sahip olduğundan pH 5.0 değerinde gerçekleştirilerek, karışım pH'ının adsorpsiyon hız ve verimliliği üzerine etkisi araştırılmıştır. Karışımdaki her bir metal iyonunun derişim etkisini incelemek için ise, metal iyonu derişimlerinden biri sabit tutulurken, diğer metal iyonu derişimi değiştirilerek metal kombinasyonunun adsorpsiyon hız ve verimliliğini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Metal iyonu derişimleri seçilirken, atıksudaki limit değerleri kapsamasına dikkat edilmiştir. Sonuçlar tekli metal iyonu çalışmalarında bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Ayrıca ikili metal iyonu karışımlarının zeolit ve sepiyolit gibi adsorbentlere adsorpsiyonundaki adsorpsiyon izotermeleri de elde edilerek, bu izotermelerin iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu da araştırılmış ve bilgisayar yardımıyla adsorpsiyon sabitleri saptanmıştır.

Hem ikili hemde tekli metal iyonlarından oluşan karışımın zeolit ve sepiyolit adsorbentleri üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu anlamak için van't hoff eşitliğinden yararlanarak  $\Delta H^0$  değerleri hesaplanmıştır. Yine aynı eşitlikten yararlanarak, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olup olmadığını anlamak için  $\Delta S^0$  değerleri hesaplanmıştır.

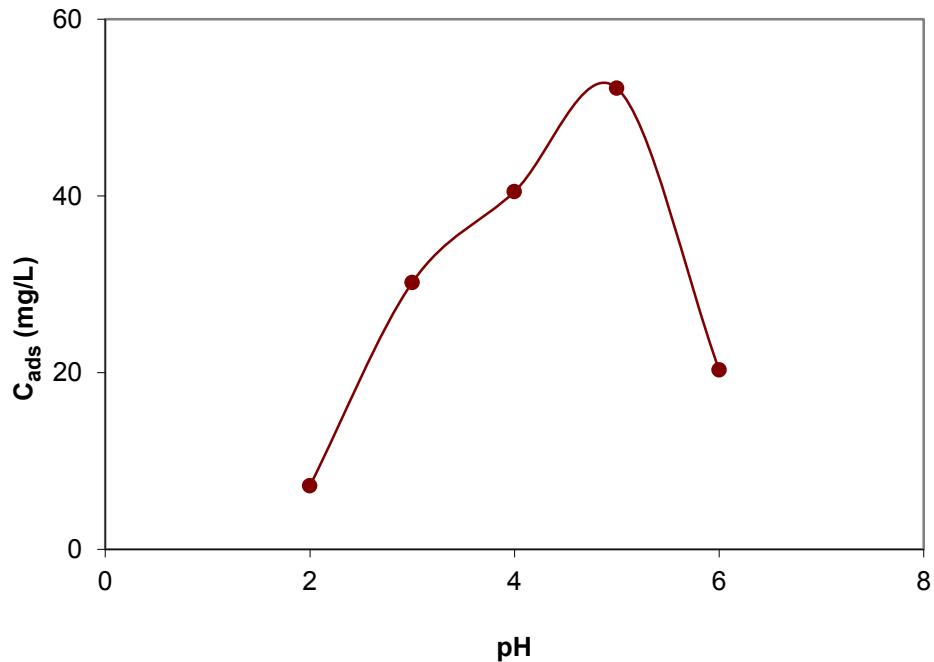
### 6.1.1 Zeolit çalışmaları

#### 6.1.1.1 Tek bileşenli sistemde adsorpsiyon çalışmaları

##### 6.1.1.1.1 Sadece bakır (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları

###### 6.1.1.1.1.1 Başlangıç pH'ının etkisi

Ortam pH'ı ağır metal iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Şekil 6.1'den bakır (II) iyonlarının zeolite adsorpsiyonunda başlangıç pH'ındaki artış ile adsorpsiyonlanan çözelti derişiminin arttığı ve pH 5.0 değerinde adsorplanan derişimin maksimum değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 5.0 değerinden sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür.

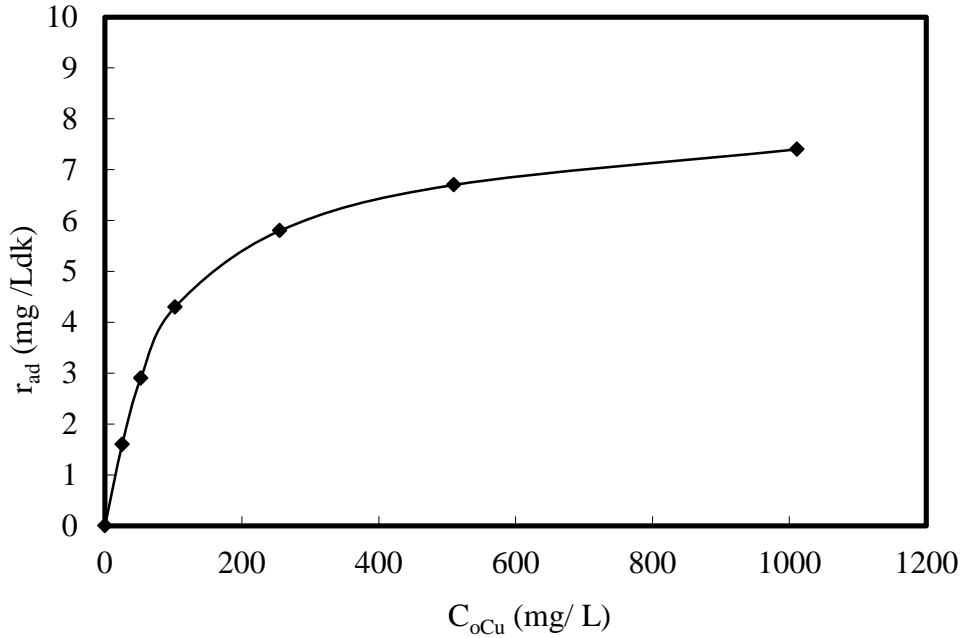


Şekil 6.1. Zeolit için bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının çözeltide adsorplanan derişime etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

### 6.1.1.1.2 Başlangıç bakır (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

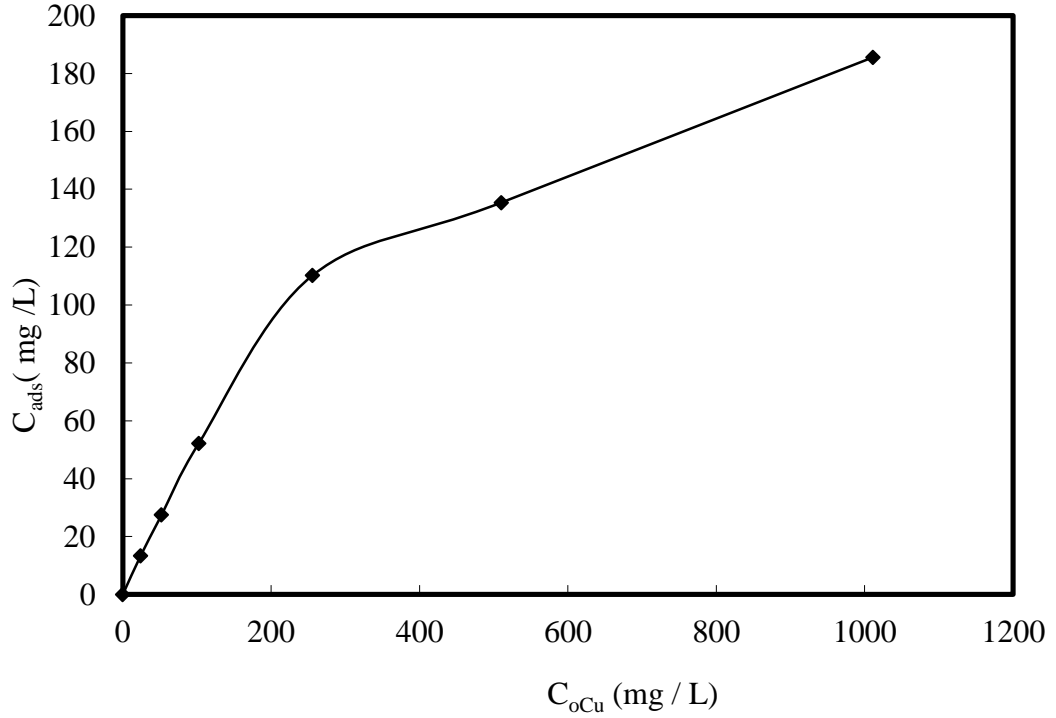
Şekil 6.2'den pH 5.0 değerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç bakır (II) derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerlerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görülmektedir.

Şekil 6.3'den pH 5.0 değerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç bakır (II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 250 ppm 'den sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür ancak yürütücü kuvvet olan derişim miktarı artırıldığı için adsorplama işlemi devam etmiştir.



Şekil 6.2. Zeolit için pH 5.0 da başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

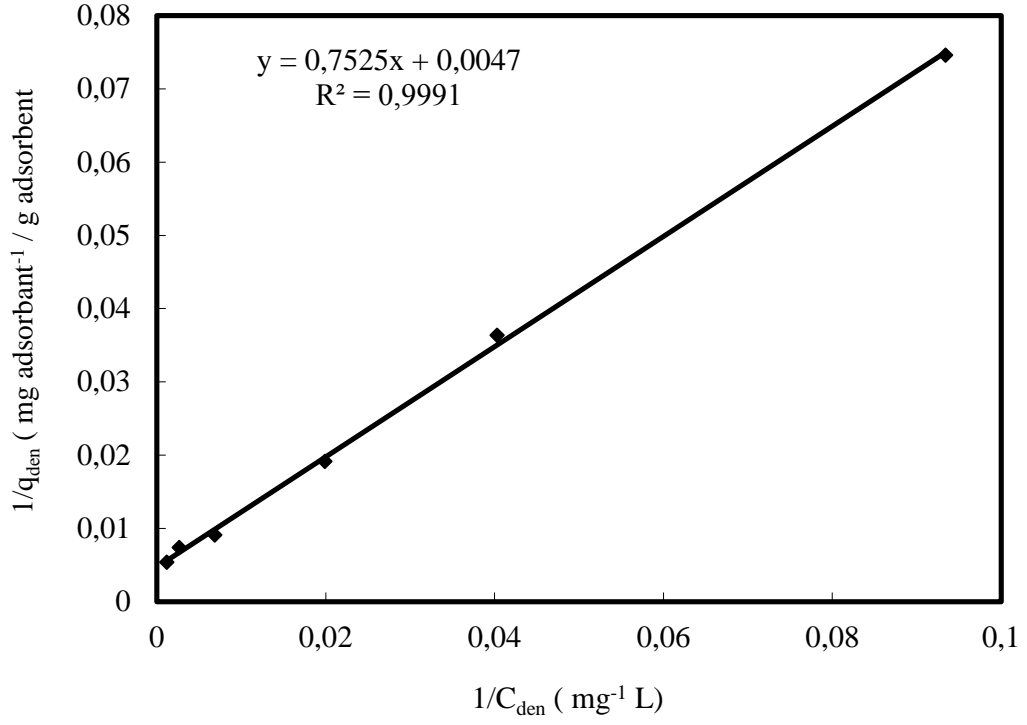




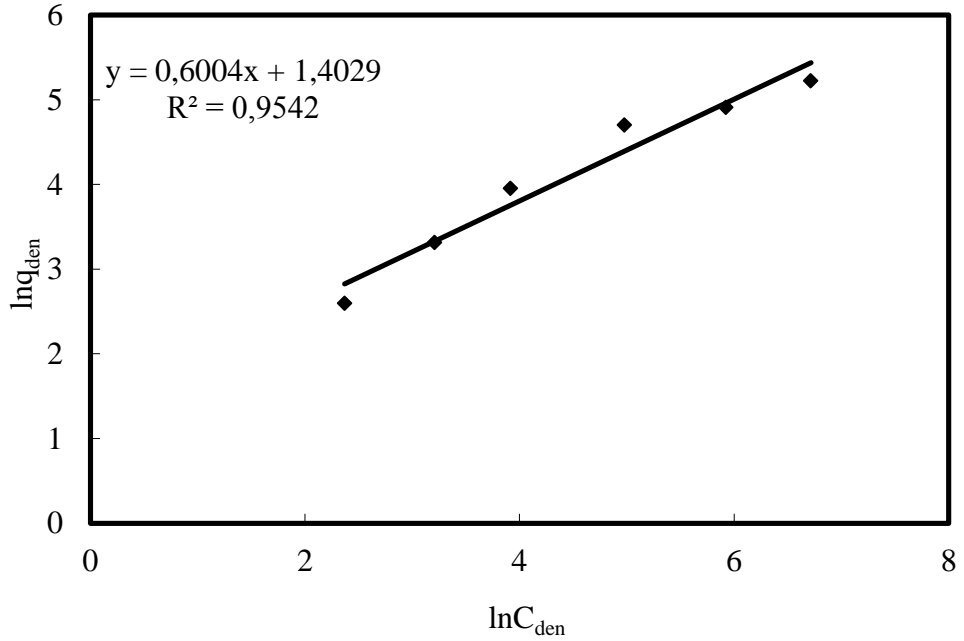
**Şekil 6.3. Zeolit için pH 5.0 da başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

#### **6.1.1.1.3 Bakır (II) iyonu için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması**

Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te, Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermeleri, Çizelge 6.1'de ise bu izotermelerden yararlanarak aynı pH'larda bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri sunulmuştur. Çizelge 6.1'den zeolite bakır (II) adsorpsiyonunda çalışma pH 'ının oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 5.0 değerinde adsorbentın adsorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 6.4. Bakır (II) iyonları için pH 5.0'te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T: 20 °C)



Şekil 6.5. Bakır (II) iyonları için pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T: 20 °C)

**Çizelge 6.1. Bakır (II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri (20 °C)**

Langmuir		Freundlich	
$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b (L/mg)	$K_F$	n
212,766	0,00625	4,06698	1,66556

Zeolitin üzerine bakır (II) iyonunu farklı sıcaklıklarda adsorplama deneyleri sonucunda çizilen Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait sabitler çizelge 6.2 de verilmiştir. Çizelge 6.2 de görüldüğü gibi artan sıcaklık değerleri ile Langmuir sabitlerinden  $Q^0$  ve b değerlerinin Freundlich sabiti  $K_F$  değeri artmaktadır. Yani artan sıcaklıkla beraber adsorbent ile adsorbant arasındaki çekim gücü artmış ve adsorbentin adsorplama kapasitesinin arttığı görülmüştür

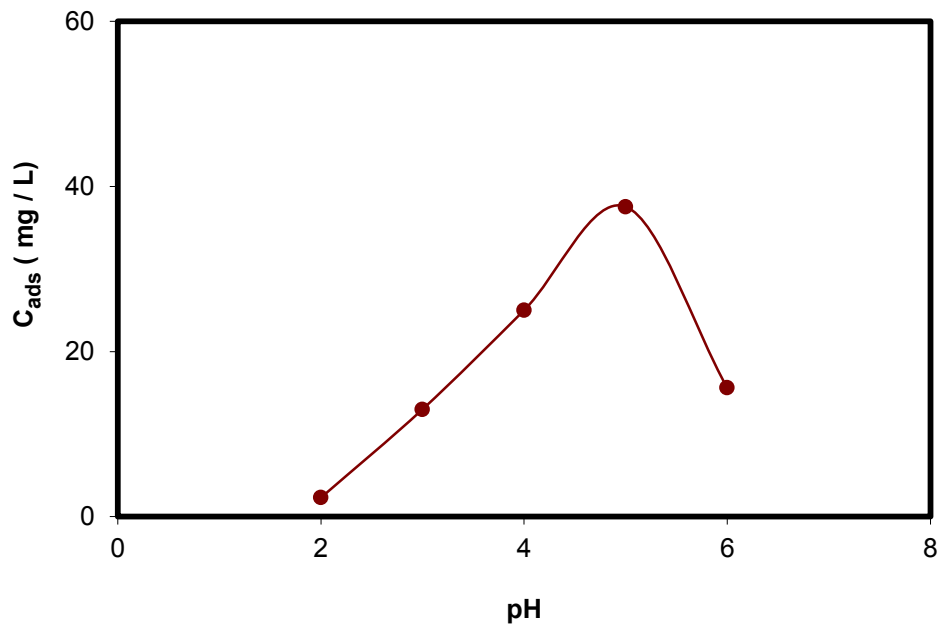
**Çizelge 6.2. Farklı sıcaklıklardaki Bakır (II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri**

Sıcaklık (C)	Langmuir		Freundlich	
	$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b (L/mg)	$K_F$	n
20	212,766	0,00625	4,06698	1,66556
25	227,273	0,00631	4,19377	1,63339
30	250	0,0064	4,58367	1,62022
35	270,27	0,00805	6,12207	1,68976

### 6.1.1.1.1 Sadece nikel (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları

#### 6.1.1.1.2.1 Başlangıç pH 'ının etkisi

Şekil 6.6'dan nikel (II) iyonlarının Zeolite adsorpsiyonunda başlangıç pH'ındaki artışın adsorplanan maddenin derişiminin artırdığı ve pH 5.0 değerinde maksimum adsorplama derişiminin olduğu görülmüştür. pH 5.0 değerinden sonra adsorplanan maddenin derişiminde azalma görülmüştür.

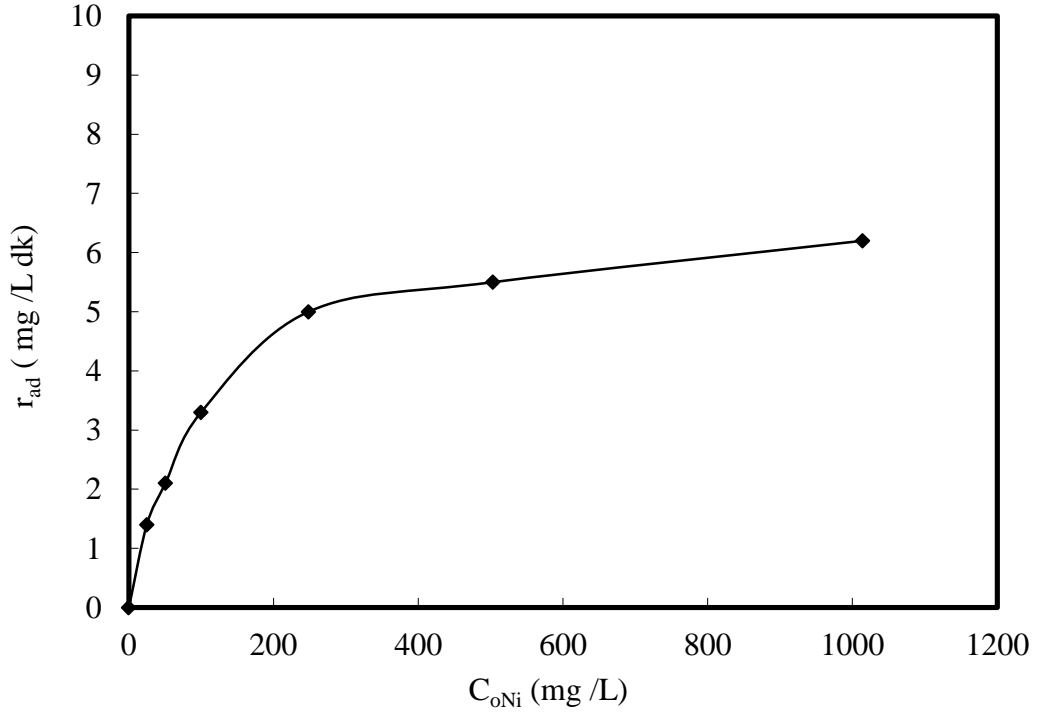


Şekil 6.6. Zeolit için nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının çözeltiden adsorplanan derişim üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

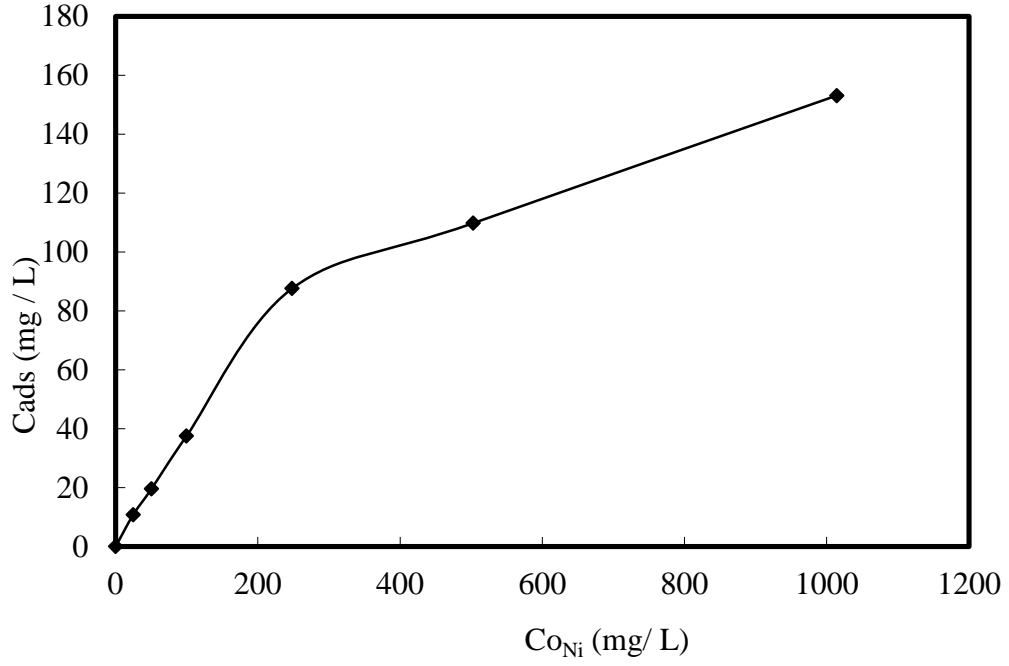
#### 6.1.1.1.2.2 Başlangıç Nikel (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

Şekil 6.7'den pH 5.0 değerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç nikel (II) derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerlerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görülmektedir.

Şekil 6.8'den pH 5.0 değerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç nikel( II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarında arttığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 250 ppm 'den sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür ancak yürütücü kuvvet olan derişim miktarı artırıldığı için adsorplama işlemi devam etmiştir.



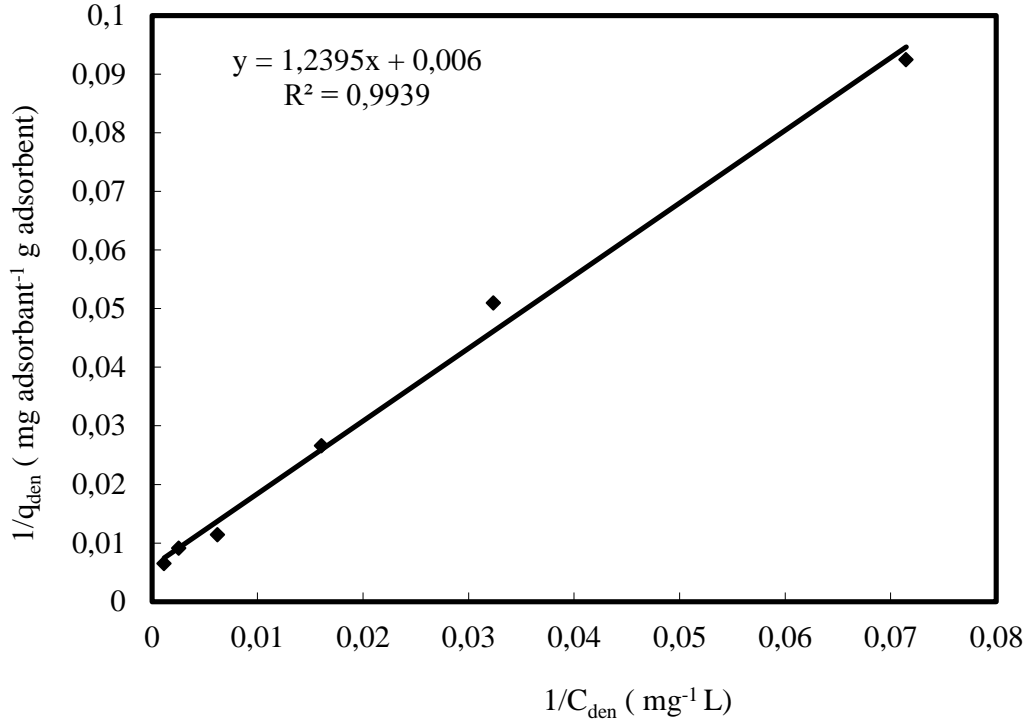
Şekil 6.7. Zeolit için pH 5.0'te başlangıç nikel (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)



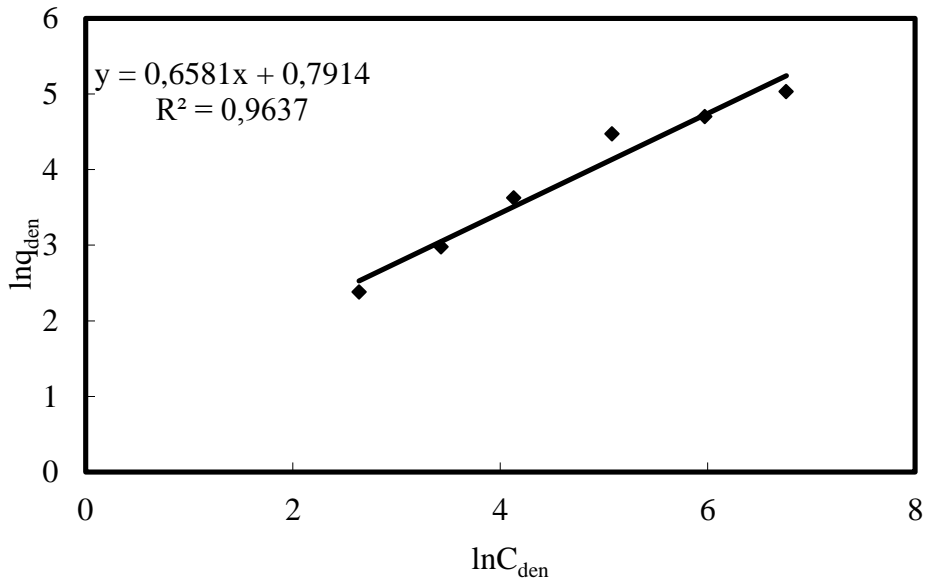
**Şekil 6.8. Zeolit için pH 5.0 da başlangıç Nikel (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

### **6.1.1.1.2.3 Nikel (II) iyonu için adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması**

Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da, Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermeleri, Çizelge 6.2'de ise bu izotermelerden yararlanarak aynı pH'larda bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri sunulmuştur. Çizelge 6.2'den zeolite nikel (II) adsorpsiyonunda çalışma pH'ının oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 5.0 değerinde adsorbentin adsorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir.



**Şekil 6.9.** Nikel (II) iyonları için pH 5.0'te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T :20 C)



**Şekil 6.10.** Nikel (II) iyonları için pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T: 20 °C)

**Çizelge 6.3. Nikel (II) Adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri ( T:20 °C)**

Langmuir		Freundlich	
$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b (L/mg)	$K_F$	n
166,667	0,00484	2,20648	1,51953

Zeolitin üzerine nikel (II) iyonunu farklı sıcaklıklarda adsorplama deneyleri sonucunda çizilen Langmuir ve Freundlich izotermelerine ait sabitler çizelge 6.2 de verilmiştir. Çizelge 6.4 de görüldüğü gibi artan sıcaklık değerleri ile Langmuir sabitlerinden  $Q^0$  ve b değerlerinin Freundlich sabiti  $K_F$  değeri artmaktadır. Yani artan sıcaklıkla beraber adsorbent ile adsorbant arasındaki çekim gücü artmış ve adsorbentin adsorplama kapasitesinin arttığı görülmüştür.

**Çizelge 6.4. Farklı sıcaklıklardaki Nikel (II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri**

Sıcaklık (C)	Langmuir		Freundlich	
	$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b(L/mg)	$K_F$	n
20	166,667	0,00484	2,20648	1,51953
25	172,414	0,00511	2,26551	1,48987
30	188,679	0,00564	2,77153	1,51745
35	232,558	0,00596	3,88297	1,59898



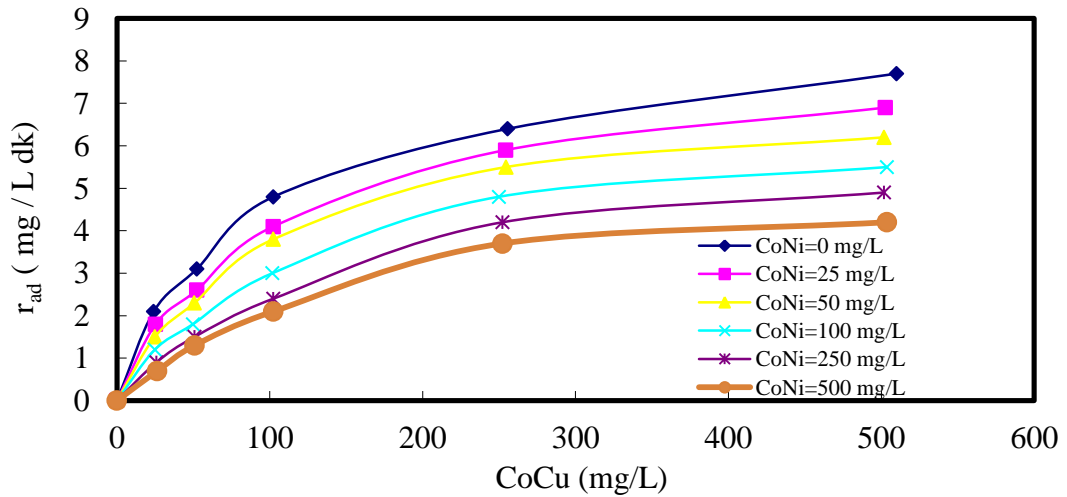
## 6.1.1.2 İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon sistemi

### 6.1.2.2.1 Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının zeolite adsorpsiyonu

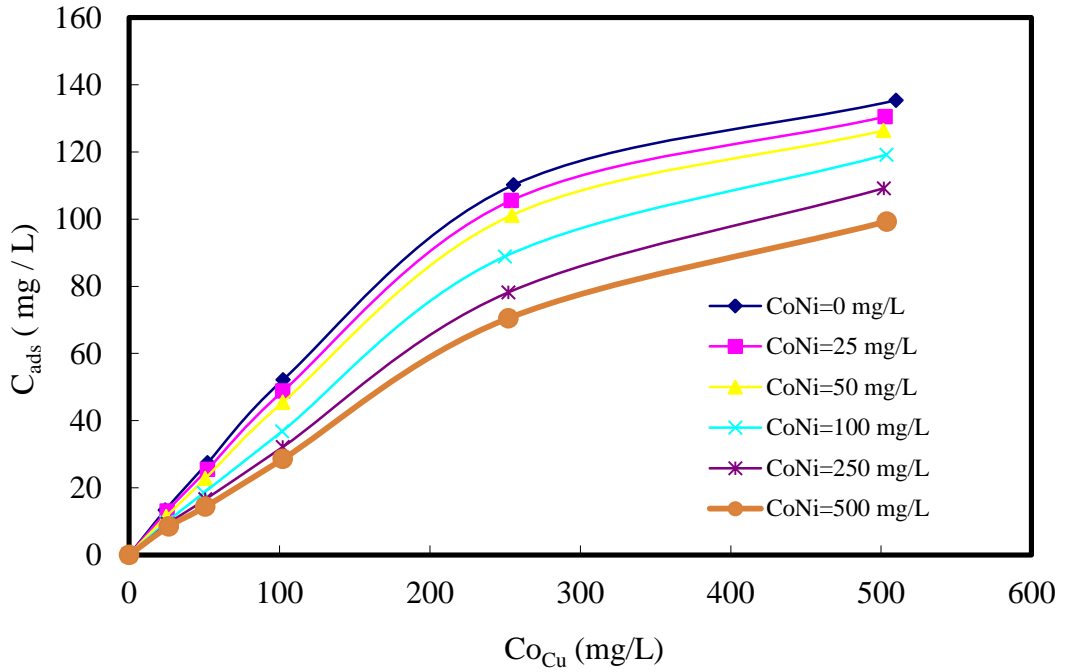
#### 6.1.1.2.1.1 Sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin etkisi

Bakır (II)-Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının zeolite adsorpsiyon çalışmaları, bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 5.0'te yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 25°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç bakır (II) iyon derişimi 25.0-500.0 mg/L aralığında değiştirilirken, 500.0 mg/L'ye kadar değişen nikel(II) iyon derişimi sabit tutulmuş, bakır (II) başlangıç derişiminin adsorpsiyon hızı, dengesi ve bakır (II), nikel (II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon verimleri üzerine etkisi araştırılmış ve tek metal iyonu durumundaki hız ve verimlilik değerleriyle karşılaştırılmıştır.

pH 5.0'te sabit başlangıç nikel (II) iyon derişimlerinde, başlangıç bakır (II) iyon derişimindeki değişimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi şekil 6.11 ve 6.12'da sunulmuştur. şekil 6.11 ve 6.12'dan bakır (II) iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı, ancak nikel (II) iyon derişimindeki artışın bakır (II) adsorpsiyon hızını düşürdüğü gözlenmektedir.



Şekil 6.11. Zeolit için pH 5.0'te sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

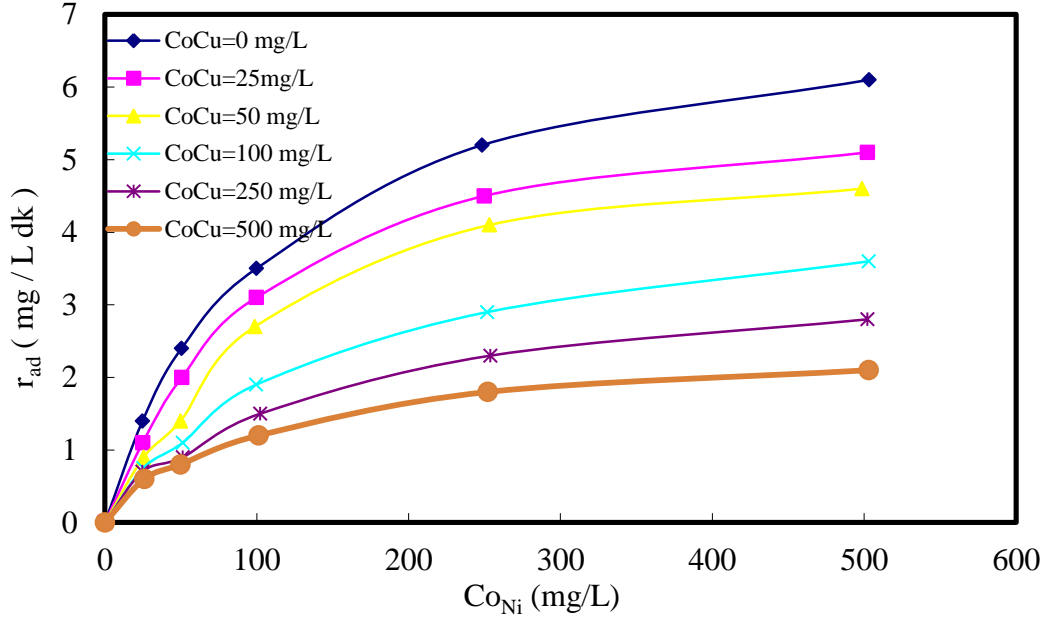


**Şekil 6.12. Zeolite için pH 5.0'te sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır(II) iyon derişiminin adsorplanan bakır (II) derişimi üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

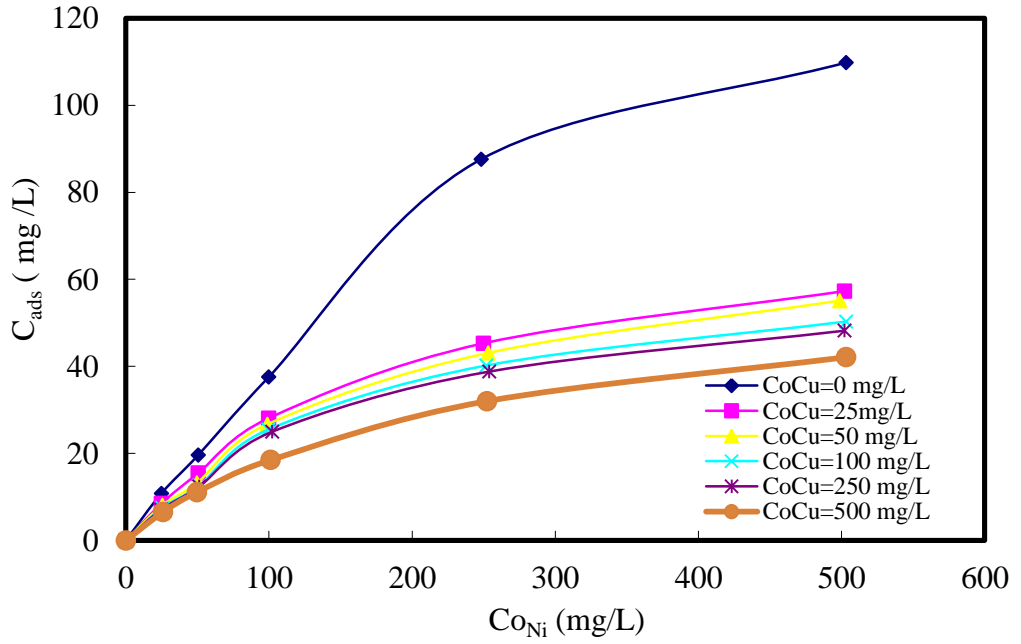
#### **6.1.1.2.1.2 Sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin etkisi**

Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Zeolite adsorpsiyon çalışmaları, bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 5.0'te yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık 25°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç nikel(II) iyon derişimi 25.0-500.0 mg/L aralığında değiştirilirken, 500.0 mg/L'ye kadar değişen bakır (II) iyon derişimi sabit tutulmuş, nikel(II) başlangıç derişiminin adsorpsiyon hızı, dengesi ve nikel (II), bakır (II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

pH 5.0'te sabit başlangıç bakır (II) iyon derişimlerinde, başlangıç nikel (II) iyon derişiminin deki değişimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi Şekil 6.13 ve 6.14'de sunulmuştur. Şekil 6.13 ve 6.14 'den nikel (II) iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı, ancak bakır (II) iyon derişiminin deki artışın nikel (II) adsorpsiyon hızını düşürdüğü gözlenmektedir.



Şekil 6.13. Zeolit için pH 5.0’te sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)



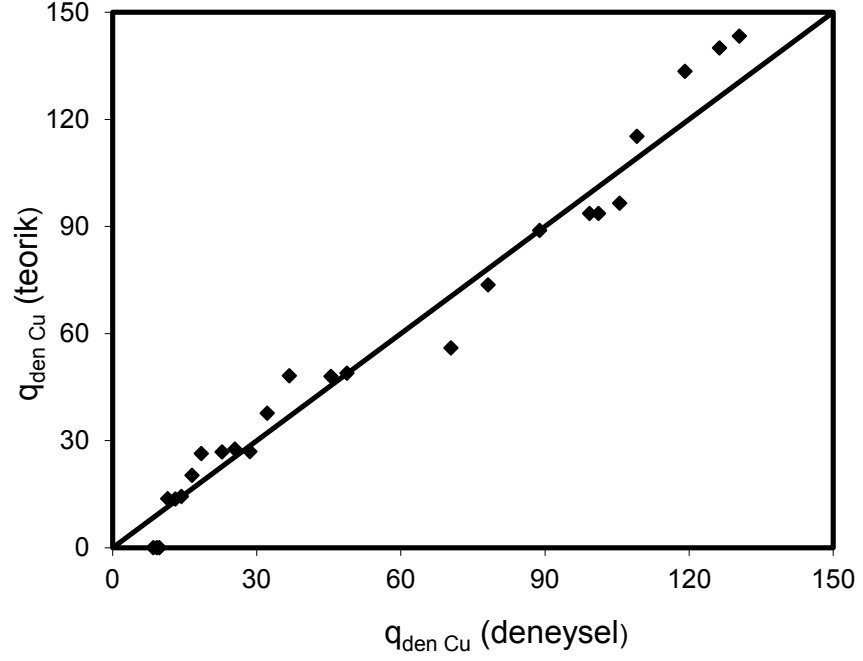
Şekil 6.14. Zeolit için pH 5.0’te sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorplanan nikel (II) derişimi üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

### 6.1.1.2.1.3 Bakır (II) – Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Langmuir adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması

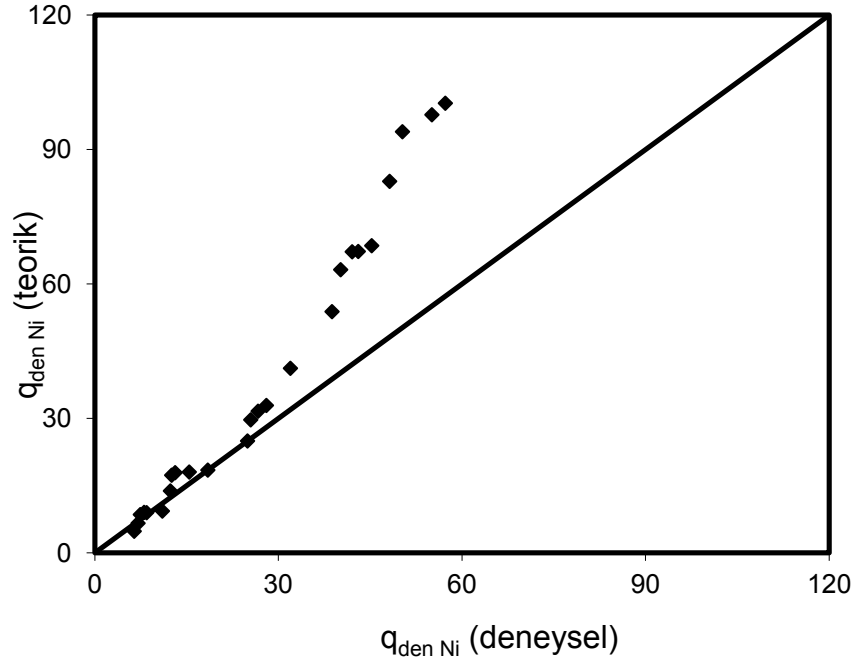
Sabit pH değerinde, bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Zeolite adsorpsiyonunun Eşitlik 2.10'da verilen Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu varsayılarak, her metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri (Şekil 6.15 ve 6.16) ve tek metal iyonu durumunda bulunan  $b$  ve  $Q^0$  değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.(Çizelge 6.5.) Bu değerler kullanılarak teorik  $q_{den}$  değerleri hesaplatılmış, deneysel  $q_{den}$  değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının zeolite adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uyumluluğu araştırılmıştır.

**Çizelge 6.5. Zeolit için bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan  $\alpha$  ,  $\beta$  adsorpsiyon sabitleri, adsorpsiyon entalpi sabiti  $b$ , maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q^0$  ve % hata değerleri**

Langmuir Sabitleri	Bakır (II)	Nikel (II)
$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	212,766	166,6667
$b$ (L/mg)	0,006246	0,004841
$\alpha$	1,03586	1,338194
$\beta$	1,05124	1,720407
% hata	0,895451	1,334985



**Şekil 6.15. Zeolit için bakır (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması**



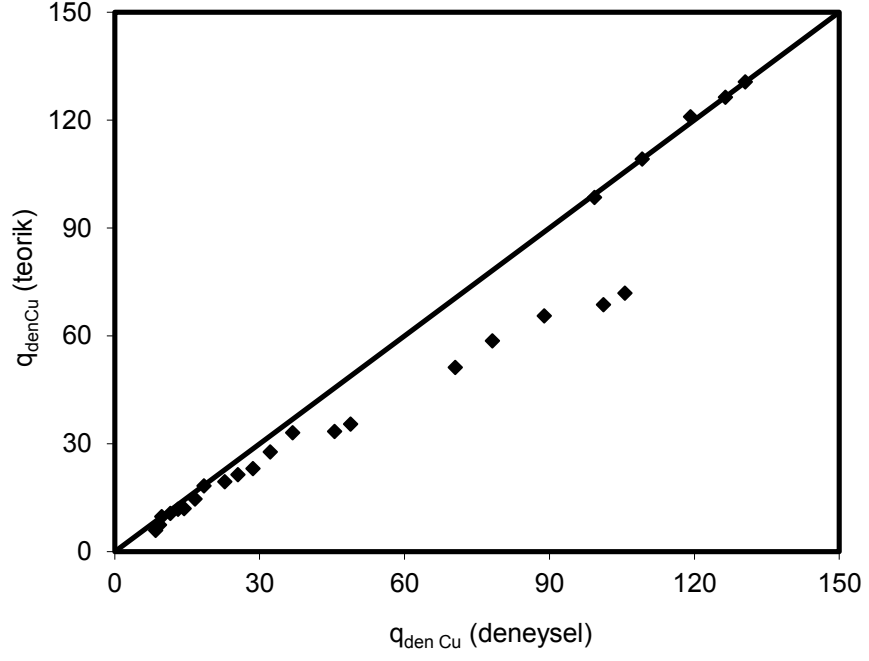
**Şekil 6.16. Zeolit için nikel (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması**

#### 6.1.1.2.1.4 Bakır (II)- Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Freundlich adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması

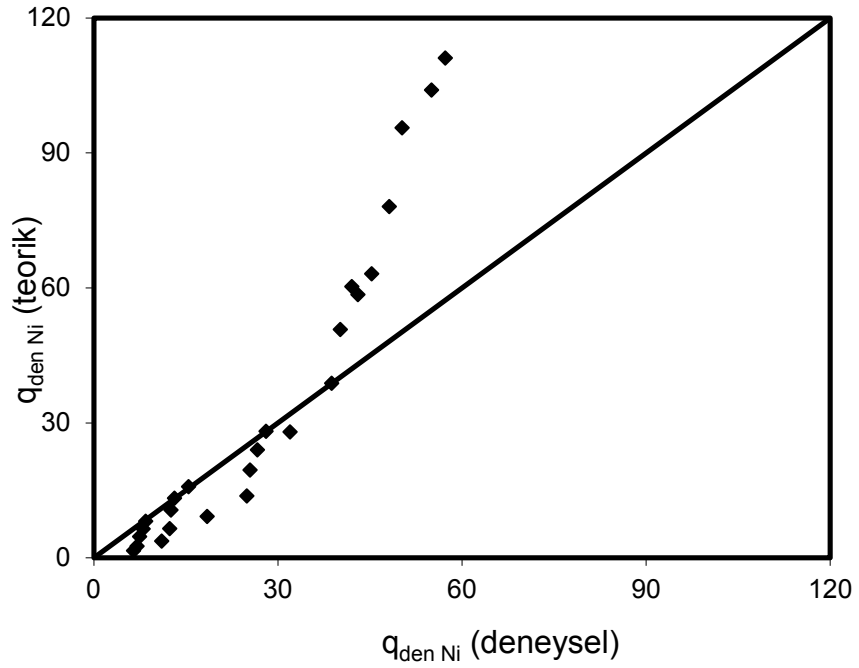
Sabit pH değerinde, bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Zeolite adsorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında Eşitlik 2.11’de verilen Freundlich adsorpsiyon modeline de uyumluluğunu araştırmak ve her metal iyonunun Freundlich adsorpsiyon sabitlerini, deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri (Şekil 6.17 ve Şekil 6.18) ile tek metal iyonu durumunda bulunan  $K_F$  ve  $1/n$  değerlerini kullanarak hesaplamak amacıyla yine aynı bilgisayar programından yararlanılmıştır. Bulunan adsorpsiyon sabitleri Eşitlik 2.11 kullanılarak yine teorik  $q_{den}$  değerleri hesaplatılmış ve deneysel  $q_{den}$  değerleriyle karşılaştırılarak ikili metal iyonu karışımlarının Zeolite adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline uyumluluğu araştırılmıştır (Çizelge 6.6).

**Çizelge 6.6. Zeolit için bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x, y, z adsorpsiyon sabitleri ve %hata değerleri**

<b>Freundlich Sabitleri</b>	<b>Bakır (II)</b>	<b>Nikel (II)</b>
<b>x</b>	<b>0,559869</b>	<b>0,692643</b>
<b>y</b>	<b>0,443928</b>	<b>0,727683</b>
<b>z</b>	<b>0,572842</b>	<b>0,772552</b>
<b>% Hata</b>	<b>14,77326</b>	<b>59,90584</b>



**Şekil 6.17. Zeolit için bakır (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması**



**Şekil 6.18. Zeolit için nikel (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması**

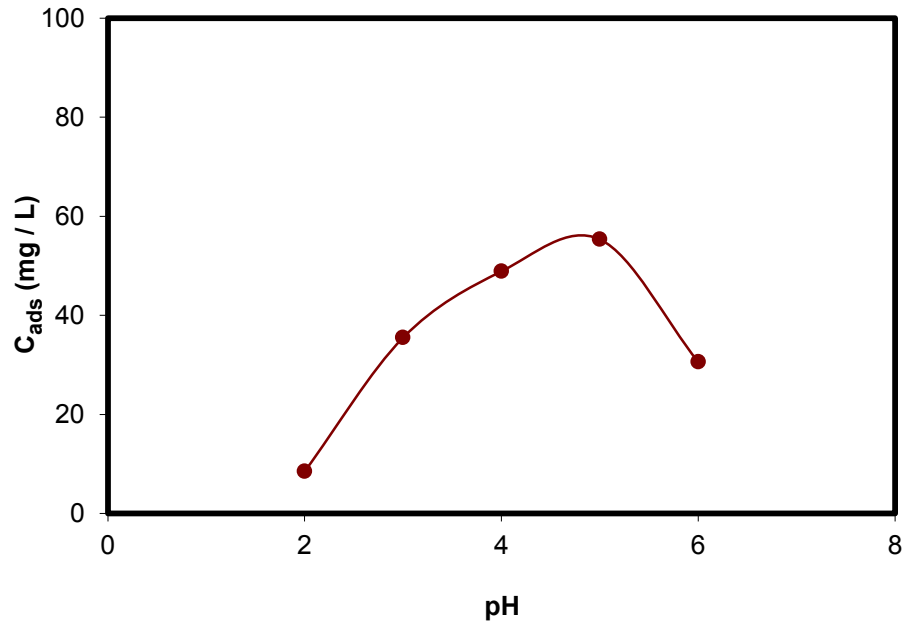
## 6.1.2 Sepiyolit çalışmaları

### 6.1.2.1 Tek bileşenli sistemde adsorpsiyon çalışmaları

#### 6.1.2.1.1 Sadece bakır (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları

##### 6.1.2.1.1.1 Başlangıç pH'nın etkisi

Ortam pH'ı ağır metal iyonlarının sepiyolite adsorpsiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Şekil 6.19'den bakır (II) iyonlarının sepiyolite adsorpsiyonunda başlangıç pH'ındaki artışın adsorpsiyon miktarını artırdığı ve pH 5.0 değerinde maksimum adsorplama miktarı değerinin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.19. sepiyolit için bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

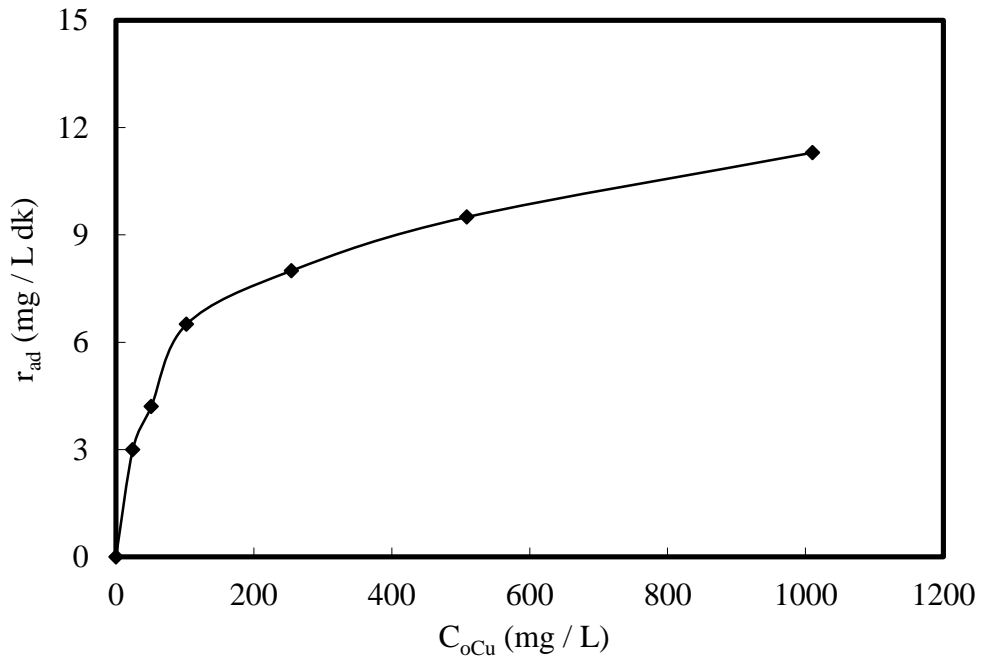
##### 6.1.2.1.1.2 Başlangıç bakır (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

Şekil 6.20'den pH 5.0 değerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç bakır (II) derişimi arttıkça

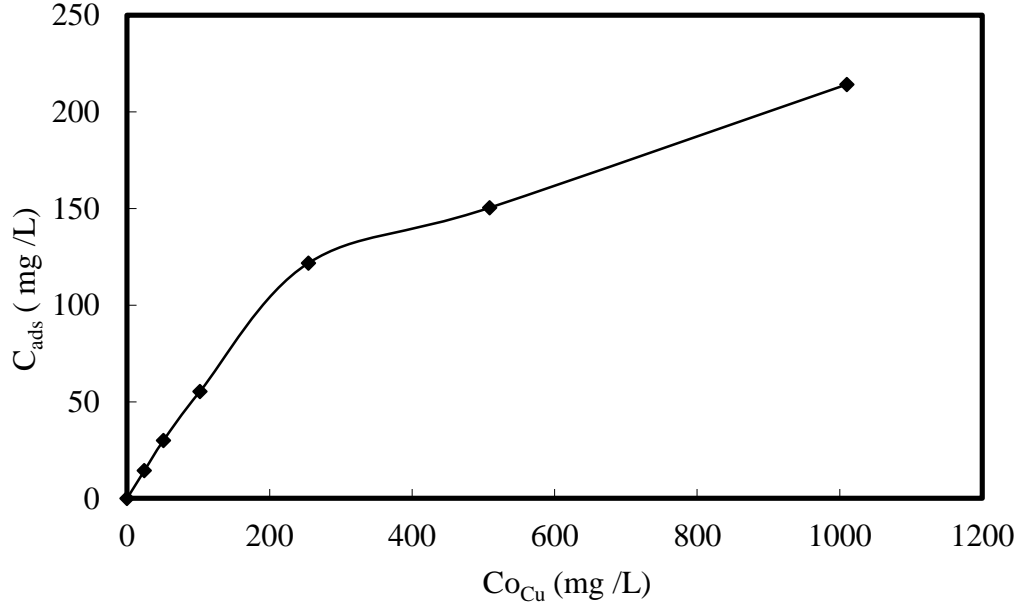


adsorpsiyon hız değerlerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görülmektedir.

Şekil 6.21'den pH 5.0 değerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç bakır (II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarında arttığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 250 ppm den sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür ancak yürütücü kuvvet olan derişim miktarı artırıldığı için adsorplama işlemi devam etmiştir



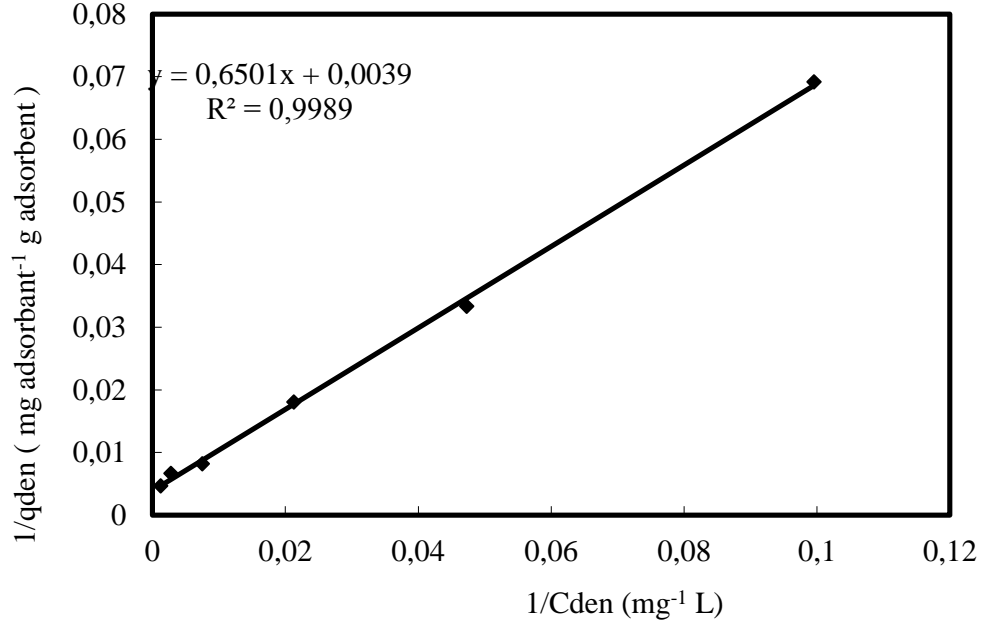
**Şekil 6.20. Sepiyolit için pH 5.0'te başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**



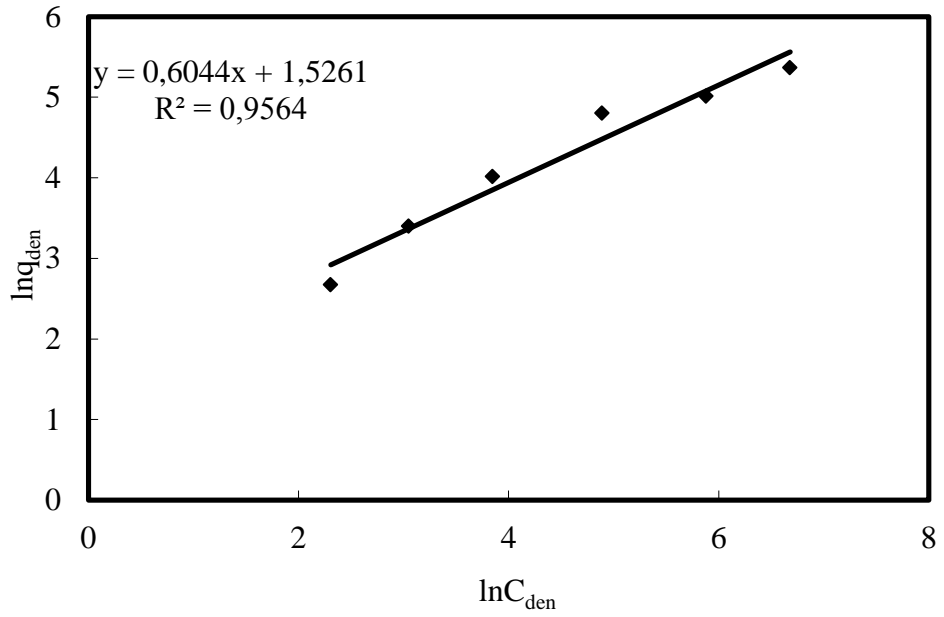
**Şekil 6.21. Sepiyolit için pH 5.0 da başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

#### **6.1.2.1.1.3 Bakır (II) iyonunun adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması**

Şekil 6.22 ve Şekil 6.23'de, Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermeleri, Çizelge 6.7'te ise bu izotermelerden yararlanarak aynı pH'larda bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri sunulmuştur. Çizelge 6.7'ten sepiyolite bakır (II) adsorpsiyonunda çalışma pH'ının oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 5.0 değerinde adsorbentın adsorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir.



**Şekil 6.22. Bakır (II) iyonları için pH 5.0'te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi**



**Şekil 6.23. Bakır (II) iyonları için pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi**

**Çizelge 6.7. Bakır (II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri (T:20 °C)**

Langmuir		Freundlich	
$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b (L/mg)	$K_F$	n
256,41	0,006	4,6002	1,65453

Sepiyolitin üzerine nikel (II) iyonunu farklı sıcaklıklarda adsorplama deneyleri sonucunda çizilen Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait sabitler çizelge 6.8 de verilmiştir. Çizelge 6.8 de görüldüğü gibi artan sıcaklık değerleri ile Langmuir sabitlerinden  $Q^0$  ve b değerlerinin freundlich sabiti  $K_F$  değeri artmaktadır. Yani artan sıcaklıkla beraber adsorbent ile adsorbant arasındaki çekim gücü artmış ve adsorbentin adsorplama kapasitesinin arttığı görülmüştür.

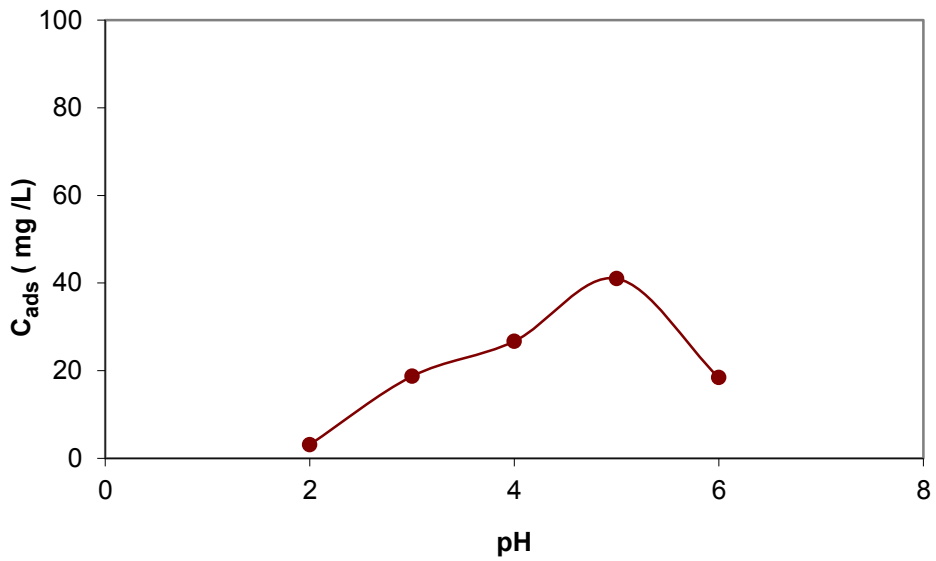
**Çizelge 6.8. Farklı sıcaklıklardaki Bakır (II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri**

Sıcaklık (C)	Langmuir		Freundlich	
	$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b (L/mg)	$K_F$	n
20	256,41	0,006	4,6002	1,65453
25	270,27	0,00632	4,84429	1,62338
30	294,118	0,00798	6,6732	1,70999
35	357,143	0,00768	7,59052	1,70619

### 6.1.2.1.2 Sadece nikel (II) içeren sistemde adsorpsiyon çalışmaları

#### 6.1.2.1.2.1 Başlangıç pH'ının etkisi

Şekil 6.24'den nikel (II) iyonlarının sepiyolite adsorpsiyonunda başlangıç pH'ındaki artışın adsorpsiyon hızını artırdığı ve pH 5.0 değerinde maksimum adsorpsiyon miktarının değerinin elde edildiği görülmektedir. pH 5.0 değerinden sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür.

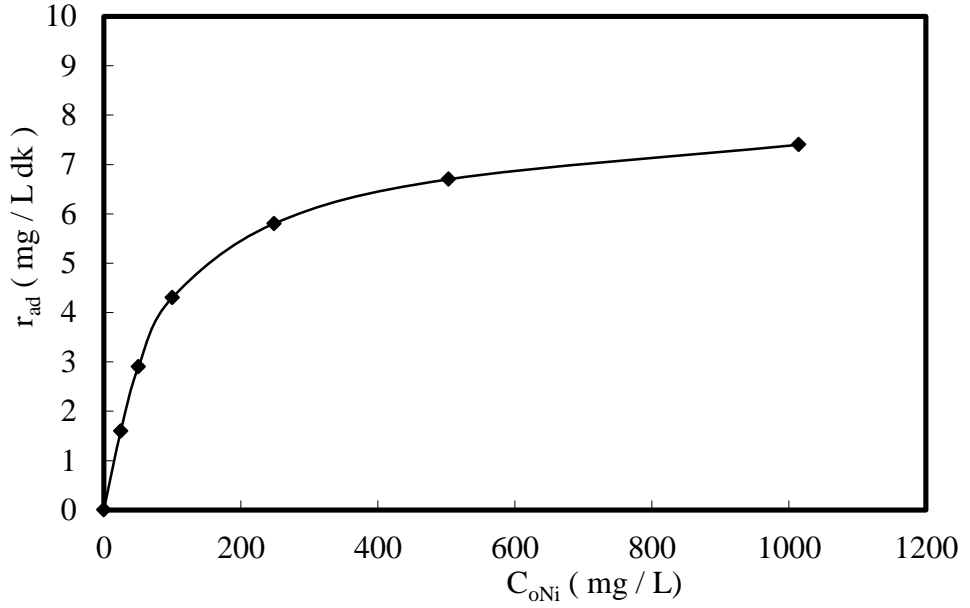


Şekil 6.24 Sepiyolit için nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

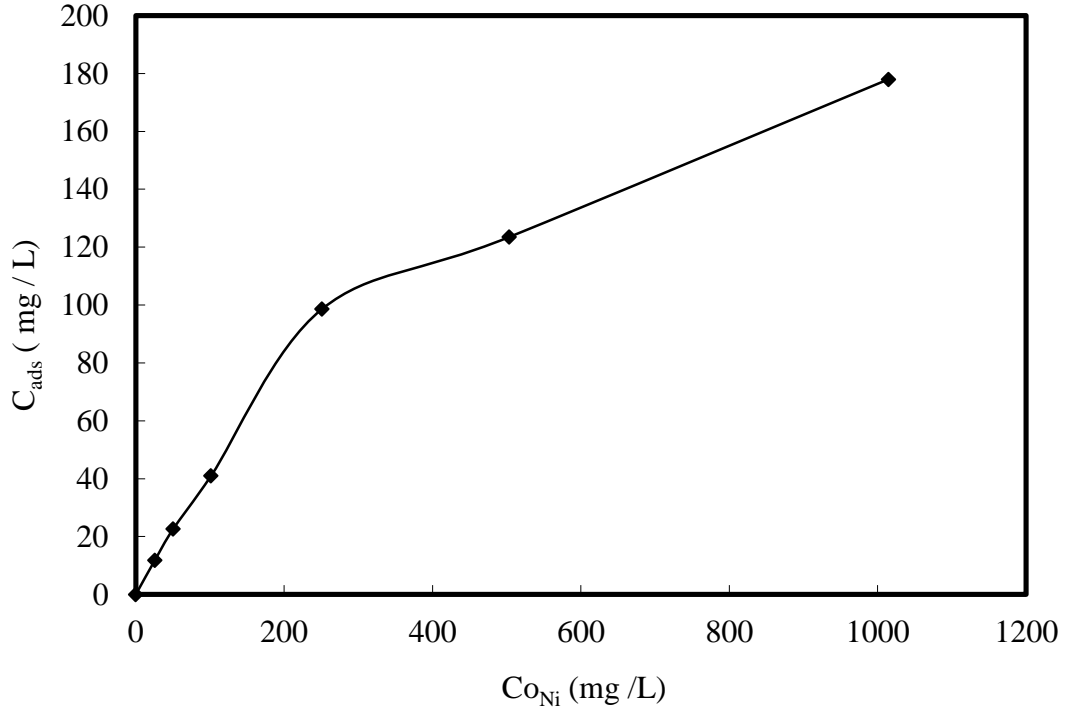
#### 6.1.2.1.2.2 Başlangıç Nikel (II) iyon derişiminin reaksiyon hızına ve adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi

Şekil 6.25'den pH 5.0 değerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç nikel (II) derişimi arttıkça adsorpsiyon hız değerlerinin arttığı ve belli bir derişimden sonra sabit kaldığı görülmektedir.

Şekil 6.26'dan pH 5.0 değerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde, genel olarak başlangıç nikel (II) derişimi arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 250 ppm'den sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür ancak yürütücü kuvvet olan derişim miktarı artırıldığı için adsorplama işlemi devam etmiştir



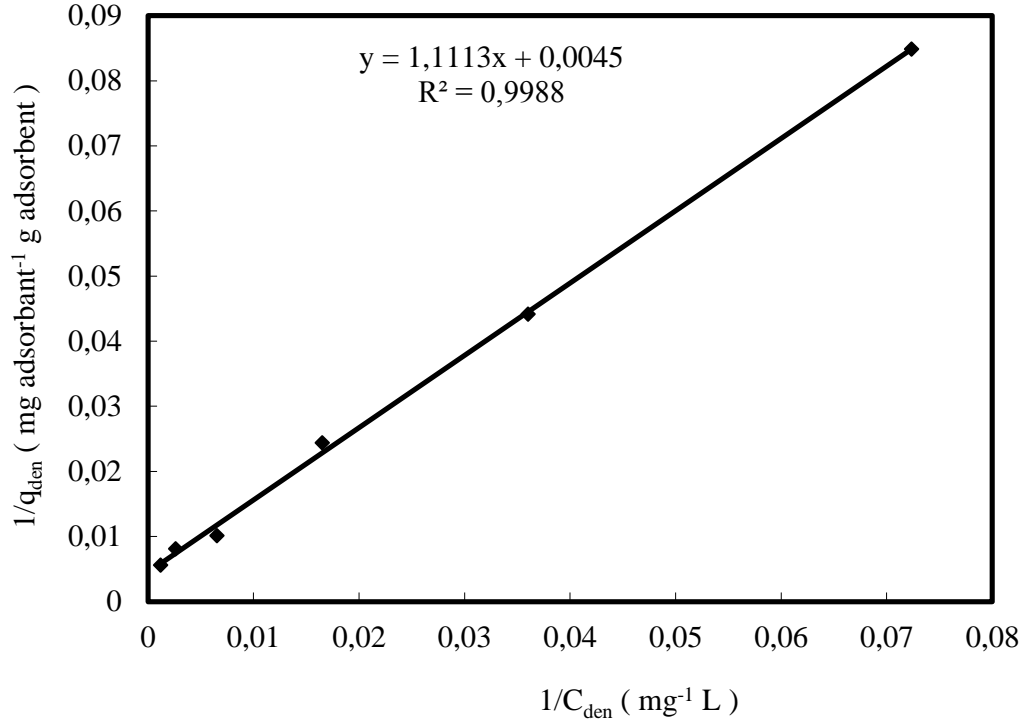
Şekil 6.25. Sepiyolit için pH 5.0'te başlangıç nikel (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)



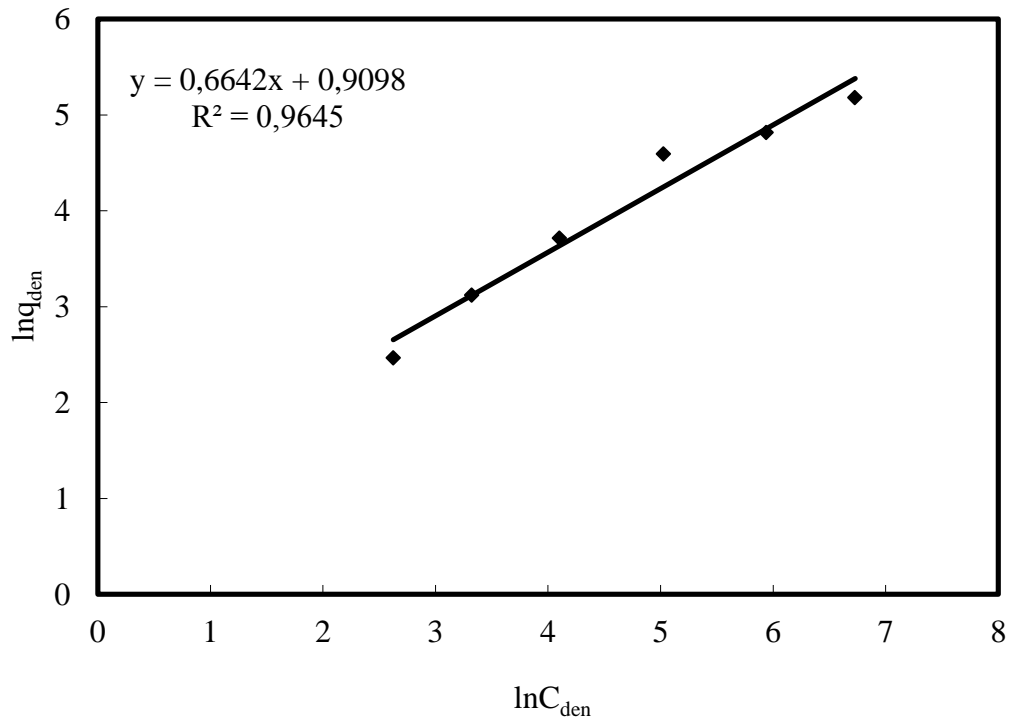
**Şekil 6.26. Sepiyolit için pH 5.0'te başlangıç nikel (II) iyon derişiminin adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

#### **6.1.2.1.2.3 Nikel (II) iyonunun adsorpsiyon izotermlerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon sabitlerinin hesaplanması**

Şekil 6.27 ve Şekil 6.28'de, Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermleri, Çizelge 6.9'da ise bu izotermlerden yararlanarak aynı pH'larda bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri sunulmuştur. Çizelge 6.9'dan sepiyolite nikel (II) adsorpsiyonunda çalışma pH'ının oldukça önemli bir parametre olduğu ve elde edilen adsorpsiyon sabitlerinden, pH 5.0 değerinde adsorbentin adsorplama hızının ve kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir.



**Şekil 6.27. Nikel (II) iyonları için pH 5.0'te Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ( T:20 C )**



**Şekil 6.28. Nikel (II) iyonları için pH 4.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi**



**Çizelge 6.9. Nikel (II) adsorpsiyonunda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri ( T : 20 °C )**

Langmuir		Freundlich	
$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b (L/mg)	$K_F$	n
222,222	0,00404	2,48383	1,50557

Sepiyolitin üzerine nikel (II) iyonunu farklı sıcaklıklarda adsorplama deneyleri sonucunda çizilen Langmuir ve Freundlich izotermelerine ait sabitler çizelge 6.10 de verilmiştir. Çizelge 6.10 de görüldüğü gibi artan sıcaklık değerleri ile Langmuir sabitlerinden  $Q^0$  ve b değerlerinin Freundlich sabiti  $K_F$  değeri artmaktadır. Yani artan sıcaklıkla beraber adsorbent ile adsorbant arasındaki çekim gücü artmış ve adsorbent adsorplama kapasitesinin arttığı görülmüştür.

**Çizelge 6.10. Farklı sıcaklıklardaki Nikel (II) adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden bulunan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri**

Sıcaklık (C)	Langmuir		Freundlich	
	$Q^0$ (mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)	b (L/mg)	$K_F$	n
20	222,222	0,00404	2,48383	1,50557
25	238,095	0,00414	2,56716	1,47623
30	250	0,00471	3,045	1,49388
35	263,158	0,0053	3,51556	1,50693

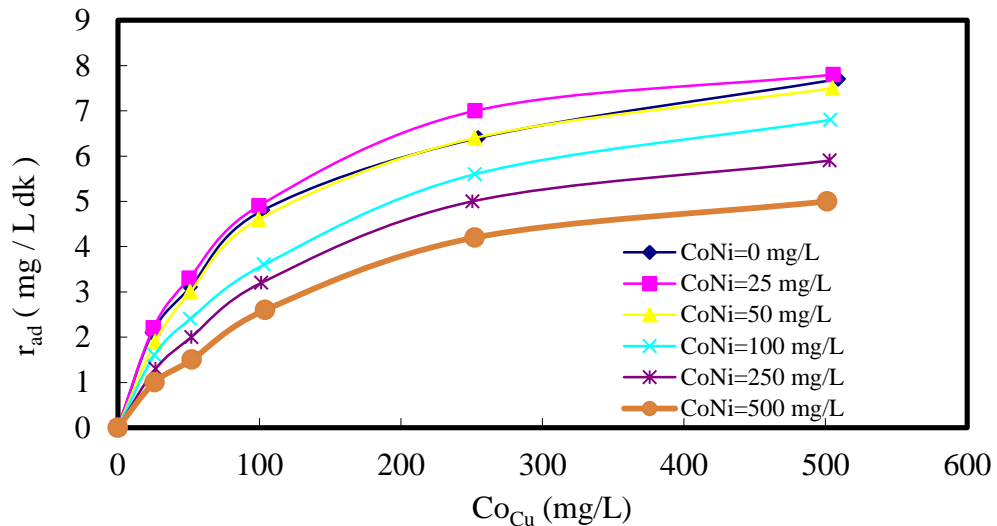
## 6.1.2.2 İki bileşenli sistemlerde adsorpsiyon çalışmaları

### 6.1.2.2.1 Bakır (II) – nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının sepiyolite adsorpsiyonu

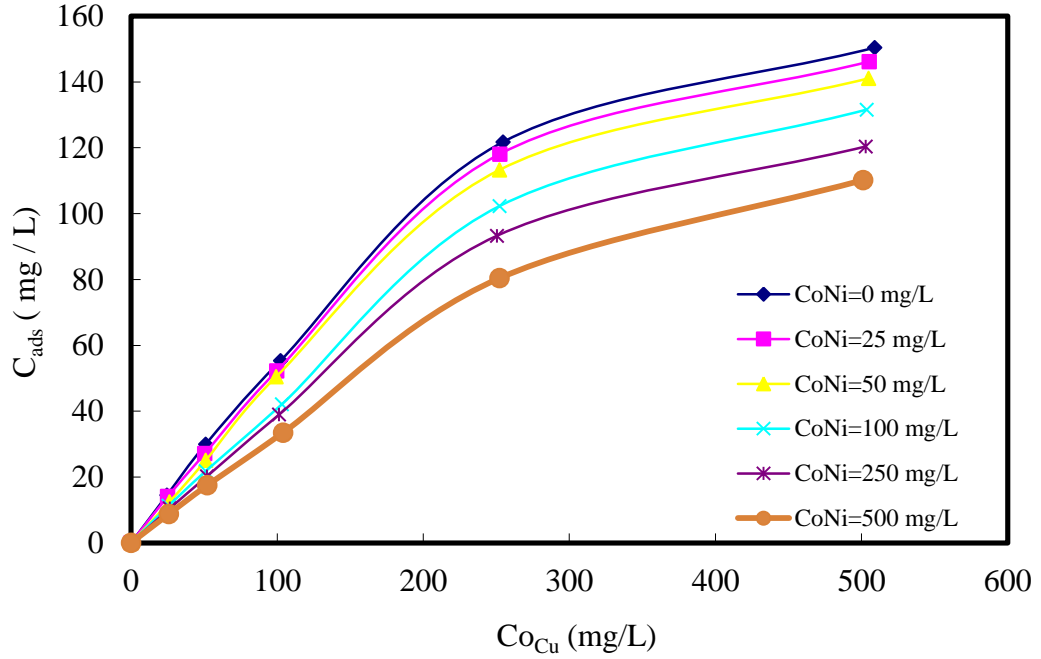
#### 6.1.2.2.1.1 Sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin etkisi

Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Sepiyolite adsorpsiyon çalışmaları, bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 5.0'te yapılmıştır. Sabit pH değerinde yapılan çalışmalarda sıcaklık 25°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç bakır (II) iyon derişimi 25.0-500.0 mg/L aralığında değiştirilirken, 500.0 mg/L'ye kadar değişen nikel (II) iyon derişimi sabit tutulmuş, bakır (II) başlangıç derişiminin adsorpsiyon hızı, dengesi ve bakır (II), nikel (II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

pH 5.0'te sabit başlangıç nikel (II) iyon derişimlerinde, başlangıç bakır (II) iyon derişimindeki değişimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi Şekil 6.29 ve 6.30'da sunulmuştur. Şekil 6.29 ve 6.30'dan bakır (II) iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı, ancak nikel (II) iyon derişimindeki artışın bakır (II) adsorpsiyon hızını düşürdüğü gözlenmektedir.



Şekil 6.29. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır (II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)



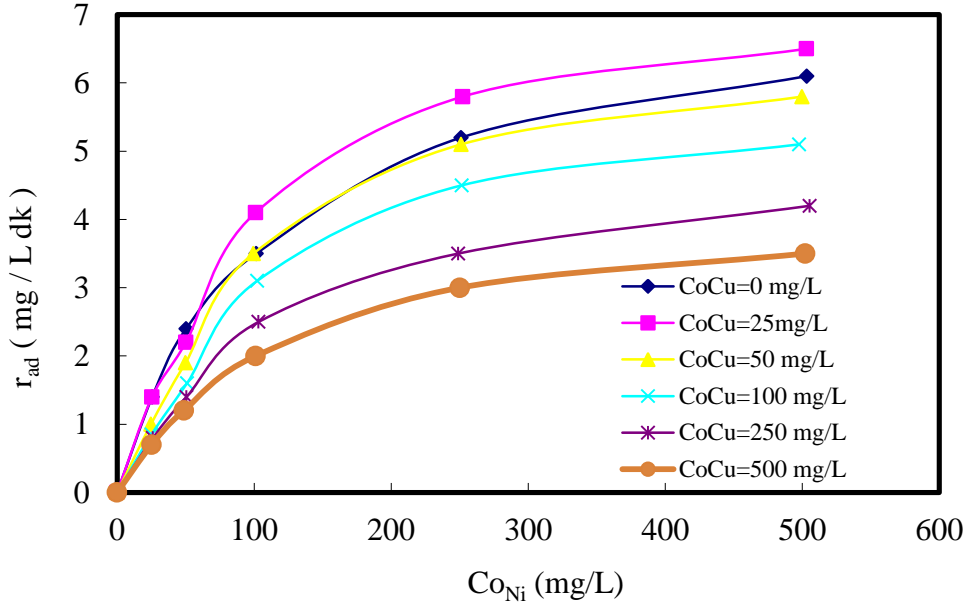
**Şekil 6.30. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit nikel (II) iyon derişimlerinde başlangıç bakır(II) iyon derişiminin adsorplanan bakır (II) derişimi üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

#### **6.1.2.2.1.2 Sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel (II) iyon derişiminin etkisi**

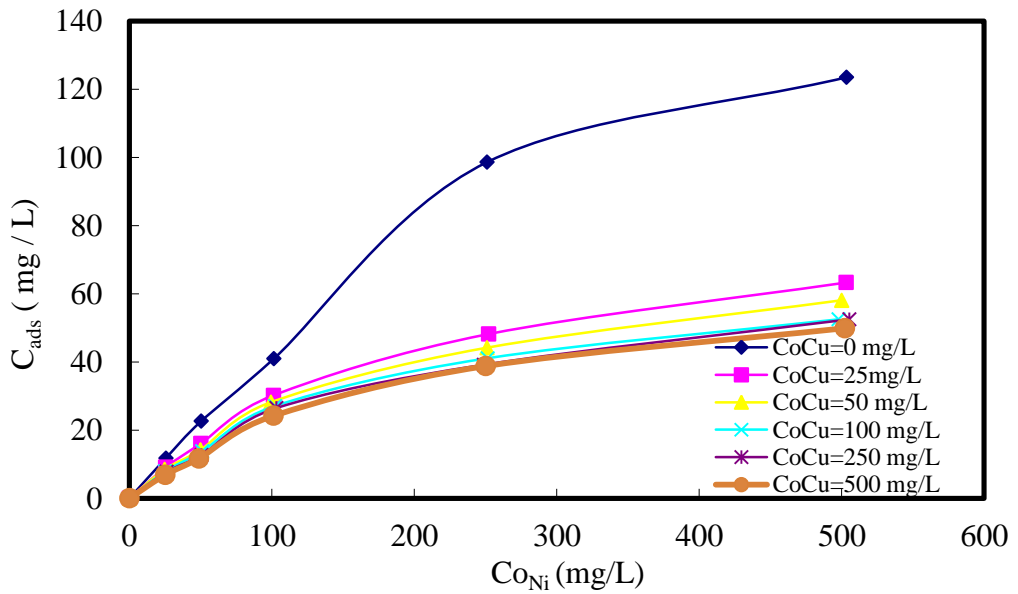
Bakır (II)-Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Sepiyolite adsorpsiyon çalışmaları, bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon gösterdiği pH 5.0'te yapılmıştır. Sabit pH değerinde yapılan çalışmalarda sıcaklık 25°C'de sabit tutularak, her deney seti için başlangıç nikel (II) iyon derişimi 25.0-500.0 mg/L aralığında değiştirilirken, 500.0 mg/L'ye kadar değişen bakır (II) iyon derişimi sabit tutulmuş, nikel (II) başlangıç derişiminin adsorpsiyon hızı, dengesi ve nikel (II), bakır (II) adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

pH 5.0'te sabit başlangıç bakır (II) iyon derişimlerinde, başlangıç nikel (II) iyon derişiminin deki değişimin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi Şekil 6.31 ve 6.32'de sunulmuştur. Şekil 6.31 ve 6.32'den nikel (II) iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı,

ancak bakır (II) iyon derişimindeki artışın nikel (II) adsorpsiyon hızını düşürdüğü gözlenmektedir.



Şekil 6.31. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)



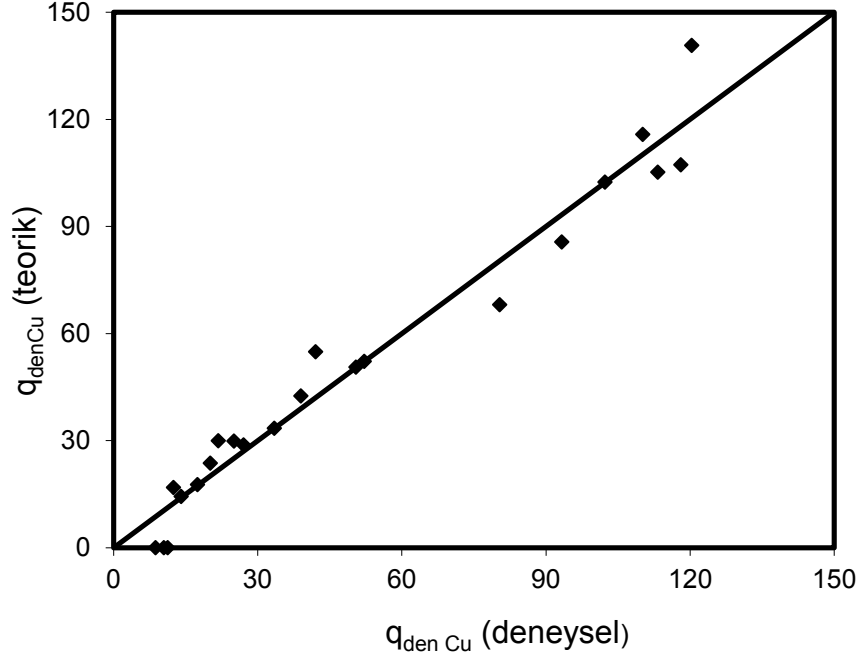
Şekil 6.32. Sepiyolit için pH 5.0'te sabit bakır (II) iyon derişimlerinde başlangıç nikel(II) iyon derişiminin adsorplanan nikel(II) derişimi üzerine etkisi (T: 20°C; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

### 6.1.2.2.1.3 Bakır (II)-Nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Langmuir adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması

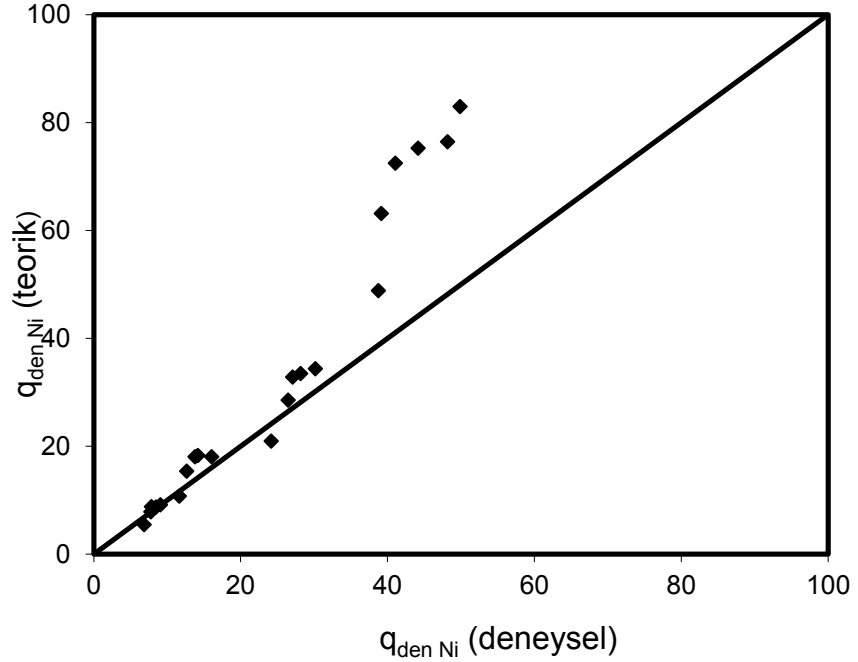
Sabit pH değerinde, bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Sepiyolite adsorpsiyonunun Eşitlik 2.10'da verilen Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu varsayılarak, her metal iyonu için Langmuir adsorpsiyon sabitleri bilgisayarda MS Excel programı yardımıyla, deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri (Şekil 6.33 ve 6.34) ve tek metal iyonu durumunda bulunan  $b$  ve  $Q^0$  değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler kullanılarak teorik  $q_{den}$  değerleri hesaplatılmış, deneysel  $q_{den}$  değerleriyle kıyaslanarak ikili metal iyonu karışımlarının sepiyolite adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uyumluluğu araştırılmıştır (Çizelge 6.11.).

**Çizelge 6.11. Sepiyolit için bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Langmuir eşitliğine göre bulunan  $a$ ,  $b$  adsorpsiyon sabitleri, adsorpsiyon entalpi sabiti  $b$ , maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q^0$  ve %hata değerleri**

<b>Langmuir Sabitleri</b>	<b>Bakır (II)</b>	<b>Nikel (II)</b>
<b><math>Q</math>(mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)</b>	<b>256,4103</b>	<b>222,2222</b>
<b><math>b</math></b>	<b>0,005999</b>	<b>0,004043</b>
<b><math>\alpha</math></b>	<b>1,046329</b>	<b>1,509011</b>
<b><math>\beta</math></b>	<b>1,063169</b>	<b>2,26794</b>
<b>% hata</b>	<b>0,917638</b>	<b>1,531498</b>



**Şekil 6.33. Sepiyolit için bakır (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması**



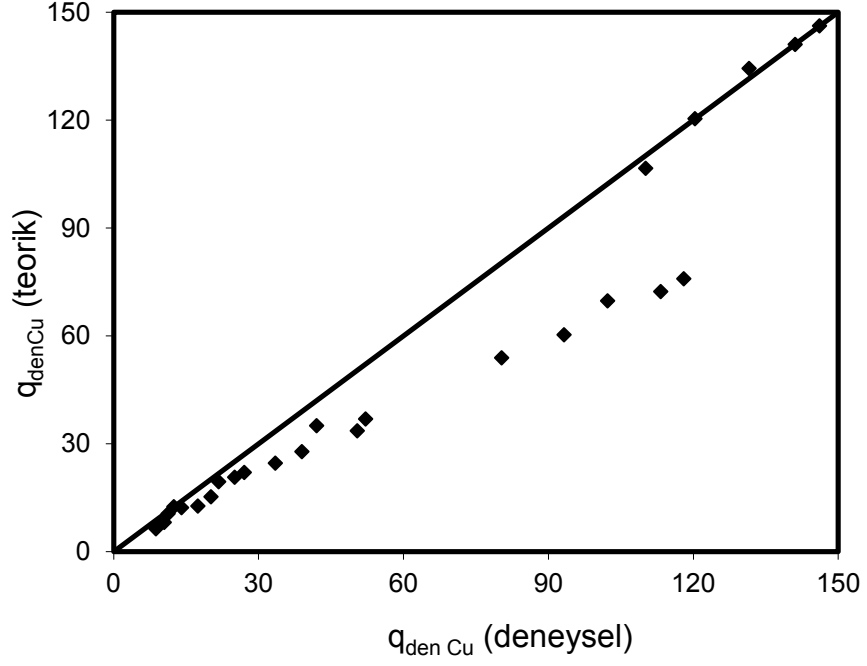
**Şekil 6.34. Sepiyolit için nikel (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Langmuir modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması**

#### 6.1.2.2.1.4 Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarına Freundlich adsorpsiyon eşitliğinin uygulanması eşitlik sabitlerinin bulunması

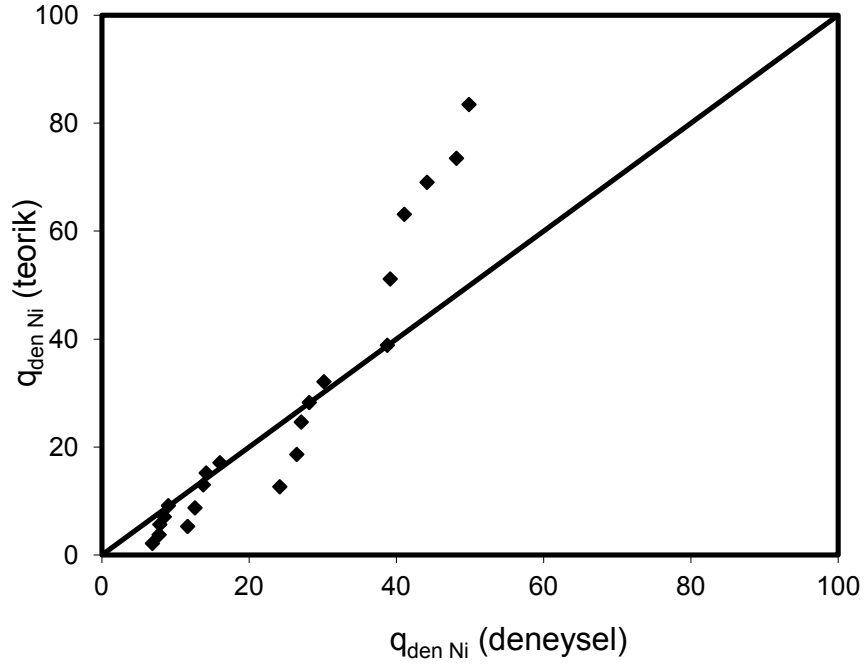
Sabit pH değerinde, bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Sepiyolite adsorpsiyonunun çalışılan derişim aralığında Eşitlik 2.11’de verilen Freundlich adsorpsiyon modeline de uyumluluğunu araştırmak ve her metal iyonunun Freundlich adsorpsiyon sabitlerini, deneysel  $q_{den}$  ve  $C_{den}$  değerleri (Şekil 6.35 ve 6.36) ile tek metal iyonu durumunda bulunan  $K_F$  ve  $1/n$  değerlerini kullanarak hesaplamak amacıyla yine aynı bilgisayar programından yararlanılmıştır. Bulunan adsorpsiyon sabitleri Eşitlik 2.11’de kullanılarak yine teorik  $q_{den}$  değerleri hesaplatılmış ve deneysel  $q_{den}$  değerleriyle karşılaştırılarak ikili metal iyonu karışımlarının Sepiyolite adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline de uyumluluğu araştırılmıştır (Çizelge 6.12.).

**Çizelge 6.12. Sepiyolit için bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımında iki bileşenli sistemler için türetilmiş Freundlich eşitliğine göre bulunan x, y, z adsorpsiyon sabitleri ve %hata değerleri**

Freundlich Sabitleri	Bakır (II)	Nikel (II)
x	0,527693	0,721364
y	0,445861	1,153493
z	0,561256	0,661857
% Hata	0,769814	2,637669



**Şekil 6.35.** Sepiyolit için bakır (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması



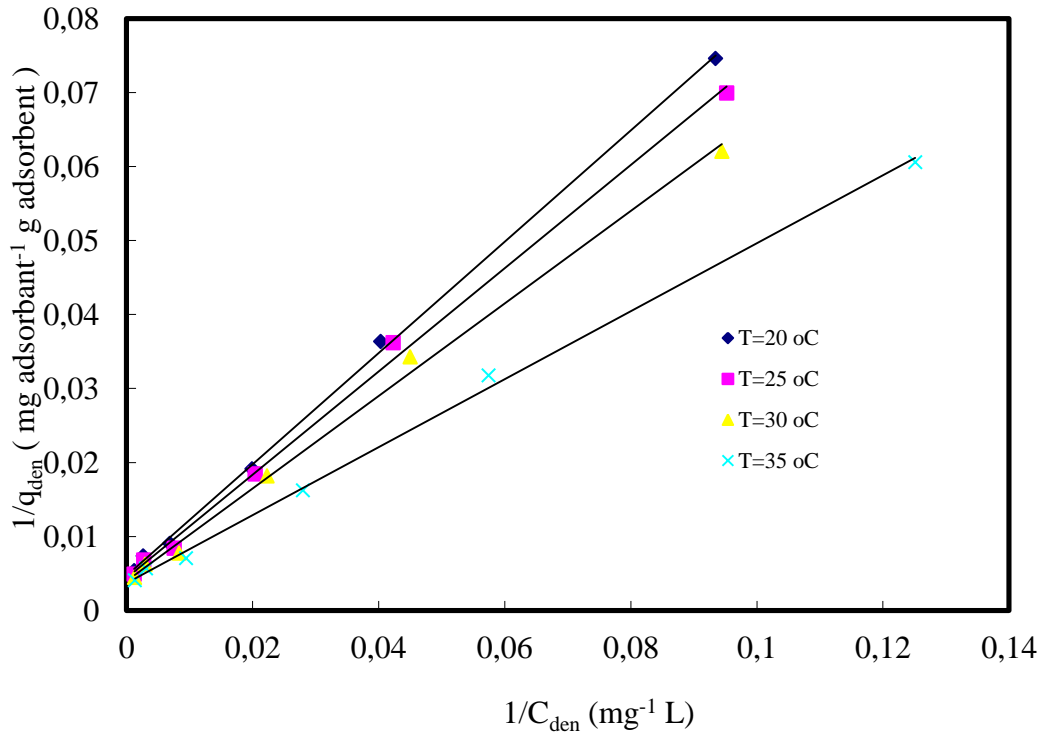
**Şekil 6.36.** Sepiyolit için nikel (II) adsorpsiyonunda deneysel ve ikili Freundlich modeline göre bulunan teorik  $q_{den}$  değerlerinin  $45^\circ$  doğrusu üzerinde karşılaştırılması



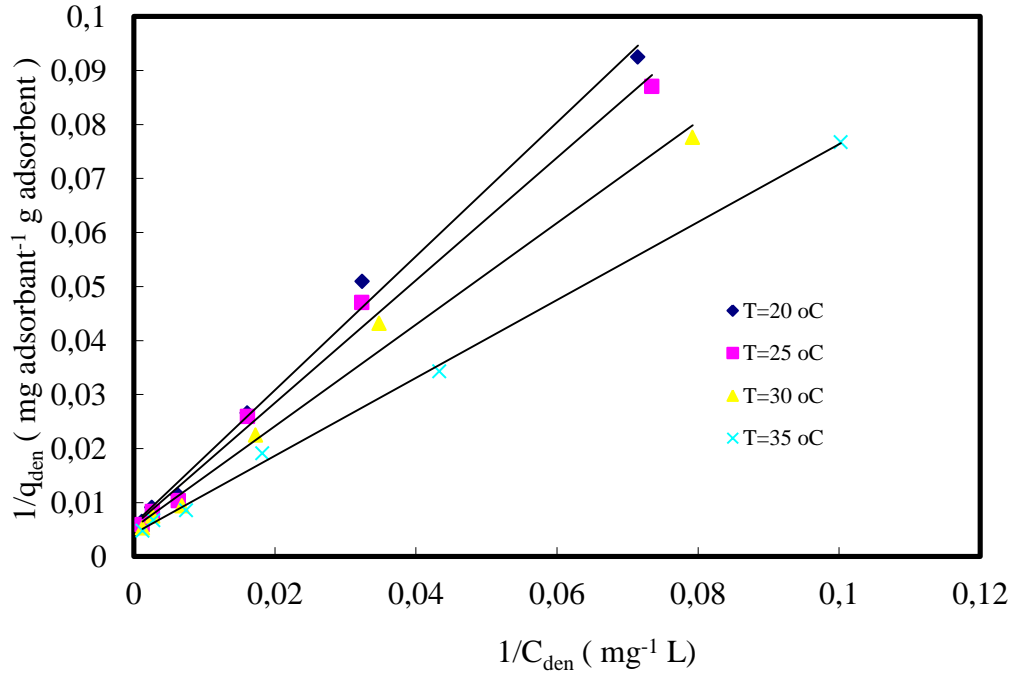
## 6.2 Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi

### 6.2.1 Zeolitle tekli bakır (II) ve nikel (II) iyon çalışmaları

Bakır (II) ve nikel (II) iyonları için Langmuir-sıcaklık izotermi Şekil 6.37 ve Şekil 6.38'deki gibidir. Şekillerden iki iyon için de maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 35° C'deki yüksek adsorbent yüzey derişimlerinde yüksek  $q_{eq}$  değerlerinin izoterm eğimini düşürdüğü, daha düşük sıcaklıklarda ise adsorpsiyon veriminin azalmasıyla eğim değerlerinin arttığı görülmektedir. İzotermlerden düşük sıcaklıklarda dengede adsorplanmadan kalan iyon derişiminin yüksek sıcaklık değerlerinden büyük ve adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha istekli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.37. Zeolit için bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermi ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).



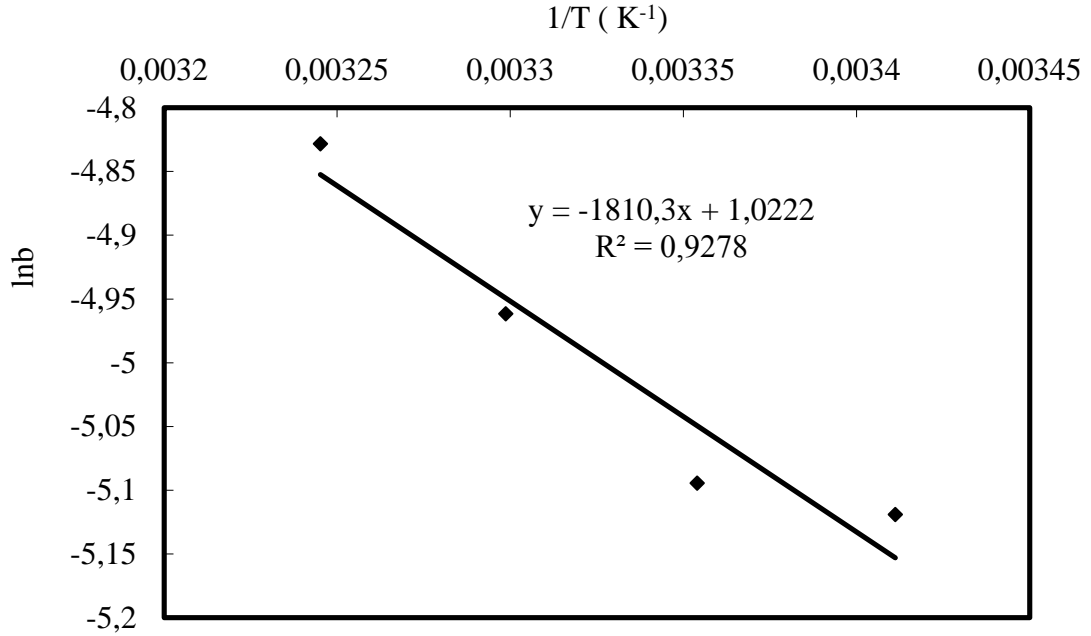
**Şekil 6.38. Zeolit için nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermi ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).**

Şekil 6.37 ve Şekil 6.38’ den yararlanarak, metal iyonlarının adsorbente adsorpsiyonunda entalpi değişimini gösteren Langmuir sabiti b değerleri (Çizelge 6.13) ’ de sunulmuştur. Çizelge 6.13 de, zeolitle yapılan hem bakır hemde nikel adsorpsiyon deneyleri için sıcaklık arttıkça b değerlerindeki arttığı görülmektedir. Yani sıcaklık arttıkça zeolite hem bakır iyonunun hemde nikel iyonunun bağlanma gücü arttığı görülmüştür.

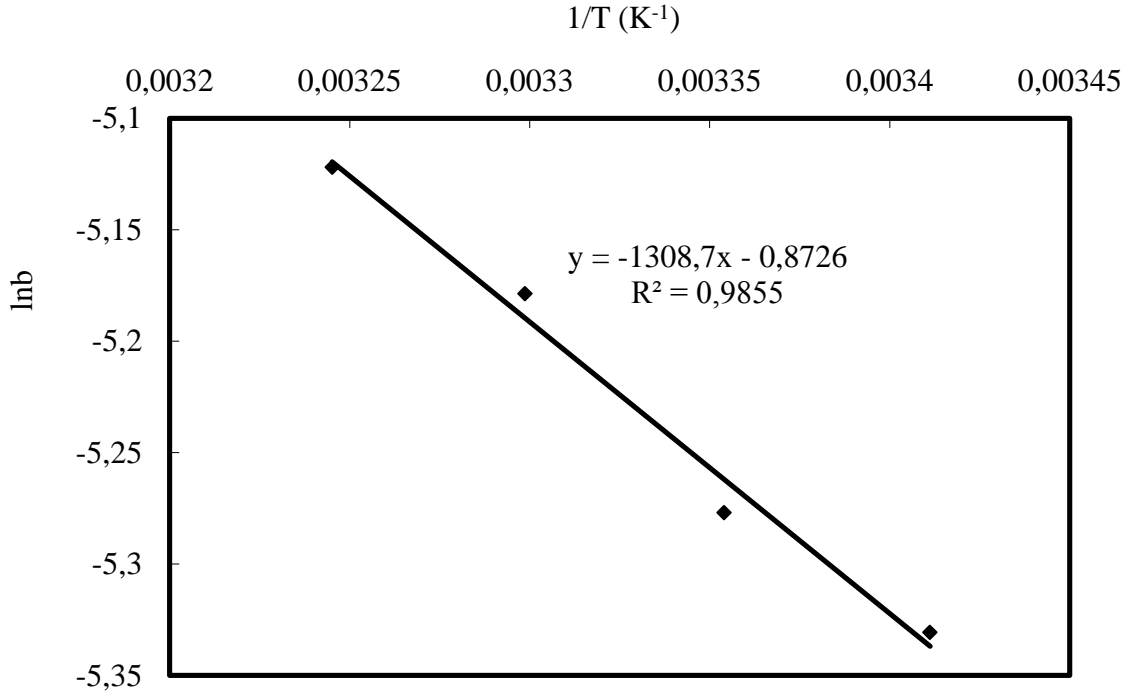
**Çizelge 6.13. Zeolit için farklı sıcaklıklarda Langmuir sabiti değerleri**

Bakır (II)		Nikel (II)	
b*10 <sup>2</sup>	T (K)	b*10 <sup>2</sup>	T (K)
0,6246	293,15	0,484	293,15
0,6312	298,15	0,511	298,15
0,6402	303,15	0,564	303,15
0,808	308,15	0,597	308,15

Metal iyonlarının adsorbente adsorpsiyonunda entalpi değişimi, Langmuir sabiti b kullanılarak adsorpsiyon enerjisine göre hesaplanabilir. Hem bakır (II) iyonu için Hem de nikel iyonu için Entalpi değişimi, şekil 6.39 ve şekil 6.40 da çizilen  $\ln b-1/T$  doğrusal grafiğinin eğiminden bulunur.



**şekil 6.39. Zeolit için bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**



**Şekil 6.40. Zeolit için nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti  $b$ 'nin sıcaklıkla değişimi ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

Bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti  $b$ 'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.39 ve 6.40'da, eğimlerden bulunan entalpi değişimleri ise Çizelge 6.14'de görülmektedir. Çizelge 6.14.'den entalpi değişim değerleri, bakır (II) ve nikel (II) iyonları adsorpsiyonunun 20-35 °C aralığında endotermik olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 6.14. Zeolit için bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda entalpi değişim değerleri**

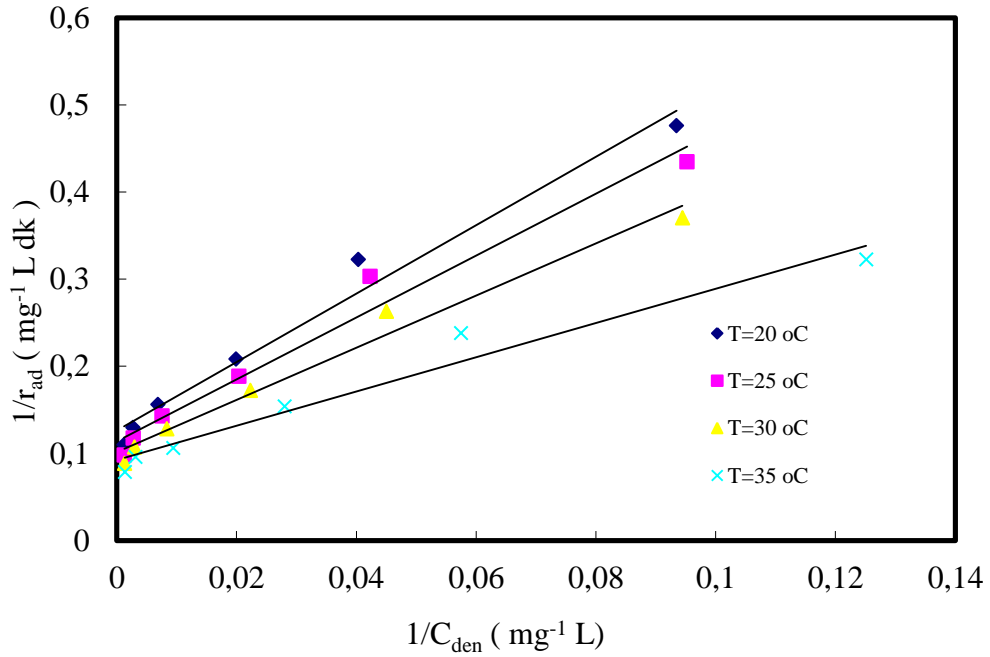
Zeolit	$\Delta H$ ( $kJmol^{-1}$ )
Bakır (II)	15,05
Nikel (II)	10,88

Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri Langmuir-Hinshelwood eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen  $1/rad-1/C_{eq}$  grafiğinden bulunabilir. Zeolit'e bakır (II) ve nikel (II) iyonları için farklı sıcaklıklarda doğrusallaştırılmış Langmuir-Hinshelwood grafikleri Şekil 6.41 ve Şekil 6.42.'de verilmiştir. Bu

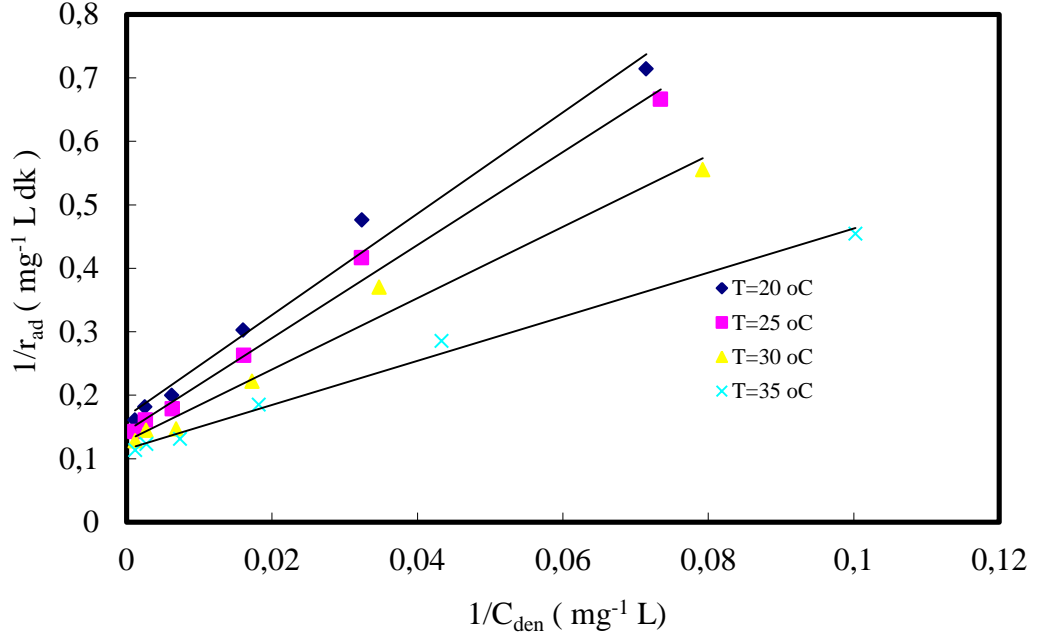
grafiklerden bakır (II) ve nikel (II) iyonları için bulunan adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri ise Çizelge 6.15.'deki gibidir. Artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon hız sabiti olan k değerlerinin artmasından adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu görülmektedir.

**Çizelge 6.15. Zeolite farklı sıcaklıklarda bakır (II) ve nikel (II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri**

T (°C)	Bakır (II)		Nikel (II)	
	k (L/g dk)	K (L/ mg)	k (L/g dk)	K (L/ mg)
20	0,25469	0,03214	0,12522	0,02086
25	0,28121	0,03197	0,13651	0,0196
30	0,33399	0,03383	0,17802	0,02286
35	0,50847	0,04698	0,28808	0,03327



**Şekil 6.41. Zeolit'e farklı sıcaklıklarda bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmiur-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

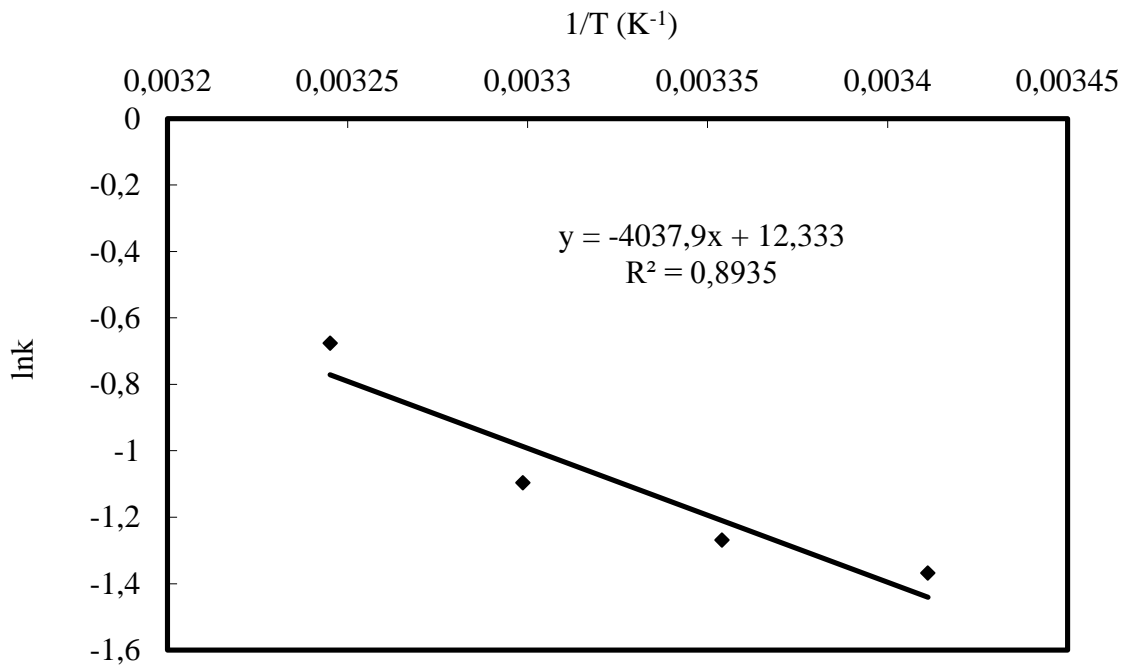


**Şekil 6.42. Zeolit'e farklı sıcaklıklarda nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmiur-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

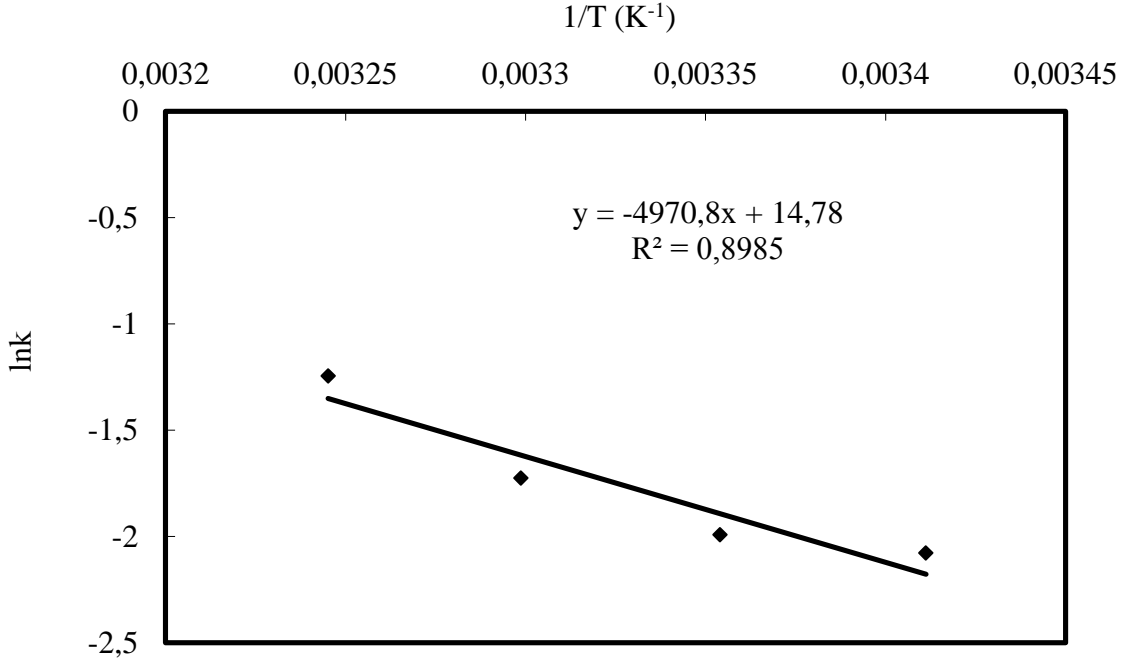
Arhenius denklemi doğrusallaştırılarak çizilen doğrunun eğiminden  $-E_a/R$  bulunur ve aktivasyon enerjisi buradan pozitif olarak çıkar. Şekil 6.43 ve şekil 6.44' den bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorplanmasında aktivasyon enerjileri sırasıyla 33,57 kJ/mol ve 41,33 kJ/mol olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak iki türlü olabilir. Fiziksel adsorpsiyondaki enerji değeri genellikle 4,184 kJ/mol 'den daha azdır çünkü bağlanma kuvveti zayıftır. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbent ile adsorbant arasındaki elektron alışverişi sonucunda kurulan bağlardan dolayı adsorpsiyondaki enerji değeri daha yüksek olacaktır. Çizelge 6.16. da görüldüğü gibi Zeolit'e bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen aktivasyon enerjisi sonuçları, sistemde kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini gösteriyor. Ancak sadece aktivasyon enerjisi değerlerine bakarak da adsorplanma mekanizmasını tayin etmek her zaman doğru olmayabilir. Buradaki adsorpsiyon işleminin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği bir proses olduğunu varsaymak daha doğru bir yaklaşımdır.

**Çizelge 6.16. Zeolite farklı sıcaklıklarda bakır (II) ve nikel (II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan aktivasyon enerjisi değerleri**

Bakır (II)	Nikel (II)
Ea (kj / mol)	Ea (kj/mol)
33,57	41,33



**Şekil 6.43. Zeolite bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arhenius grafiği ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**



**Şekil 6.44. Zeolite nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arhenius grafiği ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

Zeolit ile bakır (II) ve nikel (II) metallerinin tekli adsorpsiyon süreci için Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G$ ) hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değerini hesaplayabilmek için öncelikle eşitlik (5.32)'den yararlanarak  $K_c$  değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan  $K_c$  değerleri çizelge(6.17 ve 6.18) de gösterilmiştir. Çizelge (6.17 ve 6.18)' den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça  $K_c$  değerleri, hem bakır (II) iyonu için hemde nikel (II) iyonu için arttığı görülmüştür. Bu da bize artan sıcaklıkla zeolit adsorpsiyon kapasitesinin arttığı anlaşılmaktadır. Üstelik artan sıcaklıklarla adsorpsiyon kapasitesinin artması adsorpsiyon adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösteren bir başka kanıttır.

Hesaplanan  $K_c$  değerleri (5.33) denkleminde kullanılarak, artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyon serbest enerjilerinin değişimleri hesaplanmıştır. Zeolit üzerine bakır (II) ve nikel (II) iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjileri ( $\Delta G$ ) değerleri çizelge (6.17 ve 6.18) sunulmuştur. Çizelge (6.17 ve 6.18)'dan da görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça  $\Delta G$  değerlerinde azalma görülmüştür. Aynı zamanda tabloya dikkat edilecek olursa,  $\Delta G$  değerlerinin genel itibarı ile 25, 50 ve 100 ppm değerlerinde negatif olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttırıldıkça daha yüksek derişim değerlerinde de  $\Delta G$  değerinin



negatif değere düştüğü görülmektedir.  $\Delta G$  değerinin negatif çıktığı derişimlerde adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olabileceğini hatta bu derişimlerdeki adsorpsiyon sürecinin yüksek derişimlerdeki adsorpsiyon sürecinden daha yüksek verimle sonuçlanacağını göstermektedir.

**Çizelge 6.17. Zeolit ile bakır adsorpsiyonu için termodinamik parametreler**

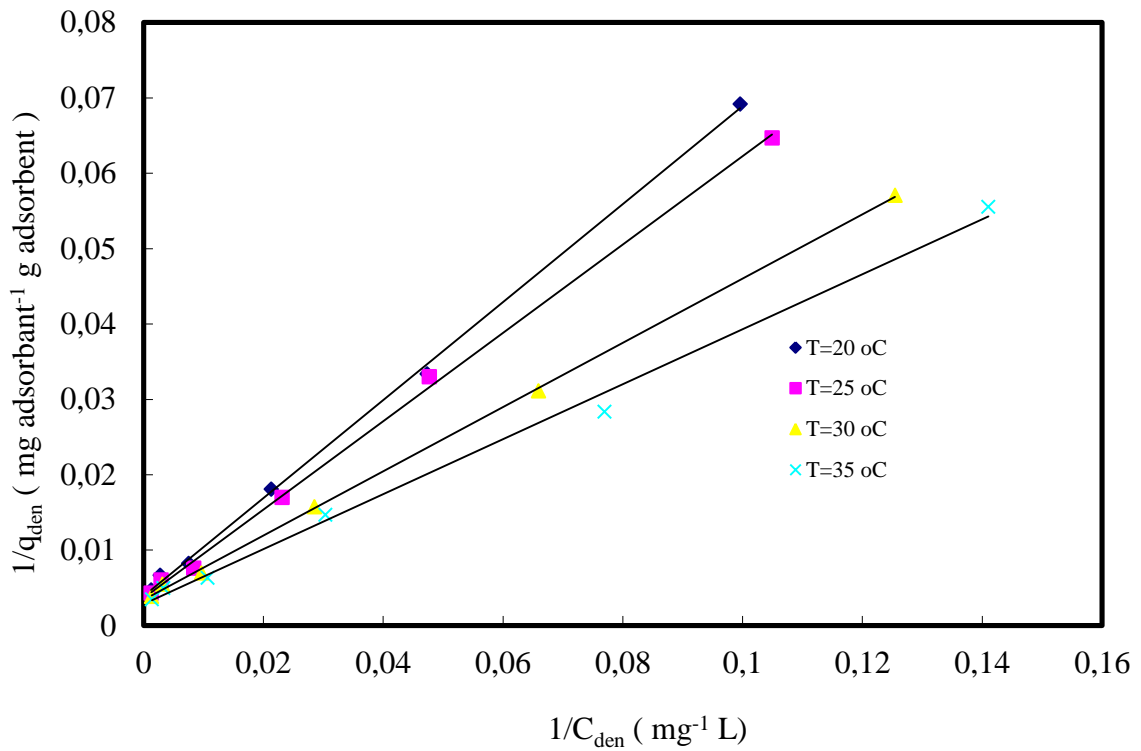
zeolit ile bakır adsorpsiyonu için termodinamik değerler						
T	25 ppm		50 ppm		100 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	1,2523	-548,12716	1,10887	-251,74217	1,0398	-95,168431
25	1,3614	-764,38279	1,16937	-387,65723	1,1061	-249,88942
30	1,5216	-1057,4077	1,31417	-688,24932	1,2277	-516,73912
35	2,0654	-1857,2842	1,80953	-1518,6801	1,7254	-1396,7497
T	250 ppm		500 ppm		1000 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	0,7579	675,239459	0,36136	2479,58779	0,2248	3636,0684
25	0,8995	262,475143	0,40512	2238,66061	0,2505	3429,2743
30	1,0779	-189,01082	0,47351	1883,24187	0,2883	3133,6062
35	1,3336	-737,17284	0,54794	1540,50603	0,3285	2850,6324

**Çizelge 6.18. Zeolit ile nikel adsorpsiyonu için termodinamik parametreler**

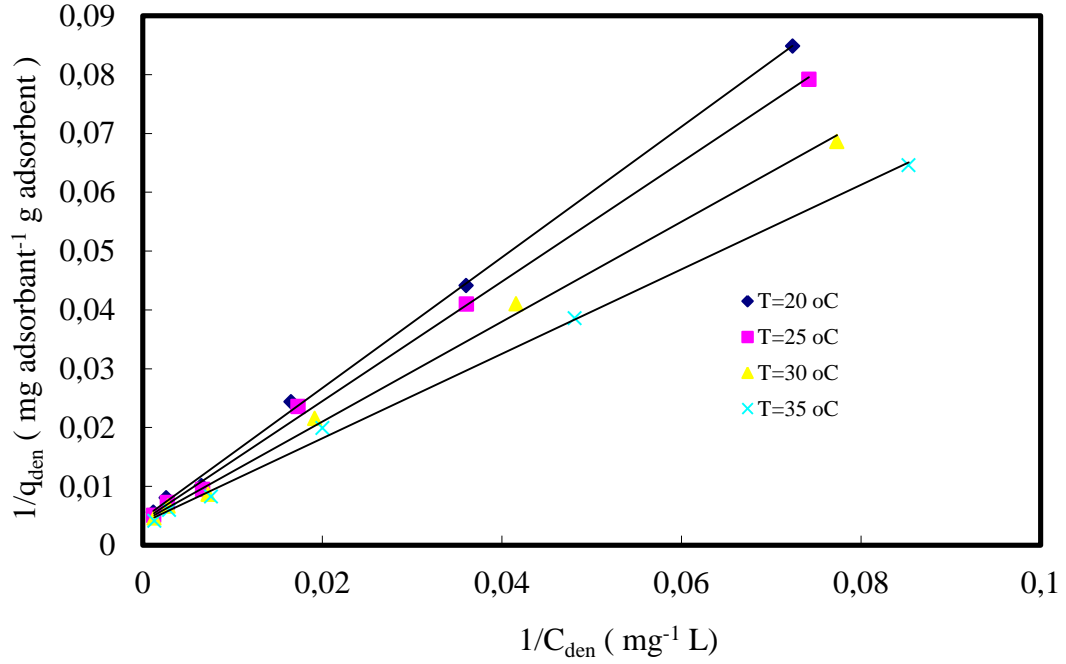
Zeolitle nikel adsorpsiyonu için termodinamik değerler						
T	25 ppm		50 ppm		100 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	0,7725	628,773871	0,6348	1107,1456	0,603	1232,090924
25	0,84389	420,515819	0,6872	929,54518	0,6221	1175,936011
30	1,02083	-51,925801	0,805	546,36093	0,7662	670,8918725
35	1,30565	-682,94218	1,2622	-596,334	0,9511	128,2726235
T	250 ppm		500 ppm		1000 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	0,5452	1477,67768	0,2791	3108,4771	0,1778	4207,174266
25	0,61046	1222,79154	0,3168	2848,0601	0,2012	3972,85976
30	0,72766	800,884927	0,3596	2576,349	0,228	3724,38702
35	0,86364	375,39308	0,4104	2280,8919	0,2561	3488,554441

## 6.2.2 Sepiyolitle tekli bakır (II) ve nikel (II) çalışmaları

Bakır (II) ve nikel (II) iyonları için Langmuir-sıcaklık izotermi Şekil 6.45. ve Şekil 6.46.'daki gibidir. Şekillerden iki iyon için de maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği  $35^{\circ}\text{C}$ 'deki yüksek adsorbent yüzey derişimlerinde yüksek  $q_{\text{eq}}$  değerlerinin izoterm eğimini düşürdüğü, daha düşük sıcaklıklarda ise adsorpsiyon veriminin azalmasıyla eğim değerlerinin arttığı görülmektedir. İzotermlerden düşük sıcaklıklarda dengede adsorplanmadan kalan iyon derişiminin yüksek sıcaklık değerlerinden büyük ve adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha istekli olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.45. Sepiyolit için bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermi (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).



**Şekil 6.46. Sepiyolit için nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermeleri ( pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm).**

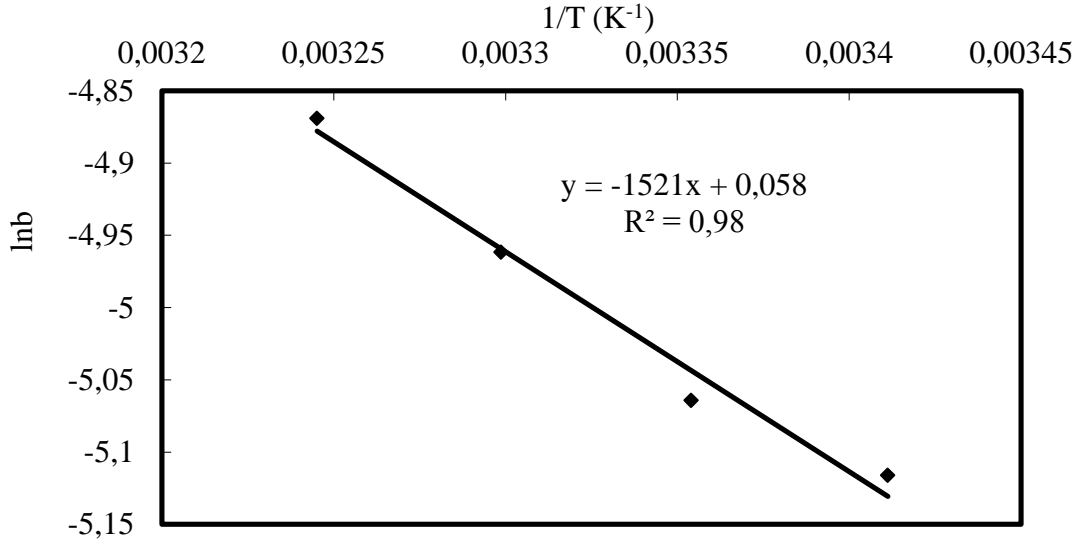
Şekil 6.45 ve şekil 6.46’ dan yararlanarak, metal iyonlarının adsorbente adsorpsiyonunda entalpi değişimini gösteren Langmuir sabiti b değerleri çizelge 6.19’ da sunulmuştur. Çizelge 6.19’da, Sepiyolit yapılan hem bakır hemde nikel adsorpsiyon deneyleri için sıcaklık arttıkça b değerlerindeki arttığı görülmektedir. Yani sıcaklık arttıkça zeolite hem bakır iyonunun hemde nikel iyonunun bağlanma gücü arttığı görülmüştür.

**Çizelge 6.19. Sepiyolit için farklı sıcaklıklarda Langmuir sabiti (b) değerleri**

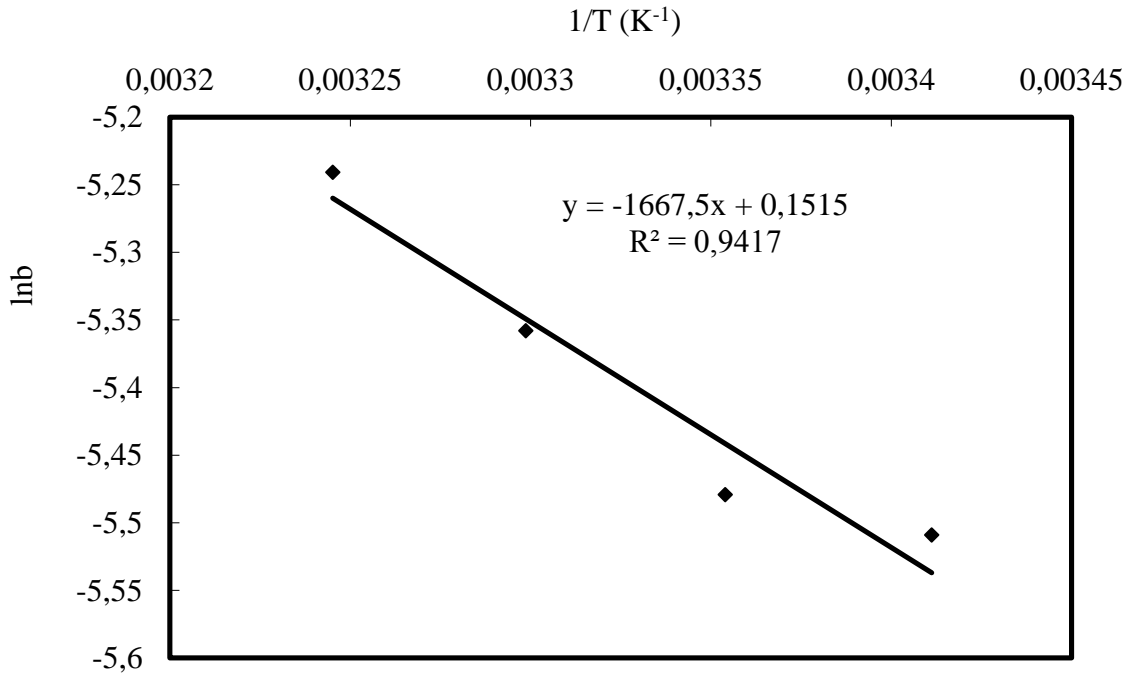
Bakır (II)		Nikel (II)	
b*10 <sup>2</sup>	T (K)	b*10 <sup>2</sup>	T (K)
0,5999	293,15	0,405	293,15
0,63183	298,15	0,417	298,15
0,7979	303,15	0,471	303,15
0,767964	308,15	0,5295	308,15

Metal iyonlarının adsorbente adsorpsiyonunda entalpi değişimi, Langmuir sabiti b kullanılarak adsorpsiyon enerjisine göre hesaplanabilir. Hem bakır (II) iyonu için Hem de nikel iyonu için Entalpi değişimi, şekil 6.47 ve şekil 6.48’ de çizilen ln b-1/T doğrusal

grafiğinin eğiminden bulunur. Eğim değerin negatif çıkması, entalpi değimini pozitif verir ki bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir.



**Şekil 6. 47. Sepiyolit için bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi (T: 20°C; pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**



**Şekil 6.48. Sepiyolit için nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi (T: 20°C; pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**

Bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir sabiti b'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.47 ve 6.48'de, eğimlerden bulunan entalpi değişimleri ise Çizelge 6.20'de görülmektedir. Çizelge 6.20'den entalpi değişim değerleri, bakır (II) ve nikel (II) iyonları adsorpsiyonunun 20-35 °C aralığında endotermik olduğunu göstermektedir.

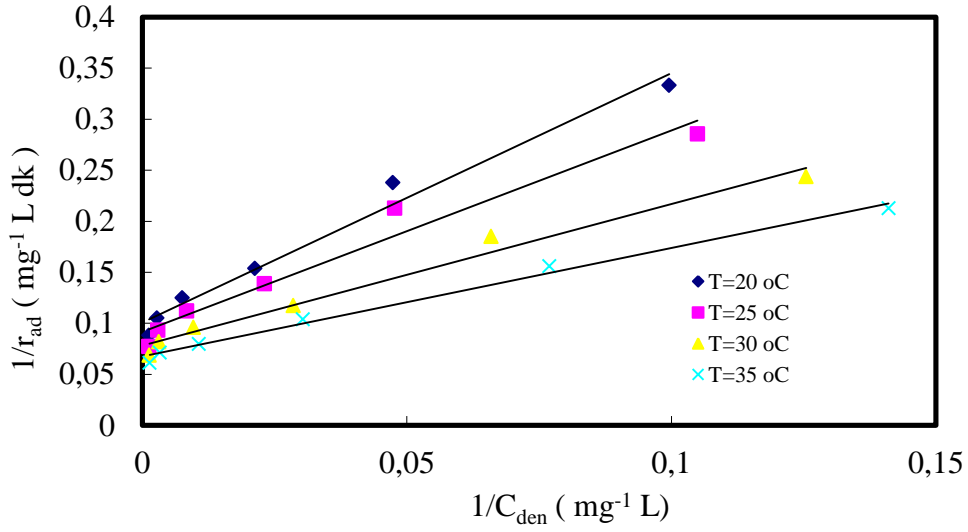
**Çizelge 6.20. Sepiyolit için bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda entalpi değişim değerleri**

Zeolit	$\Delta H$ (kJmol <sup>-1</sup> )
Bakır (II)	12,65
Nikel (II)	13,86

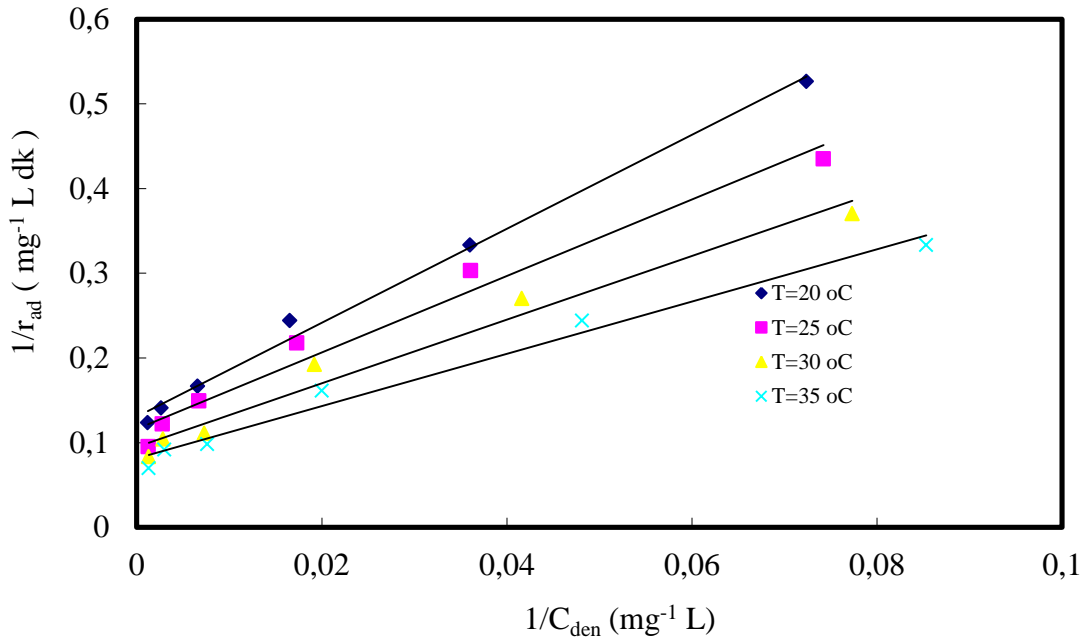
Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri Langmuir-Hinshelwood eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen 1/rad-1/Ceq grafiğinden bulunabilir. Sepiyolit'e bakır (II) ve nikel (II) iyonları için farklı sıcaklıklarda doğrusallaştırılmış Langmuir-Hinshelwood grafikleri Şekil 6.49 ve Şekil 6.50'de verilmiştir. Bu grafiklerden bakır (II) ve nikel (II) iyonları için bulunan adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri ise Çizelge 6.21'deki gibidir. Artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon hız sabiti olan k değerlerinin artmasından adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu görülmektedir.

**Çizelge 6.21. Sepiyolit farklı sıcaklıklarda bakır (II) ve nikel (II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan adsorpsiyon hız sabiti ve denge sabiti değerleri**

T (°C)	Bakır (II)		Nikel (II)	
	k (L/g dk)	K (L/ g dk)	k (L/g dk)	K (L/ g dk)
20	0,4095	0,04128	0,18021	0,02354
25	0,5071	0,0464	0,22139	0,02573
30	0,72072	0,05636	0,26617	0,02529
35	0,94144	0,06364	0,32384	0,02633



**Şekil 6.49.** Sepiyolit'e farklı sıcaklıklarda bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmiur-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

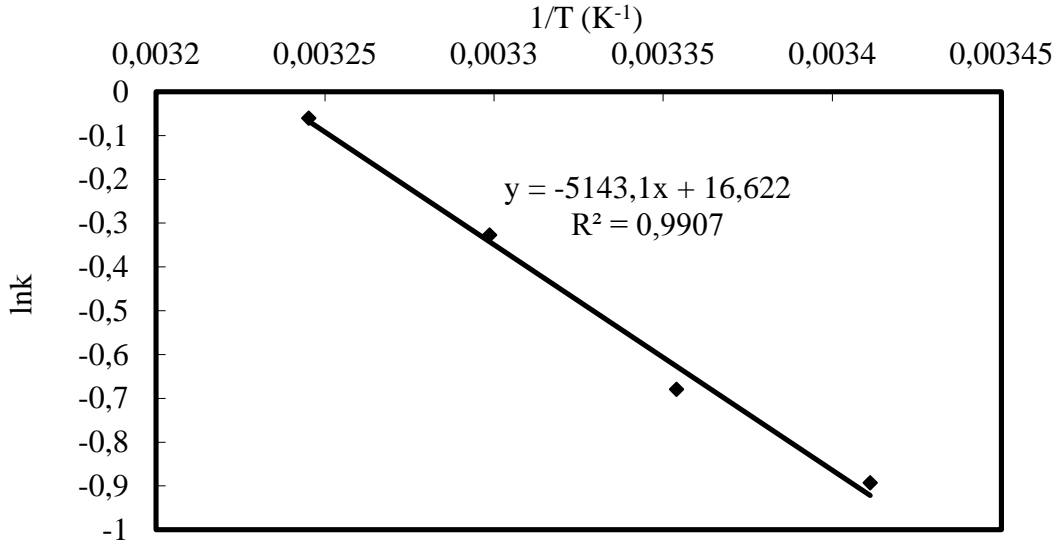


**Şekil 6.50.** Sepiyolit'e farklı sıcaklıklarda nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmiur-Hinshelwood grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)

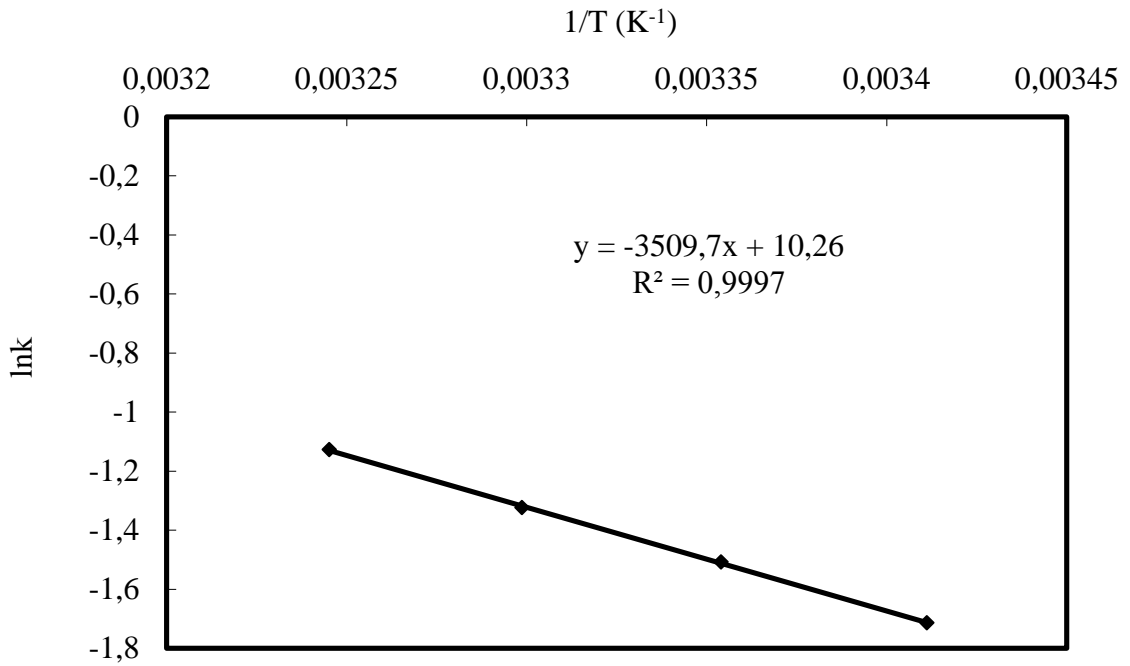
Arhenius denklemi doğrusallaştırılarak çizilen doğrunun eğiminden  $-E_a/R$  bulunur ve aktivasyon enerjisi buradan pozitif olarak çıkar. Şekil 6.51 ve Şekil 6.52' den bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorplanmasında aktivasyon enerjileri sırasıyla 42,76 kJ/mol ve 29,18 kJ/mol olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak iki türlü olabilir. Fiziksel adsorpsiyondaki enerji değeri genellikle 4,184 kJ/mol'den daha azdır çünkü bağlanma kuvveti zayıftır. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbent ile adsorbant arasındaki elektron alışverişi sonucunda kurulan bağlardan dolayı adsorpsiyondaki enerji değeri daha yüksek olacaktır. Çizelge 6.22' de görüldüğü gibi Sepiyolit'e bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen aktivasyon enerjisi sonuçları, sistemde kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini gösteriyor. Ancak sadece aktivasyon enerjisi değerlerine bakarak da adsorplanma mekanizmasını tayin etmek her zaman doğru olmayabilir. Buradaki adsorpsiyon işleminin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği bir proses olduğunu varsaymak daha doğru bir yaklaşımdır.

**Çizelge 6.22. Sepiyolit 'e bakır (II) ve nikel (II) iyonları adsorpsiyonunda bulunan aktivasyon enerjisi değerleri**

Bakır (II)	Nikel (II)
$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)
42,76	29,18



**Şekil 6.51. Sepiyolit bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arhenius grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**



**Şekil 6.52. Sepiyolit nikel (II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Arhenius grafiği (pH: 5; X: 1 g/L; KH: 150 rpm)**



Sepiyolit ile bakır (II) ve nikel (II) metallerinin tekli adsorpsiyon süreci için Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G$ ) hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değerini hesaplayabilmek için öncelikle eşitlik (5.32)'den yararlanarak Kc değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan Kc değerleri çizelge(6.23 ve 6.24) da gösterilmiştir. Çizelge (6.23 ve 6.24)' den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça Kc değerleri, hem bakır (II) iyonu için hemde nikel (II) iyonu için arttığı görülmüştür. Bu da bize artan sıcaklıkla Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesinin arttığı anlaşılmaktadır. Üstelik, artan sıcaklıklarla adsorpsiyon kapasitesinin artması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösteren bir başka kanıttır.

Hesaplanan Kc değerleri (5.33) denkleminde kullanılarak, artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyon serbest enerjilerinin değişimleri hesaplanmıştır. Sepiyolit üzerine bakır (II) ve nikel (II) iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjileri ( $\Delta G$ ) değerleri çizelge (6.23 ve 6.24)'te sunulmuştur. Çizelge (6.23 ve 6.24)'den de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça  $\Delta G$  değerlerinde azalma görülmüştür. Aynı zamanda tabloya dikkat edilecek olursa,  $\Delta G$  değerlerinin genel itibarı ile 25, 50 ve 100 ppm değerlerinde negatif olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttırıldıkça daha yüksek derişim değerlerinde de  $\Delta G$  değerinin negatif değere düştüğü görülmektedir.  $\Delta G$  değerinin negatif çıktığı derişimlerde adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olabileceğini hatta bu derişimlerdeki adsorpsiyon sürecinin yüksek derişimlerdeki adsorpsiyon sürecinden daha yüksek verimle sonuçlanacağını göstermektedir. Üstelik hem zeolit hemde sepiyolit adsorbentinin  $\Delta G$  değerlerine bakıldığı zaman zeolit ile tekli bakır (II) ve nikel (II) adsorpsiyon sürecininin daha elverişli olduğu görülmektedir.

**Çizelge 6.23. Sepiyolit ile bakır adsorpsiyonu için termodinamik parametreler**

sepiyolit ile bakır adsorpsiyonu için termodinamik değerler						
T	25 ppm		50 ppm		100 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	1,4399	-888,10018	1,41893	-852,373	1,1787	-400,53763
25	1,6234	-1200,3717	1,44692	-915,31393	1,3629	-767,14617
30	2,1992	-1985,295	2,11946	-1892,2868	1,8141	-1500,3683
35	2,54	-2387,0096	2,71706	-2559,5641	2,0712	-1864,5483
T	250 ppm		500 ppm		1000 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	0,9168	211,738159	0,41941	2116,66783	0,2691	3197,9671
25	1,1081	-254,21341	0,48804	1777,29341	0,3029	2959,4713
30	1,3957	-839,8987	0,57298	1402,94072	0,3468	2667,433
35	1,6917	-1346,2211	0,67346	1012,30614	0,4021	2333,2464

**Çizelge 6.24. Sepiyolit ile nikel adsorpsiyonu için termodinamik parametreler**

sepiyolit ile nikel adsorpsiyonu için termodinamik değerler						
T	25 ppm		50 ppm		100 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	0,85289	387,622866	0,8157	496,25623	0,678	946,5265522
25	0,93673	161,925958	0,88	316,58919	0,7347	763,8233273
30	1,12639	-299,82904	1,014	-34,956259	0,8898	294,0474615
35	1,32046	-711,83242	1,2468	-564,75967	1,0031	-8,05307494
T	250 ppm		500 ppm		1000 ppm	
	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)	Kc	$\Delta G$ ( j/ mol)
20	0,64693	1060,92047	0,3252	2736,5472	0,2128	3769,813607
25	0,70564	863,804713	0,3786	2406,5346	0,2424	3511,004315
30	0,84169	434,164298	0,4257	2151,3728	0,2784	3221,337554
35	0,91567	225,594216	0,4948	1801,7005	0,3113	2988,267676

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Yapılan tez çalışmasında endüstriyel atıksularda oldukça sık rastlanan bakır (II)-nikel (II) tekli ve ikili ağır metal iyonu karışımlarının zeolit ve sepiyolit tarafından adsorpsiyonu kesikli düzende çalışan karıştırmalı kaptaki başlangıç pH'ının, metal iyonu derişiminin ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Genelde ağır metal kirliliği içeren atıksuların alıcı ortama deşarjı 20 °C'de yapıldığından, adsorpsiyon deneylerinde başlangıç sıcaklığı 20 °C olarak seçilmiştir ve sıcaklıklar artırılarak sıcaklığın adsorpsiyon süresi üzerine etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk kısmında tekli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon çalışmalarında deneysel veriler, adsorpsiyon hızları ( $r_{ad}$ ; mg metal iyonu/g adsorbent dk), adsorpsiyon denge değerleri ( $q_{den}$ ; mg metal iyonu/g adsorbent ve  $C_{den}$ ; mg metal iyonu/L çözelti), adsorpsiyon ve toplam adsorpsiyon verimleri (%Ad; ((mg metal iyonu/L çözelti)/(g adsorbent /L çözelti))<sub>den</sub> / (mg metal iyonu/L çözelti)<sub>t=0</sub>) ve (%AdTop; [((mg birinci metal iyonu/L çözelti)/(g adsorbent /L çözelti))<sub>den</sub>+((mg ikinci metal iyonu/L çözelti)/(g adsorbent /L çözelti))<sub>den</sub> / (mg birinci metal iyonu/L çözelti)<sub>t=0</sub>+(mg ikinci metal iyonu/L çözelti)<sub>t=0</sub>]) cinsinden hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Ağır metal iyonlarının tekli ve ikili kombinasyonlarının adsorpsiyon çalışmalarına geçmeden önce her metal iyonu için adsorpsiyon pH 'ının ve başlangıç metal iyonu derişiminin adsorpsiyon hızı ve verimliliğine etkisi araştırılmış ve adsorpsiyon sabitleri tayin edilmiştir.

Bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının Zeolite ve sepiyolite adsorpsiyonunda, başlangıç pH 'ının adsorpsiyon hızı ve kapasitesini doğrudan etkileyen bir parametre olduğu görülmektedir. pH 5.0 değerinde bakır (II) ve nikel (II) iyonları maksimum adsorpsiyon gösterdiği bulunmuştur. Adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların, metal bağlanmasında aktif rol oynadıklarından, pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik karakter taşıyan fonksiyonel grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değıştirdikleri düşünülebilir.

25.0-500.0 mg/L başlangıç metal iyonu derişimine kadar bakır (II) ve nikel (II) derişimindeki artışın, sürücü güç  $\Delta C$ 'nin artması nedeniyle, adsorpsiyon hızlarını ve

dengede metal alma miktarlarını arttırdığı görülmüştür. Daha yüksek derişimlerde yüzeyin doygunluk derişimine ulaşmasından dolayı çalışılan derişim aralığında, bütün metal iyonları için, adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uyduğu gözlenmiş, her metal iyonun optimum adsorpsiyon gösterdiği pH'ta elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri toplu olarak Çizelge 7.1 ve'de sunulmuştur. Çizelgeden, elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitlerine dikkat edilirse, bütün metal iyonları için adsorpsiyon derecesinin adsorpsiyon olabilmesi için birden büyük olması ( $n>1$ ) şartının sağlandığı görülmektedir. Adsorpsiyon şiddetinin büyük olması, geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyona işaret eder. Ayrıca  $K_F$  değerleri karşılaştırıldığında, bütün metal iyonları için adsorpsiyon kapasitelerinin büyük olduğu, en büyük adsorpsiyon kapasitesine ise bakır (II) iyonlarının sahip olduğu görülmektedir. Yine Çizelge 7.1'den adsorbentler için her metal iyonu için elde edilen Langmuir adsorpsiyon sabitleri karşılaştırıldığında, tek tabakalı adsorpsiyonda, adsorbentlerin bakır (II) iyonları için en fazla sayıda aktif merkeze sahip olduğu da gözden kaçmamaktadır. Hem zeolitin hemde sepiyolitın bakır (II)' a olan ilgisinin nikel (II)'e olan ilgisinden fazla çıkması literatürde yapılan çalışmalar ile uyuşmaktadır (Sheikhhosseini ve arkadaşları,2013 ; Keane, 1998)

**Çizelge 7.1 Zeolit ve sepiyolit adsorbentleri için bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının optimum adsorpsiyon gösterdiği pH'ta elde edilen Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri**

Adsorbent	Metal iyonu	Langmuir		Freundlich	
		$Q^0$	$b$	$K_F$	$n$
Zeolit	Bakır	212,766	0,00625	4,06698	1,66556
	Nikel	166,667	0,00484	2,20648	1,51953
Sepiyolit	Bakır	256,41	0,006	4,6002	1,65453
	Nikel	222,222	0,00404	2,48383	1,50557

Ağır metal iyonlarının ikili kombinasyonlarının Zeolite ve sepiyolite adsorpsiyon çalışmalarında, atıksularda sıklıkla bir arada bulunan bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımları seçilmiştir. Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımı çalışmaları, bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının en iyi adsorplanma optimum adsorpsiyon pH'larının aynı olması sebebiyle bu pH değerinde yapılmıştır. Deneyle, aynı pH'ta metal iyonlarından birinin başlangıç derişimi sabit tutulurken, diğerinin başlangıç derişimi değiştirilerek

gerçekleştirilmiş ve ikili metal iyonu karışımlarının adsorpsiyon hızı ve dengede adsorplanan metal iyonu miktarları üzerine birleştirilmiş etkileri araştırılmıştır.

İkili metal iyonu karışımlarının adsorpsiyonunda, adsorpsiyon ortamının pH'ı, adsorbentın seçiciliğini ve adsorpsiyon hız ve verimliliğini, metal iyonu düzeyiyle birlikte doğrudan etkileyen en önemli parametrelerdendir. Bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımı çalışmalarında, her iki metal iyonu için de optimum adsorplanma pH'ları aynı olduğundan adsorbentlerin pH'a bağlı seçimli metal adsorpsiyonu söz konusu değildir. Burada her iki metal iyonunun da adsorbentlerin aktif merkezlerine adsorplanmak üzere yarışı söz konusudur ve bu durumda adsorpsiyon tam yarışmalı bir adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

Genel olarak her iki ikili metal iyonu karışımında, metal iyonlarından birinin derişimi sabit tutulup, diğeri arttırıldığında, artan metal iyon derişimiyle o metal iyonunun adsorpsiyon hızının ve dengede adsorplanan miktarının arttığı, ancak sabit tutulan metal iyon derişimindeki artışın ise bu hızı ve dengede adsorplanan miktarı düşürdüğü gözlenmektedir. Bu durumda, metal iyonları kombinasyonundaki metal iyonu derişimine göre, adsorbentlerin metal adsorplama kapasitesinin bir kısmı bir iyon, diğerk kısmı öteki iyon tarafından kullanılmaktadır. Aynı sonuçlarla diğerk metal iyonunun derişimi sabit tutulup, öbürü arttırıldığında da karşılaşılmaktadır. Metal iyonlarının bu karşılıklı etkileşimi, olayın antogonistik, yani birbirinin etkisini azaltıcı yönde olduğunu göstermektedir.

pH 5.0'te bakır (II)-nikel (II) ikili metal iyonu karışımlarının Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumluluğunu araştırmak ve adsorpsiyon sabitlerini saptamak amacıyla bilgisayarda MS Excel programı kullanılmıştır. Bu program yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon sabitleri kullanılarak teorik  $q_{den}$  değerleri bulunmuş, bu değerler deneysel  $q_{den}$  değerleriyle karşılaştırılarak sonuçta, ikili metal iyonu karışımlarının, çalışılan derişim aralığında zeolit'e ve sepiyolit'e adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline de uymakla beraber, Freundlich adsorpsiyon modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir.

Kesikli düzende karıştırmalı tepkime kabında yapılan adsorpsiyon işlemi tek kademeli bir denge ayırma işlemidir ve bu prosesin kütle denkliği yapılarak kap tasarımına

geçmek için denge eğrisi ve işletme doğrusu eşitliklerinin bilinmesi gerekir. Tez çalışmasında, iki bileşenli sisteme ait denge eşitlikleri ve eşitliklerdeki sabitler hesaplanmıştır. Çalışmaların daha sonraki aşamasında ise, her bileşene ait bu denge sabitleri kullanılarak, her bileşenin işletme doğrusu eşitlikleri türetilerek gerekli arıtım için atıksu hacmi ve adsorbent derişimi arasındaki bağıntı bulunacaktır. Böylece deneysel verilerden endüstriyel uygulanabilirliğe geçilecektir.

Sonuç olarak atıksulardaki bakır (II)-nikel (II) ikili ağır metal iyonu karışımlarının Zeolite ve Sepiyolite adsorpsiyonunun atıksuyun pH 'ına, atıksuyun sıcaklığına ve atıksudaki metal iyonu derişimine bağılı olarak uygulanabileceği söylenebilir. Endüstriyel uygulamada, bakır (II)-nikel (II) karışımlarının aynı anda arıtımı adsorpsiyon verimini arttıracaktır.

Çalışmanın daha sonraki kısmında ise tekli metal iyonu adsorpsiyon sürecine, başlangıç sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon ısısını belirlemek için adsorpsiyon ısısını gösteren Langmuir sabiti  $b$ , farklı sıcaklıklarda çizilen izotermlerden hesaplanmıştır. Adsorbent ile adsorbant arasındaki çekim gücünde bir göstergesi olan  $b$  değerlerinin artan sıcaklık değerleri ile birlikte arttığı görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak sıcaklık artışı ile yüzeyde tutulan metal miktarının arttığı sonucuna varılmaktadır. Aynı zamanda adsorpsiyon süreci bir denge süreci olduğu için Le Chatelier prensibi gereği, sıcaklık artışı ile yüzeyde tutunma miktarının artması sonucuna dayanarak, burada zeolit ve sepiyolit ile yapılan metal adsorpsiyon sürecinin endotermik bir süreç olduğu görülmüştür. Ayrıca bulunan  $b$  değerlerinden yararlanarak  $\ln b$  ye karşı  $1/T$  değerleri grafiğe geçirilerek hesaplanan adsorpsiyon entalpi değerlerinden, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu görülmektedir. Her iki adsorbent ile yapılan adsorpsiyon sürecinin endotermik olarak bulunması, literatürde yapılan çalışmalarla uyumaktadır (Singh ve arkadaşları, 2008; Singh ve arkadaşları, 2009).

Langmuir-Hinshelwood doyunluk kinetiğine uyan adsorpsiyon prosesinin, bu kinetikten yararlanarak, adsorpsiyon hız sabitleri hesaplandı. Hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine uygulanmasıyla çizilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri bulundu. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki türlü olan adsorpsiyonda, fiziksel bir adsorplama olması için adsorpsiyon yüzeyi ile adsorplanan madde arasında kimyasal bir bağlanma olmadığı için düşük enerjiye ihtiyaç vardır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ile

adsorbant arasındaki karşılıklı elektron alış verişi sonucu kurulan kimyasal bağ üzerinden yüzeyde tutunma meydana geleceği için burada daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bizim Arrhenius denkleminin eğiminden elde ettiğimiz büyük aktivasyon enerji değerleri bize, hem zeolit hemde sepiyolit üzerine tekli bakır (II) ve nikel (II) metallerinin adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Hem zeolit ile hemde sepiyolit ile yapılan adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olup olmama durumunu incelemek için her iki adsorbent için değişen sıcaklıklarda  $\Delta G$  değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda hem zeolit hemde sepiyolit adsorbenti için yapılan adsorpsiyon sürecinin 25, 50 ve 100 ppm değerlerinde kendiliğinden olabileceği sonucuna varılmıştır. Tabii artan sıcaklıklar birlikte azalan Gibbs serbest enerjisi  $\Delta G$ 'nin azalma bize sıcaklık arttıkça hem zeolit hemde sepiyolit adsorbenti için adsorpsiyon sürecinin hızlandığı görülmüştür. Artan sıcaklıklarla 250 ve 500 ppm değerlerinde de adsorpsiyon işleminin kendiliğinde olabileceği görülmüştür. Hesaplanan  $\Delta G$  değerlerini, iki adsorbenti birbiri ile kıyas edecek şekilde yorumlarsak eğer, zeolit ile yapılan tekli bakır (II) ve nikel (II) iyonu adsorpsiyon sürecinin sepiyolit ile yapılan bakır (II) ve nikel (II) adsorpsiyon sürecinden daha elverişli olabileceği sonucuna varılmıştır.

## 8. KAYNAKÇA

- Singh, S., Verma, L., & Sambi, S. (2008). *Adsorption Behaviour of Ni (II) from Water onto Zeolite X: Kinetics and Equilibrium Studies*. San Francisco, USA.
- Akbal, F., & Camcı, S. (2012). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, abstract.
- Aksu, Z. (1988). *Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden Chlorella vulgaris'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıstırmalı ve akiskan yatak tepkime kaplarında incelenmesi*. Ankara: Doktora Tezi.
- Al-Asheh, S., Banat, F., & Al-Rousan, D. (2003). Beneficial reuse of chicken feathers of heavy metals from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 321-326.
- Allen, E., & Ming, D. (1995). Recent Progress in the Use of Natural Zeolites in Agronomy and Horticulture. *International Committee on Natural Zeolites*.
- Alp, T. (2007). *kesikli sistemde, Rhizopus deleamar mantarının ve Candida lipolytica mayasının ağır metal iyonu içeren melaslı besin ortamlarında üreme kinetiğinin ve hücrelerdeki metal biyobirikimi ile biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi*. Sivas: Yüksek Lisans Tezi.
- Alvarez, A. (1984). sepiolite : Properties and Uses. *Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology* 37, 253-287.
- anonim. (tarih yok).  
<http://www.yarbis.yildiz.edu.tr/web/userAnnouncementsFiles/dosya641pdf>. eylül cumartesi, 2013 tarihinde <http://www.yarbis.yildiz.edu.tr> adresinden alındı
- Arik, H., Kadir, S., & Santaş, S. (1996). Kahverengi Sepiyolitin Sıcaklığa Bağlı Olarak Dönüşümlerinin ve Refrakterlik Özelliğinin Araştırılması. *Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, 287-298.
- Arıklı, E. (1986). *Büyük Larousse Sözlük ve Ansiklopedisi*. İstanbul: Gelişim Yayınları.
- Atımtay, A., & Yetiş, Ü. (1992). Atıksu Özellikleri ve Analizleri. A. Tanyolaç, & S. Çelebi içinde, *Endüstriyel atıksu arıtım* (s. 67-83). Ankara: TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayınları.
- Auerback, S., Carrado, K., & Dutta, P. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Bağcı, C., & Arik, H. (2011). Türktaciri Sepiyolitinin Farklı Sıcaklıklarda Karbotermal Reaksiyonu ile Üretilen SiC Tozların Karakterizasyonu. *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*. Elazığ.



- Bellot, J., & Condoret, J. (1993). Modlling of liquid chromatography equilibria. *Process Biochemistry*, 28,365-376.
- Breck, D. (1974). Zeolite Molecular Sieves. *Wiley-Interscience*, 771.
- BRZ Zeolite. (2007, October). <http://www.zeolite.ca/agriculture.htm>. Temmuz Salı, 2013 tarihinde <http://www.zeolite.ca/agriculture.htm>. adresinden alındı
- CAN, G. (1992). Dünya'da ve Türkiye'de Sepiyolitik Kil. *MTA Fizibilite Etüdları Dairesi, Ankara*, 1-8 .
- Cheremisinoff, Paul, N., Ellerbusch, & Fred. (1978). *Carbon adsorption handbook*. USA: Ann ARbor Science.
- Clark, W., Viessman, W., & Hammer, M. (1971). Water supply and pollution control. *International Textbook Company*, 285-566.
- Çalık, A. (1998). *Atıksulardaki demir(III)-siyanür kompleks iyonlarının R. arrhizus ve C. vulgaris ile biyosorpsiyonunun aktif karbon adsorpsiyonuyla karşılaştırmalı olarak incelenmesi*. Ankara: Yüksek Lisans Tezi.
- ÇELİK, M., & SABAH, E. (1999). Sepiyolit : özellikleri ve kullanım alanları. *endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 1-9.
- Çetişli, H. (tarih yok). Asetik Asit ile n-Bütanolün Eskişehir Sepiyoliti Üzerine Esterleşmesi. *A.Ü. Ö.*
- Çokcu, E. (1993). Metilen Mavisi Deneyi ile Killerin Katyon Değişim Kapasitelerinin Tespiti. *VI.Ulusal Kil Sempozyumu*, (s. 335-344). İstanbul.
- D.S.İ. Genel Müdürlüğü. (1980). *Metal kaplama sanayi atıksuları*. Ankara: Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını.
- Devlet Planlama Teşkilatı ( DPT). (2001). *Sekizinci Beş yıllık kalkınma planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu*. Ankara : Devlet Planlama Teşkilatı (DPT).
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT). (1996). *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu Cilt 1*. Ankara: DPT.
- Devlet Planlama Teşkilatı(DPT) . (1996). *Lületaşı , Tabakalı Sepiyolit*. ANKARA: VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu.
- Diamadopoulas, E., Samaras, P., & Sakellaropoulas, G. (1972). The effect of activated carbon properties on the adsorption of toxic substances. *Water Science and Technology*, 25,153-160.

- Doğan, M., Türkyılmaz, A., Alkan, M., & Demirbaş, Ö. (2008). Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. *desalination*, abstract.
- Drzymala, J., Kapusniak, J., & Tomasik, P. (2003). Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin. *International Journal of Mineral Processing*, 147-155.
- E., E., H, G., & N, O. (2010). Equilibrium and thermodynamic studies of Cu(II) removal by iron oxide modified sepiolite. *Desalination*, abstract.
- Eckenfelder, W. (1966). Industrial Water Pollution Control. M. Hill içinde, *Industrial Water Pollution Control* (s. 100-118). USA.
- Gonzales-Barros, M. (1995). Spanish Industrial Minerals and Rocks. *Industrial Minerals*, 63-117.
- Gönenç, I. (1991). Endüstriyel atıksuların ön arıtması. *Su Kirlenmesi Arastırmaları Türk Milli Komitesi Teknoloji iletimi Semineri* (s. 16-19). İstanbul: İstanbul Sanayi Odası.
- Grim, R. (1968). *Clay Mineralogy*. New york: McGraw-Hill Book Company.
- Gurnham, C. (1965). Industrial waste water control. *Academic Press*, 168-199,221-285,339-357.
- Gülen, J., Zorbay, F., & Arslan, S. (2012). zeolitler ve kullanım alanları. *karaelmas Science and Engineering Journal*, 63-68.
- Gülen, J., Zorbay, F., & Sabri , A. (2012). Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 63-68.
- Haktanır, K., & Arcak, S. (1998). Çevre kirliliği. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, s. 204-206.
- Harward, D., & Trapnel, B. (1964). *Chemisorption*. USA: Butter Worths.
- Hassler, J. (1974). Purification with activated carbon. *Chemical Publishing Co*, 390.
- hasteneciyeiz.blogspot. (2010, kasım 18). ağır metallerin insan sağlığına etkileri. 10 09, 13 tarihinde URL 1 : hasteneciyeiz.blogspot.com:  
<http://hastaneciyeiz.blogspot.com/2010/11/agir-metaller-ve-sagliga-etkileri.html>  
adresinden alındı
- Humphrey, A., & Millis, N. (1973). *Adsorption, Biochemical Engineering*. Tokyo: Academic Press.
- Inter Sun. (2007, October). <http://www.siberg.com/zeolite.htm>. Temmuz Salı, 2013 tarihinde Zeolite Applications. adresinden alındı

- İrkeç, T. (1995). Regresyondaki Türkiye Madencilik Sektörü İçin Yeni Bir Umut: Sepiyolit. *Vn. Ulusal Kil Sempozyumu* (s. 32-37). Ankara: Vn. Ulusal Kil Sempozyumu.
- Jones, B., & Galan, E. (1988). Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). S. Bailey içinde, *Sepiolite and Palygorskite, Reviews in Mineralogy* (s. 16,631-667). America: Mineralogical Society of America.
- Keane, M. (1998). The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers. *colloids and Surface A*, 11-20.
- Kim, M., Hong, K., & Chung, J. (2003). Removal of Cu(II) from aqueous solutions by adsorption process with anatase-type titaniumdioxide. *Water Research*, 37,3524-3529.
- Köktürk, U. (1995, Nisan 21-22). Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri. *Endüstriyel hammaddeler Sempozyumu*. İzmir, Türkiye: Köse ve Kail (eds).
- Lin, J., Zhan, Y., & Zhu, Z. (2011). Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant- modified zeolite . *Colloids and surfaces a*, abstract.
- Maden Teknik Arama Fizibilite Etüd Dairesi Maden Ekonomisi Birimi. (1993). Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit. MTA Fizibilite Etüd Dairesi Maden Ekonomisi Birimi. G. Çetinel içinde, *Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit* (s. 1-31). Ankara: MTA Fizibilite Etüd Dairesi Maden Ekonomisi Birimi.
- Nadaroglu, H., Kalkan, E., & Demir, N. (2009). Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, abstract.
- Oğuz, M. (1986). *Fizikokimyasal arıtım*. Ankara: TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını.
- Patterson, J. (1977). Waste water treatment. *Science Publishers Inc*, 43-55, 59-67,69-81.
- PIERO M. , A. (1999). adsorption.
- Pollard, S., Fowler, G., Sollars, C., & Perry, R. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review. *The Science of Total Environment*, 116,31-52.
- Rautureau, M., & Mifsud, A. (1977). ETUDE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE DES DIFFERENTS ETATS D'HYDRATION DE LA SEPIOLITE . *Clay Minerals*, 309.
- Resmi gazete. (1988). *Su Kirliliği Yönetmeliği*. Ankara: D.S.İ Genel Müdürlüğü.
- Ross, S., & Oliver, J. (1964). *On Physical adsorption*. USA: John Wiley and Sons.

- Sabah, E., Sağlam, H., Kara, M., & Çelik, M. (1997). Uptake of Cationic Surfactants by Clay Absorbent: Sepiolite. *5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, (s. 277-288). Buenos Aires, Argentina.
- Sarioglu, M., & Guler, U. (2013). Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 369-377.
- Sarriz, K., & Nuhoglu, L. (1992). *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*. 1992: Anadolu Üniversitesi Yayınları.
- Sawyer, C., & McCarty, P. (1978). *Chemistry For Environmental Engineering*. Singapore: McGraw Hill Inc.
- Serratosa, J. (1978). Surface Properties of Fibrous Clay Minerals ( Palygorskite and Sepiolite ). *Developments in sedimentology* (s. 99-109). Madrid , Spain: ELSEVIER.
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., & Shariatmadari, H. (2012). Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Gedema*, abstract.
- Singer, A., & Galan, E. (1984). Palygorskite-Sepiolite, Occurrences Genesis, and Uses. *Developments in Sedimentology*, 352.
- Singh, S., Pandey, P., Sambhi, S., & Sharma, S. (2009). *Batch Adsorption Studies for the Removal of Cu (II) Ions by ZeoliteNaX from Aqueous Stream*. San Francisco, USA.
- Uslu, O., & Türkman, A. (1987). *Su kirliliği ve kontrolü*. Ankara: TC. Basbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları.
- Vicente Rodragez, M., Lopez Gonzalez, J., & Banares Munoz, M. (1994). Acid Activation of a Spanish Sepiolite: Physicochemical Characterization, Free Silica Content and Surface Area of Products Obtained. *Clay Minerals* , 361-367.
- Viel, P., Palacin, S., Descours, F., Bureau, C., Le Derf, F., Lyskawa, J., et al. (2003). Electropolymerized poly-4-vinylpyridine for removal of copper from wastewater. *Applied Surface Science*, 212-213, 792-796.
- Vikipedi. (2009, 08). <http://tr.wikipedia.org/wiki/Zeolit>. 10 07, 2013 tarihinde wikipedia: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Zeolit> adresinden alındı
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Poch, J., & Serarois, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *water research*, abstract.
- Weber, J. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Willey Interscience.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., & Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel , cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., & Güzel, F. (2003). removal of copper, nickel , cobalt and manganese from aqueous water by kaolinite. *Water Research*, abstract.

Yeniyol, M. (1992). Yenidoğan (Sivrihisar ) Sepiyolit Yatağının Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu. *MTA Dergisi*, 71-84.

ZEOLYST INTERNATIONAL. (2009, 08). *ZEOLYST FAQ's*. 10 07, 2013 tarihinde [www.zeolyst.com: http://zeolyst.com/html/faq.asp](http://zeolyst.com/html/faq.asp) adresinden alındı

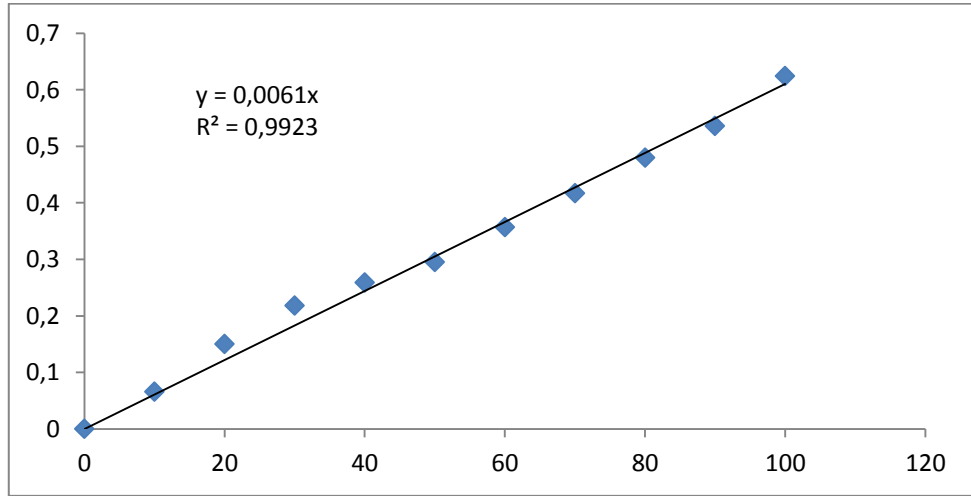
## 9. ÖZGEÇMİŞ

07.05.1989 tarihinde Bayburt' ta doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Bayburt'ta tamamladıktan sonra 2011 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2011 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans programına kaydoldu.

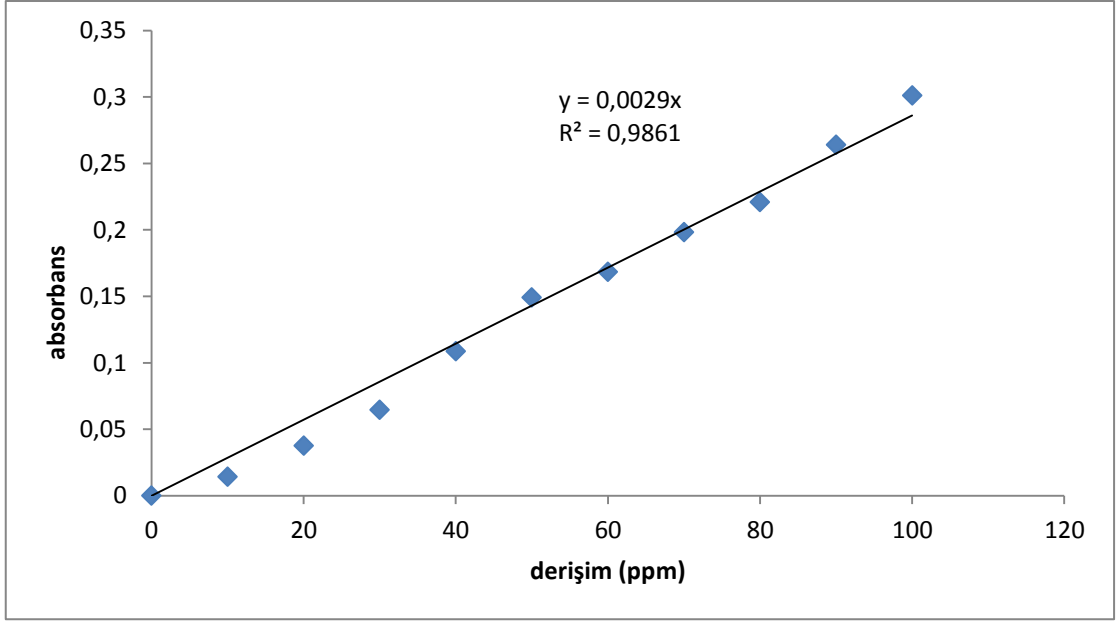
## 10. EKLER

### EK.1. Bakır (II) ve Nikel (II) iyon Derişimlerinin Tayini

Ortamdaki serbest bakır (II) veya nikel (II) iyon derişiminin bulunması için aynı yöntem kullanılmış olup, bakır (II)/nikel (II)'nin sodyum dietil ditiyokarbomatla yaptığı sarıkahverengi renkli kompleks yardımı ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bakır (II) iyonunun sodyum dietil ditiyokarbomatla kompleks oluşturabilmesi ve kompleksin çökmemesi için ortam pH'nın 9.0'un üzerinde olması gerekmektedir. Çözelti 10.0-100.0 mg/L bakır (II) içerecek şekilde seyreltilir. Hazırlanmış örnekten 1 mL alınır ve sırasıyla 20 mL 1.5 N NH<sub>3</sub>, 0.2 mL %1'lik sodyum dietil ditiyokarbomat eklenir, hacim damıtık su ile 25 mL'ye tamamlanır. Spektrofotometrede 460 nm'de absorbansı okunur, çalışma doğrusundan mg/L cinsinden bakır (II) derişimine geçilir (Snell and Snell, 1959; Sandell, 1961; Aksu, 1988). Bakır (II) ve nikel (II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğruları Şekil E.1 ve Şekil E.2'de verilmiştir.



Şekil E.1 Bakır (II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu



**Şekil E.2 Nikel (II) iyon derişiminin tayini için kullanılan çalışma doğrusu**