

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu^{+2} 'NİN KAOLİNİT
YÜZEYİNE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu KALAY

Balıkesir, 2006

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu^{+2} 'NİN KAOLİNİT
YÜZEYİNE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu KALAY

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahir ALKAN**

Balıkesir, 2006

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu^{+2} 'NİN KAOLİNİT
YÜZEYİNE ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu KALAY

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahir ALKAN

Sınav Tarihi : 12 /05 / 2006

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN (Danışman)

Doç .Dr. Mehmet DOĞAN

Yrd. Doç. Dr. Gamze TEKİN

Balıkesir, 2006

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu^{+2} 'NİN KAOLİNİT
YÜZEYİNE ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu KALAY

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Sınav Tarihi : 12 /05 / 2006

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN (Danışman)

Doç .Dr. Mehmet DOĞAN

Yrd. Doç. Dr. Gamze TEKİN

Balıkesir, 2006

ÖZ

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu^{+2} 'NİN KAOLİNİT YÜZEYİNE ADSORPSİYONU

Burcu KALAY

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi, Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2006

Bu tezde, sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, sıcaklık, asit aktivasyonu ve ısıl aktivasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmektedir. Deneysel sonuçlara göre kaolinitin yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonunun artan pH (3-6), sıcaklık (25-55) ve azalan iyonik şiddeti (0,0001-0,1), kalsinasyon sıcaklığı ve asit/katı oranı ile arttığı bulundu. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edildi ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile oldukça iyi bir uyum gösterdiği belirlendi. Ayrıca kesikli çalışan reaktör tasarımı, kaolinitin farklı kütlelerinin kullanılması durumunda Cu^{+2} konsantrasyonunu %50-90 aralığında azaltmak için tasarlandı.

ANAHTAR KELİMELELER: Adsorpsiyon, kaolinit, bakur, asit aktivasyonu, kalsinasyon.

ABSTRACT

ADSORPTION OF Cu^{2+} ONTO KAOLINITE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Burcu KALAY

Balikesir University Institute of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

(MSc. Thesis, Supervisor : Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2006

In this thesis, the adsorption of Cu^{+2} onto kaolinite surface from aqueous solutions was investigated the effects of various parameters, such as pH, ionic strength, temperature, acidic and the thermal activation were studied. According to the experimental results it was found that the adsorbed amount of Cu^{+2} on kaolinite increasead with increase pH (3-6), and temprature (25°C -55°C) but decreased with ionic strength (0,0001-0,1 M NaCl). Acid and thermally treated kaolinite samples showed lower adsorption capacities than untreated sample. Experimental data were analysed using Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and were correlated reasonably well by the Langmuir adsorption isotherm . Furthermore, a batch reactor was designed for removal of 50-90% Cu^{+2} of initial concentrations .

KEY WORDS: Adsorption, kaolinite, Copper, acid activation, calcination.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ, ANAHTAR KELİMELER	i
ABSTRACT, KEY WORDS	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Kil Mineralleri	1
1.1.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	2
1.2 Kaolinit	3
1.2.1 Kaolinitin Mineralojik Oluşmu	4
1.2.2 Kaolinitin Kullanım Alanları	4
1.3 Adsorpsiyon	5
1.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	5
1.3.2 Adsorpsiyon İzotermi	6
1.3.2.1 Henry Yasası	7
1.3.2.2 Freundlich İzotermi	7

1.3.2.3	Langmuir İzotermi	8
1.3.2.4	BET İzotermi	10
1.4	Kil Minerallerinin Aktivasyonu	11
1.4.1	Asit Aktivasyonu	11
1.4.2	Isıl Aktivasyonu	12
1.5	Ağır Metal Adsorpsiyonu	13
1.6	Literatür Özeti	14
1.7	Çalışmanın Amacı	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM		17
2.1	Kaolinit Örneklerinin Temini ve Özellikleri	17
2.2	Asit Aktivasyonu	18
2.2.1	Yaş Yöntem ile Aktifleştirme	18
2.2.2	Kuru Yöntem ile Aktifleştirme	18
2.3	Isıl Aktivasyonu	19
2.4	Bakır Adsorpsiyonu	19
3. BULGULAR		20
3.1	PH'nın Etkisi	20
3.2	İyon Şiddetinin Etkisi	22
3.3	Sıcaklığın Etkisi	24
3.4	Asit Aktivasyonunun Etkisi	27
3.5	Isıl Aktivasyonunun Etkisi	30
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA		32
4.1.	pH Etkisi	32
4.2	İyon Şiddetinin Etkisi	33
4.3	Sıcaklığın Etkisi	33
4.4	Asit Aktivasyonunun Etkisi	34
4.6	Isıl Aktivasyonunun Etkisi	34
4.6	İzoterm Analizleri	36

4.6.1	Freundlich İzotermi	36
4.6.2	Langmuir İzotermi	37
4.7	Adsorpsiyon Isısı	42
4.8	İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı	43
4.9	Sonuçlar	46
5.	KAYNAKÇA	47

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Birimi</u>
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g mol^{-1}
q_e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı	mol g^{-1}
R^2	Lineer regresyon katsayısı	
T	Mutlak sıcaklık	K
C_0	Sulu çözeltinin başlangıç derişimi	mol L^{-1}
R_g	Gaz sabiti	$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
ΔH^0	İzosterik adsorpsiyon ısısı	kJ mol^{-1}
K_H	Henry sabiti	----
K_F	Freundlich sabiti	mol g^{-1}
n	Heterojenite faktörü	----
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti	----
k_d	Desorpsiyon hız sabiti	----
q_m	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi	mol g^{-1}
c	Adsorplama gücünün bir ölçüsü	----
θ	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	----
V	Sulu çözeltinin hacmi	L
W	Adsorbentin kütlesi	g
C_e	Dengede sulu faz adsorbat konsantrasyonu	mol L^{-1}

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Adı	Sayfa
1.1	Kaolinitin yapısı	3
3.1	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonuna pH'nin etkisi	22
3.2	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	24
3.3	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklıkla değişimi	27
3.4	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimi	29
3.5	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun ısı aktivasyonu ile değişimi	31
4.1	Kaolinitin kalsinasyon sıcaklığı ile FTIR spektrumlarının değişimi	35
4.2	Kaolinitin DTA/TG eğrisi	36
4.3	Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	40
4.4	Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	40
4.5	Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	41
4.6	Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	41
4.7	Şekil 3.5'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	42
4.8	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonu için $\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	43
4.9	Kesikli çalışan reaktörün dizaynı	44
4.10	Cu^{+2} 'nin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbentin kütlesine (W) karşı eğrisi	45

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Adı	Sayfa
1.1	Kil minerallerinin sınıflandırılması	2
2.1	Kaolinitin bazı fizikokimyasal özellikleri	17
2.2	Kaolinitin kimyasal bileşimi	17
3.1	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler	20
3.2	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler	23
3.3	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait deneysel veriler	25
3.4	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler	28
3.5	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun ısı ile aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler	30
4.1	Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	38
4.2	Cu^{+2} içeriğini % 50-90 oranında azaltmak için hesaplanan W/V oranları	45

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezimin başlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, yardımlarını esirgemeyen Tez Danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a ve her konuda bana yardımcı olan kıymetli hocam Doç. Dr. Mehmet DOĞAN'a bana değerli zamanını ayıran, sabrı ve yardımları için Arş. Gör. Özkan DEMİRBAŞ'a en içten dileklerle teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını benden eksik etmeyen Arş. Gör. Yasemin ÖZDEMİR ve Arş. Gör. Pınar TURAN'a, imkanlarından yararlandığım Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezine (BÜTAM) ve Balıkesir Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman yanımda olan, her konuda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Balıkesir-2006

Burcu KALAY

1. GİRİŞ

1.1 Kil mineralleri

Kil, sedimenter kayaların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 de tane büyüklüğü 4 mikrondan daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir [1]. Kil mineralleri, yer altı ve yüzey sularının etkisiyle ayrılmış olan magmatik kayalar, kil taşı, killi şist gibi kayaların aşınma ve taşınması ile havzalarda birikmesi sonucunda oluşur. Killer ayrışmaya maruz kalmış ana kayaç ve maddeye göre ve birikme sırasındaki kimyasal şartlara göre farklılıklar gösterir [2]. Düşük basınç ve sıcaklıkta oluşan kil mineralleri tabakalar halindedir. Basıncın ve sıcaklığın düşüklüğü iri kristalli kil minerallerinin gelişimini önlemektedir. Kil mineralleri 2, 3 veya 4 tabakalı olabilir. Tabaka sayısına göre kil minerallerinin iç yüzeyi değişir. Tabakalı yapıdan dolayı kil mineralleri su alınca şişerler ve tabakalar birbirinden belirli mesafeye kadar uzaklaşır. Böylece kil minerallerinin yüzeyleri (iç yüzey) artmış olur [3].

Yapılan araştırmalarda killerin bünyesindeki oksijen atomları ve hidroksil gruplarının yuvarlak küreciklerden oluşan bir paket halinde bir araya geldiği anlaşılmıştır. Bu paketler Si, Al, O, (OH), Mg ve Fe içeren düzgün paralel tabakalardan oluşur. Tabakaları birbirine bağlayan kuvvetler oldukça zayıftır. Bu tabakalar içerisine yerleşmiş olan atomlar elektriksel olarak nötr ya da yüklü olabilirler. Kil mineralleri esas olarak alümina hidrosilikattır. Bazı silikatlarda Al yerini tamamen veya kısmen Fe ve Mg'a bırakır [4].

1.1.2 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

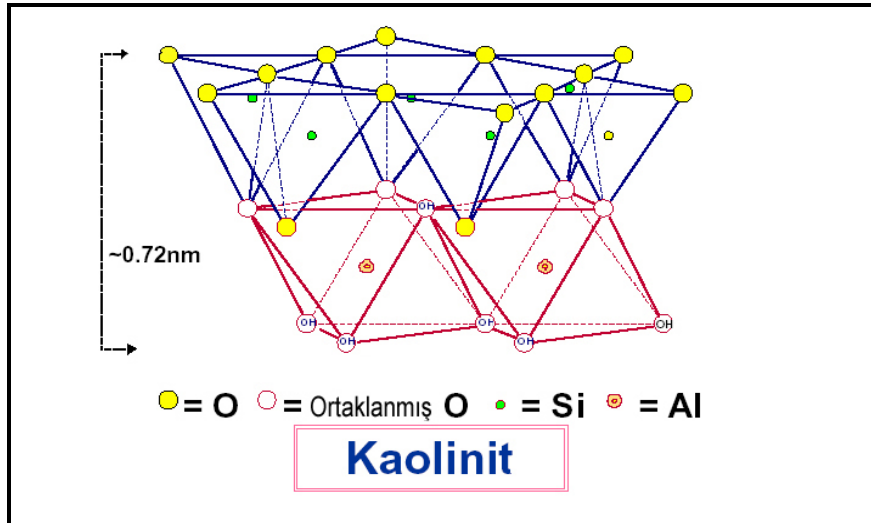
Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve buldukları gruplara göre sınıflandırılırlar. Kristal yapılarına ve buldukları gruplara göre sınıflandırma Çizelge 1.1’de gösterilmiştir [5].

Çizelge 1.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması

Tabaka	Grup	Örnek
Amorf	Allofen	
İki tabakalı olanlar	Kaolinit grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
Üç tabakalı olanlar	Smektit grubu İllit grubu Vermikülit grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
Dört tabakalı olanlar	Klorit grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

1.3 Kaolinit

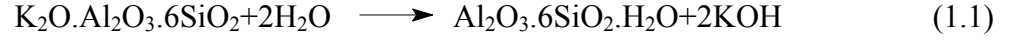
[Al₂Si₂O₅(OH)₄] formulüne sahip olan kaolinit 1:1 oktahedral alüminosilikat tabakasında iki çeşit iç tabakalı yüzeye sahip bir kil mineralidir (Şekil 1.1). Bir yüzeyi gibsit yapısında olup bu yapının oktahedron merkezinde alüminyum atomu ile köşelerde de hidroksil grupları ve oksijen atomları bulunur. Diğer yüzeyi silika yapısındadır, ve bu yapıda her bir silikon atomu tetrahedronun merkezinde ve köşelerde oksijen atomları bulunur. Bu yüzden, tabakanın bir kısmı (gibsit bölümü) hidroksil gruplarına sahipken diğer kısmı (silika bölümü) oksijen atomlarına sahiptir [6]. Teorik olarak her iki yüzeyde nötrdür [7]. Ortorombik ve hegzagonal şekilli levhacıklar halinde bulunan kaolinit mineralinin blokları birbiri yüzeyine binmiş olup aradaki hidrojen bağları ve aktif Van der Waals kuvvetleri nedeniyle suyun buraya girip şişme oluşturması önlenmektedir. Bu nedenle kaolinitler su ile karıştırıldıklarında stabilitelerini kaybetmezler [8].



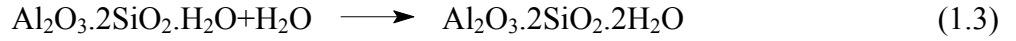
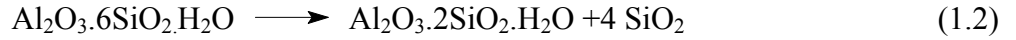
Şekil 1.1 Kaolinitin yapısı

1.2.1 Kaolinitin Mineralojik Oluşumu

Kaolinitin oluşum aşamaları şu şekilde gösterilebilir [9].



(Feldspat)



(Kaolinit)

1.2.2 Kaolinin Kullanım Alanları

Kaolin minerali pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe yeni uygulama alanları keşfedilmektedir. Geniş bir pH aralığında kimyasal olarak inert olması sebebiyle eşsiz bir endüstriyel mineraldir. Rengi beyaz olduğundan kaplama filmlerinde ve dolgularda pigment ya da inceltici olarak kullanılır, yumuşak ve aşınmaz olması sebebiyle düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir; rakibi olan pek çok materyalden daha düşük maliyettedir [4].

Kaolinin bazı kullanımları tanecik boyut dağılımı, renk ve parlaklık, vizkozite dahil çok ciddi spesifikasyonlar gerektirir. Halbuki diğer kullanımları pratik olarak hiçbir spesifikasyon içermez; örneğin çimentoda kimyasal bileşim çok önemlidir. Kaolin minerali çoğunlukla kağıt, seramik, lastik, plastik, ilaç ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Türkiye'de üretilen kaolinlerin % 80'i çimento sektöründe, % 20'si seramik, cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye'deki kaolinlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika'da ise kaolinin % 80'i kağıt sektöründe tüketilmektedir. Avrupa ve Amerika'da kağıt ve kaolin endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolinlerin % 75'i kağıt ve ince seramiğe hitap edilmek üzere çeşitli tesislerde kullanılmaktadır [10].

1.3 Adsorpsiyon

Maddenin iç kısmına geçen molekülleri belirten absorpsiyon teriminden farklı olarak adsorpsiyon terimi, yüzeye tutulan molekülü belirtmek için kullanılır [11]. Bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması veya konsantre olması işlemi olarak da tanımlanabilir. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorbent denilmektedir. Adsorpsiyon işleminin hızı ve adsorplanan madde miktarı, adsorbentin yüzey özelliklerine bağlıdır. Genelde sulu çözeltilerden çeşitli maddelerin veya gaz fazından herhangi bir maddenin gideriminde aktif karbon gibi yüzey alanı büyük olan adsorbentler kullanılmaktadır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltildiğinde, adsorban daha fazla miktarda gaz adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorbe olacak maddenin doğası ve çözelti içerisindeki konsantrasyonu çok önemlidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyon vardır [12].

1.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül, iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde

hidrojen gazının cam yüzeyinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu durum, hidrojenin cam yüzeyinde tutunması ve



ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olmasına yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilmektedir. Ayrıca çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar yürütülemez [13].

Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı- adsorplanan ikilisine bağlı olarak meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon ikili sistemin türüne ikili arasında özel bir kimyasal ilgiye bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyonun hızı, aktiflenme enerjisine bağlıdır.

1.3.2 Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla yada konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar. Düşük konsantrasyonlarda yada düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izotermi Henry, Freundlich, Langmuir ve BET izotermidir [12].

1.3.2.1 Henry Yasası

Sabit sıcaklıkta gazların sıvılardaki çözünürlüklerinin basınçla değişimi deneysel olarak ilk kez İngiliz kimyacı William Henry (1775-1836) tarafından incelenmiştir. Seyreltik çözeltilerde mol kesri yerine molalite yada molarite alınarak Henry yasası tanımlanmaktadır. Bu durumda adsorplanmış miktarın doğrudan denge çözelti konsantrasyonu ile değişimini gösteren en basit adsorpsiyon izotermi olan Henry yasası şu şekilde ifade edilebilir:

$$q_e = K_H C_e \quad (1.5)$$

Burada q_e , dengede katı yüzeyinde adsorplanmış madde miktarı (mol.g^{-1}); C_e , dengede adsorbatın çözelti fazındaki miktarı (mol.L^{-1}) ve K_H , Henry sabitidir ve birimsizdir[13].

1.3.2.2 Freundlich İzotermi

Çözeltiden adsorpsiyon için olduğu kadar gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermdir [12-14].

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.6)$$

K_F ve n , Freundlich sabitleri olup adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.7)$$

elde edilir. $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. Doğrunun eğiminden n ve kayım değerinden K_F hesaplanır. $1/n$, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur.

1.3.2.3 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için düşük basınçta ve bir dereceye kadar yüksek sıcaklıklarda kabul edilir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [11, 12, 15]. Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasının afinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.



Burada k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin yüzey alanı S_s ve adsorbat tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)C_e \quad (1.9)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.10)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1-\theta) = k_d \theta \quad (1.11)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = k_a/k_d \quad (1.12)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad (1.13)$$

elde edilir. Burada K , adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.14)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.15)$$

elde edilir. Burada q_m , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ve ekstrapolasyonu $1/q_m K$ olan düz bir doğru verecektir.

1.3.2.4 BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyon prosesinin açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbent yüzeyinde birden fazla adsorplanmış tabaka oluştuğunu varsaydığından Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanış şeklindedir. BET izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir [12].

$$\frac{C_e}{q_e(1-C_e)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)}{q_m c} C_e \quad (1.16)$$

(1.16) denkleminde göre $\frac{C_e}{q_e(1-C_e)}$ 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $(c-1)/(q_m c)$ ve ekstrapolasyonu $\frac{1}{q_m c}$ olan düz bir doğru verecektir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti,

$$c \approx \exp[(q_1 - q_L)/RT] \Rightarrow c = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (1.17)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını (kJ.mol^{-1}), q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını (kJ.mol^{-1}); ve $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısısını (kJ.mol^{-1}) göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabitide çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/q_m$ olur.

1.4 Kil Minerallerinin Aktivasyonu

1.4.1 Asit Aktivasyonu

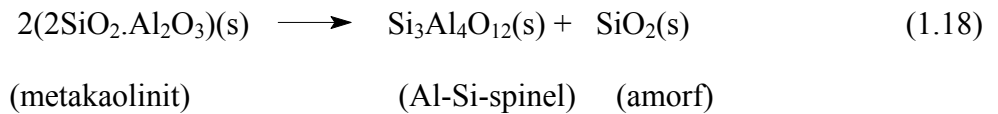
Asit aktivasyonu, mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan iyileştirilmesi işlemidir. Killerin inorganik asitlerle aktivasyonu genellikle HCl , H_2SO_4 ve HNO_3 ile yapılmaktadır. Aktivasyon işleminin genel amaçlarını şu şekilde sıralamak mümkündür [16]:

- Hidrate olmuş protonları (H^+ iyonları), tabakalar arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} katyonları ve kristal örgüde yer alan Al^{+3} , Fe^{+3} ve Mg^{+2} katyonları ile yer değiştirmek,
- İşlem şartlarına bağlı olarak mineralin kristal yapısını bozmadan diğer katyonları yok etmek,
- Gözenek yarıçapının adsorplanacak madde moleküllerinin gözenekten içeriye girmesini engellemeyecek ölçüde büyük olmasını sağlayacak biçimde gözenek boyutu dağılımını değiştirmektir.

1.4.2 Isıl Aktivasyon

Kil mineralleri yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında bu materyallerin reaktivitesi artar [17]. Asidik özellikleri ortadan kalkar ve sertliği artarak bir büzülme ve gözeneklilik gösterir. Her ne kadar suyun bıraktığı boşluk büzülme nedeniyle azalsa da tamamen kalkmaz. Büzülme sonucunda killerin sertliği arttığından çatlaklar meydana gelir [18]. Yapılan bu ısıtma işlemi kalsinasyon olarak isimlendirilir ve kaolinit mineralinin kalsinasyonu sonrasında oluşan yüksek reaktiviteye sahip ara ürün metakaolin olarak adlandırılır [17]. Kaolinit ısıtıldığında;

- ~100 °C’de porlardaki adsorplanmış su kaybedilir, [6]
- ~100-400 °C’de ilk dehidrasyon ilerlemesinde oktahedral tabakada yeniden düzenlenmeler meydana gelir,
- ~ 400-650 °C’de dehidrasyon sonucu kaolinit meta kaolinite dönüşür,
- Na, K, Ca ve Mg oksitleri kile 700° C’de tesir ederek erime sıcaklığını düşürürler. Diğer taraftan bu yabancı oksitler erir ve erimemiş olan kil taneciklerini yapıştırır ve kil bünyesindeki alümina silikatlar, ortamın sağlamlığını artırır.
- ~ 950 °C’de metakaolinin yapısının bozulması alttaki kimyasal reaksiyonla incelenmiştir;



- 1000°C’de alumina ve silikanın (SiO₂), amorf müllit (3Al₂O₃·2SiO₂) ile tiridimit (SiO₂) şekline geçmesiyle ekzoterm reaksiyon oluşur.

- 1350°C’de müllit billurlaşır. 1470 °C’de tiridimit silikanın bu sıcaklıktaki kararlı şekli olan kristobalite dönüşür.
- 1545 °C’de kristobalit ile müllit arasında % 5,5 Al₂O₃ ve % 94,5 SiO₂’den oluşan bir ötektik nokta meydana gelir.
- 1745-1790 °C’de ise erime gerçekleşir.

1.5 Ağır Metal Adsorpsiyonu

Ağır metaller doğal sistemlerde ortaya çıkan bir grup elementi ifade edebildiği gibi, doğal ve bozulan sistemlerde düşük derişimlerde bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmalar için zehirli etkisi olan elementleri de ifade edilmektedir [19, 20].

Ağır metaller, zehirlilik derecesine ve canlı bünyesindeki işlevlerine göre sınıflandırılır. Bilinen en zararlı ağır metaller kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve civadır (Hg). Bu metaller her derişimde zehirlidir ve biyolojik işlevleri yoktur. İkinci grup metaller arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb) ve talyum (Tl) insan bünyesine biyokimyasal açıdan gerekli değildir. Üçüncü grup metaller ise biyokimyasal olarak gerekli metallerdir. Bunlar bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), selenyum (Se), krom (Cr) ve demirdir (Fe). Bununla birlikte bu metaller belli derişim düzeyinin üzerinde zehirli konuma gelmektedir. Bu grup elementlerden Ni, Cr, Cu ve Se’nin fazlasının nükleik asitlerle etkileşimi nedeniyle kanserojen etki göstermektedirler.

Günümüzde endüstriyel ve maden atıklarının içerdiği toksit ağır metallerin yüzeysel sulara karışmaları, canlılar üzerinde oluşturabileceği potansiyel risk nedeniyle son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir.

1.6 Literatür Özeti

Adsorpsiyon işlemi genellikle sulu ortamlarda gerçekleştirilir ve birçok araştırma ucuz ve iyi adsorbentler bulmak için yapılmaktadır. Rodda ve arkadaşları goethit (α -FeOH) yüzeyinde Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} 'nin adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisini [21]; Müller ve Sigg goethit yüzeyinde Pb^{+2} 'nin adsorpsiyonunu [22]; Ludwing ve arkadaşları TiO_2 yüzeyinde Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu [23]; Du ve arkadaşları illit yüzeyine bakırın adsorpsiyonunu [24]; Yang ve Davis, TiO_2 üzerinde Cu (II)-EDTA ve Cd (II)-EDTA'nın yarışmalı adsorpsiyonunu [25]; Farquhar ve arkadaşları, mika yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonunu [26]; Bereket ve arkadaşları bentonit yüzeyinde sulu çözeltilerden Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} 'nin giderimini [27]; Heller-Kallan ve Lapides kaolinitin ısı aktivasyonunu [28]; Wu ve arkadaşları kaolinitin farklı pH'lardaki elektrokinetik özelliklerini [29]; Srivasta ve arkadaşları kaolinit yüzeyinde bakır, çinko, kurşun ve kadmiyumun yarışmalı adsorpsiyonuna pH'ın etkisini [30]; Mako ve arkadaşları kaolinitin ısı aktivasyonunda BET izotermine dayanarak yüzey özelliklerinin değiştiğini [31]; incelediler.

Ayrıca Hizal ve arkadaşları bakır ve kurşunun hümik asit varlığında adsorpsiyonunu incelediler ve Langmuir izotermine uygun olduğunu [32]; Yavuz ve arkadaşları kaolinit yüzeyinde bakır, nikel, kobalt ve manganın adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelediler ve deneysel sonuçların Langmuir izotermine uygun olduğunu [33]; Ikhsan ve arkadaşları kaolinit yüzeyinde kurşun, bakır, çinko, kobalt ve manganın adsorpsiyonunu pH'nın bir fonksiyonu olarak incelediler ve deneysel sonuçların Langmuir izotermine uygun olduğunu [34]; Alkan ve arkadaşları perlit yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonunu incelediler ve adsorpsiyonun artan pH ve azalan sıcaklık ile arttığını buldular.[35]

1.7 Çalışmanın Amacı

Sanayi devrimi öncesi madenler ve volkanlar en önemli kirlilik kaynaklarını oluştururken, 19. yüzyıldaki sanayi devrimi ile başlayan teknolojik alandaki ilerlemeler dünyamızı çevre kirliliği sorunları açısından kritik bir noktaya getirmiştir.

Günümüzde daha çok endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonları toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Kirlenen bu sahalar bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Gıda, tekstil, kağıt, selüloz, petrol, kömür madenleri sentetik/kauçuk, metal sanayi gibi çeşitli sanayi kuruluşlarının çevreye bırakmış olduğu atık maddeler çevre temizliği için önemli problemler oluşturmaktadır. Ülkemizin bir tarım ülkesi olması ve tarıma dayalı sanayinin hammaddelerini üreterek ihracat gelirlerimizde önemli bir yer tutması, su ve toprak kaynaklarımızın korunması gerekliliğini daha fazla arttırmaktadır. Canlılığın kaynağı sayılabilecek toprağın yapısına katılan ve doğal olmayan maddeler toprak kirliliğine neden olur. Topraktan bitkilere geçen maddeler, besin zinciri yoluyla insana ulaşır. Toprak, su ve hava kirliliğinin en önemlisi su kirliliğidir. Çünkü; toprak ve havada kirlilik yaratan materyallerde zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir. Ayrıca su kirliliği, endüstriyel atıkların arıtılmadan su ortamlarına boşaltılması, tarımda kullanılan verim arttırıcı doğal ve yapay maddelerin sularla taşınması gibi nedenlerle gerçekleşir. Suda bulunan ağır metaller bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar yiyecek ve içecekler ile birlikte belirli miktarda bu ağır metalleri bünyelerine alırlar. Ağır metallerin zehirli etkisi biyolojik bünyede bozunmaya uğramayıp, biriktikleri için giderek etkin hale gelir. Özellikle beyin ve karaciğer gibi yaşamsal organlarda ve kemiklerde birikime uğrarlar. Bununla birlikte bu ağır metallerin biyolojik sistem yüzeyinde etkileri metalin yükseltgenme basamağına ve kimyasal yapısına bağlıdır. Kimi ağır metallerin alkilenmiş türevleri ağır metalin kendisinden daha tehlikelidir. Bu nedenle zamanımızın en büyük sorunu endüstrileşmenin yarattığı kirliliktir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektirdiğinden su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha önem kazanmaktadır. Sulu

ortamdan atıkların giderimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En ucuz ve kolay olan yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Sanayi atıklarının gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbentler alumina, magnetit, pyrolusit, rutil, zirconia, mangan oksit, silika, geothit, heamatit, amorf demir oksit, bentonit, aktif karbon, sphalerit, titanyum oksit, kırmızı çamur, mika, illit, kaolinit, kil, uçucu kül, lignit, oksitler, çeşitli polimerler, reçineler, jeller olmasına rağmen araştırmalar daha ucuz ve bol bulunan adsorbentler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Doğal killer yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal stabilitesi ve oldukça değişken yüzeysel ve yapısal özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Kil türünün sorpsiyon özelliğini belirleyen en önemli faktör kilin kimyasal özelliği ve gözenek yapısıdır.

Bu çalışmada bazı ağır metal iyonlarının gideriminde diğer adsorbentlere göre daha düşük maliyetle elde edilen kaolinitin kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlandı. Sulu çözeltilerden Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu için pH, iyon şiddeti, sıcaklık, kalsinasyon sıcaklığı ve asit aktivasyonu parametreleri incelendi. Yapılan literatür araştırmalarında bu tür adsorbentlerin bu amaç için oldukça sınırlı olarak kullanıldığı görüldü.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kaolinit Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan kaolinit Aksaray'ın Güzelyurt ilçesinden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çizelge 2.1 ve 2.2'de çalışmada kullanılan kaolinitin bazı fizikokimyasal özellikleri ile kimyasal bileşimi verilmektedir.

Çizelge 2.1 Kaolinitin bazı fizikokimyasal özellikleri

Renk	beyaz
Katyon değişim kapasitesi	13,00
KDK (meg 100g ⁻¹)	
Yoğunluk (g mL ⁻¹)	2,18
pH	7,90
Spesifik yüzey alanı	17
Sertlik	2-3

Çizelge 2.2 Kaolinitin kimyasal bileşimleri

Bileşenler	(%) Bileşim
SiO ₂	53,00
Al ₂ O ₃	26,71
CaO	0,57
Fe ₂ O ₃	0,37
MgO	0,28
Na ₂ O	0,62
K ₂ O	1,39
A.K	17,20

A.K:Ağırlık kaybı

2.2 Kaolinitin Aktivasyonu

Kaolinitin kristal yapısının, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişmelerin adsorptif davranışına olan etkisini incelemek amacıyla aktivasyon deneyleri yapılmıştır. Bunlar asit aktivasyonu ve ısıl aktivasyonudur.

2.2.1 Asit Aktivasyonu

Asit ile aktifleştirme işlemi, yaş ve kuru yöntem olarak üzere iki şekilde yürütülür [16]:

2.2.1.1 Yaş Yöntem ile Aktifleştirme

110°C'de önceden kurutulmuş, öğütülmüş katı örneği, çeşitli derişimlerdeki mineral asitle belli bir asit/katı oranı olacak şekilde karıştırılarak geri soğutuculu, karıştırmalı bir tepkime kabında kaynama sıcaklığında belli bir süre bekletilir. Bu amaçla çoğunlukla HCl ve H₂SO₄ kullanılmaktadır. Daha sonra süzülür, yıkama suyunun pH'si 3.0-3.5 olana kadar (yıkama suyu Cl⁻ ya da SO₄⁻² iyonu içermeyene kadar) yıkanır. Yıkanan H-katı 105°C de bir gece kurutulduktan sonra istenilen tane boyutuna öğütülür. Burada H-katı, H⁺ ile iyon değişimine sokulmuş örnektir.

2.2.1.2 Kuru Yöntem ile Aktifleştirme

Katı örnek, ölçülü miktarda mineral asitleriyle iyi karıştırmayı sağlayacak kadar su ile karıştırılarak, 110°C'de bir fırın içinde belli bir süre ısıtılır. Fırından çıkarılan katı örnek henüz sıcakken su ile karıştırılıp suyu süzülür ve daha sonra yaş yöntemde belirtilenler uygulanır.

Bu çalışmada asit aktivasyonu işlemi H₂SO₄ çözeltisi ile yukarıda anlatıldığı gibi yaş yönteme göre asit/katı oranı 0,2; 0,4 ve 0,6 g.g⁻¹ olacak şekilde, % 98'lik H₂SO₄ ile karıştırılmış ve üzerine son hacim 500 mL olacak şekilde saf su eklenmiştir. Karışım üç boyunlu balon içerisinde, geri soğutuculu ve karıştırmalı sistemde 110°C'de 2 saat kaynatılmıştır. Daha sonra su trompu yardımı ile süzülen

örnekler SO_4^{2-} iyonu içermeyene kadar saf su ile yıkanmıştır. SO_4^{2-} testi, 1 mL süzüntüye birkaç damla BaCl_2 çözeltisinden damlatılarak yapılmıştır. Sülfat iyonları giderilen pasta halindeki aktifleşmiş örnekler 105°C 'deki etüvde 24 saat kurutulduktan sonra öğütülerek -75 mikronluk elekten elenmiştir.

2.2.2 Isıl Aktivasyon

Kaolinit örneklerinin ısı aktivasyonu sırasıyla 300, 600 ve 700°C sıcaklıklarda kontrollü bir kül fırınında 4 saat süre ile tutularak gerçekleştirilmiştir. Kalsine örnekler daha sonraki çalışmalar için desikatörde bekletilmiştir.

2.3 Bakır Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon deneyleri, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzu kullanılarak başlangıç konsantrasyonları $1,575 \times 10^{-5}$ - $1,575 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} aralığındaki 50 mL'lik Cu^{+2} çözeltileri içerisinde 0,5 g kaolinit ile 100 mL'lik polietilen kaplarda 24 saat çalkalanarak gerçekleştirildi. Çözeltilerin pH'sı NaOH ve HCl çözeltileri ile Orion 920A model pH-metre kullanılarak ayarlandı. pH metre her ölçümden önce kalibre edildi. Çözeltilerin iyonik şiddetleri ise NaCl tuzu ile ayarlandı. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözetli 4000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi ve süzüntüdeki Cu^{+2} iyonlarının konsantrasyonu AAS (Unicam 929) ile belirlendi. Her seri deney için Cu^{+2} 'nin adsorplanmış miktarları adsorpsiyondan önce ve sonraki çözeltideki konsantrasyonlarından hesaplandı. Cu^{+2} içermeyen körler, deneylerin her bir serisi için kullanıldı. Kaolinitin gram miktarı başına adsorplanmış Cu^{+2} 'nin miktarı ise aşağıdaki denklemden hesaplandı.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (2.1)$$

Burada q_e , dengede kaolinit yüzeyine adsorplanmış Cu^{+2} 'nin miktarı (mol g^{-1}); C_0 ve C_e , sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonraki çözeltilerdeki Cu^{+2} 'nin miktarı (mol L^{-1}); V, çözeltilinin hacmi (L) ve W, kaolinitin gram miktarıdır [14, 15].

3. BULGULAR

Cu⁺²'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu çözeltilerin farklı pH, sıcaklık, iyonik şiddetlerinde ve kaolinit örneklerinin asit ve ısıl aktivasyonlarında yapıldı.

3.1 pH'nin Etkisi

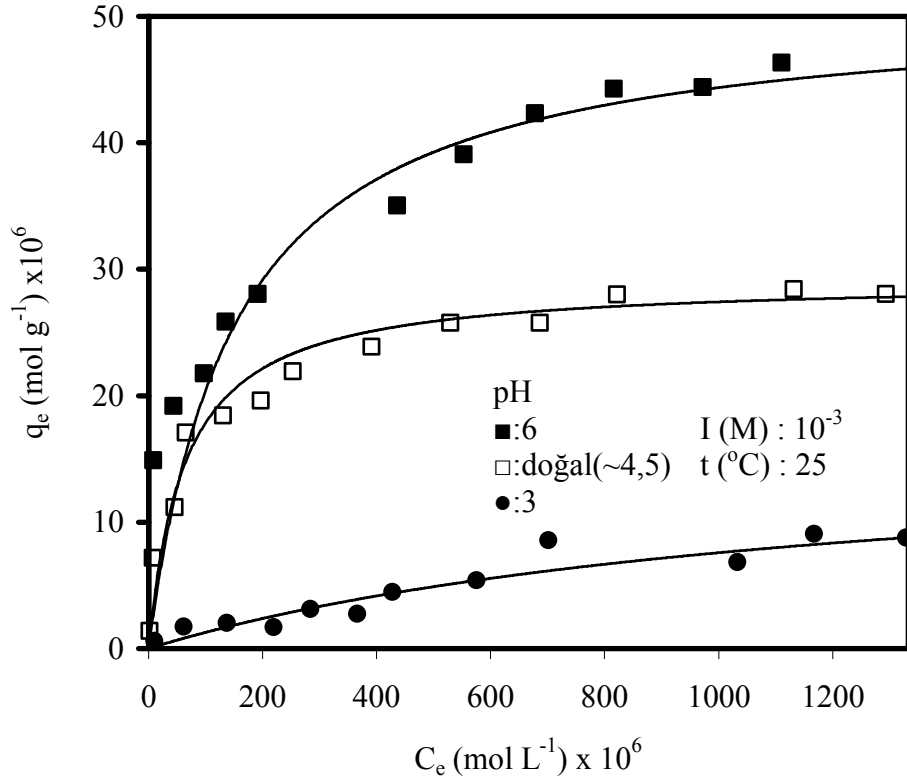
Kaolinit yüzeyine Cu⁺²'nin adsorpsiyonu 25°C, 0,001 M NaCl'lü ortamda ve pH 3-6 aralığında çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.1'de verilerek Şekil 3.1'de grafik edildi. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi çözeltilerin artan başlangıç pH değerleri ile kaolinit yüzeyine Cu⁺²'nin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.1 Kaolinit yüzeyine Cu⁺²'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler

pH	C _o (mol L ⁻¹)x10 ⁵	C _e (mol L ⁻¹)x10 ⁶	q _e (mol g ⁻¹)x10 ⁶
6	15,73	8,41	14,89
	23,60	44,03	19,20
	31,47	97,09	21,76
	39,34	134,99	25,84
	47,20	191,84	28,02
	78,68	436,67	35,01
	94,41	553,39	39,07
	110,15	678,46	42,30
	125,89	816,41	44,25
	141,62	972,56	44,37
	157,36	1110,51	46,31

Çizelge 3.1'in devamı

Doğal pH	1,57	1,68	1,40
	7,86	7,06	7,16
	15,73	45,46	11,19
	23,60	65,42	17,06
	31,47	130,70	18,40
	39,34	197,51	19,59
	47,20	252,80	21,92
	62,94	391,03	23,84
	78,68	529,25	25,75
	94,41	686,68	25,75
	110,15	821,83	27,97
	141,62	1132,08	28,42
	157,36	1293,34	28,03
3	1,57	9,92	0,58
	7,86	61,47	1,72
	15,73	137,26	2,00
	23,60	219,13	1,69
	31,47	283,55	3,11
	39,34	366,17	2,72
	47,20	427,57	4,45
	62,94	575,38	5,40
	78,68	701,20	8,56
	110,15	1033,19	6,83
	125,89	1168,11	9,08
141,62	1328,81	8,74	



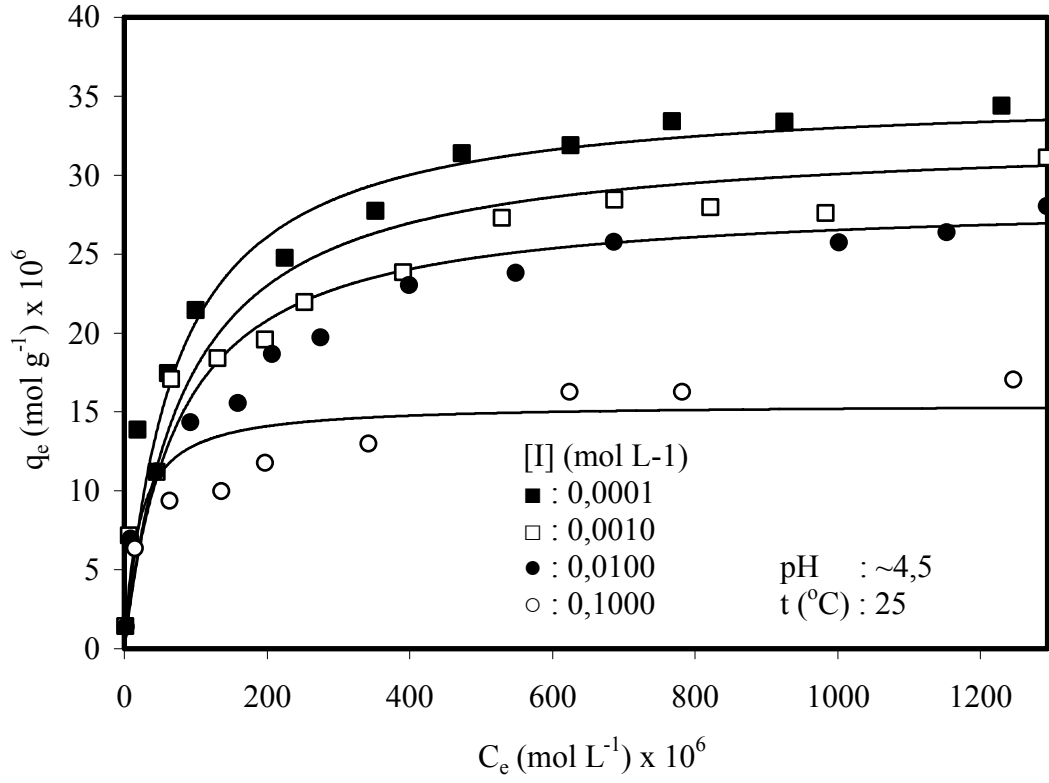
Şekil 3.1 Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi

3.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyine Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 25°C ve çözeltinin doğal pH'sında incelendi. Deneylerde 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} ve 1×10^{-4} mol L⁻¹ NaCl çözeltileri kullanıldı. Elde edilen veriler Çizelge 3.2'de verilerek Şekil 3.2 grafik edilmiştir. Şekil 3.2'den görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.

Çizelge 3.2 Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler

[NaCl] (M)	$C_o(\text{mol L}^{-1}) \times 10^5$	$C_e(\text{mol L}^{-1}) \times 10^6$	$q_e(\text{mol g}^{-1}) \times 10^6$
0,0001	15,73	18,87	13,84
	23,60	61,58	17,44
	31,47	100,41	21,43
	47,20	224,68	24,74
	62,94	352,05	27,74
	94,41	625,42	31,87
	125,89	925,20	33,37
	157,36	1229,65	34,40
0,0010	1,57	1,68	1,40
	7,86	7,06	7,16
	15,73	45,46	11,19
	23,60	65,42	17,06
	31,47	130,70	18,40
	39,34	197,51	19,59
	47,20	252,80	21,92
	62,94	391,03	23,84
110,15	821,84	27,97	
0,0100	1,57	1,95	1,37
	7,86	8,99	6,96
	15,73	44,98	11,23
	23,60	92,70	14,33
	39,34	206,91	18,65
	47,20	274,97	19,71
	110,15	860,12	24,14
	141,62	1152,70	26,35
0,1000	7,86	15,00	6,36
	15,73	63,64	9,37
	23,60	136,19	9,98
	31,47	197,19	11,75
	47,20	342,29	12,98
	62,94	502,22	12,72
	125,89	1107,33	15,15
	141,62	1245,83	17,04



Şekil 3.2 Kaolinit yüzeyinde Cu⁺²'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

3.3 Sıcaklığın Etkisi

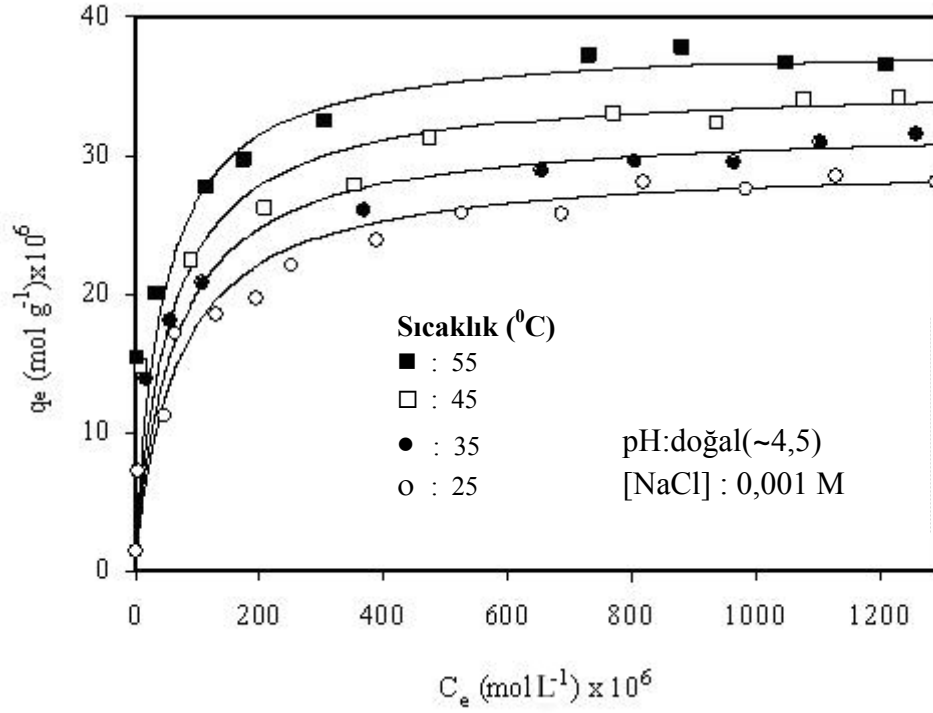
Kaolinit yüzeyinde sulu çözeltilerden Cu⁺²'nin adsorpsiyonu çözeltinin 0,001 M NaCl iyon şiddetinde ve doğal pH'sında (~4,5) 25, 35, 45 ve 55°C'de incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.3'te verilerek Şekil 3.3'de grafik edildi. Şekil 3.3'den görüldüğü gibi artan sıcaklık ile sulu çözeltilerden kaolinit yüzeyinde Cu⁺²'nin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.3 Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait deneysel veriler

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	C_0 (mol L^{-1}) $\times 10^5$	C_e (mol L^{-1}) $\times 10^6$	q_e (mol g^{-1}) $\times 10^6$
25	1,57	1,68	1,40
	7,86	7,06	7,16
	15,73	45,46	11,19
	23,60	65,42	17,06
	31,47	130,70	18,40
	39,34	197,51	19,59
	47,20	252,80	21,92
	62,94	391,03	23,84
	78,68	529,25	25,75
	94,41	686,68	25,75
	110,15	821,83	27,97
	125,89	983,10	27,58
	141,62	1132,08	28,42
157,36	1293,34	28,03	
35	15,73	19,33	13,80
	23,60	55,04	18,10
	31,47	107,83	20,68
	94,41	656,70	28,74
	110,15	805,76	29,58
	125,89	965,68	29,32
	141,62	1106,97	30,93
	157,36	1258,36	31,52
45	15,73	9,92	14,74
	23,60	35,70	20,03
	31,47	90,27	22,44
	47,20	210,03	26,20
	62,94	351,77	27,76

Çizelge 3.3'ün devamı

45	78,68	475,32	31,15
	110,15	770,93	33,06
	125,89	936,17	32,27
	141,62	1076,40	33,98
	157,36	1231,78	34,18
55	15,73	3,717	15,36
	23,60	36,43	19,96
	39,34	115,98	27,74
	47,20	175,46	29,66
	62,94	305,57	32,38
	78,68	459,47	32,73
	110,15	729,36	37,21
	125,89	881,78	37,71
	141,62	1049,81	36,64
	157,36	1208,92	36,47



Şekil 3.3 Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

3.4 Asit Aktivasyonunun Etkisi

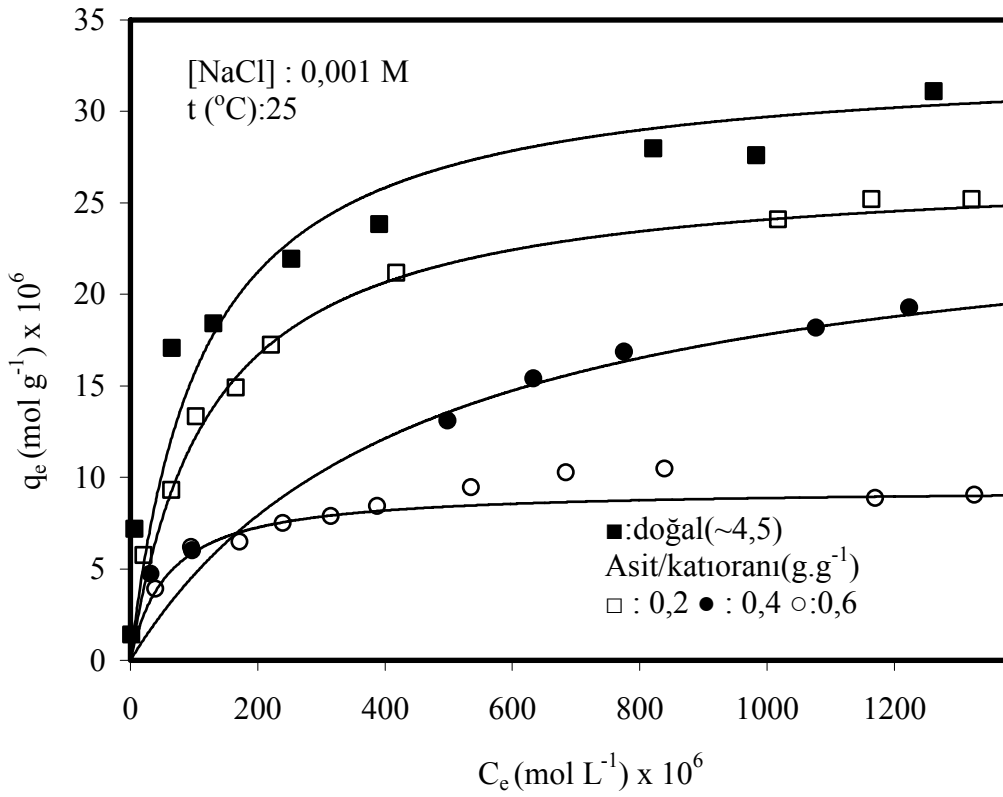
Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyinde adsorpsiyonuna, asit aktivasyonunun etkisi 25°C 'de 0,001 M NaCl iyon şiddetinde ve çözeltinin doğal pH'sında 0,2, 0,4 ve 0,6 (g.g^{-1}) asit/katı oranlarında hazırlanan H_2SO_4 çözeltileri ile aktifleştirilmiş kaolinit örnekleri kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4'de verilerek, Şekil 3.4'de grafik edildi. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi artan asit miktarı ile kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.

Çizelge 3.4 Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler

Asit/katı oranı(g/g)	C_o (mol L ⁻¹)x10 ⁵	C_e (mol L ⁻¹) x 10 ⁶	q_e (mol g ⁻¹) x 10 ⁶
Doğal	1,57	1,68	1,40
	7,86	7,06	7,16
	23,60	65,42	17,06
	31,47	130,70	18,40
	47,20	252,80	21,92
	62,94	391,03	23,84
	110,15	821,83	27,97
	125,89	983,10	27,58
0,2	7,86	21,19	5,74
	15,73	64,32	9,30
	23,60	102,76	13,32
	31,47	165,58	14,91
	39,34	220,90	17,25
	62,94	417,81	21,16
	125,89	1017,90	24,10
	141,62	1164,18	25,21
0,4	157,36	1321,70	25,19
	7,86	31,44	4,72
	15,73	97,25	6,01
	62,94	498,53	13,09
	78,68	632,90	15,39
	94,41	775,50	16,86
	125,89	1077,14	18,17
	141,62	1223,40	19,28
157,36	1382,44	19,12	

Çizelge 3.4'ün devamı

0,6	7,86	39,67	3,90
	15,73	95,42	6,19
	23,60	171,29	6,47
	31,47	239,85	7,48
	39,34	314,80	7,86
	47,20	387,93	8,41
	62,94	535,10	9,43
	78,68	684,09	10,27
	94,41	839,48	10,47
	125,89	1170,38	9,05



Şekil 3.4 Kaolinit yüzeyinde Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimi

3.5 Isıl Aktivasyonunun etkisi

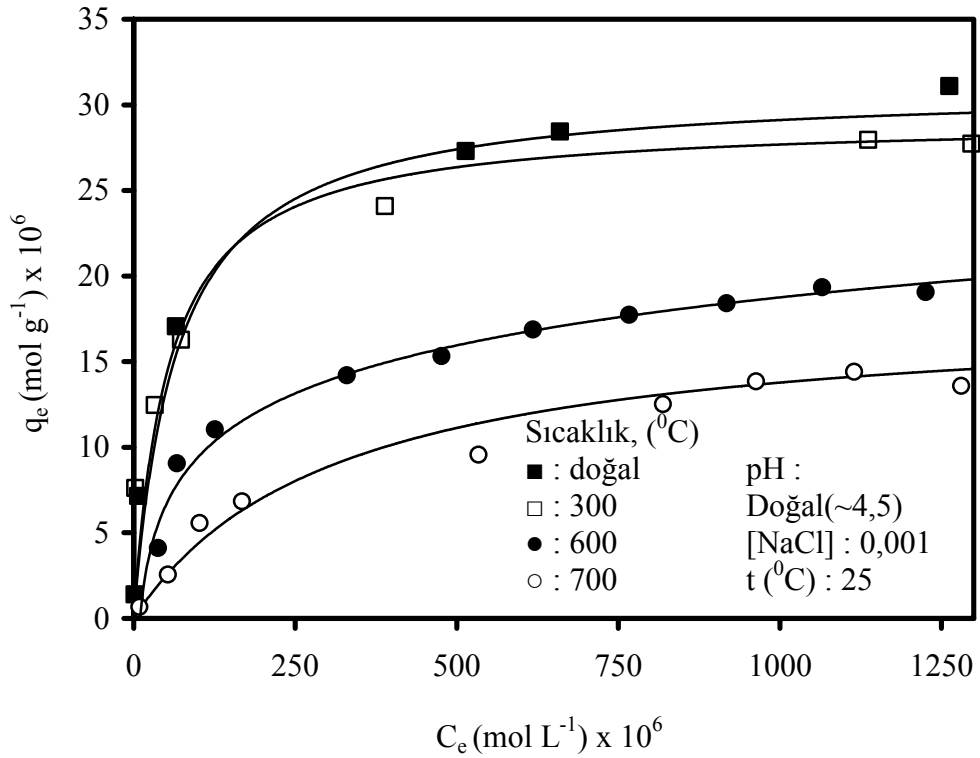
Cu⁺²'nin giderimi için ısı aktivasyon deneyleri, çözeltilerin doğal pH'sında 0,001 M NaCl iyon şiddetinde ve 25 °C sıcaklıkta 300, 600 ve 700 °C'de kalsine edilmiş kaolinit örnekleri kullanarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5'de verilerek, Şekil 3.5'de grafik edildi. Şekil 3.5'den görüldüğü gibi artan kalsinasyon sıcaklığı ile kaolinit örneklerinin adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı bulundu.

Çizelge 3.5 Kaolinit yüzeyinde Cu⁺²'nin adsorpsiyonunun ısı aktivasyonu ile değişimine ait deneysel veriler

Sıcaklık (°C)	C _o (mol L ⁻¹)x10 ⁵	C _e (mol L ⁻¹) x 10 ⁶	q _e (mol g ⁻¹) x 10 ⁶
Doğal	1,57	1,68	1,40
	7,86	7,06	7,16
	23,60	65,42	17,06
	78,68	513,89	27,29
	94,41	659,80	28,43
	157,36	1262,63	31,10
300	7,86	2,36	7,63
	15,73	32,79	12,45
	23,60	73,36	16,26
	62,94	388,64	24,08
	141,62	1136,67	27,96
	157,36	1296,42	27,72
600	7,86	37,60	4,10
	15,73	66,67	9,06
	23,60	125,68	11,03
	47,20	330,01	14,20
	62,94	476,21	15,32
	78,68	618,02	16,88

Çizelge 3.5'in devamı

600	94,41	766,86	17,73
	110,15	917,47	18,40
	125,89	1065,43	19,34
	141,62	1225,73	19,05
700	1,57	8,93	0,68
	7,86	53,17	2,55
	15,73	101,74	5,56
	23,60	167,66	6,83
	62,94	533,69	9,57
	94,41	819,06	12,51
	110,15	963,04	13,85
	125,89	1114,84	14,40
141,62	1280,51	13,5786	



4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, kaolinitin yüzeyine Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonu için pH, iyon şiddeti, çözelti sıcaklığı, asit aktivasyonu ve ısıl aktivasyonunun etkisine ait kriterler incelendi.

4.1 pH'nın Etkisi

Metal iyonların adsorpsiyonunda hızlı bir artış çoğu zaman dar bir pH aralığında meydana gelir. Sulu çözelti ile temas halinde olan oksit yüzeyleri hidroksil gruplarına sahiptirler ve bu hidroksil gruplarının iyonlaşması ile oksit yüzeyleri sulu ortamdaki dengeleyici iyonları adsorplayabilirler [14]. Bu nedenle oksit yüzeylerindeki bu hidroksil grupları adsorpsiyonu kontrol etmede çok önemlidirler. Cu^{+2} iyonu için kaolinit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisini incelemek için deneyler 25°C 'de, 10^{-3} M NaCl iyon şiddetinde 3-6 aralığında değişen pH değerleri kullanarak gerçekleştirildi. Şekil 3.1'den artan pH ile Cu^{+2} 'nin adsorplanan miktarında artış olduğu görülmektedir. pH ile adsorpsiyon miktarındaki artış çözültideki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu ve aktifliği ile açıklanabilir. Artan pH ile kaolinit yüzeyindeki hidroksil iyonlarının iyonlaşma derecesi artacak ve yüzey daha negatif hale gelecektir. Bunun sonucunda Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyi ile etkileşimi daha kolay meydana geleceğinden Cu^{+2} gideriminin artacağı söylenebilir. Düşük pH değerinde kaolinit yüzeyindeki aktif noktalarda hidrojen iyonları ile Cu^{+2} iyonları adsorplanabilmek için birbirleriyle yarışacaktır. Düşük pH değerlerinde kaolinit yüzeyindeki aktif noktalarda hidrojen iyonlarının adsorplanabileceği söylenebilir. Yüksek proton konsantrasyonlarında kaolinit yüzeyindeki aktif noktalarda negatif yük yoğunluğu azalacak ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon miktarı düşecektir [15]. Bu durum aşağıdaki denklem ile de açıklanabilir;



4.2 İyon Şiddetinin Etkisi

İyon şiddeti OH^- , H_3O^+ ve spesifik olarak adsorplanmış iyonların aktiflik katsayılarını etkiler. Bu çalışmada kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisini incelemek için NaCl seçilmiştir. Deneyler 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} mol L^{-1} aralığında 25°C de, doğal pH'da gerçekleştirildi. Şekil 3.2'den artan iyon şiddeti ile kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorplanan miktarında bir azalma gözlenmektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir; Na^+ iyonlarının konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir elektiriksel çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektiriksel çift tabakanın kalınlığı azalır. İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Sonuçta artan tuz konsantrasyonu negatif yüzey potansiyelinin mutlak değerinde bir azalmaya neden olacaktır. Bu durumda Na^+ iyonları kaolinit yüzeyi ile Cu^{+2} iyonların arasına girerek bakır iyonlarının kaolinit yüzeyine yaklaşmasını önler ve Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonu azalır [36].

4.3 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon izotermi üzerine sıcaklığın etkisi 25 , 35 , 45 ve 55°C de bir seri izotermilerin elde edilmesiyle incelendi ve Şekil 3.3'de gösterildi. Şekil 3.3'den artan sıcaklık ile kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir.

Artan sıcaklıkla kaolinit yüzeyinde adsorplanan Cu^{+2} miktarının artması adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyonun artma eğilimi esas olarak kaolinitin aktif noktaları ve Cu^{+2} iyonları arasındaki etkileşimin artmasından dolayı da olabilir.

4.4 Asit Aktivasyonu

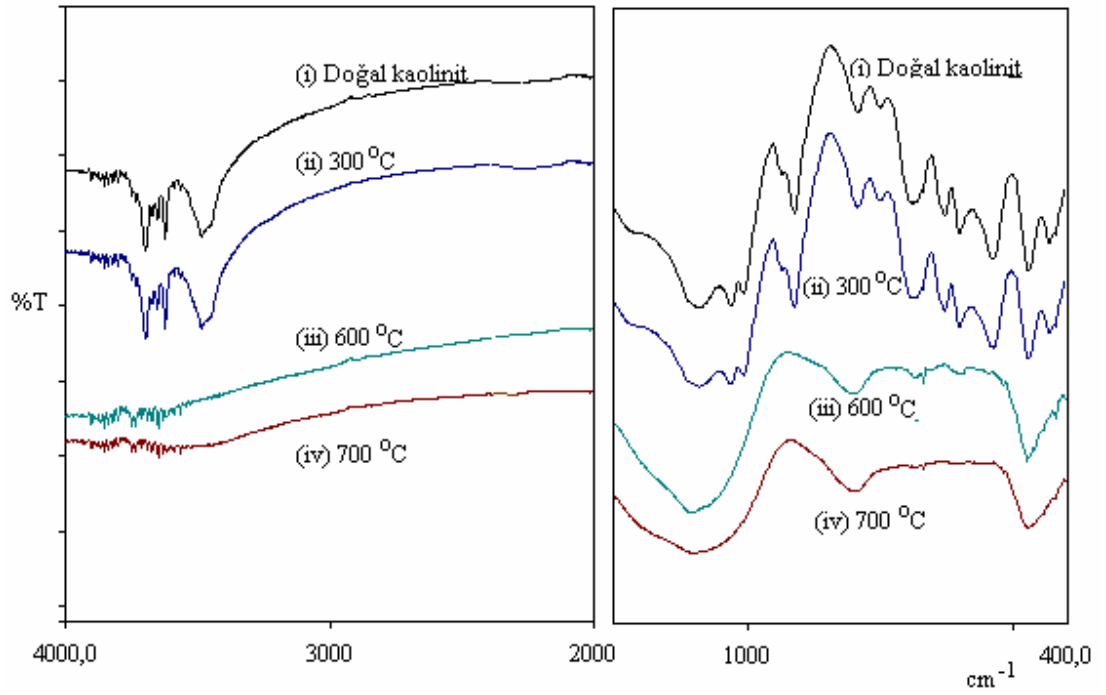
Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonuna asit aktivasyonunun etkisi Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.4'den Cu^{+2} 'nin adsorplanmış miktarının asit aktivasyonu için kullanılan H_2SO_4 'ün konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Asit aktivasyonu ile Cu^{+2} adsorpsiyonundaki azalmanın nedeni asit aktivasyon sonucunda yüzeydeki negatif yük merkezlerinde H^+ iyonlarının adsorpsiyonu olabilir [15].

4.5 Isıl Aktivasyon

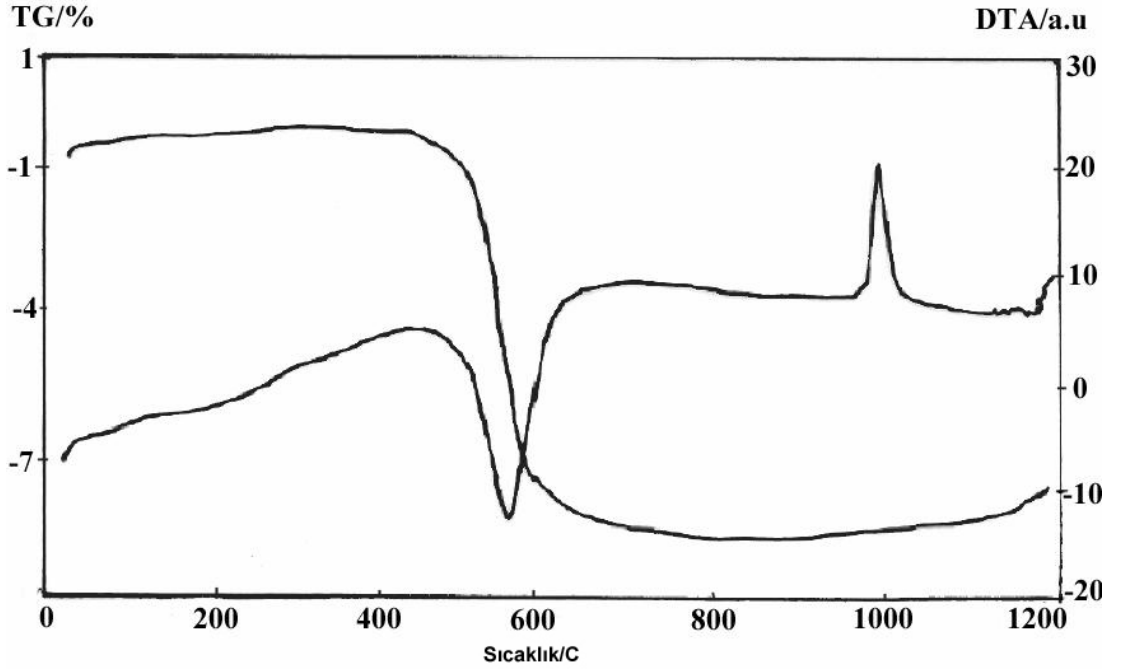
Şekil 3.5'den görüldüğü gibi Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonunun artan kalsinasyon sıcaklığı ile azaldığı görülmektedir. Artan sıcaklık, kaolinit yüzeyindeki aktif bölgelerin ve hidroksil gruplarının kaybedilmesine, kaolinitin sinterleşmesine ve yapısının bozulmasına sebep olabilir. Bu durum Şekil 4.1'de kaolinitin kalsinasyonuna ait FTIR spektrumlarında da görülmektedir.

Ayrıca kalsinasyon işlemi sırasında kaolinit içerisinde endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) aletleri kullanılarak Alkan ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Şekil 4.2'deki Endotermik ve ekzotermik piklerden

- 60-70 °C dolaylarında görülen ilk pik, kaolinitin fiziksel olarak adsorpladığı suyu bıraktığını,
- 260-280 °C aralığında görülen ikinci endotermik pik, kristalizasyon suyunun uzaklaşmasını ve alumina fazına dönüşen alüminyum hidroksit suyunun uzaklaşmasını
- 500-600°C dolaylarında görülen üçüncü endotermik pik ise metakaolinit olarak adlandırılır[37].



Şekil 4.1 Kaolinitin kalsinasyon sıcaklığı ile FTIR spektrumlarının değişimi



Şekil 4.2 Kaolinitin DTA/TG eğrisi

4.6 İzoterm Analizleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanmış bir maddenin miktarı ve denge çözeltisindeki konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi hem teorik hem de pratik öneme sahiptirler. Denge adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynında esas öneme sahiptir [35]. Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. İzoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirildi.

4.6.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi deneysel bir eşitliktir ve düşük konsantrasyonlar için iyi sonuçlar vermektedir. Bu eşitliğin logaritmik formu daha önce eşitlik (1.7)'de verildi [39]. Çizelge 4.1 Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyindeki adsorpsiyonu için ölçülmüş deneysel verilerin Freundlich izoterm analiz sonuçlarını göstermektedir. Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayılarının 0,989-0,474 aralığında olması ve 1'den oldukça küçük olması bu izotermi, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyumadığını göstermektedir.

4.6.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, çok sayıda benzer noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir izotermdir. Bu model yüzeydeki adsorpsiyon prosesinin enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin hareketinin (göçünün) mümkün olmadığını farz etmektedir [38]. Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti, çözelti sıcaklığı, asit ve ısı aktivasyonunun etkilerini gösteren Şekil 3.1 - 3.5 grafikleri için çizilen Langmuir izotermi Şekil 4.3 - 4.7'de gösterildi ve bu şekillerin eğim ve kayımlarından izoterm parametreleri olan K ve q_m değerleri hesaplanarak Çizelge 4.1'de verildi. Deneysel veriler, en küçük kareler metodu ile hesaplanarak ilgili korelasyon sabitleri (R^2 değerleri) Çizelge 4.1'de verildi. Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi deneysel verilerin Langmuir izotermine uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 0,999-0,990 aralığında değiştiği bulundu. Bu durum Langmuir izoterminin deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, kaolinit yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder [7].

Çizelge 4.1 Kaolinit yüzeyine Cu⁺²'nin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

Parametreler					Freundlich izotermi			Langmuir izotermi			
Sıcaklık (°C)	pH	[I] (mol L ⁻¹)	Kalsinasyon sıcaklığı (C ⁰)	Asit/Katı (g g ⁻¹)	n	K _F x 10 ⁻⁴	R ²	q _m (mol g ⁻¹) x 10 ⁶	K (Lmol ⁻¹) x 10 ⁻⁴	R ²	R _L
25	doğal	0,0010	-	-	3,50	2,13	0,9778	29,41	153	0,9965	0,98-0,05
35	doğal	0,0010	-	-	4,90	1,28	0,9737	32,15	166	0,9970	0,75-0,04
45	doğal	0,0010	-	-	5,40	1,26	0,9866	35,21	187	0,9963	0,84-0,04
55	doğal	0,0010	-	-	6,50	1,076	0,9876	38,17	234	0,9972	0,92-0,03
25	doğal	0,1000	-	-	4,80	6,42	0,9735	14,32	25	0,9976	0,72-0,03
25	doğal	0,0100	-	-	3,61	1,80	0,989	28,49	135	0,9943	0,97-0,05
25	doğal	0,0001	-	-	4,34	1,67	0,9901	35,33	141	0,9925	0,78-0,05
25	3	0,0010	-	-	1,80	3,30	0,9857	16,78	8,24	0,9973	0,95-0,98
25	6	0,0010	-	-	4,19	2,17	0,9638	29,54	158	0,9911	0,99-0,98
25	doğal	0,001	-	0,2	3,20	2,70	0,9644	27,1	80	0,9949	0,37-0,2
25	doğal	0,001	-	0,4	2,17	4,17	0,9919	25,9	22	0,9920	0,93-0,33
25	doğal	0,001	-	0,6	3,03	1,12	0,995	9,4	17	0,9995	0,6-0,04
25	doğal	0,001	300	-	4,73	1,17	0,9779	29,15	189	0,9964	0,95-0,04
25	doğal	0,001	600	-	2,95	1,17	0,9957	20,70	90	0,9921	0,75-0,08
25	doğal	0,001	700	-	1,61	10,00	0,9495	18,08	32	0,9944	0,77-0,19

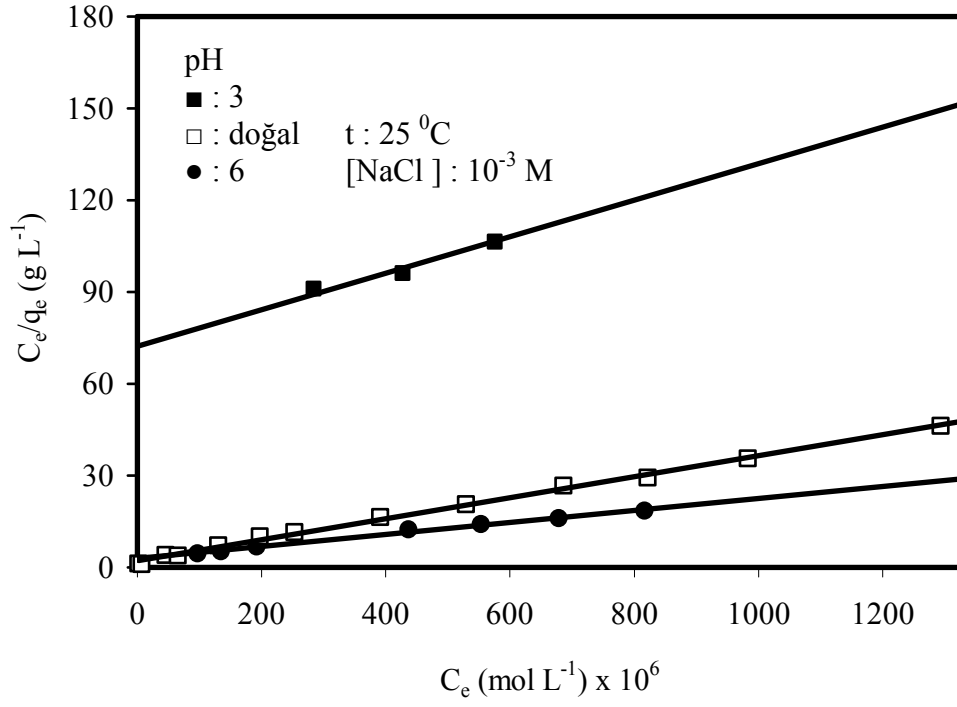
İzotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılabilir. McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi R_L 'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür [39].

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.5)$$

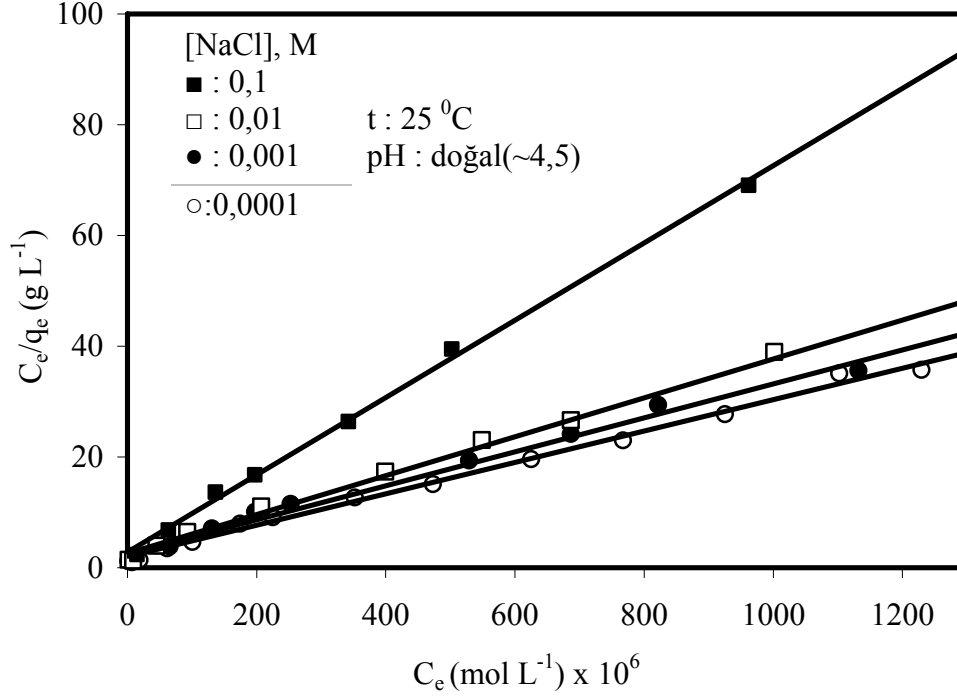
Burada R_L , Langmuir sabiti K 'nın bir fonksiyonudur.

R_L değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1,0$	Uygun değil
$R_L = 1,0$	Çizgisel
$0 < R_L < 1,0$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

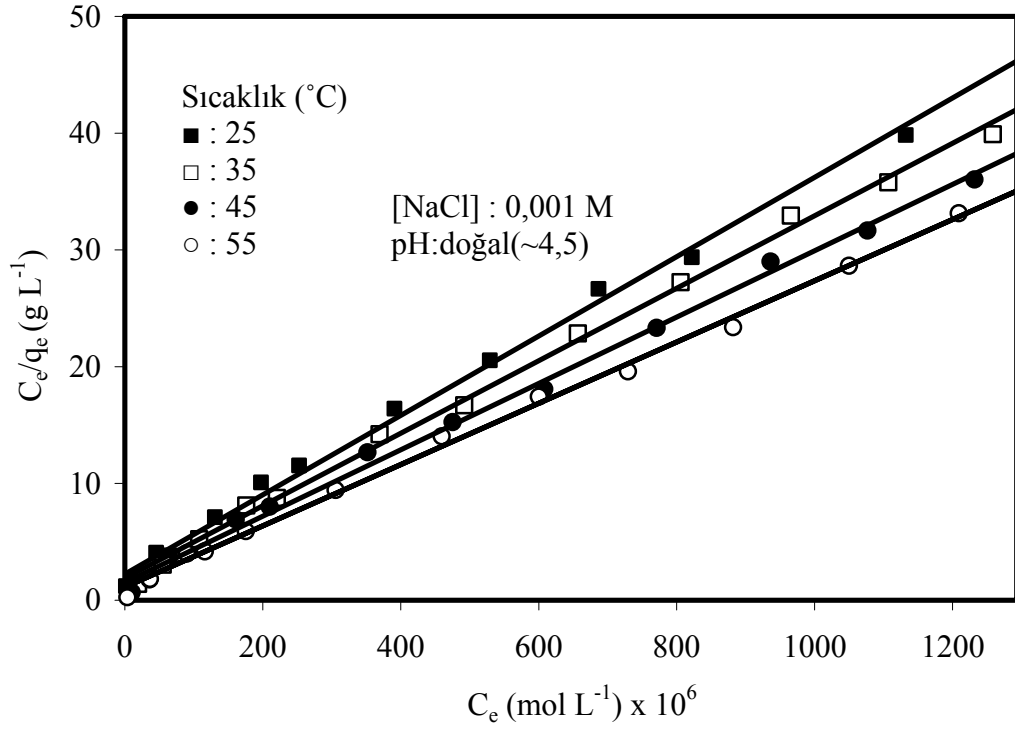
Elde edilen R_L değerleri (Çizelge 4.1) $0 < R_L < 1,0$ şartını sağladığından Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonu için kaolinit uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.



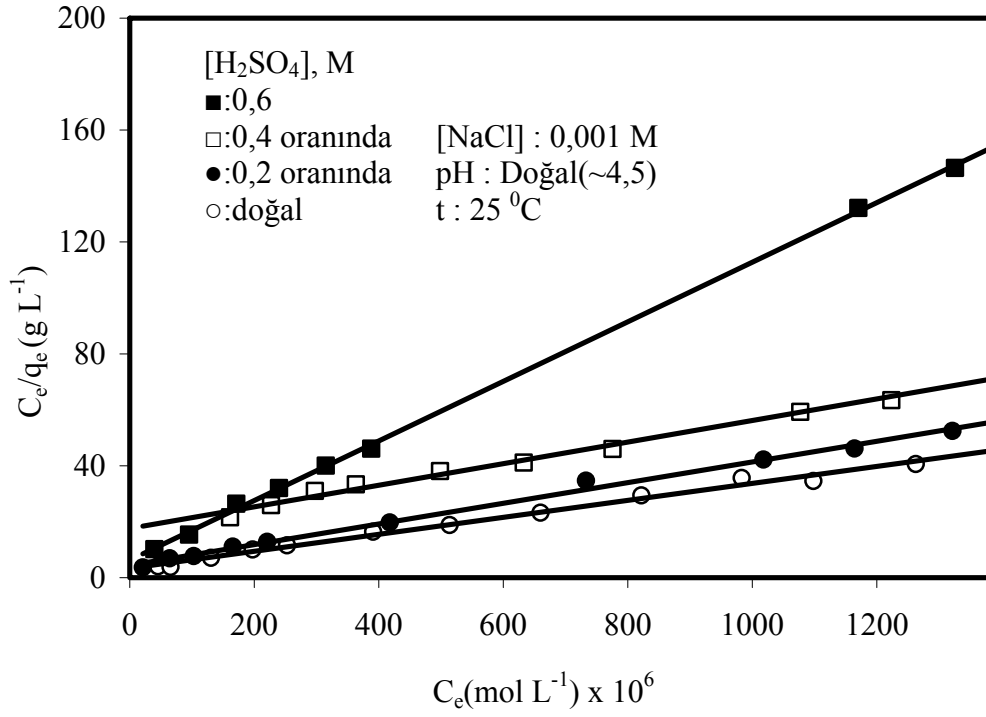
Şekil 4.3 Şekil 3.1'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



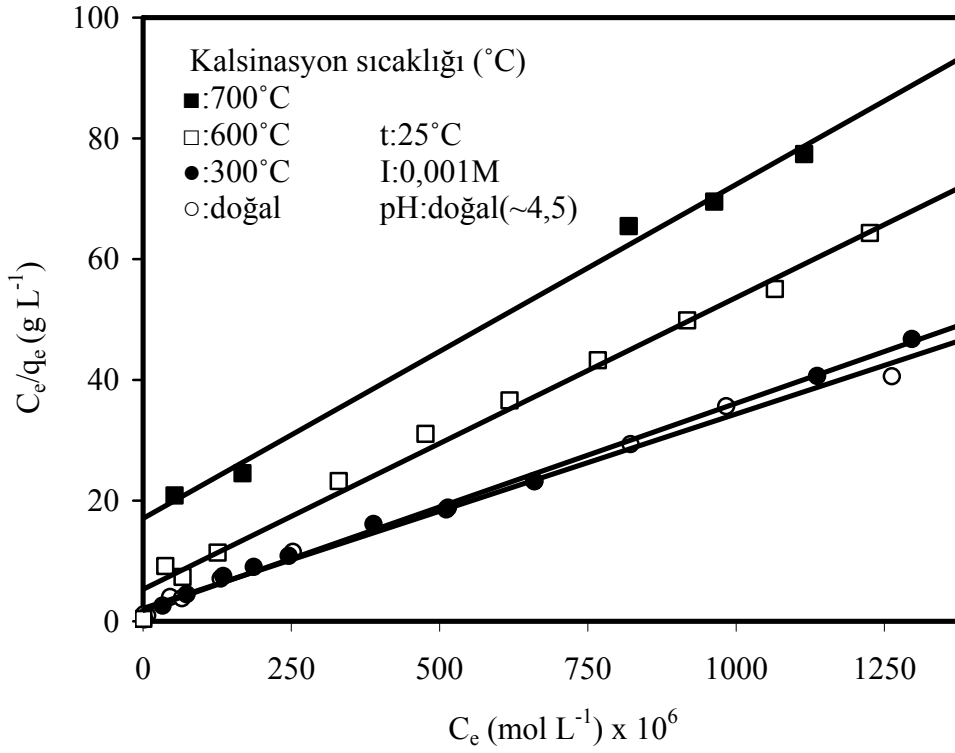
Şekil 4.4 Şekil 3.2'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.5 Şekil 3.3'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.6 Şekil 3.4'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.7 Şekil 3.5’deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.7 Adsorpsiyon Isısı

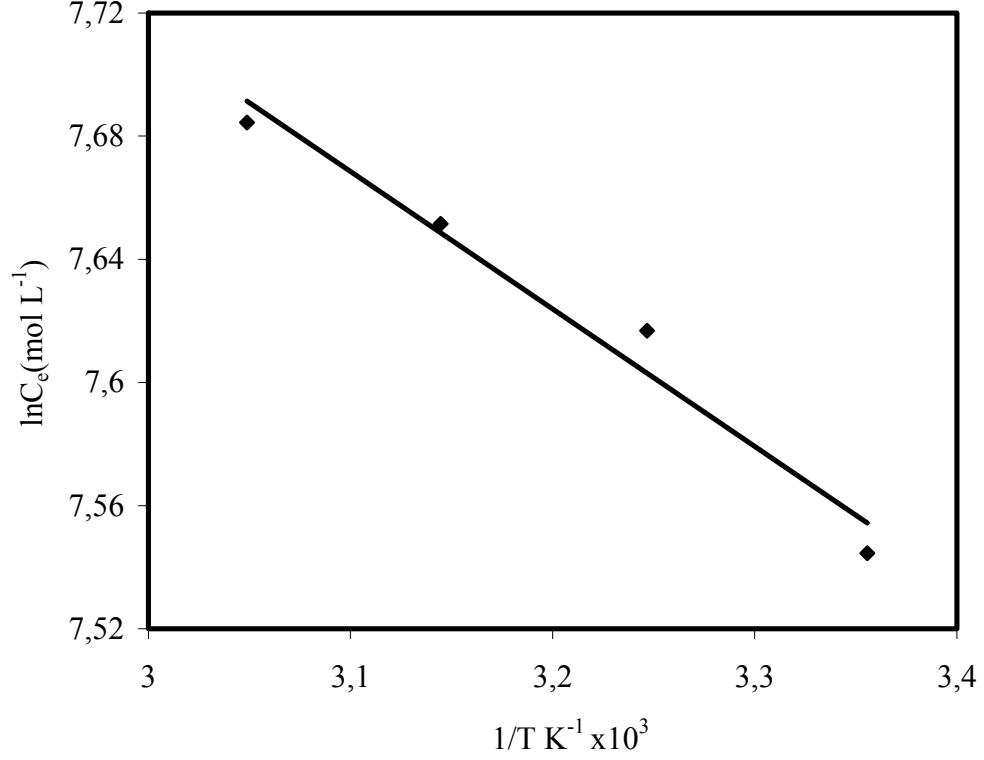
Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden, örtülme kesrinin ($\theta=q_e/q_m$) bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon ısısı (ΔH^0), aşağıdaki eşitlikten belirlenebilir [40].

$$\left[\frac{\partial \ln(C_e)}{\partial (1/T)} \right]_{\theta=0,5} = - \frac{\Delta H^0}{R_g} \quad (4.6)$$

Burada R_g , gaz sabitidir.

Langmuir eşitliğinden 0,5’lik yüzey örtülme kesrinde C_e ’nin değeri $1/K$ ’ya eşittir. Şekil 4.8’den görüldüğü gibi, ΔH^0 ’ın değeri $\ln C_e$ ’nin $1/T$ ’ye karşı grafiğinden 17,25 kJ mol⁻¹ olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon prosesinin

endotermik proses ve Cu^{+2} ile kaolinit arasındaki etkileşmelerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir [41].

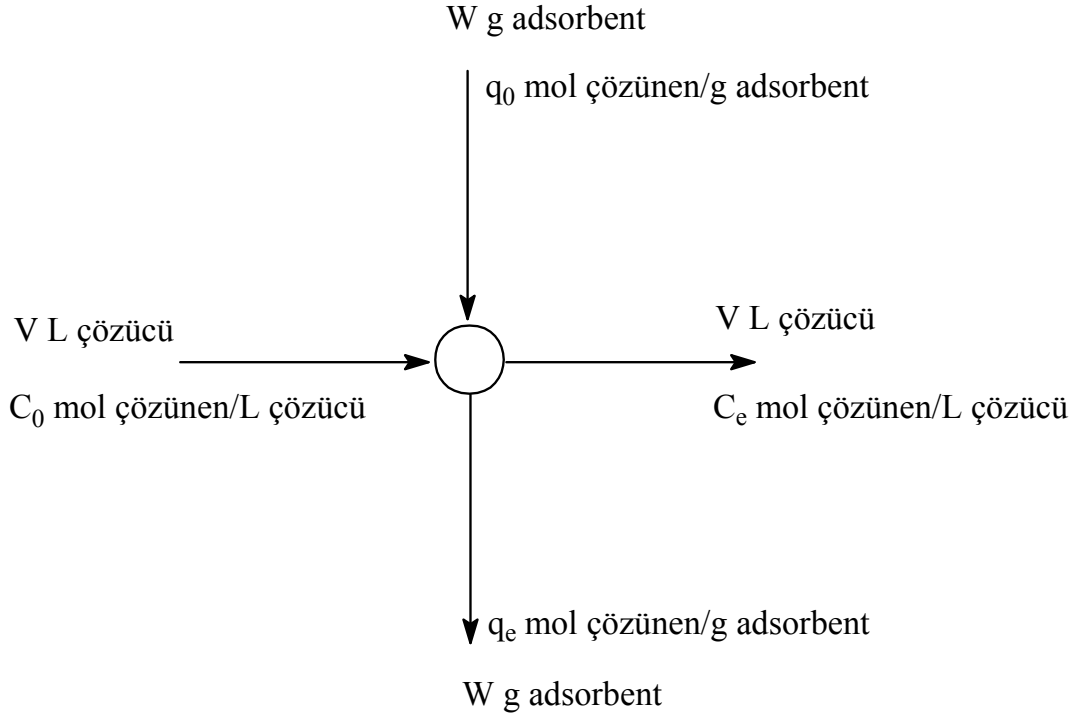


Şekil 4.8 Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} ,nin adsorpsiyonu için $\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

4.8 İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı

Kesikli çalışan reaktör sistemlerinin dizaynını belirlemede, adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır [42] ve sistemin basit bir dizaynı Şekil 4.9'da verilmektedir. Çözelti hacmi V ve adsorbatın başlangıç konsantrasyonu C_0 ise işlem sırasında, W g kaolinit çözeltiye ilave edildiğinde, çözeltinin konsantrasyonu C_0 'dan C_e 'ye azalacaktır. Sıvı çözeltilerden uzaklaştırılan adsorbatın konsantrasyonu, katı tarafından adsorplanmış olan adsorbatın konsantrasyonuna eşit olacaktır. Buna göre eşitlik şöyle verilebilir:

$$V(C_0 - C_e) = W(q_e - q_0) = Wq_e \quad (4.7)$$



Şekil 4.9 Kesikli çalışan reaktörün dizaynı

Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygun olduğu Bölüm 4.6.2’de ifade edildi. Sonuç olarak (4.4) eşitliğindeki q_e değerinin (4.7) denkleminde yerine konulması ve düzenlenmesi ile,

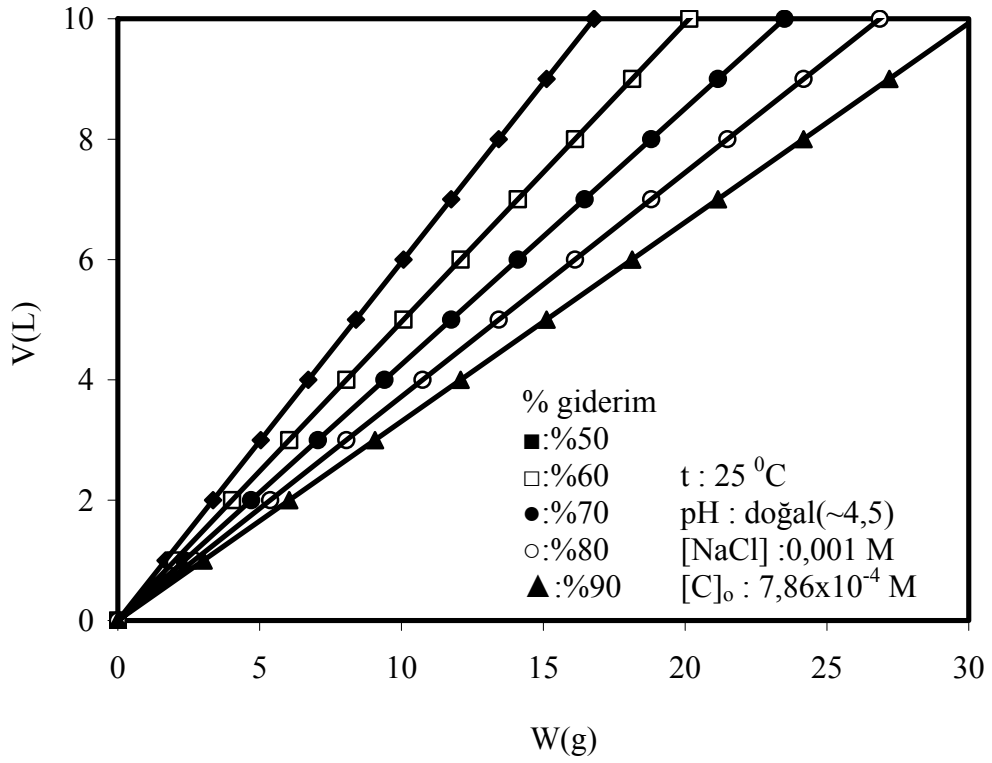
$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir.

Grafikler, doğal pH ve 25°C ’de Cu^{+2} konsantrasyonunun $7,86 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} olması durumunda, adsorbentın farklı kütlelerinin kullanılmasıyla Cu^{+2} içeriklerini % 50-90 aralığında azaltmak için ilave edilmesi gereken çözeltilerin miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.2 Cu^{+2} içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları

Cu^{+2}	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	1,68	2,01	2,35	2,68	3,02



Şekil 4.10 Cu^{+2} 'nin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbentin kütlesine (W) karşı eğrisi

4.9 Sonuçlar

Bu çalışmada kaolinitin yüzeyine Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonu için;

1. Kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorplanan miktarını artan pH ile arttığı,
2. Adsorplanan Cu^{+2} 'nin miktarının artan iyonik şiddetle azaldığı,
3. Adsorplanan Cu^{+2} 'nin miktarının artan çözelti sıcaklıklığı ile arttığı,
4. Asit aktivasyonu işlemine tabi tutulan kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} adsorpsiyonunun artan asit oranıyla azaldığı,
5. Isıl işleme tabi tutulan kaolinit yüzeyinde Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonunun artan kalsinasyon sıcaklığı ile azaldığı,
6. Kaolinit ile Cu^{+2} arasındaki etkileşimin fiziksel etkileşimler olduğu,
7. Kaolinit ucuz ve ülkedeki rezervlerinin çok fazla olmasından dolayı ağır metal gideriminde kullanılmasının uygun olacağını söylenbilir..

KAYNAKÇA

- [1] Akıncı, Ö.T., Seramik killeri ve jeolojisi: *MTA dergisi*, 71 (1968),63-72.
- [2] Ünsal, N., İnşaat Mühendisleri için Jeoloji, Gazi Üniversitesi Müh-Mim Fak (2001).
- [3] Doğan, M., İ.Ü.Orman Fakültesi Toprak İlimi ve Ekoloji Anabilim Dalı İstanbul, (2000) .
- [4] Yılmaz, Z., Hidrotermal yöntemlerle kaolinin'in dekompozisyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2004).
- [5] Sağlam, Ç., Fiziksel ve kimyasal işlemlerin kaolinin yapısına etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2004).
- [6] Alkan, M., Hopa, Ç., Yılmaz, Z., Güler, H., *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 176-184.
- [7] Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006),472-479
- [8] Ünsal, N., İnşaat Mühendisleri için Jeoloji, Gazi Üniversitesi Müh-Mim Fak (2001).
- [9] Arcasoy, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anadalı Yayınları, İSTANBUL, 9 (1983).
- [10] www.maden.org.tr/www/7.BYKP/ekutup95/o477/kaolen
- [11] Hunter, J., Introduction to modern colloid science Oxford University Press, New York, USA(1999).
- [12] Özdemir, Y., Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).
- [13] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara (1997).
- [14] Türkyılmaz, A., Sepiyolit'in elektrokinetik özellikleri ve bakır adsorpsiyonu,

- Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir (2005).
- [15] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [16] Doğan, M., Perlitin bazı fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (1997).
- [17] Lefond, S.J., *Industrial Minerals and Rocks*, Vol.1, Society of Mining Engineers, New York, p.585 (1983).
- [18] Tanışan, H.H., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, İzmir, s.15 (1986).
- [19] Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, N., 'Eser Analiz Yaz Okulu' (2001).
- [20] Aydın, E., Özcan, S., Sezen, S., 'Ağır metallerin doğal killerle uzaklaştırılması' I. Ulusal Çevre Kongresi (2004).
- [21] Rodda, D.P., Johnson, B.B., and Wells, J.D., *Journal of Colloid and Interface Science*, 161, (1993) 57-62
- [22] Müller, B., and Sigg, L., *Journal of Colloid and Interface Science*, 148, (1991) 517-532.
- [23] Ludwig, C., and Schindler, P.W., *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, (1995) 284-290.
- [24] Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H., *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, (1997), 232-242.
- [25] Yang, J-K., and Davis, A.P., *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, (1999) 77-85.
- [26] Farquar, M.L., Charnock, J.M., England, K.E.R., and Vaughan, D.J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 177, (1996) 561-567.
- [27] Bereket, G., Aroğuz, A.Z., and Özel, M.Z., *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, (1997) 338-343
- [28] Heller-Kallan, L., and Lapides, I., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 71 (2003) 689-698.
- [29] Wu, J., West, L.J., Stewart, D.I., *Engineering Geology* 60 (2001) 275-284.
- [30] Srivastava, P., Singh, B., and Angove, M., *Journal of Colloid and Interface Science* 290 (2005) 28-38.

- [31] Mako, E., Senkar, Z., Kristof, J., Vagvölgyi, V., *Journal of Colloid and Interface Science* 294 (2006) 362-370.
- [32] Hizal, J., Apak, R., *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 1-13.
- [33] Yavuz, O., Altunkaynak, Y., and Güzel, F., *Water Research* 37 (2003) 948-952.
- [34] Ikhsan, J., Bruce, B., Johson., Wells, D.J., *Journal of Colloid and Interface Science* 217, (1999) 403-410.
- [35] Doğan, M., Alkan, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, (2001) 280-291.
- [36] Tekin, N., Demirbaş, Ö., and Alkan, M., *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (2005) 340-350 .
- [37] Souza G.P., Sanchez R., Holanda N.F., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73 (2003)
- [38] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., *Water, Air and Soil Pollution*. 120, (2000) 229-248.
- [39] McKay, G., Poots, V.J.P., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 30, (1980) 279-292.
- [40] Dogan, M., and Alkan, M., *Journal of Colloid and Interface Science*. 267, (2003) 32-41.
- [41] Gürses, A., Bayrakçeken, S., and Gülaboğlu, M.Ş., *Colloids and Surfaces*. 64, (1992) 7.
- [42] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., *Water, Air and Soil Pollution*. 24 (1985) 307.