

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL ZEOLİTLERİN MODİFİYE EDİLMESİYLE
ELDE EDİLEN ANYONİK REÇİNELERİN SULARDAKİ BAZI
METAL İYONLARININ GİDERİMİNDE KULLANIMI**

Beytullah ÖZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ**

**OCAK 2012
ÇORUM**

Beytullah ÖZ tarafından hazırlanan “Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı” adlı tez çalışması ~~25.01.2012~~ tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ~~+ oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans ~~+ Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr., Erdal KARADURMUŞ



Yrd.Doç.Dr., Nihan KAYA



Yrd.Doç.Dr., Naki ÇOLAK



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ~~07.02.2012~~ tarih ve ~~2012/010~~... sayılı kararı ile Beytullah ÖZ’ün Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans ~~+ Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Beytullah ÖZ

**DOĞAL ZEOLİTLERİN MODİFİYE EDİLMESİYLE
ELDE EDİLEN ANYONİK REÇİNELERİN SULARDAKİ BAZI
METAL İYONLARININ GİDERİMİNDE KULLANIMI**

BEYTULLAH ÖZ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OCAK 2012

ÖZET

Doğal zeolitler yüksek iyon değiştirme kapasiteleri ve moleküler elek özelliklerinden dolayı ayırma ve saflaştırma işlemlerinde adsorban olarak yaygın olarak kullanılırlar. Bu çalışmada Türkiye’de ve Dünya’da bol bulunan klinoptilolit türündeki doğal zeolitin ve HCl ve NaCl ile modifiye edilmiş biçimlerinin ağır metal adsorpsiyonundaki performansları, belirli pH değerlerinde ve belirli sürelerde incelenmiştir. Elde edilen modifiye klinoptilolit numunelerinin XRD, FT-IR ve SEM analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

HCl ile modifiye edilen örneğin ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. NaCl ile modifiye edilen örnekte bir iyileşme görülse de çok fazla değildir. SEM ve XRD sonuçları modifikasyonun gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır. pH=5.5 değerinde uygulanabilir bir iyileştirme ile ağır metal adsorpsiyonu için bir adsorban elde edildiği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: klinoptilolit, modifikasyon, ağır metaller

**REMOVAL OF METAL IONS IN WATER WITH ANIONIC RESINS
OBTAINED FROM MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITES**

BEYTULLAH ÖZ

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
JANUARY 2012

ABSTRACT

Due to their high cation-exchange capacity and the molecular sieve properties, natural zeolites have been widely used as adsorbents in separation and purification processes. In this work, heavy metal adsorption performances of modified forms of natural clinoptilolite with NaCl and HCl examined under specific pH and certain time which is an abundant type of zeolite. XRD, SEM and FT-IR analysis of modified clinoptilolite samples evaluated.

Increase of Heavy metal adsorption capacity of HCl modified sample was determined. Although there is an improvement with NaCl modified sample but not much. SEM and XRD results confirm the modification is performed. That can be said an adsorbent for heavy metal adsorption obtained with a feasible improvement at pH 5.5.

Key Words: clinoptilolite, modification, heavy metals

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca desteğini benden esirgemeyen sevgili eőime sonsuz minnetlerimi, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım danıőmanım Yrd. Doç. Dr. Erdal KARADURMUŞ'a, her sıkıőtıęımda yardımına yetiően Dr. İbrahim BİLİCİ'ye katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen MUH03.11.010 nolu proje kapsamında yürütölmüőtür.

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
RESİMLER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Adsorpsiyon	3
2.1.1. Adsorpsiyon türleri	4
2.1.2. Fiziksel adsorpsiyon	4
2.1.3. Kimyasal adsorpsiyon.....	5
2.1.4. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	5
2.1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	8
2.2. Ağır Metaller.....	9
2.2.1. Bakır.....	10
2.2.2. Çinko.....	12
2.2.3. Nikel.....	13
2.2.4. Mangan	15
2.2.5. Kobalt.....	16
2.2.6. Demir	17
2.3. Zeolitler	19
2.3.1. Zeolitlerin Mineralojik Özellikleri.....	20
2.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri	20
2.3.3. Doğal Zeolitlerin Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanımı	21
2.3.4. Zeolitlerin Karakterizasyonu	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Klinoptilolitin Hazırlanması.....	29
3.2. Klinoptilolitin HCl ile Modifikasyonu.....	29
3.3. Klinoptilolitin NaCl ile Modifikasyonu	29

3.4. Deneysel Yöntem ve Çalışma Şartları	30
4. SONUÇLAR	34
5. DEĞERLENDİRME	50
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	69

ÇİZELGELER DİZİNİ**sayfa**

Çizelge 1.1. Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri	2
Çizelge 2.1. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri	9
Çizelge 2.2. Bakır elementinin bazı özellikleri	10
Çizelge 2.3. Çinko elementinin bazı özellikleri	12
Çizelge 2.4. Nikel elementinin bazı özellikleri	13
Çizelge 2.5. Mangan elementinin bazı özellikleri	15
Çizelge 2.6. Kobalt elementinin bazı özellikleri	16
Çizelge 2.7. Demir elementinin bazı özellikleri	17
Çizelge 4.1. Doğal klinoptilolit için pH=2.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	44
Çizelge 4.2. Doğal klinoptilolit için pH=3.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	44
Çizelge 4.3. Doğal klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	45
Çizelge 4.4. Doğal klinoptilolit için pH=5.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	45
Çizelge 4.5. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=2.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	46
Çizelge 4.6. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=3.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	46
Çizelge 4.7. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	47
Çizelge 4.8. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	47
Çizelge 4.9. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=2.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	48
Çizelge 4.10. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=3.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	48

Çizelge 4.11. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	49
Çizelge 4.12. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=5.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)	49

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1. Tipik klinoptilolit için XRD grafiği (Tracy ve Higgins, 2001)	28
Resim 4.1. Doğal klinoptilolit için SEM görüntüleri	34
Resim 4.2. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri.....	35
Resim 4.3. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri.....	36
Resim 4.4. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için XRD grafiği.....	37
Resim 4.5. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için XRD grafiği	38
Resim 4.6. Doğal klinoptilolit için XRD grafiği.....	39
Resim 4.8. Doğal klinoptilolit için FT-IR grafiği	41
Resim 4.9. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için FT-IR grafiği	42
Resim 4.10. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için FT-IR grafiği	43
Resim 5.1. pH=2.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi	50
Resim 5.2. pH=3.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi	51
Resim 5.3. pH=4.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi	51
Resim 5.4. pH=5.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi	52
Resim 5.5. pH=2.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi.....	53
Resim 5.6. pH=3.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi.....	53
Resim 5.7. pH=4.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi.....	54
Resim 5.8. pH=5.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi.....	54
Resim 5.9. pH=2.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi.....	55
Resim 5.10. pH=3.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi.....	56

Resim 5.11. pH=4.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesi.....	57
Resim 5.12. pH=5.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesi.....	57
Resim 5.13. Doğal klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=5dk)	58
Resim 5.14. Doğal klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=10dk)	59
Resim 5.15. Doğal klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=15dk)	59
Resim 5.16. Doğal klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=20dk)	60
Resim 5.17. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=5dk)	60
Resim 5.18. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=10dk)	61
Resim 5.19. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=15dk)	61
Resim 5.20. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=20dk)	62
Resim 5.21. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=5dk)	62
Resim 5.22. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=10dk)	63
Resim 5.23. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=15dk)	63
Resim 5.24. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yzdesinin pH ile değişimi (t=20dk)	64

1. GİRİŞ

Sanayileşmenin artışı ile endüstriyel tesislerde ihtiyaç duyulan su miktarı da artmaktadır. Kullanılan su, kimyasal süreç içinde kirlenmekte ve tekrar kullanılmadan veya göl, dere ve kanalizasyon gibi alıcı ortama verilmeden temizlenmesi, arıtılması gerekmektedir. Özellikle krom, bakır, kurşun, kobalt ve kadmiyum gibi ağır metal içeren atıklar hem çevreyi hem de doğrudan ve dolaylı olarak insan sağlığını olumsuz etkilemektedir.

Metal kaplama sanayi, deri sanayi, madencilik, otomotiv sanayi, pil ve akü sanayi gibi birçok sanayi kolunda ağır metal içeren atıklar oluşur. Bu atıklar evsel atık su arıtma tesislerine verildiğinde bu tesislere ciddi zararlar verir. Arıtım yapılmadan doğrudan göl veya nehirlerle bırakılırsa kirlilik geniş alanlara yayılabilir ve bu sularla sulama yapıldığında ağır metaller besin yoluyla insana ulaşır.

Ağır metaller doğada kendiliğinden yok olmadıklarından ağır metal içeren atıkların bir şekilde arıtılmaları gerekmektedir. Günümüzde bu işlem çoğunlukla kimyasal çöktürme yöntemi ile yapılmakta ve bu yöntemin yan ürünü olarak çok büyük miktarlarda atık çamuru ortaya çıkmaktadır. Elektroliz ve oksidasyon gibi alternatif yöntemlerin de yüksek maliyet gibi dezavantajları vardır.

Çizelge 1.1. Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri

(Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı:

25687) (a) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam

konsantrasyonlarını vermektedir. (b) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300

$\mu\text{g/L}$ 'ye kadar düşürmek gerekebilir.

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
C) İnorganik kirlenme parametreleri ^a				
1) Cıva ($\mu\text{g Hg/L}$)	0.1	0.5	2	> 2
2) Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/L}$)	3	5	10	> 10
3) Kurşun ($\mu\text{g Pb/L}$)	10	20	50	> 50
4) Arsenik ($\mu\text{g As/L}$)	20	50	100	> 100
5) Bakır ($\mu\text{g Cu/L}$)	20	50	200	> 200
6) Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/L}$)	20	50	200	> 200
7) Krom ($\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{L}$)	-	20	50	> 50
8) Kobalt ($\mu\text{g Co/L}$)	10	20	200	> 200
9) Nikel ($\mu\text{g Ni/L}$)	20	50	200	> 200
10) Çinko ($\mu\text{g Zn/L}$)	200	500	2000	> 2000
11) Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/L}$)	10	50	100	> 100
12) Florür ($\mu\text{g F}^{-}/\text{L}$)	1000	1500	2000	> 2000
13) Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)	10	10	50	> 50
14) Sülfür ($\mu\text{g S}^{-}/\text{L}$)	2	2	10	> 10
15) Demir ($\mu\text{g Fe/L}$)	300	1000	5000	> 5000
16) Mangan ($\mu\text{g Mn/L}$)	100	500	3000	> 3000
17) Bor ($\mu\text{g B/L}$)	1000 ^b	1000 ^b	1000 ^b	> 1000
18) Selenyum ($\mu\text{g Se/L}$)	10	10	20	> 20
19) Baryum ($\mu\text{g Ba/L}$)	1000	2000	2000	> 2000
20) Alüminyum (mg Al/L)	0.3	0.3	1	> 1
21) Radyoaktivite (Bq/L)				
Alfa-aktivitesi	0,5	5	5	> 5
Beta-aktivitesi	1	10	10	> 10

Bu çalışmada Türkiye’de bol bulunan klinoptilolit türündeki zeolitin modifiye edilmesi ile ağır metallerin adsorpsiyonuna uygun, yüksek iyon tutma kapasitesine sahip, kimyasal kararlılığı yüksek, ucuz ve kolay üretilen bir alternatif geliştirmek amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Adsorpsiyon

Sabit basınçta gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin aktiflenmiş bir katı ile etkileşimi sonucunda katı ile etkileşen maddenin hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncının düştüğü gözlenir. Bu durumda moleküllerin bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu olay akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeyde tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Gaz sıvı ya da çözünmüş madde moleküllerinin katı yüzey üzerinde tutunması olayına “adsorpsiyon (yüze tutunma)” denir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez “sorpsiyon” olayından söz edilir. Moleküllerin tutunduğu yüzeye “adsorplayıcı” (adsorban) ve yüzeyde tutunan moleküllere ise “adsorplanan” adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” denir (Toprak, 1997). Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir.

Adsorpsiyon olayının sebebi, adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilecek ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olacaktır. Böylece çözültide çözünmüş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşecektir. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamayacaktır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı da etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berkem ve Baykut,1980. ve Calık, 1999).

2.1.1. Adsorpsiyon türleri

Gözenekli yapıya sahip olan katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine yerleşirken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen etkileşme zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” denir. Eğer adsorplanan ile adsorblayıcı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” (Yörükoğulları, 1997).

2.1.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok, sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadropol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek mümkündür. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaştırma ısı düzeyindedir. Bu

tür adsorpsiyonda, adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenmektedir (Toprak, 1997).

2.1.3. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen ve adsorban ile adsorplanan arasında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon türüdür. Ayrıca bu tip adsorpsiyon genellikle oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ oluşturabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir. Adsorplanmış tabaka tek moleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzey ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla olmaktadır. (Toprak, 1997).

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Çoğu fiziksel adsorpsiyon süreci tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar ise genellikle tersinmez bir süreçte ilerlemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal bağlarla bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinden ayrılamamaktadırlar (Sarıkaya, 2004).

2.1.4. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması

Adsorplayıcı üzerinde sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarına, gaz veya buhar fazında denge basıncına, çözeltilde ise denge derişimine bağlayan bağıntılara adsorpsiyon izotermeleri denir.

I. tip izoterm Langmuir izotermidir. Çok ince ve Gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi başlıca şu kabuller üzerinde kurulmuştur.

- Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanır.
- Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.
- Yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır.
- Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur.

Langmuir izoterm modeli eşitliği aşağıdaki şekildedir;

$$q_d = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_d}{1 + K_L \cdot C_d}$$

q_d ; denge durumunda adsorban üzerindeki adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_m ; yüzeydeki tüm tek tabaka alanla ilişkili olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_L ; Langmuir adsorpsiyon sabitini (l/mg), C_d ; denge halindeki çözelti derişimini (mg/l) ifade eder.

II. tip izoterm çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

BET eş-sıcaklık eğrisi özellikle çok tabakalı tutunmayı açıklamak için geliştirilmiş bir modeldir ve diğer tutunma eğrilerinde olduğu gibi türetilirken çeşitli kabulleri yapılmıştır:

- Katının yüzeyi tek-moleküllü bir tabaka ile örtülmeden önce yüzeyde çok moleküllü tabakalar oluşur.
- Oluşan her bir tabaka için bir denge söz konusudur.
- İlk tabaka dışında bağ enerjisinden sorumlu kuvvetler gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerle aynıdır.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} - \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Yukarıda verilen BET denkleminde V belirli bir P basıncında ve T sıcaklığında tutunmuş olan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi, P₀ belirli bir T sıcaklığında sıvının doymuş buhar basıncı, V_m yüzey tek tabaka kapasitesi ve C = exp(H₁ - H_L)/ RT olup belirli bir sıcaklıkta sabittir. Burada H₁ ilk tabakanın, H_L is ikinci ve sonraki tabakaların tutunma entalpisidir ve H₁ - H_L = ΔH_{ads} yazılabilir. Yukarıdaki denklem vasıtasıyla V_m ve tutanın yüzey alanı ve özgül yüzey alanı rahatlıkla bulunabilir (Gasser, 1985).

III. tip izoterm adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az karşılaşılan bir adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir.

Freundlich 1906 yılında (Freundlich, 1906) adsorpsiyon işlemi ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre; Freundlich izotermi, adsorpsiyonu tersinir tanımlar ve adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı değildir. Freundlich eşitliğinin en önemli dezavantajlarından birisi, maksimum bir adsorpsiyonun tahmin edilemeyişidir (Sparks, 2002.)

Freundlich izoterm denklemini aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$q_d = K_f \cdot C_d^{1/n}$$

Burada; q_d, 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_f ve n Freundlich izoterm sabitleri, C_d ise denge halinde, çözeltildeki adsorbanın (mg/L) derişimidir.

IV. tip izoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermidir. Genellikle mikro

ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Adsorplanan moleküller arasında nispeten zayıf etkileşimler olduğunda bu tür izotermelere rastlanır.

V. tip izoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyonları yansıtmaktadır. Böyle bir sistemde gaz molekülleri başlangıç yavaş adsorplanırken adsorplanmış ve serbest gaz molekülleri arasındaki etkileşme ile birlikte adsorpsiyon hızında artış gözlenir.

2.1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

pH, adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplanabilirler. Bu yüzey diğer iyonların adsorpsiyon düzeyleri sulu çözeltinin pH'ından etkilenir. Asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Ayrıca, adsorpsiyon pH'ı sadece solüsyondaki iyonların durumunu değil, adsorplayıcının yüzey özelliklerini (yüzey elektriksel yükünü ve yüzeydeki fonksiyonel grupların serbest hale geçmesini) de etkiler.

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik bir biçimde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcının özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için genellikle asit veya bazlarla yüzey aktifleştirme işlemi uygulanır.

Adsorplanacak maddenin çözünürlüğünün büyük olması adsorban-çözücü bağının kuvvetli olması anlamına gelir. Bu durum da adsorpsiyon kapasitesinde düşüğe neden olur. Adsorpsiyon hızı düşük karıştırma hızlarında adsorblayıcı etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyon hızı, adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör haline gelir. Sistemde yeterli karışım sağlandığında ise adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör gözenek difüzyonu olur (Ayar, 2009).

2.2. Ağır Metaller

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha büyük olan metaller için kullanılır. Bu grupta yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal doğaları gereği, yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar.

Ağır metallerin su kaynaklarına ulaşması endüstriyel atıkların veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin nehir, göl ve yeraltı sularına taşınmasıyla olur. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat ve sülfür bileşikleri halinde su tabanına çökerler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan suların ağır metal derişimi sürekli olarak yükselir, başka bir deyişle bu katmanlar metalle zenginleşir.

Ağır metallerin çevreye yayınımda etken olan en önemli endüstriyel etkinlikler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri her endüstride farklı türde ve miktarda olmaktadır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri

ENDÜSTRİ	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Petrokimya	-	-	+	-	-	+
Kağıt	+	+	+	+	+	-
Demir-Çelik	+	+	+	+	+	+
Enerji	-	+	+	+	+	+
Gübre	-	+	+	+	+	+
Klor-Alkali	+	-	+	+	-	+

Ağır metaller yaşamsal ve yaşamsal olmayan metaller olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların; organizma yapısında belirli bir derişimde bulunması gereklidir. Ayrıca bu metaller biyolojik tepkimelere katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmalıdır. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme tepkimesinin vazgeçilmez parçasıdır. Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etkiler ve etkin oldukları aşamalar ana sistemler açısından kısaca ele alınırsa bunlar;

- Kimyasal tepkimelere etki edenler,
- Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve kalıtsal olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Allerjen olarak etki edenler
- Spesifik etki edenler olarak sıralanabilir.

2.2.1. Bakır

Çizelge 2.2. Bakır elementinin bazı özellikleri

Temel Özellikleri	
Sembölü	Cu
Element Serisi	1B Geçiş Elementi
Atom Numarası	29
Atom Kütlesi	63,546 g/mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d ¹⁰ 4s ¹
Değerliği	+2 , +1
Kristal Yapısı	Kübik
Atom Yarıçapı	1,28 Å
İyon Yarıçapı	1,17 Å
Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Hali	Katı
Rengi	Metalik Kahverengi
Yoğunluğu	8.96 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	8.02 g/cm ³
Erime Noktası	1084,62 °C
Kaynama Noktası	2595 °C
Erime Isısı	1,76 kcal/mol
Buharlaşıma Isısı	72,8 kcal/mol
Özgül Isısı	0,0092 cal/g °C

Bakır, yer kabuğunun yaklaşık % 1.10^{-4} ünü oluşturur. Doğada serbest hâlde veya bileşikleri hâlinde bulunur. Önemli mineralleri; *kalkosit* [CuS], *kalkopirit* (bakır piriti) [CuFeS₂], *kovelit* [CuS], *kuprit* [Cu₂O], *malahit* [CuCO₃.Cu(OH)₂], *azurit* [2CuCO₃.Cu(OH)₂] ve *tenorit* [CuO]'tir. Bu minerallerden malahit güzel yeşil renktedir ve mücevher olarak doğrudan kullanılır.

Türkiye’de bakır cevheri Artvin, Trabzon, Kastamonu, Rize, Elazığ, Giresun ve Siirt’te bulunmaktadır.

Bakır en çok kullanılan metallere biridir. Vücuttaki miktarı kontrol edilemediğinde değişik hastalıklara neden olmaktadır. Hava etkisiyle bakırın yüzeyi aşınmaya uğrar, bakır pası (jingar) adıyla bilinen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Soğukta oksitlenmesi yalnız asitlerin etkisiyle olur. Bakır, kızıl renge dek ısıtıldığında siyahlaşarak oksitlenir. Kükürt buharının ve klorun içinde yanar, derişik ve kaynar sülfürik asit bakır ile tepkimeye girer. Bakır, sulandırılmış nitrik asitte bile kolaylıkla çözünür.

Bakırın endüstriyel metaller arasında çok iyi elektrik iletkenliğe (en iyi iletken olan gümüşünkinin %95’ne eşit) sahip olduğundan elektrik kablolarının, elektrikli cihazlarının yapımında kullanılır. Çok iyi ısı iletkenliği nedeniyle de kazan, imbik, mutfak takımları ısı değıştirgeci ve benzeri yerlerde bakırdan yararlanılır. Atmosfer aşındırmasına karşı yeterli mekanik dayanıklılık nedeniyle kanalizasyon ve çatı levhası gibi yerlerde de kullanılır.

Saf bakır, özellikle elektrik sanayiinde kullanılırken kullanım alanlarına göre kimi değışiklikleri yapılarak bakırın özelliklerinden yararlanılabilir. Gerek sıvı, gerek katı halde bakırla birçok element çözelti verdiğiinden uzun zamandan beri, çeşitli özellikler gösteren bakır alaşımlarından faydalanılmıştır. Bakıra başka elementlerin katılması, elektrik ve ısı iletkenliğini düşürür, fakat mekanik dayanım özelliklerini artırır. Özellikle de tuzlu ortamlardaki, aşındırıcı etkiye karşı dayanıklılığı artar. Sanayide kullanılan başlıca bakır alaşımları şunlardır: bronz, pirinç, alüminyum

bronz veya alüminyumlu bakır, alman gümüşü, monel, berilyumlu bronz veya berilyumlu bakırlar, kromlu bakır, silisyumlu bakır veya silisyumlu bronz.

Bakır çok yaygın kullanılan bir metal olmakla birlikte alınan bakır vücuttan atılmadığında Wilson hastalığına neden olmaktadır. Bakırın karaciğerde birikimi hızla artarak, toksik karaciğer hasarına yol açar.

2.2.2. Çinko

Çizelge 2.3. Çinko elementinin bazı özellikleri

Temel Özellikleri	
Sembolü	Zn
Element Serisi	2B Geçiş Elementi
Atom Numarası	30
Atom Kütlesi	65,37 g/mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d10 4s ²
Değerliği	+2
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Atom Yarıçapı	1,38 ⁰ A
İyon Yarıçapı	1,25 ⁰ A
Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Hali	Katı
Rengi	Mavimsi Açık Gri
Yoğunluğu	7,14 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	6,57 g/cm ³
Erime Noktası	415 ⁰ C
Kaynama Noktası	906 ⁰ C
Erime Isısı	1,76 kcal/mol
Buharlaşma Isısı	27,4 kcal/mol
Özgül Isısı	0,0915 cal/g ⁰ C

Çinko, yer kabuğunun yaklaşık % 1,3.10⁻² sini oluşturur. En önemli minerali *çinko blend* [ZnS] dir. Daha az bulunan diğer mineralleri ise *zinkit* [ZnO], *simitsonit* [ZnCO₃], *villemite* [Zn₂SiO₄.H₂O] ve *franklinite* [(Zn, Mn)O.Fe₂O₃]’tir.

Çinko, insan ve hayvanlarda olduğu gibi bitkilerde de çok çeşitli ve önemli metabolik işlevlere sahiptir. Protein ve karbonhidrat sentezine katılmasının yanı sıra, enzim aktivasyonu, fotosentez, solunum ve biyolojik membran stabilitesi üzerine

etkileri nedeniyle üretilen ürün miktarı ve kalitesini direkt olarak etkilemektedir (Rout, ve Das, 2003).

Endüstride metal kaplama ve alaşımlarda kullanılan önemli bir elementtir. Ayrıca; mürekkep, kopya kâğıtları, kozmetik, boya, lastik, muşamba, maden sanayi gibi pek çok sanayide kullanılır.

Çinko, yoğun endüstri alanlarından bırakılan atık sularla, kanalizasyon sularıyla ve asit yağmurları aracılığıyla toprağa ulaşmaktadır (Vaillant ve ark., 2005). Çinko toksisitesinde bitkilerin kök ve sürgün büyümesi azalır, kökler inceler, genç yapraklar kıvrılır ve kloroz görülür, hücre büyümesi ve uzaması engellenir, hücre organelleri parçalanır ve klorofil sentezi azalır (Rout, ve Das, 2003).

2.2.3. Nikel

Çizelge 2.4. Nikel elementinin bazı özellikleri

Temel Özellikleri	
Sembolü	Ni
Element Serisi	8B Geçiş Elementi
Atom Numarası	28
Atom Kütlesi	58,71 g/mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d ⁸ 4s ²
Değerliği	+2 , +3
Kristal Yapısı	Yüzey Merkezli Kübik
Atom Yarıçapı	1,24 ⁰ A
İyon Yarıçapı	1,15 ⁰ A
Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Hali	Katı
Rengi	Parlak, Metalik ve Gümüş
Yoğunluğu	8,9 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	7,81 g/cm ³
Erime Noktası	1453 ⁰ C
Kaynama Noktası	1730 ⁰ C
Erime Isısı	4,21 kcal/mol
Buharlaşma Isısı	91,0 kcal/mol
Özgül Isısı	0,105 cal/g ⁰ C

Nikel, gök taşlarının bileşiminde kobalt ve demirle beraber, metal halinde bulunur. Yer kabuğunun yaklaşık % $8 \cdot 10^{-3}$ ünü oluşturur. En önemli mineralleri; nikelit [NiAs], mineralit [NiS], pentlantid [(NiFe) S] ve garniyerit [(Ni,Mg)SiO₃.x H₂O] tir. Teknik değeri olan bir minerali de (NiS, 2FeS) bileşiminde olan perrotindir.

Ülkemizde Afyonkarahisar, Sivas ve Muğla çevresinde bulunmaktadır.

Nikel; sert, korozyona dayanıklı ve parlak olması nedeniyle metal kaplamada önemli bir yer tutar. Özellikle demir, çelik ve bakır, nikkelle kaplanır. Üretilen nikkelin yaklaşık % 65'ten fazlası önemli demir alaşımları yapımında kullanılır.

Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı nedeniyle nikel laboratuvarlarda kullanılan araçların (örneğin, kroze ve spatül gibi) yapımında kullanılır. Nikel, birçok organik tepkimede (hidrojenleme tepkimeleri gibi) katalizör olarak da kullanılır.

Günümüzde mutlak gerekli elementlerden biri olarak kabul edilen nikkelin tarım topraklarındaki derişimi genelde çok azdır. Ancak, serpantin gibi ultra bazik püskürük kayalardan oluşan toprakların nikel içeriği 100-5000 mg Ni/kg arasında değişmektedir (Kacar ve Katkat, 2006).

Bitkide gereğinden fazla bulunan Ni, klorofil sentezi ve yağ metabolizması üzerine olumsuz etki yapar, bitki köklerinin diğer besin elementlerini almasını engelleyerek besin elementleri noksanlıklarının ortaya çıkmasına neden olur.

Bu metalin zararlılık sınırı balıklar için 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük canlılar için 3-4 mg/L'dir. Deniz suyunda NiS formunda bulunur. 6 mg/L Ni sularda mikrobiyolojik faaliyetleri inhibe edebilir (Anonim, 1989)

Nikel tozları kansorejendir. Nikel karbonil (NiCO) insan ve hayvanlarda kanser yapıcı bir partiküldür, hızlı bir şekilde solunum sistemine zarar verir. Şehir havası genellikle 0.03-0.12 µg/m³ Ni'e sahiptir ve ciğerler alınan günlük miktar 0.3-1.2 µg civarındadır.

2.2.4. Mangan

Çizelge 2.5. Mangan elementinin bazı özellikleri

Temel Özellikleri	
Sembölü	Mn
Element Serisi	7B Geçiş Elementi
Atom Numarası	25
Atom Kütlesi	54,94 g/mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d ⁵ 4s ²
Değerliği	+7 , +6 , +4 , +3 , + 2
Kristal Yapısı	Hacim Merkezli Kübik
Atom Yarıçapı	1,35 ⁰ A
İyon Yarıçapı	1,17 ⁰ A
Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Hali	Katı
Rengi	Metalik Gümüş
Yoğunluğu	7,43 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	5,95 g/cm ³
Erime Noktası	1245 ⁰ C
Kaynama Noktası	2150 ⁰ C
Erime Isısı	3,50 kcal/mol
Buharlaşma Isısı	53,7 kcal/mol
Özgül Isısı	0,115 cal/g ⁰ C

Mangan, doğada az bulunan bir elementtir. Yer kabuğunun yaklaşık % 0,08'ini teşkil eder. En önemli minerali siyah renkteki *pirolusit* [MnO]'tir. Daha az önemli mineralleri ise *braunit* [Mn₂O₃] (çoğunlukla demir oksitle birlikte bulunur), *manganit* [Mn₂O₃.H₂O], *hausmanit* [Mn₃O₄] ve *rodokrosit* (mangan spatı) [MnCO₃]ve *manganez blendi* [MnS]'dir.

Ülkemizde Eskişehir, Fethiye, Ereğli, Afyon ve Kütahya çevresinde zengin mangan mineralleri vardır.

Manganın büyük bir kısmı çelik üretiminde kullanılır. Mangan, çeliğe özel bir sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık verir. Mangan tuncu, % 30 mangan ve % 70 bakırdan ibarettir. Tuzlu su korozyona karşı dayanıklı olduğundan özellikle gemi endüstrisinde çok kullanılır. Manganın % 84 bakır, % 12 mangan ve % 4 nikel bulunduran bir alaşımı, elektrik araçlarının ve standart dirençlerin yapımında

kullanılır. Çünkü alaşımın elektrik direnci sıcaklıkla çok az değişir. Mangane oranı %5 – 20 arasında olan demir alaşımı, parlak görünümü nedeniyle demir aynası olarak adlandırılır. Mangane, çeliğe özel bir sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık verdiği gibi çelikteki oksijen, azot ve kükürt gibi safsızlıkları da giderir.

2.2.5. Kobalt

Çizelge 2.6. Kobalt elementinin bazı özellikleri

Temel Özellikleri	
Sembolü	Co
Element Serisi	8B Geçiş Elementi
Atom Numarası	27
Atom Kütlesi	58,93 g/mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d ⁷ 4s ²
Değerliği	+2 , +3
Kristal Yapısı	Hekzonal
Atom Yarıçapı	1,25 ⁰ A
İyon Yarıçapı	1,16 ⁰ A
Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Hali	Katı
Rengi	Hafif Gri Tonda Metalik
Yoğunluğu	8,9 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	7,75 g/cm ³
Erime Noktası	1495 ⁰ C
Kaynama Noktası	2900 ⁰ C
Erime Isısı	3,64 kcal/mol
Buharlaşma Isısı	93,0 kcal/mol
Özgül Isısı	0,099 cal/g ⁰ C

Kobalt, yer kabuğunun yaklaşık % 2,3.10⁻³ünü oluşturur. Çoğunlukla kobaltit [CoAsS], smaltit [CoAsS₂], linnalit [Co₃S₄] ve eritrit [Co₃(AsO₄).8H₂O] mineralleri hâlinde bulunur.

Kobalt alaşımları hâlinde kullanılır. Özellikle demirle yaptığı alaşımlar halinde kullanılır. Kesiciler, ameliyat araçları, mıknatıslı araçlar çoğunlukla kobalt alaşımlarından yapılır.

2.2.6. Demir

Çizelge 2.7. Demir elementinin bazı özellikleri

Temel Özellikleri	
Sembolü	Fe
Element Serisi	8B Geçiş Elementi
Atom Numarası	26
Atom Kütlesi	55,85 g/mol
Elektron Dizilimi	Ar 3d6 4s ²
Değerliği	+2 , +3
Kristal Yapısı	Hacim Merkezli Kübik
Atom Yarıçapı	1,26 ⁰ A
İyon Yarıçapı	1,17 ⁰ A
Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Hali	Katı
Rengi	Metalik Gri
Yoğunluğu	7,86 g/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	6,98 g/cm ³
Erime Noktası	1536 ⁰ C
Kaynama Noktası	3000 ⁰ C
Erime Isısı	3,67 kcal/mol
Buharlaştırma Isısı	84,6 kcal/mol
Özgül Isısı	0,11 cal/g ⁰ C

Demir, yer kabuğunun yaklaşık % 4,7'sini oluşturur. Yüzlerce mineralin yapısında demir vardır. En önemli demir mineralleri hematit [Fe₂O₃], manyetit [Fe₃O₄], limonit [Fe₂O₃.3H₂O], siderit [FeCO₃] ve pirit [FeS₂]'tir.

Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılandır ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturur. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özellikleri demiri, otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar. Çelik, en çok bilinen demir alaşımı olup, demirin diğer kullanım formları şunlardır:

Pik demir: %4–%5 karbon ve değişen oranlarda katkı (S, Si, P gibi) içerir. Demir cevherinden dökme demir ve çeliğe giden yolda bir ara ürün olarak değerlendirilebilir.

Dökme demir: %2–%4 arasında karbon, %1 – %6 silisyum, ve az miktarda manganez içerir. Pik demirde bulunan ve malzeme özelliklerini olumsuz etkileyen, kükürt ve fosfor gibi katkıları, kabul edilebilir seviyelere düşürülmüştür. 1420–1470 K arasındaki ergime sıcaklığı, her iki bileşenin ergime sıcaklığından daha düşüktür ve bu özelliği ile demir ve karbon birlikte ısıtılmaları durumunda ilk ergiyen ürün olur. Mekanik özellikleri, büyük ölçüde, bileşiminde bulunan karbonun aldığı forma bağlıdır. 'Beyaz' dökme demirlerde karbon sementit veya demir karbür şeklindedir. Bu sert ve kırılabilir bileşik, beyaz dökme demirleri sertleştirir fakat darbelere karşı dayanıksız kılar. Öte yandan, 'gri' dökme demirlerde karbon, serbest ince grafit pulcukları halindedir ve bu da, keskin kenarlı grafit pulcuklarının gerilim arttırma karakterinden dolayı malzemeyi kırılabilir yapar. Gri dökme demirin daha yeni bir türü olan 'sünek demir'de ise, malzemenin tokluk ve mukavemetini arttırmak için, dökme demirin az miktarda magnezyum ile muamele edilip grafit pulcuklarının şeklinin küresel veya nodüler hale dönmesi sağlanır.

Karbon çeliği: %0.4–%1.5 arasında karbon ile az miktarlarda manganez, kükürt, fosfor, ve silisyum içerir.

Dövülebilir dökme demir: %0.2 den daha az karbon içerir, tok ve dövülebilir bir üründür.

Alaşımlı çelik: değişen miktarlarda karbonun yanı sıra, krom, vanadyum, molibden, nikel, tungsten gibi diğer metalleri de içerir ve daha çok yapısal alanlarda kullanılır. Demirçelik metalurjisindeki son gelişmeler, çok çeşitli mikroalaşımlandırılmış çeliklerin ('HSLA' veya 'yüksek mukavemet, düşük alaşım' çelikleri) ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu çelik alaşımlarının en büyük özelliği, çok küçük miktarlardaki alaşım elementi ilavesiyle çok yüksek mukavemet ve tokluğun elde edilebilmesidir.

Demir(III) oksit: bilgisayarlarda manyetik depolama ünitelerinin yapımında kullanılır.

2.3. Zeolitler

“Zeolit” kelime olarak “kaynayan taş” anlamına gelir ve ilk kez 1756 yılında Reiherr Axel Fredrick Cronstedt isimli İsveçli bir mineralog tarafından bulunmuştur. Zeolitler volkanik killerin su ortamında değişime uğramasıyla milyonlarca yıl önce oluşan doğal minerallerdir. Zeolitler birbirlerine oksijen atomları ile bağlı tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 'in bir ağ yapısı oluşturmasıyla meydana gelen alümina silikatlardır.

Kimyasal kompozisyonları benzer olmasına rağmen zeolit türlerinin kendi özel kristal yapıları vardır. SiO_4 , AlO_4 tetrahedralleri basit yapıları oluşturur. Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına bağlıdır. Zeolitlerin birçoğunda kristal yapı, Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği kanallardan oluşur. Yapıdaki her oksijen, iki dörtyüzlü tarafından paylaşılırlar. Bu şekilde bir zincir oluştururlar. Bu zincirler birbirlerine aralarındaki Na, Ca ve K iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardır. Zeolit yapısı içerisindeki kanallar ve boşluklar ikincil yapı ünitelerinin birleşmeleri esnasında oluşurlar. Kanal açıklıkları mevcut kation türüne, sıcaklığa ve yapısal oluşuma bağlı olarak farklı boyutlardadır. Pencere boyutları halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4-12 arasında oksijen atomu ve eşit sayıda Al ve Si atomu içerir.

Klinoptilolitin molekül formülü çıkarıldığı bölgeye göre farklılık gösterse de genel formülü $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$ olarak verilir (Breck, 1974). Zeolitler, kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle, günümüzde endüstriyel hammaddeler arasında önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda yapılan yoğun araştırmalar ve zincirleme buluşlar zeolitlerin yirmi birinci yüzyılın endüstriyel hammaddesi olarak anılmaya başlanmasına sebep olmuştur.

Endüstride geniş kullanım alanlarının olduğunun ortaya çıkması ve doğada zeolitlerin volkanik kayaların boşluk ve çatlakların bünyesinde bulunması üzerine, yapılan araştırmalar zeolitlerin sentetik olarak imali yönüne kaymıştır. Yapay zeolitlerin geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına

karşın, üretim maliyetlerinin pahalı olması büyük miktarlarda üretim yapabilecek doğal zeolitlerin aramalarını hızlandırmıştır.

2.3.1. Zeolitlerin Mineralojik Özellikleri

Zeolit minerallerinin sınıflandırılması D.W. Breck (1974) tarafından ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapıları birleşimi dikkate alınarak yapılmıştır.

Zeolitler, ısıtıldıklarında 100-350 °C'de su moleküllerini yapıda değişiklik yapmadan, belli sıcaklıklarda kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayırırlar. Yapılarında hiçbir bozunma gözlenmez. Zeolit tamamen kurutulduktan sonra boşluklarına tekrar su, amonyak, civa buharı veya başka malzeme alabilir. Boşluklara girecek malzemenin molekül boyutları ile zeolitin molekül yapısının uygun olması gerekir. Zeolitler bu özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak kullanılırlar.

Zeolitlerin diğer ayırt edici özelliklerinden biri de iyon değişimi olayını gerçekleştirebilmeleridir. Zeolitten süzülen çözelti hiçbir engelle karşılaşmadan geçerken içlerindeki iyonlar zeolit yapısındaki iyonlar ile yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme olayına iyon değişimi denir. Endüstride iyon değişimi oldukça çok uygulama alanı bulmaktadır.

2.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri

Doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan mineraller analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, feriyonit, höylandit, mordenit ve filipsittir. Sheppard (1971) 63 çeşit doğal zeolitten yalnızca 6 adetinin büyük rezervler halinde yaygın olarak bulunduğunu bildirmiştir (Sherman, 1998).

- Analsim: $\text{Na (AlSi}_2\text{O}_6) \text{H}_2\text{O}$
- Şabazit: $(\text{Ca, Na})_2 (\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) 6\text{H}_2\text{O}$
- Höylandit: $\text{Ca (Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) 6\text{H}_2\text{O}$

- Lamontit: $\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$
- Klinoptilolit: $(\text{Na}_3\text{K}_3) (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$
- Nartolit: $\text{Na}_2 (\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) 2\text{H}_2\text{O}$

2.3.3. Doğal Zeolitlerin Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanımı

Zeolitlerin endüstriyel süreçlerde ilk kullanımları, kristal yapıdaki zeolitlerin moleküler elek davranışları ve bu özelliklerin kullanıldığı ayırım işlemlerindeki yüksek performanslarına dayalı olarak 1940'lı yılların son döneminde başlamıştır. Devam eden yıllarda, kristalin, yapı, içerik ve özellikleri iyi şekillendirilmiş sentetik zeolitlerin üretilmesi ile zeolitler, adsorpsiyon ve katalitik süreçlerde bilinen adsorbant ve katalitik malzemeler yerine etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Korkuna ve ark., (2006) Japonya, ABD, İtalya, Yunanistan, Güney Afrika, Bulgaristan ve Ukrayna'daki çeşitli madenlerden temin ettikleri doğal klinoptilolit örneklerini modifiye ederek farklı derişimlerde Cd(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Sr(II) ve NH_4^{+} 'un adsorpsiyonunu incelemişler ve doğal klinoptilolit ile karşılaştırmışlardır.

Mio Takashi (2008), sulu çözeltiden Cr(III) adsorpsiyonu üzerine yaptığı çalışmada Moğolistan kaynaklı zeolit örnekleri arasında klinoptilolit de kullanmış ve yaptığı modifikasyon çalışmalarının Cr(III) adsorpsiyon izotermi üzerine bir etkisi olmadığını, adsorpsiyon kapasitesinin kullandığı zeolit türleri ile değiştiğini bulmuştur.

Motsi ve ark. (2009), doğal klinoptiloliti, asit madeni deşarjından Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon ve tutma kapasitelerini belirlemek için kullanmışlardır. Yaptıkları denge çalışmalarında seçicilik sıralamasını $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ olarak bulmuşlardır. Çalışmalarında aynı zamanda 2.5 ile 4.5 aralığında pH'ın etkisini de değerlendirmişler ve pH artışı ile adsorpsiyon miktarının arttığını belirlemişlerdir.

Borai ve ark. (2009) düşük-seviye radyoaktif sıvı atıklardan bazı radyoaktif elementlerin uzaklaştırılması için geliştirmeye çalıştıkları yüksek kapasiteli katı malzemeler için klinoptiloliti de içeren bazı zeolit türleri kullanmışlar ve Cs(I) için pH değişiminin 3-9 aralığında etkin olmadığını bulmuşlardır.

Taffarel ve Rubio (2009) çalışmalarında, klinoptilolit ve mordenit içeren Şili zeolitini, sulu çözeltilerden Mn^{2+} adsorpsiyonu için hazırlayarak fiziksel olarak karakterize etmişler ve Mn^{2+} adsorpsiyonu için en uygun pH aralığını 6-6,8 olarak bulmuşlardır. Ayrıca doğal zeoliti NaCl, NaOH, Na_2CO_3 ve NH_4Cl kullanarak modifiye etmişler ve bu modifikasyonların Mn^{2+} adsorpsiyonunu doğal zeolite göre arttırdığını tespit etmişlerdir.

Abdel Salam ve ark. (2011) atık sulardan ağır metal giderimi için düşük maliyetli bir adsorban arayışlarında doğal zeolit kullanmışlar ve pH'ın etkisini incelemişlerdir. Zamanın etkisini de inceledikleri çalışmalarında zeoliti yerfıstığı kabuğundan elde ettikleri kömür ve uçucu kül ile de karşılaştırmışlardır.

Cortés-Martínez ve ark. (2010) klinoptilolitçe zengin tüfler ile kesikli bir sistem kullanarak sezyum adsorblamaya çalışmışlardır. Çalışmalarını farklı sıcaklıklar için denemişler ve klinoptilolitin iyi bir adsorban olduğunu bulmuşlardır.

2011 yılında yaptıkları çalışmalarında Villaseñor ve ark. iki klinoptilolit türünü döner tank reaktörde evsel kanalizasyon atığı ile karıştırarak bu atık içinde bulunan Ni, Cr ve Pb'nin tamamının uzaklaştırılabildiğini, Cu, Zn ve Hg'nin ise %60'tan fazlasının uzaklaştırılabildiğini tespit etmişlerdir.

Atun ve Kurtoglu (2006) çalışmalarında Na ile modifiye ettikleri klinoptilolitin Pb iyon değişim kinetiğini ve denge verilerini incelemişlerdir. Polarografik ölçümlerle belirledikleri Pb iyon değişim verilerini analizlemişler ve modellemişlerdir.

Warchol ve Petrus (2005) Na formundaki klinoptilolit ile Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunu incelemişler ve ideal olmayan bir

yaklaşım yaparak denge verilerini modellemişlerdir. Çalışmalarında farklı termodinamik sorbsiyon modellerini incelemişlerdir.

2011 yılında yaptıkları çalışmada Malamis ve ark. bir ultrafiltrasyon sistemine giren endüstriyel atık suya zeolit tabanlı bir adsorban ile ön işlem uygulayarak içerisindeki Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) gibi ağır metalleri azaltmaya çalışmışlardır.

Günay ve ark. (2007) sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının klinoptilolit ile uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında temas süresinin, başlangıç derişiminin ve klinoptilolitin ön işlemden geçirilmesinin etkilerini incelemişlerdir.

Wang ve Peng 2010 yılında yaptıkları çalışmalarında zeolitlerin suların ve atık suların arıtılmasında kullanılabileceklerini göstermişlerdir. Dünyanın farklı bölgelerinden klinoptiloliti de içeren farklı zeolit türlerini modifiye ederek kullanmışlardır.

Barakat yine 2010 yılında yaptığı araştırmasında endüstriyel atık suların arıtılmasında yeni yöntemleri incelemiş ve zeolitlerin adsorban olarak kullanıldığı sistemlerin yüksek iyon tutma kapasitesine sahip olduklarına değinmiştir.

Karadag ve ark. (2006) temas süresi ve sıcaklık gibi etkenleri inceledikleri çalışmalarında Türkiye klinoptilolitinin NH_4^+ adsorpsiyon kapasitesini ve kinetiğini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun, Langmuir ve Freundlich gibi denge izotermine uyumluluğunu incelemişlerdir.

Doğal zeolitlerin sedimanter yataklar içindeki büyük potansiyel yataklarının bulunmalarından sonra artan kullanımlarına ek olarak, son yıllarda termal ve kimyasal reaksiyonlara modifiye edilmiş doğal zeolitlerin özel amaçlı kullanımları ile endüstriyel süreçler için zeolit talebi artarak gelişimini sürdürmektedir. Günümüzde altmış civarındaki doğal zeolit minerali, iki yüzün üzerinde sentetik zeolit bulunmakla birlikte bilinen doğal zeolitlerin ve sentetik zeolitlerin çok azı başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Zeolitlerde pencere çapları zeolitinin ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13Å arasında değişir (Anonim, 2011). Bu boyutlar birçok gaz ve sıvı molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikro gözenekleri kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay bazı sulu mineraller de olduğu gibi kristal yapının bozunmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler tek düze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorblanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı “moleküler elek” adı verilmiştir.

Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüzeye tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma biçiminde düşünmek daha doğru olur. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısı boşluklarının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarından çok küçüktür.

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Bu durum zeolitlerin gazlar ve sıvılar içinde düşük derişimleri olan bazı safsızlıkların arıtılmasında geniş ölçüde kullanıma yol açmıştır (Siriwardane ve ark, 2003).

Zeolitlerin safsızlaştırma ve ayırma işlemlerinde seçimli adsorbant olarak tercih edilmeleri moleküler elek özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Zeolit A, X, Y ve mordenit ticari adsorbantlar olarak kullanılan en yaygın zeolit türleridir. Zeolit A'nın gözenek boyutları içerdiği katyon türüne göre farklılık gösterir. Ca5A zeoliti doğal gazolin ve gazyağı gibi değişik hidrokarbonlarda normal parafin ayırımı ve elde edilmesi için oldukça uygundur. İzomerik parafin ve halka hidrokarbonlar gözenek dışında kalır.

Moleküler elemeğe bir diğler örnekte 3Å gözenek açıklığı ile doymamış hidrokarbonların dehidratasyonunda etilen ve diğler molekülleri gözenekleri dışında tutan KA zeoliti için verilebilir. Zeolitlerin adsorbant olarak önemli bir diğler özelliğı de adsorplama kapasitelerinin diğler adsorblayıcılara oranla sıcaklıkla daha az değışmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır.

Sedimanter zeolit yataklarının bulunması ve doğıal zeolit özelliklerinin tamamen belirlenmesinin ardından özel seçicilikleri ve süreç maliyetleri açısından genellikle modifiye edilmiş doğıal zeolitlerin hâkimiyetinin gözlendiğı bu alanda sentetik zeolitler yaygın olarak deterjan katkı maddesi şeklinde kullanılırlar. Sentetik zeolitlerin fosfat yerine deterjan üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmasındaki ana avantajlar; deterjan bünyesindeki zeolitlerin su yumuşatma özelliğı göstermesi ve çevre koruma kapsamı içerisinde fosfatlı deterjan imalinin sınırlandırılmasıdır. Göl veya nehirlere fosfatın artan şarjının ötrifikasyonun oluşumuna neden olması deterjan üreticilerinin STPP (sodyumtripolifosfat) yerine zeolit A'yı kullanmalarına yol açmıştır. Zeolit A'nın yüksek teorik katyon değıştirme kapasitesi (7meg/g) nedeni ile su içerisinde yapısındaki Na⁺ iyonları ile Ca⁺ iyonlarının yerdeğışim reaksiyonlarında oldukça aktiftir. Bu özellik olarak deterjan imalinde tercihli kullanımını sağlar. Buna ek olarak zeolit A çok az miktarda dahi kirlenmeye neden olabilen demir ve manganez iyonlarını ortamdaki uzaklaştırarak deterjan katkılı kirlenmeyi minimuma indirmektedir.

Zeolitlerin endüstride ve evlerde kullanılan suların sertliğini gidermek amacıyla kullanılması için 1950'lerde yapılan çalışmalar, bu alanda aynı amaçla geliştirilen organik iyon değıştirici reçinelerin daha üstün olduklarını ortaya çıkarmıştır. Ancak son yıllarda çevre kirlenmesinin önlenmesine yönelik çalışmalar sonucu zeolitlerin iyon değıştirme özelliklerine dayalı çalışmalar geliştirilmiştir. Zeolitlerin iyon değıştirme uygulamalarının geliştirilmesinde doğıal zeolitlerin önemli yeri olmuştur. Zeolitlerin üstün seçicilik ve kararlılık özellikleri zeolitlerin diğler iyon değıştirme uygulamalarının geliştirilmesine ön ayak olmuştur. Klinoptilolitin amonyum iyonlarına karşı gösterdiği üstün seçicilik bu zeolitinin atık suların arıtılmasında

kullanılabileceğini göstermiştir.

Soğutucuların kurutulmasında da zeolitlerin moleküler elek özelliklerinden yararlanır. Soğutucu molekül boyutlarının NaA tarafında adsorbe edilemeyecek kadar büyük olması kurutma işlemini gerçekleştirir. Ayrıca NaA 1 ve 2 karbon atomu içeren (CO₂ gibi) maddeleri kolaylıkla adsorbe ederken yavaş bir şekilde adsorbe olan (propilen hariç) propan ve daha yüksek değerli hidrokarbonlar fiziksel olarak dışında kalır. Bu nedenle NaA, doğal gazdan su ve CO gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılır. Mikro gözenek sistemine iki molekülün girmesinin mümkün olduğu durumlarda ayırım, bir tanesinin tercih edilerek diğerinin bırakılması şeklinde gerçekleşir.

Zeolitler su, CO₂ SO₂ gibi polar veya polarize olabilen doymamış molekülleri seçimli olarak adsorbe ederler. Oksijen-nitrojen ayırımında ayırımı sağlayan ana parametre nitrojen moleküllerinin adsorbe edilmesidir. Benzer şekilde doğalgazdan sülfür bileşenlerinin ayrılmasında da zeolitlerin hidrojen-sülfür ve merkaptanlar gibi sülfür bileşiklerine karşı gösterdikleri yüksek seçicilik esas alınmıştır.

Genel olarak doğal zeolitler katalizör olarak yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Doğal zeolitlerin etkin pencere boyutlarının daha küçük olması ve adsorplama kapasitelerinin daha düşük olması bu durumun nedenleri arasında sayılabilir. Ayrıca çoğu doğal zeolitte bir safsızlık olarak bulunan demirin birçok katalitik tepkimede olumsuz etkileri olmakta ve bu durum doğal zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarını güçleştirmektedir. Bununla birlikte doğal zeolitlerin başarıyla kullanıldığı bazı çalışmalar vardır. Macaristan'da %65-70 oranında mordenit ve klinoptilolit içeren doğal zeolitlerden hazırlanan katalizör ksilen izomerleştirmesinde kullanılmaktadır (Yücel ve Çulfaz 1984).

Katalitik reaksiyonlar, kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygun

olmamaları sentetik zeolit kullanımını gündeme getirmiştir. Günümüzdeki yaygın kullanıma temel oluşturan ilk araştırmalar 1958 yılında Union Carbide, Mobil Oil Corp., ESSO şirketlerine ait laboratuvar çalışmalarıyla başlamıştır. Zeolitlerin hidrokarbon dönüşümleri içerisinde ilk kullanımı parçalama sürecinde ham materyalden sıvı fuel-oil üretiminde katalizör olarak zeolit X'in kullanımı ile başlar.

2.3.4. Zeolitlerin Karakterizasyonu

Prensipte katıları araştırmakta kullanılan bütün metotlar zeolitler için de kullanılabilir. Bununla beraber, modern fizikokimyasal metotların zeolitlerin özelliklerine uygulanarak çeşitli ilerlemeler sağlanmıştır.

Zeolit kristallerinin boyut ve şekilleri veya kümeleşmeleri birçok deneme için araştırma konusu olmuştur. Küçük parçacık boyutlarından dolayı, genellikle taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Zeolit süspansiyonlarında ki parçacık dağılımı ise lazer saçılması veya Coulter sayaç metodu ile saptanmaktadır.

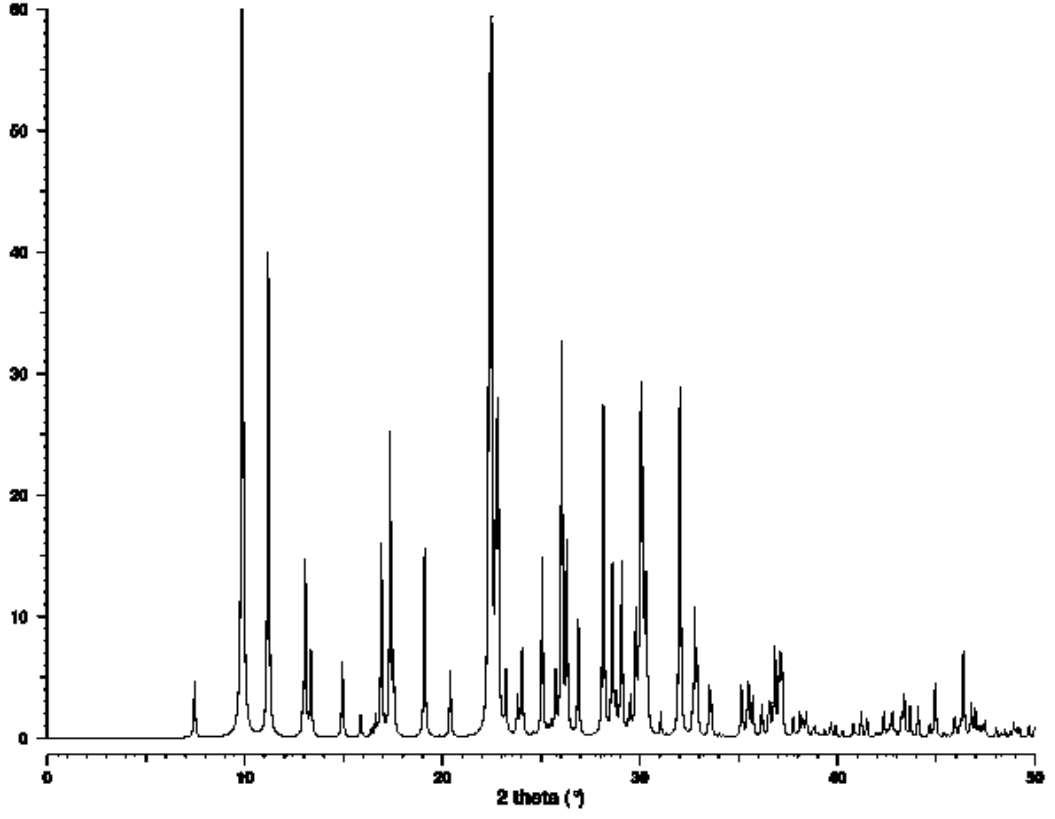
Yapı tipini ve faz saflığını anlamak için en önemli teknik XRD'dir. Yeni bir materyalin yapısı saptandığında, yeterince geniş olan kristaller için tek kristal X-ray yapı analizi yapılır. Zeolitlerin termal kararlılığı DTA ile saptanabilir.

Zeolitler, klasik ıslak kimyasal metotlarla elementler için analizlenebilirler. Fakat genellikle fiziksel metotlar önerilir. Örneğin; XRF (X-ray fluorescence analysis), AAS (atomic absorption spectroscopy) ve ICP (inductively coupled plasma spectroscopy) gibi. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), bir zeolit kristalinin dış atomik tabakalarındaki bileşimiyle ilgili bilgi verir.

Zeolitlerde ki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının dağılımı çok önemlidir. Eğer örneğin sahip olduğu Al kafes yapısının bir parçası değilse, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı dağılımını bulmak için ²⁹SiMASNMR spektroskopisi kullanılır. Kafes yapısının bir parçası ise, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı dağılımını bulmak için ²⁷AlMASNMR spektroskopisi kullanılır. Gözenek sistemi hakkında bilgi almak için adsorpsiyon ölçümleri kullanılmaktadır.

129

XeMASNMR spektroskopisi, büyük gözenekli zeolitlerde boşluk sistemlerinin araştırılması için karşımıza çıkan yeni bir metottur.



Resim 2.1. Tipik klinoptilolit için XRD grafiği (Tracy ve Higgins, 2001)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan klinoptilolit Manisa, Gördes yöresinden çıkarılmıştır. Ham halde bulunan klinoptilolit içinde safsızlıklar bulunduğundan bunların uzaklaştırılması gerekmektedir.

3.1. Klinoptilolit Hazırlanması

Elde edilen klinoptilolit numunesi karışık tanecik boyutuna sahip olduğundan elenerek ayrılmıştır. Kullanılan klinoptilolit 0,125 mm ile 0,25 mm arasında seçilmiş ve bu numune saf su ile tamamen berraklaşana kadar yıkanmıştır. Yıkanan klinoptilolit 48 saat boyunca 105 °C'de etüvde tutulmuştur. Bu numune daha sonra modifiye zeolitlerin hazırlanmasında da kullanılmıştır.

3.2. Klinoptilolit HCl ile Modifikasyonu

Hazırlanan doğal klinoptilolit numunesi 6 M HCl çözeltisi ile modifiye edilmiştir. İşlem 50g±1g numune üzerine 200 mL 6 M HCl çözeltisi eklenerek 4 saat boyunca 60 °C'de çalkalayıcıda tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem ikinci kez tekrarlanmıştır. Saf su ile yıkanan numune 24 saat etüvde tutularak kullanılmıştır.

3.3. Klinoptilolit NaCl ile Modifikasyonu

Hazırlanmış numunedan alınan 50g±1g klinoptilolit üzerine 200 mL 3 M NaCl çözeltisi eklenmiş ve çalkalayıcıda 60 °C'de 4 saat boyunca tutulmuştur. Aynı işlem ikinci kez tekrarlanmış ve modifiye edilen klinoptilolit saf su ile yıkanarak 24 saat etüvde bekletildikten sonra kullanılmıştır.

3.4. Deneysel Yöntem ve Çalışma Şartları

Trgo ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada kullandıkları klinoptilolit ile 3 gün boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmişler ve denge süresini 24 saat civarında bulmuşlardır.

Bu çalışmada numuneler 1g klinoptilolit üzerine, hazırlanan 20 mg/L derişiminde ağır metal iyonu içeren çözeltiden 10mL eklenerek 5 dk, 10 dk, 15 dk ve 20 dk boyunca 25 °C'de çalkalayıcıda tutulmuştur. Bu işlem ağır metal iyonlarının farklı pH değerlerinde adsorblanma yüzdelerini belirlemek amacıyla 4 farklı pH değerinde yapılmıştır. pH ayarlama işlemi standart pH=4.00 ve pH=7.00 tampon çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda karışım süzülerek HACH DR-2400 model spektrofotometre ile standart metotlar kullanılarak spektrofotometrik olarak ağır metal derişimleri belirlenmiştir. Her üç klinoptilolit örneğinde gerçekleştirilen deneylerde Fe, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn çözeltilerinin adsorblanma yüzdeleri belirlenmiştir.

3.4.1. Spektrofotometrik demir (Fe) tayini

Spektrofotometrik olarak demir tayini "FerroVer" yöntemi ile yapılmıştır. USEPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından kabul edilmiş ve "Su ve Atık Suların İncelenmesinde Standart Yöntemler" den uyarlanmıştır.

Spektrofotometre cihazından "265 Iron, FerroVer" programı seçilir. 10 mL numune, yuvarlak numune kabına doldurulur. Bir adet FerroVer demir reaktifi numune kabına dökülür. Reaksiyon için 3 dk süre başlatılır. Diğer bir numune kabı 10 mL örnek ile doldurulur (şahit). Süre tamamlandığında şahit cihaza yerleştirilir. "Zero" tuşlanır ve ekranda "0.00 mg/L Fe" görülür. Reaktif eklenen numune kabı cihaza yerleştirilir ve "Read" tuşlanır. Numune içerisindeki demir miktarı "mg/L Fe" olarak ekranda görülür.

3.4.2. Spektrofotometrik mangan (Mn) tayini

Spektrofotometrik olarak mangan tayini “Periodate Oxidation” yöntemi ile yapılmıştır. USEPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından kabul edilmiş ve “Su ve Atık Suların İncelenmesinde Standart Yöntemler”den uyarlanmıştır.

Spektrofotometre cihazından “295 Manganese, HR” programı seçilir. 10 mL numune, yuvarlak numune kabına doldurulur. Bir adet mangan için sitrat tipi tampon reaktifi numune kabına dökülür ve karıştırılır. Daha sonra numune kabına bir adet sodyum periodat reaktifi eklenir. Mangan varlığında mor renk görülür. Reaksiyon için 2 dk süre başlatılır. Diğer bir numune kabı 10 mL örnek ile doldurulur (şahit). Süre tamamlandığında şahit cihaza yerleştirilir. “Zero” tuşlanır ve ekranda “0.00 mg/L Mn” görülür. Reaktif eklenen numune kabı 8 dk’dan önce cihaza yerleştirilmelidir. “Read” tuşlanır ve numune içerisindeki mangan miktarı “mg/L Mn” olarak ekranda görülür.

3.4.3. Spektrofotometrik kobalt (Co) tayini

Spektrofotometrik olarak kobalt tayini “1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN)” yöntemi ile yapılmıştır. Watanbe (1974)’den uyarlanmıştır.

Spektrofotometre cihazından “110 Cobalt” programı seçilir. 10 mL numune, yuvarlak numune kabına doldurulur. Diğer bir numune kabına 10 mL saf su konulur. Her bir numune kabına birer *phthalate-phosphate* reaktifi numune kabına dökülür ve hemen karıştırılır. Daha sonra iki numune kabına da damlalıkla 0.5 mL %0.3 PAN indikatör çözeltisinden eklenir ve hemen karıştırılır. Reaksiyon için 3 dk süre başlatılır. Reaksiyon süresi boyunca çözelti rengi yeşilden koyu kırmızıya kadar değişebilir, saf su içeren numune kabında renk sarı olmalıdır. Süre tamamlandığında her bir numune kabına birer adet EDTA reaktifi eklenerek çözülür. Şahit, cihaza yerleştirilir ve “Zero” tuşlanır, ekranda “0.00 mg/L Co” görülür. Reaktif eklenen

numune kabı cihaza yerleştirilir. “Read” tuşlanır ve numune içerisindeki kobalt miktarı “mg/L Co” olarak ekranda görülür.

3.4.4. Spektrofotometrik nikel (Ni) tayini

Spektrofotometrik olarak nikel tayini “1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol (PAN)” yöntemi ile yapılmıştır. Watanbe (1974)’den uyarlanmıştır.

Spektrofotometre cihazından “340 Nickel, PAN” programı seçilir. 10 mL numune, yuvarlak numune kabına doldurulur. Diğer bir numune kabı 10 mL saf su ile doldurulur. Her bir numune kabına birer adet *phthalate-phosphate* reaktifi eklenir ve çözünene dek çalkalayarak karıştırılır. Plastik pipet yardımıyla her iki numune kabına da 0.5 mL %0.3 PAN indikatör çözeltisinden eklenir ve karıştırılır. Reaksiyon için 15 dk süre başlatılır. Renk gelişimi sırasında çözeltinin kimyasal içeriğine bağlı olarak rengi turuncudan koyu kırmızıya kadar değişebilir. her bir numune kabına birer adet EDTA reaktifi eklenerek çözülür. Şahit, cihaza yerleştirilir ve “Zero” tuşlanır, ekranda “0.000 mg/L Ni” görülür. Reaktif eklenen numune kabı cihaza yerleştirilir. “Read” tuşlanır ve numune içerisindeki nikel miktarı “mg/L Ni” olarak ekranda görülür.

3.4.5. Spektrofotometrik bakır (Cu) tayini

Spektrofotometrik olarak bakır tayini “Bicinchoninate” yöntemi ile yapılmıştır. USEPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından kabul edilmiş ve Nakano (1962)’dan uyarlanmıştır.

Spektrofotometre cihazından “135 Copper, Bicin” programı seçilir. 10 mL numune, yuvarlak numune kabına doldurulur. Bir adet bakır için CuVer 1 reaktifi numune kabına dökülür ve karıştırılır. Reaksiyon için 2 dk süre başlatılır. Bakır varlığında mor renk görülür. Süre dolduğunda diğer bir numune kabı 10 mL örnek ile doldurulur (şahit). ve cihaza yerleştirilir. “Zero” tuşlanır ve ekranda “0.00 mg/L Cu” görülür. Reaktif eklenen numune kabı 30 dk’dan önce cihaza yerleştirilmelidir.

“Read” tuşlanır ve numune içerisindeki bakır miktarı “mg/L Cu” olarak ekranda görülür.

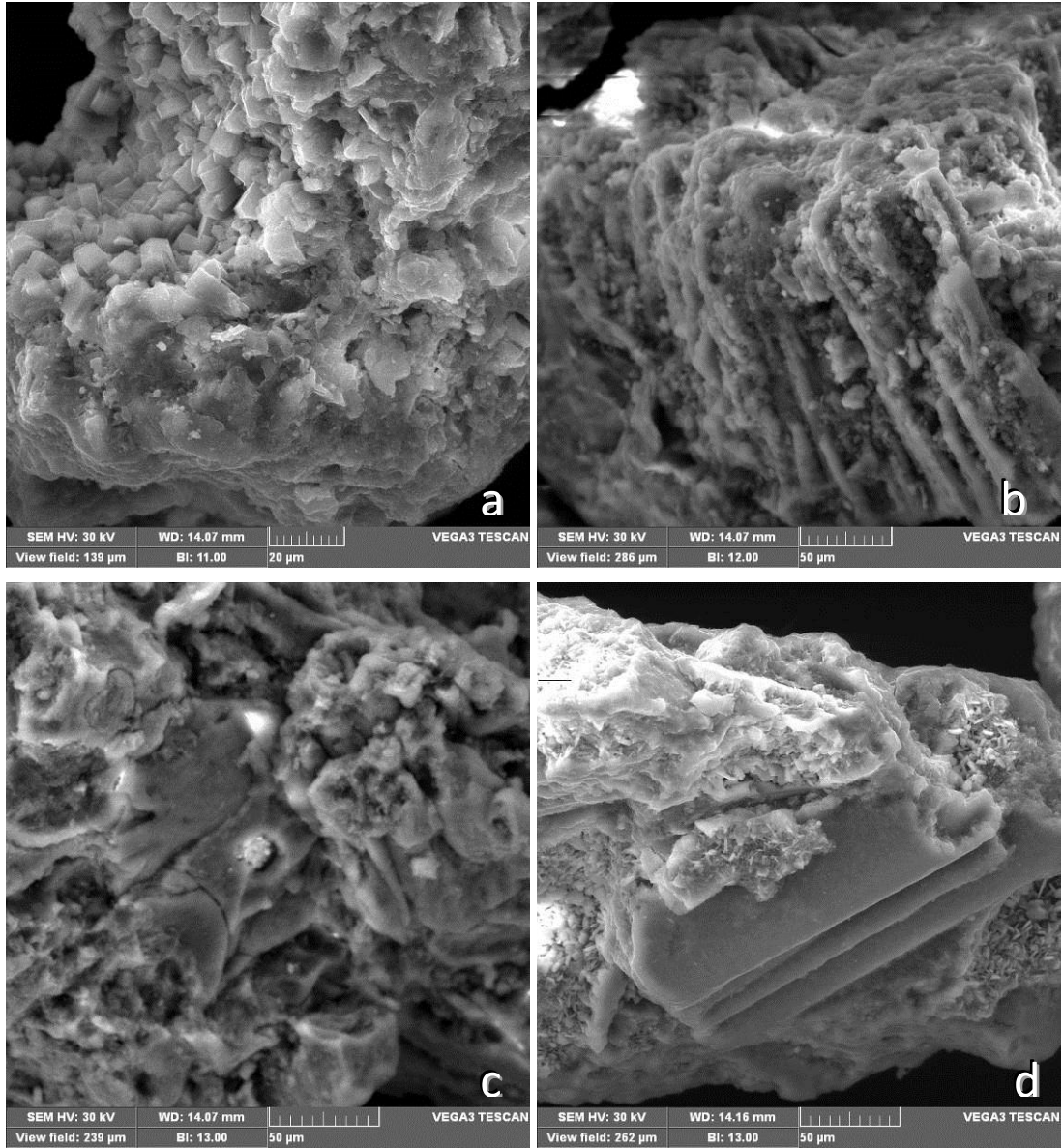
3.4.6. Spektrofotometrik çinko (Zn) tayini

Spektrofotometrik olarak çinko tayini “Zincon” yöntemi ile yapılmıştır. USEPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından kabul edilmiş ve “Su ve Atık Suların İncelenmesinde Standart Yöntemler”den uyarlanmıştır.

Spektrofotometre cihazından “780 Zinc” programı seçilir. 20 mL numune, dereceli karıştırma mezürüne doldurulur. Bir adet ZincoVer 5 reaktifi mezüre dökülür ve karıştırılır. Tüm reaktifin çözünmesi sağlanır. Daha sonra 10 mL numune, yuvarlak numune kabına doldurulur. Mezürde kalan çözeltiye plastik pipet yardımıyla 0.5 mL siklohexanon eklenir. Zamanlayıcı çalıştırılır ve 30 sn reaksiyon süresi başlatılır. Bu 30 sn boyunca mezür kapatılarak iyi bir şekilde karıştırılır. Çinko içeriğine göre çözelti turuncu-kırmızı, kahverengi ya da mavi olabilir. Zamanlayıcı tekrar çalıştırılır ve 3 dk süre başlatılır. Mezürden bir numune kabına 10 mL örnek doldurulur. Süre tamamlandığında ilk numune kabı cihaza yerleştirilir. “Zero” tuşlanır ve ekranda “0.00 mg/L Zn” görülür. Hazırlanan numune cihaza yerleştirilir. “Read” tuşlanır ve numune içerisindeki çinko miktarı “mg/L Zn” olarak ekranda görülür.

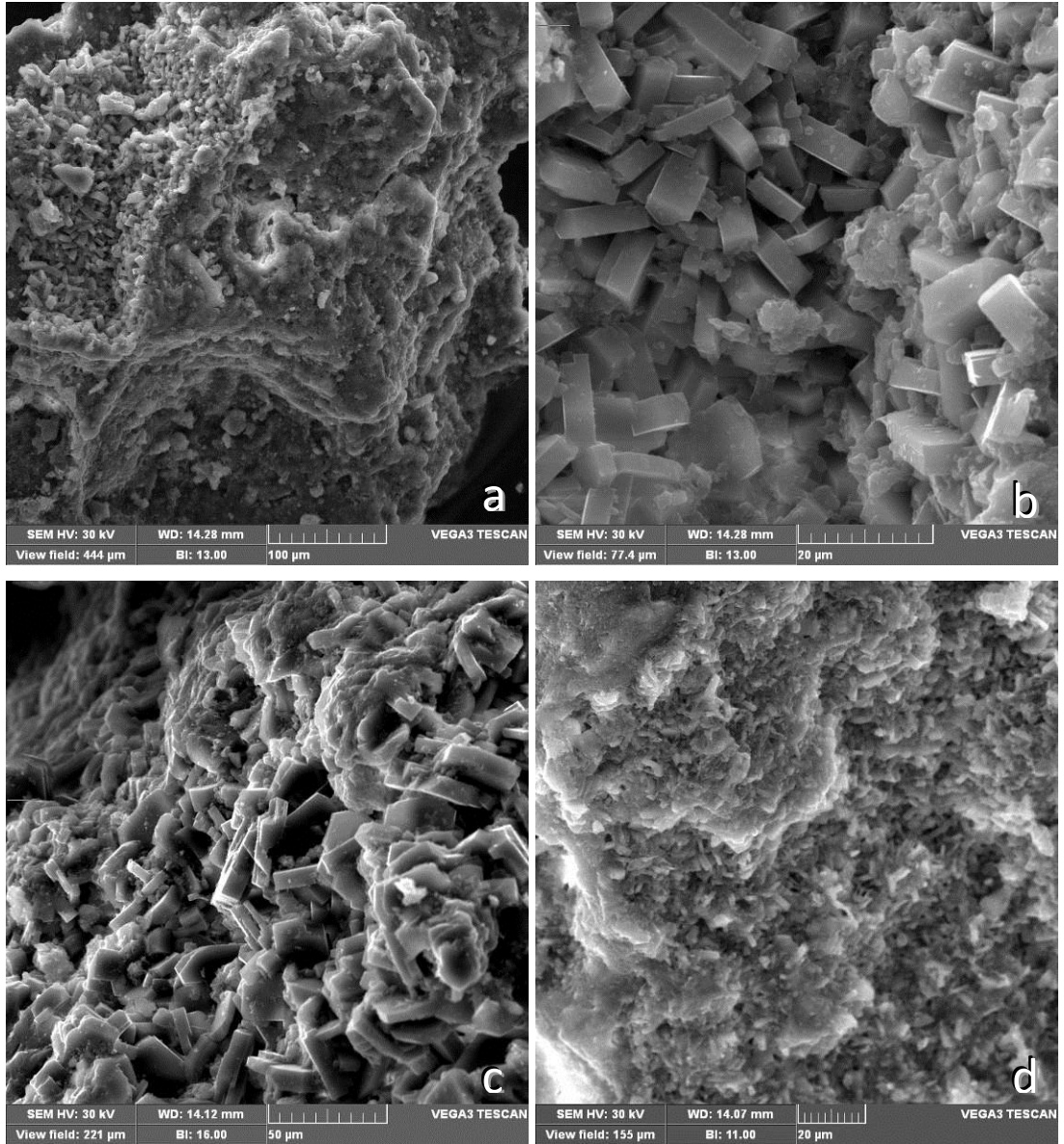
4. SONUÇLAR

Yapılan spektrofotometrik ölçümlerin yanı sıra klinoptilolit numunelerinin FT-IR, XRD ve SEM ölçümleri de yapılmıştır.



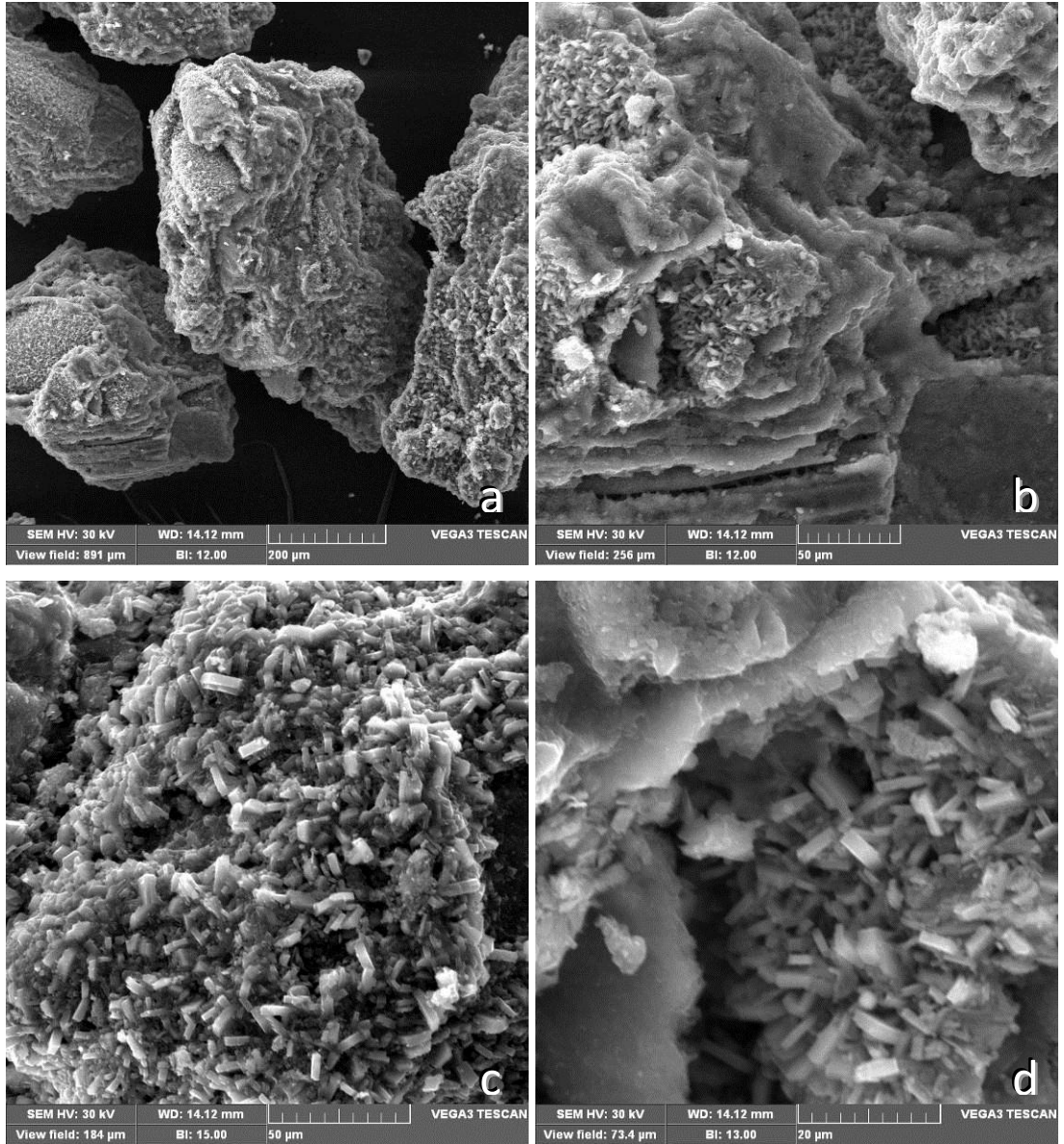
Resim 4.1. Doğal klinoptilolit için SEM görüntüleri

Manisa Gördes yöresinden elde edilen doğal klinoptilolit numunesinin SEM görüntülerine bakıldığında yüzeyde kristal yapılardan çok, safsızlıkların bulunduğu görülmektedir.



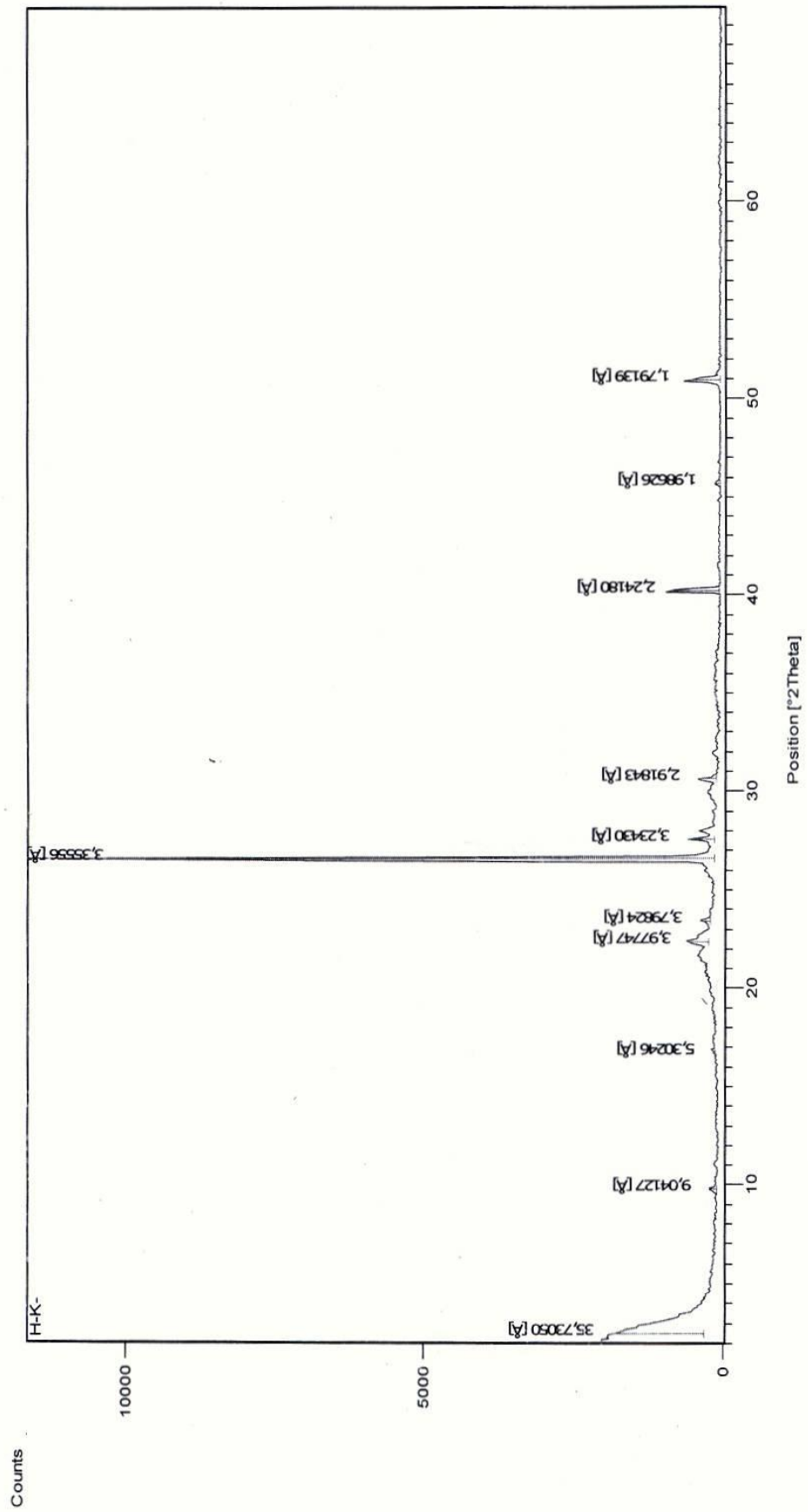
Resim 4.2. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri

HCl ile modifiye edilen klinoptilolit numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde bulunan safsızlıkların büyük kısmının yüzeyden uzaklaştırılabildiği görülmektedir. Kristal büyüklükleri, modifiye edilmemiş klinoptilolit ile karşılaştırıldığında HCl ile modifiye edilmiş olan klinoptilolit kristallerinin daha büyük olduğu fark edilmektedir. Bu da kristallerin etrafını kaplayan safsızlıkların uzaklaştırılabildiğinin bir işareti olarak yorumlanabilir.

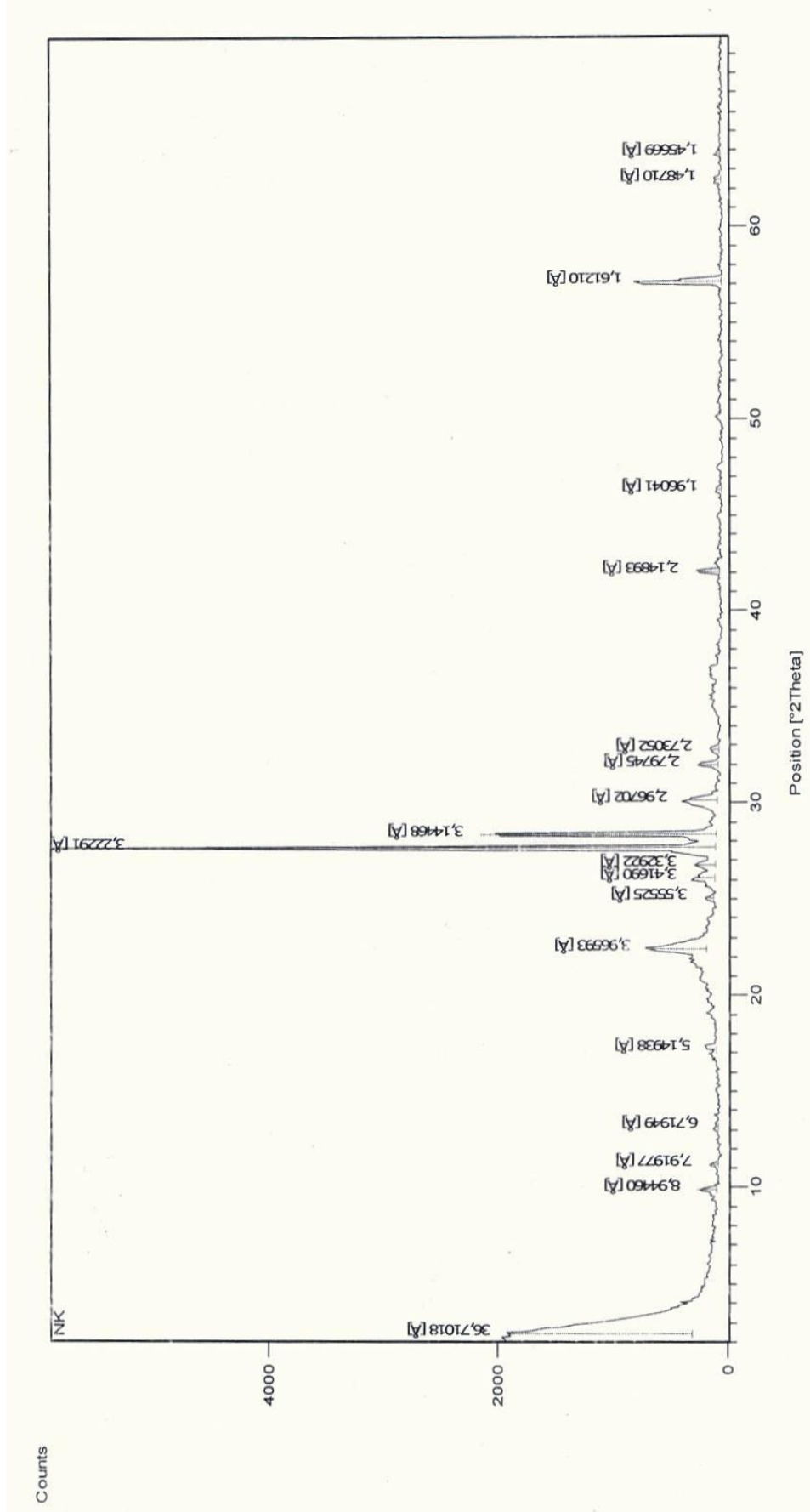


Resim 4.3. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için SEM görüntüleri

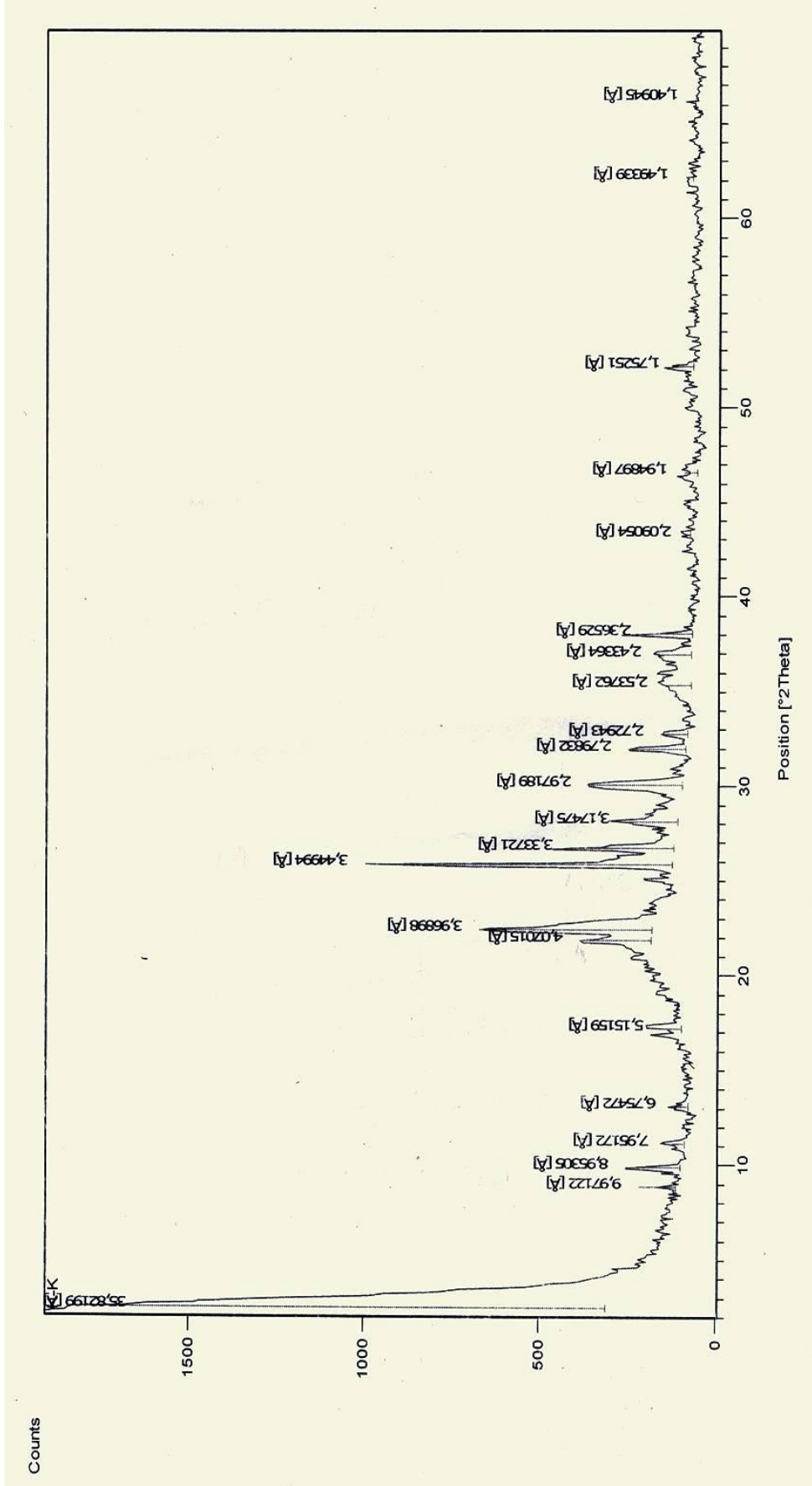
NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerinde kristal yapılar, HCl ile modifiye edilen klinoptilolitte bulunan kristallere göre daha küçükte olsa yüzeyde daha fazla alanı kapladığı görülmektedir.



Resim 4.4. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için XRD grafiği



Resim 4.5. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için XRD grafiği

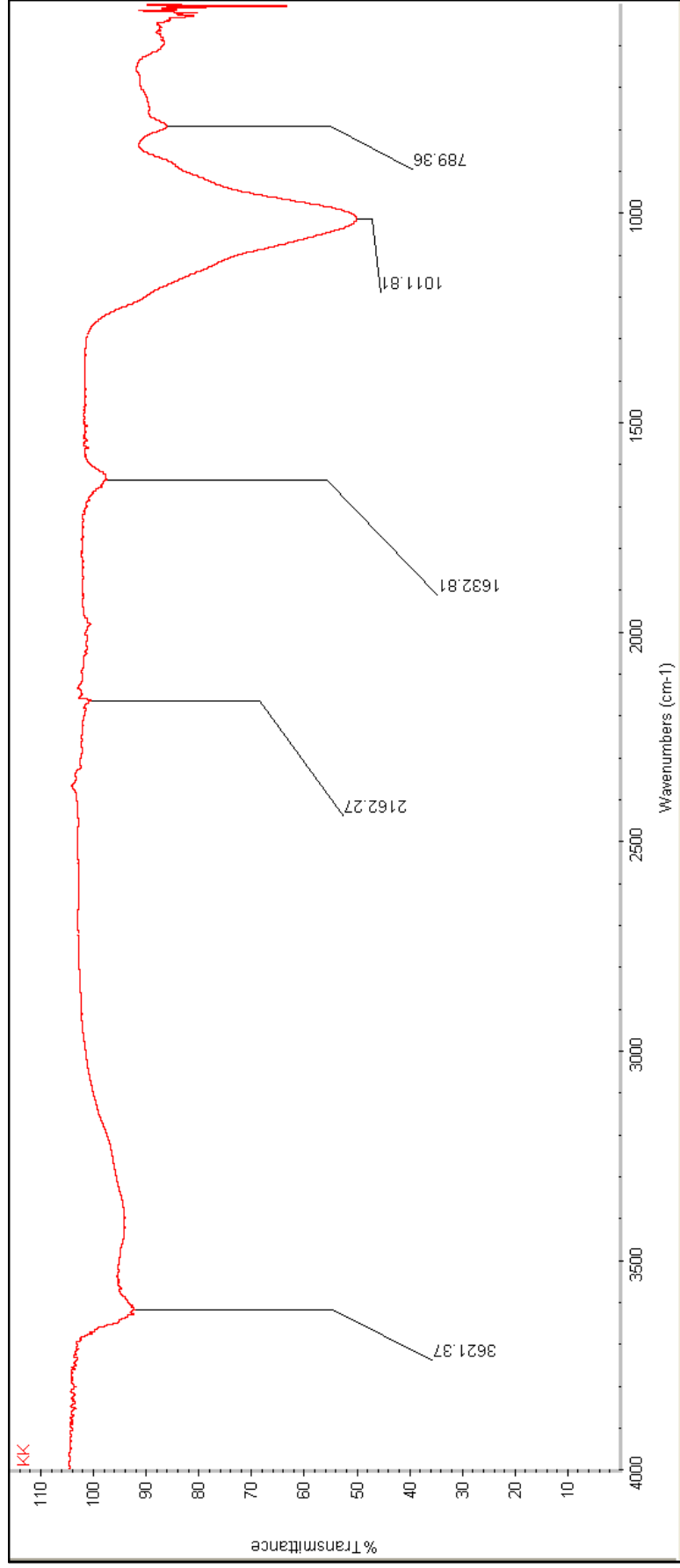


Resim 4.6. Doğal klinoptilolit için XRD grafiği

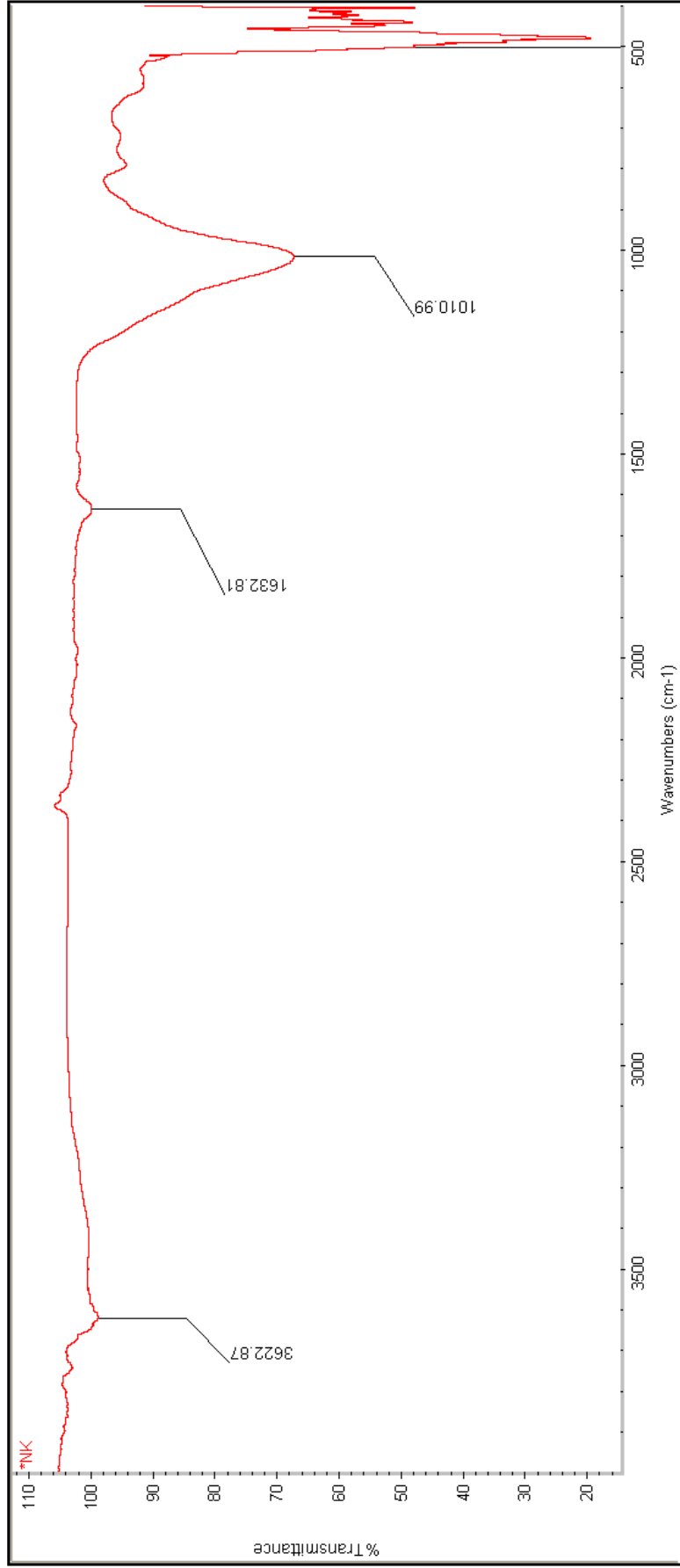
XRD grafiklerine bakıldığında (Bkz. Resim 4.4, Resim 4.5 ve Resim 4.6) doğal klinoptilolitte bulunan ve feldspat ve amorf cam gibi safsızlıklardan kaynaklanan piklerin modifiye edilen numunelerde kaybolmuş olduğu görülmektedir. Bu da doğal zeolitte bulunan safsızlıkların modifikasyonlar ile uzaklaştırılabilmiş olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri de bu bulguyu onaylamaktadır.

FT-IR grafiklerine bakıldığında (Bkz. Resim 4.7, Resim 4.8 ve Resim 4.9) 1000-1100 cm^{-1} aralığında görülen büyük pik kafes yapıdaki SiO ile bağlı olan su moleküllerinden ileri gelmektedir. 3500 cm^{-1} civarında görülen pik ise yine Ca ve O-H bağlarından kaynaklanmaktadır.

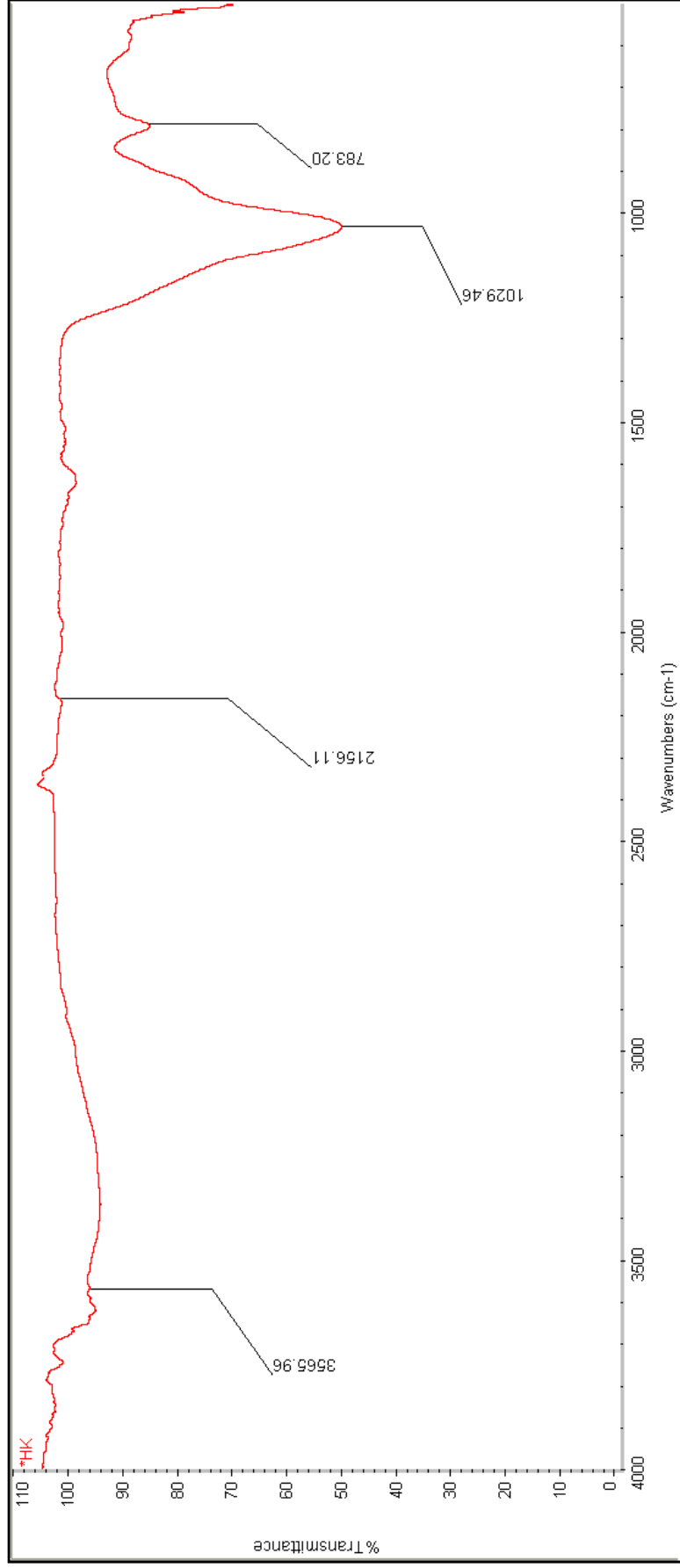
XRD ölçümleri MTA tarafından Rigaku XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR ölçümleri Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi bünyesinde bulunan Nicolet 6700 FT-IR spektrometresi ile kaydedilmiştir. SEM görüntüleri Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bünyesinde bulunan VEGA3 TESCAN taramalı elektron mikroskobu ile kaydedilmiştir.



Resim 4.7. Doğal kinoptilolit için FT-IR grafiği



Resim 4.8. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için FT-IR grafiği



Resim 4.9. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için FT-IR grafiği

Doğal klinoptilolit örneğine ait altı metal iyonu için yapılan spektrofotometrik ölçümler sonucu elde edilen pH=2.5 ve pH=3.5 için değerler Çizelge 4.1’de, pH=4.5 ve pH=5.5 için değerler ise Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Doğal klinoptilolit için pH=2.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=2,5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	0.64	0.92	0.80	0.76
Mn (mg/L)	0.68	0.60	0.60	0.60
Co (mg/L)	0.82	0.80	0.72	0.70
Ni (mg/L)	0.66	0.72	0.68	0.68
Cu (mg/L)	0.86	0.82	0.76	0.74
Zn (mg/L)	0.92	0.80	0.78	0.74

Çizelge 4.2. Doğal klinoptilolit için pH=3.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=3.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	15.90	15.30	16.60	18.30
Mn (mg/L)	16.80	16.40	17.10	17.50
Co (mg/L)	14.2	13.7	13.1	12.9
Ni (mg/L)	16.30	15.80	15.60	15.70
Cu (mg/L)	14.80	14.10	15.20	16.10
Zn (mg/L)	17.30	16.90	16.80	16.90

Çizelge 4.3. Doğal klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=4.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	13.80	2.30	10.10	9.90
Mn (mg/L)	14.60	13.20	12.40	12.30
Co (mg/L)	11.5	10.8	10.6	10.1
Ni (mg/L)	12.20	11.40	11.20	10.20
Cu (mg/L)	12.70	11.60	11.30	10.80
Zn (mg/L)	15.80	10.40	13.60	12.90

Çizelge 4.4. Doğal klinoptilolit için pH=5.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=5.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	8.40	9.80	2.90	5.40
Mn (mg/L)	9.20	9.20	6.80	6.20
Co (mg/L)	8.8	6.3	7.8	7.6
Ni (mg/L)	8.60	7.50	7.10	7.40
Cu (mg/L)	7.90	7.60	6.80	6.50
Zn (mg/L)	9.90	9.10	9.30	8.60

HCl ile modifiye edilen örneğe ait ölçüm sonuçları pH=2.5 ve pH=3.5 değerleri için Çizelge 4.3’de, pH=4.5 ve pH=5.5 için ise Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=2.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=2.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	0.76	0.64	0.58	0.56
Mn (mg/L)	0.72	0.54	0.52	0.56
Co (mg/L)	0.86	0.66	0.62	0.58
Ni (mg/L)	0.64	0.54	0.56	0.52
Cu (mg/L)	0.78	0.76	0.70	0.68
Zn (mg/L)	0.82	0.80	0.66	0.68

Çizelge 4.6. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=3.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=3.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	15.80	16.00	16.00	15.60
Mn (mg/L)	14.70	15.20	15.30	15.20
Co (mg/L)	13.5	13.2	12.4	12.1
Ni (mg/L)	14.60	13.80	13.50	13.70
Cu (mg/L)	12.90	12.10	12.50	13.10
Zn (mg/L)	15.60	16.10	15.50	15.00

Çizelge 4.7. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=4.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	13.40	12.80	9.90	9.20
Mn (mg/L)	14.10	12.70	12.10	11.80
Co (mg/L)	10.9	10.2	9.2	9.1
Ni (mg/L)	11.50	11.20	10.40	9.60
Cu (mg/L)	12.40	11.90	11.30	10.30
Zn (mg/L)	13.90	11.50	10.60	9.90

Çizelge 4.8. HCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=5.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	8.10	9.30	2.60	5.10
Mn (mg/L)	8.40	9.20	6.80	6.20
Co (mg/L)	7.7	7.3	6.8	6.7
Ni (mg/L)	7.80	6.90	7.10	7.00
Cu (mg/L)	7.20	6.80	6.50	6.50
Zn (mg/L)	8.30	7.90	8.20	8.10

NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için benzer değerler Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=2.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=2.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	0.46	0.64	0.88	1.06
Mn (mg/L)	0.58	0.64	0.68	0.72
Co (mg/L)	0.85	0.88	0.90	0.94
Ni (mg/L)	0.68	0.76	0.74	0.76
Cu (mg/L)	0.94	0.90	0.86	0.86
Zn (mg/L)	1.04	0.98	0.94	0.96

Çizelge 4.10. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=3.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=3.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	16.10	16.00	17.40	17.50
Mn (mg/L)	17.10	16.50	16.30	16.00
Co (mg/L)	15.1	14.2	13.9	13.5
Ni (mg/L)	15.40	15.20	14.60	14.10
Cu (mg/L)	13.50	12.40	13.30	13.40
Zn (mg/L)	15.90	16.10	15.40	15.60

Çizelge 4.11. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=4.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=4.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	14.10	13.60	11.00	10.20
Mn (mg/L)	13.30	14.50	14.40	14.10
Co (mg/L)	12.1	9.8	11.6	11.2
Ni (mg/L)	11.80	11.20	10.80	10.70
Cu (mg/L)	13.60	12.80	12.20	11.90
Zn (mg/L)	14.20	13.50	13.60	13.10

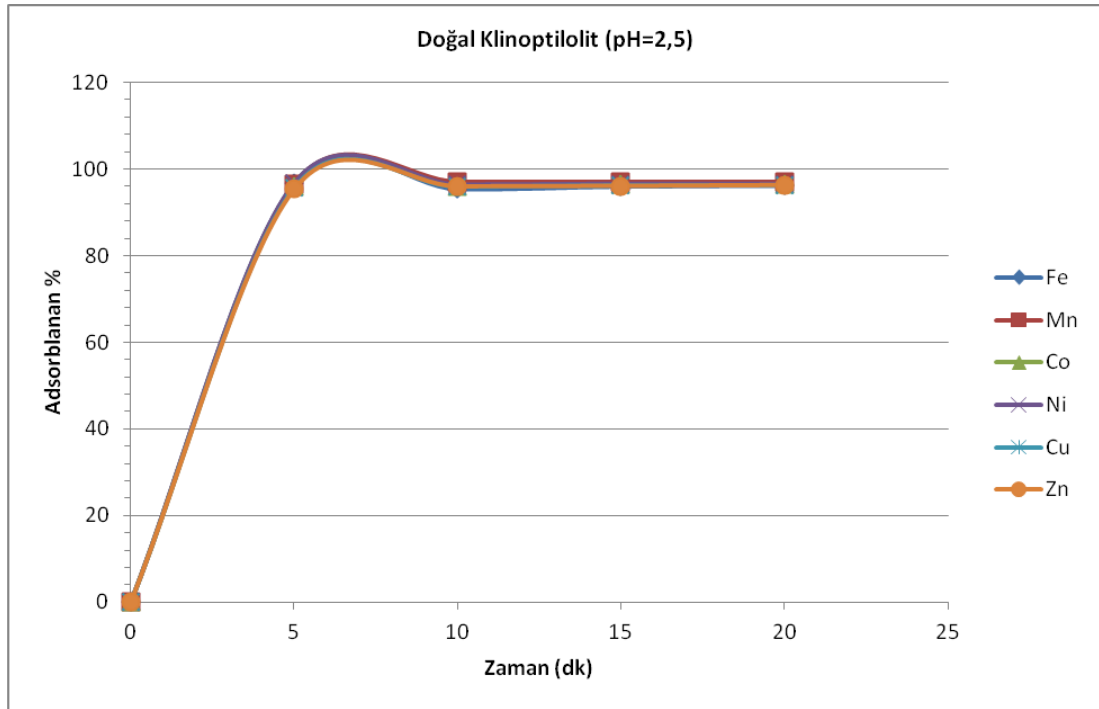
Çizelge 4.12. NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit için pH=5.5 değerinde okunan ağır metal derişimleri (mg/L)

	pH=5.5			
	5dk	10dk	15dk	20dk
Fe (mg/L)	8.30	9.80	9.90	5.40
Mn (mg/L)	10.20	9.40	9.10	8.80
Co (mg/L)	9.6	9.2	9.1	9.3
Ni (mg/L)	8.10	7.80	7.20	7.30
Cu (mg/L)	8.40	7.90	7.20	7.20
Zn (mg/L)	9.10	9.60	8.60	8.40

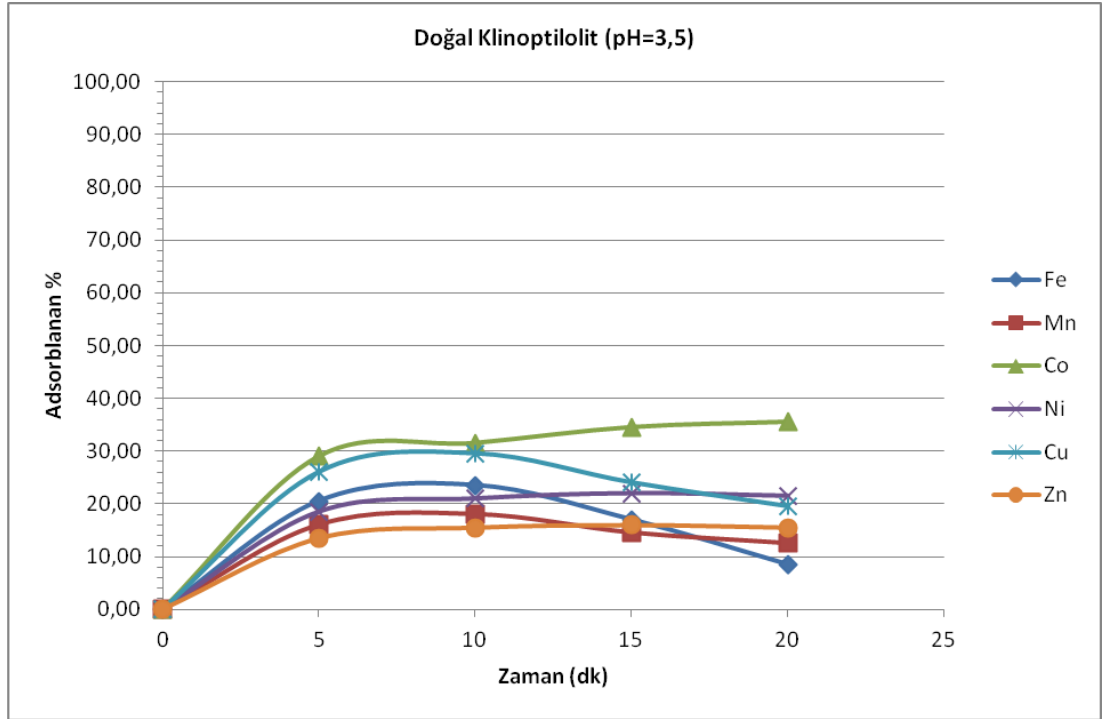
5. DEĞERLENDİRME

Elde edilen spektrofotometrik ölçüm sonuçları Resim 5.1 ile Resim 5.24 arasında grafikler ile gösterilmiştir.

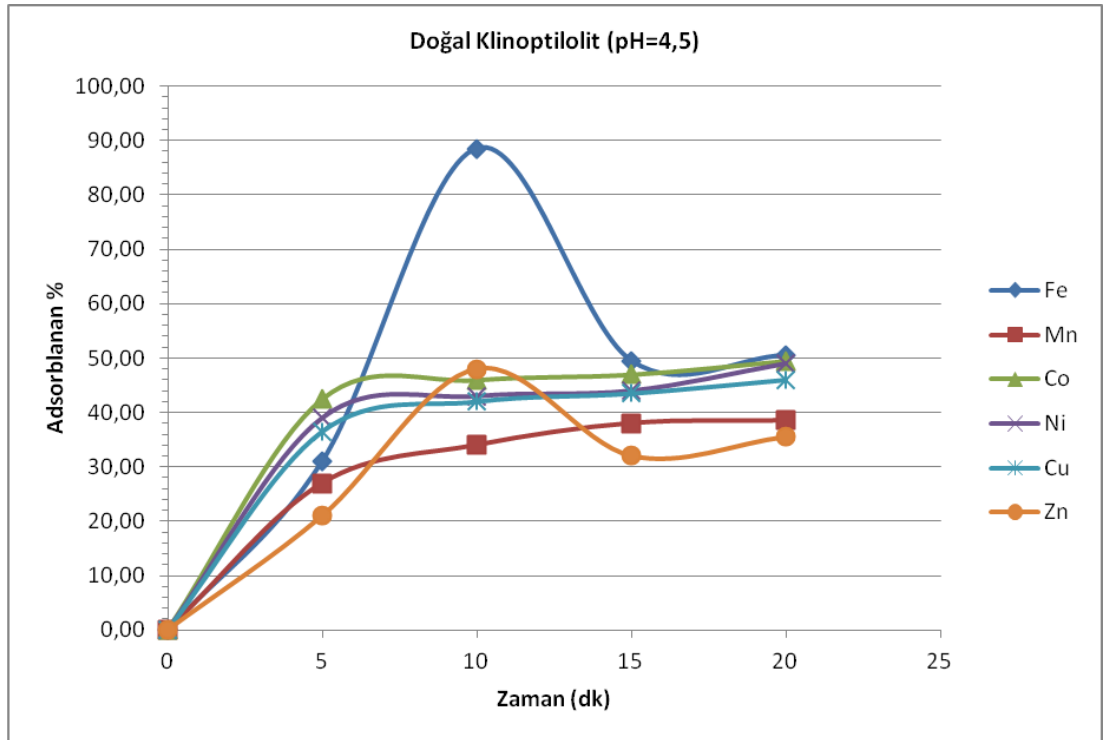
Doğal klinoptilolit için elde edilen sonuçlara baktığımızda, metal iyonlarının en iyi şekilde pH=2.5 (Bkz. Resim 5.1) değerinde uzaklaştırıldığı görülmektedir. Çözelti içinde bulunan metal iyonlarının %96 civarında uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Ancak pH=3.5 (Bkz. Resim 5.2) için yapılan deneylerde bu uzaklaştırma oranı yaklaşık %20 ile %30 arasında değişmektedir. pH=4.5 ve pH=5.5 (Bkz. Resim 5.3 ve Resim 5.4) değerlerinde bir artış gözlenirse de bu değerler pH=4.5 için %50 ve pH=5.5 için %70'in üzerine çıkamamaktadır.



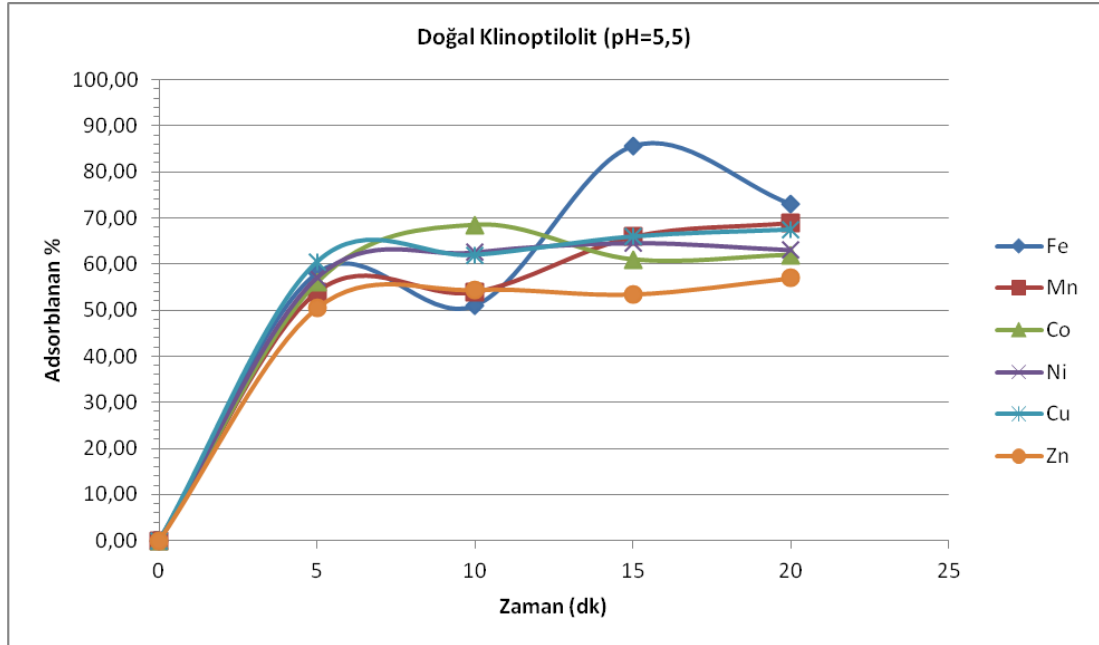
Resim 5.1. pH=2.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi



Resim 5.2. pH=3.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi

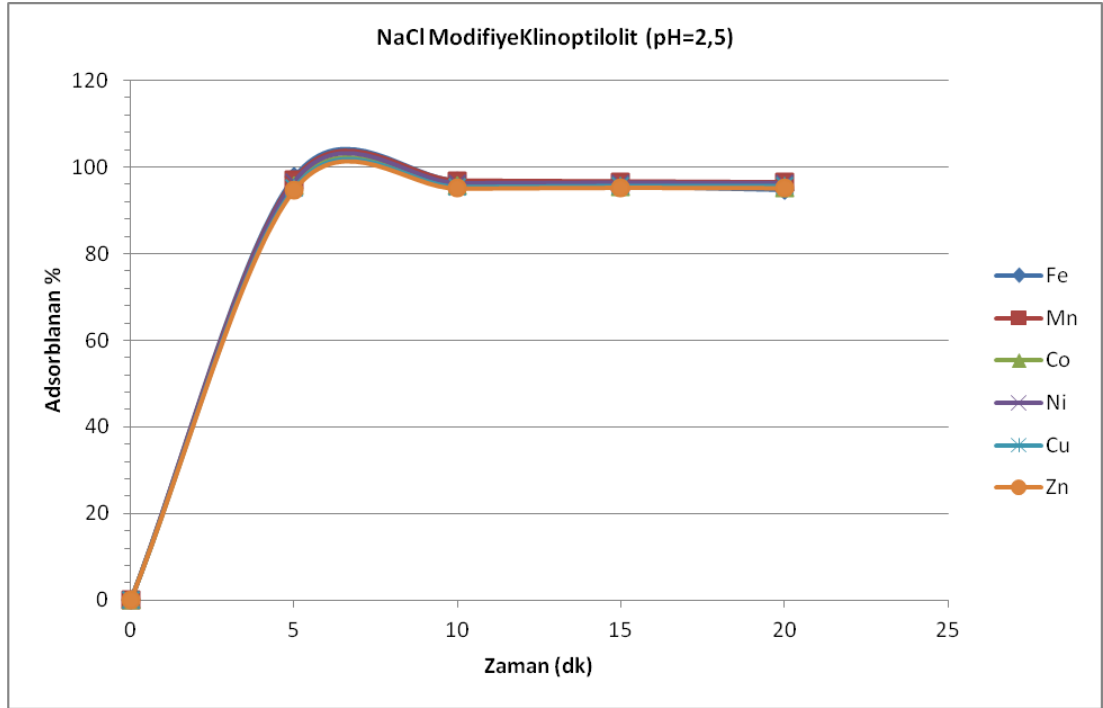


Resim 5.3. pH=4.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi

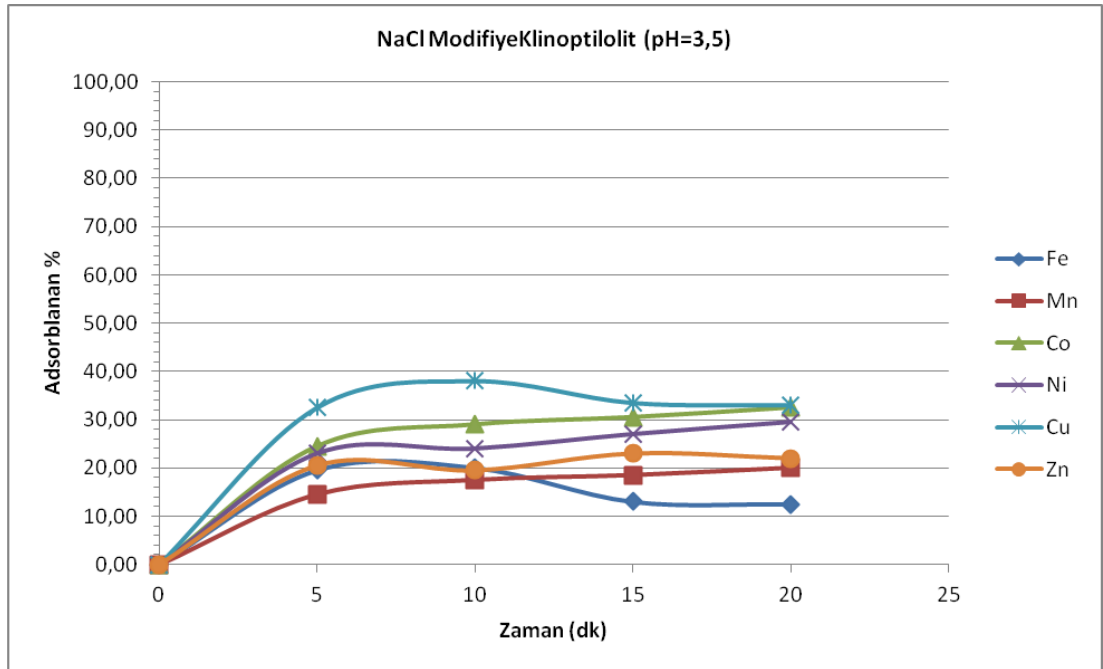


Resim 5.4. pH=5.5 değerinde doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi

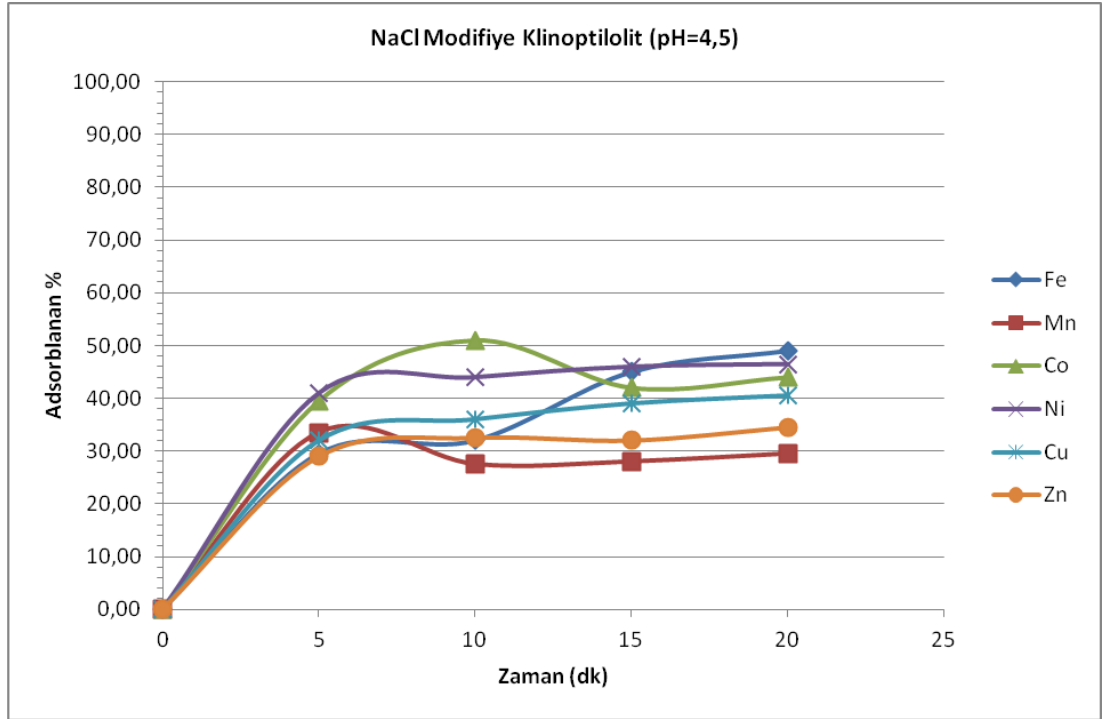
NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit numunesi daha iyi sonuçlar verse de pH=2.5 değerinde bu sonuçlar pek farklılık göstermemektedir. Bu değerde (Bkz. Resim 5.5) metal iyonlarını uzaklaştırma oranı %95 civarındadır. pH=3.5 değerinde, doğal klinoptilolitte olduğu gibi büyük bir düşüş görülmüştür (Bkz. Resim 5.6). pH=4.5 değeri için elde edilen sonuçlar metal iyonlarının %50'ye kadar (Bkz. Resim 5.7) uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. Aynı şekilde pH=5.5 değerinde yapılan ölçüm sonuçları incelendiğinde de en fazla %65 civarında uzaklaştırma yapılabildiği görülmektedir (Bkz. Resim 5.8).



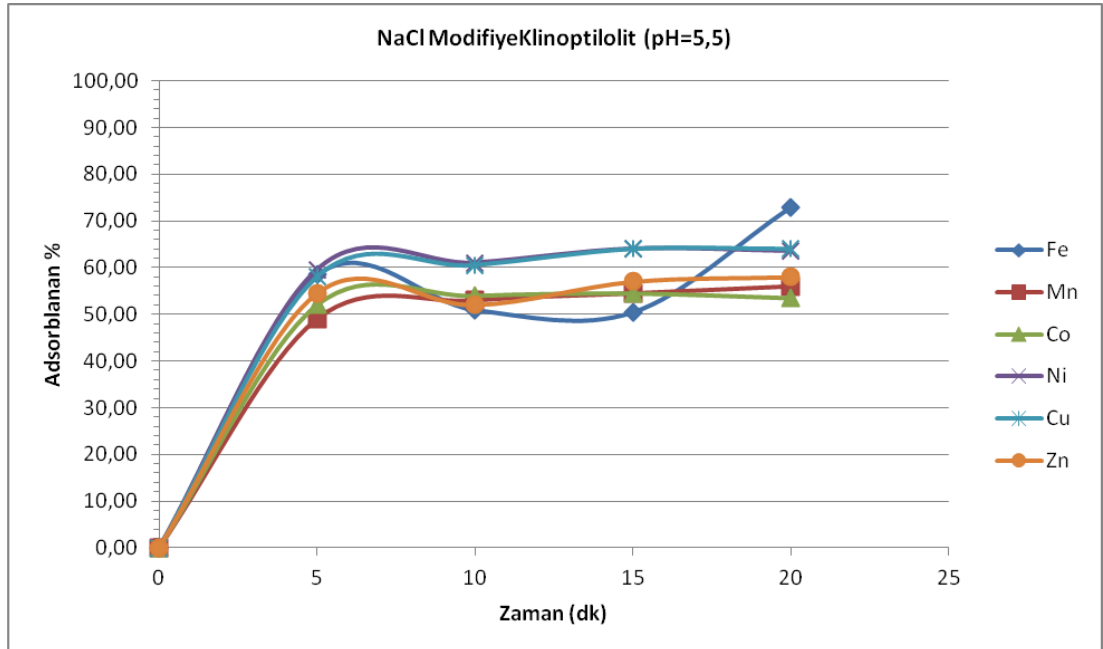
Resim 5.5. pH=2.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit in ağır metalleri adsorblama yzdesi



Resim 5.6. pH=3.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit in ağır metalleri adsorblama yzdesi

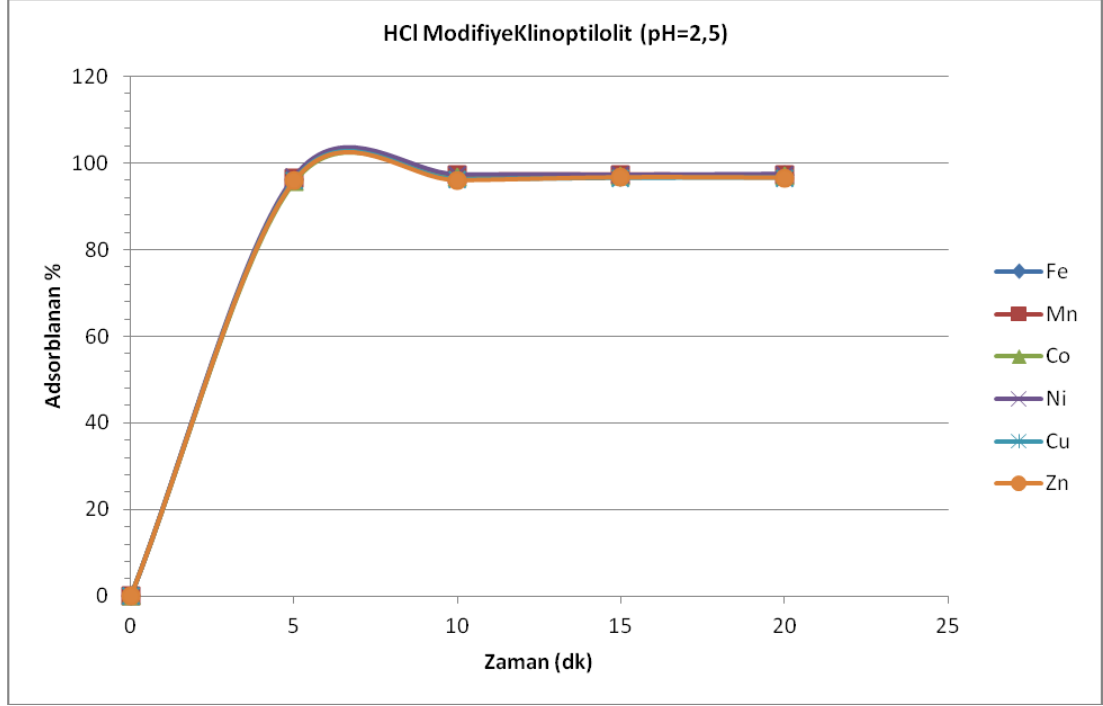


Resim 5.7. pH=4.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi



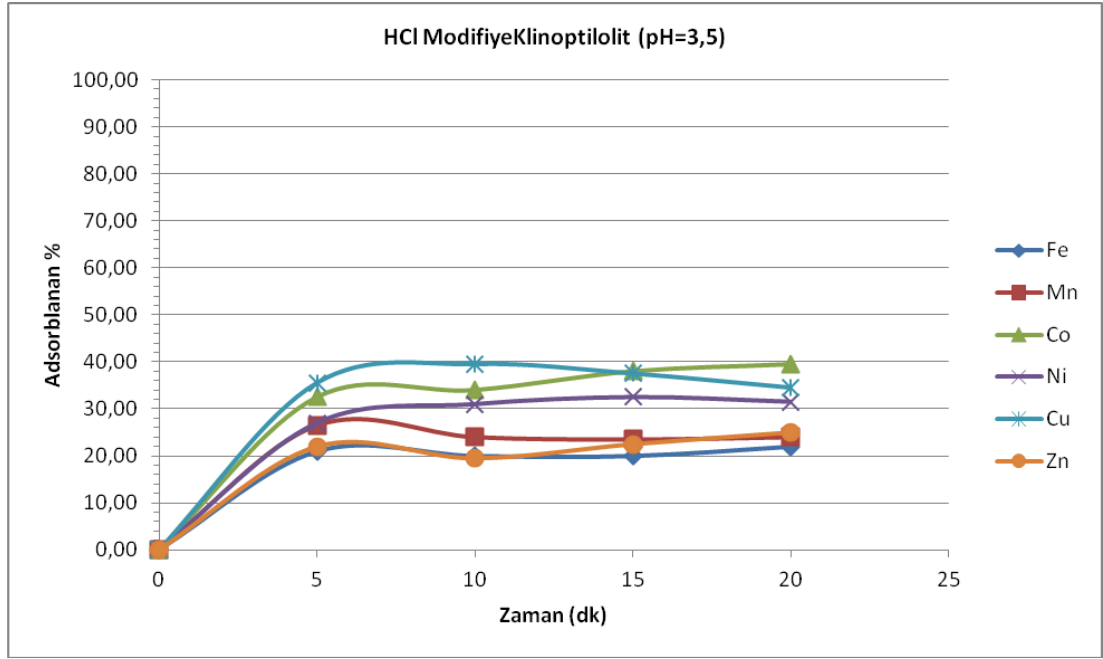
Resim 5.8. pH=5.5 değerinde NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesi

HCl ile modifiye edilen klinoptilolit örnekleri diğer klinoptilolit örneklerine göre daha iyi bir uzaklaştırma sağlamıştır. Bu değer pH=2.5 için %97'nin üzerindedir (Bkz. Resim 5.9).



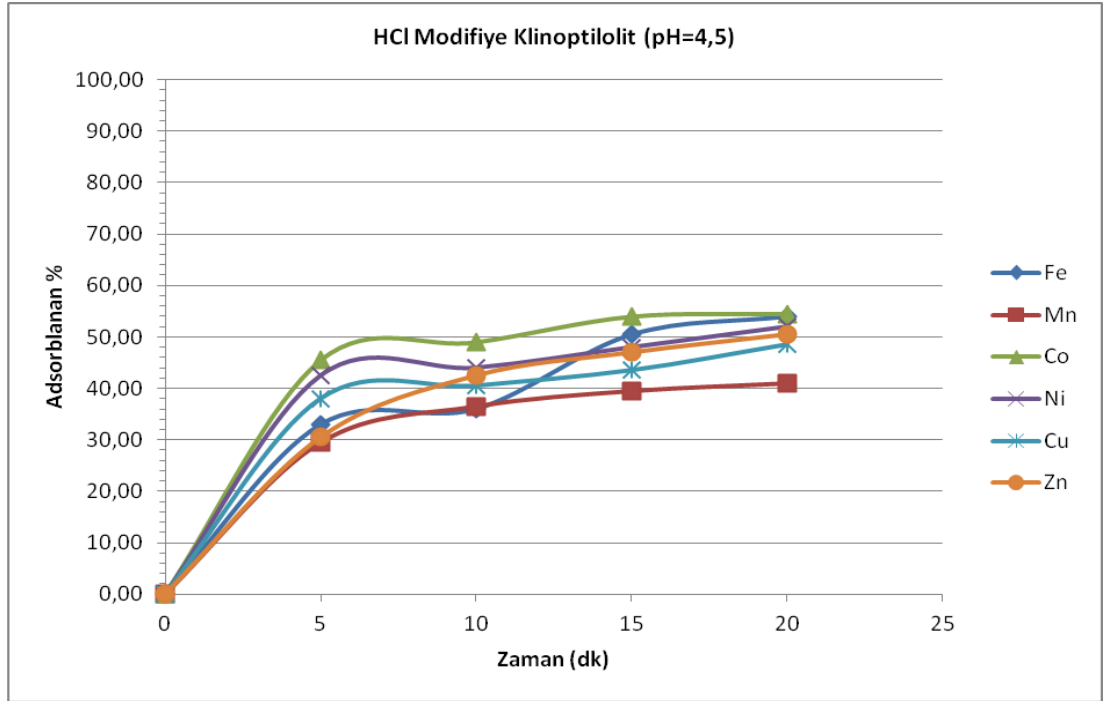
Resim 5.9. pH=2.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit in ağır metalleri adsorblama yzdesi

HCl ile modifiye edilen rneklerde klinoptilolit zzerinde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılabilmesiyle metal iyonlarını adsorblayabilecek aktif yzeylerin sayısı bir miktar arttırılabilmiştir. pH=3.5 değerinde uzaklaştırma oranı %20 ile %40 arasında değişkenlik gstermektedir (Bkz. Resim 5.10). Bu değerde elde edilen sonuçlar diğer iki klinoptilolit numunesine gbre daha yzsektir.

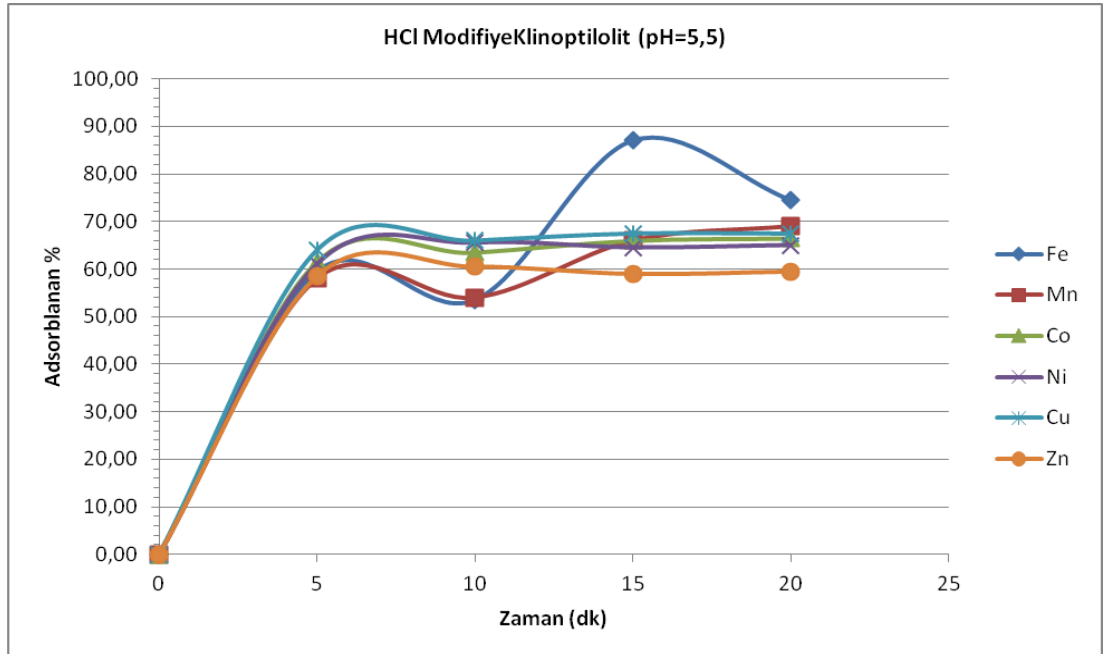


Resim 5.10. pH=3.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilitin ağır metalleri adsorblama yzdesi

pH=4.5 için de aynı durum geçerlidir, metal iyonlarının uzaklaştırılması %40 ile %55 arasında gerçekleşmiştir (Bkz. Resim 5.11). pH=5.5 değerinde metal iyonlarının %60 ile %70 arasında değişen oranlarda uzaklaştırıldığı görülmektedir (Bkz. Resim 5.12).

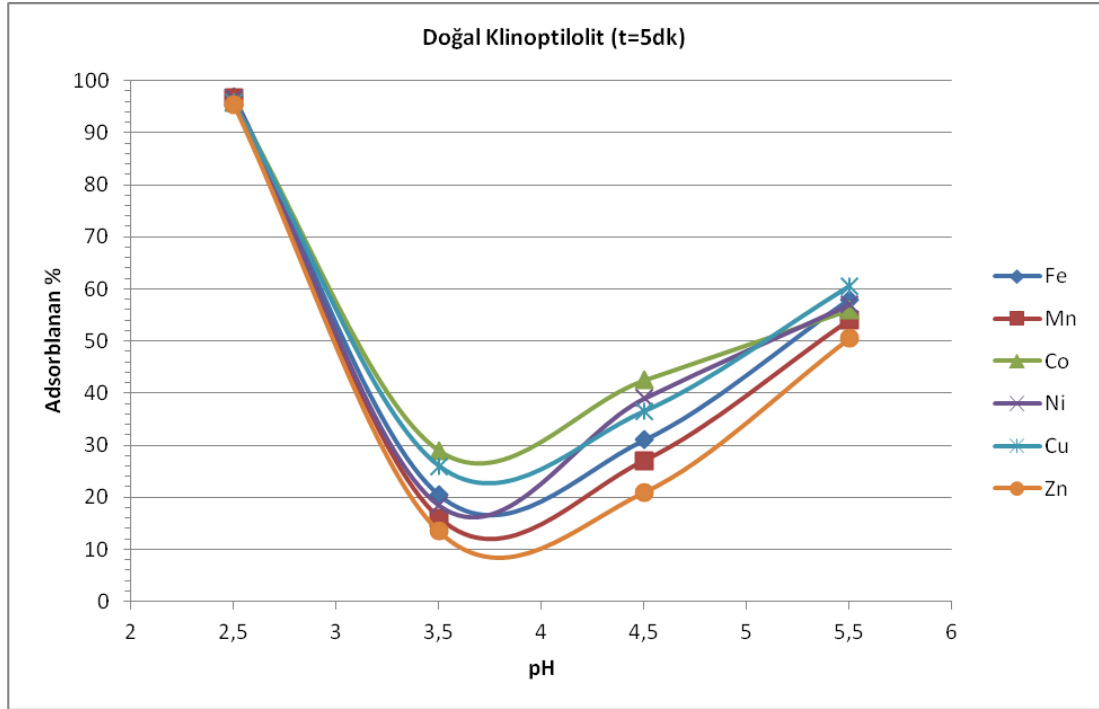


Resim 5.11. pH=4.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit in ağır metalleri adsorblama yzdesi

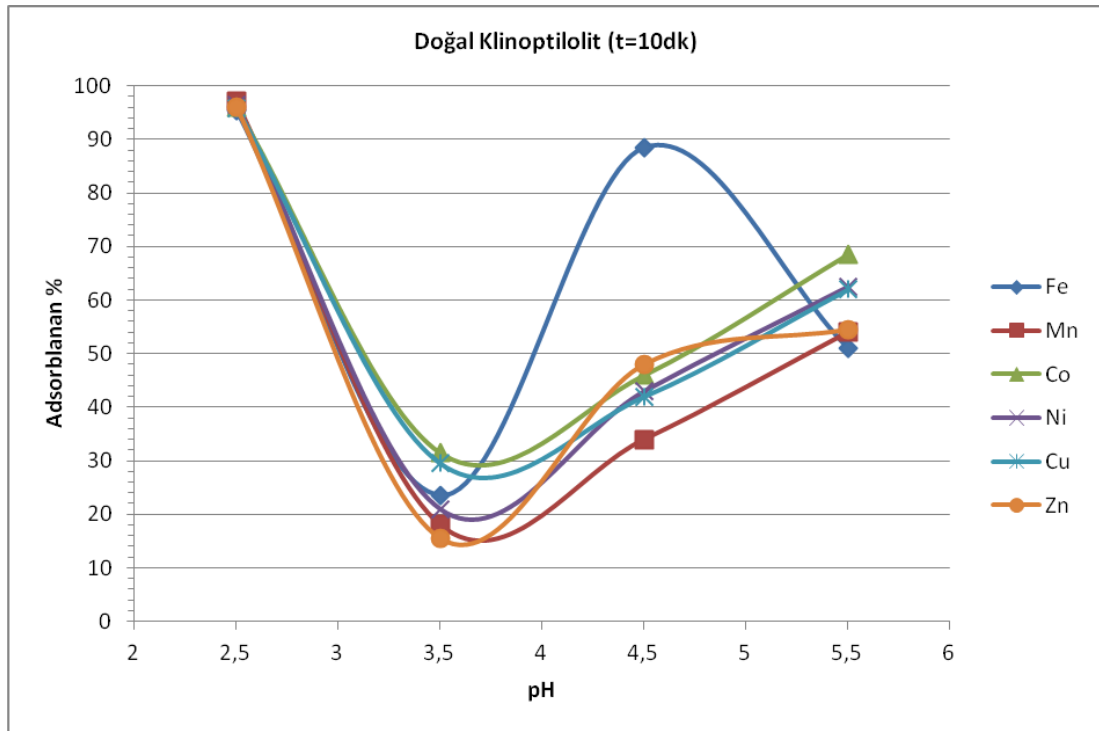


Resim 5.12. pH=5.5 değerinde HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit in ağır metalleri adsorblama yzdesi

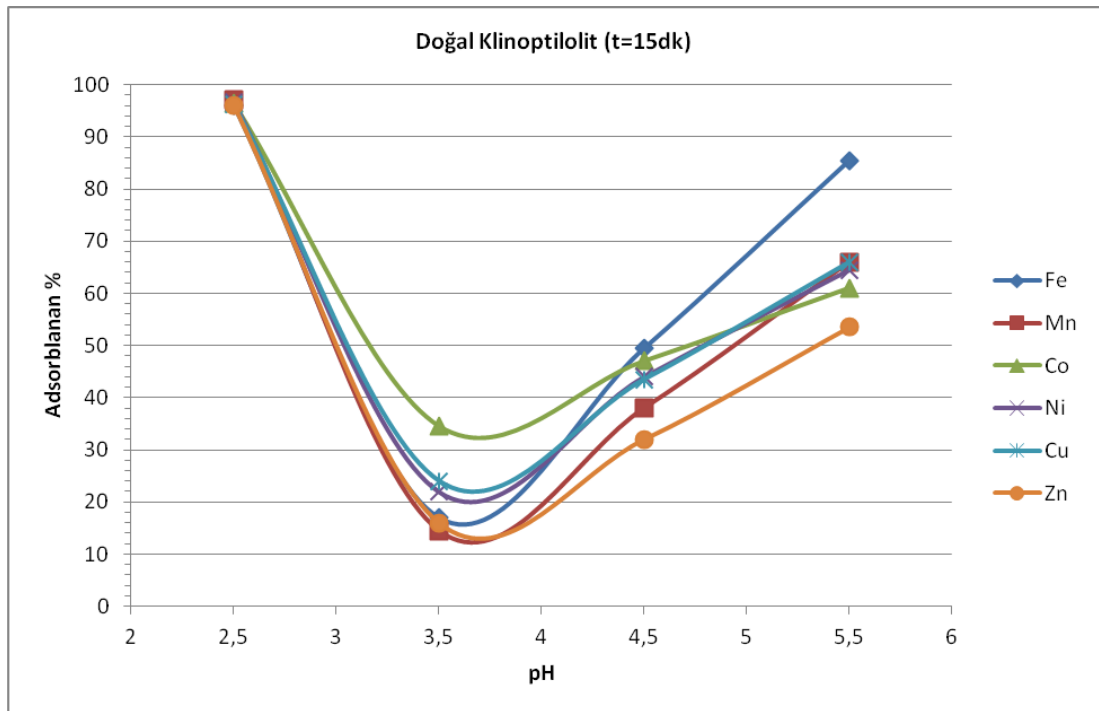
Tüm klinoptilolit numunelerine bakıldığında bütün örneklerde pH=2.5 değerinde birbirine yakın değerler de olsa metal iyonlarının en iyi şekilde HCl ile modifiye edilen örnek tarafından tutulduğu ve çözülden uzaklaştırıldığı görülmektedir. pH=2.5 değeri en uygun değer olarak görülmektedir. Farklı pH değerlerinde metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri Resim 5.13 ile Resim 5.24’te gösterilmektedir.



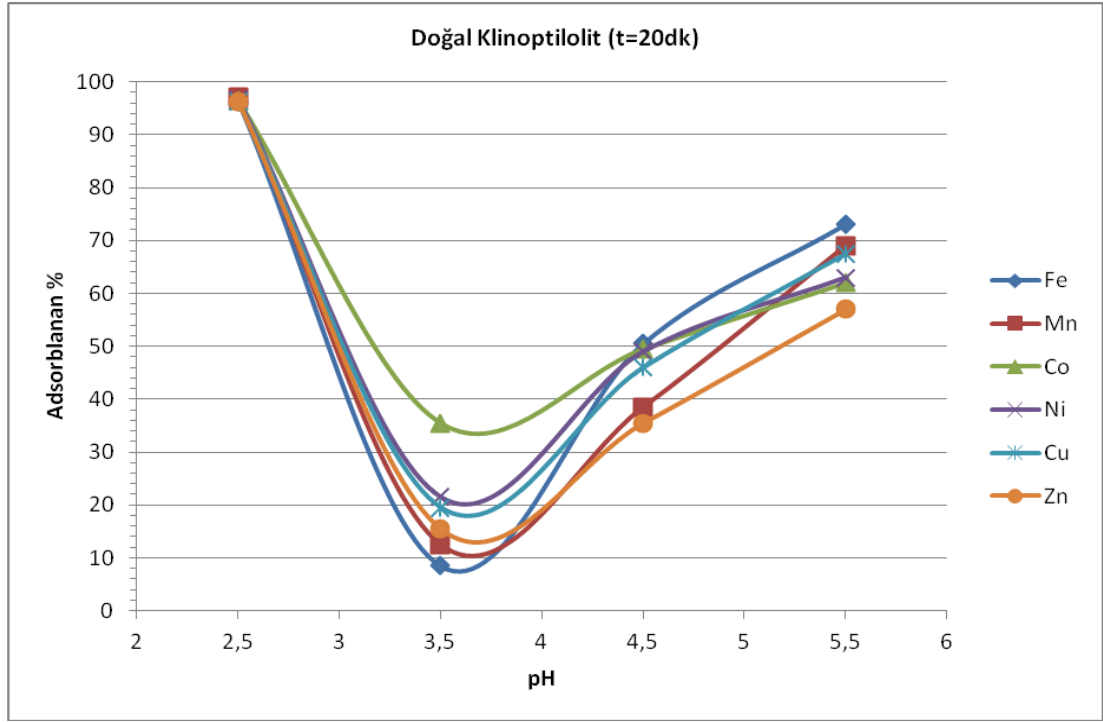
Resim 5.13. Doğal klinoptilolitın ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=5dk)



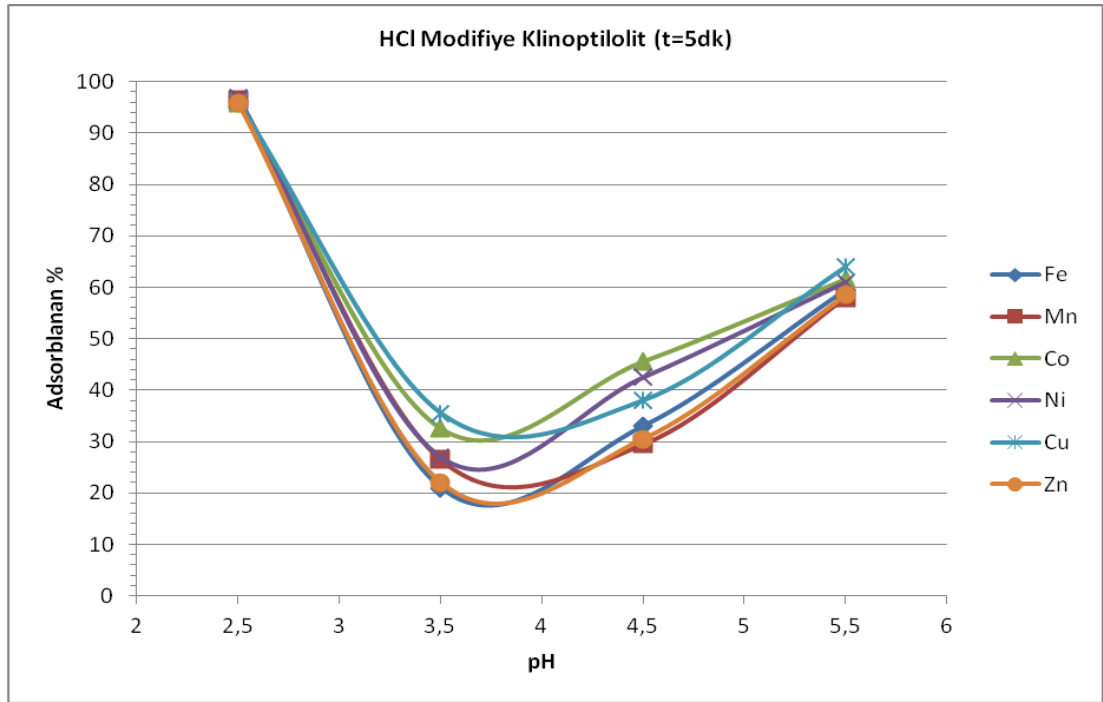
Resim 5.14. Doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=10dk)



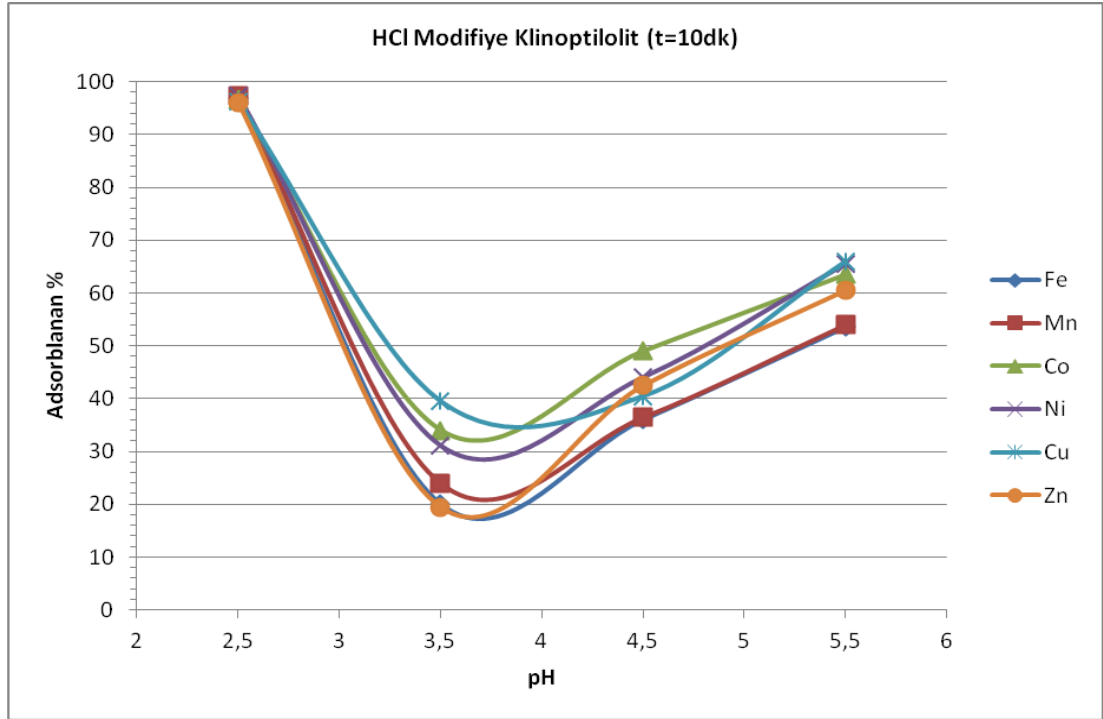
Resim 5.15. Doğal klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=15dk)



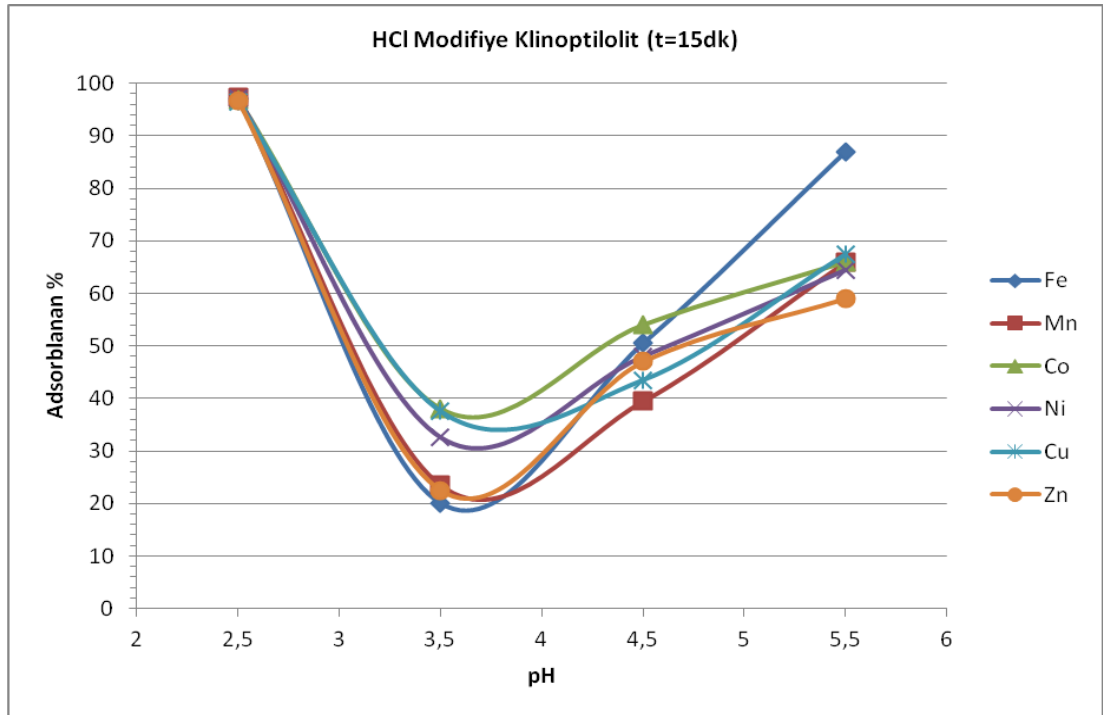
Resim 5.16. Doğal klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=20dk)



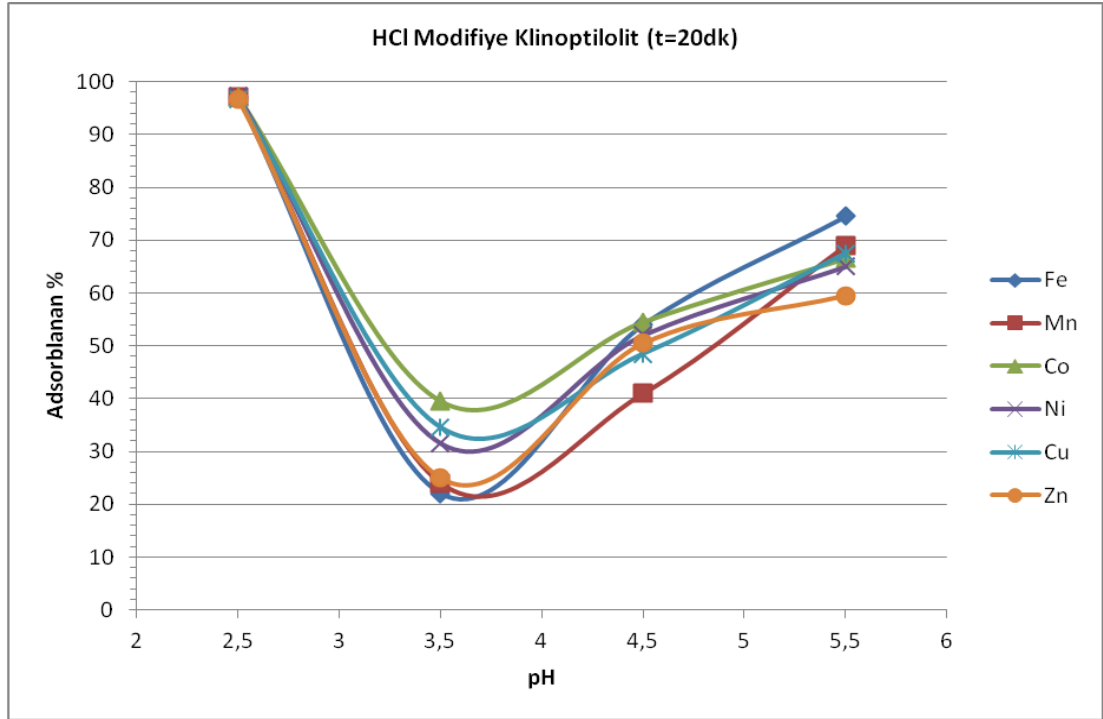
Resim 5.17. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitin ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=5dk)



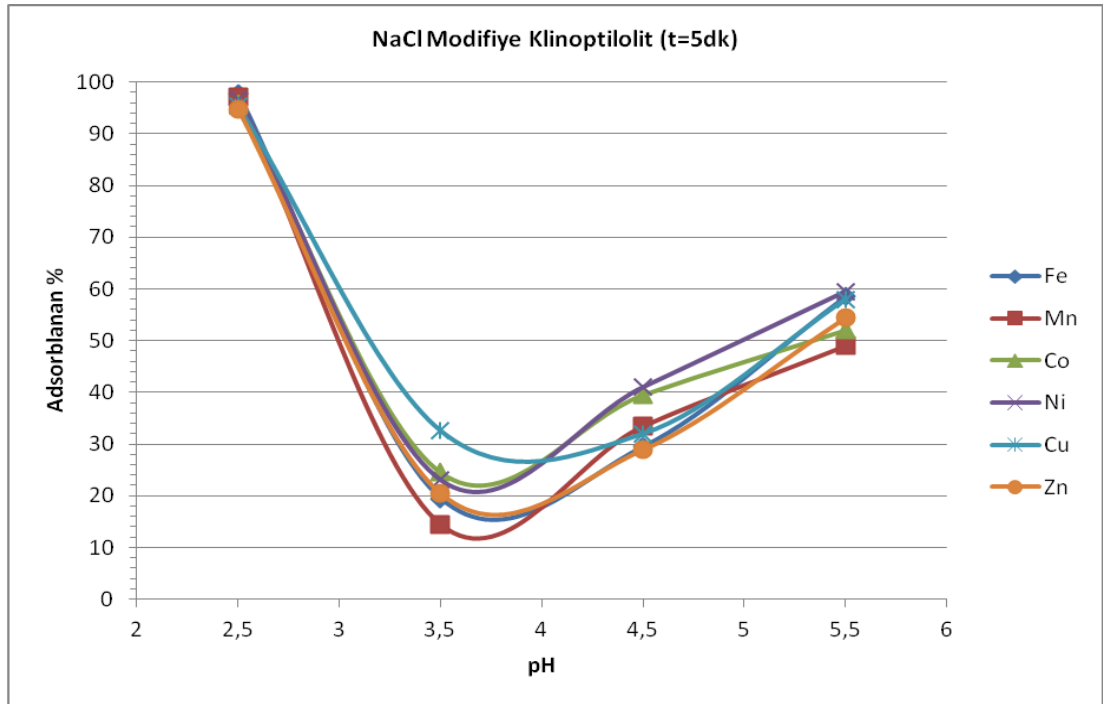
Resim 5.18. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=10dk)



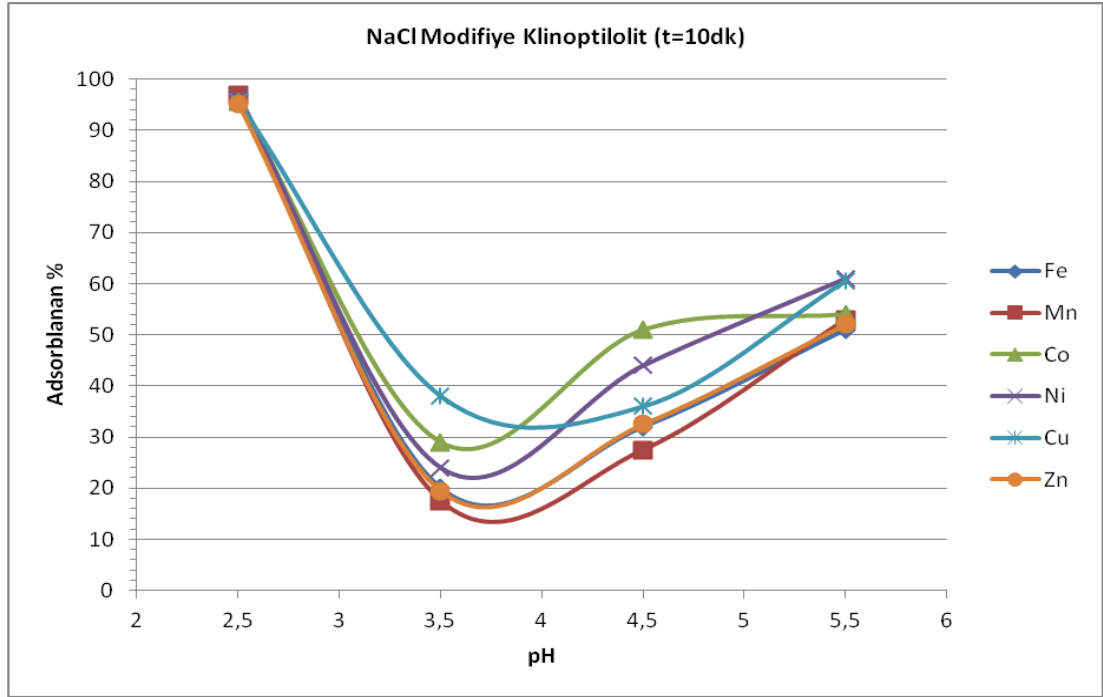
Resim 5.19. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=15dk)



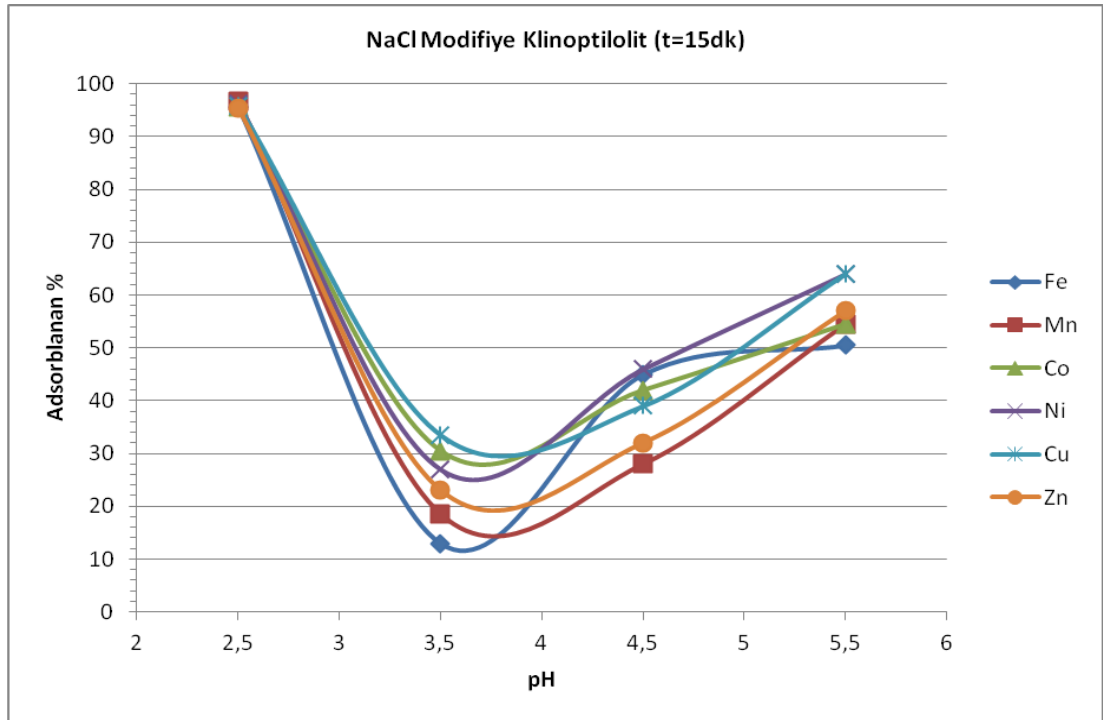
Resim 5.20. HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=20dk)



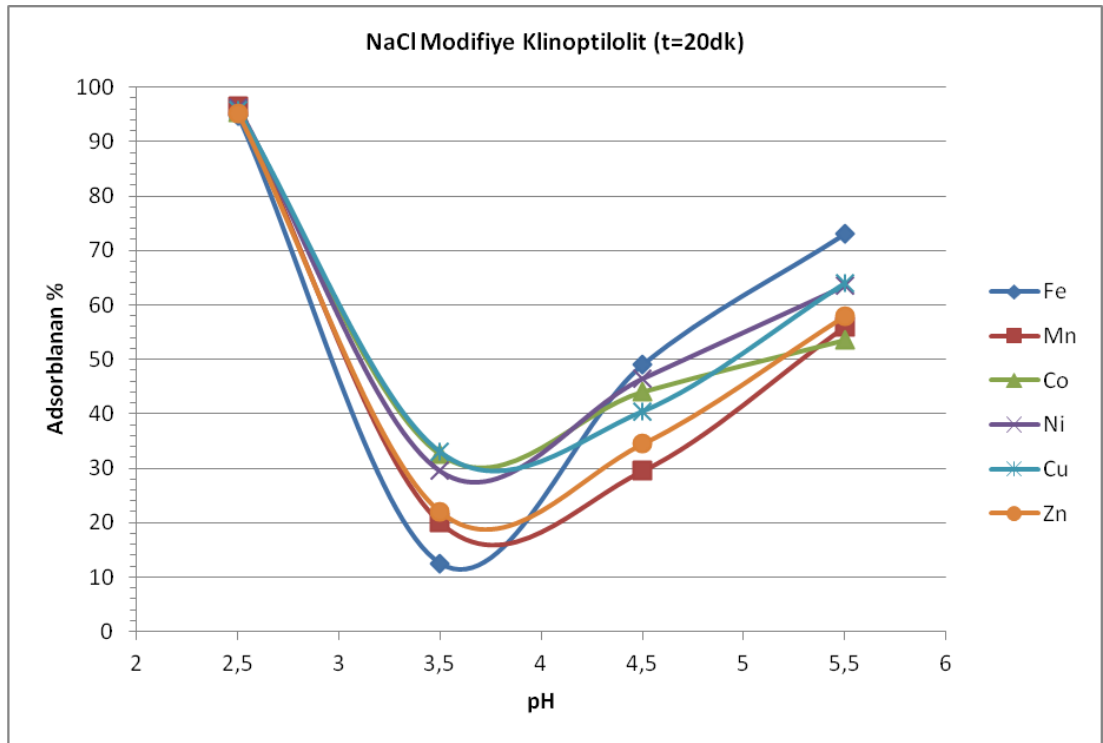
Resim 5.21. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=5dk)



Resim 5.22. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=10dk)



Resim 5.23. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=15dk)



Resim 5.24. NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolitın ağır metalleri adsorblama yüzdesinin pH ile değişimi (t=20dk)

Tüm grafikler incelendiğinde modifiye edilmiş örneklerden özellikle HCl ile modifiye edilen klinoptilolit numunesi için ağır metal adsorpsiyonlarının iyileştirildiği görülmektedir. pH artışı ile ağır metal adsorpsiyonu beklenildiği gibi yükselmektedir. Çok asidik olduğundan pH=2.5 değerinde elde edilen yüksek tutma oranları gerçek süreçlerde uygulama zorlu doğuracağından göz ardı edilirse pH yükseldikçe ve pH=5.5 değerine yaklaştıkça daha iyi bir tutma sağlandığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdel Salam, O.E., Reiad, N.A., ElShafei, M.M., 2011. A Study Of The Removal Characteristics Of Heavy Metals From Wastewater By Low-Cost Adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 01, 008.
- Anonim, 1989. Su kirliliği, T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Su ürünleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Trabzon
- Anonim, 2011. IZA Commision on Natural Zeolites, <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm> (10.09.2011).
- Ayar, E., 2009. Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi , Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Barakat, M.A., 2010. New Trends In Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Berkem, A., Baykut, S., 1980. Fizikokimya (II), Fatih Yayınevi Matbaası., s. 817
- Breck, D.W., 1974. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. J. Wiley & Sons Inc., New York,USA, 784 p.
- Borai, E.H., Harjula, R., Malinen, L., Paaanen, A., 2009. Efficient Removal Of Cesium From Low-Level Radioactive Liquid Waste Using Natural And Impregnated Zeolite Minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 416–422.
- Cortés-Martínez, R., Olgúin, M.T., Solache-Ríos, M., 2010. Cesium Sorption By Clinoptilolite-Rich Tuffs In Batch And fixed-Bed Systems. *Desalination*, 258, 164–170.

- Çalık, A., 1999. Atık Sulardaki Demir(III) Siyanür Kompleks İyonlarının R. arrhizus ve C.vulgaris ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Freundlich, H.M.F., 1906. Uber die adsorption in losungen, Z. Phys. Chem , 57 385-470
- Gasser, R.P.H., 1985. An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals, Clarendon Press, Oxford 1–16.
- Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, İ., 2007. Lead Removal From Aqueous Solution By Natural And Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium And Kinetics. Journal of Hazardous Materials, 146, 362–371.
- Kacar, B ve Katkat, V., 2006. Bitki Besleme. Nobel Yayın No:849.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., Armagan, B., 2006. Removal Of Ammonium Ion From Aqueous Solution Using Natural Turkish Clinoptilolite. Journal of Hazardous Materials, B136, 604–609.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryzkowski, J., 2006. Structural And Physicochemical Properties Of Natural Zeolites: Clinoptilolite And Mordenite, Microporous and Mesoporous Materials, 87, 243–254.
- Kurtoğlu, A.E., Atun, G., 2006. Determination Of Kinetics And Equilibrium Of Pb/Na Exchange On Clinoptilolite. Separation and Purification Technology, 50, 62–70.

- Malamis, S., Katsou, E., Haralambous, K.J., 2011. Industrial Wastewater Pre-Treatment For Heavy Metal Reduction By Employing A Sorbent-Assisted Ultrafiltration System. *Chemosphere*, 82, 557–564.
- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption Of Heavy Metals From Acid Mine Drainage By Natural Zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 42–48.
- Petrus, R., Warchol, J.K., 2005. Heavy Metal Removal By Clinoptilolite. An Equilibrium Study In Multi-Component Systems. *Water Research*, 39, 819–830.
- Rout, G.R., Das, P., 2003. Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I.Zinc. *Agronomie* 23:3-11.
- Sarkaya, Y., 2004. *Fizikokimya, Gazi Kitapevi*, 6 Baskı.
- Sheppard, R.A., 1971. *Advances in Chemistry Series*. 101, 279–310.
- Siriwardane, R.V., Shen, M.S., Fisher, E.P., 2003. Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites. *Energy & Fuels* 2003, 17, 571-576
- Sparks, D.L., 2002. *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press., s. 350.
- Taffarel, S.R., Rubio, J., 2009. On The Removal Of Mn²⁺ Ions By Adsorption Onto Natural And Activated Chilean Zeolites. *Minerals Engineering*, 22, 336–343.
- Takashi, M., 2008. Adsorption Of Trivalent Chromium In Aqueous Solution Using Natural Zeolite. Bachelor Thesis, Department of International Development Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan.

- Toprak, R., 1997. Deri Sanayi Atık Sularından Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Yüksek Lisans Tezi , Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Treacy, M.M.J., Higgins, J.B., 2001. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Structure Commission of the International Zeolite Association, 586p.
- Trgo, M., Peric, J., Vukojevic-Medvidovic, N., 2005. The effect of concentration and pH on selectivity of ion exchange in system natural zeolite – Na⁺/Zn²⁺ aqueous solutions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 1051-1056.
- Vaillant, N., Monnet, F., Hitmi, A., Sallanon, Hand Coudret, A., 2005. Comparative study of responses in four *Datura* species to a zinc stress. *Chemosphere*, 59: 1005-1013.
- Villaseñor, J., Rodríguez, L., Fernández, F.J., 2011. Composting Domestic Sewage Sludge With Natural Zeolites In A Rotary Drum Reactor. *Bioresource Technology*, 102, 1447–1454.
- Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural Zeolites As Effective Adsorbents In Water And Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11–24.
- Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi. Yayınları, s. 58.
- Yücel, H., Çulfaz, A., 1984. Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları, *Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3(10), 0-20.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖZ, Beytullah
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.08.1982 - Eskişehir
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (364) 221 92 42
e-mail : beytullahoz@hitit.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2006
Lise	Eskişehir Anadolu İ.H.L.	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Hitit Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Uluslararası Kongreler

1. C. Bilgiç, D. Topaloğlu Yazıcı, **B. Öz**, Application of Inverse Gas Chromatography to the Characterization of ZSM-5 Zeolite Surface Properties, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, October 18-23, 2009, ECASIA'09 Book of Abstracts, pg. 195, Antalya, TURKEY.

Ulusal Kongreler

1. G. Çetin, M. C. Çakır, **B. Öz**, N. Kaya, E. Karadurmuş, Sulu Çözeltilerden Klinoptilolit İle Demir Ve Mangan Giderimi, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 12-14 MAYIS 2011, Kongre Kitabı, 423-428, Hitit Üniversitesi, Çorum.
2. H. E. Özçelik, C. U. Deniz, **B. Öz**, E. Karadurmuş, Yer Altı Kaynaklarının Su Kalitesine Etkisi, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 12-14 MAYIS 2011, Kongre Kitabı, 429-432, Hitit Üniversitesi, Çorum.
3. A. Çoban, **B. Öz**, C. U. Deniz, E. Karadurmuş, İyon Değişirme İle Sertlik Giderimi, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 12-14 MAYIS 2011, Kongre Kitabı, 439-442, Hitit Üniversitesi, Çorum.
4. İ. Atasoy, M. Yüceer, E. Semizer, E. Karadurmuş, K.Yetik, **B. Öz**, A. Çalımlı, R. Berber, Nehir Su Kalitesi İçin Trend Analizi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Kongre Kitabı, 333-334, Gazi Üniversitesi, Ankara.
5. S. S. Özgümüş, **B. Öz**, E. Karadurmuş, Çorum Derinçay Kirlenici Kaynak Analizi ve Coğrafi Bilgi Sistemleri İle Değerlendirilmesi, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 22-25 Haziran 2010, Kongre Kitabı, 759-760, Gazi Üniversitesi, Ankara.
6. Z. D. Demirkaya, F. Tarlak, **B. Öz**, S. Çalışan, E. Karadurmuş, Kiremit – Tuğla Fabrikalarının Kirlilik Yükünün Coğrafi Bilgi Sistemi ile Takip Edilmesi, Üniversite Öğrencileri 4. Çevre Sorunları Kongresi, 21-22 Mayıs 2009, Kongre Kitabı, 77-81, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
7. S. Sakarya, **B. Öz**, E. Karadurmuş, Suların Ozon ile Dezenfeksiyonunda Ortaya Çıkan İstenmeyen Ürünlerden Bromatın Takibi, Üniversite Öğrencileri 4. Çevre

Sorunları Kongresi, 21–22 Mayıs 2009, Kongre Kitabı, 154–159, Fatih Üniversitesi, İstanbul.

8. S. Karaca, **B. Öz**, M. Yüceer, E. Karadurmuş, Akarsu Kalitesinde Dinamik Benzetim Çalışması, Üniversite Öğrencileri 4. Çevre Sorunları Kongresi, 21–22 Mayıs 2009, Kongre Kitabı, 167–170, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
9. H. E. Cindemir, İ. Taşlıyurt, E. Daşdemir, **B. Öz**, E. Karadurmuş, İçme ve Kullanma Sularında İyot Analizi, Üniversite Öğrencileri 4. Çevre Sorunları Kongresi, 21–22 Mayıs 2009, Kongre Kitabı, 171–176, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
10. S. Çalışan, Ö. Kaya, B. Demirhan, **B. Öz**, E. Karadurmuş, Akarsu Sistemlerinde Kirlilik Kontrolü: ArcGIS/ArcView Uygulaması, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 26–29 Ağustos 2008, Bildiri Özetleri Kitabı, 317–318. (Tam metin, Kongre CD’si, 6 sf.) İnönü Üniversitesi, Malatya.
11. Ö. Kaya, B. Demirhan, **B. Öz**, E. Karadurmuş, Coğrafi Bilgi Sistemlerinin Çevresel uygulamalarda Kullanımı: ArcGIS Uygulaması, Üniversite Öğrencileri 2. Çevre Sorunları Kongresi, 16-18 Mayıs 2007, Bildiri Kitabı, 121-128, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
12. B. Demirhan, **B. Öz**, E. Karadurmuş, Coğrafi Bilgi Sistemlerinin Kimya Mühendisliği Problem Çözümünde Kullanılması, ArcGIS Uygulaması, 7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-7, 5-8 Eylül 2006, Bildiri CD’si, PSM15, 6 sayfa, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.