

Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi

Recep Haluk Kaya

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2011

Removal Of The Adsorption Method Of Ni (II) From Aqueous Solutions

Recep Haluk Kaya

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

January 2011

Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi

Recep Haluk Kaya

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Proses ve Reaktör Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Duygu Kavak

Ocak 2011

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Recep Haluk Kaya'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Duygu Kavak

**İkinci Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Yrd. Doç Dr. Duygu Kavak

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı

**Üye** : Prof. Dr. M. Rıza Altıokka

**Üye** : Doç. Dr. Neşe Öztürk

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Alime Çıtak

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden nikel giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla, sepiyolit, klinoptilolit ve bentonit adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban dozu, başlangıç derişimi gibi parametrelerin nikel giderimine etkisi incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapılmıştır. Kinetik çalışmaları sonucunda adsorpsiyon verilerinin tüm adsorbanlar için ikinci mertebe kinetik modele uyduğu gözlenmiştir. İzoterm çalışmaları ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiş ve deneysel verilerin bentonit ve klinoptilolit için Freundlich, sepiyolit için Langmuir izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca her üç adsorban için termodinamik parametreler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Nikel, Bentonit, Sepiyolit, Klinoptilolit

## SUMMARY

In this study, nickel removal was investigated using batch adsorption method from aqueous solutions. For his purpose, sepiolite, clinoptilolite and bentonite were used for as adsorbents. During the experimental part of this study, the effect of parameters such as pH, contact time, temperature, adsorbent dosage, initial concentration on nickel removal were observed and adsorption kinetics, isotherm studies were made. As a result of the kinetic studies, it was observed that the adsorption data conforms to the second-order kinetic model. In the isotherm studies, Langmuir and Freundlich isotherm models were applied and it was determined that the experimental data conformed to Freundlich isotherm model for bentonite and clinoptilolite to Langmuir isotherm model for sepiolite. Thermodynamically parameters found for each three adsorbents.

Keywords: Adsorption, Nickel, Bentonite, Sepiolite, Clinoptilolite

## TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada danışmanlığımı üstlenerek beni yönlendiren, bilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Duygu Kavak ve Yrd. Doç. Dr. Yeliz Aşçı'ya,

Deneysel çalışmalarım sırasında bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım ve bölüm başkanımız Prof. Dr. Hürriyet Erşahan'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını gördüğüm arkadaşım Pınar Berkan'a  
Bugüne kadar çalışmalarım sırasında anlayış ve yardımlarını esirgemeyen, her an yanımda olan aileme,

İlgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve elemanlarına, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	v
<b>SUMMARY</b> .....	vi
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>1.GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	1
<b>2.NİKEL METALİ VE YAPISI</b> .....	3
2.1. Ağır Metallerden Nikelin Önemi ve Kullanım Alanları.....	3
2.2. Nikel İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri.....	3
<b>3.ADSORPSİYON</b> .....	5
3.1. Adsorpsiyon ve İzotermi.....	5
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	6
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	7
3.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	8
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	9
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	10
3.3.1. Langmuir modeli.....	10
3.3.2. Freundlich modeli.....	11
3.3.3. Redlich-Peterson modeli.....	11
3.3.4. Koble-Corrigan modeli.....	12
3.4. Adsorpsiyon.....	13
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	15



## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

#### 4.DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ADSORBANLAR

<b>VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>17</b>
4.1. Bentonit .....	18
4.1.1. Nem, su davranışları.....	19
4.1.2. Plastisite, elastisite, viskosite, tiksotropik özellikleri.....	20
4.1.3. Katyon değiştirme kapasiteleri.....	20
4.1.4. Isıl özellikleri.....	21
4.1.5. Bentonitlerin kullanım alanları.....	21
4.2 Klinoptilolit (Doğal Zeolit).....	22
4.3 Sepiyolit.....	27
4.3.1. Kristal yapısı.....	29
4.3.2. Mineralojik özellikleri.....	30
4.3.3. Fiziksel özellikleri.....	31
4.3.4. Fizikokimyasal özellikleri.....	32
4.3.5. Katalitik özellikleri.....	34
4.3.6. Reolojik özellikleri.....	35
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması.....	37
5.1.1 pH etkisinin belirlenmesi .....	41
5.1.2. Başlangıç derişiminin etkisinin belirlenmesi.....	42
5.1.3. Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi .....	42
5.1.4. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi.....	42
5.1.5. İzoterm bulgularının belirlenmesi.....	43
5.1.6 Zamanın etkisinin belirlenmesi.....	43
5.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışmalar.....	43
5.2.1 pH etkisi ile ilgili bulgular .....	44
5.2.2 Adsorban dozunun adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular .....	45

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.2.3. Başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular .....	47
5.2.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular .....	48
5.2.5. Adsorpsiyon izoterm bulguları ve tartışılması.....	52
5.2.6 Temas süresinin etkisi ile ilgili bulgular ve tartışılması.....	56
<b>9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>62</b>
<b>10. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>64</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Bazı toprak türleri ve zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri.....	25
4.2 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü.....	30
5.1 Adsorban olarak bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit kullanıldığı deneylerde, pH`a göre adsorpsiyon verimi.....	45
5.2 Bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit killeri için adsorban dozunun etkisi.....	46
5.3 Bentonit, klinoptilolit, sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Ni (II) derişiminin etkisi .....	48
5.4 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi ....	49
5.5 Bentonit için 1/T- lnK İlişkisi (pH:7).....	50
5.6 Klinoptilolit için 1/T- lnK İlişkisi (pH:7).....	51
5.7 Sepiyolit için 1/T-lnK İlişkisi (pH:7).....	51
5.8 Bentonitin Ni(II) adsorpsiyonu üzerindeki Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması .....	53
5.9 Klinoptilolit Ni(II) adsorpsiyonu üzerindeki Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması .....	54
5.10 Sepiyolit Ni(II) adsorpsiyonu üzerindeki Langmuir ve Freundlich İzotermelerin karşılaştırılması .....	55
5.11 Bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit için temas süresinin etkisi.....	57
5.12 Bentonit ile Ni (II) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği.....	58
5.13 Bentonit ile Ni(II) adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden kinetiği.....	58
5.14 Klinoptilolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden kinetiği....	59
5.15 Klinoptilolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden kinetiği.....	59
5.16 Sepiyolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden kinetiği.....	60
5.17 Sepiyolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden kinetiği.....	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	8
4.1 Zeolitin kimyasal yapısı.....	25
4.2 Klinoptilolitin fiziksel özellikleri.....	26
4.3 Bazı sepiyolit türlerinin kimyasal bileşimleri.....	29
4.4 Tabakalı sepiyolitin (Sanayi Sepiyoliti) fiziksel özellikleri.....	32
4.5 Sepiyolitin Değişik Adsorbanlar ile Belirlenmiş Yüzey Alanı Değerleri.....	34
5.1 Deneyleerde kullanılan bentonitin kimyasal bileşimi.....	38
5.2 Deneyleerde kullanılan klinoptilolitin kimyasal bileşimi.....	39
5.3 Deneyleerde kullanılan sepiyolitin kimyasal bileşimi.....	40
5.4 Bentonit, sepiyolit ve klinoptilolitin kullanıldığı deneyleerde, pH'a göre adsorpsiyon verimi .....	44
5.5 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi.....	46
5.6 Bentonit, klinoptilolit, sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Ni (II) derişiminin etkisi .....	47
5.7 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi .....	49
5.8 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler .....	52
5.9 Bentonitin Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	53
5.10 Klinoptilolitin Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	54
5.11 Sepiyolitin Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	55
5.12 Bentonit, klinoptilolit, sepiyolit için temas süreleri etkisi .....	56
5.13 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için kinetik katsayılar.....	61

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
$Q_{den}$	Dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/kg adsorban)
$C_e$	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde (mg/L)
$C_0$	Adsorplanan maddenin başlangıçtaki derişimi (mg/L)
$m$	Adsorban kütlesi (g)
$Q^0$	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için sorbentin birim ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı (mmol adsorplanan / kg adsorplayıcı)
$K_F$	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
$n$	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
$A$	Koble-Corrigan adsorpsiyon sabiti
$B$	Koble- Corrigan adsorpsiyon sabiti
$K_R$	Redlich-Peterson sabiti (L/kg)
$R^2$	Regrasyon katsayısı
$\Delta G^0$	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H^0$	Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol)
$\Delta S^0$	Adsorpsiyon entropisi (kJ/molK)
$R$	İdeal gaz sabiti
$k_1$	1. mertebe adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
$k_2$	2. mertebe adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
$T$	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ , K)
$t$	Zaman (dk)
$q_m$	Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı (mg/g)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)****Kısaltmalar****Açıklama**

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
dk	Dakika
et al	Ve diğerleri
g	Gram
In	Doğal logaritma
L	Litre
log	Logaritma
m	Metre
M	Molar
mg	Miligram
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
vd	Ve diğerleri
vb	Ve benzerleri
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
$\mu\text{m}$	Mikrometre

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır.

Ağır metal iyonları (nikel, demir, bakır, kadmiyum, kurşun, arsenik vb.) biyolojik bozunma ile zararsız hale getirilememektedir. Ekolojik çevrim ile toprak ve sudan canlı organizmalara geçen ağır metaller deri hastalıklarından sinir sistemi, boşaltım sistemi hastalıkları gibi çok ciddi sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Canlı yaşamına bu derece etkisi olan ağır metallerin, sulardan ve endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması ve geri kazanılması zorunlu hale gelmiştir. Bu ağır metallerden nikel, çevre bilimcilerin üzerinde yoğun şekilde çalıştığı ağır metallerden biridir.

Nikel çok eski çağlardan beri bilinen ve bugünde çok kullanılan gümüş renginde, “Ni” sembolüyle gösterilen bir metaldir. Nikel metali, krom, civa, kurşun, mangan, bakır gibi doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle nikel, sulu ortamlardan arıtılması çok zor olan bir ağır metaldir.

Toksik özelliğe sahip olduğu için serbest bir radikal olarak davranarak DNA'yı oksitler ve mutasyona sebep olur. Bu özellikleri sebebiyle sulu ortamdan uzaklaştırılması gereken nikel iyonları, aynı zamanda sahip oldukları teknolojik önem nedeniyle de geri kazanılması zorunlu bir ağır metaldir. Bu nedenle nikel gibi ağır metalleri sulardan uzaklaştırmada birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir tanesi de adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon yönteminin en önemli dezavantajı pahalı adsorbanların kullanılmasıyla atıksu arıtım maliyetinin artmasıdır. Bu nedenle pek çok araştırmacı çalışmalarını ucuz adsorbanlara yöneltmiştir. Bu adsorbanlara örnek olarak killer, uçucu kül, cüruf, talaş, bataklık

yosunu, ayçiçeği küspesi, kırmızı çamur, kurutulmuş hayvan kemikleri vb. verilebilir (Kavak, 2004).

Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden nikel iyonunun, adsorban olarak kullanılan klinoptilolit (doğal zeolit), bentonit ve sepiyolit killeri kullanılarak giderimi ve adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç nikel derişimi, adsorban dozu, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca optimum çalışma koşulları belirlenmiş kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır.



## **2. NİKEL METALİ**

### **2.1. Nikelin Önemi ve Kullanım Alanları**

Nikel gümüşümsü metal renkli sert bir metaldir. Sularda kirliliğe sebep olan ağır metallere biri olup yer kabuğunun ağırlıkça %2'sini oluşturmaktadır. Tabiatta nadiren element halde bulunur. Karasal kaynaklarda garnierit, millerit, nikolit, pentlandit ve pirotit minerali şeklindedir. Bunlardan pentlandit ve pirotit nikelin temel kaynağıdır. Nikelin dünya ihtiyacının büyük bir kısmı Kanada'daki (Quebec) zengin bir nikel kaynağından sağlanmaktadır. Küba, Rusya, Çin ve Avustralya diğer önemli nikel üreticilerindedir.

Nikel saf olarak kullanıldığı gibi en çok alaşım olarak kullanılmaktadır. Saf nikel özellikle kaplamacılıkta kullanılmaktadır. Kaplamanın yapılması için önce kaplanacak madde nikel ile kaplanır. Bu işleme nikelaj adı verilir. Nikel, akümülatör yapımında da kullanılır. Alaşımlar içinde sanayide en çok kullanılanı, paslanmaz çeliktir. Bu çeliklerde nikel oranı, çeliğin kullanma yerine bağlı olarak değişir. % 74-77 altın, % 17 nikel ve % 6-9 çinkodan yapılmış alaşım platine benzer, bu yüzden platin yerine kullanılır. % 46 nikelli demir alaşımına platinit denir. Platinitin uzama katsayısı cam ile aynıdır. Bu yüzden platinit cama yapıştırılır. Alpaka (yeni gümüş) alaşımı bakır, nikel ve çinkodan meydana gelmiştir. Alman gümüşü olarak da bilinir.

### **2.2 Nikel İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri**

Nikel bileşikleri insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etki yaratmaktadır. Bunlar arasında nikelin deri ile temas ederek alerjiye sebep olması insan vücudunun verdiği en yaygın tepkilerden biridir. Nikel gibi metallere doğrudan temas sonucu vücutta meydana gelen kızarıklıklar ve lekeler egzama türü hastalıklara sebep olur. Nikel içeren küpeler, kulak memelerinde kızarıklık yaparlar. Nikel içeren pantolon askısı, bel kemeri de aynı şekilde vücutta küçük lekelenmeler ve kızarıklıklara neden olurlar.

Nikel insanlara sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikerek kronik etkiler ortaya çıkarır. Bunların başında akciğer fibrozisleri, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları gelir.

Nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan çalışmalar, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksek olduğuna dikkat çekmektedir.

Nikel bileşiklerinin kemirgen üzerinde yapılan araştırmalarda çeşitli kanserlere yol açtığı ve canlı bünyesinde kansere yol açan çevresel etmenler arasında sayılabileceği belirlenmiştir. Bunlardan biri, geçiş elementi olan nikelin içerdiği eşlenmemiş elektronlar nedeniyle serbest radikal olarak davrandığıdır. Serbest radikal hücre içinde oluştuğunda, biyomolekülleri (özellikle lipidleri) oksitler. Bu durum hücrenin ölmesine ya da hasara uğramasına neden olur. Serbest radikallerin çoğu enzimler tarafından uzaklaştırılabildiği gibi bazı proteinler tarafından da ortamdan soyutlanabilir. Serbest radikaller DNA'yı oksitleyerek, DNA üzerinde promotajenik zararlar ortaya çıkarır. Bu maddeler kanserin gelişimindeki mutasyonlarda rol oynar. Bu durum nikel gibi geçiş metallerinin neden kanserojen olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca nikelin yaşlanmaya da neden olduğu bilinmektedir.

Atık sulardaki ağır metallerin, arıtım sonrasında BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) ve KOI (kimyasal oksijen ihtiyacı) değerleri üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan araştırmaların sonuçları metal toksisitesinin, gümüş, civa, bakır, krom, nikel, kurşun ve çinko sırasına göre olduğunu göstermiştir (Kestioğlu, 1986).

Nikelin zararlı etkilerini en aza indirmek için, çeşitli otoriteler tarafından içme suyu ve gıdalarda bulunabilecek toplam nikel miktarına bir sınır değer konulmuştur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme suyu için Ni (II) sınır değeri 0,02 mg/L olarak belirlenmiştir (WHO, 1988). Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) içinde sınır değeri 0,02 mg/L'dir (EPA, 1999; TSE 266, 1984).

### 3. ADSORPSİYON

#### 3.1 Adsorpsiyon Teorisi ve Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünebilir maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde tutunmasıdır. Diğer bir deyişle bir katının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan madde adsorplanan olarak adlandırılır, sıvı ya da gaz olabilir. Tutunulan madde veya adsorplanan katıya ise adsorban denir. Kütle aktarımı katı fazdan sıvı yada gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır (Kayıkçı, 1989; Doğan, 1989).

Adsorpsiyon işleminin, gazların gazlardan ayrılması, buharların gazlardan ayrılması, sıvıların renginin giderilmesi ve berraklaştırılması, çözeltilerden iyonların ayrılması, suyun sertliğinin giderilmesi, asılı taneciklerin ve çözünmüş zehirli maddelerin sıvılardan ayrılması gibi birçok kullanım alanları bulunmaktadır (Gül, 1992).

Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşmeye van der Waals adsorpsiyonu denir. Eğer katı gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir.

Özellikle 1980'den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmıştır.

Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Yerlikaya, 2008).

### 3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadropol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, van der Waals veya ikincil Valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel desorpsiyon “van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hemde lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilimi desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir (Yerlikaya, 2008).

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 ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir (Sydney and James, 2005).

### 3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C derecenin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarakta adlandırılmaktadır (Sydney and James 2005).

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısı veren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal desorpsiyon bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir (Yerlikaya, 2008).

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka mono moleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyon hızına göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Çizelge 3.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

**Çizelge 3.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

<b>Parametre</b>	<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı	Yüksek geri dönüşüm	Çoğunlukla geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

### 3.1.3 İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Özkan, 2003).

### 3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir :

- **pH** ; Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.
- **Sıcaklık** ; Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.
- **Yüzey alanı** ; Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Aşçı, 2006).
- **Çözünürlük** ; Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekillerdeki adsorban-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorplanan-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür (Şencan, 2001).
- **Polarite** ; Polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücüden çok daha iyi adsorbe edilir.
- **Yabancı çözünenlerin etkisi** ; Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalır. Ancak bunun tersinin olduğu durumlar da gözlenmiştir (Aşçı, 2006).
- **Temas süresi** ; Adsorban etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorban ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür (Bayrak 2006).

- **Adsorbanın tanecik boyutu** ; Bir karbon taneciğinin büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Yani adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığındaki adsorban miktarı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir (Keskinler vd., 1994).

### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözültide kalan çözünenin derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir denge ulaşınca kadar sürer. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan çözünenin derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Doğan, 1989).

#### 3.3.1. Langmuir modeli

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve aşağıda belirtilen varsayıma dayanır;

Adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Her bir aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Doğan, 1989).

$$q_e = q_m K C_e / (1 + K C_e) \quad (3.1)$$

$q_e$  : Dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/L)

$C_e$  : Dengede çözültide kalan çözünen derişimi (mg/L)



$K$  : Adsorplananın adsorptivitesine bağlı olan sabit (Adsorpsiyon sabiti) (L/g).

$q_m$  : Tek tabakalı yzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı (mg/g)

### 3.3.2. Freundlich modeli

İzotermal adsorpsiyonu ifade eden diğer bir model de Freundlich tarafından geliştirilmiştir. Bu model heterojen yzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Bu eşitlik genel olarak

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemdaki  $q_e$  ve  $C_e$  Langmuir modelindeki  $q_e$  ve  $C_e$ 'ye eşit olup,  $K_F$  ve  $n$  sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir. Freundlich modelinin Eşitlik 3.2'de verilen doğrusallaştırılmış şekli kullanılarak adsorpsiyon sabitleri bulunabilir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3.3)$$

Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise, adsorban yzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Her iki model de çalışılan derişim aralığına bağlı olarak deneysel denge değerlerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir (Doğan, 1989).

### 3.3.3. Redlich-Peterson modeli

Redlich-Peterson modeli, adsorpsiyon dengesinin diğer iki modelle uyum sağlamadığı durumlar için geliştirilmiştir, üç farklı parametre içeren bir modeldir.

Bu eşitlik genel olarak;

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Burada  $K_R$  (L/kg), Langmuir modelindeki  $q_m K$ 'ya özdeş bir sabit,  $a_R$  ise Langmuir sabiti  $K$  ile özdeş bir sabittir. Üssel parametre  $\beta$ 'nın değeri 0 ile 1 arasında değişir ve 1 olması durumunda Redlich-peterson modeli Langmuir modeline indirgenir.  $\beta=0$  olduğunda ise, Henry kanunu ile sonuçlanır (Mckay, 1996).

### 3.3.4. Koble-Corrigan modeli

Adsorpsiyon dengesini ifade etmek için kullanılan ve üç farklı parametre içeren bir başka model de Koble-Corrigan modelidir. Bu model aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$q_e = \frac{A C_e^b}{1 + B C_e^b} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte;

A : Koble-Corrigan adsorpsiyon sabiti

B : Koble- Corrigan adsorpsiyon sabiti

b : Koble-Corrigan üsteli

olarak tanımlanır.

Koble-Corrigan eşitliğinde,  $b=1$  ise eşitlik Langmuir modeline dönüşür ve aşağıdaki Eşitlik 3.6 ile tanımlanır;

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e} \quad (3.6)$$

Adsorpsiyon çok az, yani  $B C_e^b \ll 1$  ise eşitlik Freundlich modeline dönüşür ve eşitlik 3.7 ile tanımlanır.

$$q_e = AC_e^b \quad (3.7)$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise  $B C_e \gg 1$  olup, dengede birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve eşitlik 3.8 ile tanımlanır (Doğan, 1989).

$$q_e = \frac{A}{B} \quad (3.8)$$

### 3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözültide bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorlanması işleminde 4 ana basamak vardır (Keskinkan vd., 2003) :

1. Gaz yada sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (film tabakası difüzyonu). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabaka difüzyonu).
3. Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık difüzyonu).
4. En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorplananın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. Basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket

ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. Basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söylenebilir (Başibüyük and Forester, 2003).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır;

Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği ;

$$d_q/d_t = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.9)$$

$q_t = 0, t = 0$  ve  $q_t = q_t, t = t$ 'deki eşitlik (3.9) şu şekildedir;

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.10)$$

$q_t$  (mg/g);  $t$  (dk) zamanında adsorplanan Ni (II) miktarını,  $k_1$ ; eşitlik hız sabitini ( $dk^{-1}$ ) ve  $q_e$  (mg/g); denge anındaki adsorbe edilen Ni (II) miktarını gösterir. Eşitlik hız sabiti  $k_1, t$ ; ye karşı  $\ln (q_e - q_t)$  grafiğinin çizilmesi ile deneysel olarak belirlenir.

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği;

$$d_q/d_t = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.11)$$

$q_t = 0, t = 0$  ve  $q_t = q_t, t = t$ 'deki eşitlik (3.12) şu şekildedir;

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3.12)$$

$k_2$  (g/mgdk); Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti,  $q_t$  (mg/g);  $t$  (dk) zamanında adsorplanan Ni (II) miktarını,  $q_e$  (mg/g); denge anındaki adsorbe edilen Ni (II) miktarını gösterir.  $k_2$  ve  $q_e$  değerleri  $t$ ; ye karşı  $t/q_t$  grafiği çizilerek hesaplanır (Özcan, et al., 2008).

### 3.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.13)$$

Denkleminde  $\Delta H^0$  değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

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

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

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

T : Mutlak sıcaklık (K)

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

Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$K_d = q_e/C_e \quad (3.14)$$

Burada;

$K_d$  : Denge sabiti

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

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

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan  $K_d$  aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky, et al., 2002).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (3.15)$$

$$\ln K_d = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.16 kullanılarak,  $\ln K_d$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi  $\Delta H^\circ$  'ı ve kesim noktası da  $\Delta S^\circ$  değerini verir (Nollet, et al., 2003).

#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBANLAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Adsorpsiyon işleminde, yüzeye tutunan madde adsorplanan olarak adlandırılırken, tutunulan madde veya adsorplayan madde ise adsorban olarak adlandırılır. Adsorplanan madde, sıvı ya da gaz olabilir. Bütün katılar adsorban olarak düşünülebilir; buna rağmen endüstride kullanılan adsorban türleri oldukça kısıtlıdır.

Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbanlar; killer, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir. Aktif karbon çok verimli bir adsorban olmakla beraber, pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son zamanlarda ağır metal gideriminde aktif karbonun yerini ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyaller ve çeşitli endüstriyel yan ürünler almaktadır (Bilgin ve Balkaya, 2003). Örnek olarak ekonomik, doğal bir madde olan zeolit kuvvetli bir adsorban olarak çok sayıda çalışmaya konu olmuştur.

Endüstride kullanılacak adsorbanlarda genel olarak aranan özellikler şunlardır:

- Zehirsiz olmalı,
- Çevre için zararsız olmalı,
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı,
- Adsorplanan maddeyle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmalı,
- Suda çözünmemeli,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması,
- Kolayca geri kazanılabilmeli,
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır.

Adsorbanlar 2 çeşittir. Bunlar;

1. Doğal adsorbanlar (kitosan, zeolit, kil, selüloz v.b.)
2. Yapay adsorbanlar (aktif karbon, silikajeller v.b.)

Yapay adsorbanlar da tarımsal adsorbanlar ve endüstriyel adsorbanlar olmak üzere 2'ye ayrılır (Berkan, 2010).

### **Doğal adsorbanlar;**

- Kolay elde edilebilen maddelerdir.
- Ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorban türüdür.
- Maliyeti azdır ve bu yüzden daha çok tercih edilirler.
- Çok fazla atık çıkarmazlar. Bu nedenle çevreye zararı azdır.
- Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır.

### **Yapay adsorbanlar;**

- Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
- Üretimi zordur.
- Maliyeti yüksektir.
- Zehirli olabilirler.
- Sağlığa zararlı olabilirler.
- Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler.

## **4.1. Bentonit**

Dünyada bilinen hammadde rezervlerinin giderek azalması, insanları yeni hammadde yataklarının aranmasına, bilinenlerin en iyi biçimde değerlendirilmesine yöneltmektedir. Bentonit, ülkemizin önemli ve bolca bulunan sanayi killerindedir. Çok



çeşitli kullanım alanlarında diğer ham maddelere göre düşük maliyeti, bentonit talebini artırmaktadır. Bu nedenle, kullanım alanlarına hammadde sağlamak üzere yeni ve kaliteli yatakların bulunması, var olanların kalitesini arttıracak çalışmaların yapılması, ülke ekonomisine sağlayacağı katkı açısından önemlidir.

Bentonit, esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup en az %85 montmorillonit içeren yumuşak kolloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Bentonit, ticari anlamda suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktiflendirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (Grim, 1968).

Bentonitin, çeşitli endüstriyel proseslerde kullanımı, yapısı ve bileşimi ile yakından ilgilidir. Tane boyu, tane şekli, yüzey kimyası, yüzey alanı, renk, aşındırma, viskozite, plastisite, absorpsiyon yapısı, vb. özellikler çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Endüstriyel kullanımlar için bentonitin değerlendirilmesinde, kimyasal bileşimden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir. Aşağıda bu özelliklerden en önemlileri verilmektedir.

#### **4.1.1. Nem /Su davranışları**

Kil minerallerinin suya karşı davranışları, bu minerallerin sınıflandırılmasında ana faktörlerden birisidir. Bentonitler esas itibariyle suda şişen Na-bentonit ve bu özelliği daha az olan, dengeli kalsiyum ve sodyum içeren bentonitler (Mix Bentonitler) ve suda şişmeyen kalsiyum bazlı bentonitler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılırlar. Şişme özelliği olan Na-bentonitler bünyelerine yaklaşık 1-15 kat su alabilme özelliğine sahiptirler. Su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik sıvı ortamda hacimce şişmesi bu killere geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır. Şişmeyen killer olarak adlandırılan Ca-bentonitlerde ise tabakalar arasında değişebilen iyonlarda kalsiyum mevcuttur (İpekoğlu vd.,1997).

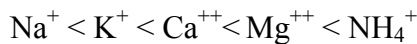
#### 4.1.2. Plastisite, elastisite, viskozite ve tiksotropik özellikleri

Killerin minerolojik bileşimleri ve yüzey kimyası özellikleri, plastisite, elastisite ve viskozite özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tane boyutu ve doğal nem içeriği kilin plastik davranışını doğrudan etkileyen birer parametredir. Tane boyutunun küçülmesi kilin plastik özelliğini arttırırken, nem içeriğinin %5'in altına düşmesi ise kilin plastik özelliğini azaltmaktadır.

Killerin yassı ve uzun plakalar şeklindeki tanecik yapılarının elektriksel olarak etkileşmesi ve süspansiyon ortamındaki tanelerin iyonlarla etkileşmesi viskozite davranışlarını oluşturmaktadır. Bentonitler plastik viskozite ve görünür viskozite olarak tanımlayabileceğimiz iki ayrı viskozite davranışı gösterirler. Görünür viskozite değerleri sulu süspansiyonlarla zamanla artarken, karışım ile birlikte, makaslama geriliminde etkisiyle hızla azalır. Killer sabit hızla makaslama gerilimi etkisinde kaldıklarında kıvamlılığını kaybeder. İlk viskozite değerine ulaşması için süspansiyon bir süre bekletilmelidir. Kil mineralinin bu özelliği tiksotropik özellik olup, bu davranışları bentonitlere farklı uygulama alanları yaratmıştır (Santaren, 1993).

#### 4.1.3. Katyon değişirme kapasiteleri

Katyon değişirme kapasitesi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımları ile ilgili en önemli parametrelerden birisidir. Mineralin 100 gramının yapısında bulunan değişebilir toplam katyonlarının eşdeğer kütle sayısı (meg) kilin katyon değişirme kapasitesini belirler. Bentonitlerin yapısında bulunan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{+++}$  gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yerdeğişirme yeteneğine sahiptir. Bentonitlerin katyon değişirme kapasiteleri ve hızları, iyon değişirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, konsantrasyon, karışım vs), bentonit cinsine ve tane boyutuna bağlıdır. Katyon cinsine göre iyon değişim hızları aşağıda verilmektedir,



Bentonit kil mineralleri içinde kaolinitin iyon değişimi hızlı iken, Semektit/Attapulgit ve illitin iyon değişimi oldukça yavaştır.

#### 4.1.4. Isıl özellikleri

Killer ısıtıldığı zaman nem yaklaşık 105°C, CaCO<sub>3</sub> ve MgCO<sub>3</sub> gibi safsızlıklar ise 650-850°C'de ayrışarak CO<sub>2</sub> gazı uzaklaşmaktadır. Kil mineralinin cinsine bağlı olarak 120-145°C arasında absorplanan gözenek suyu yapıdan uzaklaşır. 600-750°C arasında, OH<sup>-</sup> iyonlarının yapıdan uzaklaşmasıyla, bir kütle kaybı ve hacimsel küçülme meydana gelir. Isının 900°C 'nin üzerine çıkmasıyla, yapıda cam-silikat fazı oluşmaya başlar ve bununla beraber mekanik mukavemet de hızla artar. Genellikle bentonitlerin sinterleşme sıcaklıkları 950-1100°C arasındadır. Bu sıcaklığın üzerinde ergime noktasına ulaşılırken, ısıtılan bentonitin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişmelere paralel olarak tüm fizikokimyasal özellikleri de değişir (İpekoğlu vd., 1997).

#### 4.1.5. Bentonitlerin kullanım alanları

- Sondaj sanayiinde bentonitler, derin kuyu, petrol ve su sondajları esnasında, toprak katmanlarındaki parçalanmış malzemelerin üste taşınması, kuyu iç yüzeyinde film tabakası oluşturarak sürtünmeyi azaltması, delici uçların aşınmaya dayanıklılığının artırılması amacıyla kullanılmaktadır.
- Bentonitler döküm sanayinde, silis kumuna % 4-6 oranında ilave edilerek kullanılmakta, kalıpta genişleme ve deformasyonu önlemektedirler. Yine döküm sanayindeki kabuklanma probleminin kaliteli bentonit kullanılarak minimuma indirilmesi mümkündür.
- Bentonit, demir cevherlerinin peletlenmesinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Düşük tenörlü ve parçalanabilen demir cevherlerinin peletlenerek kullanılmasında bentonit önemli bir rol oynamaktadır.
- Sepiyolit, bentonit, attapulgit gibi absorban özelliğe sahip killer için en önemli pazarı, kedi kumu oluşturmaktadır. Bu sektörde kullanılacak kilin en önemli karakteristik özellikleri absorpsiyon gücü, kütle yoğunluğu, granüllerin

boyutudur. Kullanılacak kilin adsorpsiyon kapasitesi yüksek, 1-6 mm arasında granül boyutuna sahip olması gerekir.

- Granül gübre üretiminde taşıyıcı malzeme olarak yüksek şişme özelliğine sahip bentonitler kullanılmaktadır. Burada bentonit, bitkiye suyun dengeli verilmesini, toprağın havalanmasını ve gübrenin her sulama periyodunda homojen olarak bitkiye verilmesini sağlamaktadır.
- Kağıt sanayinde, dolgu malzemesi olarak geleneksel bir hammadde olan kalsitin yerine, gelişmiş ülkelerde modifiye bentonitler de kullanılmaktadır.
- Son yıllarda yenilebilir yağların ağartılmasında doğal killerin yerine asit aktivasyonlu killer kullanılmaktadır. Bunun nedeni, asit aktivasyonlu killerin daha kuvvetli performans göstermesi, koyu renkli yağlarda kullanılabilmesi ve yüksek oranda klorofilleri tutabilmesidir (Gündüz, 1999).

#### **4.2. Klinoptilolit (Doğal Zeolit)**

Zeolitler, sulu alumino-silika mineralleridir. Yapıları bal peteği veya kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden, 2-12 Å boyutlarında milyonlarca kanal ve boşluklardan ibarettir. Katyonlar zayıf bağla bağlı oldukları için zeolitler iyonlarını kolaylıkla değiştirebilirler. Gözeneklerdeki su molekülleri, ısıtıldığında zeolitik yapıyı kolaylıkla terk ederler veya tekrar adsorplanabilirler. Oksijen, alüminyum ve silisyumdan oluşan kristal yapının en küçük birimi  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  dört yüzlüsüdür. Silisyum atomunun yerine aliminyum atomunun geçmesi ile bozulan yük dengesi, kristalin su ile temasında hareketli konuma geçen pozitif değerlikli metal iyonları ile dengelenir. Doğal zeolit, klinoptilolit iyon değişim işlemlerinde gösterdikleri yüksek seçicilik, asit ortam dayanımları, moleküler elek özellikleri ve düşük kullanım maliyetleri ile günümüzde birçok endüstriyel proste başarı ile kullanılmaktadır. Klinoptilolitin büyük ölçek iyon değişim proseslerinde kullanımı ilk defa 1960 yılında U.S Hanford laboratuvarlarındaki uygulamaya dayanmaktadır. Ames tarafından geliştirilen ayırım prosesinin kullanıldığı bu çalışmada, Hektor klinoptilolitleri kullanılarak nükleer atık sulardan Sr ve Cs iyonlarının etkin ayırımı gerçekleştirilmiştir (Riberio, 1984).

Son 200 yılda 50 tip doğal zeolit ve 200'den fazla sentetik zeolit tanımlanmıştır. Dünyada zeolitlerin sekiz tanesi ticari önem taşımaktadır. Bunlar; Klinoptilolit, Çabasite, Analsim, Eriyonit, Ferrierit, Hoylandit, Laumontit, Fillipsit'dir.

Klinoptilolit, dünyada yaygın olarak bulunması, geniş uygulama alanı olması, ekonomik olarak işletilebilirliği, homojenliği gibi yönleri ile doğal zeolitlerin en önemli mineral gruplarından birisidir. Türkiye'de de klinoptilolit minerali; rezervi, oluşumu, homojenliği ve yüksek mineral kalitesi ile önem taşımaktadır.

Zeolitlerin önemli özellikleri:

- Katyon değişim özellikleri çok iyidir. Bu yönleri ile tarımda toprak düzenleyici olarak, su, gaz, v.b. kirlilik arıtımında ağır metal iyonlarının giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.
- Zeolitler, gözenekleri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli malzemelerdir. Bazı maddeler bu gözenekler içine girebilir, bazıları giremez. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar.
- Su adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir, bu yönleriyle tarım ve diğer uygulamalarda sudan yararlanma etkinliğini arttırmaya yardım ederler.
- Adsorpsiyon özellikleri değişkendir ve böylelikle katalitik amaçlı kullanılabilirler.
- Bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabilirler, bu özellikleri ile radyoaktif yalıtım veya diğer çevresel radyoaktif arıtım uygulamalarında kullanılırlar.
- Çok geniş bir yüzey alanına sahiptirler, kirlilik arıtım uygulamalarında bulaşan ve diğer maddelerin giderilmesinde başarılı bir şekilde kullanılırlar.
- Hayvan yemi katkısı uygulamaları için iyi bir pellet bağlayıcı ve kekleşmeyi önleyici ajan olarak kullanılırlar.
- Zeolitler, bazı mikotoksinleri bağlayabilme özelliğine sahiptirler ve bu yönleriyle yem ve gıdalarda toksin bağlayıcı olarak kullanılırlar.

- Aktive-modifiye olarak antibakteriyel, antimikrobiyal v.b. birçok alanda kullanılırlar.
- Nem ve koku adsorbsiyonu özellikleri ile zeolitler evsel ve diğer uygulama alanları için değerlendirilirler. Zeolitler çok iyi bir amonyum adsorban malzeme olarak bilinirler. Ahırlar, evcil hayvan altlığı gibi ortamlarda amonyumun giderilmesi için kullanılırlar.
- Bazı kil minerallerinden farklı olarak suda çözünmezler, uygulandıkları ortamda uzun süre kullanılabilirler.
- Su arıtımı gibi birçok uygulamada, kolaylıkla geri kazanılabilirler ve defalarca kullanılabilirler.
- Isıl dayanımları oldukça iyidir, böylelikle yüksek sıcaklık şartlarında kullanılabilirler.

Şehir ve endüstri tesislerin atıksularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse de kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin  $Pb^{++}$ ) zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da pek çok şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir.

Zeolitler, ülkemizde 1980'li yıllardan itibaren artan ilgi ile değişik sektörlerde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle VII. Plan döneminde olumlu gelişmeler görülmüştür.

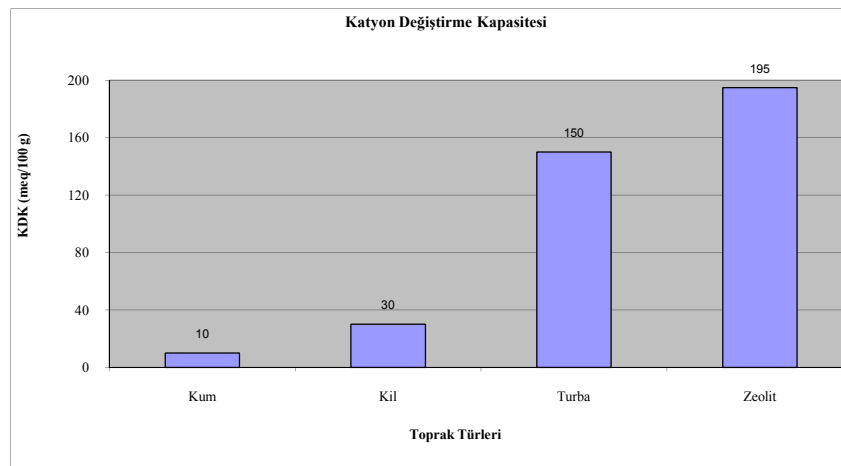
Doğal zeolitler 40'ı aşkın mineralden oluşmuş bir grup ismidir. Ayrıca sentetik zeolitler de vardır. Özellikle deterjan ve kimya sektöründe tüketilen bu zeolitlerin Türkiye'de şu an için üretimi yoktur. Doğal zeolitlerin kullanımında; mineral tipi, kimyasal yapısı, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı

olarak kation değişimi ve adsorpsiyon kapasiteleri önemli özelliklerdir. Çizelge 4.1`de zeolitin kimyasal yapısı verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Zeolitin Kimyasal Yapısı (Altan vd., 1998)

Kimyasal Yapısı	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Ti	Ag	N	B
%	71,29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	-	30

Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, bitki yetiştirme ortamı ve toprak düzenleyici olarak, tarımcıların uzun zamandır ilgisini çeken ve doğada pek çok çeşidi olan zeolitin, tarımda yalnız klinoptilolit türü kullanılmaktadır (Ünver vd., 1989). Klinoptilolitin yüksek bir amonyum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir (Köksaldı, 1999). Şekil 4.1`de bazı toprak türleri ve zeolitlerin kation değiştirme kapasiteleri (KDK) verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Bazı Toprak Türleri ve Zeolitlerin Kation Değiştirme Kapasiteleri (KDK)

Klinoptilolit mineralinin fiziksel özellikleri çizelge 4.2’de görülmektedir. Klinoptilolit, dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olan ve yüksek oranda silis içeren bir mineraldir. Yüksek absorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir. Bitki besin maddesi desteğinin yanı sıra ortama bitki yetişmesine için elverişli fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Belirtilen özelliklerinden dolayı, klinoptilolit saf veya karışım olarak bitki yetiştirme ortamında ve toprak özelliklerinin düzenlenmesinde kullanılabilecek uygun bir materyal kabul edilmektedir (Köksaldı, 1999).

**Çizelge 4.2.** Klinoptilolitin Fiziksel Özellikleri

İsim	Formül	Boşluk Kısmı (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (A)	Isıl Kararlılık	İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	3,9x5,4	Yüksek	2,16

Özetle;

- Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bünyesindeki boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlarından ileri gelen “moleküler elek” olmasıdır.
- Zeolit kafes yapısı içerisinde sayısız su molekülleri ve değişebilir metalik iyonlar içerdiği, kuru zamanlarda, zeolit tarafından tutulan suyun serbest hale geçtiği, yağışlı zamanlarda ise suyu bünyede tutarak daha fazla suyu kabul etmediği bilinmektedir (Köksaldı, 1999).
- Doğal zeolitlerin önemli derecede nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla su adsorbe edebilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle, aktive edilmiş doğal zeolitler, desikant (nem çekici) olarak



yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır.

- Zeolitin bilinen özelliklerinden dolayı toprağa eklenmesi sonucunda su rejimini düzelttiği, bitki besin maddelerinin yıkanmasını engellediği belirtilmektedir (Mumpton, 1983; Gote and Nimaki, 1980).
- Toprakta azotlu gübrenin yıkanma ve  $\text{NH}_3$  gazı şeklinde yitirildiği bilinmektedir. Buna karşın, zeolitin amonyağa olan yüksek seçiciliği ve amonyum değişim kapasitesi yüksekliği nedeniyle azotlu gübrenin yıkanmasını azalttığı ifade edilmektedir.
- Zeolit; N ve K temin eden, yavaş-verici olarak değerlendirilir. Ayrıca, fazla miktarı toksik etki yapabilecek  $\text{NH}_4^+$ 'u kanallarına alarak topraktan uzaklaştırır ve amonyum zehirlenmesini azaltır.
- Sodyumca zengin zeolitlerin toprağın düzenlenmesinde iyi sonuç vermediği, zira serbest kalan fazla miktardaki Na iyonlarının toprakta alkaliliğe neden olmasının yanı sıra, ozmotik problemler oluşturduğu tespit edilmiştir (Barbarick and Pirela, 1983).

### 4.3. Sepiyolit

Fillosilikatler (tabakalı silikatlar) grubuna mensup magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil minerali olan sepiyolit; yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duraylı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Sepiyolit, tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için günümüzde *lületası* adı ile bilinen  $\alpha$ -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan  $\beta$ -sepiyolittir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Sepiyolitın kimyasal formülü,  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}(\text{OH}_6)(\text{OH}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit strüktürü, ısı muamelelere karşı hassastır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolitın yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin adsorptif, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir.

Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, çok özel şartlarda yataklanmalar göstermeleri, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile adsorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, anılan mineralleri tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmişlerdir.

Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Tabiatta sepiyolit zenginleşmeleri, kabaca iki farklı tipte bulunmaktadır. Bunlardan birinci tip sepiyolit oluşumu, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunan lületaşıdır. Bir diğer önemli sepiyolit oluşumu ise, sanayi sepiyoliti veya tabakalı sepiyolit olarak da adlandırılan sedimanter sepiyolitlerdir. Bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalıççık-Yunusemre yörelerinde rastlanmaktadır. Ayrıca volkanosedimanter kökenli malzemelerin (vitrik tuf-kül tufü) diyajenetik süreçler içerisinde, yeraltı ve yerüstü sularının da etkisi ile değişimi sonucu oluşmuş sepiyolit, özellikle Na-sepiyolit yataklanmaları da önemli bir yer tutar (Eskişehir-Mihalıççık-Koyunağılı). Bunlardan başka ekonomik yataklanmalar oluşturmamasına rağmen, dünyada ve ülkemizde tanımlanmış pek çok farklı oluşum şekillerine sahip sepiyolit türleri mevcuttur. Bunlardan bazıları; Fe-sepiyolit, ksilotil, Ni-sepiyolit, Mn-sepiyolit, Al-sepiyolit ve volkanosedimanter malzemelerin hidrotermal alterasyon ürünü olan Al-Fe-sepiyolittir.

Ülkemizdeki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 4.3'de verilmiştir (İrkeç, 1995; Jones and Galan, 1988).

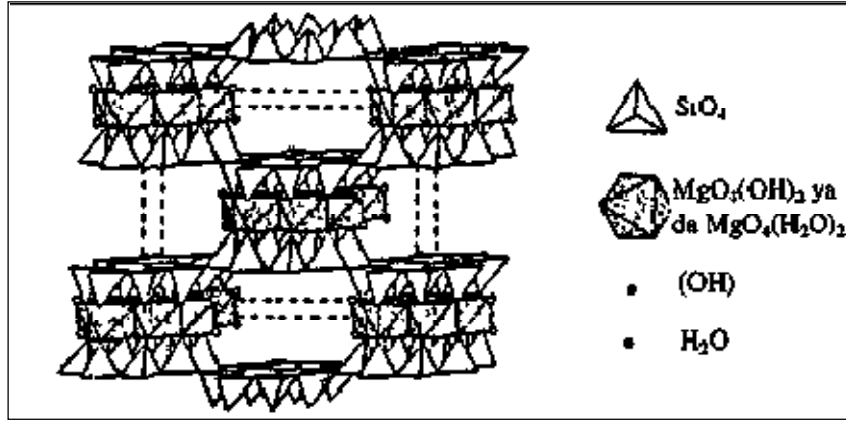
**Çizelge 4.3** Bazı sepiyolit türlerinin kimyasal bileşimleri

	Lületaşı (1)	Lületaşı (2)	Sedimanter Sepiyolit (3)	Sedimanter Sepiyolit (4)	Hidrotermal Sepiyolit (5)	Paligorskit (6)	Atapulgit (7)
SiO <sub>2</sub>	52.90	53.02	55.97	60.60	57.00	50.65	55.86
MgO	25.89	23.13	22.81	22.45	10.10	7.75	9.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.19	1.56	1.73	8.50	11.97	10.54
Na <sub>2</sub> O	---	0.02	0.12	0.16	3.70	---	0.68
K <sub>2</sub> O	---	0.02	0.27	0.58	1.20	---	0.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.51	0.77	0.62	2.50	7.45	3.23
MnO	---	---	0.02	---	0.20	---	---
TiO <sub>2</sub>	---	---	0.12	---	0.30	0.20	0.47
CaO	0.01	0.06	0.57	0.40	2.00	0.14	1.56
A.Z.	20.55	21.63	17.75	13.22	13.35	20.28	17.84

#### 4.3.1. Kristal yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsı yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır. Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brusit benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 4.2). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları

ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde (OH<sub>2</sub>) olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar.



**Şekil 4.2.** Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones and Galan, 1988).

#### 4.3.2. Mineralojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca, hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz. Masif yapıllı sepiyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriği %90'dan fazladır. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir, yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır.

Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Yenişol, 1992).

#### 4.3.3. Fiziksel özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Ampandrandawa (Madagaskar) ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise beyaz ve açık sarı renklidir. Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan  $\beta$ -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 Å- 3 ile 5  $\mu$ m, genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin; Çin ve Madagaskar sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise 8000x250x40 Å'dur (Jones and Galan, 1988).

Sepiyolit kuruma sıcaklığı 40°C'dir; erime sıcaklığı ise 1400-1450°C arasında değişmektedir. Sepiyolit sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Tabakalı sepiyolit (Sanayi Sepiyoliti) fiziksel özellikleri

YAPI	Lifsi, toprağımsı
GÖRÜNÜM	Kaygan
RENK	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
LİF BOYUTLARI ~ uzunluk genişlik kalınlık	100 Å-3 ile 5 (im) 100-300 Å 50-100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI mikropor çapı mezopor yarıçapı	15 Å 15-45 Å
YOĞUNLUK	2-2,5 g/cm <sup>3</sup>
SERTLİK (Mohs'a göre)	2-2,5
KIRILMA İNDEKSİ	1,50
KURUMA SICAKLIĞI	40°C
ERİME SICAKLIĞI	1400-1450 °C

#### 4.3.4. Fizikokimyasal özellikleri

**Adsorpsiyon Özelliği:** Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif adsorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar;

- Tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları,
- Yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri,
- Lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır (Serratos, 1979).

Sepiyolitte ortalama mikropor çapı 15 Å, mezoporların yarıçapı ise 15 ile 45 Å arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m<sup>2</sup>/g dış yüzey ve 500 m<sup>2</sup>/g iç yüzey alanı saptanmıştır (Serna and Van Scoyoc, 1978). Ancak yüzey alanı hesaplamalarında kristal içi kanallara gönderilen gaz moleküllerinin çap, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka dikkate alınmalıdır. Örneğin, setilpiridinyum bromür kullanılarak elde edilen yüzey alanı 60 m<sup>2</sup>/g iken, aynı örnekte en yaygın metod olan ve nitrojen adsorpsiyonuna dayanan BET metodu ile yapılan ölçümde 276 m<sup>2</sup>/g değeri elde edilebilmektedir (Ruiz-Hitzky and Fripiat, 1978).

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolit kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Isıtma işlemi mineralin adsorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikroporlar yıkılır. Sepiyolit genleşme özelliği yoktur. Özgül yüzey alanı ve buna bağlı yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolit başlıca kullanım alanları şunlardır:

1. Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvanlar ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde,
2. Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
3. Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
4. Atık su arıtma sistemlerinde,
5. Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
6. Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
7. Deterjan ve temizlik maddelerinde.

**Yüzey Alemi Modifikasyonları:** Sepiyolit tanınlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3.6x10.6'Å'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800-900 m<sup>2</sup>/g'dır. Teorik olarak bunun 400 m<sup>2</sup>/g'ı dış yüzey, 500 m<sup>2</sup>/g'ı da iç yüzey alanıdır (Serna ve Van Scoyoc, 1978). Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan adsorplanan molekülün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Kullanılan metoda göre yüzey alanı

değişmektedir. Çizelge 4.5`de sepiyolitın değişik adsorbanlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Sepiyolitın Değişik Adsorbanlar ile Belirlenmiş Yüzey Alanı Değerleri

<b>YÜZEY ALANI (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>ADSORBAN (gaz veya sıvı)</b>
60	Setilpiridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hegzan
470	Etilen glikol

Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitın yüzey alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyon, asit aktivasyon veya her ikisi de uygulanarak değiştirilebilmektedir.

#### **4.3.5. Katalitik özellikleri**

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Heterojen katalizörlerin etkinlik, seçicilik, büyük yüzey alanı, mekanik sağlamlık ve termal duyarlılık gibi önemli özellikleri, katalizör taşıyıcının gözenekli yapısı ile yakından ilgilidir. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı sepiyolit minerali, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak simektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etanolden bütadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al, Mg'un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyinde lif eksenli boyunca 5 Å ara ile sıralanan Silanol (Si-OH) grupları, belirli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi



olarak davranabilir. Doğal sepiyolitte  $\text{SiO}_2$  mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asit katalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğin en yüksek olduğu ısıl aktivasyon sıcaklığı  $500-600^\circ\text{C}$ 'dir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür (Çetişli, 1985).

Sepiyolit katalitik uygulamaları şunlardır :

1. Olefinlerde doymun olmayan  $\text{C}=\text{C}$  bağlarının hidrojenasyonu,
2. Otomobil ekzosları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre imali,
3. Etanolden bütadien üretimi,
4. Metanolden hidrokarbon üretimi,
5. Sıvı yakıtların hidrojenasyonu.

#### 4.3.6. Reolojik özellikleri

Sepiyolit, su veya diğer sıvılarla, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ( $1000-40000 \text{ cps}/5 \text{ rpm}$ , Brookfield viskozimetresi) süspansiyonlar oluşturur. Sepiyolitten yapılan süspansiyonlar tiksotropik özellik gösterdiğinden, kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılır. Sepiyolit ayrıca, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır.  $\text{pH}=8$ 'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder, ancak  $\text{pH}>9$  olduğu koşullarda peptizasyon viskozitede ani bir düşüşe neden olur.

Reolojik özelliklerinden dolayı kullanıldığı alanlar şunlardır:

1. Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde,
2. Yüksek elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığa sahip derin sondajlarda çamur malzemesi olarak,
3. Tarımda toprak düzenleyicisi olarak; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında, haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
4. Bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı pelet ve tablet olarak,

5. Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk sanayiilerinde dolgu maddesi olarak,
6. Tuğla ve seramik ürünlerde,
7. Deterjan sanayinde.

## 5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde adsorpsiyonla sulu çözeltilerden nikel giderimi için uygulanan kesikli deneysel çalışmalara değinilecektir.

### 5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyon yöntemiyle model çözeltilerden, klinoptilolit, bentonit ve sepiyolit adsorbanlarının kullanımı ile nikel gideriminin incelendiği bu çalışmada, adsorban dozu, pH, başlangıç derişimi, sıcaklık ve temas süresinin etkileri incelenmiş ve izoterm çalışmaları yapılmıştır.

Deneysel çalışmada kullanılan çözeltiler, 1000 mg/L'lik  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlandı. Analizler için kullanılan nikel çözeltilerinin başlangıç derişimleri ve adsorpsiyon sonrası elde edilen numunelerin derişimi Perkin Elmer Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazıyla tespit edildi.

Deneysel çalışmadan önce, adsorban olarak kullanılan klinoptilolit, bentonit ve sepiyolit elekten geçirme işlemine tabi tutularak tanecik boyutları belirlendi ve deneysel çalışmada kullanılmak üzere ayrıldı. Eleme işlemi sonucunda, her bir adsorban maddenin tanecik çapı  $270 \text{ mesh} < D_p < 400 \text{ mesh}$  ( $53\mu\text{m}-38\mu\text{m}$ ) olarak belirlendi. Daha sonra ise,  $70^\circ\text{C}$ 'lik etüvde 24 saat kadar tutularak sabit tartıma getirildi. Daha sonra sırasıyla, pH'nın, adsorban dozunun, başlangıç derişiminin, sıcaklığın ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi.

Deneysel çalışmada kullanılan adsorbanlardan klinoptilolit Enli Madencilik Şirketi tarafından Manisa-Gördes yöresinden; sepiyolit, Eskişehir Lületaşı Maden Ocaklarından; bentonit ise Kütahya Manyezit İşletmeleri A.Ş.'den temin edilmiştir.

Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit kimyasal bileşimleri (XRF sonuçları) çizelge 5.1, çizelge 5.2 ve çizelge 5.3`te verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Deneylerde kullanılan bentonitin kimyasal bileşimi (XRF sonuçları)

<b>Bileşen</b>	<b>Miktar (Ağırlıkça %)</b>
Na <sub>2</sub> O	1,789
MgO	9,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,806
SiO <sub>2</sub>	43,048
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1599
SO <sub>3</sub>	0,1731
K <sub>2</sub> O	1,1248
CaO	8,9632
TiO <sub>2</sub>	1,3985
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2935
MnO	0,1607
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,6319
Kızdırma Kaybı	13,006

**Çizelge 5.2.** Deneyleerde kullanılan klinoptilolitin kimyasal bileşimi (XRF sonuçları)

<b>Bileşen</b>	<b>Miktar (Ağırlıkça %)</b>
Na <sub>2</sub> O	0,3687
MgO	0,802
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,6687
SiO <sub>2</sub>	67,0793
SO <sub>3</sub>	0,0615
K <sub>2</sub> O	4,0058
CaO	2,2188
TiO <sub>2</sub>	0,0764
MnO	0,0656
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7212
Kızdırma Kaybı	11,932

**Çizelge 5.3.** Deneyleerde kullanılan sepiyolit in kimyasal bileşimi (XRF sonuçları)

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
Na <sub>2</sub> O	0,0427
MgO	24,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,195
SiO <sub>2</sub>	52,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0149
SO <sub>3</sub>	0,0291
K <sub>2</sub> O	0,0338
CaO	1,46
CO <sub>2</sub>	21,2
NiO	0,0866
CuO	0,0153
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,153

Deneyleerde sıcaklığı sabit tutmak için çalkalayıcı su banyosu kullanıldı. Hazırlanan numuneler 5000 rpm hızında 7 dakika santrifüjlenerek adsorplama yapmış olan adsorban maddelerin çöktürülmesi sağlandı. Santrifüjden alınan çözeltilerin berrak kısmı dekantasyon yoluyla çökelekten ayrılarak, denge derişimlerinin tespit edilmesi için AAS cihazıyla analizleri yapıldı. Başlangıç derişimleri bilinen çözeltilerin denge derişimleri de bulunarak, adsorpsiyon verimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (5.1)$$

C<sub>o</sub> : Başlangıç Ni derişimi (mg/L).

C<sub>e</sub> : Çözeltide kalan Ni derişimi (mg/L).

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde ise, belirli sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle,

$$K = \frac{q_e}{C_e} \text{ hesaplandı.} \quad (5.2)$$

Burada;

K : Denge sabiti (L/g)

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5.3)$$

eşitliği kullanılarak,  $\ln K$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden  $\Delta H^0$  ve kesim noktasından da  $\Delta S^0$  bulundu. Son olarak,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5.4)$$

eşitliğinden yararlanılarak, farklı sıcaklıklar için Gibbs serbest enerji değişimleri hesaplandı.

### 5.1.1. pH etkisinin belirlenmesi

Bu çalışma farklı pH değerlerinin Ni adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek üzere yapıldı. Başlangıç pH'ı 7 ve derişimi 100 mg/L olan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin pH'ını ayarlamak için seyreltik NaOH ve  $\text{HNO}_3$  çözeltileri kullanıldı. 25°C oda sıcaklığında, derişimi 100 mg/L olan çözeltilerden 100'er ml alınarak pH'ları 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9 değerlerinde olmak üzere pH-metre yardımıyla pH ayarlamaları yapıldı. pH 9'da çökme meydana geldiği için bu değerde çalışılmadı. Deneyde kullanılmak üzere bentonitten 0,5'er, klinoptilolitten 1'er, sepiyolitten 0,75'er g tartıldı ve ayarlanan çözeltilerden 25'er ml alınarak hazırlanan adsorbanlar üzerine ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler 25°C'de 4 saat boyunca çalkalayıcılı su banyosuna koyuldu ve alınan çözeltiler santrifüjleme işleminden geçirildi. Santrifüjleme işleminden sonra alınan örneklerin seyreltilmesi işlemi yapıldı ve AAS cihazı ile analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimleri hesaplandı.

### 5.1.2. Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi

Her bir adsorbandan 0,1g, 0,25g, 0,5g, 0,75g, 1g tartılıp, üzerlerine başlangıç derişimi 100 mg/L olan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltilisinden 25 ml eklendi ve hazırlanan karışımlar 4 saat  $25^\circ\text{C}$ 'lik çalkalayıcı su banyosuna koyuldu. 4 saat sonunda 5000 rpm hızında santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra dekantasyonla çözeltilerin berrak kısımları ayrıldı. Seyreltme işlemlerinden sonra AAS cihazıyla analizler yapıldı ve her bir adsorbanın farklı dozları için adsorpsiyon verimleri hesaplandı.

### 5.1.3. Başlangıç derişiminin etkisinin belirlenmesi

1000 mg/L'lik model  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltilisinden 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L başlangıç derişimlerinde 100'er ml'lik çözeltiler hazırlandı. Adsorpsiyon dozunun etkisinin incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, bu deneyde kullanılacak adsorban dozu miktarları belirlendi. Buna göre; 0,5 g bentonit, 1 g klinoptilolit ve 0,75 g sepiyolit olmak üzere 6'şar tane tartım alındı. Hazırlanan çözeltilerden 25'er ml alınarak tartılan adsorbanlar üzerine eklendi. Hazırlanan çözeltiler, 4 saat çalkalayıcı su banyosuna koyuldu ve daha sonra 5000 rpm hızında 7 dakika santrifüj işlemi gerçekleştirildi. Alınan çözeltiler çökeleklerinden ayrıldı seyreltme işleminden sonra AAS cihazı ile analizleri yapıldı. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimleri hesaplandı ve her bir adsorban için Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilerek hangi izotermin daha uygun olduğu incelendi.

### 5.1.4. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

100 mg/L başlangıç derişimindeki 25 ml  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltilisinin 1 g klinoptilolit, 0,5 g bentonit, 0,75 g sepiyolit üzerinde 25, 35, 45 ve  $55^\circ\text{C}$ 'deki su banyosunda kesikli adsorpsiyon çalışması yapıldı. Hazırlanan çözeltiler su banyolarında 4 saat bekletildi ve santrifüj işleminden sonra ayrılan süzüntüler üzerinde seyreltme işlemi yapıldı ve AAS cihazı ile analizleri gerçekleştirildi. Adsorpsiyon verimleri eşitlik 5.1 ve K denge sabitleri eşitlik 5.2 yardımıyla hesaplandı. Termodinamik parametreleri



hesaplamak için ise  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K$  grafiğe geçirildi, eğim ve kesim noktasından  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ , eşitlik 5.4 yardımıyla da  $\Delta G^0$  değerleri hesaplandı.

### 5.1.5. İzoterm bulgularının belirlenmesi

Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit sırasıyla 0,5 gr, 1 gr ve 0,75 gr ağırlıklarında nikel çözeltileri adsorbanlara yüklenerek Langmuir ve Freundlich sorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve her bir modelin karakteristik parametreleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon model sabitleri Nikel iyonlarının adsorpsiyon verilerinden yararlanarak ve Curve Expert 1.3 bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermi bentonit, klinoptilolit, sepiyolit için pH 7'de elde edilmiştir.

### 5.1.6. Temas süresinin belirlenmesi

Adsorbanların belirli miktarları ile (1 gr klinoptilolit, 0,5 gr bentonit, 0,75 gr sepiyolit) pH'ı ilgili adsorban için belirlenen optimum pH'a ayarlanan  $Ni^{+2}$  çözeltisi (100 mg/L) 25°C sıcaklığında temas ettirildi. 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360 dk. sonunda alınan numuneler santrifüjlenerek analizleri yapıldı. Bu çalışmada adsorpsiyon verileri yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılarak incelendi. Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece modellerinin Nikel adsorpsiyonunun üzerine etkisi grafiklerde gösterildi.

## 5.2. Deneysel Sonuçlar ve Tartışmalar

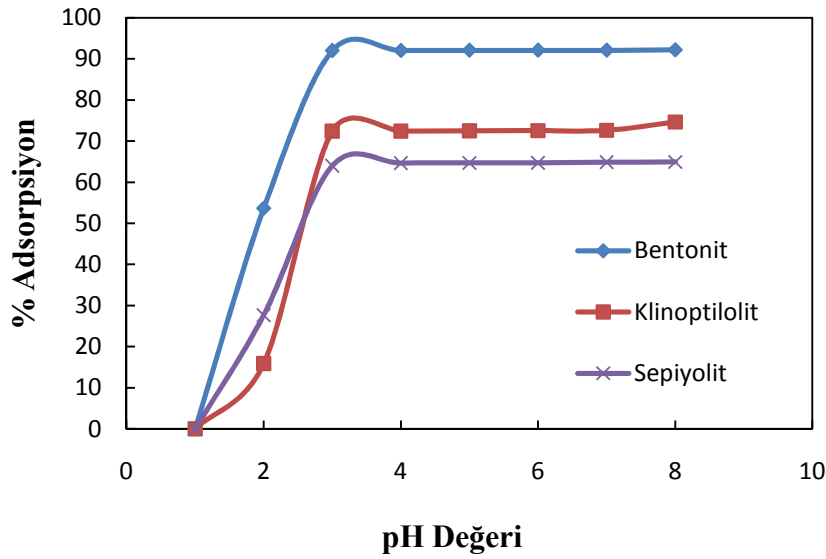
Bu bölümde kesikli adsorpsiyon yöntemiyle çeşitli adsorbanlar kullanılarak nikel giderimi için elde edilen deneysel bulgular ve tartışılması yer almaktadır.

### 5.2.1. pH etkisi ile İlgili Bulgular

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.1’de adsorban olarak bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit kullanıldığı deneylerde, pH’ın adsorpsiyon verimine etkisinin deneysel bulgularına yer verilmiştir.

**Çizelge 5.4.** Bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit kullanıldığı deneylerde, pH’a göre adsorpsiyon verimi (Nikel başlangıç derişimi 100 ppm; adsorban dozu sepiyolit: 0,75 g, bentonit: 0,5g, klinoptilolit; 1g; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika).

pH	Adsorpsiyon Verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
1	0,00	0,00	0,00
2	53,64	15,88	27,67
4	92,05	72,45	64,66
5	92,09	72,50	64,68
6	92,10	72,55	64,71
7	92,11	72,62	64,87
8	92,20	74,65	64,92



**Şekil 5.1.** Adsorban olarak bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit kullanıldığı deneylerde, pH'a göre adsorpsiyon verimi (Nikel başlangıç derişimi 100 ppm; adsorban dozu sepiyolit: 0,75 g, bentonit: 0,5g, klinoptilolit; 1g; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika).

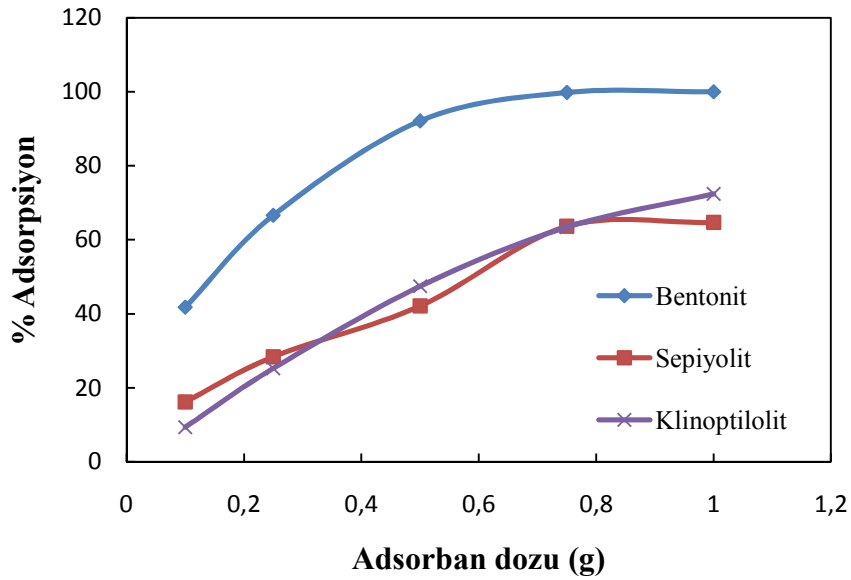
Çizelge 5.4 ve Şekil 5.1 incelendiğinde, bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit için pH arttıkça, adsorpsiyon veriminin belirli bir pH değerine kadar arttığı daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi şöyle açıklanabilir, bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit örneklerinin yüzeyleri oldukça fazla sayıda aktif merkezler barındırmaktadır ve düşük pH'larda (+) yüklenmişlerdir. Böylece mevcut adsorpsiyon merkezleri için,  $H^+$  ve metal iyonlarının rekabeti artmaktadır. Ancak pH arttıkça aktif yüzeylerin negatif yüklenmesi ile bu rekabet azalmaktadır. Bunun sonucunda elektrostatik çekme kuvveti nedeniyle (+) yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır (Unuabonah et al., 2008; Berkan, 2010).

### 5.2.2. Adsorban dozunun adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular

Çizelge 5.5 ve Şekil 5.2'de, çeşitli adsorban dozlarının, nikel adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir.

**Çizelge 5.5.** Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi (pH=7; Nikel başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika şeklindedir).

Adsorban dozu (g)	Adsorpsiyon Verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
0,10	41,76	9,37	16,19
0,25	66,59	25,29	28,39
0,50	92,11	47,46	42,11
0,75	99,82	63,42	63,66
1,00	100,00	72,42	64,68



**Şekil 5.2.** Bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit killeri için adsorban dozunun etkisi (pH=7; Nikel başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika şeklindedir).

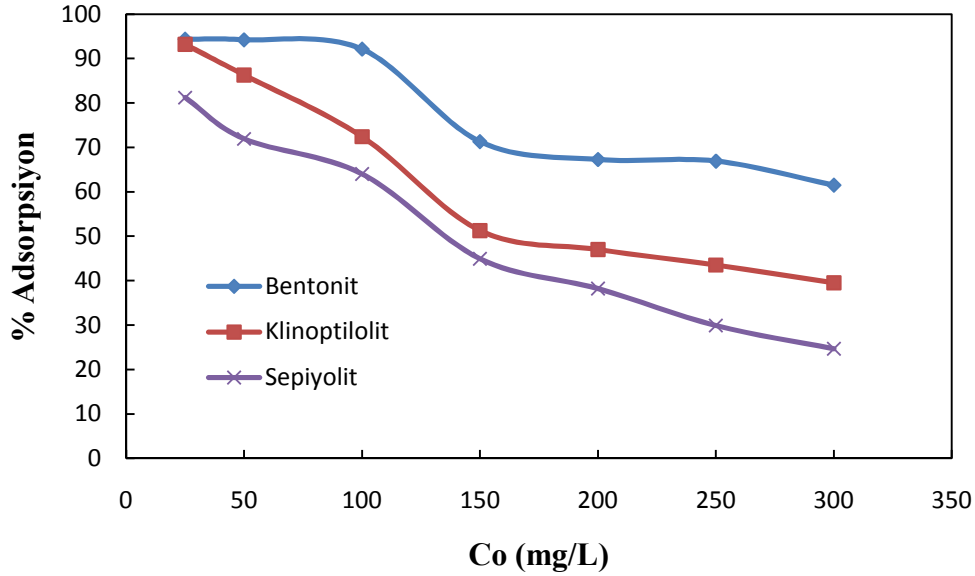
Adsorban dozu esas alınarak yapılan deney sonuçları incelendiğinde, her bir adsorban için adsorban dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı ve sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bunun nedeni ise, adsorban miktarının artmasıyla maddenin tutunduğu yüzey alanının artması olarak gösterilebilir (Kavak, 2004). Aynı adsorban dozlarında, nikel gideriminin en iyi şekilde bentonit ile sağlandığını söylemek mümkündür.

### 5.2.3. Başlangıç derişiminin etkisi ile ilgili bulgular

Çizelge 5.6 ve Şekil 5.3'de adsorban olarak bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit kullanıldığı deneylerde, başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisinin deneysel bulgularına yer verilmiştir.

**Çizelge 5.6.** Bentonit, klinoptilolit, sepiyolit için adsorpsiyon verimi ve  $q_e$  üzerine başlangıç Ni (II) derişiminin etkisi (sıcaklık 25°C; Karışma hızı 150 dönüş/dk; pH=7, sepiyolit: 0,75 g, bentonit: 0,5 g, klinoptilolit: 1 g).

$C_0$ (mg/L)	Adsorpsiyon verimi (%)			$q_e$ (mg/g)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
25	94,35	93,18	81,20	1,46	0,72	0,84
50	94,20	86,29	71,90	2,50	1,15	1,28
100	92,10	72,40	64,00	4,65	1,82	2,15
150	71,30	51,27	44,90	5,89	2,12	2,47
200	67,30	47,00	38,20	8,49	2,50	2,55
250	66,93	39,60	29,90	8,61	2,55	2,56
300	61,50	39,50	24,68	9,60	3,08	2,57



**Şekil 5.3.** Bentonit, klinoptilolit, sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Ni (II) derişiminin etkisi (sıcaklık 25°C; karışma hızı 150 dönüş/dk; pH=7, sepiyolit: 0,75 g, bentonit: 0,5 g, klinoptilolit:1 g).

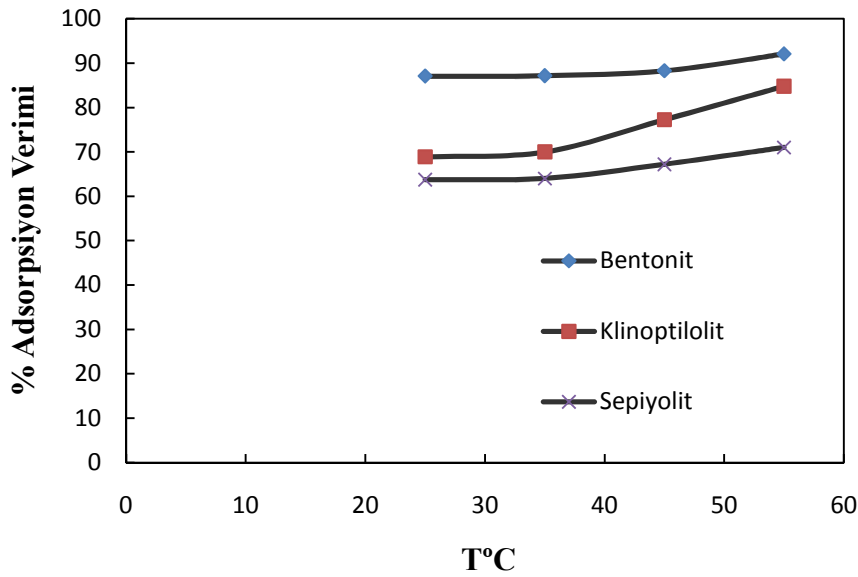
Çizelge 5.6 incelendiğinde, bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için nikelin en yüksek adsorpsiyon verimi 25 mg/L başlangıç derişiminde sırasıyla, % 94,35, % 93,18 ve % 81,2 olarak bulunmuştur. Başlangıç derişimi artıkça, birim adsorban başına adsorbe edilen Ni(II) artmasına rağmen, Ni(II)'nin adsorpsiyon verimi azalma eğilimi göstermektedir. Bunun sebebi ise, başlangıç Ni(II) iyon derişim artıkça metalin bağlanacağı boş merkezlerin azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbanların doygunluğa ulaşmasıdır.

#### 5.2.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ile ilgili bulgular

Çizelge 5.7 ve Şekil 5.4'de adsorban olarak bentonit, sepiyolit ve klinoptilolitin kullanıldığı deneylerde, sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin deneysel bulgularına yer verilmiştir.

**Çizelge 5.7.** Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi (Karışma hızı 150 dönüş/dk; pH=7, sepiyolit: 0,75 g, bentonit: 0,5 g, klinoptilolit: 1 g).

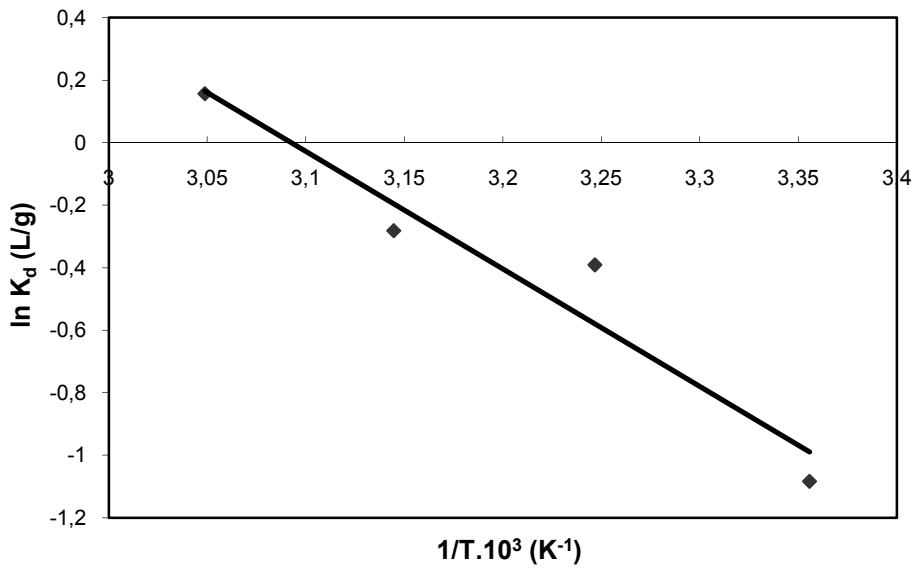
T (°C)	K(L/g)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
25	0,68	0,055	0,058	87,1	68,90	63,72
35	0,68	0,058	0,059	87,2	70,00	64,00
45	0,75	0,085	0,068	88,3	77,27	67,20
55	1,17	0,140	0,082	92,1	84,82	71,00



**Şekil 5.4.** Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi (Karışma hızı 150 dönüş/dk; pH=7, sepiyolit: 0,75 g, bentonit: 0,5 g, klinoptilolit: 1 g)

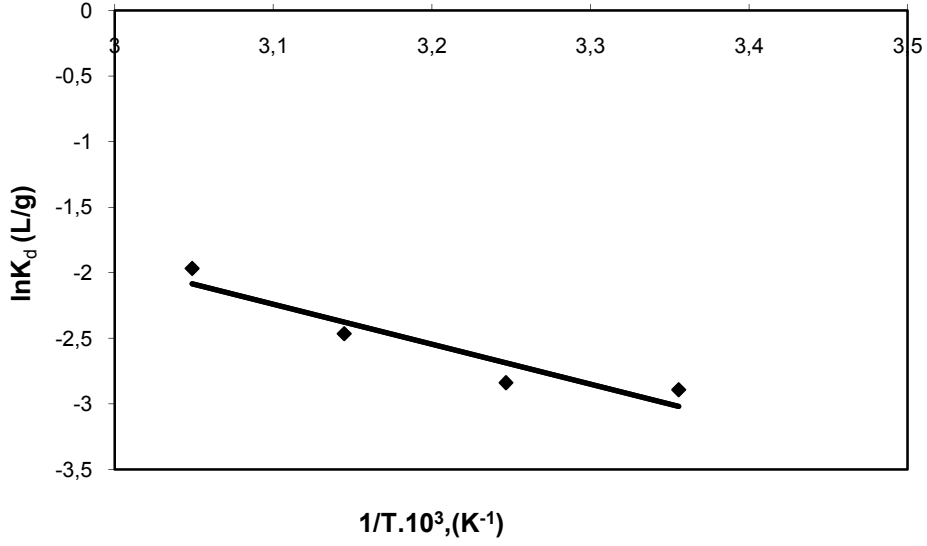
Çizelge 5.7 ve Şekil 5.4 incelendiğinde, artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin arttığı ve 55°C sıcaklıkta nikel metalinin daha etkin olarak giderildiği görülmüştür.

1/T'ye karşı  $\ln K_d$  grafikleri, şekil 5.5, şekil 5.6 ve şekil 5.7'de;  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri çizelge 5.8'de verilmiştir.

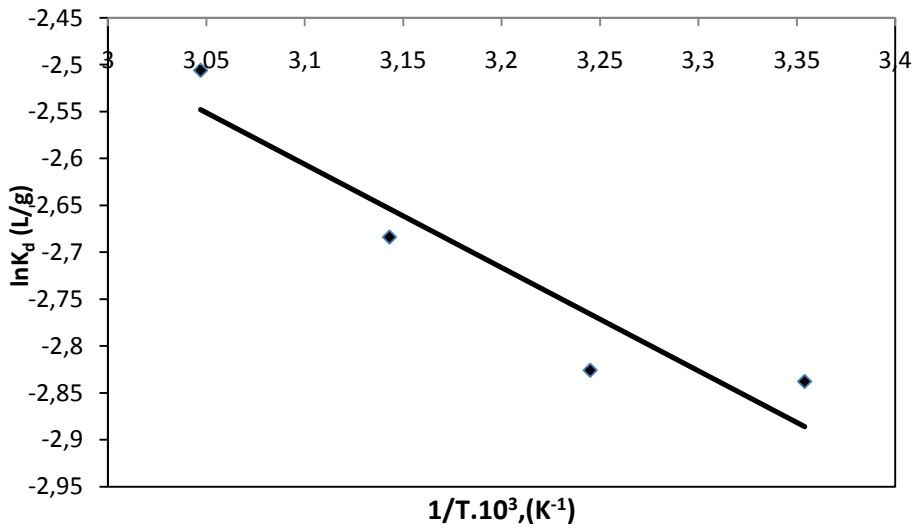


Şekil 5.5. Bentonit için 1/T-  $\ln K_d$  ilişkisi (pH:7).





Şekil 5.6. Klinoptilolit için  $1/T - \ln K_d$  İlişkisi (pH:7).



Şekil 5.7. Sepiyolit için  $1/T - \ln K_d$  İlişkisi (pH:7).

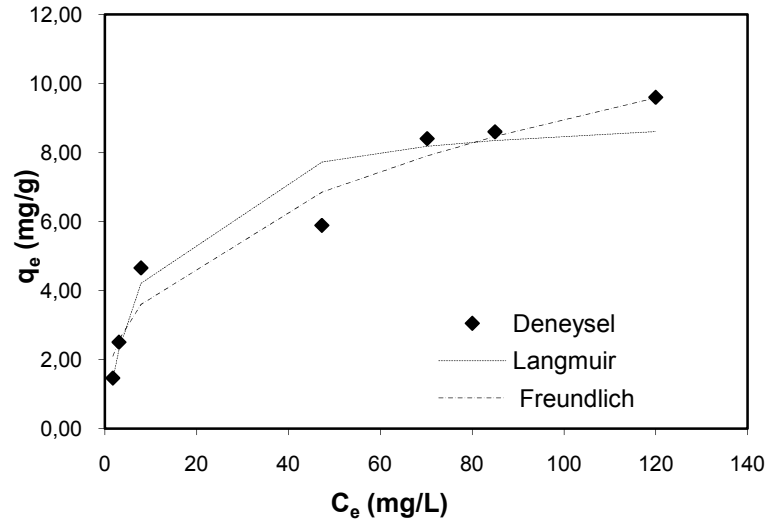
**Çizelge 5.8.** Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler (pH=7, sepiyolit: 0,75 g, bentonit: 0,5 g, klinoptilolit: 1 g).

Adsorban	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)				$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (kJ/mol.K)
	298 K	308 K	318 K	328 K		
Bentonit	1,22	0,79	0,36	0,23	14,00	0,043
Klinoptilolit	7,41	6,82	6,23	5,64	25,35	0,060
Sepiyolit	7,36	7,30	7,24	7,18	9,15	0,006

1/T-lnK ilişkisinden yararlanılarak elde edilen termodinamik parametrelerden  $\Delta H^{\circ}$ 'ın pozitif çıkması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^{\circ}$ 'nin pozitif çıkması ise adsorpsiyon işleminin çalışılan sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmediğini gösterirken,  $\Delta S^{\circ}$ 'nin pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir.

### 5.2.5. Adsorpsiyon izoterm bulguları ve tartışılması

Şekil 5.8, 5.9, 5.10'da bentonit, sepiyolit ve klinoptilolitin Langmuir ve Freundlich sorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve Çizelge 5.9, 5.10, 5.11'de ise her bir modelin karakteristik parametreleri adsorpsiyon parametrelerinden yararlanılarak ve Curve Expert 3.1 bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur.

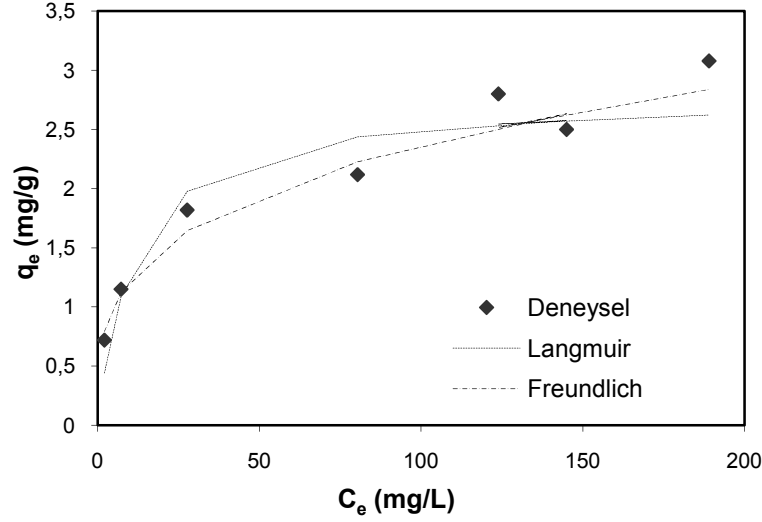


**Şekil 5.8.** Bentonitin Ni(II) adsorpsiyonu üzerindeki Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dk).

**Çizelge 5.9.** Bentonitin Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dk).

<b>Langmuir</b>			
<b>Model</b>	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	K (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	9,285	0,105	0,975
<b>Freundlich</b>			
<b>Model</b>	K <sub>F</sub> (mg <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
	1,71	2,777	0,986

Şekil 5.9'da klinoptilolitinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve Çizelge 5.10'de ise her bir modelin karakteristik parametreleri adsorpsiyon parametrelerinden yararlanılarak ve Curve Expert 3.1 bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur.

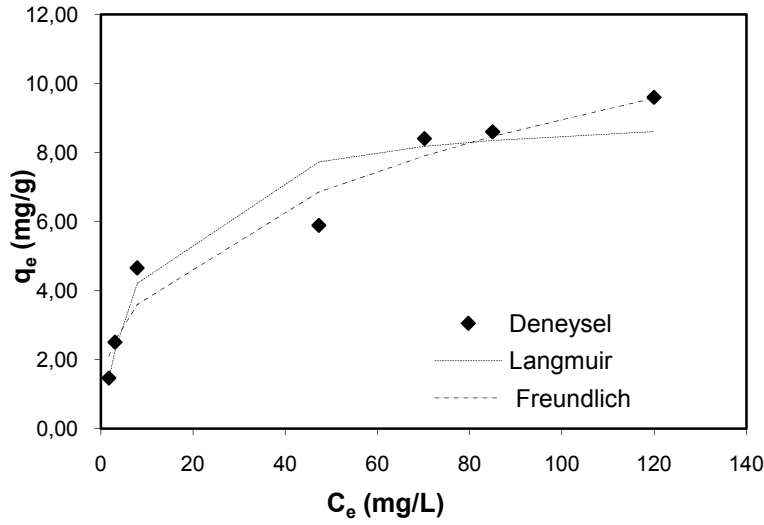


**Şekil 5.9.** Klinoptilolitin Ni(II) adsorpsiyonu üzerindeki Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25°C; karışma hızı 150 dönüş/dk).

**Çizelge 5.10.** Klinoptilolitin Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25°C; karışma hızı 150 dönüş/dk).

Langmuir Model	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
		2,775	0,0897
Freundlich Model	K <sub>F</sub> (mg <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
		0,642	3,528

Şekil 5.10'da sepiyolitin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve Çizelge 5.11'de ise her bir modelin karakteristik parametreleri adsorpsiyon parametrelerinden yararlanılarak ve Curve Expert 3.1 bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur.



**Şekil 5.10** Sepiyolitin Ni(II) adsorpsiyonu üzerindeki Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dk).

**Çizelge 5.11.** Sepiyolitin Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dk).

Langmuir Model	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	K (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	2,8	0,07	0,996
Freundlich Model	$K_F$ (mg <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
	0,736	4,08	0,972

İzotermeler için elde edilen regresyon katsayıları (R<sup>2</sup>) dikkate alındığında, nikel adsorpsiyon verilerinin bentonit ve klinoptilolit için Freundlich izotermine, sepiyolit için Langmuir izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Her üç adsorban için de Freundlich sabiti n>1 olması istenen düzeyde bir adsorpsiyona işaret eder ve n'nin değeri ne kadar sıfıra yakınsa sistem o ölçüde

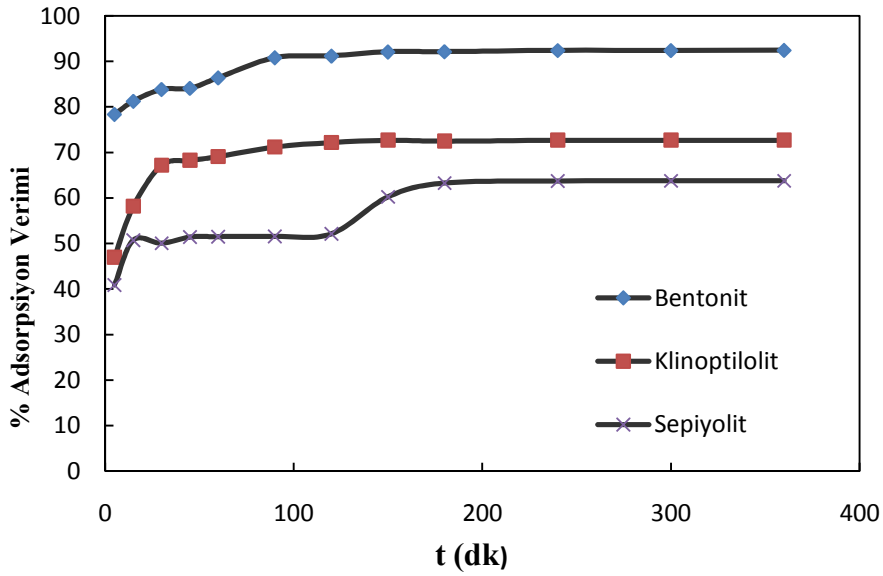
heterojendir. Langmuir sabiti  $q_m$  yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki adsorpsiyon kapasitesidir. Langmuir sabiti  $K$  ise, Ni (II) iyonlarıyla adsorban arasındaki bağın gücünü gösterir.

### 5.2.6. Temas süresinin etkisi ile ilgili bulgular ve tartışılması

Çizelge 5.12 ve şekil 5.11`de temas süresinin Ni (II) adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir.

**Çizelge 5.12.** Bentonit, klinoptilolit, sepiyolit için temas sürelerinin etkisi (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 rpm).

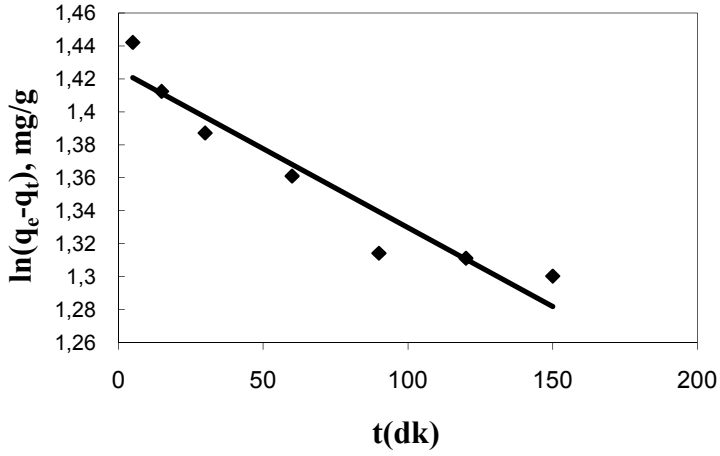
t (dk)	Adsorpsiyon verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
5	78,36	47,00	40,85
15	81,28	58,20	50,73
30	83,83	67,20	50,8
45	84,10	68,27	51,39
60	86,40	69,10	51,5
90	90,80	71,20	51,57
120	91,20	72,20	52,1
150	92,10	72,23	60,23
180	92,13	72,25	63,27
240	92,40	72,70	63,72
300	92,40	72,65	63,75
360	92,45	72,70	63,75



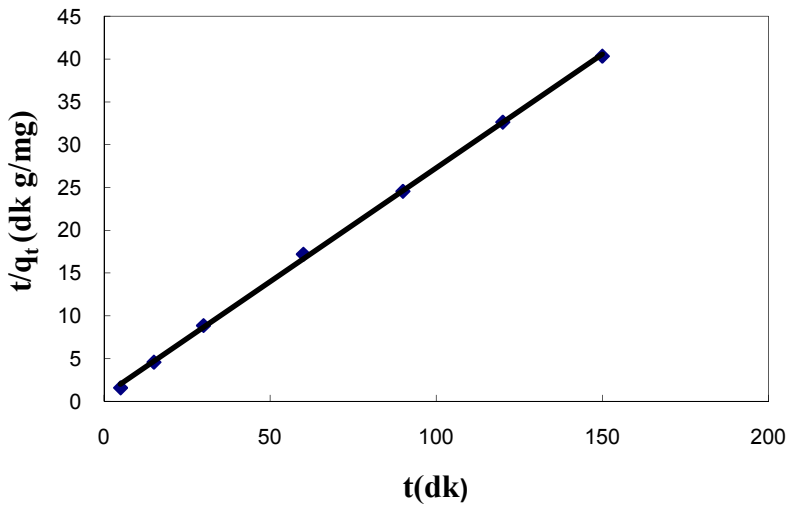
**Şekil 5.11.** Bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit için temas süresinin etkisi (pH=7; Ni(II) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 rpm).

Şekil 5.11 incelendiğinde, temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı ve daha sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşma süreleri 25 °C ve pH 7 `de bentonit için 150 dakika, klinoptilolit için 120 dakika, sepiyolit için 180 dakika`dır.

Şekil 5.12, Şekil 5.13`de bentonit için Ni (II) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerine uyumu gösterilmiştir.



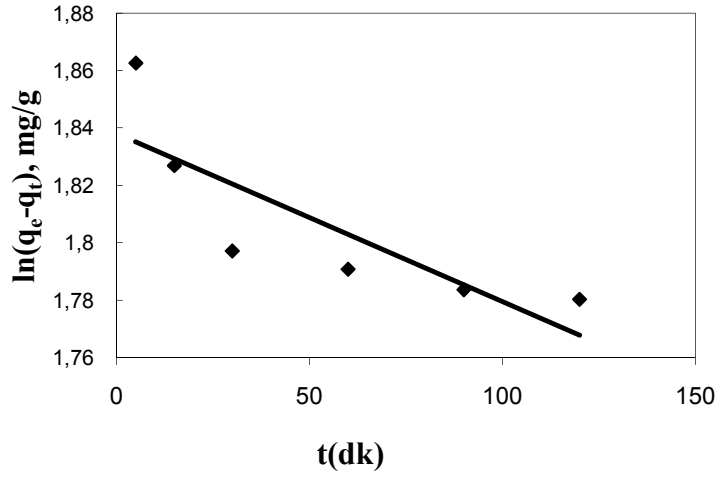
**Şekil 5.12.** Bentonit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).



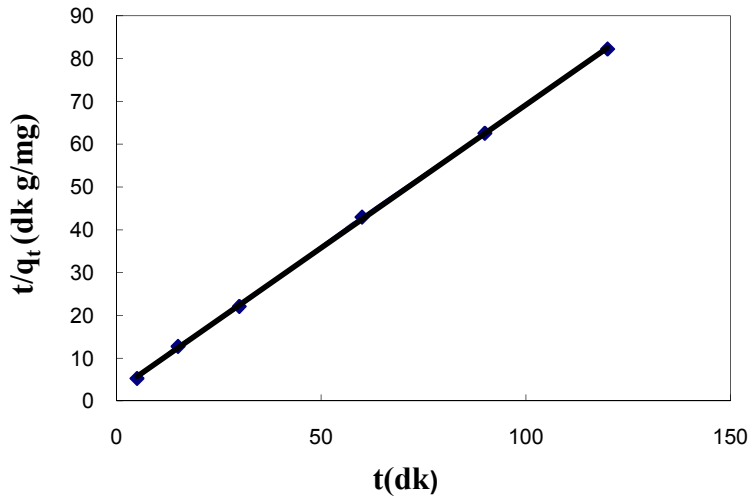
**Şekil 5.13.** Bentonit ile Ni(II) adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).



Şekil 5.14, Şekil 5.15`de klinoptilolit için Ni (II) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerine uyumu gösterilmiştir.

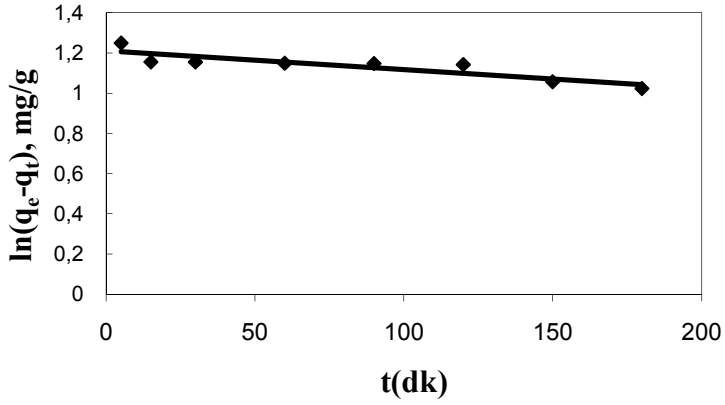


Şekil 5.14. Klinoptilolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).

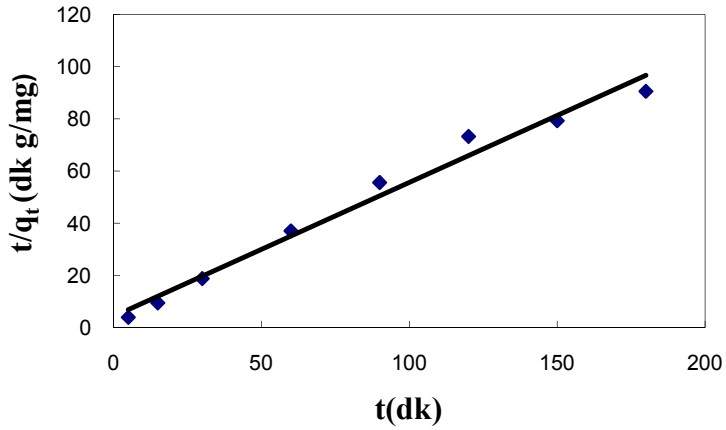


Şekil 5.15. Klinoptilolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).

Şekil 5.16, Şekil 5.17`de sepiyolit için Ni (II) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerine uyumu gösterilmiştir.



Şekil 5.16. Sepiyolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).



Şekil 5.17. Sepiyolit ile Ni (II) adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).

Çizelge 5.13`de Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için çalışılan kinetik katsayılar verilmiştir.

**Çizelge 5.13.** Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için kinetik katsayılar

<b>Yalancı Birinci</b>			
<b>Derece Kinetiği</b>	<b><math>k_1</math> (dk<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q_e</math> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Bentonit</b>	0,001	4,178	0,914
<b>Klinoptilolit</b>	0,0006	6,285	0,684
<b>Sepiyolit</b>	0,0009	3,353	0,780
<b>Yalancı İkinci</b>			
<b>Derece Kinetiği</b>	<b><math>k_2</math> (g mg<sup>-1</sup> dk<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q_e</math> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Bentonit</b>	0,105	3,761	0,9995
<b>Klinoptilolit</b>	0,191	1,496	0,999
<b>Sepiyolit</b>	0,061	1,949	0,9820

Kinetik çalışma sonucunda elde edilen regrasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) değerleri incelendiğinde, her üç adsorban için adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele daha iyi uyduğu görülmektedir.

## 6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yöntemi yüksek verimli bir ağır metal giderim yöntemidir. Dezavantajı ise, pahalı adsorbanların kullanılması ile arıtım maliyetlerinin artmasıdır. Bu çalışmada, insan ve çevre sağlığına zararlı olan nikel gideriminin kesikli adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmış olup, nikel adsorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir. Adsorban olarak kolay bulunabilen ve ucuz olan, doğal zeolit minerallerinden, klinoptilolit, kil minerallerinden bentonit ve sepiyolit doğal adsorbanları kullanılmıştır.

Çeşitli adsorban dozları ile yapılan çalışmalarda, adsorban dozunun artması ile, adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Bu sonuç adsorban dozunun artması ile adsorbanın yüzey alanının artışına bağlı olabilir. Aynı adsorban dozlarında en iyi nikel gideriminin bentonit ile elde edildiği söylenebilir.

pH artışı ile adsorpsiyon veriminin her üç adsorban içinde arttığı görülmektedir. pH 9 değerinde çökme ve kristallenmelerin olduğu görülmüştür. Bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit için pH 4 değerlerinde bir adsorpsiyon verimi artışı görülmüştür. Daha sonraki pH değerlerinde ise, adsorpsiyon veriminde çok küçük değerlerde artış olsada, önemli ölçüde bir artış olmamıştır. Nikel çözeltisinin başlangıç pH değeri 7 olduğu için bu değerde çalışılmıştır.

Sıcaklığın nikel adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda ise, sıcaklık artışı ile tüm adsorbanlar için adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için elde edilen termodinamik parametreler incelendiğinde ise, tüm adsorbanlar için  $\Delta H^0$ 'ın pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik (ısı alan) bir olay olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^0$ 'nin pozitif çıkması ise, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini ve enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gösterirken,  $\Delta S^0$ 'nin pozitif çıkması ise katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında, Curve Expert 3.1 programıyla çizilen grafikler ve regrasyon katsayıları dikkate alındığında, nikel adsorpsiyon verilerinin bentonit ve klinoptilolit için Freundlich izotermine, sepiyolit için Langmuir izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur. Her üç adsorban için de Freundlich sabiti  $n > 1$  olması istenen düzeyde bir adsorpsiyona işaret eder ve  $n$ 'nin değeri ne kadar sıfıra yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Langmuir sabiti  $q_m$  yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki adsorpsiyon kapasitesidir. Kesikli adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_m$ ) bentonit için 9,285 mg/g, klinoptilolit için 2,775 mg/g ve sepiyolit için 2,8 mg/g olarak elde edilmiştir.

Kinetik çalışma sonucunda elde edilen regrasyon katsayıları ( $R^2$ ) değerleri incelendiğinde, her üç adsorban için de adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu söylenebilir.

Çalışılan koşullarda nikel gideriminde denenen adsorbanlar için etkinlik sırası kesikli kapasite değerlerine göre bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit olarak verilebilir. Hangi adsorbanın kullanımının daha uygun olacağını belirlemek için; çalışılan koşullar, adsorbanların elde edilişi ve maliyetleri göz önüne alarak detaylı bir ekonomik inceleme yapılması gerekmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Altan, A., Altan, Ö., Alçiçek, A., Nalbant, M., Akbaş, Y., 1998. Tavukçulukta Doğal Zeolit Kullanımı I., Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt. 35, ISSN 1018-6651, İzmir, 9-16.

Aşçı, Y., 2006, Toprak ve Toprak Bileşenlerine Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun ve Rhamnolipid Biyosümfaktanla Bu İyonların Geri Kazanılmasının İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, Eskişehir, 32-34.

Başbüyük, M. and Forester, C. F., 2003, An Examination of Adsorption Characteristic of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) and Live Activated Sludge System, Process Biochem., 38:1311-1316.

Bayrak, E.H., 2006, Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Çevre Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Semineri, Sivas.

Barbarick K.A. and Pirela, H. J. (EDS), 1983, Agronomic and horticultural uses of zeolites. Zeo-Agriculture use in natural zeolites of Agriculture. W.G. Pond and F.A. Mumpton, 93-103.

Bilgin, A. ve Balkaya, N., 2003, Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, Ekoloji Çevre Dergisi, 47, 24-28.

Berkan P., 2010, Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr (III)'ün Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 23-30.

Çetişli, H., 1985, Asetik Asit ile n-Bütanolün Eskişehir Sepiyoliti Üzerine Esterleşmesi, A.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt II, sayı 1, Eskişehir, 109-117.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Advances in Environ. Res., 6:533-540.

Doğan, A., 1989, Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99s.

EPA, 1999, United States Environmental Protection USA.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

Gote, H., Nimaki, M., 1980, Agricultural utilization of natural zeolite as soil conditioners, II Tokyo Nokyo Daigaku Nogaku Shuho 24, 305-315.

Grim, R.E., 1968, Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New York, 596 s.

Gül R., 1992, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, Sayı 75, 53-38.

Gündüz U., Makasçioğlu, Y. F., Kabakçı, E., 1999. 9. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, 131.

Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, Water, Air, and Soil Pollution, 141:1-33.

İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A., 1997, Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

İrkeç, T., 1995, Regresyondaki Türkiye Madencilik Sektörü İçin Yeni Bir Umut: İrkeç, T., 1995, Regresyondaki Türkiye Madencilik Sektörü İçin Yeni Bir Umut: Sepiyolit, V. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara.

Jones, B.F. and Galan, E., 1988, Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). In: S.W. Bailey (Editor), Sepiolite and Palygorskite, Reviews in Mineralogy, Vol. 19, Mineralogical Society of America, Ch. 16, 631-667.

Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 14-104.

Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C. F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of submerged aquatic plant, Process Biochem., 39(2): 179-183.

Keskinler, B., İpekoğlu, B., Danış, Ü., Acar, F. Ve Özbay, O., 1994, Hava Kirliliğinin Erzurumda Tarihi Yapılara Etkisi, Doğa- Tr. J. Of Eng. And Env. Sci., 18, 168- 174.

Kayıkçı, N., 1989, Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Arıtma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyarmadde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Ünv. Fen Bil. Ens., Eskişehir, 97 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

Kestioğlu R., 1986, Aerobik Aktif Çamur Proseslerinde Krom ve Nikel Toksisitesinin İncelenmesi, Çevre 86 Sempozyumu, İzmir.

Köksaldı, V., 1999. Gördes ve Yenikent Zeolitlerinin Temel Tarımsal Özellikleri ve Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Kullanım Olanakları, Yüksek Lisans Tezi, A. Ü. Fen Bil. Ens. Ziraat Fakültesi, Toprak Anabilim Dalı, Ankara.

Mckay, G., 1996, Use of Adsorbents for The Removal of Pollutions From Wastewater. CRC Press, New York, 186.

Mumpton, F. A., 1983, The role of natural zeolites in agriculture zeo-agriculture use of Natural Zeolites in Agriculture (ed. Wilson. 6 Paundand F.A. Mumpton), 3-27.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, 53, 655-665.

Özkan, T., 2003, Düşük Maliyetli Adsobanlarla Atıksulardan Cr(vI) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze, 32-33.

Riberio, F.R., 1984, Naturel Zeolites (NATO A.S Series).

Ruiz-Hitzky E. and Fripiat, J.J., 1978, Organomineral derivatives obtained by reactinorganochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents, Clays and Clay Minerals, 25, 25-30.

Santaren, J., 1993, Evropean Market Development For Absorbent Clays, *Industrial Minerals*.

Sarız, K. ve Nuhoğlu, İ., 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 338-343.

Şencan, S., 2001, “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi”, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 176.

Serna, C. and Van Scoyoc, G.E., 1978, Infrared Study of Sepiolite and Palygorskite Surfaces, Proc. 1978 Int. Clay Conf. Oxford, Elsevier, 197-206.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

Serratoso, J.M., 1979, Surface Properties of Vibrous Clay Minerals (Palygorskite and Sepiolite), Proc. 1979, Int. Clay Conf, Oxford., Elsevier, 99-109.

Sydney R., James P., Surface Chemistry, 2005, Science, Volume 146, Issue 3650, 145.

TSE, 266, 1984, “İçme suları Türk Standartları”, Ankara.

Tünay, O. ve Kabdaşlı, I., 1996, Fiziksel Kimya, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s.

Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O., Olu-Owolabi, B.I., Yang, L.Z., Kong, L.X. (2008), Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraboratemoğified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies, Hydrometallurgy, 93(1-2) 1-9.

Ünver, İ., Ataman, Y., Çanga, M.R., Munsuz, N., 1989, Buffering Capacities of Some Mineral and Organic Substrates. Acta Horticulture, 238, 83-97.

WHO, 1988, World Health Organization.

Yeniyol, M., 1992, Yenidoğan (Sivrihisar) Sepiyolit Yatağının Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu, MTA Dergisi 114, 71-84.

Yerlikaya E., 2008, Atık Sulardan Nikel (II) ve Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, 6-17.